UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS CONTAMINANTES BTX EM FASE AQUOSA EM PRESENÇA DE ETANOL

Autor: Marluce Santana dos Santos

Orientadores: Profº. Renan Tavares Figueiredo, Dr.

Profª. Eliane Bezerra Cavalcanti, Drª.

ARACAJU, SE- BRASIL

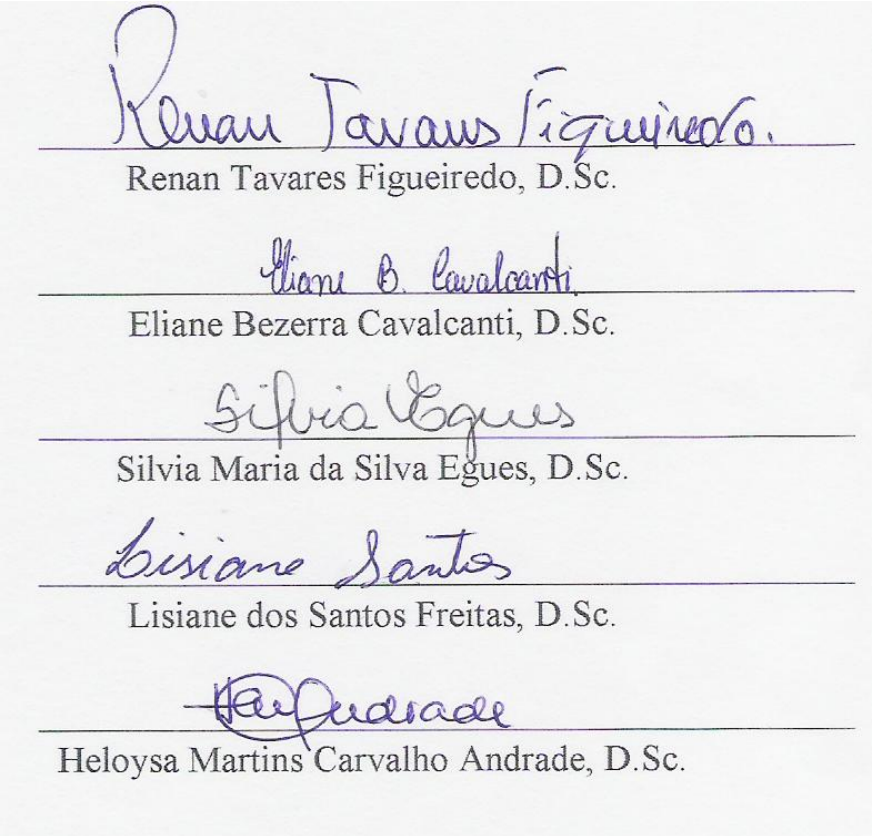
30 DE ABRIL DE 2010

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS CONTAMINANTES BTX EM ÁGUAS FASE AQUOSE EM PRESENÇA DE ETANOL

Marluce Santana dos Santos

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.

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.

Heloysa Martins Carvalho Andrade, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

30 DE ABRIL DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

S237d Santos, Marluce Santana dos

Degradação fotocatalítica dos contaminantes btx em fase aquosa em presença de etanol / Marluce Santana dos Santos**;** orientação: Renan Tavares Figueiredo, Eliane Bezerra Cavalcanti. – Aracaju: 2010.
101 f.: il.

3.1 Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). – Universidade Tiradentes

1. Fotocatálise. 2. BTX. 3. Tio_2. I. Figueiredo, Renan Tavares (orient.). II. Cavalcanti, Eliane Bezerra (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 662.7

“E isso faremos, se Deus o permitir.”

Hebreus 6.3

Agradecimentos

Ao grupo PEP pelos conhecimentos transmitidos;

A Universidade Tiradentes pela bolsa PROCAPS tipo II;

Ao ITP pela disponibilidade da infra-instrutora;

Ao CNPq, RECAT, CENPES/PETROBRAS pelo apoio financeiro;

A UAM e a OXITENO pelas caracterizações realizadas;

Aos professores Dr. Renan e Drª Eliane pelas orientações e apoio;

Ao LTTL e a Profª Drª Lisiane pelas realizações das análises cromatográficas no CG/SM;

Ao Eng. Nilson Menezes pelo apoio e análises no CG (Petrobras);

As técnicas Luciete pelas realizações de DRX e a Rosicleide pela amizade e incentivo e pelo apoio na realização das atividades experimentais, como também aos alunos de IC: Laís Valentino, Tiago Silva, Mariana Lomes, ajudantes fundamentais na preparação dos catalisadores e reações fotocatalíticas.

Ao pessoal do LEA Prof. Rui Garcia, Prof. Nelson e Cássia por estarem sempre acessíveis nos momentos em que precisei.

A todos aqueles que direta ou indiretamente me incentivaram à conclusão deste trabalho.

Em especial a minha mãe Marli, minha avó Carminha e minha irmã Magali pelo apoio, incentivo e paciência.

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 DOS CONTAMINANTES BTX EM FASE AQUOSA EM PRESENÇA DE ETANOL

Marluce Santana dos Santos

A contaminação de água subterrânea por vazamento de gasolina proveniente de tanque de armazenamento subterrâneo constitui uma das principais preocupações pelos seus riscos ambientais e a saúde humana. Ao entrar em contato com as águas subterrâneas a gasolina se dissolve parcialmente e os compostos BTEX, são os primeiros constituintes a atingir o lençol freático, tornando-se um indicativo da presença de gasolina. Um dos destaques apontado para as soluções dos problemas ambientais são os POA (Processos Oxidativos Avançados), baseados na geração de radicais hidroxil ($^{\bullet}OH$) como agente oxidante. Dentre os POA, a fotocatálise se destaca nos processos de purificação ambiental pela degradação de contaminantes orgânicos, produzindo CO_2, H_2O e ácidos minerais Neste trabalho foi estudado a degradação fotocatalítica de derivados do petróleo (BTX) em presença do etanol, utilizando TiO_2 puro e suportado em Al_2O_3, ZnO e MgO, foto-ativados por radiação UV. Os catalisadores sintetizados pelo método de precipitação foram caracterizados por área BET, DRX, TG/DTA, FT-IR, absorção atômica e testada a eficiência na degradação fotocatalítica de BTX na ausência e presença de etanol, acompanhado por CG/MS. De um modo geral a presença de etanol não influenciou na degradação dos BTX. Não somente sítios ácidos como no TiO_2/Al_2O_3 e sítios básicos como no TiO_2/MgO favoreceram a fotodegradação. Os catalisadores TiO_2/ZnO, TiO_2 LAB e TiO_2 P25 que apresentam sítios ácidos e básicos aproximadamente na mesma proporção mostraram um maior potencial de degradação fotocatalítica dos contaminantes BTX. Sendo que, o TiO_2/ZnO se mostrou mais ativo por ser o ZnO um semicondutor e por suas propriedade ópticas e eletrônicas.

Palavras-chave: Fotocatálise, BTX, TiO_2.

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.)

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF BTX CONTAMINANTS ON AQUEOUS PHASE IN THE PRESENCE OF ETHANOL.

Marluce Santana dos Santos

The contaminations of underground water by gasoline leak from underground containers are one of the main concerns due to their environmental and health risks. When in contact with underground water the gasoline dissolves partially and its BTEX components are the first constitutions to reach the ground water, becoming an indication of the presence of gasoline. One of the highlights seen as the solution for the environmental problems are the AOP (Advanced Oxidation Processes), based on the generation of hydroxyls radicals ($^{\bullet}OH$) as an oxidant agent. Among the AOP, the photocalysis stands out as an environmental purification process by the destruction of the organic contaminants, producing CO_2, H_2O and mineral acids. In this work the photocatalytic degradation of petroleum derivates (BTX) were studied in the presence of ethanol, using pure TiO_2 and supported on Al_2O_3, ZnO and MgO, photoactivated by UV radiation. The synthesized catalysts by precipitation methods were characterized by area BET, DRX, TG/DTA, FT-IR, atomic absorption and had the efficiency on the photocatalytic degradation of BTX in the absence and presence of ethanol tested, followed by CG/MS. In general the presence of ethanol did not influence in the degradation of BTX. Both the acid sites like as in TiO_2/Al_2O_3 and basic sites as in TiO_2/MgO favor the photodegradation. The catalysts TiO_2/ZnO, TiO_2 LAB and TiO_2 P25 which presented nearly the same proportion of acid and basic sites showed higher photocatalytic degradation potential of the BTX contaminants. Meanwhile, the TiO_2/ZnO showed to be more active because the ZnO is a semiconductor and due to its optic and electronic properties.

Keywords: Photocatalysis, BTX, TiO_2.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1 Contaminação de águas subterrâneas 4

2.2 Gasolina Brasileira 7

2.3 Propriedades dos BTEX 9

2.4 Influência da presença de etanol na degradação dos BTEX em água subterrânea 11

2.5 Processo Oxidativos Avançados 12

2.6 Princípios da fotocatálise heterogênea 14

2.7 Fotocatalisador TiO_2 16

2.8 TiO_2 P-25 da Degussa 20

2.9 Suporte Catalítico 21

- **Óxido de Zinco 21**
- **Óxido de Magnésio 22**
- **Óxido de Alumínio 24**

3. MATERIAIS E MÉTODOS 25

3.1 Preparação dos catalisadores: 25

3.1.1. Preparação do Catalisador TiO_2 25

3.1.2. Preparação do Al_2O_3 e ZnO: 26

3.1.3. Preparação do MgO: 26

3.1.4. Impregnação com TiO_2 nos óxidos de Al_2O_3, ZnO e MgO: 27

3.2 Caracterização física e química do catalisador: 27

3.2. 1 Análise Espectrometria de absorção atômica – AAS 27

3.2. 2 Análise textural por adsorção de N_2: 28

3.2. 3 Difração de raios X: 28

3.2. 4 Análise térmica (TG/DTA): 29

3.2. 5 Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) 30

3.3 Reações fotocatalíticas: 30

3.3.1 Reator Fotocatalítico 30

3.3.2 Reagentes 31

3.3.3 Teste de evaporação 32

3.3.4 Reações Fotocatalíticas 32

3.3.5 Preparação de Amostra 33
3.3.6 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS) 36

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 38

4.1 Caracterizações dos Catalisadores: 38
4.1.1 Espectrometria de absorção atômica 38
4.1.2 Análise textural por adsorção de N_2 38
4.1.3 Difração de raios – X 39
4.1.4 Analise Térmica 50
4.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR 57

4.2 Reações Fotocatalíticas 61
4.2.1 Teste de Evaporação 61
4.2.2 Reação de degradação fotocatalítica dos BTE 62
4.2.3 Influência do Etanol na Degradação dos BTX. 67

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 73

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA 75

ANEXO I 86

ANEXO II 87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: *EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE ÁREAS CONTAMINADAS CADASTRADA NO ESTADO DE SÃO PAULO*..... 6

FIGURA 2: *ILUSTRAÇÃO DA FORMAÇÃO DE UMA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO COM GASOLINA* 8

FIGURA 3: *FORMA ESTRUTURAL DOS BTEX (BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E OS ISÔMEROS O, M, P-XILENO)*..... 9

FIGURA 4: *EFEITO DO ETANOL NA BIODEGRADAÇÃO DE BENZENO EM CONDIÇÕES AERÓBICA*..... 12

FIGURA 5: *ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PARTÍCULA DE UM SEMICONDUTOR. E^-: ELÉTRON GERADO NA BANDA DE VALÊNCIA; H^+: LACUNA GERADA NA BANDA DE CONDUÇÃO*..... 15

