

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DERIVADOS DE
PETRÓLEO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: ESTUDO DA
INFLUÊNCIA DO ETANOL**

Autor: Elayne Emilia Santos Souza

Orientadores: Prof. Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Prof^a Sílvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2009

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DERIVADOS DE PETRÓLEO EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ETANOL

Elayne Emilia Santos Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Sílvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

Álvaro Silva Lima, D. Sc.

Eliane Bezerra Cavalcante, D. Sc.

Sílvia Gabriela Schrank, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2009

Ficha catalográfica

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado a vida e oportunidade de adquirir conhecimentos e ensinamentos, por nunca ter me abandonado e nem permitido que desistisse

mediante vários obstáculos enfrentados, sempre me encorajando a persistir no caminho que escolhi com sabedoria e humildade.

Aos meus pais Antônio e Emilia, pela oportunidade a educação sem medir esforços, pelo amor e pela torcida sempre na primeira fileira. Aos meus irmãos, Tony e Tonzinho, sobrinhos, Ninho e Marquinhos e a Fátima e Flávia incansavelmente torcedoras pela minha vitória, na verdade elas são meus anjos da guarda.

A Júlio Almeida um verdadeiro amor, companheiro, amigo, cúmplice, parceiro e fiel lutador em defesa da realização dos meus sonhos sem absolutamente medir nenhum esforço para a realização deste.

A minha avó Carmelita (*in memorian*), Wanderley e Geraldo (*in memorian*) pelos ensinamentos na infância e adolescência. Aos meus tios, primos e demais familiares pela confiança depositada.

A D. Sc. Sílvia Gabriela Schrank, grande amiga e idealizadora deste trabalho, obrigada por ter estendido a mão e me acolhido em suas pesquisas.

Ao orientador D. Sc. Renan Tavares e a coorientadora D. Sc. Sílvia Egues pela transmissão dos conhecimentos, confiança e credibilidade empregada na realização deste trabalho.

A D. Sc. Eliane Bezerra Cavalcanti pela atenção e incentivo aos caminhos que tenho trilhado. Ao D. Sc. Álvaro Silva Lima pelos comentários pertinentes a este trabalho.

As amigas do ITP, Joilma, Fabiana, Darci, Sheyla Alves e Rose Nely por toda disponibilidade e atenção dedicada, comentando e criticando nos momentos necessários com simpatia e boa disposição.

Aos colaboradores Rosecleide, Marluce, Otávio, Laís, Maria Clara e Luciete pela dedicação aos experimentos e tratamento dos dados. Ao M. Sc. Nelson pela realização das análises no CG-MS.

A D. Sc. Acácia Maria Santos de Melo por ser uma amiga incentivadora em vários momentos da minha vida.

Aos colegas de mestrado, dentre eles aos Ingrid, Rita e Emiliano pela troca de conhecimentos com muito incentivo e vontade de chegar lá.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processo da UNIT, pela oportunidade de realizar o mestrado, e em especial ao ITP pela liberdade com responsabilidade em abrir as portas para execução das análises.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DERIVADOS DE PETRÓLEO EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ETANOL

Elayne Emilia Santos Souza

A contaminação das águas subterrâneas tem sido uma grande preocupação ambiental, porque estas são utilizadas no abastecimento de águas, principalmente nas grandes cidades. Entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas podem-se citar os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível com a presença de compostos orgânicos não biodegradáveis, atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos orto, meta e para - BTEXs, provenientes do petróleo e constituintes da gasolina são os que apresentam maior solubilidade em água, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático. Por isso, metodologias para a descontaminação do ambiente afetado pelos BTXs estão sendo estudadas com catalisador TiO_2 puro e suportado em quitosana, visando minimizar tais problemas. Dentre as soluções apontadas, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como por exemplo, a fotocatalise heterogênea que têm sido bastante eficientes na degradação de BTEXs. O objetivo desta é estudar a degradação fotocatalítica de BTEXs em águas subterrâneas que sofreram o efeito do etanol oriundo da gasolina nos depósitos de postos de combustíveis, utilizando os catalisadores: TiO_2 comercial e fabricado em laboratório e, TiO_2 /quitosana foto-ativados por radiação UV. A quitosana está sendo proposta como uma inovação frente às tecnologias já desenvolvidas, por ser uma fibra natural derivada da quitina (componente estrutural da carapaça de crustáceo), polímero abundante na natureza, que só perde em quantidade para a celulose. A quitosana é uma das poucas fibras naturais solúveis em meio ácido, com facilidade de produção e baixo custo econômico.

Palavras-chave: Águas subterrâneas, BTEXs, fotocatalise heterogênea, Petróleo, TiO_2 /quitosana.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

The contamination of the underground waters has been a great environmental concern, because these are used in the provisioning of waters, mainly in the great cities. Among the main underground sources of contamination they are the leaks of fuel stored in **dutos** and tanks underground **solubilizando** substances you didn't degrade. Some hydrocarbons, such as benzene, toluene, etilbenzeno and orto, goal and for xylems, they are denominated BTEXs.

These derived of the petroleum and components of the gasoline present great solubility in water, could contaminate the sheet **freático** easily. Some hydrocarbons mono aromatic's, such as benzene, toluene, etilbenzeno and the xilene, BTEXs, they are components of the gasoline and they present great solubility in water and therefore high power of contamination. Among the emergent solutions, they stand out the Processes Advanced Oxidation (POAs), among them it is the quite efficient heterogeneous fotocatalise for degradation of BTEXs. TiO₂ impregnated in quitosana is an innovation technologycal, for being a derived natural fiber of the quitina (structural component of the crustacean **carapaça**), polymeric abundant in the nature, that only loses in amount for the cellulose. The quitosana is one of the little soluble natural fibers in acid middle, with production easiness and low economic cost. The objective of this Work is to study the degradation photo catalytic of BTEXs, evaluating the effect of the addition of the support at the TiO₂ and it influences it of the presence of the ethanol in half reaction on BTEXs.

SUMÁRIO

Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xiv
Índice de Abreviaturas e Siglas.....	xv
CAPÍTULO I - Introdução.....	1
CAPÍTULO II – Objetivo.....	5
CAPÍTULO III – Fundamentação teórica.....	6

3.1 - Problemas Ambientais: causas e conseqüências.....	6
3.2 – Águas Subterrâneas.....	9
3.2.1 – Poluição das Águas Subterrâneas	11
3.3 – Gasolina.....	12
3.3.1 - Hidrocarbonetos dissolvidos.....	17
3.3.2 - Hidrocarbonetos Aromáticos (BTEXs).....	19
3.3.2.1 – Benzeno.....	21
3.3.2.2 – Tolueno.....	22
3.3.2.3 – Etilbenzeno.....	23
3.3.2.4 – Xileno.....	24
3.4 - Efeitos dos BTEXs sobre o meio ambiente.....	25
3.5 - Geração de Efluentes.....	25
3.6 - Tratamento de efluentes gerados nas refinarias.....	27
3.7 - Contaminação de aquíferos.....	28
3.7.1 - Remediação e contaminação por BTEXs.....	30
3.8 - Efeitos do etanol na gasolina brasileira.....	31
3.8.1 - Solubilidade e Cossolvência.....	33
3.9 - Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	34
3.9.1 - Fotocatálise Heterogênea.....	37
3.9.1.1 - Princípio da Fotocatálise.....	39
3.10 – Catalisadores e oxidação catalítica.....	47
3.10.1 - Dióxido de Titânio – TiO ₂	48
3.10.2 – Quitosana.....	50
3.11 – Radiação Ultra-Violeta.....	53
3.11.1 - Lâmpadas UV.....	56
CAPÍTULO IV: Materiais e métodos.....	57
4.1 - Preparação dos catalisadores – TiO ₂ e TiO ₂ /quitosana.....	57
4.1.1 - TiO ₂	57
4.1.2 - TiO ₂ /quitosana de média viscosidade.....	58
4.2 – Caracterização dos catalisadores.....	59

4.2.1 – Difração de Raio X – DRX.....	59
4.3 – Área BET (Brunauer, Emmet e Teller).....	60
4.4 – Fotocatálise.....	61
4.4.1 – Reagentes.....	61
4.4.2 – Reator fotocatalítico – aparato experimental.....	61
4.4.3 – Metodologia.....	62
4.4.3.1 - Cromatografia Gasosa (CG-MS).....	62
4.4.3.2 - Cromatografia Gasosa (CG-FID).....	63
4.5 - Preparo da amostra – BTXs.....	63
4.6 - Medida de pH.....	63
4.7 - Reações Fotocatalíticas.....	64
CAPÍTULO V: Resultados e discussões.....	65
5.1 – Caracterização dos catalisadores.....	65
5.1.1 – DRX.....	65
5.1.2 – Área BET.....	70
5.2 – Reações fotocatalíticas.....	70
5.2.1 - ETAPA 1: Catalisador TiO ₂ P-25.....	71
5.2.1.1 – Tolueno.....	71
5.2.1.2 – Benzeno.....	76
5.2.1.3 – Xileno.....	80
5.2.1.4 - Cinética de degradação dos BTXs.....	83
5.2.1.5 - Degradação do Benzeno, Tolueno e Xileno.....	85
5.2.1.6 - Mistura Sintética <i>versus</i> Amostra Real.....	86
5.2.2 - ETAPA 2: Catalisador TiO ₂	89
5.2.3 - ETAPA 2: Catalisador TiO ₂ /quitosana.....	90
5.3 – Estudo da degradação do etanol: CG-FID.....	92
CAPÍTULO VI: Conclusões.....	95
CAPÍTULO VII: Referências bibliográficas.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo Hidrológico.....	10
Figura 2 - Poluição de águas subterrâneas.....	12
Figura 3: Fórmulas estruturais de alguns compostos monoaromáticos do petróleo.....	14
Figura 4: Contaminação de águas subterrâneas por produtos químicos orgânicos.....	17

Figura 5: Contaminação de áreas - (a) com hidrocarbonetos de petróleo e álcool e (b) com gasolina e BTEXs.....	29
Figura 6: Mecanismo da fotocatalise.....	42
Figura 7: Três formas estruturais do TiO ₂ Rutilo, Anatase e Brookite.....	49
Figura 8: Formas naturais de TiO ₂ anatase e brookite.....	50
Figura 9: Estrutura primária de quitosana, na qual R corresponde ao grupo acetil ou átomo de hidrogênio.....	52
Figura 10: Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético.....	54
Figura 11: Reator Fotoquímico.....	61
Figura 12: Reator fotocatalítico experimental.....	61
Figura 13: Ficha padrão do Raio X do TiO ₂ anatase.....	66
Figura 14: Difratoograma TiO ₂ anatase.....	66
Figura 15: Difratoograma TiO ₂ preparado calcinado a 500°C.....	67
Figura 16: Difratoograma da quitosana pura sem calcinação.....	68
Figura 17: Difratoograma TiO ₂ /quitosana calcinada a 200°C.....	69
Figura 18: Remoção de Tolueno (%) em diferentes pH em 120 minutos de reação.....	71
Figura 19: Efeito do pH em 30 minutos de reação, 5 ppm de tolueno e 1,0 g/L do catalisador.....	72
Figura 20: Redução da concentração de Tolueno em diferentes pH em 30 minutos de reação.....	72
Figura 21: Representação gráfica da variação de TiO ₂ apresentando a melhor concentração do catalisador 0,5 g/L.....	73
Figura 22: Concentração e remoção de Tolueno (%) sem uso da radiação UV para o teste de adsorção.....	74
Figura 23: Degradação de tolueno com variações de concentrações em tempo máximo de reação 30 minutos.....	75
Figura 24: Cinética de desaparecimento do tolueno, com pH 3 e 0,5 g/L de TiO ₂	76
Figura 25: Remoção de Benzeno em função do pH em diferentes intervalos de tempo.....	77
Figura 26: Efeito da concentração do catalisador em pH 7,0 e [benzeno] 5,0 ppm.....	78

Figura 27: Efeito da concentração inicial do composto orgânico em pH 7 e 0,5 g/L do catalisador.....	79
Figura 28: Curva de normalização do benzeno.....	79
Figura 29: Efeito do pH a uma concentração de Xileno 5,0 ppm e concentração do catalisador 0,5 g/L.....	81
Figura 30: Remoção (%) de Xileno em diferentes concentrações de TiO ₂ em pH 3..	82
Figura 31: Cinética de degradação do tolueno. [TiO ₂] = 0,5 g/L e pH 7.....	83
Figura 32: Representação da cinética de Langmuir-Hinshelwood para o Benzeno.....	84
Figura 33: Degradação da mistura em solução aquosa em pH 7, com 1,0 g TiO ₂ /L e concentração do BTXs em 10 ppm.....	85
Figura 34: Curva de degradação do BTXs no pH 3 na mistura sintética.....	87
Figura 35: Curva de degradação do BTXs no pH 7 na mistura sintética.....	87
Figura 36: Curva de degradação do BTXs no pH 11 na mistura sintética.....	88
Figura 37: Efeito da degradação BTXs em amostra real (pH 7,15).....	88
Figura 38: Degradação do BTXs com catalisador TiO ₂ sem a presença do etanol.....	89
Figura 39: Degradação do BTXs com catalisador TiO ₂ em amostra real.....	90
Figura 40: Atividade catalítica do TiO ₂ /quitosana em mistura sintética com 10 ppm de BTXs.....	91
Figura 41: Atividade catalítica do TiO ₂ /quitosana em amostra real, com pH real 7,15.....	91
Figura 42: Eficiência catalítica em gasolina comum, amostra real com pH 6,95 e 1,0 g/L de catalisador.....	92
Figura 43: Eficiência catalítica em gasolina aditivada com influência do etanol, amostra real com pH 7,05 e 1,0 g/L de catalisador.....	93
Figura 44: Efeito degradativo do benzeno em diferentes catalisadores na presença de etanol, amostra real com pH 7,05, 1,0 g/L de catalisador a temperatura ambiente....	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Índice de octana para aditivos comuns da gasolina.....	15
Tabela 2: Características dos BTEXs.....	19
Tabela 3: Valores de intervenção para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.....	20

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.....	20
Tabela 5: Principais efeitos sobre o organismo humano das diversas concentrações de benzeno.....	22
Tabela 6: Padrões de lançamento dos compostos BTEXs.....	24
Tabela 7: Sistemas aplicados nos POAs.....	37
Tabela 8: Potencial de oxidação em relação ao hidrogênio.....	41
Tabela 9: Programação Térmica para Calcinação dos Catalisadores TiO ₂ e TiO ₂ /quitosana.....	58
Tabela 10: Determinação da área BET dos catalisadores comerciais e preparados em laboratório.....	70
Tabela 11: Índices de degradação dos compostos BTEXs em 15 minutos de reação.....	86

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Os símbolos e as abreviaturas estão relacionados abaixo em ordem alfabética

A – Aceptor de elétrons

A^-_{Ads} - Ânion acceptor adsorvido

D – Doadora de elétrons
D_{Ads} – Doadora de elétrons adsorvido
D⁺_{Ads} – Cátion doadora de elétrons adsorvido
D_{Oxi} – Doadora de elétrons oxidados
e⁻_{BC} – Elétrons de valência banda de condução
H₂O – Água
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
h ν – Banda de valência
h⁺_{BV} – Elétrons banda de valência
nm – nanômetro
O₂ – Oxigênio
O₂⁻ - Radical superóxido
O_{2Ads} – Oxigênio adsorvido
·OH – Radical hidroxil
·OH_{Ads} – Radical hidroxil adsorvido
POAs – Processos Oxidativos Avançados
TiO₂ – Dióxido de Titânio
TiO₂ P-25 – Dióxido de titânio comercial Degussa
TiO₂/quitosana – Dióxido de titânio suportado em quitosana
UV – Ultravioleta

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

Aproximadamente $\frac{3}{4}$ da superfície da Terra é coberta por água, razão pela qual, vista e fotografada do espaço, foi apelidada de Planeta Água. Substância essencial para manutenção dos seres vivos, a água é reconhecida pela ciência como o ambiente em que surgiu a própria vida. Por esse motivo, sua ocorrência é considerada uma das condições básicas para a admissão da existência de vida, como a conhecemos, em outros planetas.

Considera-se, atualmente, que o volume total de água no planeta Terra seja de 1386 milhões de Km^3 , dos quais 95% se constituem de água salgada, 5% de água doce, na maior parte sob a forma de gelo, e apenas 0,3% diretamente aproveitável, com predominância de água subterrânea.

Com a ocorrência do crescente desenvolvimento populacional e industrial, junto com a popularização do modelo consumista gerado nos países do primeiro mundo, fatores importantes vêm somando-se para o acelerado agravamento dos problemas de poluição ambiental, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com que episódios de contaminação são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado.

A atividade industrial é responsável pela produção de inúmeros produtos de primeira necessidade, razão pela qual se tem transformado em verdadeiro símbolo das sociedades desenvolvidas. Além de proporcionar alimentos, materiais e serviços, a atividade industrial costuma ser responsabilizado, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e ambientalistas e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta.

No Brasil, os efluentes em grande parte dos centros urbanos e das áreas industriais não são devidamente tratados, sendo lançados indiscriminadamente nos corpos d'água, comprometendo a fauna, a flora e a qualidade de vida da população. Assim pesquisas sobre tratamentos de efluentes vêm se intensificando ao longo do tempo, sendo crescente o interesse em novas tecnologias.

Uma importante parcela desta contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados, devido aos vazamentos dos tanques de estocagens havendo a liberação de espécies orgânicas aromáticas que causam sérios problemas à saúde e ao meio ambiente. Dentre as inúmeras espécies químicas de caráter poluente, especial destaque tem sido dado aos hidrocarbonetos constituintes da gasolina e outros derivados do petróleo, como por exemplo, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (*orto*, *meta* e *para*) - BTEXs.

A degradação biológica do petróleo é sempre lenta, devido à toxicidade do óleo ou pela falta de nutrientes na água, os BTEXs provocam danos à saúde, principalmente devido à toxicidade e/ou mutagenicidade ou carcinogenicidade. O efeito carcinogênico do benzeno está relacionado com o fato dele ser um agente leucemogênico para o ser humano, principalmente quando associado à exposição industrial. Também advertem que a inalação de tolueno ou xileno pode induzir distúrbios no modo de falar, na visão, audição, no controle dos músculos e outros, além de sugerirem a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais.

No Brasil, existem cerca de 27.000 postos de combustíveis, os quais podem provocar impacto sobre os recursos aquáticos, principalmente envolvendo água subterrânea. Em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão. O número de postos que apresentam problemas varia de 20 a 30% no Brasil, sendo que na maioria dos casos, só se percebem os vazamentos depois da descoberta de seus efeitos. Cidades como São Paulo e Curitiba possuem legislações sobre o tema e, em Joinville, a prefeitura realizou um estudo com 65 postos da cidade, em que foi constatado que somente um deles não possuía qualquer tipo de vazamento.

A contaminação por petróleo e seus derivados está associada às frações de maior solubilidade em água, os BTEXs e outros alquilbenzenos perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa) enquanto os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possui maior mobilidade em água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição octanol-água. Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e um transporte preferencial

via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo os mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam uma toxicidade crônica mais significativa do que os hidrocarbonetos alifáticos.

Com o objetivo de diminuir a poluição atmosférica têm-se utilizado compostos oxigenados na formulação da gasolina. No Brasil, a gasolina é aditivada com aproximadamente (20-25%) de etanol, fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas por BTEXs. Esta adição provoca o chamado efeito co-solvente, que reduz a polaridade da fase aquosa permitindo altas concentrações de compostos orgânicos e migração dos BTEXs em água.

Na perspectiva de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxidez dos efluentes industriais, vários estudos têm sido realizados permitindo a remoção de substâncias contaminantes e sua completa mineralização. Apesar de alguns estudos o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes ainda é necessário para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle.

Dentre os novos processos destacam-se os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) baseados na geração do radical hidroxil (*OH) como oxidantes muito reativos. Quando gerados, estes reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com oxigênio e decompõem até CO₂ e H₂O.

O processo de fotocatalise heterogênea é um POAs onde seu princípio envolve a irradiação de um semicondutor (geralmente o TiO₂), que promove a mineralização de poluentes, apresentando a vantagem de pode fazer-se do uso da energia solar como fonte natural de irradiação ou energia artificial.

A oxidação catalítica apresenta uma grande vantagem sobre os métodos de oxidação convencionais, que é a possibilidade de tratar isoladamente um único poluente, ou um grupo de poluentes. Através da escolha adequada do catalisador, é possível não somente controlar o grau da conversão dos poluentes, mas também selecionar diferentes rotas de reação, de forma a evitar a formação de poluentes secundários.

A quitosana é utilizada na descontaminação ambiental, principalmente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, sua capacidade adsortiva, contudo, depende da fonte de quitina, do grau de desacetilação e da massa molar. Outra limitação é que por conter em sua molécula grande quantidade de grupos amino passíveis de ionização em meio ácido, ela se apresenta solúvel em pH baixo de 5,5. Dessa forma, a quitosana vem sendo tentativamente modificada com grupos funcionais específicos com o objetivo de gerar compostos mais estáveis em condições ácidas e aumentar seu poder de adsorção.

CAPÍTULO II: OBJETIVO

2.1- OBJETIVO GERAL

Estudar a degradação fotocatalítica do Benzeno, Tolueno e Xileno (BTXs) utilizando o catalisador TiO₂ Degusa P-25, TiO₂ puro e TiO₂ suportado em quitosana, foto-ativado por radiação UV.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

→ Preparar catalisadores ativos e estáveis para serem utilizados no processo fotocatalítico.

→ Caracterizar a estrutura e a superfície dos catalisadores suportados.

→ Realizar testes de adsorção com catalisadores a serem utilizados no processo.

→ Promover reações fotocatalíticas, variando dosagem do catalisador, pH do efluente a ser tratado e dosagem inicial do BTXs.

→ Avaliar as análises do efluente tratado e não tratado através de parâmetros utilizando cromatografia gasosa.

CAPÍTULO III: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 - Problemas Ambientais: causas e conseqüências

Os desgastes ambientais e os padrões de desenvolvimento tecnológicos e industriais se interligam. Em muitos países em desenvolvimento, as políticas energéticas estão ligadas aos desequilíbrios ambientais, à acidificação dos solos e corpos d'água, ao desflorestamento com vistas à obtenção de lenha para uso como combustível, à extinção da flora e fauna, etc. Esses desgastes ameaçam o desenvolvimento econômico e o meio ambiente. Portanto, a economia e a ecologia devem integrar-se perfeitamente nos processos decisórios e legislativos, não só para proteger o ambiente, mas também para garantir e promover o desenvolvimento das nações. A economia não é apenas a produção de riqueza, e a ecologia não é apenas a proteção da natureza, ambas são também muito importantes para a qualidade de vida da humanidade (RAMOS, 2006).

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo e, conseqüentemente, na geração de grandes quantidades de resíduos. Como conseqüência, foram desenvolvidas tecnologias para minimizar o impacto causado por estes resíduos que, em sua grande maioria, baseiam-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem, contudo, destruí-los (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Mesmo sabendo que a manutenção das condições mínimas da qualidade da água é uma meta de principal importância para a população, visto que, um fornecimento adequado de água potável limpa é uma das necessidades primárias para uma boa saúde (GOBATO e LANÇAS, 2001), porém, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas (PERALTA-ZAMORA, 2003). Estes acontecimentos têm afetado diretamente o meio ambiente provocando a deterioração progressiva do planeta (GOBATO e LANÇAS, 2001).

Com os acidentes ambientais, tais como, descartes tóxicos, lençóis freáticos contaminados, poluição do ar, disposição de contaminantes no solo, descarte de efluentes em

rios e mares, entre outros, há um aumento da preocupação de vários órgãos da sociedade, pois com a precariedade dos sistemas de saneamento básico, a quantidade insuficiente e os elevados custos dos sistemas de tratamento para o atendimento aos padrões de potabilidade, fazem com que o uso das águas superficiais torne-se cada vez mais um problema. Sendo assim, as águas subterrâneas têm-se mostrado uma grande e importante fonte de recursos hídricos, tanto para o abastecimento industrial quanto para o público, isto porque apresenta uma boa qualidade pelo fato do solo atuar como filtro tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. A legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e, a fiscalização, mais presente, sendo adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (ZIOLLI e JARDIM, 1998; TIBURTIUS *et. al.*, 2003; TIBURTIUS *et. al.*, 2005).

Entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas podem-se citar os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível com a presença de compostos orgânicos não biodegradáveis (resultado das atividades industriais, comerciais e agrícolas), atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas. Deve-se ainda levar em consideração outras fontes de contaminação como os esgotos que, nas cidades e nas regiões agrícolas, são lançados no solo diariamente em grande quantidade, poluindo rios, lagos e lençol freático (SILVA *et. al.*, 2002).

As indústrias petroquímicas são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos que são formados durante as etapas de produção, transporte e refino. Estes efluentes muitas vezes apresentam um elevado potencial de toxicidade, especialmente hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de difícil tratamento têm sido objeto de estudo dos mais diversos ramos científicos. Reduzir e controlar a poluição têm sido um desafio para a indústria, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados (MELLO, 2007).

De acordo com VALENTIN (2006), as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de água subterrânea por derramamento de combustíveis vem crescendo em todo o Brasil. Quando ocorre um derramamento de contaminantes orgânicos em sub-superfície pode ser observada a formação de cinco fases, classificadas como: livre, residual, vapor, dissolvida e adsorvida. As duas primeiras correspondem ao produto puro em sub-superfície,

com a diferença de que na fase livre o produto apresenta mobilidade, podendo fluir e ser retirado por bombeamento, ao passo que a fase residual corresponde a gotas ou agrupamento de várias gotas isoladas no meio poroso, não móveis. Segundo CORSEUIL e MARINS (1997), a fase de vapor é representada pelo produto volatilizado e presente na zona não saturada do aquífero, há grande probabilidade de vapores químicos migrarem da subssuperfície para o ar (tanto em espaços abertos como em locais confinados como garagens e construções), especialmente por causa do processo difusivo de transporte do vapor por entre os poros do solo, em casos extremos, estes vapores podem se acumular a concentração que oferecem riscos em curto prazo (por exemplo, explosões ou efeitos agudos à saúde) ou somente problemas estéticos (como a geração de odores). Entretanto, a prática revela que o mais provável é que, se detectadas, estas concentrações sejam baixas e, desta forma, o interesse principal na investigação das concentrações destes vapores objetiva a possibilidade ou não de efeitos crônicos à saúde humana. A fase dissolvida corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea e por ela transportado. E, finalmente, a fase adsorvida corresponde às moléculas de produto que se aderem às partículas sólidas do aquífero, preferencialmente matéria orgânica e argilas, nessa ordem (VALENTIN, 2006).

Evidências de campo sugerem que muitos dos hidrocarbonetos monoaromáticos originários dos vazamentos biodegradam naturalmente antes dos contaminantes alcançarem um receptor de água potável, indicando que pode estar ocorrendo uma atenuação natural. O conceito de biorremediação intrínseca (atenuação natural) é o fenômeno que envolve o uso de microorganismos endógenos que possuem a capacidade de degradar compostos perigosos, tais como os BTXs, dentro de aquíferos, transformando-os em dióxido de carbono e água (SILVA *et. al.*, 2002). Esta atenuação refere-se aos processos físicos, químicos e biológicos que facilitam a remediação natural, dados experimentais têm comprovado que a atenuação natural limita bastante o deslocamento dos contaminantes e, portanto reduz a extensão da contaminação ao meio ambiente (LOURENÇO, 2006).

Para CORSEUIL e MARINS (1997) os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina. Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (CORSEUIL e MARINS, 1997; VALENTIN, 2006). Por ser muito pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de

componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa. Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos (orto, meta e para), chamados compostos BTEXs, são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL e MARINS, 1997).

3.2 - Águas Subterrâneas

A existência da água nos estados sólido, líquido e gasoso na Terra, envolve o gigantesco fenômeno denominado Ciclo Hidrológico, a contínua circulação entre os oceanos, a atmosfera e os continentes, responsável pela renovação da água doce, há pelo menos 3,8 bilhões de anos. Entretanto, 97,6% da água do planeta é constituída pelos oceanos, mares e lagos de água salgada. A água doce, representada pelos 2,4% restante, tem sua maior parte situada nas calotas polares e geleiras (1,9%), inacessível aos homens pelos meios tecnológicos atuais. Da parcela restante (0,5%), mais de 95% é constituída pelas águas subterrâneas (CAPUCCI *et. al.*, 2001).

A água subterrânea tem se tornado uma fonte alternativa de abastecimento de água para o consumo humano (SILVA *et. al.*, 2002). Devido a uma série de fatores que restringem a utilização das águas superficiais, bem como ao crescente aumento dos custos da sua captação, adução e tratamento, a água subterrânea está sendo reconhecida como alternativa viável aos usuários e tem apresentado uso crescente nos últimos anos, obtidas através de poços bem localizados e construídos. Além dos problemas de facilidade de contaminações inerentes às águas superficiais, o maior interesse pelo uso da água subterrânea vem sendo despertado, pela maior oferta deste recurso e em decorrência do desenvolvimento tecnológico, o que promoveu uma melhoria na produtividade dos poços e um aumento de sua vida útil (CAPUCCI *et. al.*, 2001). Em geral, as águas subterrâneas são potáveis e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio, tornando-se uma fonte potencial de

água de boa qualidade e baixo custo, podendo sua exploração ser realizada em áreas rurais e urbanas (SILVA *et. al.*, 2002).