FIGURA 6: *REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA ANATASE (A), RUTILO (B) E BRUQUITA (C) DO TIO_2*..... 18

FIGURA 7: *ESPECTRÔMETRO DE ABSORÃO ATÔMICA DO LABORATÓRIO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DO CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO–CEPED*..... 28

FIGURA 8: *DIFRATÔMETRO SHIMADZU MODELO XRD-6000* 29

FIGURA 9: *FOTO DO REATOR FOTOCATALÍTICO* 31

FIGURA 10: *SISTEMA DE BANHO-MARIA MANTIDO A TEMPERATURA DE 80 °C*..... 34

FIGURA 11: *RESULTADOS DO TESTE PARA AVALIAR O TEMPO DE EXTRAÇÃO EM "HEAD SPACE"*..... 35

FIGURA 12: *CROMATÓGRAFO GASOSO MODELO GC/QMS SHIMADZU 17 COM DETECTOR DE MASSAS (QP – 5050A) DO LTTL/ITP*..... 36

FIGURA 13: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO, SECO A 110°C*..... 40

FIGURA 14: *DIFRATOGRAMA DO DIOXIDO DE TITÂNIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 500 °C*..... 41

FIGURA 15: *DIFRATOGRAMA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO E SECO A 110°C*..... 42

FIGURA 16: *DIFRATOGRAMA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 360 °C*..... 42

FIGURA 17: *DIFRATOGRAMA DO ÓXIDO DE ZINCO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO SECO A 110°C*..... 43

FIGURA 18: *DIFRATOGRAMA DO ÓXIDO DE ZINCO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 360 °C*..... 44

FIGURA 19: *DIFRATOGRAMA DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO SECO A 80°C*..... 44

FIGURA 20: *DIFRATOGRAMA DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 700 °C*..... 45

FIGURA 21: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO EM FORMA DE PÓ, PREPARADO EM LABORATÓRIO SECO A 110°C*.. 46

FIGURA 22: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO EM FORMA DE PÓ, PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 500 °C*..... 47

FIGURA 23: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE ZINCO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO SECO A 110°C*..... 48

FIGURA 24: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE ZINCO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 500 °C*..... 49

FIGURA 25: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE MAGNÉSIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO SECO A 110°C*.. 49

FIGURA 26: *DIFRATOGRAMA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE MAGNÉSIO EM FORMA DE PÓ PREPARADO EM LABORATÓRIO CALCINADO A 500 °C*..... 50

FIGURA 27: *CURVAS DE TG E DTA DOS PRECURSORES DE TIO_2 PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 51

FIGURA 28: *CURVA DE TG E DTA DOS PRECURSORES DE ZNO PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 52

FIGURA 29: *CURVA DE TG E DTA DOS PRECURSORES DE MGO PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 53

FIGURA 30: *CURVA DE TG E DTA DOS PRECURSORES DE AL_2O_3 PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 54

FIGURA 31: *CURVA DE TG E DTA DOS PRECURSORES DE TIO_2/MGO PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 55

FIGURA 32: *CURVA DE TG E DTA DOS PRECURSORES DE TIO_2/ZNO PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 56

FIGURA 33: *CURVA DE TG E DTA DOS PERCUSSORES DE TIO_2/AL_2O_3 PREPARADO EM LABORATÓRIO*..... 57

FIGURA 34: *ESPECTRO DE FT- IR – PIRIDINA ADSORVIDA SOBRE O CATALISADOR TIO_2*..... 58

FIGURA 35: *ESPECTRO DE FT- IR – PIRIDINA ADSORVIDA SOBRE O CATALISADOR TIO_2/ZNO*..... 58

FIGURA 36: *ESPECTRO DE FT- IR – PIRIDINA ADSORVIDA SOBRE O CATALISADOR TIO_2/AL_2O_3*..... 59

FIGURA 37: *ESPECTRO DE FT- IR – PIRIDINA PARA OS CATALISADOR TIO_2/MGO*..... 60

FIGURA 38: *SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO PROCESSO*..... 61

FIGURA 39: *ACOMPANHAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DOS BTX PARA O TESTE DE EVAPORAÇÃO*..... 62

FIGURA 40: *VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS BTX COM O TEMPO DE IRRADIAÇÃO NA PRESENÇA DE TIO_2 P-25/UV*..... 63

FIGURA 41: *VARIAÇÃO DA CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DO BENZENO COM O TEMPO DE IRRADIAÇÃO NA PRESENÇA DE DIFERENTES TIPOS DE CATALISADORES/UV*..... 64

FIGURA 42: *VARIAÇÃO DA CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DO TOLUENO COM O TEMPO DE IRRADIAÇÃO NA PRESENÇA DE DIFERENTES TIPOS DE CATALISADORES/UV*..... 65

FIGURA 43: *VARIAÇÃO DA CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DO XILENO TOTAL COM O TEMPO NA PRESENÇA DE DIFERENTES TIPOS DE CATALISADORES/UV*..... 66

FIGURA 44: *VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO BENZENO (A), TOLUENO (B) E XILENO TOTAL (C) NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ETANOL COM TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE 30 MINUTOS E TIO_2 P-25 /UV*..... 68

FIGURA 45: *VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO BENZENO (A), TOLUENO (B) E XILENO TOTAL (C) NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ETANOL COM TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE 30 MINUTOS E TIO_2 LAB*..... 69

FIGURA 46: *VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO BENZENO (A), TOLUENO (B) E XILENO TOTAL (C) NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ETANOL COM TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE 30 MINUTOS E TIO_2/ZNO*..... 70

FIGURA 47: *VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO BENZENO (A), TOLUENO (B) E XILENO TOTAL (C) NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ETANOL COM TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE 30 MINUTOS E TIO_2/MGO*..... 71

FIGURA 48: *VARIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO BENZENO (A), TOLUENO (B) E XILENO TOTAL (C) NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ETANOL COM TEMPO DE IRRADIAÇÃO DE 30 MINUTOS E TIO_2/AL_2O_3*..... 71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: *PADRÃO DE POTABILIDADE PARA BTEX..... 10*

TABELA 2: *PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE IMPORTÂNCIA PARA A MOBILIDADE DE HIDROCARBONETOS..... 11*

TABELA 3: *SISTEMAS APLICADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS..... 13*

TABELA 4: *SEMICONDUTORES UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES, ENERGIA DO BAND-GAP..... 17*

TABELA 5: *MATERIAL UTILIZADO NA SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES..... 29*

TABELA 6: *CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS..... 33*

TABELA 7: *CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O MÉTODO "HEAD SPACE"..... 35*

TABELA 8: *PARÂMETRO DE ANALISES CROMATOGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE BTX NO GC/QMS SHIMADZU 17..... 37*

TABELA 9: *DETERMINAÇÃO DE TITÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA /CHAMA..... 38*

TABELA 10: *VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL DOS CATALISADORES CALCINADOS PREPARADOS EM LABORATÓRIO..... 39*

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas subterrâneas decorrentes de acidentes e vazamentos durante a exploração, transporte e armazenamento de petróleo e derivados tem sido uma preocupação constante a nível mundial. Os locais de armazenamento dos derivados de petróleo devem ser monitorados periodicamente, pois se eventualmente ocorrer qualquer tipo de vazamento, este possa ser contido imediatamente, minimizando com isso o impacto ambiental e um desastre ecológico.

Vazamento em postos de combustíveis vem merecendo cada vez mais atenção tanto da população em geral como dos órgãos estaduais de controle ambiental, a fim de garantir e manter o padrão de qualidade necessária a sua utilização. Sendo, a contaminação de aqüíferos utilizados como fontes de abastecimento de água para o consumo humano, a principal preocupação quando ocorre um vazamento de gasolina. Dependendo do volume de combustível liberado em um vazamento de gasolina o nível de contaminação dos aqüíferos é agravado, o que vai representar um risco substancial para o meio ambiente e para a saúde humana. Os vazamentos que ocorrem em tanques de armazenamento de combustíveis podem ser provenientes do processo de abastecimento dos tanques ou por causa de instalações inadequadas e dos processos de corrosão dos tanques.

Ao entrar em contato com as águas subterrâneas a gasolina sofre partição e os hidrocarbonetos mono aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos (orto, meta e para), conhecidos como compostos BTEX, serão os primeiros constituintes a atingir o lençol freático (CORSEUIL e MARTINS, 1998; TIBURTIUS e ZAMORA, 2004).

Os compostos BTEX são relativamente estáveis devido à aromaticidade do anel benzênico e à falta de grupos funcionais. Estes são também poderosos depressores do sistema nervoso central, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de $\mu g.L^{-1}$) apresentam toxidade crônica. Sendo o benzeno reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX (SILVA, *et al*., 2002; DOU *et al.*, 2008).

Para minimizar a poluição atmosférica gerada na combustão, muitos países têm adicionado etanol na formulação da gasolina. No Brasil, experiência com a utilização do etanol combustível como aditivo à gasolina é empregada desde 1920. Porém, só passou a ser

oficialmente adicionado à gasolina em 1975, com o lançamento do Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL, dando as condições necessárias para que o setor alcançasse significativos resultados tanto ambientais quanto econômicos (Ministério das Relações Exteriores, 2010).

Estudos têm demonstrado um aumento considerável na probabilidade de contaminação da água subterrânea por BTEX, pois uma vez que o etanol presente na gasolina é completamente solúvel na água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTEX. Devido a esta alta solubilidade o etanol terá um menor potencial de adsorção e conseqüentemente terá uma maior mobilidade na água do que a apresentada pelos compostos BTEX. Quando presente em altas concentrações o etanol poderia aumentar o deslocamento dos compostos BTEX pelo arraste promovido pelo efeito de cossorvâcia. O etanol pode também ser biodegradado preferentemente ao BTEX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos, além de poder inibir ou ser tóxico para os microorganismos degradadores de BTEX (POWERS *et al.*, 2001). Essas conseqüências representam um efeito negativo do etanol sobre a biodegradação dos compostos BTEX, isto é, a presença do etanol no meio impede a biodegradação dos compostos BTEX (CORSEUIL *et al.*, 2004).

Um dos destaques apontados para a solução de tal problema ambiental são os Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais são baseados na geração de radicais hidroxil ($^{\bullet}OH$) como oxidante, que são altamente reativos e não seletivos. Um destes processos é o processo de fotocatálise que está sendo utilizado na destruição rápida e eficiente de poluentes ambientais. A fotocatálise consiste em reações catalíticas que envolvem a absorção de luz por um semicondutor (fotocatalisador). Esta tecnologia pode ser usada para purificar a água através da mineralização de contaminantes orgânicos, produzindo CO_2, H_2O e ácidos minerais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente utilizando o TiO_2, um semicondutor inorgânico. A energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do "band gap" do semicondutor para poder provocar a excitação, pela qual um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

Em particular, a oxidação fotocatalítica oferece diversas vantagens em comparação com os métodos tradicionais de tratamento, porque a foto reação ocorre em temperatura ambiente,

pressão atmosférica, sob radiação na região UV- próxima e em níveis muito baixo de concentração.

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a degradação fotocatalítica de derivados do petróleo (BTX) em presença do etanol, utilizando TiO_2 puro e suportado foto-ativados por radiação UV. Portanto, os objetivos específicos foram estabelecidos como: pesquisar a bibliografia sobre fotocatálise e BTX; preparar catalisador TiO_2 mássico e suportado em escala de laboratório; caracterizar os catalisadores quanto a sua composição, propriedades texturais e superficiais e testar catalisadores na degradação fotocatalítica do BTX em escala laboratório, bem como, observar a influência do etanol na reação fotocatalítica.

O presente trabalho pretende obter como resultados o desenvolvimento de um catalisador ativo e estável para ser utilizado no processo fotocatalítico de degradação de contaminantes BTX em águas subterrâneas. Com a produção de catalisadores TiO_2 suportados em Al_2O_3, MgO e ZnO espera-se obter uma maior dispersão dos sítios ativos e assim uma melhor atividade na fotodegradação dos contaminantes BTX.

A presente dissertação está estruturada em cinco (5) capítulos. Os quatro (4) capítulos subseqüentes ao primeiro descrevem o seguinte:

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre a problemática da contaminação das águas subterrâneas contaminadas por gasolina, a presença do etanol na gasolina brasileira e sua conseqüência na degradação dos BTX e do processo fotocatalítico.

O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada na preparação dos catalisadores usados no desenvolvimento do trabalho, sua caracterização e avaliação da atividade catalítica dos catalisadores.

O capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização dos catalisadores e avaliação das reações fotocatalíticas com os catalisadores preparados em laboratório na degradação dos BTX e a observação da influência da presença de etanol nesta degradação.

O capitulo 5 finaliza o trabalho com a conclusão geral sobre os resultados de caracterização dos catalisadores e dês reações fotocatalítica na degradação dos BTX e apresenta algumas propostas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação de águas subterrâneas

Com o desenvolvimento dos processos industriais e o conseqüente surgimento de novos produtos que se tornaram indispensáveis à manutenção da sociedade moderna, cresceu também a contaminação ambiental, apontada como um dos maiores problemas dessa sociedade. Apesar da importância incontestável, as atividades industriais geram rejeitos gasosos, líquidos e sólidos prejudiciais ao meio ambiente, causado pelo rápido crescimento econômico associado à exploração de recursos naturais até então intocáveis. A degradação das águas de um modo geral vem ocorrendo de maneira espantosa, principalmente nas áreas de maior densidade demográfica dos países emergentes, como é o caso do Brasil. Com o decorrer do tempo, este processo pode logo ser irreversível. Os maiores problemas envolvendo águas subterrâneas é que elas são naturalmente mais difíceis de ser monitorizadas e remediadas (BRUNER, 1998, REBOUÇAS *et al.*, 2002).

Normalmente os processos industriais utilizam grandes volumes de água e como conseqüência geram grandes volumes de efluentes, que sem um tratamento adequado, uma legislação mais restritiva e uma fiscalização mais atuante, são despejados em córregos, rios e mares de todo o mundo. Assim, é indispensável providenciar um controle ambiental seguro, sem prejudicar os investimentos econômicos. A reserva de água subterrânea brasileira já está seriamente comprometida e esta contaminação é difícil de ser detectada (FINOTTI, *et al.*, 2001). Estudos relatam que no Brasil quase 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas que vão do Estado de Sergipe ao Rio Grande do Sul apresentam alto nível de contaminação (TIBURTIUS et. al.; 2004).

Como conseqüência da contaminação das águas superficiais e do alto custo dos tratamentos para restituí-la ao nível de potabilidade, o uso de águas subterrâneas tem surgido como uma fonte alternativa de abastecimento ao consumo humano, por sua abundância e qualidade. Com o aumento significativo da demanda pelo uso de águas subterrâneas em todo o mundo, a crescente preocupação em relação à quantidade e a qualidade deste bem vital deixaram de ser apenas da comunidade científica, passando a interessar também a diversos segmentos da população. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais limitativas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (CETESB, 2010).

As características químicas das águas subterrâneas refletem os meios por onde percolam, armazenando informações dos tipos de rochas drenados e das atividades humanas desenvolvidas ao longo de seu trajeto. O Brasil é considerado um país rico nesse recurso natural, estima-se que o volume armazenado é de 112.000 km^3 em seu subsolo.

A contaminação de águas naturais é hoje concebida como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Toneladas de resíduos sem tratamento adequado são despejadas em córregos, rios e mares com bastante freqüência em todo o mundo (ZHANG *et al*., 1998; BYRNE *et al*., 1998).

Como fonte de vida, a água é um recurso de valor econômico e de uso coletivo e como tal, deve ser gerido de maneira consciente e com responsabilidade coletiva. Sendo assim, é imprescindível a elaboração de estratégias que atendam às necessidades do presente sem prejudicar a capacidade das futuras gerações em prover suas próprias necessidades. O Brasil é considerado um país rico nesse recurso natural, estima-se que o volume armazenado é de 112.000 km^3 em seu subsolo. (UNESCO, 2001; GOMES *et al.,* 2001; COSTA *et al.,* 1999; CAPUCCI *et al.*, 2001).

A Lei 6.938 de 31 de agosto de 1981 no Art 3º conceituou as águas interiores, as superficiais e as subterrâneas como um recurso ambiental, e a degradação da qualidade ambiental, por sua vez, como qualquer alteração adversa desse recurso, a de reconhecer os recursos hídricos como um bem público e de valor econômico, que deve ter seu uso controlado e taxado. De acordo com Pereira *et al.* (2005) "a preocupação do uso racional da água vem sendo norteada basicamente em função de seu custo, que tende a aumentar devido aos conceitos de consumidor pagador e poluidor pagador, regidos pela legislação ambiental."

Segundo Cunha *et al*. (2008) no Brasil, ainda não há uma legislação em nível federal para proteção ou remediação de solos e águas subterrâneas. Existindo apenas leis em níveis locais, como no caso do Estado de São Paulo, onde o valor de intervenção adotado pela CETESB indica o limite de contaminação do solo e água subterrânea acima do qual há risco potencial à saúde humana. Freqüentemente quando identificada a degradação dos mananciais subterrâneos parte dele, já se encontram em tal estado de impactação que medidas remediadoras são ineficientes para depurá-lo. A remediação de águas subterrâneas, ao ser constatada a sua poluição ou contaminação, necessita de elevados recursos financeiros e humanos, o que geralmente só é atingido ao final de vários anos. Por tanto, se faz necessário tomar medidas preventivas para sua proteção, associadas ao controle de poluição e definir critérios de qualidade iniciando pela determinação de "Valores Orientadores".

A contaminação de águas subterrânea por vazamento de gasolina de tanques de armazenamento subterrâneo constitui uma das principais preocupações pelos seus riscos ambientais e para a saúde humana e a contaminação de aqüíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de águas para consumo humano. Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente e os hidrocarbonetos mono aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três isômeros orto, meta e para-xilenos, chamados de BTEX, serão os contaminantes que primeiro atingirão o lençol freático (CORSEUIL E MARTINS, 1997; ALBERCI *et al*., 2002).

Estudos relatam que o número de áreas contaminadas ocorrentes no estado de São Paulo totalizou em novembro de 2008, 2.514 áreas contaminadas e que aproximadamente 80% das contaminações de águas subterrâneas são causadas por vazamentos em tanques de armazenamento dos postos de combustível. O aumento no registro de número de áreas contaminadas realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), ligada à Secretaria do Meio Ambiente, observada na figura 01 demonstra o esforço na identificação de novas áreas contaminadas (CATTONY *et al*,. 2007, CETESB, 2010).

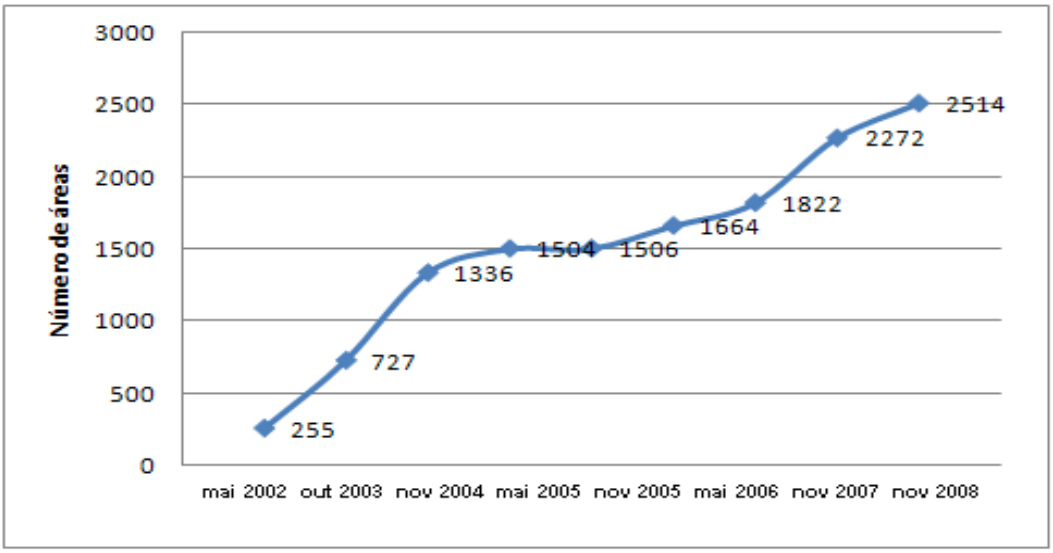


Figura 01: Evolução do número de áreas contaminadas cadastrada no Estado de São Paulo.
Fonte: http://www.cetesb.sp.gov.br.

Porém, a nível nacional não existe estatística sobre a magnitude da problemática da contaminação de águas subterrâneas por BTEX, ocasionada pelo vazamento de tanques de postos de abastecimento de combustíveis. A problemática da contaminação é agravada, pois que a maioria dos tanques de armazenamento de combustível foi construída na década de 70, e como a vida média destes tanques é estimada em 25 anos, pode-se esperar um aumento na

ocorrência de vazamentos nos postos do país, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão. Avalia-se que no Brasil existam quase 27 mil postos de gasolina. Sendo que no ano de 1995 o consumo de álcool, gasolina e diesel no país foi de 30, 38 e 82 milhões de litros/dia, respectivamente (CORSEUIL e MARTINS, 1997; CORSEUIL e MARTINS 1998; TIBURTIUS ZAMORA, 2005; SILVA *et al*., 2002).

2.2 Gasolina Brasileira

A gasolina é o combustível derivado de petróleo mais popular no Brasil, abastecendo cerca de 60% dos veículos de passeio. É constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por oxigenados e por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são considerados leves, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica, normalmente 4 a 12 átomos de carbono. A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa, pode ser originada da nafta (Petrobras, 2010).

Atualmente é perceptível um esforço a nível mundial em tentar reduzir as emissões de contaminantes atmosféricos e melhorar a qualidade dos combustíveis (CHIARAMONT, 2007 e SILVA, 2008). A gasolina atualmente disponibilizada para o consumidor final possui compostos oxigenados em sua composição, normalmente álcool etílico anidro. Em épocas de crise no abastecimento do álcool etílico, quando a produção da indústria alcooleira não é suficiente para atender à demanda de etanol anidro, outros compostos oxigenados, como o MTBE (Metil, Terc-Butil-Éter) e metanol poderão, após aprovação federal, estar presentes na gasolina disponível aos consumidores. O MTBE é normalmente utilizado como componente da gasolina desde 1974 na Europa e desde 1979 nos EUA.