A água subterrânea nada mais é do que água infiltrada no subsolo, presente nos espaços intergranulares dos solos ou nas fraturas das rochas. Para um melhor entendimento é fundamental a noção de Ciclo Hidrológico. A *Figura 1* ilustra bem esse fenômeno de renovação da água no planeta através da gigantesca circulação entre os mares, lagos e rios, atmosfera e continentes (solos e rochas) (CAPUCCI *et. al.*, 2001).

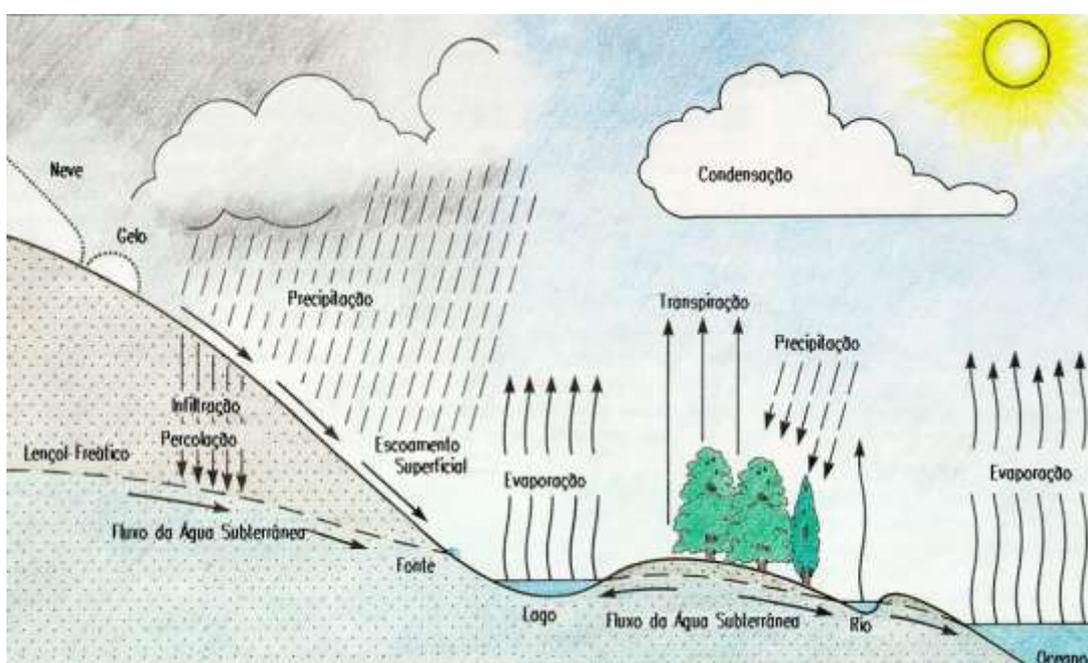


Figura 1: Ciclo Hidrológico (adaptado de UNESCO, 1992)

FONTE: CAPUCCI *et. al.*, 2001.

Por efeito da radiação solar, as águas dos mares, rios e lagos evaporam-se e formam nuvens. Estas, ao encontrarem correntes frias de ar ou baixas pressões atmosféricas, condensam-se e precipitam-se sob a forma de chuvas, granizo ou neve. Da água precipitada, uma parte evapora-se antes mesmo de atingir o próprio solo ou serem interceptadas pelas folhas dos vegetais; outra parte escoam para os rios, lagos e mares; e, finalmente, outra parte infiltra-se no subsolo formando os reservatórios naturais de água subterrânea ou aquíferos. A água subterrânea, através de um fluxo muito lento, também alimenta os rios, lagos e mares ou emerge a superfície, formando fontes. A água dos lagos, rios e mares evapora-se outra vez e assim o ciclo é reiniciado (CAPUCCI *et. al.*, 2001).

3.2.1 - Poluição das Águas Subterrâneas

A poluição das águas subterrâneas é geralmente difícil de detectar, de monitoramento dispendioso e muito prolongado. Na maioria das vezes, a contaminação só é descoberta no momento em que substâncias nocivas aparecem nos reservatórios de água potável, quando a poluição já se espalhou sobre uma grande área. A despoluição da água subterrânea é particularmente demorada e cara, através de sofisticadas tecnologias (CAPUCCI *et. al.*, 2001).

Por se tratar de um solvente, a água possui grande afinidade para dissolver substâncias químicas, quer sejam constituinte natural do solo quer sejam substâncias lançadas de forma imprópria ou acidentais em consequência de vazamentos, tais como alguns hidrocarbonetos. Tratando-se de águas subterrâneas, este comportamento tende a ser mais prolongado, pois esses ambientes não contêm microorganismos aeróbios em quantidade suficiente para promover a biodegradação desses poluentes. Assim, os processos de remediação dos poluentes tornam-se muito onerosos devido ao custo para remoção de solo onde ocorreu o derrame e do tratamento do resíduo produzido, envolvendo diversos órgãos públicos como também empresas privadas especializadas além do custo financeiro do acompanhamento da área afetada por técnicos especializados (RAMOS, 2006).

Depois que o monitoramento da água subterrânea tornou-se mais usual, um quadro alarmante começou a aparecer. A qualidade da água subterrânea vem declinando muito lentamente, mas com certeza, em todos os lugares. A maior parte dos contaminantes é proveniente dos usos urbanos, industriais e da agricultura. No passado, foi dada maior atenção às fontes pontuais de poluição, a exemplo dos rejeitos e resíduos industriais, aterros sanitários e lixos químicos e tóxicos injetados no subsolo *Figura 2*. Hoje se torna evidente que as fontes de poluição da água subterrânea são muito mais disseminadas e relacionadas a uma variedade muito maior de atividades. A poluição em áreas não industrializadas pode ser atribuída a origens diversas tais como fertilizantes, pesticidas, fossas sépticas, drenagens urbanas e poluição do ar e das águas de superfície. O único método eficaz de controle desse tipo de poluição é o manejo integrado dos usos do solo e da água (CAPUCCI *et. al.*, 2001).

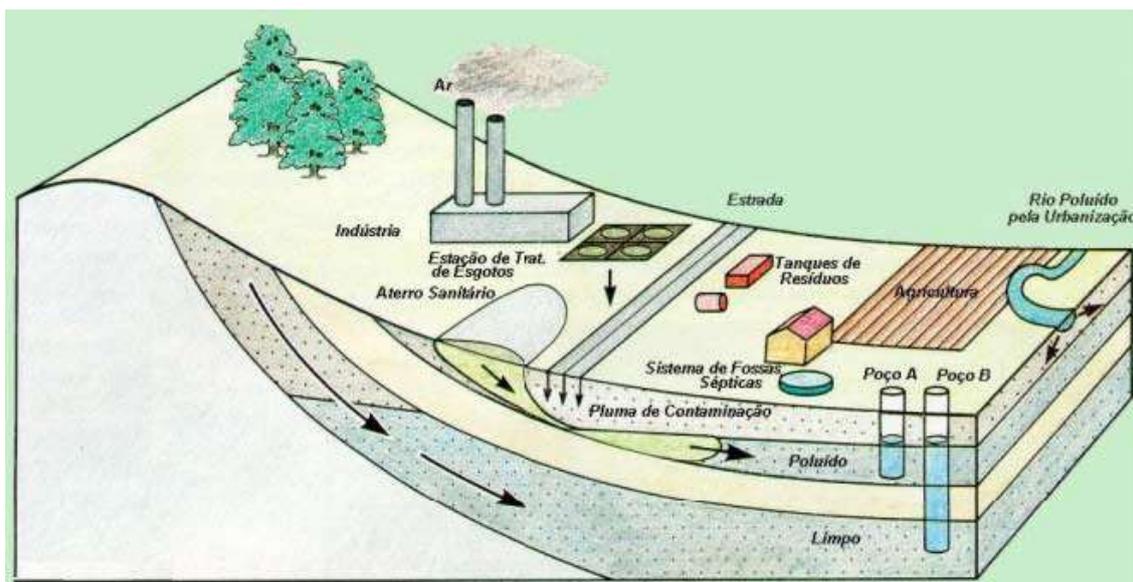


Figura 2: Poluição de águas subterrâneas (adaptada de UNESCO, 1992)

FONTE: CAPUCCI *et. al.*, 2001.

A possibilidade de ocorrência de derrames acidentais é inerente às atividades de produção, armazenamento e transferência de petróleo e derivados nos terminais. Na maioria dos casos, os derramamentos têm origem nos dutos e tanques de armazenamento (MICHELS *et. al.*, 2004).

Os principais contaminantes das águas subterrâneas são os compostos aromáticos, os hidrocarbonetos oxigenados, os íons metálicos, os microorganismos e os compostos nitrogenados. A presença de compostos nitrogenados também indica o grau de contaminação e as condições higiênico-sanitárias dos aquíferos (SILVA *et. al.*, 2002). Muitas soluções técnicas foram desenvolvidas para recuperar ou, no mínimo, conter esses tipos de poluição (CAPUCCI *et. al.*, 2001).

3.3 - Gasolina

A gasolina comercializada na maioria dos estados brasileiros é a gasolina C que é uma mistura de gasolina automotiva A e álcool etílico anidro combustível (LOURENÇO, 2006).

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos (C_xH_y) e, em menor quantidade, produtos oxigenados, além de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo, como nafta leve (obtido da destilação direta do petróleo), nafta craqueada (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (obtida do processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas) (LOURENÇO, 2006). Sua composição está relacionada com o petróleo que a originou, e com os aditivos utilizados para minimizar seus efeitos ao meio ambiente, aumentar seu desempenho e reduzir os desgastes mecânicos (VALENTIN, 2006). É uma mistura complexa de hidrocarbonetos com diferentes graus de volatilização, como compostos alifáticos (alcanos, cicloalcanos e alquenos), aromáticos (BTEXs) e aditivos, com cadeias carbônicas compreendidas na faixa de 5 a 10 carbonos por moléculas (TAUK-TORNISIELO e MORAIS, 2004) seu ponto de ebulição pode variar de 30 a 225°C. Essa mistura pode envolver mais de 1200 compostos de carbono (LOURENÇO, 2006).

A gasolina, que consiste principalmente de alcanos de cadeia linear e cicloalcanos, apresenta características de combustão insatisfatória quando queimada em motores de combustão interna. Uma mistura de ar e gasolina deste tipo tende a sofrer ignição espontânea no cilindro do motor, antes que seja comprimida e receba uma descarga elétrica para provocar sua ignição. Como conseqüência, o motor sofre detonações e perde potência. Para superar esse problema, toda gasolina é formulada contendo substâncias antidetonantes. Ao contrário dos alcanos lineares e cicloalcanos, os alcanos ramificados, tais como o isômero do octano, o 2-2-4 trimetil pentano apresentam excelentes características de combustão, porém eles não ocorrem naturalmente em quantidades significativas no petróleo. Para definir a escala de octanagem foi atribuído ao isoctano o índice de octanas 100, e ao n-heptano foi atribuído o valor de zero. O índice de octanagem da gasolina é determinado pela quantidade de detonações que ela causa, em relação aos dois pontos fixos na escala. A gasolina produzida apenas por destilação do óleo cru tem um índice de octanas baixo para ser usado em veículos (LOURENÇO, 2006).

Segundo OLIVEIRA *et. al.* (1990) citado por VALENTIN (2006) para a gasolina, é geralmente a série de C_4 a C_8 (alguns pesquisadores usam C_4 a C_{12}). O diesel, menos volátil,

tipicamente varia de C_{12} a C_{22} . Os hidrocarbonetos da série de C_1 a C_3 apresentam ponto de ebulição muito baixo o que os tornam gases sob condições normais de temperatura e pressão. Os indicadores específicos usados para se caracterizar a contaminação por gasolina para a série C_4 a C_8 são normalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Além destes, o grupo não específico TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) também é comumente utilizado.

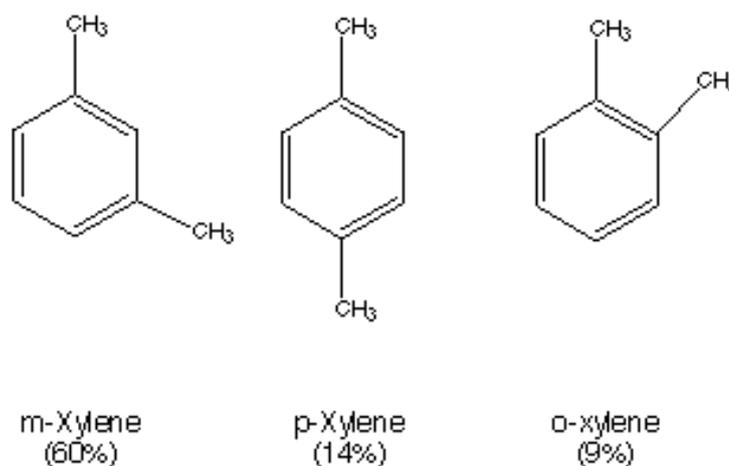


Figura 3: Fórmulas estruturais de alguns compostos monoaromáticos do petróleo.

FONTE: VIEIRA, 2004.

Durante décadas, no mundo todo, o chumbo tetraetila $Pb(CH_3)_4$ foi adicionado à gasolina para melhorar a sua octanagem, no entanto, esse aditivo tem sido banido em muitos países desenvolvidos. Em substituição ao antidetonante à base de chumbo, são adicionadas na gasolina quantidades significativas de alcanos ramificados, BTEXs ou compostos orgânicos como metil-terc-butil éter (MTBE), apresentando índice de octanas de 118 (LOURENÇO, 2006).

Atualmente a maior parte da gasolina sem chumbo, vendida nos Estados Unidos, contém quantidades importantes de BTEXs ou de etanol. A octanagem das gasolinas brasileiras é equivalente a das gasolinas dos Estados Unidos e da Europa. Infelizmente os BTEXs são mais reativos que os alcanos, causando maior poluição no ar, principalmente em países como a Inglaterra que não usam conversores catalíticos nos automóveis, tendo como resultado o aumento na concentração de BTEXs no ar exterior. Dos compostos dos BTEXs, o benzeno em particular é um poluente do ar perturbador, quando presente em níveis elevados, é associado ao aumento na incidência de leucemia (LOURENÇO, 2006).

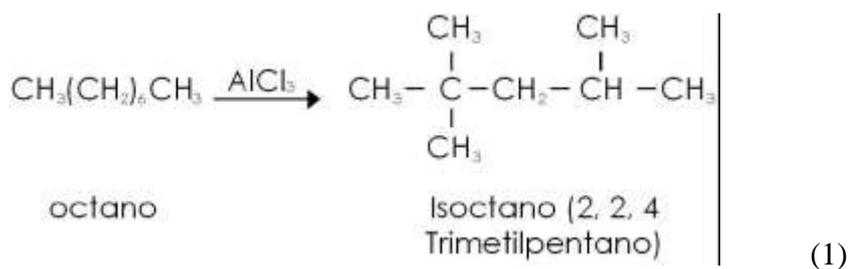
A gasolina reformulada, usada na segunda metade dos anos 90 em muitas cidades na América do Norte, contém no máximo 1% de benzeno e 25% (em volume) de compostos aromáticos no total, com um mínimo de 2% de oxigênio (em massa). Os níveis de emissão de COV dos veículos diminuem substancialmente com a gasolina reformulada (LOURENÇO, 2006). A Tabela 1 apresenta uma lista de aditivos comuns e de seus índices de octanas.

Tabela 1: Índice de octanas para aditivos comuns da gasolina

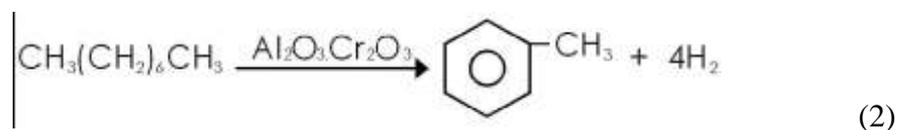
COMPOSTO	ÍNDICE DE OCTANAS
Benzeno	106
Tolueno	118
<i>p</i> -xileno	116
Metanol	116
Etanol	112
MTBE	116

FONTE: LOURENÇO, 2006

A octanagem da gasolina pode ser melhorada pelo processo de isomerização, pelo qual ocorre o aumento de ramificações na molécula, pois o octano de cadeia linear apresenta octanagem -19 (queima mal), mas o seu isômero 2-2-4 trimetilpentano tem octanagem -100. A equação (1) apresenta a reação de isomerização do octano (LOURENÇO, 2006).



A qualidade da gasolina pode ser melhorada pela adição do etanol ou por aromatização dos respectivos alcanos constituintes (FERNANDES *et. al.*, 2002), produzindo arenos (aromático), pois tanto o etanol quanto o tolueno apresentam octanagem 120. A equação (2) representa a reação de aromatização do octano (LOURENÇO, 2006).



Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são formados por ligações covalentes que resultam da união de átomos estabelecida por pares de elétrons (compartilhamento de elétrons). Os hidrocarbonetos são moléculas apolares (momento dipolar $m=0$), e as únicas interações moleculares que unem os hidrocarbonetos são as forças de *Van der Waals* ou forças de *London* (FELTRE, 1995). Essas interações são características das substâncias formadas por moléculas apolares, e de grande importância na determinação das propriedades físicas dos líquidos, tais como: ponto de ebulição, densidade, viscosidade e outras. O mecanismo da força de *Dan der Waals* ocorre por momentos de dipolo (momentos de dipolo induzido) (LOURENÇO, 2006).

O comportamento dos compostos orgânicos que migram para o lençol freático depende significativamente de sua densidade relativa à da água (i.e., $1,0 \text{ Kg. L}^{-1}$). Líquidos menos densos que a água forma uma camada sobre a parte superior do lençol freático. Os hidrocarbonetos de massa molar pequena ou média pertencem ao grupo que formam essa camada sobre o lençol freático, incluindo-se a fração BTEXs da gasolina e outros derivados (FERNANDES, 1996). As “bolhas” de líquido oleaginoso que esses compostos orgânicos formam são, geralmente, encontradas em um aquífero, tanto em uma posição diretamente abaixo de seu ponto de entrada inicial no solo como em suas proximidades. A conclusão de que estejam imóveis na posição horizontal é enganosa. Muito lentamente, em um processo que leva com frequência décadas ou séculos, esses compostos de baixa solubilidade dissolvem-se gradualmente na água que passa sobre a bolha, proporcionando um suprimento contínuo de contaminantes para as águas subterrâneas. Dessa maneira vão se desenvolvendo plumas de água poluída na direção do fluxo de água, contaminando, portanto, todo o volume do aquífero, conforme a Figura 4 (FERNANDES, 1996; LOURENÇO, 2006).

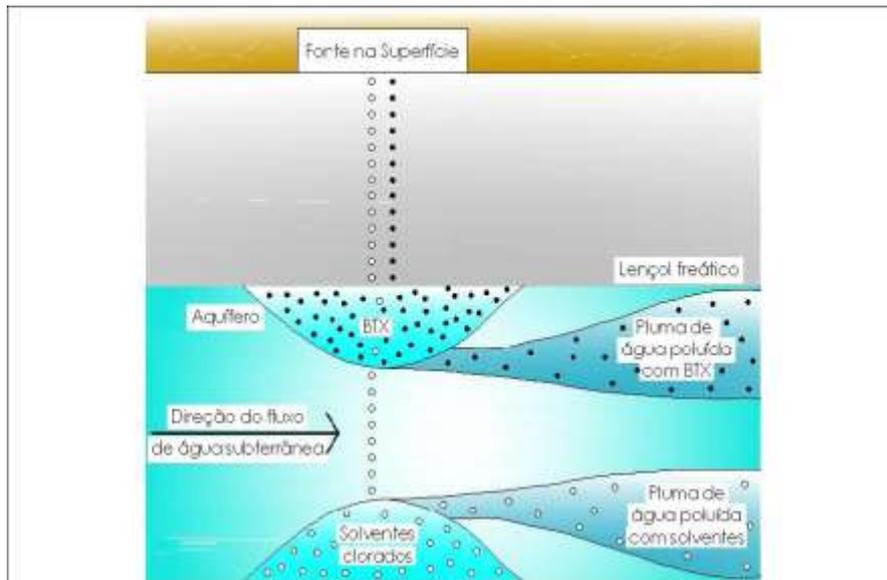


Figura 4: Contaminação de águas subterrâneas por produtos químicos orgânicos.

FONTE: LOURENÇO, 2006.

No Brasil, a gasolina é aditivada com aproximadamente 24% de etanol (BRASIL, 1998; CORSEUIL e FERNANDES, 1999; FERNANDES *et. al.*, 2002; BRITO *et. al.*, 2005). A adição de etanol ocorre no momento em que a gasolina é introduzida no caminhão-tanque (VALENTIN, 2006), fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas por BTEX devido ao seu efeito co-solvente quando presente na água (CORSEUIL e FERNANDES, 1999; BRITO *et. al.*, 2005; CORSEUIL *et. al.*, 2005; RAMOS, 2006).

3.3.1 - Hidrocarbonetos dissolvidos

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos que contém apenas os elementos carbono e hidrogênio, podendo ser classificados em alifáticos e aromáticos. Compostos aromáticos são o benzeno e os compostos que se assemelham ao benzeno em comportamento químico. Os hidrocarbonetos aromáticos se caracterizam por uma tendência para sofrer substituição heterolítica. Estas reações de substituição são características dos anéis aromáticos onde quer que eles apareçam independentemente de outros grupos funcionais que a molécula possa conter (MORRISON e BOYD, 1993).

VALENTIN (2006) afirma que a fase dissolvida dos hidrocarbonetos resulta do contato entre a água da subsuperfície e os hidrocarbonetos líquidos, sendo que este contato pode acontecer de diversas formas, como:

- Processos de infiltração através da zona não saturada, contendo hidrocarbonetos residuais;

- Movimento da água subterrânea que se infiltra, e entra em contato com a pluma de contaminação de hidrocarbonetos livres;

- Contato direto entre a pluma de contaminação e o lençol subterrâneo.

Segundo GUIGUER (1996) as concentrações de compostos de hidrocarbonetos dissolvidos em água e as quantidades que se transferem para o sistema de água subterrânea dependem de alguns fatores, tais como:

- Profundidade do lençol freático;
- Condutividade hidráulica do solo;
- Valores de recarga pluviométrica;
- Flutuações no lençol freático;
- Velocidade da água subterrânea;
- Solubilidade do produto;
- Temperatura da água;
- Concentração destes compostos dentro da fase de hidrocarboneto residual.

Os fatores que mais interferem no processo de dissolução são a solubilidade da substância e o grau de mistura entre as fases. A solubilidade dos hidrocarbonetos em misturas (como a gasolina) é muito reduzida em comparação com a solubilidade do produto isolado. Segundo SCHNEIDER *et. al.* (2003), o benzeno, numa gasolina normal sem chumbo, pode ter em água uma concentração da ordem de 30 mg/L, enquanto que, a substância pura apresenta uma concentração em água que ultrapassa 1.700 mg/L, sendo que este fenômeno é chamado de cosolubilidade.

3.3.2 - Hidrocarbonetos Aromáticos (BTEXs)

O nome aromático foi introduzido no século passado para designar uma série de substâncias encontradas na natureza e que possuem odor agradável. Com o desenvolvimento da química orgânica e, em consequência, com o aumento considerável do número de compostos, foram obtidos muitos representantes dessa classe desprovidos do odor agradável e, algumas vezes, sendo desagradável (LOURENÇO, 2006).

Os BTEXs são definidos como hidrocarbonetos aromáticos que possuem como característica o anel benzênico na sua estrutura. Na Tabela 2, estão descritos a massa molecular e a solubilidade em água do BTEXs à temperatura de 20° C (RAMOS, 2006).

Tabela 2: Características dos BTEXs

Nome	Massa Molecular (g/mol)	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	78,0	1750
Tolueno	92,1	526
Etilbenzeno	106,2	169
o-Xileno	106,2	198
m-Xileno	-	-
p-Xileno	-	-

FONTE: RAMOS (2006).

No Brasil, a portaria N° 518, de 25 de março de 2004, determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 5, 170 e 300µg/L, respectivamente, para que a água seja considerada potável. Outro órgão que tem como atribuição prevenir e controlar a poluição do estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), publicou uma lista de valores orientadores para a proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas apresentados na tabela 3 onde estão presentes os valores de intervenção para as áreas contaminadas. Esse valor de intervenção indica o limite de contaminação onde existe risco potencial à saúde humana (BRITO *et. al.*, 2005).

Tabela 3: Valores de intervenção para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

Substância	Valor de intervenção ($\mu\text{g/L}$) Água
Benzeno	5
Tolueno	170
Etilbenzeno	200
Xileno	300

FONTE: SILVA *et. al.*, 2002; BRITO *et. al.*, 2005.

O benzeno, o tolueno e os xilenos são componentes do petróleo, e estão presentes em muitas operações de refino. Além disso, tais compostos também são produzidos durante o processo de reforma catalítica. A volatilidade natural dos mesmos faz com que as emissões fugitivas sejam a maior fonte de liberação dos mesmos. Fontes pontuais de emissão incluem o processo de separação desses compostos (MARIANO, 2001). Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações da ordem de $\mu\text{g/L}$ (SILVA *et. al.*, 2002).

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior, de acordo com a Tabela 4 (TIBURTIUS *et. al.*, 2004).

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.

Composto	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	1760
Tolueno	532
Xileno	163-185
Nonano	0,122
Decano	0,021
Dodecano	0,005

Fonte: TIBURTIUS *et. al.*, 2004.

3.3.2.1 - Benzeno

O benzeno foi descoberto por Faraday em 1825, é o composto fundamental da química dos aromáticos, sendo conhecido no comércio por Benzina, É utilizado como solvente e na obtenção de inseticidas. É também o ponto de partida na síntese de diversas substâncias, como fenol, anilina, tolueno, ácido benzóico e estireno (SARDELLA, 2003).

O benzeno é um líquido incolor, com odor aromático característico, altamente volátil. Sendo muito lipossolúvel, ele é rapidamente absorvido pela via respiratória quando inalado, e devido à sua grande afinidade por gordura é distribuído e armazenado em tecidos ricos em gorduras, tais como o sistema nervoso central e a medula óssea. Na forma líquida pode ser absorvido através da pele, onde pode provocar efeitos irritantes como dermatite de contato, eritema (áreas avermelhadas) e bolhas, por causa de seu efeito desengordurante. O contato com os olhos provoca sensação de queimação, com lesão das células epiteliais. A exposição prolongada ao benzeno também pode produzir fadiga, náuseas, perda do apetite, vertigem, dor de cabeça, irritabilidade e nervosismo. O contato prolongado com a pele causa secura, fissura e dermatite. O benzeno também provoca danos ao fígado, quando da sua exposição prolongada (MARIANO, 2001).

O benzeno é produzido industrialmente a partir da destilação do petróleo bruto, da destilação de hulha e produção de coque e por síntese química a partir de hidrocarbonetos lineares. É utilizado como matéria prima para síntese de outros compostos orgânicos (estireno, fenóis, ciclohexano, etc.) e como aditivo nos combustíveis para veículos, substituindo, em parte, o chumbo. No passado foi utilizado como solvente em tintas, colas e semelhantes, limpeza a seco, etc. Devido aos seus efeitos tóxicos para a saúde, foi substituído por outros produtos, neste tipo de utilização (VIEIRA, 2004).

O problema do benzeno nas refinarias parece inserir-se muito melhor no contexto ocupacional do que tratar-se apenas de uma questão da poluição do ar. O benzeno tem grau de insalubridade máximo e seu grau de risco à saúde é considerado moderado à exposição aguda, e alto à exposição crônica excessiva (API), tendo sido, também, confirmado como carcinogênico para o homem e para os animais (MARIANO, 2001).

Tabela 5: Principais efeitos sobre o organismo humano das diversas concentrações de benzeno.

Concentração de Vapores de Benzeno (ppm)	Tempo de Exposição	Resposta
25	8 horas	Nenhuma
50 – 100	6 horas	Leve sonolência e dor de cabeça leve
500	1 hora	Sintomas de toxicidade aguda
7000	30 minutos	Perigoso para a vida, efeitos imunodepressores
20000	5 minutos	Fatal

FONTE: API, 1999.

Benzeno e Homólogos

Os derivados mais simples do benzeno possuem nomes próprios. O metilbenzeno é denominado tolueno, enquanto que os três dimetilbenzeno são conhecidos como xilenos. (LOURENÇO, 2006).

3.3.2.2 - Tolueno

O tolueno, ou metilbenzeno, é um líquido incolor, com odor aromático característico, similar ao do benzeno e altamente inflamável também. A sua pressão parcial e a densidade do vapor em relação ao ar levam-no a ser um solvente com alta volatilidade e os seus vapores a permanecerem em baixas alturas, o que aumenta a penetração pela via respiratória (VIEIRA, 2004).

Para LEAL *et. al.*, (2004) o tolueno é um contaminante ambiental comum, encontrado em muitos locais de despejo de resíduos. Este é um depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações, produz fadiga, fraqueza e confusão mental. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e diarreia. Secundariamente aos vômitos podem ocorrer manifestações de tosse, sufocação, broncoespasmo e cianose. Na inalação de seus vapores observa-se: estado de euforia, instabilidade emocional, incoordenação muscular, cefaléia, vertigens, náuseas e vômitos. Após esta fase inicial o intoxicado apresenta uma irritabilidade acentuada, cefaléia, náuseas e astenia. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado, podendo causar danos ao cérebro.