O mercado da gasolina no Brasil hoje é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e pela Lei Federal 9.478/97 (Lei do Petróleo). Conforme disposto na Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), n.º 1, de 11 de janeiro de 2010, publicada no Diário Oficial da União em 12 de janeiro de 2010, o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina é, a partir da zero hora do dia 1º de fevereiro de 2010, de vinte por cento (20%), pelo prazo de 90 (noventa dias). Findo o prazo estabelecido, o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina retorna ao percentual de vinte e cinco por cento (25%).

Ao abastecer seu veículo no posto revendedor, o consumidor adquire a gasolina "C", uma mistura de gasolina "A" com álcool anidro. A gasolina produzida pelas refinarias é pura,

sem álcool. As distribuidoras compram gasolina A das refinarias da Petrobras e o álcool anidro dos usineiros, misturam esses dois produtos para formular a gasolina "C".

Quando ocorre um vazamento de combustível oriundo de tanques de armazenamento subterrâneos devido à corrosão e o combustível atinge o solo, seus componentes separam-se em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Forças gravitacionais atuam direcionando o fluxo para as porções mais profundas do solo. Os hidrocarbonetos de petróleo penetram no subsolo como líquido de forma não aquosa (NAPL – *Non-Aqueous Phase Liquids*). Dependendo da sua densidade, os NAPLs são divididos em líquidos leves na fase não aquosa (LNAPL – *Light Non-Aqueous Phase Liquids*) que são compostos com densidade menor que a água (como por exemplo: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e líquidos densos na fase não aquosa (DNAPL – *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*) que são compostos com densidades maiores que a da água (FORTE *et al*. 2007). Os compostos BTEX são relativamente estáveis devido à aromaticidade do anel benzênico e à falta de grupos funcionais reativos (DOU *et al*., 2008). Assim, quando ocorre um vazamento são contaminados o solo, a água subterrânea e a atmosfera. A Figura 02 apresenta uma ilustração da formação de uma pluma de contaminação, proveniente de vazamento em postos de combustíveis.

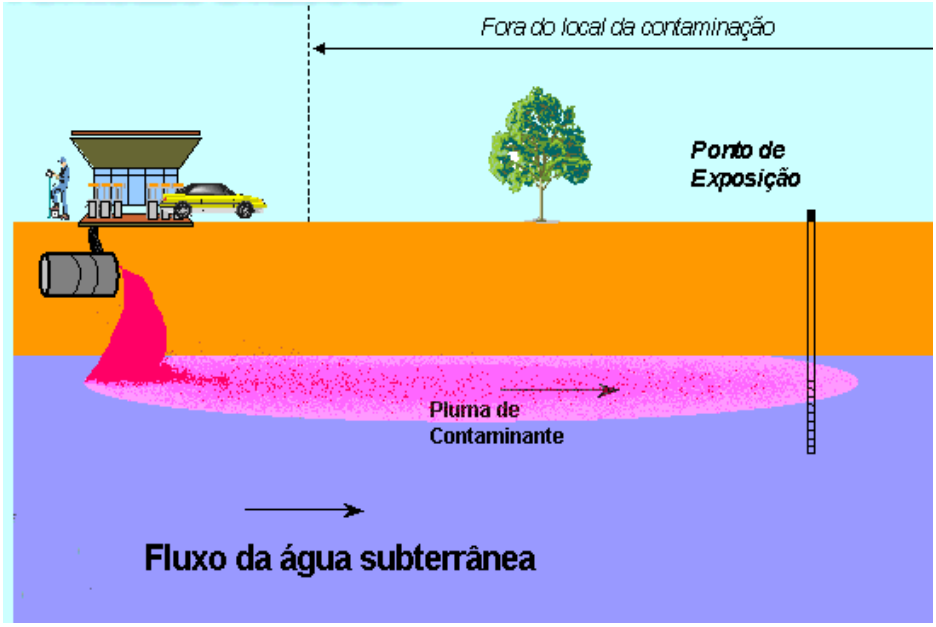


Figura 02: Ilustração da formação de uma pluma de contaminação com gasolina.
Fonte: http://www.sinmec.ufsc.br/sinmec/lab/jonas/modelo.

2.3 Propriedades dos BTEX

Os compostos BTEX apresentados na Figura 03 são hidrocarbonetos monoaromáticos, seu conteúdo em uma mistura de gasolina normal é de aproximadamente 18% (m/m). Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por possuir alto potencial poluidor, elevada toxidade e todas são substâncias depressoras do sistema nervoso central. De um ponto de vista toxicológico, benzeno é o mais perigoso, pois é um componente confirmado carcinogênico humano. A *US Environmental Protection Agency* inclui os BTEX na lista de contaminantes na água potável e os limites máximos de concentração níveis destes compostos da seguinte forma: o benzeno (5 µg / L), tolueno (1 mg / L), etilbenzeno (0,7 mg / L) e xilenos (10 mg / L). A União Européia também incluiu o benzeno na sua lista de 33 poluentes prioritários nas águas, e tem estabelecido um limite máximo de nível de concentração de 1 µg / L para o benzeno na água potável (PAVÓN *et al*., 2007).

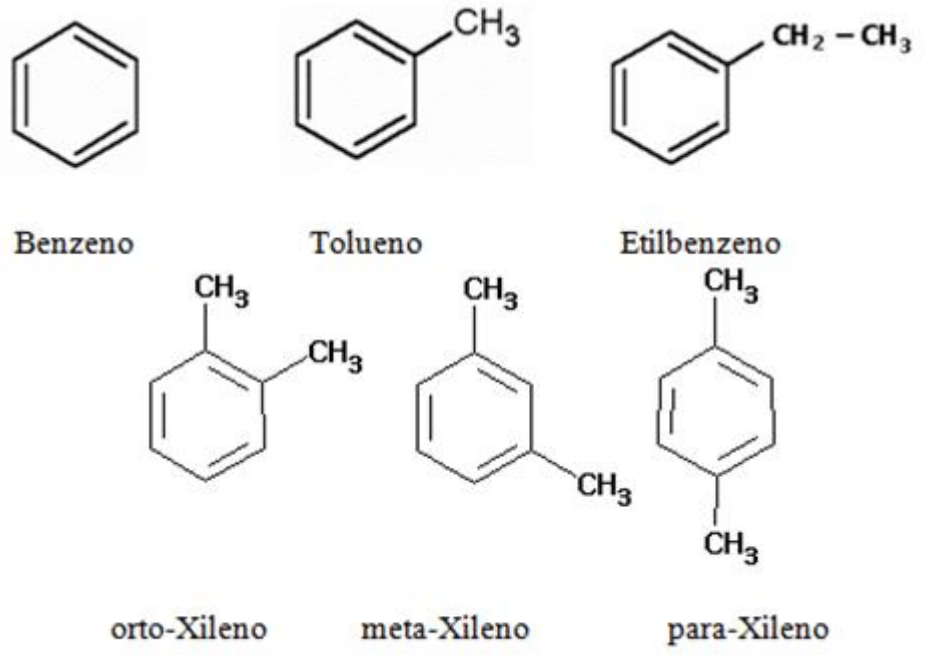


Figura 3: Forma estrutural dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros o, m, p-xileno). Fonte: http://www.merck-chemicals.com.br.

A Portaria MS n.º 518/2004 estabelece que no Brasil seja de responsabilidade dos sistemas de abastecimento de água o controle de qualidade da água e das autoridades sanitárias das diversas instâncias de governo, a missão de vigilância da qualidade da água para consumo humano. Como também a responsabilidade dos órgãos de controle ambiental no

monitoramento e no controle das águas brutas de acordo com os mais diversos usos, incluindo o de fonte de abastecimento de água destinada ao consumo humano. Os níveis máximos permitidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Padrão de potabilidade para BTEX.

Parâmetro	Unidade	VMP
Benzeno	$\mu g.L^{-1}$	5
Tolueno	$mg.L^{-1}$	0,7
Etilbenzeno	$mg.L^{-1}$	0,2
Xileno	$mg.L^{-1}$	0,3

Fonte: Portaria MS n.º 518/2004.

A Tabela 2 apresenta algumas das propriedades físico-químicas dos BTEX. O comportamento dos hidrocarbonetos no ambiente subterrâneo é determinado por suas propriedades físico-químicas. Na maioria das vezes, quanto maior o número de átomos de carbono e maior peso molecular menor será a solubilidade do composto em água. A solubilidade é a concentração máxima de um soluto em água.

A gasolina comercializada no Brasil é misturada com aproximadamente 20 a 25% de etanol, parâmetro que aumenta consideravelmente a solubilidade destes poluentes. Deste modo, é necessário que se conheça as interações físico-químicas entre o etanol e os componentes BTEX, pois estas interações podem causar comportamento completamente diferente quando comparados com a gasolina pura.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.

Composto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Solubilidade em água a 25°C ($mg.L^{-1}$)
Benzeno	C_6H_6	78,1	1780
Tolueno	C_7H_8	92,1	515
Etilbenzeno	C_8H_{10}	106,2	152
p-Xileno	C_8H_{10}	106,2	215
m-Xileno	C_8H_{10}	106,2	160
o-Xileno	C_8H_{10}	106,2	220
Etanol	C_2H_5OH	46	Infinita

Fonte: Tiburtius e Zamora (2004).

2.4 Influência da presença de etanol na degradação dos BTEX em água subterrânea

Estudos realizados por Corseuil *et al.* (2004) comprovaram que a presença do etanol em águas subterrâneas pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo através do efeito cossolvência, que na presença de 10% de etanol a solubilidade do benzeno, tolueno, orto-xileno aumentaram em 20%, 40%, 50%, respectivamente. Ele ainda observou que, o etanol torna-se o substrato preferencial quando está presente na água subterrânea junto com as plumas de hidrocarbonetos do petróleo, em detrimento da biodegradação dos compostos BTEX. Sendo assim, maiores concentrações de hidrocarbonetos poderão ser transferidas à água subterrânea devido ao efeito cossolvência, e maiores extensões de plumas de hidrocarbonetos poderá ser encontrado em função de o etanol ser biodegradado preferencialmente (CORSEUIL *et al.;* 2006).

Uma vez que o etanol é completamente solúvel em água, além de apresentar uma maior mobilidade, a sua concentração deverá ser maior que a dos componentes BTEX em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina. Assim o etanol, quando presente em altas concentrações, pode diminuir o retardo no deslocamento dos BTEX na água subterrânea causado pela sorção no solo. Por apresentar estrutura apolar os hidrocarbonetos contaminantes dissolvidos particionam da água e aderem às partículas do solo, que é menos polar do que as moléculas de água, através de ligações hidrofóbicas, como também uma alta concentração de etanol na água pode facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade destes na água, através do efeito cossolvência (CORSEUIL *et al*.; 1996).

Corseuil *et al*. (1999) avaliaram experimentalmente o aumento da solubilização dos compostos BTX em presença de etanol na gasolina comercial brasileira e observaram que quanto menor for a solubilidade dos constituintes da gasolina em água, maior será o efeito do etanol no aumento na solubilização destes compostos.

De acordo com Tiburtius e Zomara, (2004) a degradação natural (biodegradação) do etanol será preferencial sobre os constituintes solúveis da gasolina, agindo como consumidor de aceptores de elétrons e nutrientes disponíveis no meio, fazendo com que a biodegradação dos BTEX seja drasticamente afetada, aumentando o tempo de permanência destes compostos na água subterrânea.