O tolueno é usado na produção do benzeno e outras substâncias, amplamente empregado como solvente para tintas, vernizes, colas, celulose, borracha, óleos, resinas e diversas outras aplicações. Na indústria do petróleo, é utilizado em laboratórios e está presente em derivados, como contaminante (VIEIRA, 2004).

3.3.2.3 - Etilbenzeno

Os riscos à saúde, devido à exposição aguda a etilbenzeno, são tonteados, delírios, dores de cabeça e vômito, convulsões, coma e/ou morte. Também pode irritar os olhos, nariz e garganta. Os efeitos podem ocorrer algum tempo após a exposição ao etilbenzeno e podem permanecer por meses ou anos. A exposição repetida pode causar riscos à vida (MELLO, 2007).

3.3.2.4 - Xileno

Ainda conforme MELLO (2007) e LEAL *et. al.*, (2004) a exposição ao xileno resulta no aparecimento de cefaléia, transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além do cansaço e danos ao estômago. Os riscos à saúde por efeitos agudos podem ocorrer imediatamente ou pouco tempo após a exposição a xilenos. Nas exposições crônicas os sinais e sintomas mais importantes compreendem anemia moderada, cefaléia, anorexia, estado de fadiga, náuseas e hemorragia na mucosa nasal. Altos níveis podem causar tonteiras, delírios, desmaios e até a morte.

Os xilenos e o tolueno podem ser considerados como tendo efeitos tóxicos iguais aos do benzeno. Entretanto, o benzeno é único na maioria desses efeitos, comprovando que os primeiros registros de toxidez de tolueno e xilenos não levaram em conta o fato de o benzeno estar presente nesses compostos (MARIANO, 2001).

Com o objetivo de controlar a emissão de efluentes altamente contaminados nos corpos de água, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece critérios de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos d'água receptores. Estes padrões de lançamento são definidos pela RESOLUÇÃO N° 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005). Na Tabela 6 são apresentados os padrões de lançamento dos compostos BTEX presentes em efluentes líquidos desta Resolução (MELLO, 2007).

Tabela 6: Padrões de lançamento dos compostos BTEXs

Composto	Valor Máximo em águas	Valor Máximo em águas
	doces	Salobras
Benzeno	0,005 mg/L	0,700 mg/L
Tolueno	0,002 mg/L	0,215 mg/L
Etilbenzeno	0,090 mg/L	0,025 mg/L
Xilenos	0,300 mg/L	-

FONTE: CONAMA 2005.

3.4 - Efeitos dos BTEXs sobre o meio ambiente

Um modo comum através do qual substâncias químicas promovem intoxicações agudas, particularmente em organismos aquáticos, é a narcose. A narcose ocorre quando uma substância química se acumula, de maneira não específica, nas membranas celulares e interfere com o funcionamento normal dessas membranas. A resposta típica a este fenômeno é um decréscimo de atividade, redução da reação a estímulos externos e maior pigmentação, no caso dos peixes. Os efeitos são reversíveis, e os organismos normalmente retornam à condição inicial quando a substância é removida do meio ambiente no qual eles vivem. Entretanto, a narcose prolongada pode resultar em morte. O benzeno é uma das substâncias químicas que provocam a narcose (MARIANO, 2001).

O tolueno pode ser degradado por microorganismos. O xileno possui uma mobilidade moderada através do solo, onde pode persistir por muitos anos, ainda que uma parte possa também ser biodegradada. O benzeno também pode ser biodegradado, mas, somente, na presença de oxigênio. Os três compostos, ao evaporarem, reagem com outras substâncias nas camadas mais baixas da atmosfera, contribuindo, deste modo, para a formação de ozônio, e conseqüentemente, para a formação do *smog* fotoquímico (MARIANO, 2001).

3.5 - Geração de Efluentes

PIRAS (1993) citado por MELLO (2007) relata que as refinarias são grandes consumidoras de água, gerando assim, grandes quantidades de despejos líquidos sendo alguns de difícil tratamento, os efluentes hídricos gerados nas refinarias variam grandemente em quantidade e em qualidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria, e da forma de operação dessas unidades. A quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional às quantidades de óleo refinado, e no caso do Brasil, as refinarias do sistema Petrobrás geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado.

Nos estudos realizados por MUSTAFA (1998) os efluentes líquidos gerados pela indústria petroquímica podem ser classificados em não contaminados e orgânicos, de acordo com as suas características físico-químicas. Tipicamente, o sistema de efluentes não contaminados recebem correntes com características inorgânicas, como por exemplo: purgas dos sistemas de água de resfriamento e de geração de vapor, já o sistema orgânico coleta efluentes contaminados com compostos orgânicos. Com relação ao regime de fluxo, os efluentes são classificados como contínuos – são permanentemente gerados – e os intermitentes – gerados apenas durante alguma operação especial não contínua ou manutenção em equipamentos e sistemas.

Os efluentes de processo são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo, estando este último sob a forma líquida ou gasosa, e que pode conter óleo ou outros contaminantes químicos como ácidos e soda. A água de lavagem do petróleo cru e dos derivados, a água proveniente da etapa de dessalinização, os condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, assim como da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo fazem parte deste efluente. Além disso, as águas de chuva poderão ou não estar contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde forem drenadas (MARINO, 2005).

Os efluentes aquosos de uma indústria petroquímica diferem muito, tanto em relação ao seu teor de contaminação, quanto ao tipo de contaminante. Segundo WORLD BANK GROUP (1998), para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria emite aproximadamente: 0,1 kg a 3 kg de substância particulada; 1,3 kg de SO_x; 0,06 kg a 0,5 kg de NO_x e 0,75 g a 6 g de BTX (MELLO, 2007).

Ainda para MELLO (2007), a poluição hídrica tem diversas conseqüências negativas para o meio ambiente. Estas conseqüências podem ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico, tais como:

- Prejuízos ao abastecimento humano, tornando-se veículos de doenças;
- Prejuízos a outros usos da água, tais como: industrial, irrigação, pesca, etc.;
- Agravamento dos problemas de escassez de água de boa qualidade;
- Elevação do custo do tratamento da água;
- Assoreamento dos mananciais, resultando em inundações;

- Desequilíbrios ecológicos, causando danos aos peixes e organismos aquáticos;
- Proliferação excessiva de vegetação aquática e de algas;
- Degradação da paisagem;
- Impactos sobre a qualidade de vida da população.

3.6 - Tratamento de efluentes gerados nas refinarias

As refinarias de petróleo normalmente utilizam tratamento primário e secundário de seus efluentes. O tratamento primário consiste na separação do óleo, água e sólidos em dois estágios. No primeiro estágio, um separador API ou outro separador água e óleo é utilizado. O efluente se move vagarosamente através do separador, permitindo que o óleo fique livre no sobrenadante, podendo, desta forma, ser removido. Os sólidos se depositam no fundo e são retirados por um funil coletor de lama (MARIANO, 2001).

Após o tratamento primário, o efluente pode ser descartado em corpos receptores, para ser posteriormente tratado numa estação pública de tratamento de água, ou pode seguir para uma unidade de tratamento secundário (MARIANO, 2001). O segundo estágio utiliza métodos químicos ou físicos para promover a separação dos óleos emulsionados no efluente. Os métodos físicos podem incluir o uso de uma série de tanques de decantação, de grande tempo de retenção, ou mesmo o uso de flutuadores a ar induzido. Nesses equipamentos, o ar é borbulhado através do efluente, e tanto o óleo quanto os sólidos em suspensão sobrenadam e são removidos da superfície. Agentes coagulantes, tais como hidróxido férrico ou hidróxido de alumínio podem ser usados com o fim de flocular as impurezas, o que torna mais fácil a sua remoção (MARIANO, 2005).

Ainda segundo MARINO (2005), no tratamento secundário, o óleo dissolvido e outros poluentes orgânicos são biologicamente consumidos por microorganismos. O tratamento biológico normalmente requer a adição de oxigênio, que pode ocorrer a partir de diversas técnicas, incluindo o uso de unidades de lodo ativado, filtros e outros. O tratamento secundário gera um resíduo de biomassa, que usualmente é anaerobiamente tratado e depois desidratado, antes de poder ser descartado.

Alguns dos resíduos gerados na etapa de tratamento de efluentes de refinarias podem ser considerados perigosos e incluem: a lama do separador água e óleo, a lama do tratamento primário, as lamas de outras técnicas de separação gravitacional, o sobrenadante do flotor e os resíduos dos tanques de decantação (MARIANO, 2001).

3.7 - Contaminações de aquíferos

A ocorrência de vazamentos em sistemas de armazenamentos subterrâneos de combustível tem sido objetivo de crescente preocupação em função dos riscos associados a esses acidentes, tanto para a segurança e saúde da população, como para o meio ambiente como um todo. Além disso, outro motivo de preocupação refere-se à forma como estes acidentes se manifestam, pois, na grande maioria dos casos, tanto as contaminações superficiais provocadas por constantes e sucessivos derrames junto às bombas e locais de enchimento dos reservatórios, como os vazamentos em tanques de armazenamentos e tubulações subterrâneas, somente são percebidos após o afloramento do produto em galerias de esgoto, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações e poços de abastecimento de água, razão pela qual as ações emergenciais requeridas durante o atendimento a estas situações requerem o envolvimento de diversos órgãos públicos, além das empresas privadas envolvidas (RAMOS, 2006).

É muito comum que os tanques de armazenamentos, por ação corrosiva ou por ultrapassagem de sua vida útil provocar derramamentos de combustíveis que contaminam o subsolo e o lençol aquífero, prejudicando a qualidade da água e do solo para a atividade produtiva e também, para o consumo humano (RAMOS, 2006).

Além do prejuízo econômico, riscos de incêndio e explosão, contaminação da água superficial, mortandade de espécies animais e vegetais, causam a contaminação do solo e da água subterrânea, que tem um importante papel no abastecimento público de muitas cidades. (FERNANDES *et. al.*, 2002; SCHNEIDER *et. al.*, 2003; TAU-K-TORNISIELO e MORAIS, 2004).

Os locais de armazenamento dos derivados de petróleo devem ser monitorados periodicamente, para que qualquer tipo de vazamento que eventualmente ocorra possa ser contido imediatamente, antes que afete a saúde humana e que cause um grande desequilíbrio ecológico (RAMOS, 2006). As indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUIL e MARINS, 1997; CORSEUIL *et. al.*, 2005).

Quando ocorre um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para o consumo (FERNANDES *et. al.*, 2002; SILVA *et. al.*, 2002).

Após a contaminação do lençol freático, a pluma irá se deslocar e será atenuada por diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação, que é o único destes mecanismos que transforma os contaminantes em compostos inócuos a saúde (FERNANDES, 1996). A biodegradação dos compostos BTEX pode ser representada por uma reação química onde os hidrocarbonetos, em presença de um aceptor de elétrons, nutrientes e microrganismos são transformados em água, dióxido de carbono, e mais microrganismos. Os aceptores de elétrons, compostos que recebem elétrons e são, portanto, reduzidos, são principalmente o oxigênio, nitrato, ferro férrico e sulfato. A mineralização de tolueno e xileno também pode ocorrer em condições metanogênica/fermentativas (CORSEUIL e MARINS, 1997).



5 (a)



5 (b)

Figura 5: Contaminação de áreas - (a) com hidrocarbonetos de petróleo e álcool e (b) com gasolina e BTEXs.

FONTE: www.sinmec.ufsc.br/.../lab/jonas/modelo_hc.html

3.7.1 – Remediação e contaminação por BTEXs

Uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos na água subterrânea. Processos como extração de vapores do solo (SVE), recuperação de produto livre, bioventilação, extração com solventes, incineração, torres de aeração, adsorção em carvão ativado, biorreatores, biorremediação no local, entre outros, tem sido usados para remover contaminantes orgânicos de águas subterrâneas e sistemas de solo subsuperficial. Estes processos podem ser implementados para controlar o movimento de plumas (contaminantes), tratar águas subterrâneas, e/ou descontaminar solos. No entanto, longos períodos de tempo e altos custos estão normalmente associados com a grande maioria dos processos utilizados para remediação de áreas contaminadas (FERNANDES, 1996; CORSEUIL e MARINS, 1997).

A forma mais comum e amplamente usada na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos voláteis consiste num tratamento denominado "pump-and-treat". Nestes procedimentos, a água contaminada por poluentes orgânicos é retirada por bombeamento e submetida a um processo de remoção de poluentes. Normalmente, este processo está associado com outras tecnologias de tratamento, tipicamente "air stripping", extração por carvão ativado e processos biológicos. Infelizmente, estes processos costumam ser demorados e dispendiosos, principalmente pela complexidade das instalações. A atenuação natural é o processo mais economicamente viável para tratamento de resíduos contendo BTXs, apesar disto, devido à demora do processo e a incapacidade deste método de tratamento, principalmente frente ao benzeno, evidencia-se a necessidade da busca de novas alternativas (TIBURTIUS *et. al.*, 2003).

CORSEUIL e MARTINS (1997) ainda relatam que, a remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação para remediar contaminantes dissolvidos na água. A atenuação natural refere-se aos processos físicos, químicos e biológicos que facilitam a remediação natural ela não é uma alternativa de "nenhuma ação de tratamento", mas uma forma de minimizar os riscos para a saúde humana e para o meio ambiente, monitorando-se o deslocamento da pluma e assegurando-se que os pontos receptores (poços de abastecimento de água, rios, lagos, etc.) não serão contaminados.

Como na década de 70 houve um grande aumento do número de postos de gasolina no país (TAUK-TORNISIELO e MORAIS, 2004), no Brasil, existem cerca de 27.000 postos de combustíveis, os quais podem provocar impactos sobre os recursos aquáticos, principalmente envolvendo águas subterrâneas, em função de muitos tanques terem muito mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão (LEAL *et. al.*, 2004; CORSEUIL *et. al.*, 2005).

3.8 - Efeitos do etanol na gasolina brasileira

A gasolina comercializada na maioria dos estados brasileiros é a gasolina C que é uma mistura de gasolina automotiva A e álcool etílico anidro combustível. A proporção obrigatória de álcool na mistura é fixada por portaria do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, condicionada à aprovação do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool – CIMA. Pode variar de 20 a 25% (Conforme determinado pelo artigo 9º da Lei n.º 8.723/93, alterado pela Medida Provisória n.º 114/03). Em 2003, o percentual foi de 25% até 31/01, de 20% entre 01/02 e 31/05 e de 25% a partir de 01/06 (ANP, 2006). Desse modo, as interações entre o etanol e os BTEX podem causar um comportamento diferente no deslocamento da pluma em relação à gasolina pura usadas em alguns países que utilizam a gasolina pura (CORSEUIL e MARINS, 1997; LOURENÇO, 2006).

Esta característica acarreta dificuldades no processo de atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo, aumentando sua mobilidade e inibindo a biodegradação (SCHNEIDER *et. al.*, 2003). Para BANERJEE & YALKOWSKY, (1988) o efeito da cossolvência provoca aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos em contato com a água. Segundo FERNANDES *et. al.* 2002, com a adição de 10% de etanol à gasolina, a solubilidade dos solutos excedem a solubilidade em água pura (no sistema sem etanol) por um fator de 1,2; 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente.

O uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente com intuito de minimizar a poluição atmosférica oriunda da combustão.

(BRITO *et. al.*, 2005; TIBURTIUS *et. al.*, 2005). Deste modo, as interações entre o etanol e os compostos BTEXs podem causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em países que utilizam gasolina pura (CORSEUIL e MARINS, 1997), isto porque o etanol é completamente miscível em água o que faz com que, por efeito de co-solvente, aumente a solubilização e migração de BTEXs (SCHNEIDER *et. al.*, 2003; LEAL *et. al.*, 2004).

Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos em sistemas subsuperficiais em presença de etanol são (CORSEUIL e MARINS, 1997; CORSEUIL e MARINS, 1999):

- A possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEXs em água;
- A possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEXs dissolvidos na água subterrânea;
- A possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTEXs aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

Uma vez que o etanol é completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTEXs em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina. Como compostos altamente solúveis tem um menor potencial de sorção, o etanol terá uma mobilidade maior que a dos compostos BTEXs na água subterrânea. O etanol, quando presente em altas concentrações, pode diminuir o retardo no deslocamento dos BTEXs na água subterrânea causado pela sorção no solo. O etanol pode também ser biodegradado em preferência aos BTEXs e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos. Além disso, o etanol pode ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTEXs (CORSEUIL e MARINS, 1997; CORSEUIL e MARINS, 1998; LOURENÇO, 2006).

No caso da gasolina brasileira, em função da especificidade do problema, existem poucos estudos que relacionem o impacto da presença do etanol na biodegradação dos compostos BTEXs. Estudos com metanol e compostos BTEXs comprovam que a maior persistência dos BTEXs em presença do metanol era causada pela inibição da biodegradação pela alta concentração de metanol e também devido à remoção de oxigênio pela biodegradação do metanol (CORSEUIL e MARINS, 1997).

CORSEUIL e MARINS (1999) sugerem que a contaminação de aquíferos por misturas de álcool e gasolina será mais complexa do que a produzida somente pela gasolina pura.

3.8.1 - Solubilidade e cossolvência

A solubilidade é um dos principais parâmetros que afetam a distribuição e transporte de compostos químicos no ambiente. A solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos puros em água é de 1.791 mg/L, 535 mg/L e 175 mg/L para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. De acordo com a Lei de Raoult (FERNANDES, 1996) a partir da solubilidade aquosa do componente puro e da fração deste componente na gasolina pode-se calcular a concentração dos constituintes na fase aquosa. Admitindo-se que a gasolina se comporta como uma mistura orgânica ideal, a lei de Raoult é expressa por:

$$C_w^i = s^i x_g^i \quad (3)$$

onde C_w^i é a concentração em equilíbrio do componente i na fase aquosa, s^i é a solubilidade do componente puro i na água e x_g^i é a fração molar do componente i na gasolina.

Para exemplificar, considerando a solubilidade do benzeno de 1.791 mg/L e a fração molar de benzeno na gasolina pura de 1%, a concentração de benzeno em água em equilíbrio com a gasolina deverá ser de aproximadamente 18 mg/L. Este valor é 1.800 vezes superior ao padrão de potabilidade para o benzeno que é de 10 µg/L (FERNANDES, 1996).

Em função da presença de compostos oxigenados na gasolina, como o etanol e o MTBE, a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo pode aumentar sensivelmente. O aumento da solubilidade dos BTX e outros contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COH) em misturas complexas de água e solventes orgânicos completamente miscíveis (SOCM) (denominados cossolventes) tem sido avaliado por alguns autores (BANERJEE e YALKOWSKY, 1988). Estes estudos concluíram que a solubilidade aquosa dos COH

aumenta log-linearmente com o aumento da fração de volume dos SOCM em uma mistura de solventes binários para frações. Essa relação é expressa matematicamente como:

$$\log S_m = \log S_w + \beta f_c \quad (4)$$

onde S_m é a solubilidade do COH na mistura de solventes binários, S_w é a solubilidade do COH em água (obtido através da Equação 3), β representa o fator de cossolvência (aumento relativo da solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos com o aumento da fração de co-solvente e f_c é a fração de volume do cossolvente na mistura de solventes binários.

Conhecendo-se os valores de β para os compostos BTEXs pode-se, através da equação abaixo, determinar este coeficiente para outros constituintes da gasolina (BANERJEE e YALKOWSKY, 1988):

$$\beta = a \log (K_{ow}) + b \quad (5)$$

onde K_{ow} é o coeficiente de partição água octanol do COH, e os coeficientes a e b são parâmetros de regressão aplicados a um grupo de contaminantes orgânicos hidrofóbicos. Desta forma, o modelo de cossolvência pode ser então utilizado para se determinar o efeito do etanol no aumento da solubilidade de outros compostos presentes na gasolina.

3.9 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

As preocupações internacionais com o desenvolvimento do planeta datam da década de 60, quando começaram as discussões sobre os riscos de degradação ambiental, ocasionada principalmente pelo aumento do número de indústrias e a conseqüente carga poluidora gerada (ROCHA *et. al.*, 2007).

Por muitos anos, a remoção de poluentes orgânicos prejudiciais das águas e dos efluentes foi investigada por uma variedade de processos químicos, entre eles, a oxidação por diversos agentes tais como a radiação UV, o reagente de Fenton ou o ozônio, foi usada com

sucesso. A resistência de algum produto químico persistente a estes oxidantes forçou o desenvolvimento das metodologias novas como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que empregam uma combinação de diversos oxidantes. A tarefa principal dos POAs é realçar radicais livres em soluções aquosas (STEPNOWSKI e ZALESKA, 2005).

A utilização de oxidantes fortes para descontaminação de água é antiga. Em 1972, Fujishima e Honda descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e, em 1976, foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ *et. al.*, 2001; BESSA *et. al.*, 2001; MELO, 2007).

Em anos recentes, houve um progresso notável nas tecnologias avançadas da oxidação, baseadas na geração dos intermediários altamente reativos que iniciam uma seqüência das reações tendo por resultado a destruição de poluentes orgânicos na água e no ar (ZIOLLI e JARDIM, 2002).

As regulamentações relacionadas com a qualidade das águas vêm se tornando cada vez mais restritivas, principalmente em função da constatação definitiva da vulnerabilidade deste recurso essencial. Em função de ineficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos existentes no momento, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos (LEAL *et. al.*, 2004).

Os processos químicos praticados nas refinarias, unidades petroquímicas, indústrias têxteis, nas indústrias de papel, farmacêuticas, nas de cosméticos e nos curtumes podem vir a contaminar o meio ambiente por acidentes. Nesses casos, faz-se necessário o emprego de métodos que permitam mais rapidamente descontaminar o solo e os corpos aquáticos. Vários processos físicos, químicos e biológicos têm sido propostos para essa descontaminação. Os processos biológicos são, em geral, empregados em razão do baixo custo operacional, não obstante, apresentarem como desvantagem um tempo considerado longo para remediação. Por outro lado, métodos físicos e/ou químicos tem sido empregados para a remediação mais rápida da contaminação de efluentes aquosos com sucesso. De uma maneira geral, os métodos químicos quando empregados na descontaminação de compostos orgânicos em solos tem mostrado resultados satisfatórios, embora a um custo mais elevado do que aquele associado aos processos biológicos. As transformações químicas ocorrem principalmente devido a

processos fotoquímicos que modificam as propriedades físicas, a composição e a solubilidade do óleo bruto. Produtos da fotooxidação do óleo são reativos em água, ocorrendo degradação através da transferência de elétrons e formação de radicais livres, que o aumento da solubilidade do óleo em água afeta a toxicidade e a biodegradação, devido à formação dos derivados polares de petróleo, além de permitir a fotodegradação em fase aquosa (CORSEUIL e MARINS, 1997).

Os POAs têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas (SCHRANK *et. al.*, 2002; ROCHA *et. al.*, 2007), demonstraram sua utilidade na purificação de água e na limpeza de efluentes industriais através da mineralização total ou parcial de poluentes orgânicos, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos vêm sendo estudado, com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo em solo.

Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxil (*OH), agente altamente oxidante que reage rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Estes processos destacam-se como uma tecnologia alternativa para tratamento de contaminantes orgânicos recalcitrantes. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo onde o contaminante é degradado através de reações químicas (ROCHA *et. al.*, 2007), têm-se as formações de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO₂ e H₂O e também são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações (LEAL *et. al.*, 2004; ROCHA *et. al.*, 2007).

Os POAs podem ser considerados como tecnologias limpas porque a oxidação química é um processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação, com isto porque na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo), também não há transferência de fase dos poluentes (como

adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são o CO₂ e o H₂O (DEZOTTI, 2003).

As vantagens mais significativas deste tipo de processos estão representadas pela relativa simplicidade operacional dos sistemas e pela elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes. A elevada reatividade do radical hidroxil, e conseqüente baixo tempo de meia-vida, faz com que seja necessária a sua produção no próprio meio reacional (PERALTA-ZAMORA, 2003).

Estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos, os homogêneos ocorrem em uma fase e envolvem reações com ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ou sem luz UV; os sistemas heterogêneos empregam semicondutores como catalisadores. A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxilas e a conseqüente oxidação do efluente (ROCHA *et. al.*, 2007).

Tabela 7: Sistemas aplicados nos POAs

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /HO ⁻	Catalisador/UV	Eletrofenton
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Catalisador/UV/H ₂ O ₂	Eletroquímico
Ultrassom	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fotoeletroquímico	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV ou VIS			

FONTE: HUANG *et. al.*, 2002.

3.9.1 - Fotocatálise Heterogênea

Em pesquisas realizadas por ZIOLLI e JARDIM (1998) evidenciou-se que entre as tecnologias atualmente empregadas para tratamento de resíduos e as tecnologias desejáveis, baseadas na sustentabilidade ambiental (concepção ainda idealizada), existe um grande

abismo científico e tecnológico. Dentre as técnicas de tratamento disponíveis, a fotocatalise é considerada uma técnica de ponta, já que faz uso da nanotecnologia para a criação das estruturas dos catalisadores. Segundo NOGUEIRA e JARDIM (1998), a possibilidade de aplicação da fotocatalise para a descontaminação ambiental foi documentada pela primeira vez em 1983. Esta técnica se aproxima das soluções apontadas para o problema da sustentabilidade ambiental. Tal processo vem se mostrando como um método muito atrativo para a descontaminação de efluentes industriais, por destruir inúmeros produtos químicos recalcitrantes em sistemas tanto gasosos como aquosos (SANTANA *et. al.*, 2003).

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de 70, onde começaram a ser realizadas pesquisas em células fotoeletroquímicas com o objetivo de produzirem combustíveis visando à transformação da energia solar em química (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; LISBOA *et. al.*, 2008), que envolve a irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), uma tecnologia importante para acelerar a oxidação e a destruição de uma escala larga de contaminadores orgânicos em águas poluídas (ZIOLLI e JARDIM, 2002). O TiO_2 é um fotocatalisador bastante utilizado devido a sua eficiência, estabilidade, toxicidade e insolubilidade em água (ROCHA *et. al.*, 2007).

Finalidades para a fotocatalise vêm sendo desenvolvidas com perspectivas de aplicação para tratamento de efluentes (sistemas aquosos), no entanto, os desdobramentos da fotocatalise foram muitos. A adição do metal aumenta a fotodegradação dos compostos orgânicos, isto porque, o metal é um receptor de elétrons e forma com a superfície do semicondutor uma camada denominada “barreira de Schottky” – camada espacial carregada entre o metal e o semicondutor que se forma quando estes são colocados em contato. Após a excitação, os elétrons migram para o metal passando excesso de carga negativa. Evita-se, portanto, a recombinação das cargas formadas na excitação do fotocatalisador pela luz (DEZOTTI, 2003).

No sistema da fotocatalise heterogênea o catalisador é afixado a um material suporte, colocado em meio ao fluxo de efluente a ser tratado, seja este líquido ou gasoso. No uso da fotocatalise heterogênea para o tratamento de ar, a umidade do ar é um fator importante a ser levado em consideração, pois a molécula de água tem um papel fundamental no fornecimento do radical hidroxila ao processo (LISBOA *et. al.*, 2008).

O princípio dos POAs consiste na geração de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que são altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), não seletivos e permitem a degradação de vários compostos orgânicos e inorgânicos podendo levar à formação de intermediários mais biodegradáveis e, à mineralização total dos poluentes (ZIOILLI e JARDIM, 1998; ALATON *et. al.*, 2002; TIBURTIUS *et. al.*, 2003; BURBANO *et. al.*, 2005; SHU e CHANG, 2005; MODIRSHAHLA *et. al.*, 2006).

A fotodegradação leva à total mineralização de uma grande variedade de poluentes orgânicos presentes em baixas concentrações: alcanos, haloalcanos, alcoóis alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, fenóis, clorofenóis, herbicidas, corantes, surfactantes e cloroalifáticos, (PENGYI *et. al.*, 2003; ROCHA *et. al.*, 2007) além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H_2S também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998) gerando CO_2 e H_2O e íons do heteroátomo presente, e possui um alto potencial na remediação de solos e águas que estejam contaminadas com os poluentes citados acima (ROCHA *et. al.*, 2007).

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação aos outros processos oxidativos avançados, pois incluem: ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados elimina a adição de oxidantes químicos, reuso do catalisador, processo de baixo custo (ROCHA *et. al.*, 2007).

3.9.1.1 - Princípio da Fotocatalise Heterogênea

O princípio da degradação fotocatalítica heterogênea é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor (TiO_2), que promove a mineralização de poluentes, apresentando a vantagem de se fazer uso da energia solar como fonte natural de irradiação ((BRAGAGNOLO *et. al.*, 2003; LIN e VALSARAJ, 2003; SALES *et. al.*, 2003) é baseado na excitação eletrônica de uma molécula ou de um sólido causada pela absorção, por exemplo a luz UV que altera drasticamente sua habilidade de perder ou ganhar elétrons e

promover a decomposição dos poluentes (SHON *et. al.*, 2005). Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (onde vacâncias são geradas) e uma banda de condução (geradora de elétrons), sendo a região entre elas chamada de “bandgap”(NOGUEIRA e JARDIM, 1998; COLPINI, 2005). Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor sob a ação da luz UV apresenta uma energia mais elevada e induz a decomposição e mineralização completa dos compostos orgânicos em soluções diluídas (GRZECHULSKA *et. al.*, 2000).

O fenômeno da fotocatalise heterogênea ocorre quando uma fonte de luz natural ou artificial ao ser irradiada excita um semi-condutor de maneira a conduzir à criação de portadores de cargas livres resultante da passagem de elétrons da banda de valência do semi-condutor até a banda de condutividade, através da zona intermediária. Estes portadores de carga, quando em contato com a molécula de água ou oxigênio, propiciam a formação de radicais altamente reativos, entre eles as hidroxilas, conhecidas por serem fortes agentes oxidantes. Além disso, os buracos formados pela transição dos elétrons pela banda de valência do semicondutor a base de TiO_2 , também são capazes de “fotodegradar” moléculas de gases orgânicos. Existem três compostos intermediários altamente reativos formados pelo processo da fotocatalise (LISBOA *et. al.*, 2008):

-  $\cdot\text{O}_2$ (oxigênio);
-  $\cdot\text{OH}$ (radicais hidroxila);
-  $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ (peróxido de oxigênio).

A tabela 8 lista o potencial oxidativo de algumas moléculas em relação ao hidrogênio.

Tabela 8: Potencial de oxidação em relação ao hidrogênio

Espécie	Potencial de oxidação (em relação ao hidrogênio)
Radical hidroxila, OH [·]	2,8
Radical O ₂ ^{·-}	-0,33
Elétrons dentro da banda de condutividade (TiO ₂), e-BC	-0,5
Buracos na banda de valência (TiO ₂), h+BV	2,7
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78

FONTE: MACHADO, 2007.

Quando o TiO₂ é iluminado pela luz ($\lambda < 380$ nm) na presença de água contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, ocorre a fotodegradação dos compostos orgânicos. O primeiro passo na fotodegradação é certamente a geração de elétrons e vacâncias dentro da partícula de TiO₂ (CHEN e RAY, 1998).

Este método fotocatalítico é baseado nas propriedades da reação dos pares do elétron-lacuna gerados nas partículas do semicondutor sob a iluminação pela luz de maior energia do “bandgap” do semicondutor (SCHRANK, 2003).

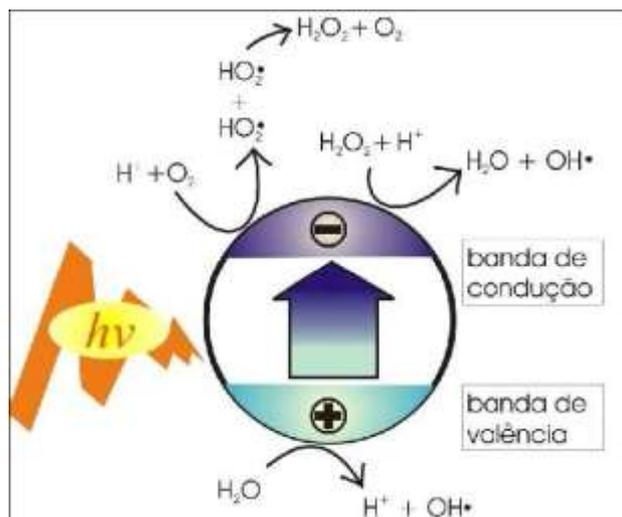
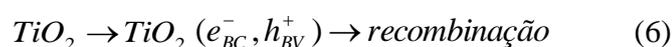


Figura 6: Mecanismo da fotocatalise.

FONTE: LISBOA *et. al.*, 2008.

Se a separação da carga for mantida, o par elétron-lacuna pode migrar para a superfície do catalisador e participar de reação redox com espécies adsorvidas. Em particular, h^+_{BV} pode reagir com moléculas de H_2O ou íons OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor, produzindo radicais hidroxil ($\cdot OH$) enquanto o elétron (e^-_{BC}) é capturado pelo oxigênio, gerando o ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), como indicado nas equações. (BESSA *et. al.*, 2001; SCHRANK *et. al.*, 2004; COLPINI, 2005). Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot OH$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequenteemente oxidar o contaminante orgânico. Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Na pesquisa bibliográfica realizada por SCHRANK (2003), o processo de fotocatalise é uma seqüência complexa de reações que podem ser expressas por:

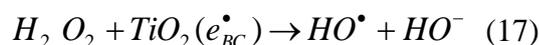
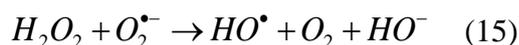
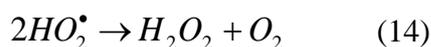
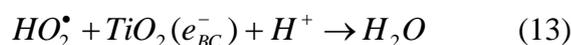




onde A é a espécie acceptora e D a doadora.

Sobre o caminho oxidativo, ainda existe uma grande discussão, o qual pode ser executado por ataque direto da vacância ou mediado por radicais $\bullet OH$, na sua forma livre adsorvida (BESSA *et. al.*, 2001).

Para SAUER (2006), o caminho oxidativo conduz, em muitos casos, a completa mineralização de um substrato orgânico a CO_2 e H_2O . Normalmente, A é O_2 dissolvido, o qual é transformado no ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e pode conduzir a formação adicional de $\bullet OH$ como mostram as equações:



Os estudos realizados por NOGUEIRA e JARDIM (1998), comprovaram que os radicais hidroxil gerados durante a irradiação de TiO_2 , são capazes de reagir com moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida, tornando alguns microorganismos inativos e a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente.

Nos estudos realizados por SCHRANK (2003), as principais vantagens da fotocatalise são:

- Estabilidade química do TiO_2 em meio aquoso e numa ampla faixa de pH ($0 \leq \text{pH} \leq 14$);
- Baixo custo do dióxido de titânio (~10FF/kg ou 1,54 EURO/kg);
- Produtos químicos utilizados com baixo custo;
- Não requer aditivos (somente oxigênio do ar);
- Sistema aplicável a baixas concentrações;
- Grande capacidade de deposição para recuperação de metais nobres;
- Ausência de inibição ou baixa inibição pelos íons geralmente presentes na água;
- Total mineralização para muitos poluentes orgânicos;
- Possível combinação com outros métodos de descontaminação (em particular o biológico).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por este motivo, o formato das nanoestruturas do catalisador tem fundamental importância na eficiência deste processo. Estas estruturas devem ser planejadas de forma a maximizar o contato do catalisador com as moléculas de água do ar e minimizar a recombinação do par elétron/lacuna (LISBOA *et. al.*, 2008).

Aspectos principais necessitam de desenvolvimento quando se visa à aplicação da fotocatalise heterogênea na descontaminação de efluentes aquosos e gasosos, tais como: novos catalisadores que apresentem maior fotoatividade, bem como catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar são necessários para a obtenção de maiores rendimentos e ainda reatores fotocatalíticos (KUNZ *et. al.*, 2002).

a) Parâmetros Interferentes e Eficiência do Processo

De acordo com HASSEMER (2006), os parâmetros são pH, concentração do catalisador, concentração do poluente, intensidade da radiação, interferentes (sais), radiação de aceptores, doadores de elétrons, tipo de reator, etc.

a) O pH do meio é interferente no processo, pois as propriedades da interface sólido-líquido dependem da sua variação, afetando a reversibilidade e eficiência dos processos de adsorção, dessorção, e a separação entre os pares elétrons-lacunas na superfície das partículas. A possibilidade da recombinação entre os pares elétrons-lacunas representa um inconveniente na medida em que reduz os centros ativos, e por conseqüência, o rendimento quântico do processo.

b) A fotocatalise com TiO_2 pode apresentar vantagem sobre um tratamento biológico, dada a maior resistência perante poluentes de elevada toxicidade; têm sido obtidos resultados de oxidação destes produtos a níveis convenientes, mesmo quando se trata de micropoluentes.

A fotocatalise ainda apresenta muitas vantagens comparadas com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados no processo e pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta (ZIOLLI e JARDIM, 1998; SALES *et. al.*, 2003; BRITO e RANGEL, 2008).

b) *Desvantagens e Limitações*

No entanto, as desvantagens estão associadas a necessidades de estudos científicos para aprimorar o processo com relação à (SAUER *et. al.*, 2002):

- Utilização de energia elétrica pela irradiação UV, ao invés de energia solar;
- Ao projeto de reatores fotocatalíticos, que ainda possuem custos elevados;
- Possíveis intermediários tóxicos formados através do tratamento.

Segundo KUNZ *et. al.*, (2002), embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado

bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Dentre as mais importantes limitações contam-se:

- Necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta um “band gap” correspondente à região ultravioleta;
- Dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e;
- Dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores.

Ainda segundo HASSEMER (2006) a fotocatalise heterogênea apresenta as seguintes desvantagens e limitações:

a) O elevado custo inerente a este processo tem dificultado a sua implementação na indústria. As limitações da aplicação de suspensões de TiO_2 residem na dificuldade da sua recuperação ou remoção após o tratamento, e da sua eficácia advir do contato físico efetivo com a substância a ser degradada.

b) A presença de espécies co-dissolvidas iônicas e não iônicas, podem inibir ou reduzir a velocidade da reação fotocatalítica do poluente orgânico, através da co-adsorção daqueles interferentes.

c) O problema da separação do catalisador é excluído em reatores de suporte fixo, no entanto, há evidências para melhores resultados quando a fotodegradação é conduzida em suspensões aquosas.

BRITO e RANGEL (2008) ainda salientam que a dificuldade da penetração da radiação em um meio aquoso que contém uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, ao final do processo, constituem as principais desvantagens destes métodos.

3.10 – Catalisadores e oxidação catalítica

O catalisador natural compreende uma variedade larga dos compostos, incluindo substâncias com uma superfície de muitos óxidos de metal, tais como as partículas de dióxido de titânio (ZIOILLI e JARDIM, 2002).

Os métodos de oxidação catalítica apresentam uma grande vantagem sobre os métodos de oxidação convencionais, que é a possibilidade de tratar isoladamente um único poluente, ou um grupo de poluentes. Através da escolha adequada do catalisador, é possível não somente controlar o grau da conversão dos poluentes, mas também selecionar diferentes rotas de reação, de forma a evitar a formação de poluentes secundários (BRITO e RANGEL, 2008).

Os catalisadores heterogêneos usados na oxidação catalítica em meio aquoso podem ser classificados em três categorias: óxidos de metais de transição, metais nobres suportados e, sais de metais e seus complexos. As aplicações baseadas em metais nobres (platina, rutênio, paládio, ródio, irídio e prata) e óxidos metálicos (manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, níquel, ferro, bismuto e titânio), usando diversos suportes (alumina, dióxido de cério, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e zeólitas), são bastante amplas e encontram-se descritas de forma detalhada na literatura (ZIOILLI e JARDIM, 2002; BRITO e RANGEL, 2008).

As recentes investigações científicas têm buscado o desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta atividade na oxidação de compostos orgânicos e elevada seletividade, na geração de dióxido de carbono e água, tornando o processo reacional limpo. Esses catalisadores devem apresentar, como principais propriedades, uma elevada capacidade de conversão total, estabilidade física e química em meio ácido e resistência a venenos presentes nas correntes a serem tratadas. Algumas dificuldades devem ser superadas, com relação à estabilidade de catalisadores heterogêneos de oxidação em condições hidrotérmicas, dentre elas: a lixiviação e a sinterização do material ativo; a perda de área superficial específica do suporte; o envenenamento dos sítios ativos por eventual evolução de monóxido de carbono e, o depósito de material orgânico e inorgânico na superfície do catalisador (BRITO e RANGEL, 2008).

A dissolução do material ativo pode ser controlada pela escolha apropriada da fase metálica do oxidante e pelo controle do pH, durante a reação. Vários catalisadores, baseados em óxidos metálicos ou metais preciosos suportados, foram sintetizados e testados nas últimas décadas. As misturas de óxidos metálicos de cobre, zinco, cobalto, manganês e bismuto apresentaram atividade catalítica, mas apresentaram o inconveniente de serem lixiviados (BRITO e RANGEL, 2008).

3.10.1.1 - Dióxido de Titânio – TiO₂

O Titânio foi descoberto na Inglaterra por William Justin Gregor em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita. O Dióxido de Titânio (TiO₂) é o catalisador mais utilizado na fotocatalise por não ser tóxico, possuir baixo custo, ser insolúvel em água, possuir foto-estabilidade, ter estabilidade química em uma ampla faixa de pH (LISBOA *et. al.*, 2008), ter a possibilidade de ativação pela luz solar (reduzindo custos), e remover em larga escala de poluentes (SHON *et. al.*, 2005). O TiO₂ é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C. Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; DEGUSSA).

Apresenta três espécies de estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brookite, sendo que apenas as estruturas anatase e rutilo são produzidos comercialmente (Figura 7).

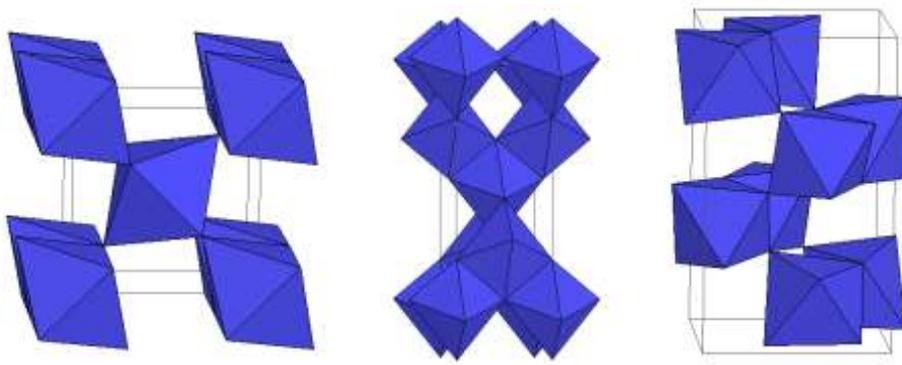


Figura 7: Três formas estruturais do TiO_2 Rutilo, Anatase e Brookite, respectivamente.

FONTE: www.degussa.com

Para COLPINI (2005) a titânia amorfa não apresenta atividade fotocatalítica devido às recombinações que ocorrem entre o par de elétrons-lacuna nessa estrutura. No caso da titânia cristalina, somente a forma anatase é aceita ter uma atividade fotocatalítica significativa, enquanto que a forma rutilo é considerada inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos. A razão para isso ainda não é totalmente esclarecida, entretanto, a baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores. Devido às dificuldades relacionadas com a estabilidade do fotocatalisador sob radiação na água e a energia necessária para excitação do catalisador, o TiO_2 na forma anatase apresenta-se como o material mais eficiente (SCHRANK, 2003).

A forma anatase é a mais reativa, no entanto requer alta energia para ativá-la, o que é conseguido pela irradiação de luz UV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Há muitas variáveis que influenciam na atividade fotocatalítica da titânia, como o tamanho da partícula, morfologia, área superficial, estrutura do cristal e a intensidade da luz incidente (COLPINI, 2005).

O TiO_2 Degussa P-25 comercial apresenta em sua composição aproximadamente 75% anatase e 25% rutilo, com uma área superficial específica BET de cerca de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. É a sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que promove melhor a separação das cargas inibindo a recombinação (LISBOA *et. al.*, 2008).

Na figura 8 pode-se verificar as formas naturais das formas Anatase e Brookite, respectivamente.



Figura 8: Formas naturais de TiO_2 anatase e brookite.

FONTE: <http://domingos.home.sapo.pt/minerais>

Para LISBOA *et. al.*, (2008) a fotoatividade do catalisador depende diretamente da sua área superficial e da sua microestrutura cristalina, que deve otimizar a separação de cargas, inibindo a recombinação. Segundo NOGUEIRA e JARDIM (1998), apesar do TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo.

3.10.2 - Quitosana

Em 1811, a quitina foi descoberta em cogumelos pelo professor francês Henri Braconnot, sendo denominada primeiramente como fungina. Odier, em 1823 isolou um resíduo solúvel de insetos, chamando-o de Quitina, sendo este nome derivado da palavra grega “Chiton”, que significa carapaça ou caixa protetora. A quitina contém nitrogênio em sua estrutura, o que foi descoberto em 1843 por Payen. Rouget descobriu em 1859, a quitosana através da ebulição de uma solução de KOH com quitina, sendo que a quitina é precursora da quitosana, e sua maior aplicação é na produção da mesma (SHAHIDI *et. al.*, 1999; MELO, 2007). Com o recente interesse pela quitosana como um importante recurso natural, muitos

estudos sobre corpos porosos e densos formados com esse material têm sido realizado (BEPPU *et. al.*, 1999).

Há cerca de três décadas a quitosana está sendo usada em processos de purificação de água, principalmente devido à propriedade quelante (remoção de íons metálicos), bem como o tratamento de água para a remoção de óleos (SHAHIDI *et. al.*, 1999).

A quitosana é um polissacarídeo natural, obtido a partir da hidrólise da quitina em meio alcalino (KLUG *et. al.*, 1998; KIMURA *et. al.*, 2000), age como floculante em tratamento de efluentes líquidos e como resina quelante na remoção de metais pesados (KIMURA *et. al.*, 2000), com a ausência de toxicidade e de fácil degradação hidrolítica e enzimática, gerando produtos atóxicos (CRUZ, 2004). A modificação da superfície de polímeros via ligação química com grupos orgânicos funcionais, tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores, e em diferentes campos de trabalho (KLUG *et. al.*, 1998).

CRUZ (2004) estudou que a quitina é um biopolímero de ocorrência em cascas de crustáceos como caranguejos e lagostas. Uma maneira simples de distinguir quitina e quitosana é através da solubilidade, pois quitosana é solúvel em solução de ácido diluído, mas a quitina é insolúvel. Eles fazem parte da família dos polissacarídeos, conhecidos pela sua alta viscosidade e capacidade de gelificação.

MELO (2007) afirma em seu trabalho que da reação de desacetilação parcial da quitina obtém-se a quitosana, um polieletrólito catiônico (em meio ácido), que estruturalmente é um polissacarídeo linear com um número variável e randomicamente localizado de grupos N-acetil-glucosamina. Dependendo da fonte e procedimentos de preparação, seu peso molecular médio pode variar entre 50 e 100 Da e as preparações comerciais tem graus de desacetilação variando entre 50-90%.

Uma definição mais moderna de quitina e quitosana é que ambas têm a mesma estrutura química, uma série de copolímeros lineares, contém unidades acetiladas (2-acetoamido-2-deoxi-D-glicopiranosose) e desacetiladas (2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose) unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), com predominância das unidades desacetiladas (ver Figura 9) (SHAHIDI *et. al.*, 1999; CRUZ, 2004; MELO, 2007).

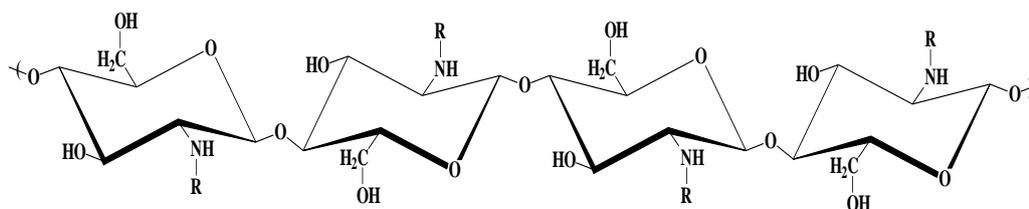


Figura 9: Estrutura primária de quitosana, na qual R corresponde ao grupo acetil ou átomo de hidrogênio.

FONTE: CRUZ, 2004.

No entanto, a quitosana, embora insolúvel em meios aquosos neutros e básicos, é um polieletrólito de carga positiva quando dissolvido em meio aquoso moderadamente ácido dissolve-se em ácidos orgânicos (acético, fórmico e láctico) ou inorgânicos (HCl), resultando em soluções somente viscosas (SHAHIDI *et. al.*, 1999; CRUZ, 2004; MELO, 2007). Amostras comerciais geralmente são solúveis somente em soluções aquosas de pH menores que 6,0 (KLUG *et. al.*, 1998; MELO, 2007).

A quitosana tem diversas aplicações, uma delas é como adsorvente para recuperação e separação de vários metais e compostos orgânicos de águas residuais. A quitosana se mostra um adsorvente atrativo economicamente por ser derivado da quitina que é por sua vez o segundo biopolímero mais abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose. A quitosana é conhecida como suporte ideal devido a muitas características, tais como: hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, e propriedade antibacteriana (SHAHIDI *et. al.*, 1999; MELO, 2007).

As suas propriedades em solução devem ser provavelmente governadas pelo grau de N-acetilação; pela distribuição dos grupos acetil; pelo pH e pela força iônica. Por exemplo, a quitosana se dissolve em pH ácido, onde os grupos NH_2 da cadeia polimérica são protonados, tornando-se um polieletrólito. A mútua repulsão entre as cadeias determina a dissolução do polímero. A seguinte reação de equilíbrio descreve o estado de ionização segundo a equação química (CRUZ, 2004):



Ácido acético é comumente usado para solubilizar quitosana na concentração de 0,1 M ou 1%, podendo também a mesma ser solubilizada na presença de um ácido forte, como o HCl (CRUZ, 2004). Quitina e quitosana têm sido empregadas como adsorvente de uma variedade de substrato (KLUG *et. al.*, 1998).

A preparação e utilização das estruturas de quitosana, sejam elas porosas ou densas, exploram a natureza policatiônica da quitosana. Todas essas estruturas são normalmente sintetizadas por secagem ou coagulação de soluções aquosas de quitosana levemente acidificadas (a quitosana é composta de grupos amino protonáveis e torna-se solúvel em meios polares a pH's baixos). Posteriormente, podem ser realizadas modificações ou derivatizações específicas dos grupos funcionais, de acordo com a utilização final (BEPPU *et. al.*, 1999).

3.11 – Radiação Ultravioleta – UV

De acordo com HASSEMER (2006), a luz pode ser caracterizada como uma parte do espectro de ondas eletromagnéticas que cobre uma grande faixa de comprimentos de ondas, desde ondas de rádio ($\lambda \geq 1$ m) até raios X ($\lambda \leq 10^{-9}$ m). A radiação óptica, ou luz visível, apresenta conjuntamente as propriedades quânticas de raios e de onda eletromagnética, e encontra-se entre a luz ultravioleta e a infravermelho, como ilustra a Figura 10.

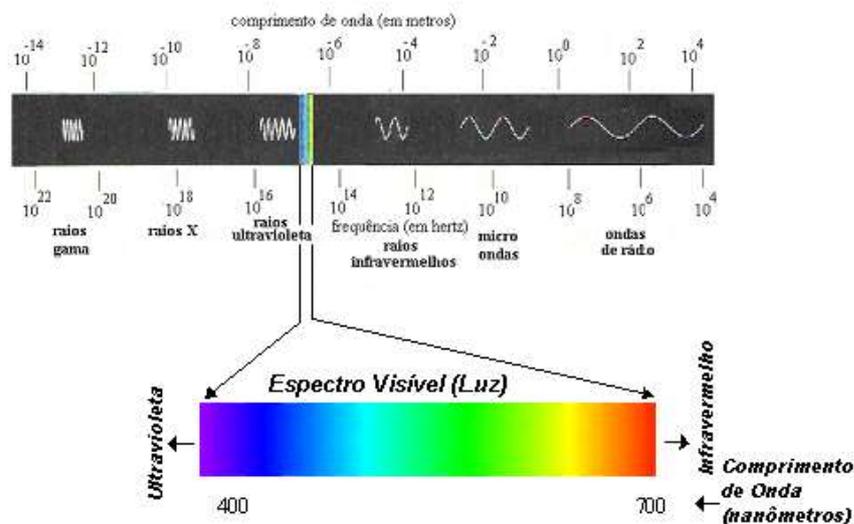


Figura 10: Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético.

FONTE: OLIVEIRA *et. al.*, 2003.

Para comprimentos de onda curtos, como a luz ultravioleta, a radiação eletromagnética tende a um comportamento corpuscular (fótons) governado pela física quântica (OLIVEIRA *et. al.*, 2003). A quantidade de energia que os fótons concentram é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz, de acordo com a equação 19:

$$E\lambda = (h.C/\lambda).A \quad (19)$$

Em que:

$E\lambda$ = energia associada a um determinado comprimento de onda (kcal/einstein)

h = constante de Planck ($1,583 \times 10^{-37}$ kcal.s)

C = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (3×10^{17} cm/s)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm)

A = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ fótons/einstein)

A unidade "einstein" corresponde à quantidade de energia concentrada em cada mol de fótons envolvido em determinada reação fotoquímica. O efeito de um fóton sobre determinada molécula depende, evidentemente, da quantidade de energia que ele concentra (HASSEMER, 2006).

Pela equação (19), em que h , λ e A são constantes, a energia concentrada em um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida. Por isso, a radiação infravermelha, com comprimento de onda superior a 1200 nm e baixa energia associada, praticamente é incapaz de causar alguma modificação química nos compostos. Seu principal efeito é o aumento de temperatura por intermédio da conversão associada à radiação em calor. Por outro lado, se a absorção de um fóton por uma molécula promove fotólise, a energia dos fótons é suficiente para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem a molécula fragmentada. O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando ruptura das ligações químicas, fragmentando-as. As modificações fotoquímicas ocorrem comumente associadas às radiações com comprimento de onda entre 1200 e 200 nm (HASSEMER, 2006).

Em relação aos efeitos biológicos, a luz ultravioleta é dividida em três faixas:

- UV-A (315 a 400 nm): é a menos perigosa, devido à baixa energia. É a faixa utilizada para causar fluorescência em materiais sendo muito utilizado em fototerapia e câmaras de bronzeamento. A chamada “luz negra” encontra-se nesta faixa.
- UV-B (280 a 315 nm): é a mais destrutiva forma da luz UV, porque tem energia o suficiente para gerar danos em tecidos biológicos e em quantidade mínima para não ser completamente absorvido na atmosfera. A UV-B é conhecida como causadora do câncer de pele.
- UV-C (100 a 280 nm): é a faixa aplicada como germicida. Os fótons de luz nesta faixa têm tanta energia, que a mesma é completamente absorvida no ar em poucas centenas de metros. Ao colidir com o oxigênio a troca energética causa a formação de ozônio.

3.11.1 - Lâmpadas UV

Para HASSEMER (2006), a fonte primária de radiação ultravioleta é o sol, mas também pode ser emitida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, solda elétrica, maçarico de plasma, telas de computadores, equipamentos a laser, entre outras.

As lâmpadas de baixa pressão emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, podendo ser consideradas monocromáticas. A energia emitida neste comprimento de onda representa de 30 a 50% da potência nominal da lâmpada, sendo o restante dissipado na forma de calor. Há no mercado lâmpadas com potências variando de 4 a 60 W. A mistura de vapor mercúrio-argônio encontra-se a uma pressão de 0,007 mmHg em seu interior e sua temperatura ótima de trabalho é de 40°C.

Basicamente, são lâmpadas de baixa pressão são muito semelhantes as descrita anteriormente, à exceção da mistura mercúrio-índio que substitui o mercúrio-argônio do caso anterior. Sua capacidade de emitir radiação UV a 254 nm é de 2 a 4 vezes superior à das lâmpadas convencionais de baixa pressão. A pressão no interior das lâmpadas dessa natureza pode ser de 0,001 a 0,01 mmHg. Esse tipo de lâmpada é mais eficiente e mais resistente do que as lâmpadas da baixa pressão e baixa intensidade, em função da mistura mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor.

Este tipo de lâmpada opera sob pressões entre 100 e 10000 mmHg, próximas da pressão atmosférica, dentro de uma faixa de temperatura ideal de 600 a 800 °C. Sob tais condições, praticamente todo o mercúrio existente em seu interior é vaporizado. As lâmpadas de média pressão e alta intensidade são policromáticas, emitindo radiações com comprimento de ondas de 180 a 1370 nm. A potência nominal varia de 0,7 a 5 kW. Estas lâmpadas geram quantidade de UV de 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material e os métodos utilizados, bem como a descrição dos procedimentos laboratoriais realizados durante a fase experimental deste trabalho. Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos nos Laboratórios de Minimização e Tratamento de Efluentes (LMTE) e de Catálise (LCAT) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). Algumas análises foram realizadas no Instituto de Química (UFBA). Foram realizados experimentos para a verificação do melhor pH, da melhor concentração do composto orgânico e da concentração dos catalisadores para a remoção dos BTXs.

4.1 - Preparação dos catalisadores – TiO_2 e TiO_2 /quitosana

Nesta dissertação foram preparados catalisadores comerciais (TiO_2 P-25 e quitosana) e catalisadores preparados em laboratório (TiO_2 e TiO_2 /quitosana), com o objetivo de comparar a eficiência fotocatalítica na decomposição de BTXs com e sem a presença do etanol.

4.1.1 - TiO_2

Foi preparado catalisador TiO_2 em um becker com capacidade de 2000 mL, adicionou-se 300 mL de H_2O deionizada e HCl para redução do pH até +/- 1,0, mantendo agitação constante. Para obtenção de 5g de TiO_2 foram adicionados 54mL de TiCl_3 à 15% v/v. Mantendo-se agitação constante adicionou-se 7 gotas por minutos de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 M, com intuito de elevar o pH do meio favorecendo assim a formação de precipitado, que iniciou-se entre pH 4 e 5. O pH final de precipitação foi 8, permanecendo nesta faixa durante 10 min.