Corseuil *et al.* (1997) estudaram a biodegradação de 20 mg/L de benzeno em presença de 0, 20, 100 e 300 mg/L de etanol (Figura 04). Eles observam que os experimentos realizados tanto na ausência como na presença benzeno foi rapidamente metabolizado (menos de três dias) pela biomassa autóctone presente no material do aqüífero. No entanto, nos microcosmos em que a concentração de etanol foi de 100 mg/L, benzeno só foi completamente degradado após 12 dias. Portanto, houve um retardamento significativo no tempo de degradação de benzeno, de quase 10 dias, mesmo não havendo limitação de oxigênio para a degradação aeróbica dos dois substratos. Na presença de 300 mg/L de etanol, provavelmente devido a limitação de oxigênio, benzeno não foi degradado durante o período de incubação dos microcosmos (50 dias). A principal conclusão obtida neste estudo de biodegradação é a verificação do efeito negativo da presença do etanol na degradação dos BTX, sendo um indicativo de que o etanol é um substrato preferencial para as bactérias autóctones do solo. Observou-se que somente após o completo desaparecimento do etanol há possibilidade de ocorrer à degradação do benzeno, desde que satisfeitas às condições de nutrientes e aceptores de elétrons.

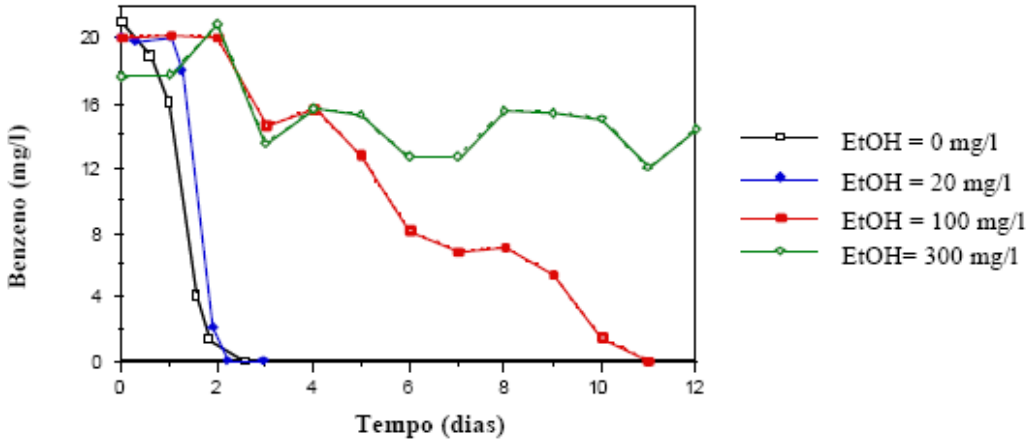


Figura 04: Efeito do etanol na biodegradação de benzeno em condições aeróbicas.
Fonte: CORSEUIL *et al.* (1997. b).

2.5 Processo Oxidativos Avançados

De acordo com Nogueira e Jardim (1998) os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm atraído várias pesquisas na área da descontaminação ambiental com a destruição de espécies orgânicas resistentes a métodos convencionais. Os POAs têm por base processos físico-químicos capazes de produzir transformações profundas nas estruturas químicas dos contaminantes, eles estão fundamentados na formação de radical hidroxila ($^{\bullet}OH$). A maioria

do recurso atrativo do POA é que este é altamente potente e o radical $^{\bullet}OH$ fortemente oxidante, permite a destruição de uma série vasta de substrato químico orgânico de modo não seletividade. Exemplos de processos oxidativos avançados são a oxidação por H_2O_2, radiação UV, ozonização e a combinação destes. Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea tem provado ser de interesse real como ferramenta eficiente para degradar contaminantes orgânicos aquáticos e atmosféricos. Estes processos vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo (LACEY e SCHIRMER, 2008).

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser classificados em dois grandes grupos, os sistemas homogêneos e os sistemas heterogêneos onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (Tabela 3**)**: os sistemas homogêneos que ocorrem em uma fase e envolvem reações com ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com ou sem luz UV, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton); e os sistemas heterogêneos que empregam semicondutores como dióxido de titânio como catalisadores (fotocatálise heterogênea). 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; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Tabela 3: Sistemas aplicados nos Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos		**Sistemas Heterogêneos**	
Com irradiação	**Sem irradiação**	**Com irradiação**	**Sem irradiação**
H_2O_2/UV	O_3/HO^-	Catalisador/UV	Eletrofenton
O_3/UV	O_3/H_2O_2	Catalisador/UV/H_2O_2	Eletroquímico
Ultrassom	Fe^{2+}/H_2O_2	Fotoeletroquímico	
Fe^{2+}/H_2O_2/UV ou VIS			

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

Segundo Peralta-Zamora (2003) as principais vantagens dos processos oxidativos avançados são relativa simplicidade operacional dos sistemas e a elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes. A alta reatividade do radical hidroxil, e o baixo tempo de meia-vida, torna indispensável a sua produção no próprio meio reacional.

Tiburtius *et al.* (2005) estudaram a eficiência dos processos oxidativos avançados investigando a degradação de soluções aquosas contendo benzeno, tolueno e xilenos (BTX) e águas contaminadas com gasolina. O tratamento permitiu quase total degradação de BTX e

remoção de mais de 80% dos compostos fenólicos intermediários em tempos de reação de cerca de 30 min. As investigações preliminares utilizando água contaminada por gasolina sugerem uma boa potencialidade do processo para o tratamento de grandes volumes de amostras aquosas contendo estas espécies poluentes.

2.6 Princípios da fotocatálise heterogênea

Fotocatálise consiste na mudança da velocidade de reações químicas sob a ação da luz, na presença de substâncias (fotocatalisadores) que absorvem um quantum de luz, e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, interagindo repetidamente com eles e com intermediários e têm sua composição química regenerada após cada ciclo (PARMOM, 1997).

A fotocatálise heterogênea compreende a ativação do semicondutor fotocatalítico, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), por luz solar ou artificial. Este semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de "band gap" (Figura 5). A absorção de fótons com energia superior à energia do "band gap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5 eV, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxil $^{\bullet}OH$, a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico (LITTER, 1999; GAYA e ABDULLAH, 2008; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

De acordo com Tiburtius e Zamora, (2004) a aplicação da fotocatálise para correção de efluentes industriais é bastante discutida em função da dificuldade na penetração da radiação em um meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas e da posterior remoção dos fotocatalisadores.

Para Ao e Lee (2004); Marcì *et al*. (2003) e Zaleska *et al.* (2000) a fotocatálise heterogênea na presença de um óxido semicondutor é um campo de rápido crescimento, especialmente para o caso da oxidação de compostos orgânicos poluentes na água ou no ar. Os poluentes são comumente removidos por adsorção, tal como carbono ativado. Entretanto, o uso de adsorventes meramente transfere poluentes da fase gasosa ou líquida à fase sólida, causando problemas de deposição e regeneração.

Segundo Zaleska *et al.* (2000) em 1976 J. H. Carey relatou a primeira degradação fotocatalítica de bifenil e clorofenil em presença do semicondutor TiO_2. Para Marcì *et al.* (2003) a oxidação fotocatalítica oferece diversas vantagens em comparação aos métodos tradicionais de tratamentos, pois a foto reação ocorre em temperaturas ambientes e pressão atmosférica, sob radiação na região UV- próxima e valores mensuráveis a níveis de concentração muito baixo. Processos fotocatalíticos têm sido amplamente testados para uma grande variedade de produtos químicos fornecendo interessantes rotas à destruição de poluentes tóxicos e perigosos em níveis de ppb ou pouco ppm (VIDAL, 1998).

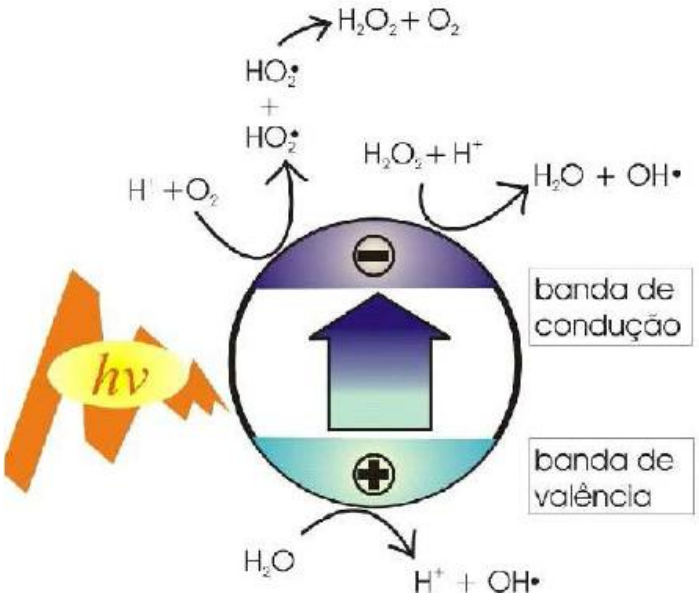


Figura 5: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. e^-: elétron gerado na banda de valência; h^+: lacuna gerada na banda de condução.

Fonte: Quadros *et al.*, (1997).

A reação fotocatalítica é iniciada quando um elétron foto-excitado é promovido da banda de valência do fotocatalisador (semicondutores – SC) para a banda de condução, absorvendo um fóton energia, *hv*, igual ou superior ao "band gap" do semicondutor, formando uma lacuna na banda de valência. Assim, o par elétron/ lacuna (e^- - h^+) é gerado. A eficiência da fotocatálise 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 o qual resulta na liberação de calor. A seguinte reação em cadeia tem estado amplamente postulada:

Foto excitação: $TiO_2/SC + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (1)

Ionoadsorção do oxigênio: $(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$ (2)

Ionização da água: $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ (3)

Protonação de superóxidos: $O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$ (4)

O radical hidroperoxil ($HO_2^{\bullet}$) formado em (4) tem também propriedades como O_2 e assim pode prolongar a existência da foto lacuna.

$HO_2^{\bullet} + e^- \rightarrow HO_2^-$ (5)

$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$ (6)

Tanto a oxidação como a redução podem ocorrer na superfície do semicondutor fotocatalítico foto excitado (Figura 2.3). A recombinação entre o elétron e a lacuna não irá ocorrer caso o oxigênio esteja com elétron disponível para formar superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), seu próton formar o radical hidroperoxil ($HO_2^{\bullet}$) e subseqüentemente H_2O_2, conforme reações (4)-(6) (GAYA e ABDULLAH, 2008).

2.7 Fotocatalisador TiO_2

O pó de TiO_2 foi usado como pigmento branco desde os tempos antigos. Este apresenta uma cor branca por não absorção na região do visível, e é ativo sob irradiação de luz UV, sendo capaz de induzir algumas reações químicas. Tal atividade observada sob a luz solar era conhecido como descamação das tintas e a degradação de produtos que incorporem TiO_2. Estudos científico sobre tal foto-atividade do TiO_2 foram notificados desde o início do século 20. Como o relatório sobre a fotodegradação de corantes por TiO_2 tanto no vácuo, como com na presença de oxigênio em 1938. Foi observado que a absorção de UV produz espécies ativas de oxigênio na superfície de TiO_2, causando a fotodegradação do corantes. Também ficou conhecido que o TiO_2 não muda através da foto-reação, embora a "terminologia" fotocatalisador não tenha sido utilizado para TiO_2 no relatório, mas chamado foto-sensibilizador (HASHIMOTO *et al.*, 2007).