Finalizada a precipitação, a amostra foi posta em descanso durante 24h, para que ocorresse a maturação e estabilização do precipitado formado. Utilizando uma bomba a vácuo (FISATOM-300W) e um volume de 3L de água deionizada, a amostra foi filtrada e lavada, em seguida levada à estufa (NOVA ÉTICA-400/3ND) a uma temperatura de 110°C durante 48h. Logo se iniciou o procedimento para calcinação do catalisador, utilizando-se um reator de quartzo (figura 11) e um calcinador (THERMA- 1200 °C) onde foi construída uma rampa de temperatura como vista na tabela 9.

Tabela 9: Programação Térmica para Calcinação dos Catalisadores TiO₂ e TiO₂/quitosana em atmosfera ambiente.

25°C	1h	200°C
200°C	1/2h	450°C
450°C	1/2h	500°C
500°C	8h	500°C

4.1.2 - TiO₂/quitosana de média viscosidade

A preparação do TiO₂/quitosana foi realizada de forma semelhante ao TiO₂, porém algumas modificações foram necessárias. Como a quitosana (ALDRICH) é solúvel em meio ácido, ela foi diluída em ácido acético 0,1 M com agitação constante por 24 horas até que formasse uma mistura homogênea. Com a solução já pronta, preparou-se o TiO₂/quitosana por meio de precipitação. De acordo com a metodologia descrita no item anterior, a solução de quitosana foi adicionada a água deionizada e a partir dessa etapa procedeu-se todo o processo para preparo de catalisadores. Como a quitosana é sensível a elevadas temperaturas, a calcinação foi mantida a uma temperatura de 200°C por um tempo de 2 horas.

4.2 – Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores utilizaremos a técnica da difração de raios X – DRX, isto porque como a largura da linha de difração de raio X está relacionada com a espessura da partícula na direção perpendicular ao plano difratante, a determinação da largura dos picos de difração pode ser empregada para avaliar a ordem de grandeza da dimensão dos cristalitos.

4.2.1 – Difração de Raio X – DRX

A técnica de difração de raios-X tem proporcionado grande avanço no conhecimento da estrutura cristalina dos sólidos, possibilitando determinar o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação. A técnica se baseia no fenômeno de geração de interferências construtivas entre ondas quando é inserido um objeto em seu caminho (COLLINS *et. al.*, 1997).

Na aplicação da técnica de difração de pó, aplicou-se um feixe de radiação monocromática na frequência de raios-X direcionada para a amostra pulverizada, sendo a intensidade de difração obtida através do movimento do detector na faixa de varredura desejada. O padrão de difração é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados (COLLINS *et. al.*, 1997).

Foi aplicado a técnica de difração de pó (Debye-Scherrer) nos precursores do catalisador. Foi utilizado um equipamento de SHIMATZU DRX6000, equipado com goniômetro vertical. Usou-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm), com um filtro de níquel. Para cada uma das amostras foi efetuado varredura entre os ângulos de Bragg (2θ) 5° e 80° com uma velocidade angular de $4^\circ/\text{min}$. A identificação das fases presentes foi realizada comparando a posição dos picos de difração e sua intensidade com as correspondentes fichas da American Standard for Testing Materials para compostos cristalinos puros. A identificação das fases presentes foi realizada comparando a posição dos picos de difração e sua intensidade

com as correspondentes fichas da American Standard for Testing Materials para compostos cristalinos puros.

4.3 – Área BET (Brunauer, Emmet e Teller)

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é um dos modos mais antigos de caracterização e consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (neste projeto é utilizado o N₂ no sistema a ser estudado). Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores. Através desse método, foi analisado, além dos três sistemas catalíticos principais, o suporte TiO₂ para obter a área disponível para impregnação dos metais (COLLINS *et. al.*, 1997).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad (20)$$

Desse modo, varia-se a pressão P e obtêm-se valores de V. Assim, é possível construir um gráfico de P/V(P₀ - P) em função de P ou de P/P₀ e, desse modo, obter uma reta do tipo y = ax + b, sendo possível, tendo o valor de C, determinar V_m e, através da equação dos gases ideais, obterem o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m). Tendo esse valor, obtém-se a área superficial do sólido através da equação:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (21)$$

onde s_m é a área ocupada por uma molécula na monocamada.

4.4 – Fotocatálise

4.4.1 - Reagentes

Benzeno (Fluka), Tolueno (J.T.Baker) e Xileno (J.T.Baker) foram utilizados como padrões para a determinação da curva de calibração do cromatógrafo e em soluções aquosas variando entre 1,0 a 10,0 mg L⁻¹ (sem nenhum processo prévio de purificação). Ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) P.A. foram utilizados para modificação do pH. Foi utilizada uma quitosana de média viscosidade da Aldrich e o TiO₂ P-25 fornecido pela Degussa.

4.4.2 – Reator fotocatalítico – aparato experimental

Para a realização deste experimento foi utilizado um reator em batelada com capacidade para 1,5 L, que possui ponto de entrada e saída de água para resfriamento, onde a temperatura foi mantida a 28^o C.

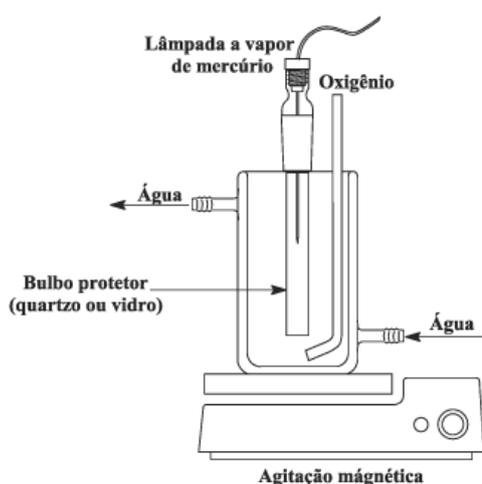


Figura 11: Reator Fotoquímico.

FONTE: SCHRANK, 2003.



Figura 12: Reator fotocatalítico experimental.

As figuras 11 e 12 mostram o processo do fotocátalise em um reator fotocatalítico, a radiação foi proporcionada por lâmpada de vapor de mercúrio (125 Watts) como fonte UV, inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo, para ativar o catalisador.

O experimento foi baseado na degradação fotocatalítica do Benzeno, Tolueno e Xileno sobre os catalisadores em meio aquoso e processado a temperatura ambiente por meio de refrigeração.

4.4.3 - Metodologia

4.4.3.1 - Cromatografia Gasosa (CG-MS)

Dentre os métodos modernos de análise química, a cromatografia gasosa ocupa um lugar de merecido destaque no que se refere à separação, identificação e quantificação de espécies químicas (LANÇAS e GOBATO, 2001). A cromatografia gasosa é um dos métodos cromatográficos usados mais extensamente para separar e quantificar os hidrocarbonetos totais e individuais (ZIOLLI e JARDIM, 2002).

Quando a concentração das amostras de interesse é muito baixa, inferior ao limite de detecção do detector, o enriquecimento da amostra torna-se necessário. Várias técnicas de enriquecimento baseadas em princípios físico-químicos estão disponíveis, entre elas, a extração líquido-líquido ("LLE", ELL), destilação, análise por *headspace* e extração por fase sólida ("SPE", EFS) (LANÇAS e GOBATO, 2001).

Para a realização deste foi utilizado um cromatógrafo Varian (modelo 3900), equipado com um detector de espectrômetro de massa 2100 D e coluna CP 7860 (5% fenil e 95% metil-silicone), a temperatura da corrida inicia-se com 35⁰C durante os primeiros 5 minutos e após esse tempo eleva-se até 120⁰C a cada 7⁰C por minuto. O tempo total de corrida é de 17 minutos e 14 segundos.

4.4.3.2 - Cromatografia Gasosa (CG-FID)

Outra metodologia cromatográfica é muito utilizada em experimentos realizado com compostos orgânicos voláteis Cromatografia Gasosa CG-FID, que se baseia em um detector de ionização de chama, onde o princípio de funcionamento deste detector fundamenta-se na geração de um sinal elétrico a partir da combustão da amostra na chama. O detector de ionização é um dos detectores mais usados devido ao fato de responder a praticamente todos os compostos orgânicos, e não responder a impurezas como H₂O ou O₂. A CG-FID pode ser aplicada em vários campos, como nas indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias, farmacêuticas, no controle de poluição, em várias clínicas, e outros (COLLINS *et. al.*, 1997). Para a determinação de BTEX nos experimentos de fotodegradação foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (GC-FID) da marca Perkin-Elmer e modelo Autosystem XL com injetor split/splitless, ajustado no modo splitless, coluna HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m) e hélio como gás de arraste (1,1 mL min⁻¹). As temperaturas foram: injetor 230° C, detector 250° C e forno 40° C (2 min), 7° C min⁻¹ → 110° C, 20° C min⁻¹ → 130° C (1 min).

4.5 - Preparo da amostra - BTXs

As amostras contendo Benzeno, Tolueno e Xileno foram preparadas nas concentrações de aproximadamente 5 ppm, a partir de uma solução estoque padrão de BTXs com água destilada para determinação da curva padrão na cromatografia.

4.6 - Medida de pH

O pH foi medido em um potenciômetro utilizando um eletrodo de vidro de prata/cloreto de prata. O potenciômetro da marca (Micronal B474 de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0.

4.7 - Reações Fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas foram realizadas em 2 etapas, na primeira etapa estão apresentados os resultados os resultados obtidos com o catalisador TiO₂ P-25 na decomposição dos BTXs, com o objetivo de verificar as melhores condições experimentais foram testadas as seguintes variáveis de reação: pH, concentração do catalisador, concentração do composto orgânico em ppm, com e sem a presença do etanol.

Na segunda etapa as reações fotocatalíticas foram realizadas com os catalisadores TiO₂ e TiO₂/quitosana, preparados em laboratório, nas melhores condições operacionais definidas na etapa 1 objetivando testar a influência do etanol.

O TiO₂ Degussa P-25 foi testado em diferentes concentrações (0,5; 0,75; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L) com o intuito de obter informações sobre a influência da quantidade do semicondutor sobre a degradação de BTXs pela fotocatalise. Foram utilizadas ainda concentrações de Benzeno, Tolueno e Xileno (1,0; 3,0; 5,0; 8,0 e 10 ppm) e ajuste de pHs 3, 7 e 11, onde a mistura reacional foi mantida em agitação magnética e irradiação constante.

Ao iniciar a reação, nos tempos pré-determinados, eram retiradas alíquotas, que ao final somavam-se 15 amostras para cada experimento, em seguida, eram filtradas através de uma membrana Millex-GV Hydrophillic 0,22 µm para a remoção de partículas do catalisador e a eficiência do processo foi avaliada através das análises por Cromatografia Gasosa com Detector de Massa - CG-MS e Cromatografia por ionização de chama – CG – FID.

CAPÍTULO V: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo discutiremos os resultados apresentados na caracterização dos catalisadores e reações fotocatalíticas dos BTXs, a fim de validar os objetivos que foram propostos neste trabalho.

5.1 – Caracterização dos catalisadores

Alguns pontos importantes que devem ser considerados na escolha de determinada técnica de caracterização de catalisadores, tais como a técnica deve ser aplicável às condições práticas do catalisador; deve ser acessível à utilização, levando-se em conta: fatores econômicos, localização e adaptabilidade e a facilidade de interpretação dos resultados. Além disso, deve se observar a adequação do método as características que se deseja avaliar.

Assim, o estudo do catalisador em questão deverá estar relacionado: a estrutura e suas transformações, a relação entre as mudanças de fases, a cinética e a natureza das interfaces do catalisador com as fases do sistema.

5.1.1 - DRX

Iniciaremos esta discussão com os resultados da caracterização dos catalisadores comerciais (TiO_2 P-25 e quitosana) e preparados em laboratório (TiO_2 e TiO_2 /quitosana).

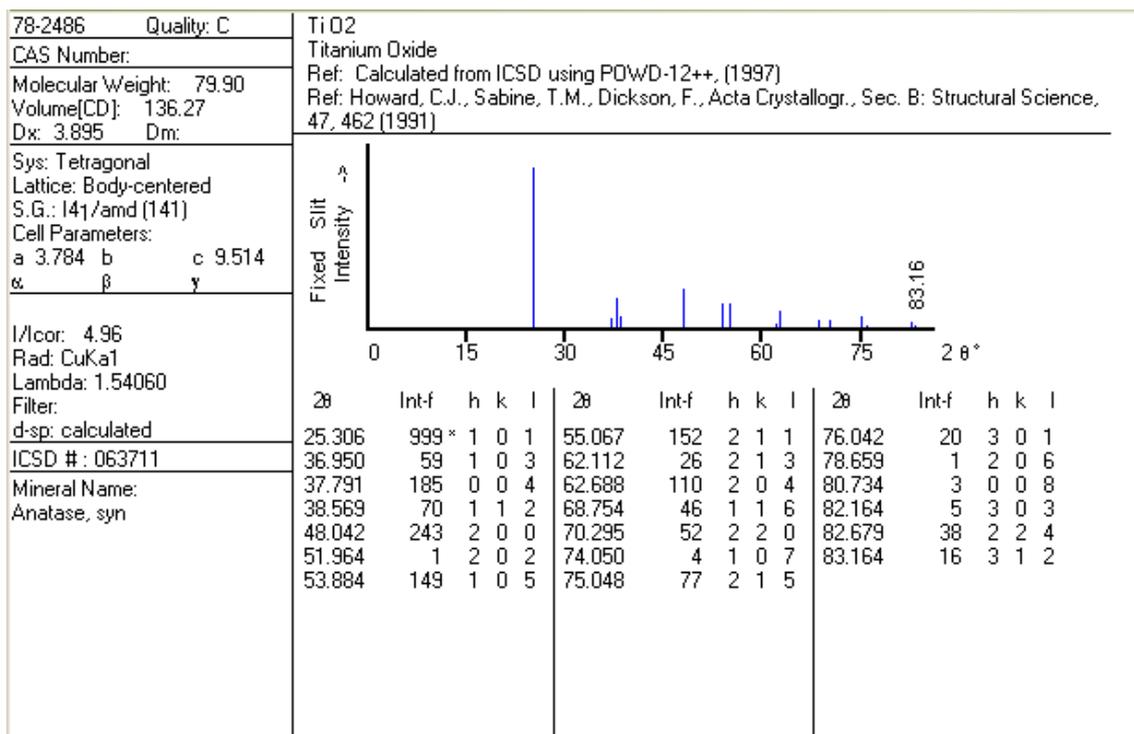


Figura 13: Ficha padrão do Raio X do TiO₂ anatase.

A figura 13 apresenta o cromatograma padrão do TiO₂ na forma anatase, e a localização dos principais picos de difração característico deste composto: no ângulo de 25° [101] Int-f 999, 48°[200] e 37°[004].

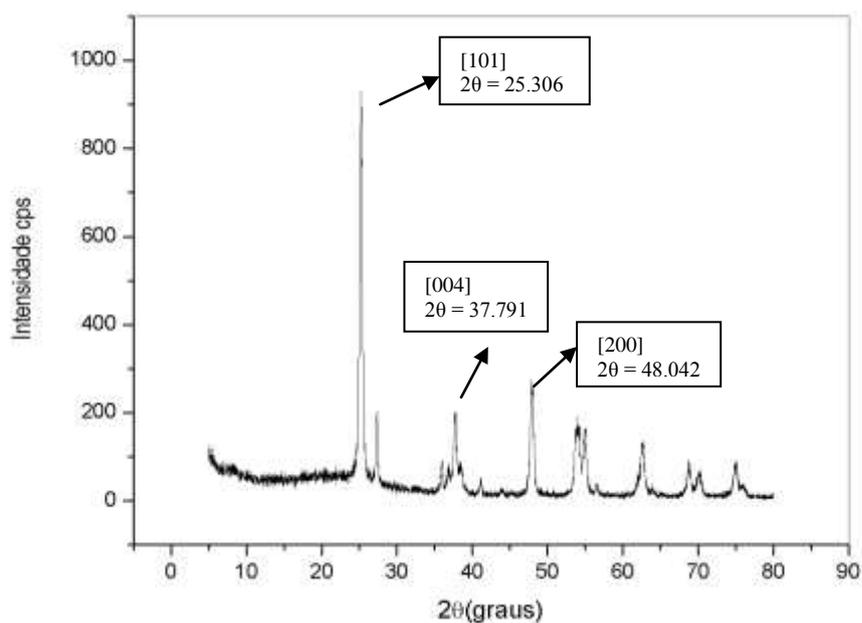


Figura 14: Difratoograma TiO₂ anatase.

A figura 14 apresenta o perfil da difração do catalisador TiO_2 P-25, observamos que os três picos de maior intensidade estão presentes em $2\theta = 25.306$, 48.042 e 37.791 , respectivamente, indicando a presença da forma anatase na amostra. De fato, a literatura descreve o TiO_2 P-25 como sendo composto por 75% de anatase e 25% de rutilo (LISBOA *et. al.*, 2008).

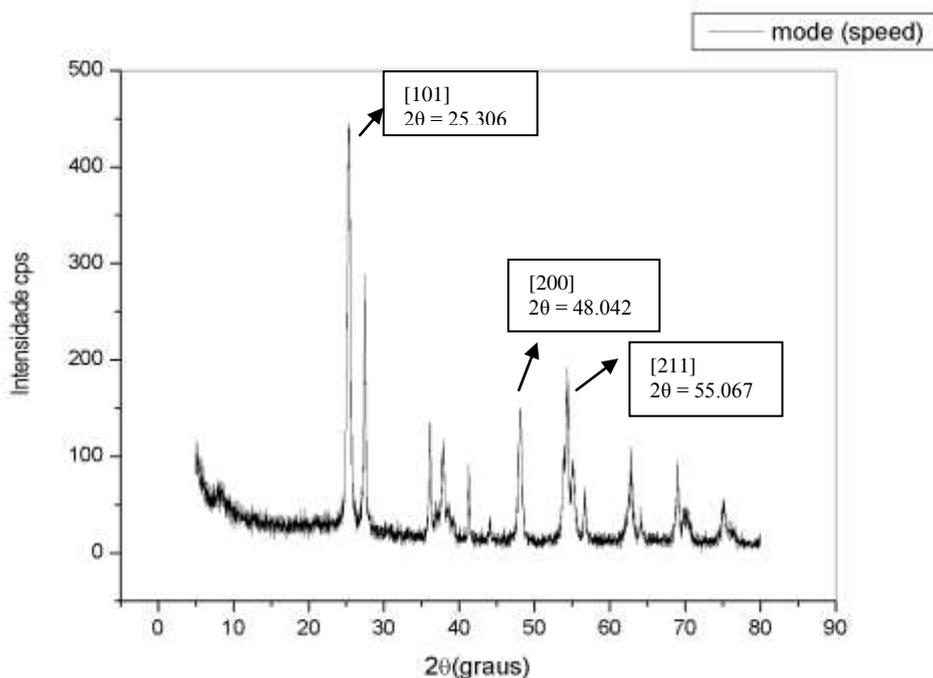


Figura 15: Difratoograma TiO_2 preparado calcinado a 500°C .

A figura 15 apresenta o padrão de difração de raio X do catalisador TiO_2 preparado em laboratório, identificamos os seguintes picos de difração correspondentes a fase anatase em $2\theta = 25^\circ$ [101], 55° [211] e 48° [200]. Nesta amostra, observa-se uma maior intensidade dos picos relativos à fase rutilo, em $2\theta \sim 26^\circ$, $\sim 35^\circ$ e $\sim 55^\circ$, em relação ao TiO_2 P-25. Isto se deve, provavelmente, à exposição da amostra a temperaturas elevadas de calcinação, 200°C , que conduziu a transição da fase anatase-rutilo.

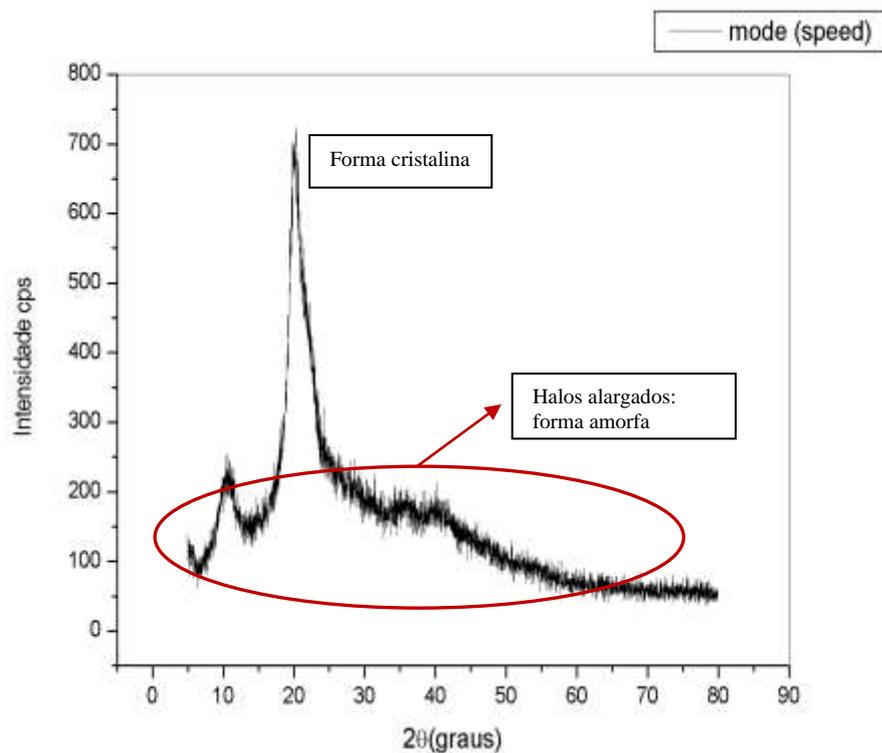


Figura 16: Difratoograma da quitosana pura sem calcinação.

Na figura 16 está representado o difratograma de raio X da quitosana de média viscosidade comercial pura e sem calcinação. Verifica-se que há a presença de halos, caracterizando assim uma amostra com região amorfa. A angulação de 10°C apresenta o primeiro pico com uma intensidade de 250 cps e entre as angulações 15°C e 30°C a intensidade do pico alcança aproximadamente 750 cps, característicos destes compostos. A presença dos halos alargados indica a formação de fases amorfas, contudo não se observou presença de formas cristalinas devido às condições da amostra comercial não calcinada (CRUZ, 2007).

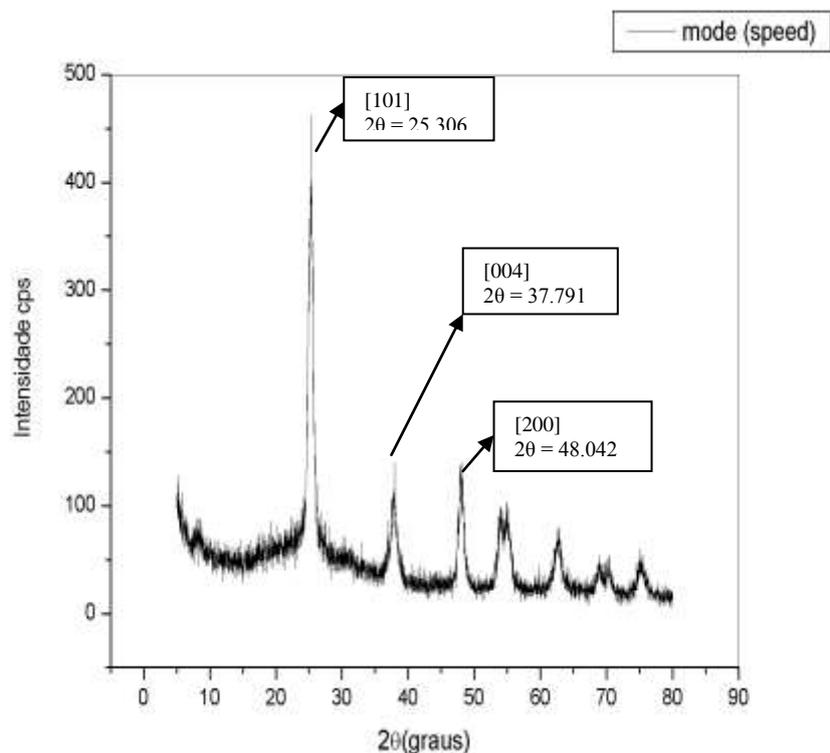


Figura 17: Difratoograma TiO_2 /quitosana calcinada a 200°C .

A figura 17 apresenta o perfil de difração do catalisador TiO_2 impregnado em quitosana. Nesta figura 17 podemos verificar a existência da titânia anatase $2\theta = 25^\circ$ com intensidade de 450 cps, não existem halos alargados devido a total transformação do material cristalino para o amorfo nesta região de maior intensidade. Já os ângulos 37° e 48° (2θ) foram representados como pontos de segunda maior intensidade com aproximadamente 150 cps.

Os difratogramas da quitosana pura de média viscosidade e da titânia suportada em quitosana calcinada foram comparados nas figuras 16 e 17. Observe que na figura 16 há a presença de halos alargados o que é característica de uma região amorfa da amostra, já na figura 17 o que ocorre é a evidência das interações por pontes de hidrogênio entre o grupo amina e o hidroxil na quitosana se romperam pela presença do TiO_2 . Ainda nesta figura 17 o pico de maior intensidade é o mesmo da figura 14, ou seja, é a confirmação da existência da titânia anatase neste catalisador.

5.1.2 – Área BET

Tabela 10: Determinação da área BET dos catalisadores comerciais e preparados em laboratório.

Identificação da amostra	Área BET (m^2g^{-1})
Catalisador TiO_2 Degussa P-25	52,0
Catalisador TiO_2 calcinado	46,0
Catalisador Quitosama média viscosidade	1,1
Catalisador TiO_2 calcinado quitosana média	95,0

De acordo com a tabela 10 o catalisador TiO_2 /quitosana calcinado apresentou praticamente o dobro da área BET do TiO_2 P-25, este dado facilita na degradação dos poluentes, pois é evidente o aumento superficial dos sítios ativos catalíticos, contudo ocorre uma maior adsorção dos contaminantes em fase degradativa, ou seja, a área superficial do sólido é ocupada por uma molécula na monocamada nos sítios ativos da quitosana.

5.2 – Reações fotocatalíticas

Os experimentos foram realizados com tolueno, benzeno e xilenos, respectivamente, para verificar as melhores condições com o catalisador comercial TiO_2 P-25, para em seguida estas melhores condições sejam aplicadas aos demais catalisadores.

5.2.1 - ETAPA 1: Catalisador TiO₂ P-25

5.2.1.1 - Tolueno

As primeiras reações foram realizadas em 2 horas, porém após alguns experimentos observou-se que 30 minutos de reação eram suficientes para a degradação dos compostos orgânicos, isto porque a partir deste tempo a degradação era quase constante e o gráfico da % decomposição permanecia sem muitas alterações.

Primeiramente, as reações foram realizadas com 1,0 g TiO₂ e 5 ppm de tolueno variando o pH do meio em 3, 7 e 11.

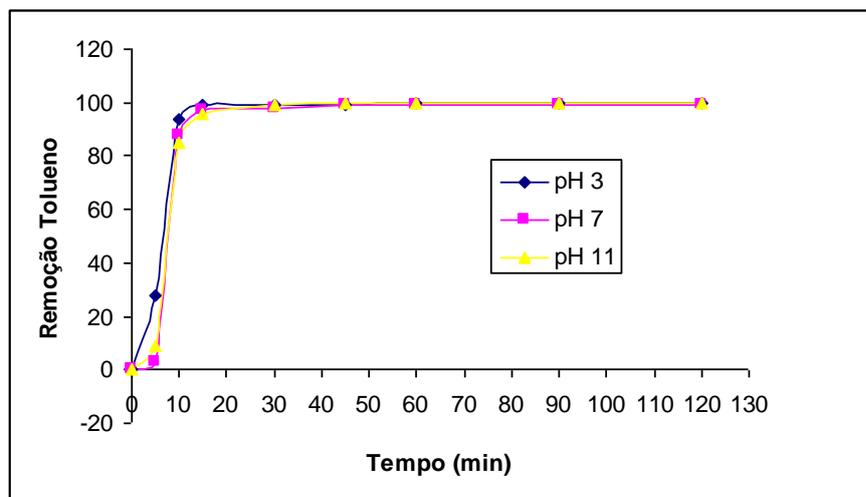


Figura 18: Remoção de Tolueno (%) em diferentes pH em 120 minutos de reação.

A figura 18 apresenta os resultados da degradação fotocatalítica do catalisador TiO₂ P-25 em diferentes pH (3,7 e 11) em função do tempo (minutos). Após 20 minutos em todos os pHs a conversão máxima é estável, fato este que foi utilizado para diminuir o tempo de reação dos demais experimentos para 30 minutos.