Nos últimos anos muitos pesquisadores têm demonstrado um interesse considerável nos materiais semicondutores fotocatalíticos, para purificação e despoluição da água e o ar. Vários óxidos e calcogênios têm sido estudados para a utilização como fotocatalisadores nos processos de fotocatálise heterogênea. Vários semicondutores (Tabela 4) podem agir como

sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido a sua estrutura eletrônica, tais como: TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, $SrTiO_3$, ZnO, CdS e ZnS (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZHENG *et al.,* 1998; LAKSHIMI *et al.*, 1995). Os mais atrativos fotocatalisadores são óxido de titânio e óxido de zinco, porque são mais baratos, menos nocivos ao ambiente, e fáceis de serem recuperados (PEREZ, 1998). Porém, o ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. Já o WO_3 apesar de ser útil na faixa do visível é geralmente menos ativo fotocataliticamente que TiO_2 (LITTER, 1999). Contudo, sem nenhuma dúvida, TiO_2 é o mais ativo material para propósitos fotocatalíticos, devido sua excepcional propriedade ótica e eletrônica, estabilidade química, atoxicidade e baixo custo.

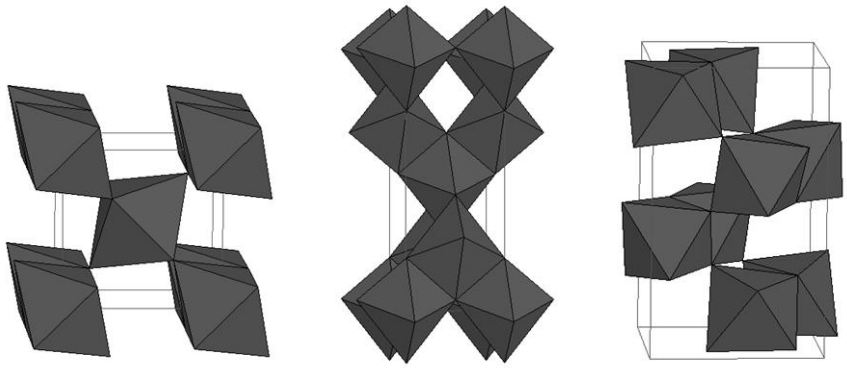
Tabela 4: Semicondutores utilizados como fotocatalisadores, energia do "band-gap".

Material	Band-gap (eV)
$BaTiO_3$	3,3
CdO	2,1
CdS	2,5
CdSe	1,7
Fe_2O_3	2,2
GaAs	1,4
SnO_2	3,9
$SrTiO_3$	3,4
TiO_2 anatase	3,2
TiO_2 rutilo	3,0
WO_3	2,8
ZnO	3,2
ZnS	3,7

Fonte: Kabra *et al.;* 2004.

O TiO_2 comercial mais usado entre os diferentes grupos de pesquisadores é o TiO_2 P-25 fabricado pela Degussa, por apresentar alta fotoatividade quando comparado com o de outras marcas. É composto por uma mistura de fases com uma composição aproximada de 80% anatase e 20% rutilo e tem uma área superficial BET de cerca de 50 m^2/g (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; BLAKE *et al.,* 1999). O dióxido de titânio possui um ponto de fusão por volta de 1.800 °C, apresentando excelente propriedade de pigmentação, como produto químico possui propriedade dielétrica, alta absorção UV e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais. Apresenta três espécies de estruturas cristalinas: Anatase,

Rutilo e Bruquita (Figura 6), sendo que apenas as estruturas anatase e rutilo são produzidos comercialmente (ZIOLLI e JARDIM, 1998).



(a) (b) (c)

Figura 6: Representação da estrutura cristalina Anatase (a), Rutilo (b) e bruquita (c) do TiO_2.
FONTE: http://ruby.colorado.edu/~smyth;min;tio2.html

Embora o TiO_2 seja apontado como o semicondutor de maior fotoatividade, o rendimento total do processo é restringido pela recombinação elétron/lacuna. Entretanto, este fato pode ser efetivamente amenizado se aumentar a área superficial, a homogeneidade, partículas de tamanho nanométricos e fase com composição química estável (COSTA *et al.*, 2006; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O dióxido de titânio (TiO_2) rutilo é estável a altas temperaturas e a anatase pode ser sintetizada a temperaturas relativamente baixas. A transformação do rutilo a partir da anatase é irreversível, e em geral, ocorre em temperaturas próximas a 800 °C. O TiO_2 anatase apresenta melhor atividade fotocatalítica do que o rutilo, além de sua eficiência fotocatalítica poder ser aumentada com o aumento da superfície específica (XU e SHEN, 2007). A fase rutilo é inativa para a foto degradação de compostos orgânicos, provavelmente devido a sua baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície entre outros fatores (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O TiO_2 é largamente usado nos processos industriais por sua natureza não tóxica, foto-estabilidade, insolúvel em água, estabilidade química em uma faixa ampla de pH e custo relativamente baixo. Sendo usada como pigmento branco, purificação do meio ambiente, células solares e na geração de gás hidrogênio, por causa de sua atividade catalítica, entre outras aplicações. Para Jiang *et al.* (2007) alguns problemas dificultam a sua aplicação

prática, tal como a baixa atividade do TiO_2 sob irradiação de luz visível. Entretanto, vários pesquisadores têm se dedicado em estudar mecanismos que venham melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2, tais como minimizar o tamanho do cristal de TiO_2, a impregnação de TiO_2 com íons metálicos de transição ou a impregnação contendo ânions como N, F e C, que podem modificar a estrutura da banda de energia do TiO_2, conduzindo a absorção de luz visível e de melhorar a distribuição dos sítios ativos sobre a superfície de TiO_2. Estudos mostram que TiO_2 impregnado com dois ou mais íons poderá resultar em maior atividade fotocatalítica do que a impregnação com um íon.

Segundo Silva *et al,* (2010) uma estratégia que vem sendo utilizada para maximizar a eficiência do processo fotocatalítico promovendo a melhor separação de cargas é a obtenção de nanocompósitos do tipo metal/TiO_2 e semicondutor/TiO_2. A eficiência fotocatalítica pode ser aumentada pela junção do ZnO com TiO_2. A junção de dois semicondutores oferece uma nova abordagem para a valorização da atividade fotocatalítica. Estudos têm demonstrado que os óxidos binários podem favorecer uma separação de carga mais eficiente, aumentar a vida útil dos transportadores de cargas e reforçar a transferência de carga interfacial para absorver substratos (WANG *et al*., 2002, YANG e SWISHER, 1996 e ALI *et al*., 2010).

Em um processo onde se utiliza a fotocatálise como agente transformador, diversos parâmetros podem influenciar no bom rendimento do processo, conhecer e saber manejar estas variáveis possibilita aproveitar ao máximo e com menor esforço e custos os resultados almejados. Portanto, conhecer e sabiamente utilizar estes parâmetros que influenciam a taxa de degradação fotocatalítica certamente facilitarão o controle do processo que se pretende executar.

A característica física e química desejadas na composição de um catalisador que influencia no desempenho do catalisador depende primordialmente do seu método de preparação, de um suporte adequado e da deposição da fase ativa. A preparação de qualquer catalisador envolve uma seqüência de diversos passos complexos, com uma pequena variação nos detalhes preparativos pode resultar numa drástica alteração das propriedades finais do catalisador (FUJISHIMA *et. al*., 2000; SCHWARZ *et. al*., 1995).

Sempre que um catalisador é preparado, é necessário conhecer a sua composição. Segundo Figueiredo *et al*. (1987) a caracterização físico-quimica dos catalisadores heterogêneo é de fundamental importância para poder explicar e prever propriedades como atividade, seletividade e estabilidade. Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição dos poros serão importantes na interpretação da atividade catalítica.

2.8 TiO_2 P-25 da Degussa

Buscando alcançar alta eficiência nas reações fotocatalíticas, muitos tipos de compostos de TiO_2 têm sido examinados. Em relação às reações foto-catalisadas pelo TiO_2, o pó chamado de P-25 fabricado pela Degussa, constituído por fases anatase e rutilo numa taxa de aproximadamente 3:1, é considerado um material de referência em muitas estudos, pois tem apresentado alta atividade para muitos tipos de reações fotocatalíticas. Para esclarecer a sinergia entre as fases anatase e rutilo, Ohno *et al*. (2001) estudaram a morfologia das fases anatase e rutilo do P-25 em pó e observaram que as partículas anatase e rutilo existem separadamente na P-25 (Degussa) em pó. Observaram pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) os aglomerados feitos de partículas de anatase ou rutilo. No entanto, sob condições práticas operacionais das reações fotocatalíticas, os aglomerados são decompostos, e partículas anatase e rutilo ficam em contato. Eles concluíram que esta estrutura mista de anatase e rutilo deve ser a chave para a alta atividade do P-25.

A desvantagem para a utilização prática da fotocatálise para a purificação de efluentes aquosos é a dificuldade para realizar o processo de separação sólido - líquido devido à formação de dispersões leitosas após a mistura do catalisador na água, que geralmente acarreta em um processo muito caro. Segundo Loddo *et al*. (1999) a maioria dos TiO_2 comerciais ou mesmo sintetizados em laboratório preparados em pó consistem em pequenas partículas microcristalinas que podem desagregar em diversos graus, e, conseqüentemente, dificultar a sua decantação. Já GAO *et al.* (2002) comentam que como os fotocatalisadores são muitas vezes aplicadas como suspensões, ocorrem muitos problemas associados com a lixiviação do catalisador, de sedimentação, flutuação e a separação do catalisador durante o pós-tratamento, dificultando a sua utilização em escala industrial. Portanto, a investigação relacionada com a imobilização de catalisadores em um suporte tem atraído a atenção de muitos pesquisadores.

2.9 Suporte Catalítico

Segundo Cónsul *et al.* (2005) o suporte inorgânico é um aspecto importante a ser considerado no processo de preparação de um catalisador heterogêneo, pois além das características físicas como porosidade e rigidez estrutural, o suporte pode também contribuir para a estabilização e prevenção de sinterização das espécies cataliticamente ativas, que se encontram dispersas em sua superfície. A microestrutura do suporte determina a propriedade de transporte pelos poros dos catalisadores, como a eficiência na difusividade e condutividade térmica, distribuição espacial e os tamanhos das partículas dos catalisadores podem influenciar a taxa local de reação (Novák *et al*., 2010).

Para Schwarz *et al*., 1995 o desempenho de um catalisador depende primordialmente do seu método de preparação, de um suporte adequado e a deposição da fase ativa. A preparação de qualquer catalisador envolve uma seqüência de diversos passos complexos, com uma pequena variação nos detalhes preparativos pode resultar numa drástica alteração das propriedades finais do catalisador.

Wang *et al.*, (2005) comentaram também que a atividade fotocatalítica depende fortemente do volume e propriedades físico-químicas de superfície dos catalisadores semicondutores, como a composição de fase e defeitos tanto nos poros como na superfície. Conseqüentemente, informações úteis sobre o fotocatalisador podem ser obtidas pelas caracterizações onde é freqüentemente usada análise térmica convencional dos catalisadores.

- **Óxido de Zinco**

Embora o fotocatalisador TiO_2 seja o mais comumente usado, o semicondutor ZnO poder ser uma alternativa adequada para o TiO_2, considerando que este tem mesma energia de "band gap" e mecanismo de fotodegradação similar ao TiO_2 (Equação 1-5). O TiO_2 anatase possui energia de "band gap" de 3,2 eV, enquanto que a energia de "band gap" do ZnO é de 3,17 eV. Os radicais do ânion superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e o radical da hidroxila ($OH^{\bullet}$) gerado

(Equação 7-11 em meio aquoso são responsáveis por acelerar a oxidação de poluentes (Ali *et al*., 2010).

$$\text{Semicondutor} + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (7)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^- \quad (8)$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (9)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH \quad (10)$$

$$\bullet OH + H^+ \rightarrow \bullet OH_2 \quad (11)$$

Sob as condições estudadas por Silvia *et al.* (2010) na degradação do corante têxtil reativo vermelho de Drimaren o ZnO foi relatado como sendo um fotocatalisador mais eficaz do TiO_2 P25. No entanto, a foto-corrosão do ZnO que ocorre freqüentemente quando o fotocatalisador é iluminado com luzes UV diminui sua atividade fotocatalítica em soluções aquosas. A eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores pode ser aumentada pelo acoplamento do ZnO com TiO_2 . O acoplamento de dois semicondutores oferece uma nova abordagem para a valorização da atividade fotocatalítica. A atividade fotocatalítica foi estudada utilizando o sistema binário de óxido semicondutor como TiO_2/SnO_2, TiO_2/ZrO_2, TiO_2/MoO_3, TiO_2/CdS, TiO_2/Fe_2O_3, TiO_2/WO_3, CdS ZnO /, o CDS / AgI, e ZnO / ZnS Wang (Wang *et al*., 2002 e Ali *et al*., 2010).

Segundo Souza *et al*. (2010) a utilização do ZnO como material fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais apresenta vantagens em relação a outros materiais devido à sua natureza não-tóxica, seu baixo custo e alta reatividade, como também ocorre para o dióxido de titânio. Hoffman *et al.* (1994) mostraram que ZnO produz H_2O_2 de forma mais eficiente do que o TiO_2. Esta característica combinada com os relativos efeitos ambientais benignos do ZnO, faz com que ele seja uma atrativa fonte potencial de H_2O_2 na tecnologias de degradar contaminantes orgânicos.

- **Óxido de Magnésio**

O óxido de magnésio (MgO) é um óxido de metal alcalino. Grande parte do óxido de magnésio produzido atualmente é obtido a partir da calcinação de minerais de ocorrência natural, como a Magnesita ($MgCO_3$). Outras fontes importantes de óxido de magnésio são

água do mar, de depósitos subterrâneos de água salgada e salina profunda do que o obtido pelo processamento do hidróxido de magnésio [Mg $(OH)_2$]. O magnésio é o oitavo elemento mais abundante e constitui cerca de 2% da crosta terrestre e, normalmente, 0,12% da água do mar. Ambos $MgCO_3$ e $Mg(OH)_2$ são convertidos em MgO por calcinação. O tratamento térmico do processo de calcinação afeta a área superficial e tamanho dos poros e, conseqüentemente, a reatividade do óxido de magnésio formado.

MgO é um sólido cristalino altamente iônico, que se cristaliza em uma estrutura de sal-gema. Tem estrutura cúbica de face centrada Mg^+ e O^- sub-reticulados, e baixo consumo de energia neutra com planos de clivagem (100). A Malha constante de MgO é 0,421 nm e seu índice de refração e a constante dielétrica são 1,736 e 9,65, respectivamente. O óxido de magnésio apresenta ser um bom candidato quanto às suas propriedades em massa: larga "band gap" (7,8 eV), alta condutividade térmica e estabilidade. O MgO é amplamente utilizados como substrato para deposição a alta temperatura de filmes supercondutores, tem atraído muita atenção devido à sua baixa constante dielétrica e baixa perda dielétrica. Com uma baixa perda dielétrica, o MgO apresenta uma ampla aplicação em dispositivos de microondas. Devido ao seu baixo índice de refração, o MgO é especialmente adequado para um amortecedor de filmes epitaxiais de guia de onda óptico (SHINA and KIM, 2009 e RAJ *et al*., 2007).

Cerâmico ou filmes de óxido de magnésio são de importância científica e tecnológica, devido às suas aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos, em catalisadores de reações, como revestimentos de proteção em metais e em sensores de gás. Eles são mais preferidos devido à sua ampla "band gap" e contra a inércia muitas reações químicas. Curiosamente, substratos cerâmicos do óxido de película fina são utilizados como suporte para diferentes filmes metálicos ou multicamadas (RAJ *et al*., 2007).

Bandara *et al.* (2004) prepararam uma camada fina de óxido isolante do tipo, ou seja, MgO e revestiram em TiO_2 como uma área de captura eletrônica e barreira para a recombinação para elétrons/ lacuna foto-gerada, que reforçou a atividade catalítica global do sistema composto TiO_2/MgO. Eles demonstraram que o revestimento de fina camada de partículas de MgO em partículas de TiO_2 aumenta a atividade fotocatalítica do sistema composto para a oxidação de clorofenóis e ácido aminobenzóico em solução aquosa. O reforço da atividade fotocatalítica originou-se como resultado da captura de elétrons foto-gerado em área defeito do MgO sobre as partículas de TiO_2, permitindo maior separação e menor recombinação de carga.

- **Óxido de Alumínio**

O óxido de alumínio (Al_2O_3), comumente referido como alumina, possui forte ligação iônica interatômica dando origem a ela as características do material desejado, é o material da família da cerâmica mais amplamente utilizada na engenharia. A alumina tem uma variedade de aplicações como uma cerâmica estrutural e como material óptico, por exemplo, lâmpadas de arco de vapor de sódio e em dispositivos de filme fino (FRENCH *et al*., 1998).

Segundo Freitas *et al.* (2006) uma grande variedade de aplicações é encontrada para os pós de aluminas com distribuição de tamanho controlado na engenharia de materiais. Atualmente, a atenção cresceu para o desenvolvimento de nanopartículas de alumina. Pois esses pós têm apresentado grande potencial para o uso de revestimento, abrasivos, suportes catalíticos, prevenção de poluentes, auxiliares de sinterização para cerâmica, materiais biocompatíveis para medicina e compósitos dentais entre outros. Oferecendo características inovadoras em comparação com a cerâmica de alumina convencional, devido suas propriedades especiais como: alta dureza, alta força mecânica, boa resistência a choques térmicos, transparência etc.

Zhang *et al*. (2005) realizaram um estudo comparativo na preparação de uma série de catalisadores TiO_2/Al_2O_3 nas condições de deposição a fim de investigar a influência do método MOCVD (deposição química de vapor de organometálicos) sobre as características e o desempenho do catalisador TiO_2 suportado. Eles observaram que o catalisador TiO_2/Al_2O_3 mostrou um desempenho catalítico satisfatório na fotodegradação de alaranjado de metila, apresentando um desempenho inferior mais próximo do observado ao utilizar o catalisador dióxido de titânio P-25. Além de observar que todos os catalisadores TiO_2/Al_2O_3 poderia ser facilmente recuperado da água tratada e mostrou boa repetibilidade.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação dos catalisadores:

Foram preparados três óxidos usados como suportes, Al_2O_3, ZnO e MgO, onde foi depositado a fase ativa TiO_2. A fase ativa do catalisador e o suporte foram preparados pelo método de precipitação no Laboratório de Catalise do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP. As quantidades de cada reagente e solventes utilizados foram calculadas estequiometricamente para obter um produto final com 5% em TiO_2. Os precursores dos catalisadores assim obtidos foram calcinados e caracterizados e posteriormente testados na reação de degradação dos BTX. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Material utilizado na síntese dos fotocatalisadores.

Reagente	Fórmula	Fornecedor
Tricloreto de Titânio P.A. [15%]	$TiCl_3$	Vetec
Carbonato de Amônio P.A.	$(NH_4)_2\ CO_3$	Vetec
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	Merck
Nitrato de Alumínio P.A.	$Al(NO_3)_2.9H_2O$	Synth
Nitrato de Zinco P.A.	$Zn(NO_3)_2.\ 6H_2O$	Vetec
Nitrato de Magnésio P.A.	$Mg(NO_3)_2.\ 6H_2O$	Vetec
Carbonato de Sódio P.A.	Na_2CO_3	Merck

3.1.1. Preparação do Catalisador TiO_2

Em um béquer foi colocado 300 mL de água deionizada, em seguida adicionado HCl 1:1 para reduzir o pH até 1,0, utilizando o pHmetro Micronal modelo B474, sob agitação constante, através de uma placa com agitador IKA modelo RH-KT/C. Então se acrescentou uma alíquota de 5,4 mL tricloreto de titânio P.A. a 15% e gotejada uma solução de $(NH_4)_2CO_3$ 0,5 M. A adição da solução de $(NH_4)_2CO_3$ foi interrompido quando o pH atingiu o valor 8,0. A agitação foi mantida ± 10 minutos. O precipitado descansou por 24 horas e então foi filtrado a vácuo e lavado com 3L de água deionizada. Após esse procedimento, o precipitado

foi levado à estufa da marca Nova Ética para a secagem a 110°C, por 48 horas e em forno mufla a temperatura de 500°C, por 4 horas (reações 3.1 e 3.2).

$$HCl + TiCl_3 + (NH_4)_2CO_3 <=> Ti_2CO_3 \downarrow + 4NH_4Cl \quad (3.1)$$

$$Ti_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} TiO_2 + CO_2 \uparrow \quad (3.2)$$

3.1.2. Preparação do Al_2O_3 e ZnO:

Em um béquer foi colocado um volume do agente precipitante 0,3M de carbonato de sódio estequiometricamente calculado (Anexo 1). Ajustou-se a temperatura em banho-maria utilizando uma placa de aquecimento com agitador IKA modelo RH-KT/C acoplado a um termopar, controlando a temperatura em ±60°C. Em 30 minutos gotejou-se todo o volume do nitrato do metal 0,4M. O controle do pH final foi feito com adição da solução de carbonato de sódio para mantê-lo entre 8,0 e 8,3. O precipitado formado foi deixado por 30 minutos com agitação a 60ºC, e por mais 30 minutos resfriando em repouso. O precipitado foi lavado com 3L de água deionizada a 60ºC e seco em estufa por 14 horas a 110ºC (FIGUEIREDO, 1996). Após esse processo o precursor foi calcinado a 360°C por 4 horas em forno mufla. Abaixo seguem as reações de obtenção dos catalisadores de Al_2O_3 (12) e (13) e de ZnO (14) e (15).

$$2Al(NO_3)_2 .9H_2O + 3Na_2CO_3 <=> Al_2(CO_3)_3 \downarrow + 6NaNO_3 \quad (12)$$

$$Al_2(CO_3)_3 \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3 + 3CO_2 \uparrow \quad (13)$$

$$Zn(NO_3)_2 .6H_2O + Na_2CO_3 <=> ZnCO_3 \downarrow + 2NaNO_3 \quad (14)$$

$$ZnCO_3 \xrightarrow{\Delta} ZnO + CO_2 \uparrow \quad (15)$$

3.1.3. Preparação do MgO:

Em um béquer foram colocados 150 mL de solução de nitrato de magnésio 2,5M, e adicionado lentamente 200 mL de carbonato de amônio 2,7 M. A solução foi lavada com aproximadamente 3 L de água deionizada e seco em estufa a 80°C por 12 h. O catalisador foi calcinado a 700°C por 3 horas. O processo seguiu de acordo com a reação (16) e (17).

$$Mg(NO_3)_2 .6H_2O + Na_2CO_3 <=> MgCO_3\downarrow + 2NaNO_3 \quad (16)$$

$$MgCO_3 \xrightarrow{\Delta} MgO + CO_2\uparrow \quad (17)$$

3.1.4. Impregnação com TiO_2 nos óxidos de Al_2O_3, ZnO e MgO:

Em um becker contendo 300 mL de água deionizada foi adicionada uma massa definida do óxido (alumínio, zinco ou magnésio) previamente calcinado. Em seguida, com agitação constante, foi adicionado solução de HCl 1:1 para reduzir o pH da solução a 1,0. Adicionou-se 2,15 ml $TiCl_3$ com agitação constante, logo após $(NH_4)_2CO_3$ 0,5M para manter o pH em torno de 8,0. A amostra foi maturada durante 24 h, e lavada com 3,0 L de água deionizada e levada a estufa a 110° durante 48 h. O catalisador foi calcinado a 500°C por 4 horas em forno mufla.