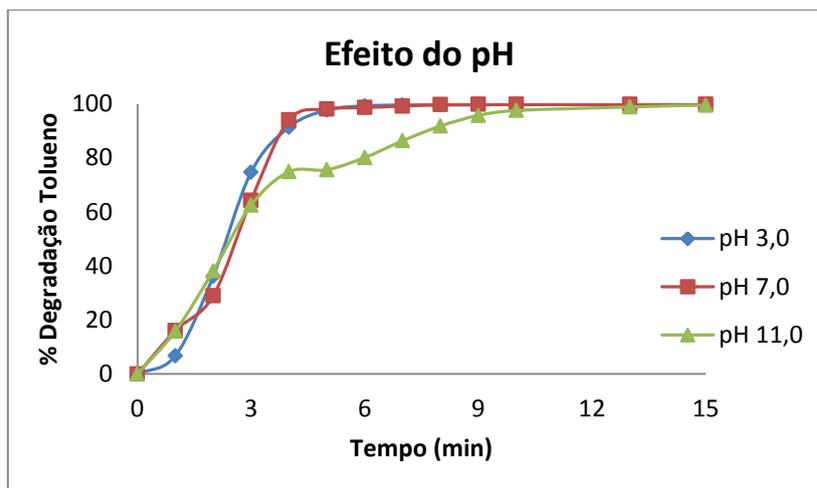


Figura 19: Efeito do pH em 30 minutos de reação, 5 ppm de tolueno e 1,0 g/L do catalisador.

A figura 19 apresenta os resultados de fotodegradação catalítica utilizando 5 ppm de tolueno e 1,0 g/L do catalisador. O experimento foi realizado em 30 minutos, mas sua representação gráfica está com 15 minutos reacional, isto devido a constante de degradação do tolueno 100% após este tempo, então para uma melhor visualização das curvas utilizaremos este intervalo de tempo para as demais figuras que apresentem tal comportamento. Na figura 19 fica evidente que o pH 3 e 7 tem quase a mesma curva de degradação e o pH 11 após 3 minutos de reação apresentou uma menor eficiência degradativa. Em virtude da melhor representabilidade da curva degradativa e de acordo com a literatura, utilizaremos o pH 3 para os demais experimentos com o tolueno.

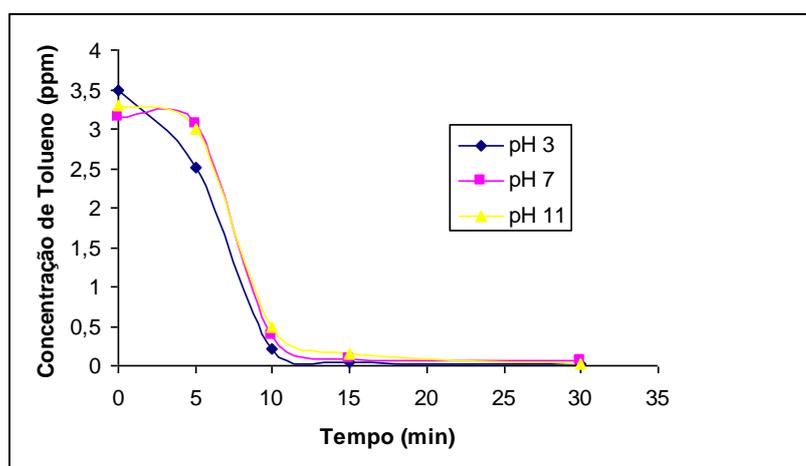


Figura 20: Redução da concentração de Tolueno em diferentes pH em 30 minutos de reação.

A figura 20 representa a degradação fotocatalítica do tolueno em diferentes pHs relacionando a concentração inicial em função do tempo. De acordo com esta figura, observou-se que a velocidade de degradação do Tolueno é em pH 3 mostrando-se ligeiramente mais promissor nos primeiros 5 minutos. Após 10 minutos de reação todos os pHs apresentaram o mesmo percentual de remoção do poluente.

O estudo do pH da solução determina a carga superficial no semiconductor (LITTER, 1999). O ponto de carga zero (PZC) do TiO_2 P-25 foi determinado por diversos autores, na faixa de 6,3 a 6,7 (MUNÕZ e DOMÈNECH, 1990; GIMÉNEZ *et. al.*, 1996; KHALIL *et. al.*, 1998; NAVIO *et. al.*, 1998; POULIOS e TSACHPINIS, 1999; WANG, *et. al.*, 1999; YUAN *et. al.*, 2001). YUAN *et. al.* (2001) verificaram que quando o pH do meio reacional é menor do que o PZC, a adsorção na superfície do TiO_2 é favorável. Nesta condição, a carga superficial é positiva, por outro lado, quando o pH foi maior do que o PZC, a adsorção foi limitada e desfavorável. Fato este que valida o pH para o tolueno.

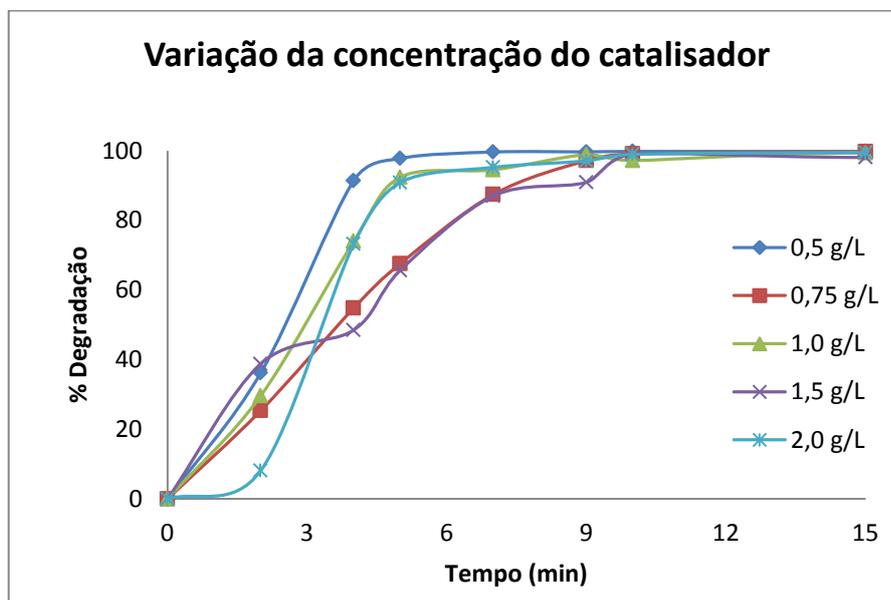


Figura 21: Representação gráfica da variação de TiO_2 apresentando a melhor concentração do catalisador 0,5 g/L.

A figura 21 apresenta a influência da concentração inicial do catalisador através da curva de degradação do tolueno. A concentração 0,5 g/L do TiO_2 representa uma degradação mais eficiente frente as demais, observe que em 2 minutos de reação esta

concentração já apresenta um distanciamento das demais, aproximando-se mais do eixo da degradação do poluente orgânico, que já aos primeiros 3 minutos de reação a degradação alcançou conversão próximo aos 100%.

A concentração de 2,0 g/L apresentou o pior resultado pois transcorrido quase 1 minuto e meio não houve degradação, isto pode ser explicado pelo excesso de catalisador no meio reacional, o que provoca o efeito de sombra impedindo a penetração da radiação UV nas demais partículas de TiO_2 . Isto também foi verificado nos estudos realizados por SCHRANK (2003), devido à alta quantidade de catalisador, ocorre o encobrimento das partículas, que mascara parte da superfície fotosensível. Assim, a massa ótima de catalisador deve ser determinada para evitar excesso de catalisador e assegurar a máxima absorção de fótons.

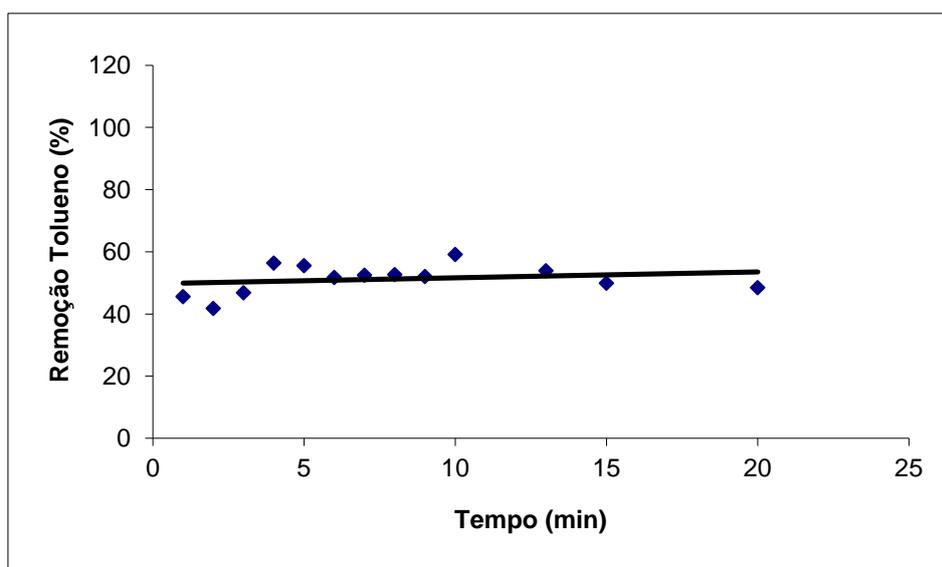


Figura 22: Concentração e remoção de Tolueno (%) sem uso da radiação UV para o teste de adsorção.

Esta figura 22 revela os resultados dos testes de adsorção de tolueno em pH reacional 3, concentração de tolueno 5,0 ppm e concentração do catalisador 0,5 g/L à temperatura em 25°C, sem o uso da radiação UV. De acordo com a figura 22 podemos verificar que houve uma remoção de 50% do tolueno no primeiro minuto de reação permanecendo estável por todo o experimento.

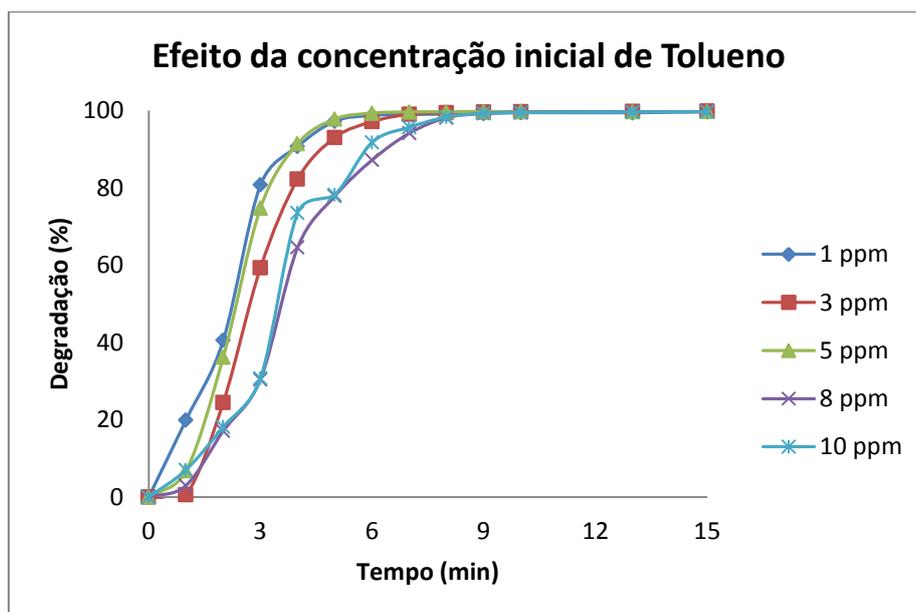


Figura 23: Degradação de tolueno com variações de concentrações em tempo máximo de reação 30 minutos.

A figura 23 apresenta os resultados da fotodegradação catalítica do tolueno em 15 minutos. O teste com 1 ppm obteve um ponto de partida de degradação mais favorável que os demais, o ponto que mais se aproximou a este foi o de 5 ppm, onde em quase 2 minutos de reação apresentaram quase a mesma curva de degradação. Utilizamos como melhor curva para a concentração inicial do poluente a de 5 ppm, visto que como a gasolina apresenta em sua composição cerca de 1% de BTEXs a simulação com 1 ppm de tolueno fugiria a realidade.

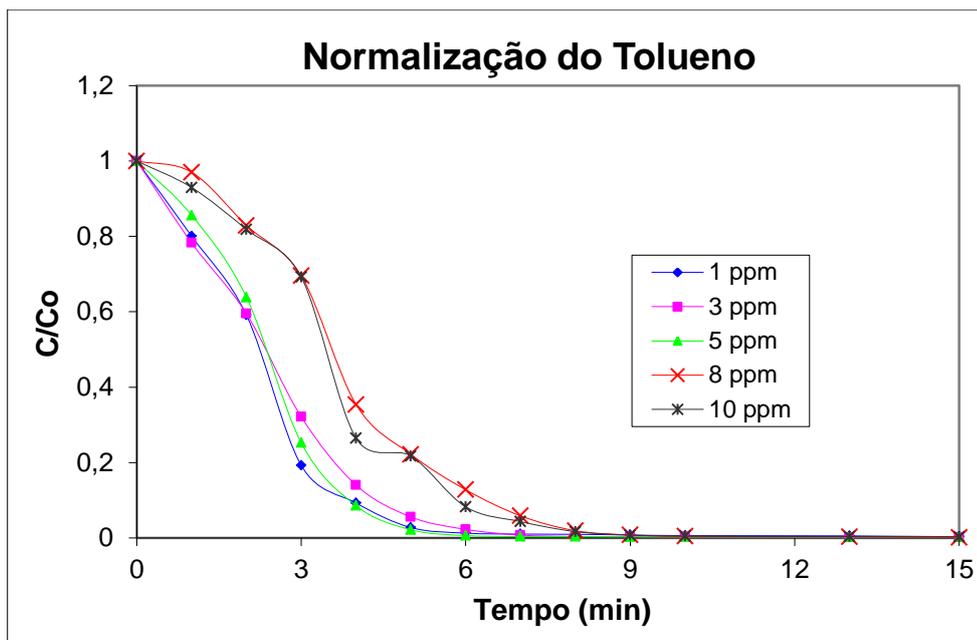


Figura 24: Cinética de desaparecimento do tolueno, com pH 3 e 0,5 g/L de TiO₂

A figura 24 mostra os resultados experimentais da normalização do poluente em 15 minutos de reação. O teste com 1 ppm, 3 ppm e 5 ppm obtiveram os resultados mais satisfatórios, porém para uma melhor aproximação com os dados reais, a curva da concentração de 5 ppm foi a mais representativa.

5.2.1.2 - Benzeno

O benzeno é um dos hidrocarbonetos aromáticos mais difíceis de degradação, visto que, a deslocalização da nuvem de elétrons estabiliza as ligações carbono-carbono, tornando o benzeno altamente resistente a ataques, por isto ele é descrito como recalcitrante.

De acordo com TIBURTIUS *et. al.* (2004), entre os BTXs, o benzeno costuma ser considerado o mais resistente frente aos processos de remediação convencionais e por isto em seus estudos ele foi utilizado como substrato modelo em todos os estudos preliminares, verificando o efeito de cada parâmetro experimental (pH, concentração de reagentes, concentração de substrato, etc.). Os resultados alcançados foram muito semelhantes aos

encontrados neste trabalho onde o quase 100% de remoção foi alcançado em apenas 15 minutos de degradação.

Os experimentos para o benzeno foram realizados em 30 minutos de reação, mas os resultados foram expressos em 15 minutos, objetivando uma melhor visualização dos dados, isto porque após este tempo os resultados não sofreram alterações significativas, o percentual de degradação foi de 100%.

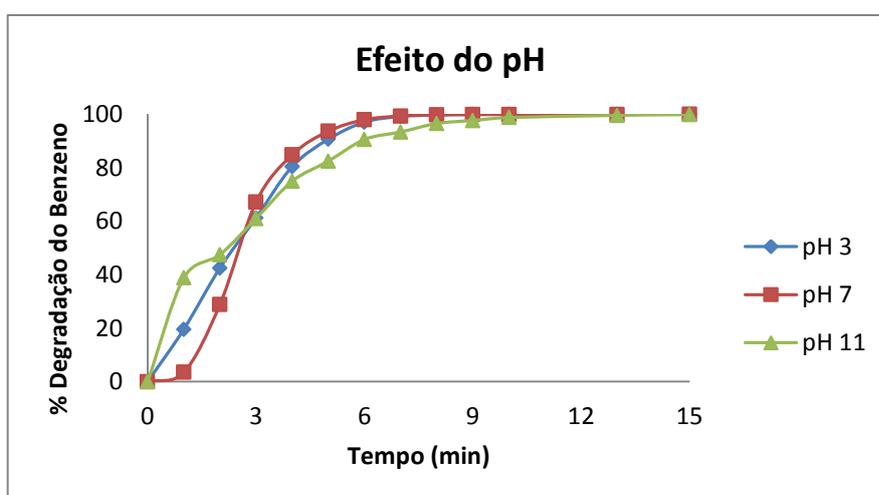


Figura 25: Remoção de benzeno em função do pH em diferentes intervalos de tempo.

A figura 25 retrata os resultados da fotodegradação catalítica do benzeno em 15 minutos de reação. Da mesma maneira como foram analisados os resultados do tolueno, começaremos pela avaliação do melhor pH do meio reacional. Nesta figura 25, o pH 11 no primeiro minuto de reação obteve uma degradação de aproximadamente 40% do poluente, enquanto que o pH 7 não mostrou percentual de degradação, porém após este tempo (1 minuto), no pH 11 houve um retardamento na velocidade de degradação do benzeno e, no pH 7, aos 3 minutos de reação, ocorreu uma degradação de 65% do poluente e aos 6 minutos aproximadamente 100% de degradação. O pH 3 mostrou-se intermediário em todos os intervalos de tempo. Com isto o melhor pH reacional é 7.

Reações fotocatalíticas de degradação do benzeno foram realizadas também com mudança na concentração de TiO_2 , com as seguintes variações: 0,5; 0,75; 1,0; e 1,5 g/L de

catalisador. A figura 26 mostra como foi o comportamento da degradação fotocatalítica utilizando 5 ppm de benzeno em pH 7.

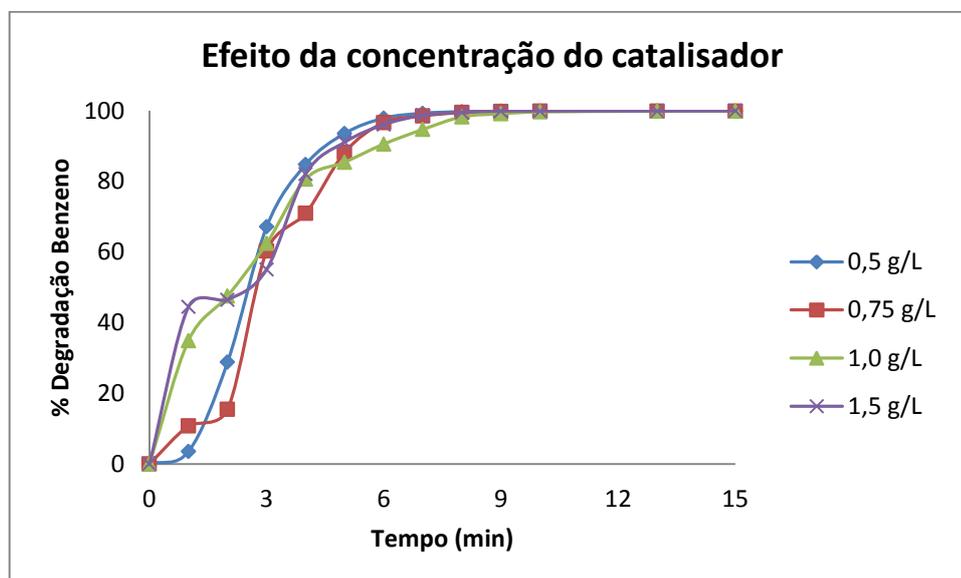


Figura 26: Efeito da concentração do catalisador em pH 7 e [benzeno] 5,0 ppm.

A figura 26 mostra que a adição de TiO_2 representa um aumento na velocidade de degradação do benzeno, a degradação apresentou pouca dependência com a dosagem de catalisador, onde os melhores resultados foram obtidos com 0,5 g/L nos primeiros 6 minutos de reação. Após este tempo todas as dosagens mostraram-se muito semelhantes. Em 10 minutos de reação, para todas as dosagens testadas verificou-se que houve praticamente 100% de remoção do benzeno. Além disto, foi observado também a questão custo benefício, ou seja, com um menor gasto de catalisador maior é a lucratibilidade da operação industrial e como os resultados foram bem próximos entre as concentrações de 0,5 g/L e 0,75 g/L do TiO_2 , definimos o 0,5 g/L como o melhor.

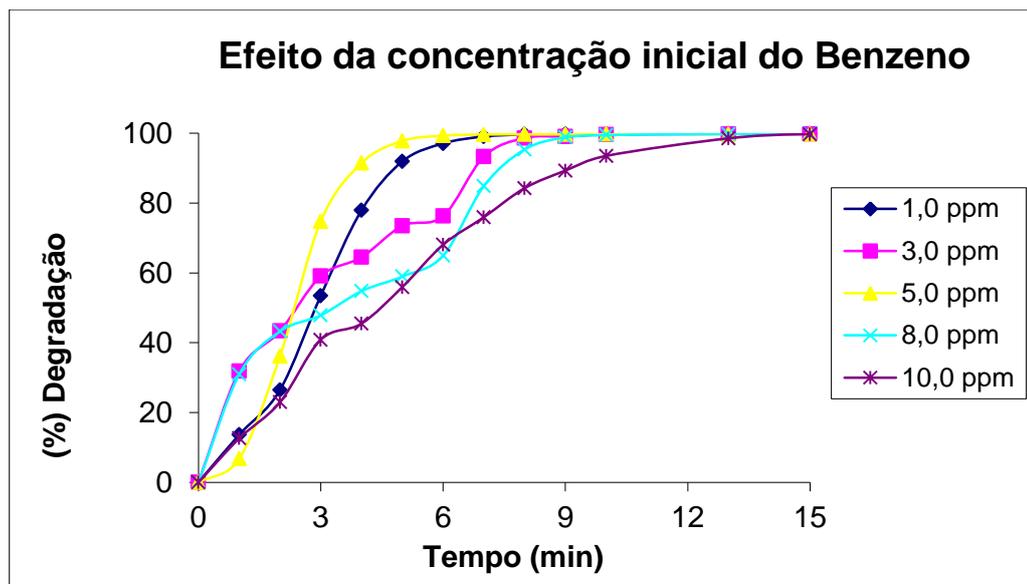


Figura 27: Efeito da concentração inicial do composto orgânico em pH 7 e 0,5 g/L do catalisador.

De acordo com a figura 27, a concentração inicial de benzeno que melhor foi representada na curva de degradação foi a que apresenta 5,0 ppm do composto. Em 3 minutos de reação houve uma degradação de quase 80% deste composto orgânico e aos 5 minutos 100%.

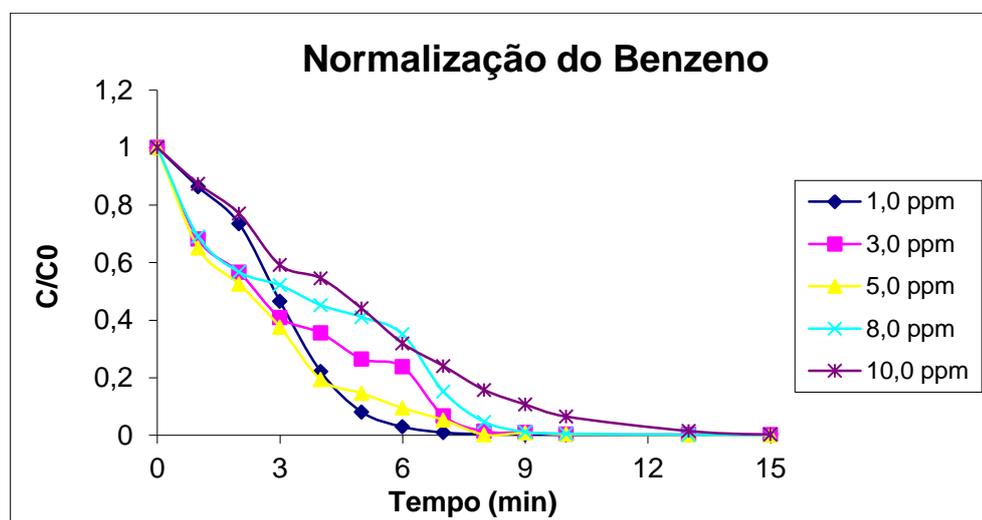


Figura 28: Curva de normalização do benzeno.

A figura 28 representa o efeito da cinética de desaparecimento do benzeno em função da razão entre a concentração final e a concentração inicial do benzeno (C/C_0), observe que as concentrações 1,0 ppm e 5,0 ppm em 4 minutos de reação são praticamente iguais, e em 6

minutos, a concentração inicial de benzeno 1,0 ppm é ligeiramente melhor do que a de 5,0 ppm, contudo, levando em consideração que em a gasolina apresenta em sua composição cerca de 1,0% de BTEXs, utilizaremos como melhor concentração inicial do composto orgânico 5,0 ppm.

5.2.1.3 - Xileno

Para análise dos testes de adsorção do Xileno foi utilizados o mesmo método experimental para o Tolueno e Benzeno. Os experimentos para o xileno foram realizados em 30 minutos de reação, mas os resultados foram expressos em 15 minutos, como já explicado anteriormente.

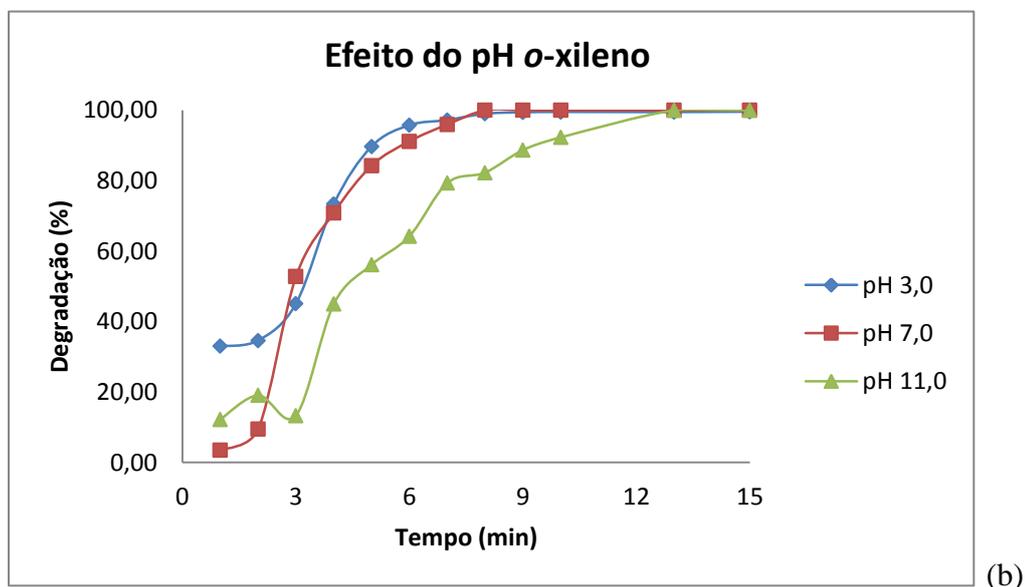
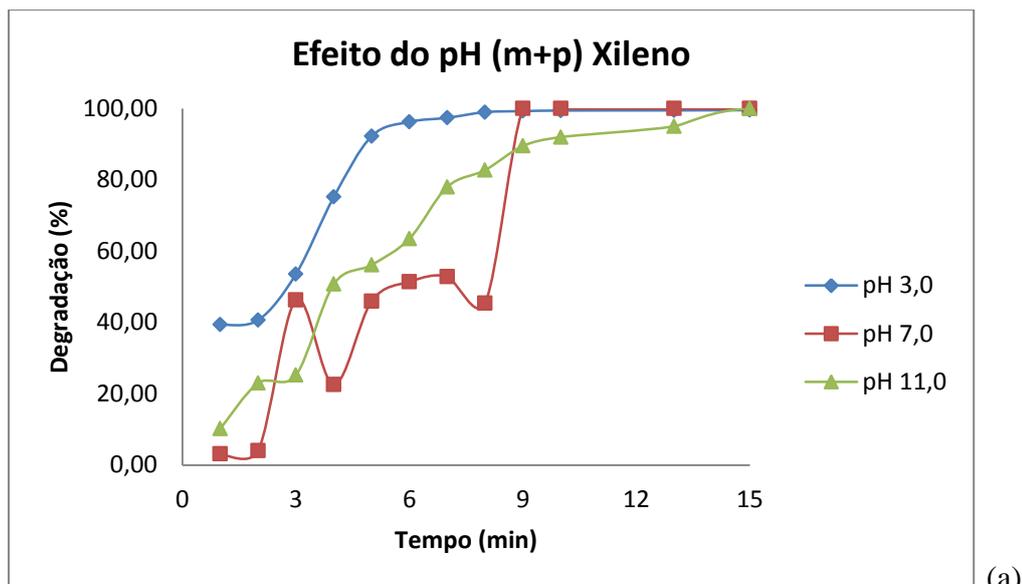
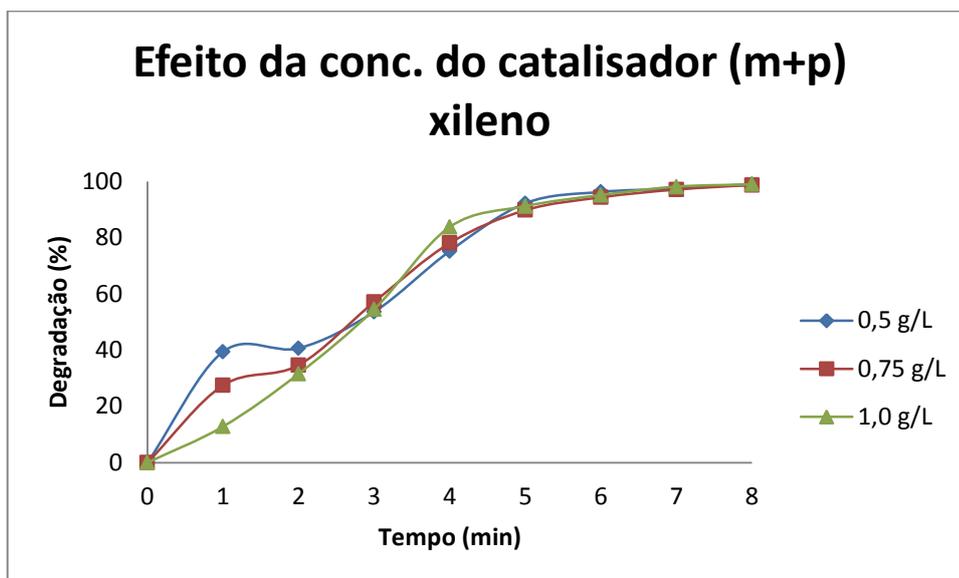


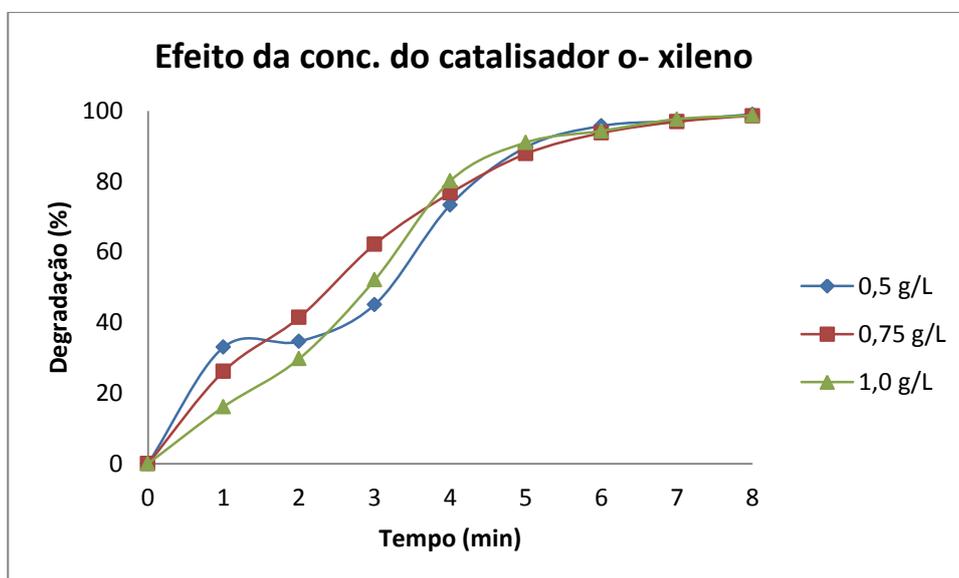
Figura 29: Efeito do pH a uma concentração de Xileno 5,0 ppm e concentração do catalisador 0,5 g/L.

Através da análise cromatográfica e de acordo com o figura 29 (a) e 29 (b), pode-se verificar que o melhor pH experimental para o *orto*-xileno e (*p+m*)-xileno é 3, visto que, apresentam curvas de degradação mais representativa em um tempo máximo da reação de 15 minutos com uma velocidade de degradação do Xileno (5,0 ppm) mais eficaz. Observe que há um movimento oscilatório no pH 7 para o (*m+p*) xileno e o pH 11 nas figuras (a) e(b) representam os piores resultados. Em quase 6 minutos de reação houve completa degradação dos xilenos no pH 3, considerado o melhor pH reacional.

Fazendo uma mesma analogia aos experimentos anteriores, observado o melhor pH, analisamos qual a melhor concentração do catalisador. Sabendo-se que o tempo reacional foi de 30 minutos, os dados foram representados em 8 minutos, visando uma melhor visualização.



(a)



(b)

Figura 30: Remoção (%) de Xileno em diferentes concentrações de TiO₂ em pH 3.

A figura 30 (a) e (b) mostra que o comportamento catalítico com 0,5 g/L apresenta no primeiro minuto de reação um avanço degradativo frente aos demais e, após este tempo,

um retardamento catalítico, já para as demais concentrações, os resultados são similares, mostrando aproximadamente um mesmo percentual de degradação. Com isto, adotaremos como melhor concentração de catalisador para o xileno 0,75 g/L, economicamente mais viável.

5.2.1.4 - Cinética de degradação dos BTXs

De acordo com PARSONS (2004), a cinética de degradação fotocatalítica para sistemas simples utilizando TiO₂ geralmente é descrita pela cinética de primeira ordem que é racionalizada em termos do modelo de Langmuir-Hinshelwood, de acordo com a equação 22:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_v \cdot K_{eq} \cdot C}{1 + K_{eq} \cdot C} \quad (22)$$

Onde Keq é a constante aparente de equilíbrio de adsorção e kv é a constante da reação.

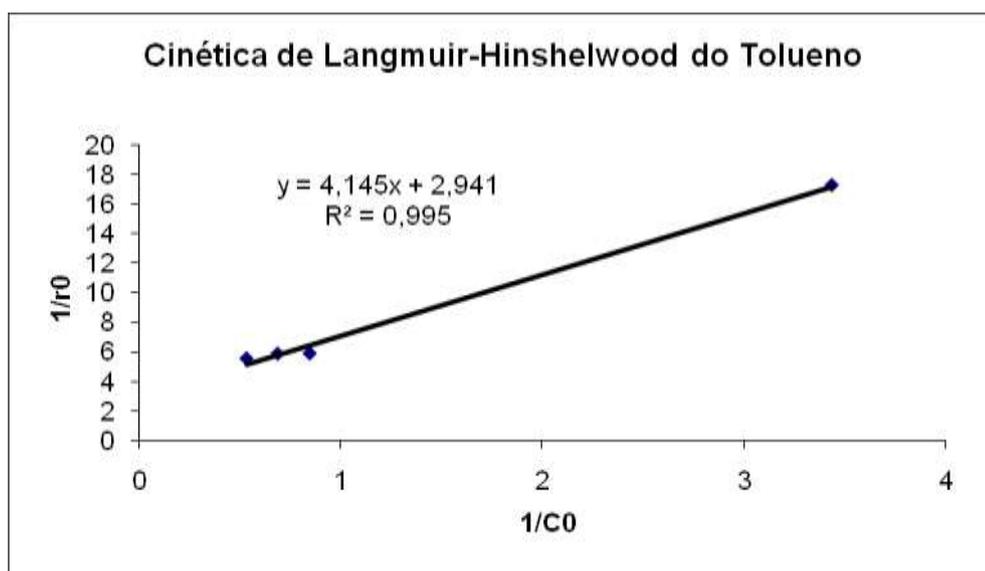


Figura 31: Cinética de degradação do tolueno. [TiO₂] = 0,5 g/L e pH 7.

ALFANO *et. al.* (2000) tem demonstrado que este modelo cinético é simplificado porque k_v incorpora a taxa volumétrica local da energia de radiação e K_{eq} incorpora diversas constantes cinéticas. Usando o método da velocidade inicial, as constantes da equação 18 para o tolueno foram: $k_v = 0,34 \text{ mg/L.min}$ e $K_{eq} = 0,709 \text{ L/mg}$. A inclinação da reta é mostrada na figura 31.

O coeficiente de correlação é explicado pela equação da reta e os dados experimentais pelo R^2 . Os valores deste coeficiente de correlação indicam que o modelo proposto é adequado aos dados cinéticos apresentados.

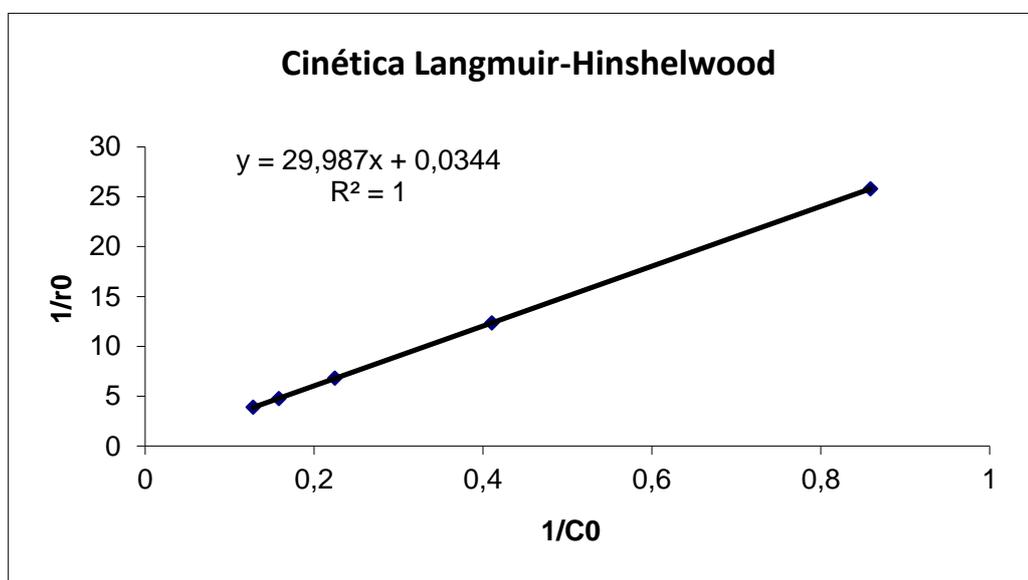


Figura 32: Representação da cinética de Langmuir-Hinshelwood para o Benzeno.

Por meio desta figura 32, observamos que os dados experimentais para o benzeno, em relação ao tolueno foram mais expressivos, $R^2 = 1$.

5.2.1.5 - Degradação do Benzeno, Tolueno e Xileno

Reações fotocatalíticas da mistura benzeno, tolueno e xileno nas mesmas condições (pH 7 e 1,0 g TiO₂) das reações já discutidas, baseado nas melhores condições.

A figura 33 mostra o comportamento de uma mistura contendo 10 ppm de benzeno, tolueno e xilenos (a) antes e (b) depois de 15 minutos da degradação fotocatalítica de 1,0 g/L do TiO₂ P-25.

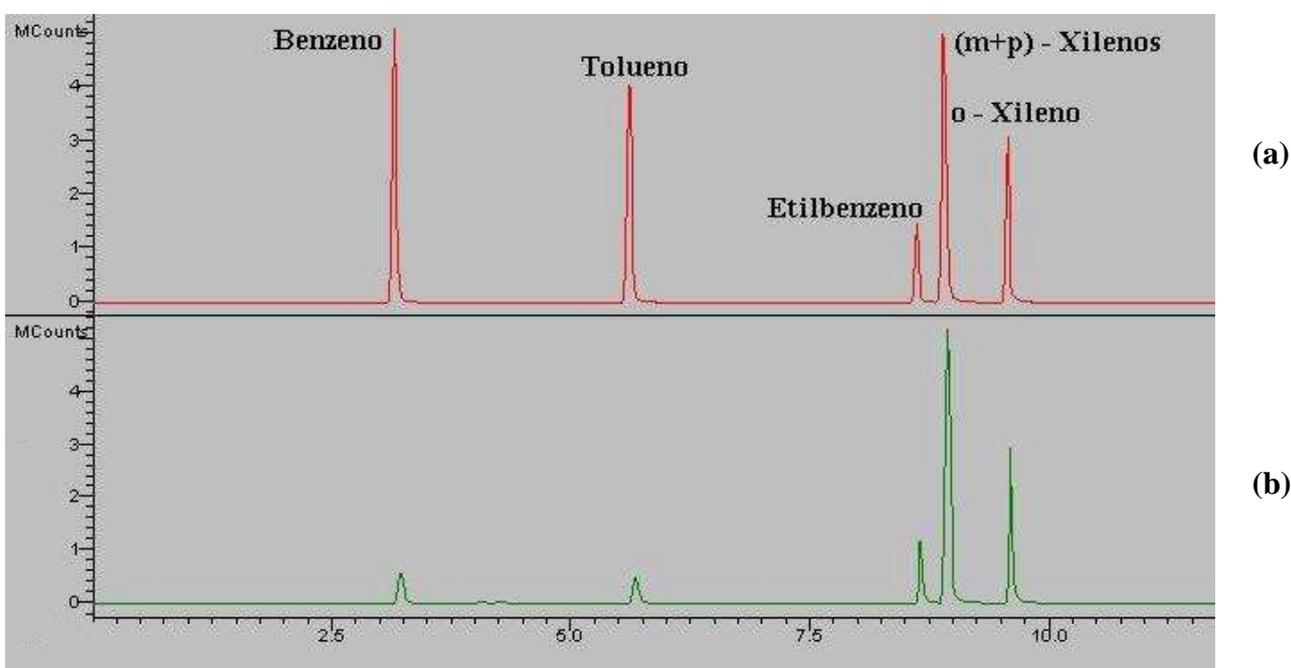


Figura 33: Degradação da mistura em solução aquosa em pH 7, com 1,0 g TiO₂/L e concentração do BTXs em 10 ppm.

Os compostos benzeno e tolueno praticamente foram degradados em apenas 15 minutos de reação. Resultados semelhantes foram encontrados por TIBURTIUS *et. al.* (2005), onde foi possível observar que a concentração de BTXs foi reduzida até valores menores que o limite da determinação (5 µg/L), em apenas 5 minutos de tratamento.

Já o xileno em todas as suas formas, *orto*, *para* e *meta*, praticamente não sofreram alteração em 15 minutos de reação. Os resultados da degradação de todos compostos

envolvidos em diversos tempos de reação, em pH 7 e com 1,0 g TiO₂ podem ser visualizados na Tabela 11.

Tabela 11: Índices de degradação dos compostos BTEXs em 15 minutos de reação.

Tempo (min)	Benzeno(%)	Tolueno(%)	Etilbenzeno(%)	(m+p)Xilenos(%)	o - Xileno(%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	35,78	34,95	6,18	12,26	9,74
3	43,76	36,26	21,82	18,95	15,35
4	60,28	54,02	38,91	30,48	30,82
5	69,27	65,61	68,55	63,75	65,53
7	84,59	82,43	74,18	69,62	68,94
9	84,68	84,30	74,55	70,24	71,50
13	89,63	87,48	76,36	70,65	73,33
15	94,40	92,90	85,45	80,64	82,46
30	99,54	99,25	98,00	96,91	97,32

A tabela demonstra que o benzeno e o tolueno em 4 minutos de reação sofreram 60 e 54%, respectivamente, de remoção, enquanto que o xileno apenas 30%, ou seja, a metade do valor, no mesmo tempo de reação.

5.2.1.6 - Mistura Sintética *versus* Amostra Real

As figuras seguintes 34, 35 e 36 apresentam valores de pH's em soluções preparadas em laboratório com concentrações de BTXs fixas em 10 ppm de cada composto orgânico e concentração de catalisador TiO₂ de 1,0 g/L. Com o objetivo de avaliar o comportamento da mistura sintética com o TiO₂ P-25 e comparar com os dados da amostra real nas mesmas condições catalíticas.

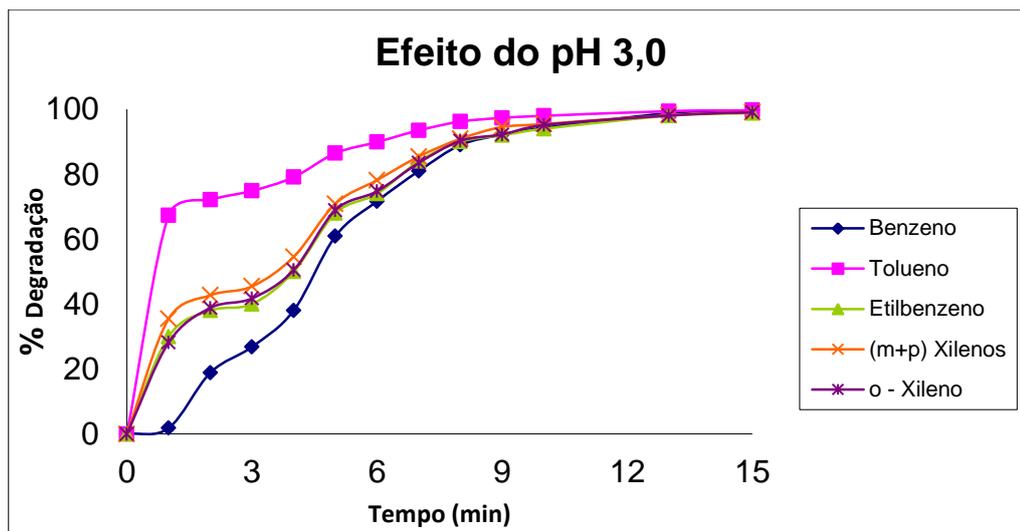


Figura 34: Curva de degradação do BTXs no pH 3 na mistura sintética.

A figura 34 apresenta dados de degradação do BTXs em meio ácido (pH 3). Observando os dados desta figura e sabendo que o benzeno que é o principal dos poluentes orgânicos em estudo, observamos que este foi o último a sofrer o processo de degradação devido a acidez do meio.

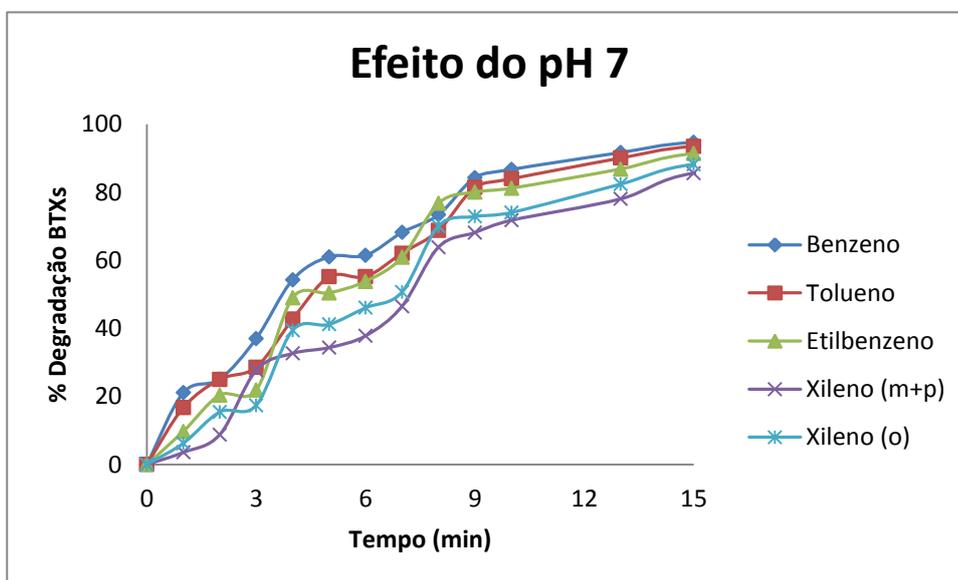


Figura 35: Curva de degradação do BTXs no pH 7 na mistura sintética.

Nesta figura 35, ao contrário da figura anterior, o benzeno foi o primeiro poluente a sofrer maior degradação, o que valida este pH para objeto de estudo nas demais reações. Em

meio neutro, o benzeno é susceptível ao ataque dos radicais hidroxil devido a ressonância das ligações no anel aromático.

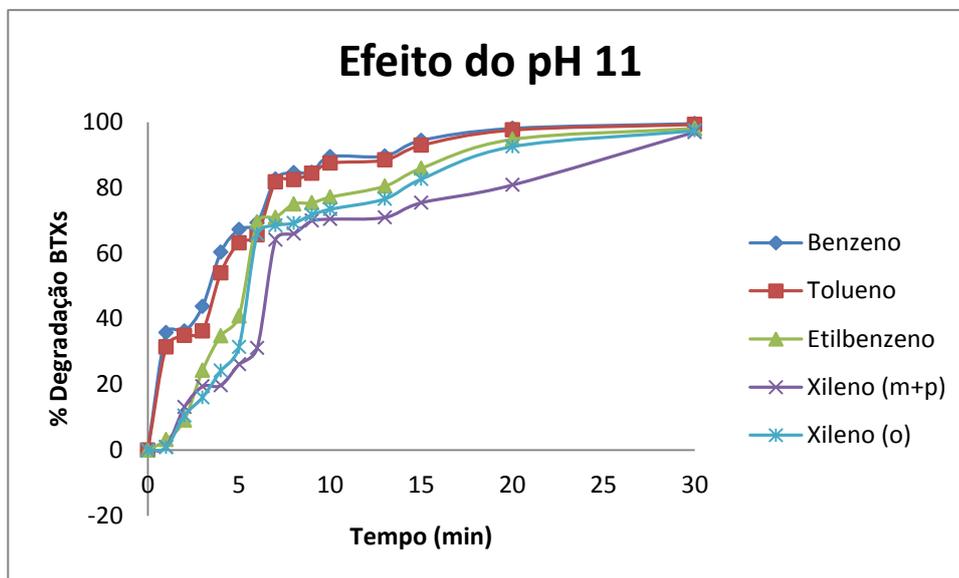


Figura 36: Curva de degradação do BTXs no pH 11 na mistura sintética.

Já na figura 36, o pH 11 mostra-se promissor, mas como estamos tratando de uma mistura sintética e, o objetivo deste trabalho é mostrar o efeito do etanol em amostras reais, utilizaremos o pH 7 porque aproxima-se mais do real (próximo do neutro) nos estudos posteriores.

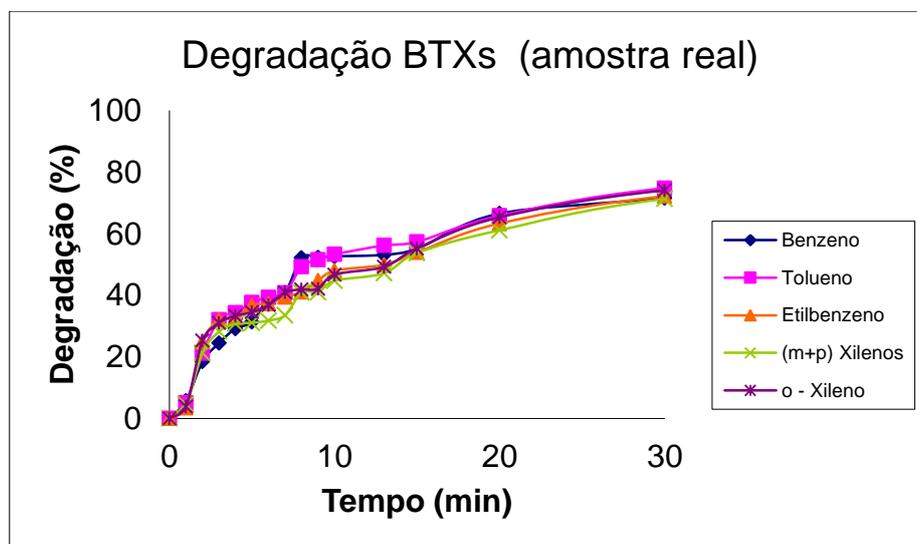


Figura 37: Efeito da degradação BTXs em amostra real (pH 7,15).

A amostra real (com presença do etanol) mostrou-se mais lenta na degradação dos BTXs, o que pode ser confirmado com a literatura, devido ao efeito da cossolvência. Em comparação com a figura 35 (melhor pH 7), em 20 minutos de reação na figura 35 houve uma degradação de aproximadamente 80% dos BTXs, enquanto que, na figura 37, o que observamos é que nos mesmos 20 minutos de reação a degradação foi de aproximadamente 60% dos BTXs. Isto valida a literatura e um dos objetivos apresentados.

5.2.2 - ETAPA 2: Catalisador TiO_2

As análises a seguir mostram os resultados experimentais com TiO_2 e TiO_2 /quitosana com e sem etanol nas melhores condições operacionais selecionadas de acordo com os dados obtidos nas reações com o catalisador comercial na etapa 1, a fim de observar a eficiência destes catalisadores.

A figura 38 representa as melhores condições operacionais de BTXs com catalisador TiO_2 sem a presença de etanol, já na figura 39 o meio reacional está contaminado com etanol.

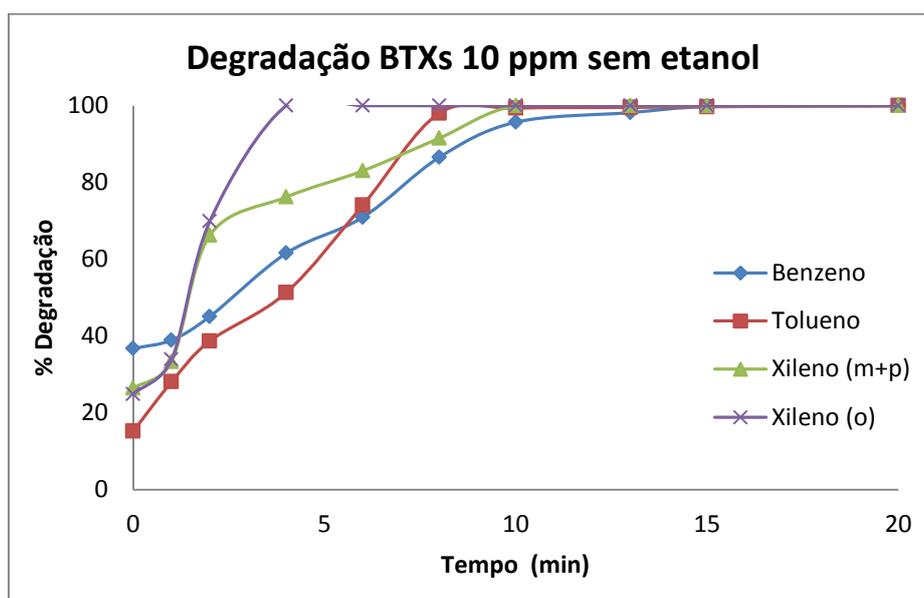


Figura 38: Degradação dos BTXs com catalisador TiO_2 sem a presença do etanol.

A figura 38 representa os dados da degradação fotocatalítica do BTXs em meio reacional neutro sem a presença do etanol, pH 7 e 1,0 g/L do catalisador. Visualizando esta figura, 6 minutos reacional favoreceu uma degradação acima de 60% para todos os BTXs.

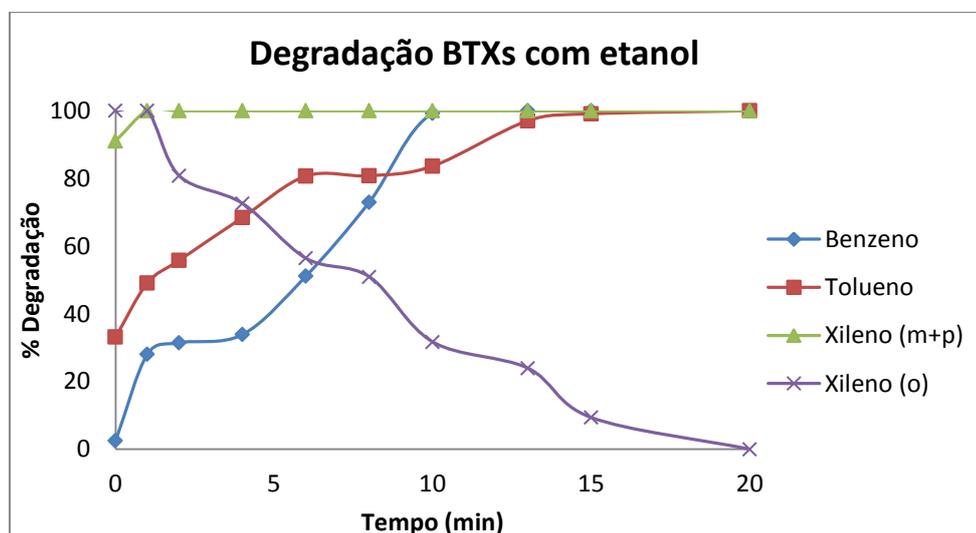


Figura 39: Degradação do BTXs com catalisador TiO_2 em amostra real.

A figura 39 apresenta os dados da degradação fotocatalítica do BTXs em meio reacional neutro (pH 7,05) em presença do etanol e 1,0 g/L do catalisador. Na figura 39 podemos observar que o benzeno em 10 minutos foi completamente degradado, já o tolueno precisou de um tempo maior aproximadamente 15 minutos, porém com relação ao xileno ocorreu um provável efeito de isomerização, após 1 minutos de reação fotocatalítica o (m+p) xileno foi se convertendo em (o) xileno gradativamente em 20 minutos de reação.

5.2.3 - ETAPA 2: Catalisador TiO_2 /quitosana

As reações com o catalisador TiO_2 /quitosana foram realizadas nas melhores condições experimentais já descritas.

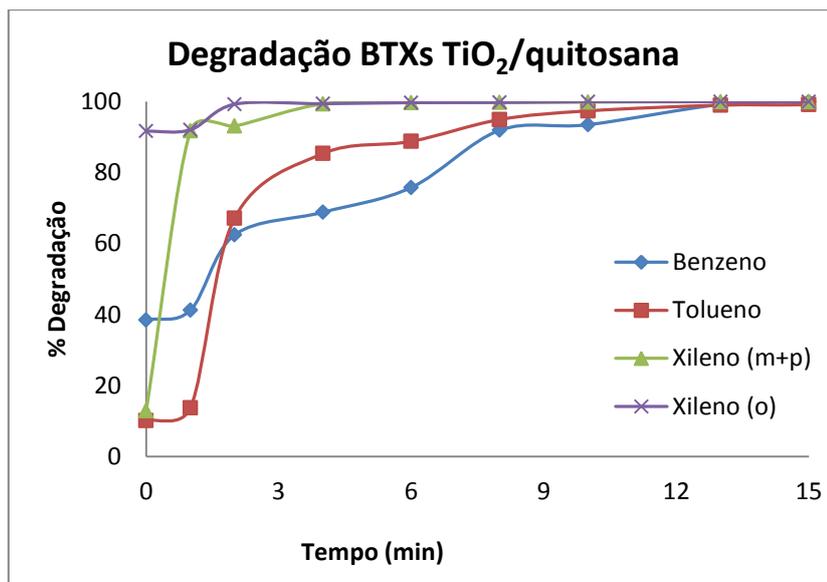


Figura 40: Atividade catalítica do TiO₂/quitosana em mistura sintética com 10 ppm de BTXs.

A figura 40 representa os dados da degradação fotocatalítica do BTXs em meio reacional neutro sem a presença do etanol e 1,0 g/L do catalisador TiO₂/quitosana. De acordo com esta figura, tomando como referência o benzeno, mais importante composto orgânico em estudo devido ao seu elevado poder recalcitrante, observamos que próximo de 2 minutos reacional houve uma degradação de 60%, sendo concluída completamente em 15 minutos (100% degradação).

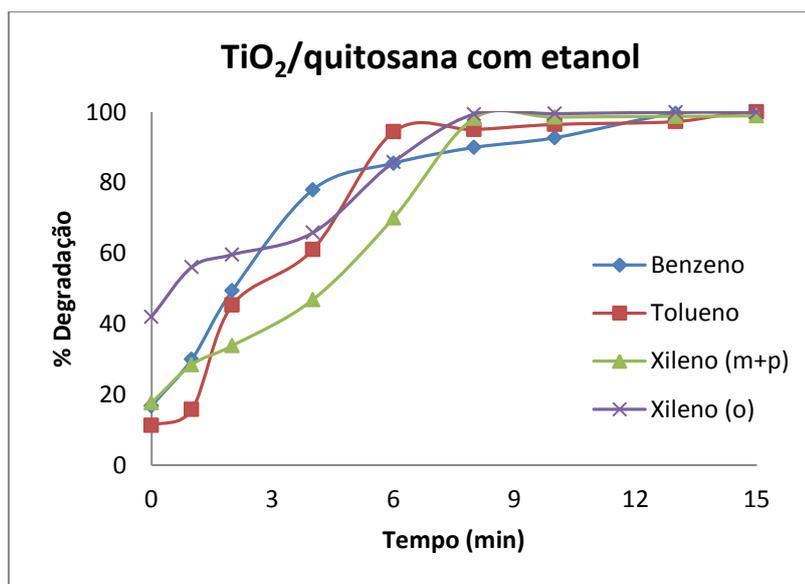


Figura 41: Atividade catalítica do TiO₂/quitosana em amostra real, com pH real 7,15.

A figura 41 mostra os dados da fotocatalítica do BTXs em meio reacional neutro com presença do etanol e 1,0 g/L do catalisador. Observando o mesmo poluente da figura 40, o benzeno, podemos notar que em 2 minutos de reação houve aproximadamente uma remoção do 50% do composto. Fato este que comprova o retardamento na degradação do benzeno, devido ao efeito da cossolvência já decrita nos estudos de TIRBUTIUS *et. al.* (2003) onde há uma redução da polaridade da fase aquosa permitindo altas concentrações de compostos orgânicos hidrofóbicos.

Comparando os dados experimentais do catalisador TiO₂/quitosana, agora em relação aos BTXs em 5 minutos de reação ocorreu uma degradação aproximadamente acima de 65% dos BTXs, fato este que não pode ser verificado na figura 40 (amostra real), onde nos mesmos 5 minutos de reação os BTXs apresentaram uma degradação de 40%, sendo mais lenta em realação a amostra sintética (sem etanol).

5.3 – Estudo da degradação do etanol: CG-FID

Análises cromatográficas realizadas em CG-FID para verificação da eficiência dos catalisadores em amostras reais com e sem presença do etanol.

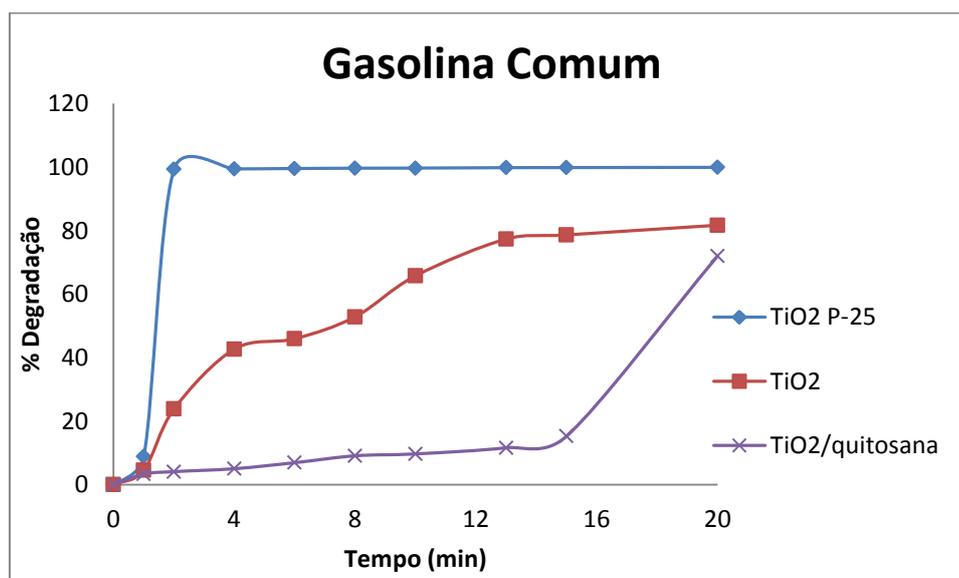


Figura 42: Eficiência catalítica na degradação do etanol em gasolina comum, amostra real com pH 6,95 e 1,0 g/L de catalisador.

A figura 42 apresenta dados do efeito fotodegradativo da amostra de gasolina comum, observamos que o catalisador comercial nos dois primeiros minutos da reação degradou praticamente 100% do etanol, enquanto que o catalisador TiO_2 /quitosana obteve uma menor eficiência catalítica, ou seja, em 15 minutos reacionais a degradação dos etanol foi de aproximadamente 10% atingindo um percentual máximo de degradação de quase 70% nos 20 minutos propostos de reação.

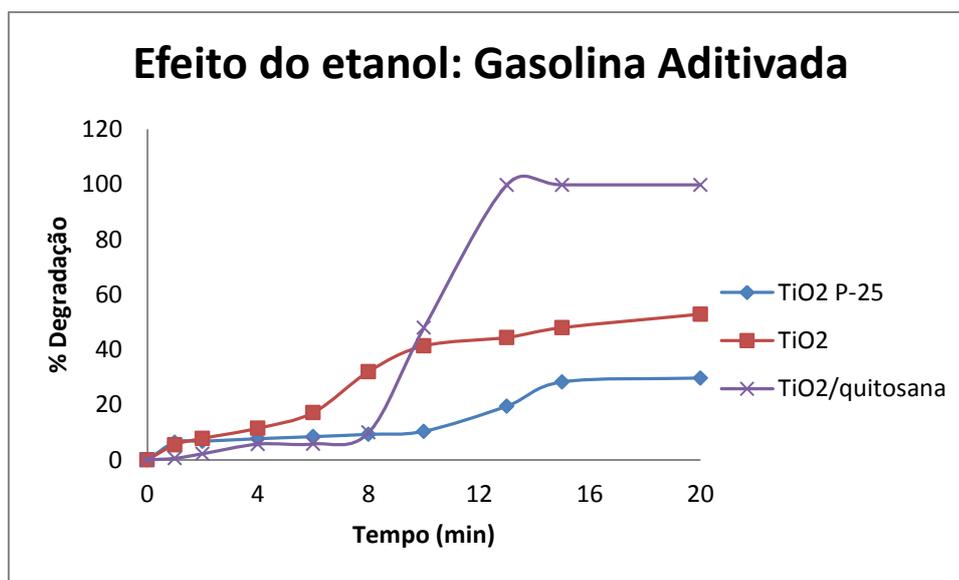


Figura 43: Eficiência catalítica em gasolina aditivada com influência do etanol, amostra real com pH 7,05 e 1,0 g/L de catalisador.

A figura 43 mostra dados da reação fotocatalítica da amostra de gasolina aditivada com adição do etanol, podemos observar que o melhor catalisador TiO_2 /quitosana apresentou o melhor desempenho dentre os catalisadores estudados. Em 13 minutos reacionais houve quase 100% de degradação dos etanol, enquanto que no mesmo tempo o catalisador comercial não atingiu 20% de degradação dos poluentes.

Esta diferença do efeito degradativo dos catalisadores observados nas figuras 42 e 43 pode ser explicada pela área BET de acordo com a tabela 10. Observamos que há uma diferença significativa das áreas dos catalisadores, ou seja, o catalisador TiO_2 P-25 apresenta uma área de $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o catalisador TiO_2 /quitosana $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com isto ocorre uma melhor

distribuição da titânia sobre a quitosana proporcionando maior dispersão dos sítios ativos, favorecendo maior velocidade de reação.

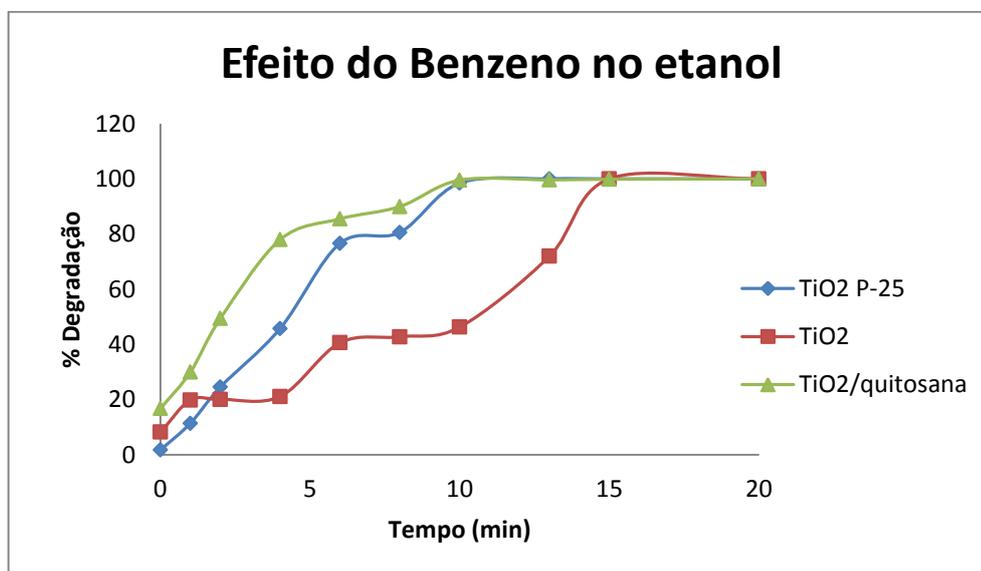


Figura 44: Efeito degradativo do benzeno em diferentes catalisadores na presença de etanol, amostra real com pH 7,05, 1,0 g/L de catalisador a temperatura ambiente.

A figura 44 apresenta dados da degradação fotocatalítica do benzeno. Dentre os BTEXs este é o que apresenta o efeito mais carcinogênico e ainda é o mais solúvel em água. Observamos que em 8 minutos de reação cerca de 80% do benzeno foi degradado com os catalisadores TiO₂ P-25 e TiO₂/quitosana e ocorreu uma completa degradação aos 10 minutos, já para o TiO₂, nos mesmos 8 minutos houve uma degradação de 40% e a máxima degradação foi em 15 minutos reacionais.

Comparando as figuras 43 e 44 podemos verificar que o etanol não influencia na degradação do benzeno para os catalisadores TiO₂ P-25 e TiO₂/quitosana, ou seja, na figura 43 em 8 minutos de reação o etanol não sofreu degradação significativa, apresentando valores de aproximadamente 10% de degradação, enquanto isso o benzeno neste mesmo tempo foi degradado em 80%. Por outro lado, o TiO₂ em 8 minutos de reação degradou cerca de 40% do etanol e também do benzeno. Através deste experimento podemos constatar que o etanol retarda a degradação do benzeno com o catalisador TiO₂.

CAPÍTULO V: CONCLUSÃO

As atuais tecnologias para o tratamento de resíduos são eficientes, mas predominantemente transferem parcialmente estes poluentes da fase líquida para a fase sólida, gerando problema de disposição de resíduo sólido altamente tóxico. Com isso, a melhor opção é o desenvolvimento de novos métodos para tratar efluentes industriais com o objetivo de produzir efluente tratado de alta qualidade e redução da geração do volume de lodo químico ou biológico.

Como a indústria de produtos químicos derivados de petróleo contribui com grande parte dos problemas ambientais, os tratamentos precisam apresentar maior confiabilidade, pois se trata de resíduos perigosos ao ambiente e à saúde pública.

Os catalisadores preparados TiO_2 e TiO_2 /quitosana apresentaram resultados satisfatórios na eficiência catalítica dos BTXs e do etanol, sendo o TiO_2 /quitosana o mais eficiente, devido a sua elevada área superficial adsorptiva com $95\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

A fotocatalise apresenta-se como uma técnica bastante promissora e eficiente na degradação dos BTXs, já que são dificilmente degradados pelos tratamentos convencionais.

A degradação dos compostos apresentou dependência significativa com os parâmetros do meio reacional, o pH e a dosagem do catalisador, com relação à quantidade adicionada ao processo, sendo alcançado índices de remoção da ordem de 99%. No caso do benzeno, o pH 11 apresentou melhores resultados, mas ao preparar a solução observou-se que esta já estava próxima ao pH 7, que foi utilizado para todas as reações posteriores. A degradação do tolueno não apresentou diferenças consideráveis na utilização do pH e do TiO_2 , sendo que os melhores resultados apresentados foram no pH 3 e concentração do catalisador em 0,5 g/L e para o xileno, observações semelhantes foram feitas, onde o melhor pH foi 3 e [catalisador] 0,5 g/L. Dosagem da ordem de 0,5 g/L alcançou levemente melhores resultados nas reações com BTXs e melhor eficiência frente a dosagens maiores, há a vantagem de menor uso de catalisador aumentando a relação custo X benefício. Fora este fator, menores dosagens de catalisador no processo facilitam a separação efluente tratado e catalisador.

No estudo da mistura sintética contendo BTXs o comportamento da degradação dos compostos foi muito diferente do comportamento de cada um dos compostos tratado em separado. Houve um efeito sinérgico de degradação, que mostrou uma maior velocidade de remoção dos compostos tolueno e xileno, sendo o benzeno o principal composto devido ao seu alto poder carcinogênico o último a ser degradado.

A adição do etanol provoca o chamado efeito de co-solvente, que reduz a polaridade da fase aquosa permitindo altas concentrações de compostos orgânicos hidrofóbico e, no caso de vazamentos, ocasiona o aumento da solubilização e migração dos BTXs em água.

Além disso, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes e que possam ser mais facilmente separados do efluente tratado devem ser ainda realizadas, além de um estudo da configuração de reatores mais dinâmicos e com melhor distribuição de iluminação e variação da radiação UV aumentará o rendimento quântico do processo.

A sugestão para os trabalhos posteriores é com a utilização da quitosana de baixa viscosidade, variação da radiação UV e dispersão do titânio em outros suportes.

CAPÍTULO VI: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I.A., BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 36, p. 1143-1154, 2002.

ALFANO, O.M., BAHNEMANN, D., CASSANO, A.E., DILLERT, R., GOSLICH, R., Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, 58, p. 199-230, 2000.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Produção Nacional de Derivados. [on line] Disponível na internet via www url: http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos>. Arquivo capturado em 14 de maio de 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. Glossário do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural – 2004. [on line] Disponível na internet via www url: http://www.anp.gov.br/doc/anuario2004/Glossario_do_Anuario_2004.pdf. Arquivo capturado em 13 de junho de 2008.

BANERJEE, S.; YALKOWSKY, S.H. Cosolvent-Induced Solubilization of Hydrophobic Compounds into Water. *Analytical Chemistry*, 60, p. 2153- 2155, 1988.

BEPPU, M.M.; ARRUDA, E.J.; SANTANA, C.C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. *Polímeros*, 9 (4), 1999.

BESSA, E.; JÚNIOR, G.L.S.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced water. *Applied Catalysis E: Environmental*, 29, p. 125-134, 2001.

BRAGAGNOLO, G. M.; MAZZOCHIM, L. F.; GUEDES, C L. B. Fotodegradação natural e fotocatalise com TiO₂ e H₂O₂ de derivados de petróleo em águas superficiais. *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, setembro, 2003.

BRASIL, Leis, n. 2.607 de 28 de maio de 1998. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência, São Paulo, 62, p. 1965, 1998.

BRITO, F.V.; OLIVEIRA, A.S.; NEVES, H.C.; AZEVEDO, J.A.T.; BHERING, D.L.; REIS, S.M.; MACHADO, M.C.S.; AZEVEDO, G.C.; CARVALHAES, G.K. Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Rio de Janeiro, outubro, 2005.

BRITO, J.M.; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, 31(1), p. 114-122, 2008.

BURBANO, A.A.; DIONSYOU, D.D.; SUIDAN, M.T.; RICHARDSON, T.L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of mtbe with Fenton reagent. *Water Research*, 39, p. 107-118, 2005.

CAPUCCI, E.; MARTINS, A.M.; MANSUR, K.L.; MONSORES, A.L.M. Poços Tubulares e outras captações de Águas Subterrâneas - Orientação Aos Usuários. Departamento de Recursos Minerais DRM – RJ [on line] Disponível na internet via www url: <http://www.drm-rj.gov.br>. Arquivo capturado em 15 de fevereiro de 2007, 2001.

CHEN, D.; RAY, A.K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research*, 32, p. 3223-3234, 1998.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, B. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Ed. Unicamp, São Paulo, 1997.

COLPINI, L.M.S. **Estudo e aplicações dos óxidos SiO₂, TiO₂ e Al₂O₃ e dos óxidos mistos V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂ e V₂O₅/Al₂O₃, obtidos pelo método sol-gel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá-PR, Brasil, 2005.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), Resolução CONAMA nº 357/2005. Brasília, 2005. [on line] Disponível na internet via www url: <http://www.anp.gov.br>>. Arquivo capturado em 08 de dezembro de 2007.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D.M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2(2), p. 50-54, 1997.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D.M. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas, *Bol. téc. PETROBRAS*, 41 (3/4), p. 133-138, 1998.

CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 4(1/2), p.71-75, 1999.

CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; ROSÁRIO, M. Weathering of ethanol-blender gasoline in aquifers a Field experiment. *II Proceedings of environmental science and technology*. American Science Press, New Orleans, USA, 2005.

CRUZ, M.C.P. **Influência do Poli (etileno glicol) (PEG) no processo de microencapsulação da oxitetraciclina no sistema alginato/quitosana: Modelamento “*in vitro*” da liberação oral**”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2004.

DEGUSSA. [on line] Disponível na internet via www url: <http://www.degussa.com>. Arquivo capturado em 24 de julho de 2007.

DEZOTTI, M. Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos. Processos Oxidativos Avançados- Parte 1. PEQ/COPRE/UFRJ, 2003.

DEZOTTI, M. Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos. Processos Oxidativos Avançados- Parte 2. PEQ/COPRE/UFRJ, 2003.

FELTRE, R. **Química Orgânica**. 17ª edição, Editora Ática, São Paulo, 1995.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina**. Dissertação de Mestrado em

Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brasil, 1996.

FERNANDES, M.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, 47, p.417-425, 2002.

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de águas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte. In: *CYTED Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*. 2001.

GIMÉNEZ, J.; AGUADO, M.A.; CERVERA-MARCH, S. Photocatalytic reduction of chromium (VI) with titânia powders in a flow system. Kinetics and catalyst activity. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 105, p. 67-78, 1996.

GOBATO, E.A.A.F.; LANÇAS, F.M. Comparação entre injeção na coluna (“ON-COLUMN”) e heardspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) em amostras de água. *Química Nova*, 24(2), p. 176-179, 2001.

GRZECHULSKA, J.; HAMERSKI, M.; MORAWSKI, A.W. (2000) Photocatalytic decomposition of oil in water. *Water Research*, 34(5), p. 1634-1644, 2000.

GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e solo causada por vazamentos em postos de abastecimento. *Waterloo Hydrogeologic*, p. 351, Ontário, 1996.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Florianópolis-SC, Brasil, 2006.

[HTTP:// www. ambientebrasil.com.br/composer](http://www.ambientebrasil.com.br/composer), acessado em 06de janeiro de 2008.

[HTTP://www.sinmec.ufsc.br/.../lab/jonas/modelo_hc.html](http://www.sinmec.ufsc.br/.../lab/jonas/modelo_hc.html), acessado em 17de janeiro de 2008.

HUANG, G.; OUYANG, J.; BACYENS, W.R.G.; YANG, Y.; TAO, C. High-performance liquid chromatographic assay of dichlorvos, isocarbophos and methylparathion from plant leaves using chemiluminescence detection, 474, p. 1-29, 2002.

WORLD BANK GROUP (1998) [on line] Disponível na internet, acessado em 25 de janeiro de 2008.

KHALIL, L.B.; MOURAD, W.E.; ROPHAEL, M.W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, pp. 267-273, 1998.

KIMURA, I.Y.; FÁVORE, V.T.; LARANJEIRA, M.C.M.; JOSUÉ, A.; PEDROSA, R.C. Liberação controlada da Eosina impregnada em microesferas de polímero de quitosana e poliácido acrílico. *Polímeros*, 10(3), 2000.

KLUG, M.; SANCHES, M.N.M.; LARANJEIRAS, M.C.M.; FÁVORE, V.T. Análise dos isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-3,4-dihidroxi-benzil quitosana empregando o método da regressão não linear. *Química Nova*, 21(4), 1998.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25, p. 72-82, 2002.

LEAL, E.S.; TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados, *Química Nova*, 27 (3), p. 441-446, 2004.

LIN, H.F.; VALSARAJ, K.T. A titânia thin film annular photocatalytic reactor for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dilute water streams. *Journal of Hazardous Materials: B*, 99, p. 203-219, 2003.

LISBOA, H.M.; SCHIRMER, W.N.; HOINASKI, L.; QUADROS, M.E. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. *XIII SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belém-PA, março, 2008.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis – Transition metal ions in photocatalytic systems (Review). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 89-114, 1999.

LOURENÇO, E.S.O. **Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR, Brasil, 2006.

LOURENÇO, M. Realização periódica de análises químicas de BTEX e PAH, em amostras de água e solo, nos postos de combustíveis. Soma Análises Técnicas Ltda. [on line] Disponível na internet [www url: http://www.portaldepostos.com.br/paginas/gest.meioambiente.materia9.html](http://www.portaldepostos.com.br/paginas/gest.meioambiente.materia9.html)). Arquivo capturado em 26 de novembro de 2006.

MARIANO, J.B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Ciências em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. 2001.

MARINO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Ed. Interciência. p.228. Rio de Janeiro, 2005.

MACHADO, L.L. **Utilização de compósitos carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brasil, 2007.

MELO, A.M.S. **Estudo Eletroquímico da trifluralina, adsorção em quitosana, interação com biossensor dsDNA e toxicidade frente ao caramujo biomphalaria glabatra**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Alagoas. Alagoas- Maceió, Brasil, 2007.

MELLO, J.M.M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, Brasil, 2007.

MICHELS, C.; SCHNEIDER, M.R.; COELHO, J.I.E.; CORSEUIL, H.X. Avaliação de risco à saúde humana em terminais de armazenamento de petróleo e derivados: estudo dos casos. *XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Cuiabá, outubro, 2004.

MORRISON, RT; BOYD, RN. **Química Orgânica**, 10 ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1993.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A.; GHANBARY, F. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, xx: 1-6, 2006.

MUNÓZ, J.; DOMÈNECH, X. TiO₂ catalyzed reduction of Cr (VI) in aqueous solutions under ultraviolet illumination. **J. Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 518-521, 1990.

MUSTAFA, G. S. **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil, 1998.

NAVIO, J.A.; COLÓN, G.; TRILLAS, M.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; TESTA, J.J.; PADRÓN, J.; RODRÍGUEZ, D.; LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 187-196, 1998.

NOGUEIRA, F.P. E JARDIM, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21(1), p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, 24(2), 2003.

PENGYI, Z., FUYAN, L., GANG, Y., QING, C., WANPENG, Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, p. 189-194, 2003.

PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento por processos oxidativos avançados, uma nova ferramenta para remediação de resíduos, Sanare. *Revista Técnica da Sanepar*, 20, p. 42-48, 2003.

POLYMAR ind. com. imp. e exp. LTDA. Fortaleza- CE [on line] Disponível na internet [www url: http:// www.polymar.com.br/quitosana/quito-apli-html](http://www.polymar.com.br/quitosana/quito-apli-html). Arquivo capturado em 15 de abril de 2008.

POULIOS, I.; TSACHPINIS, I. Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 349-357, 1999.

RAMOS, U. M. **Estudo da biodegradação de gasolina por bactérias presentes no solo da área de armazenamento e de distribuição de combustíveis no município de Ribeirão Preto**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto-SP, Brasil, 2006.

ROCHA, O.R.S., SILVA, R.F., SOBRINHO, M.A.M., DUARTE, M.L.M., SILVA, V.L. Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo. *4º PDPETRO*, Campinas-SP, outubro, 2007.

SALES, P.T.F., OLIVEIRA, M.B., KYIOMI, P., DUTRA, R.M.S., GOMES, W.V., BRITO, N.N., BARBOSA, A.C., SILVA, C.R.U., FIORENTINO, J.C., LOPRES, T.; PELEGRINI, R. Tratamento de corante dispersivo por processo fotocatalítico com TiO₂. *III Fórum de Estudos Contábeis*, Rio Claro-SP, 2003.

SANTANA, H.; BONANCEA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*, 26(6), p.807-811, 2003.

SARDELLA, A. **Química**, 5ª edição, Editora Ática, São Paulo, 2003.

SAUER, T.; CESCINETTO NETO, G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149, p. 147-154, 2002.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brasil, 2006.

SCHNEIDER, M.R.; CORSEUIL, H.X.; MALAMUD, E.S.T. O intemperismo de fontes de contaminação e a análise de risco em locais contaminados por derramamentos de gasolina e álcool. *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, Santa Catarina, 2003.

SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, 56, p. 411-423, 2002.

SCHRANK, S.G. **Tratamento de efluentes de curtumes através de processos avançados de oxidação**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brasil, 2003.

SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H. F. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, 56, p. 411-423, 2004.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J.K.V.; JEON, Y-J. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food Sci. technol*, 10, p. 37-51, 1999.

SILVA, R.L.B. ; BARRA, C.M. ; MONTEIRO, T.C.N. E BRILHANTE, O.M. Estudo da contaminação de poços por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil, *Caderno de Saúde Pública*, vol. 18(6), p. 1599-1607, 2002.

SHON, H.K.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; KIM, J.H. Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter. *Water Research*, 39, p. 2549-2558, 2005.

SHU, H-Y.; CHANG, M-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*, 65, p. 25-31, 2005.

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995) APHA, AWWA, WEF. 19th Edition. Publication Office American Public Health Association, Washington.

STEPNOWSKI, P.; ZALESKA, A. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 170, p. 45-50, 2005.

TAUK-TORNISIELO, S.M.; MORAIS, E.B. Crescimento de bactérias isoladas de solo em gasolina. *Arq. Instituto Biologia*, 71, p.1-749, 2004.

TIBURTIUS, E.R.L.; EMMEL, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Degradação de águas contendo BTXs, *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville - Santa Catarina, setembro, 2003.

TIBURTIUS, E.R.L. ; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E.S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados, *Química Nova*, 28(1), p. 61-64, 2005.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated Waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. Article in press. 2005.

WANG, K.H.; HSIED, Y.H.; CHOU, M.Y.; CHANG, C.Y. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 21, p. 1-8, 1999.

VALENTIN, L.A. **Boas Práticas de Laboratório: Aplicação para Avaliar o Impacto Ambiental Causado pelo Derrame de Derivados de Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil, 2006.

VIEIRA, F.C.S., Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do Petróleo sobre *Metamysidopsis elongata atlântica* (Crustacea: Mysidacea). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004.

YUAN, Q.; RAVIKRISHNA, R.; VALSARAJ, K.T. Reusable adsorbents for dilute solutions separations – Photodegradation of organic compounds on surfactant-modified titania. **Separation and Purification Technology**, v. 24, p. 309-318, 2001.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21(3), p.319-325, 1998.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Photochemical decomposition of seawater-soluble crude-oil fraction using high surface area colloid nanoparticles of TiO₂. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 147, p.205-212, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine Waters a comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 155, p.243-252, 2003.