3.2 Caracterização física e química do catalisador:

3.2. 1 Análise Espectrometria de absorção atômica – AAS

Com o objetivo de determinar a concentração do Ti impregnado nos suporte de óxido de zinco, alumínio e magnésio foram realizadas análises por espectrometria de absorção atômica (Figura 7). Estas análises foram realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CEPED, Camaçari – Bahia.

Inicialmente, pesou-se 0,25g do catalisador, adicionou-se em tubo de digestão HP-500, foi adicionado 2,0 mL de ácido nítrico (HNO_2) P.A. concentrado e 8,0 mL de ácido fluorídrico (HF) PA concentrado. Deixou-se em repouso por 2 horas. Em seguida, levou-se o conjunto amostra com os ácidos e tubo de digestão tampado, ao aquecimento em digestor por microondas com os seguintes parâmetros: 100% de Potência; Rampa de 15 minutos; Pressão de 130 Psi por15 minutos. Decorrido o tempo de digestão e resfriamento, a amostra foi filtrada e transferida para balão volumétrico de polipropileno com água deionizada, completado o volume para 100 mL e homogeneizada. O titânio foi quantificado por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.

Figura 7: Espectrômetro de absorção atômica do laboratório de absorção atômica do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CEPED, em Camaçari no Estado da Bahia.

3.2. 2 Análise textural por adsorção de N_2:

As análises por adsorção de N_2 que determinaram a área superficial dos fotocatalisadores preparados em laboratório foram realizadas na Universidade Autônoma Metropolitana – UAM-Iztapalapa/México.

As isotermas de adsorção de N_2 foram obtidas no Analisador de área Superficial BET, da QuantaChrome Multistation Instrments modelo Autosorb 3B apropriado para amostras micro porosas, com um sistema de análise de alto vácuo (10^{-3} Torr).

Inicialmente as amostras dos catalisadores calcinadas passaram por um pré-tratamento de secagem, que consistiu em aquecer a amostra a 400°C em um vácuo de 10^{-3} Torr, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Após este tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura do experimento. A faixa de pressão relativa da isoterma de adsorção de N_2 variou de $p/p_0=10^{-6}$ a $p/p_0=1$.

3.2. 3 Difração de raios X:

A Figura 8 mostra o difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizado nas análises de difração de raios-X dos catalisadores.

Figura 8: Difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000.

A difração de raios-X possibilita determinar o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação das estruturas cristalinas dos sólidos. Os difratogramas de raios-X das amostras dos catalisadores foram obtidos através do método de pó, em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 do Laboratório de Catálise, Energia e Material do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, utilizando filtro de Níquel e radiação monocromática CuKα (λ = 1,5405°A) submetida a uma tensão de 40kV e 30 mA, varredura 2θ de 10 - 80° à uma taxa de 2°. min^{-1}.

3.2. 4 Análise térmica (TG/DTA):

As análises térmicas dos pós dos fotocatalisadores preparados em laboratório foram realizadas na Universidade Autônoma Metropolitana - UAM/México. Com o emprego dessas técnicas estudou-se a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica dos catalisadores.

Em um cadinho de alumina foi colocada uma massa de aproximadamente 10 mg da amostra do pó precursor, utilizando na análise um equipamento da Perkin Elmer Diamond TG/DTA SII variando a temperatura de 20 a 800 ° C a uma velocidade de varredura de 10 °C / min com fluxo de N_2 de 50 mL/min.

3.2. 5 Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Com o objetivo de determinar a acidez dos sítios ativos dos catalisadores foram realizada adsorção de piridina e posteriores análises de FT-IR seguindo metodologia descrita por Padilla *et. al.*, (2008). Estas análises foram realizadas na Universidade Autonoma Metropolitana - UAM/México. O equipamento utilizado para esta análise foi um Nicolet Avatar 320 FTIR Spectrometer.

Inicialmente preparou-se uma pastilha com 2-3 mg, secadas previamente em estufa e depois prensadas em prensa da marca Tecnal, com 3-4 ton por 1-2 seg. Após confecção da pastilha a mesma foi levada a análise.

As amostras foram pré-tratados em um vácuo de 10^{-6} Torr e aquecida a 400 °C, durante 30 min, para limpeza da superfície. As amostras foram, então, resfriadas a temperatura ambiente. O vapor da piridina contido em um bulbo de vidro acoplado a célula foi mantido em contato com a amostra do catalisador. Depois, o excesso de piridina foi eliminado em vácuo por 10 min e, em seguida os espectros FT-IR foram registrados em diferentes temperaturas de dessorção (50, 100, 150, 200, 250 e 300, 350°C). A piridina dessorvida em cada temperatura foi eliminada sob vácuo (10^{-6} Torr).

3.3 Reações fotocatalíticas:

3.3.1 Reator Fotocatalítico

A Figura 9 representa um reator fotocatalítico em batelada para estudo das condições de reação fotocatalítica na decomposição dos BTX. O reator utilizado nos testes foi confeccionado em borosilicatado um tubo interno de quartzo, por Rodelgo & Filhos LTDA, com capacidade para tratar 800 mL de efluente. O mesmo é encamisado ligado a um sistema de refrigeração, um banho-maria da Quimis modelo Q21452 com circulação externa de água. A parte superior é composta por uma tampa esmerilhada com quatro saídas para retirada de amostras, por onde foi introduzido um termopar para o controle da temperatura e um eletrodo para leitura de pH. Foi utilizada uma lâmpada ultravioleta de alta pressão de vapor de mercúrio (Philips® HPL-N de 125 W), a qual foi colocada no interior do tubo de quartzo. O reator é hermeticamente fechado.

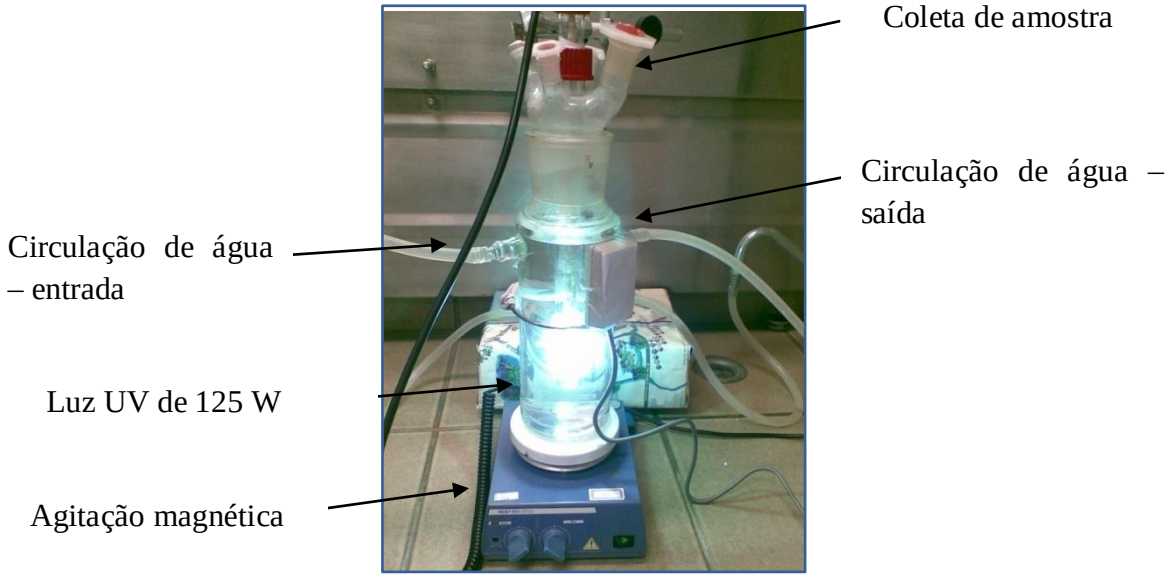


Figura 9: Foto do reator fotocatalítico.

3.3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos padrões para a construção da curva analítica das análises cromatográficas e das soluções aquosas utilizadas no processo de degradação fotocatalítica foram o Benzeno (Fluka), o Tolueno (J.T.Baker) o Xileno (J.T.Baker) e o Álcool Etílico Absoluto (MercK). Estes reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio, na forma de soluções aquosas de 10 mg/L para cada BTX e 1000 mg/L para o álcool. As soluções foram preparadas com água deionizada previamente destilada. Uma vez preparada, a solução foi mantida sob constante agitação para homogeneizar o sistema e garantir a máxima solubilidade dos compostos em água.

Foi utilizado como catalisador de referência o dióxido de titânio (TiO_2) Aeroxide P-25, cujas características são as seguintes: área superficial (método BET) aproximadamente 50 m^2/g e tamanho médio das partículas elementares de anatase e rutilo são 85 e 25 nm, respectivamente (Ohno *et al.,* 2001). Quanto à estrutura das partículas, é predominantemente a fase anatase (≈80% anatase, ≈20% rutile) (Marcì, *et. al.;* 2003). O produto foi fornecido pela Degussa, São Paulo – SP, Brasil. O TiO_2 foi previamente calcinado a 500°C por 4 horas.

Estes e os óxidos preparados em laboratório, os óxidos mistos de alumínio, zinco e magnésio impregnados com TiO_2 (TiO_2/Al_2O_3, TiO_2/ZnO e TiO_2/MgO) foram testados nas mesmas condições de trabalho, tais com: tempo de exposição, granulometria, massa, pH, volume e temperatura.

Os fotocatalisadores foram pastilhados em fôrma cilíndrica de aço inox por 30 minutos sob pressão de 5,0 toneladas em prensa hidráulica de marca Tecnal. Após este tempo eles foram macerados na seguinte granulometria, 0,42 < diâmetro < 0,58 mm. Antes de iniciar os testes de degradação fotocatalítica, os catalisadores foram pré-tratados em estufa a 150 ℃ por 12 h.

3.3.3 Teste de evaporação

Como os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e xileno são compostos altamente voláteis, foram realizados testes mantendo a lâmpada desligada, na ausência de catalisador e o sistema de refrigeração em operação, com a finalidade de averiguar se estariam ocorrendo o decaimento na concentração inicial do analito dentro do reator devido à volatilização ou perda por escape através do sistema operacional. Os testes ocorreram nas mesmas condições de reação em que foram realizadas as reações de degradação fotocatalíticas, a fim de obter a taxa de evaporação do sistema reacional.

3.3.4 Reações Fotocatalíticas

Para o estudo das condições experimentais sobre a degradação fotocatalitica dos BTX foram realizados testes em reator batelada e estes foram conduzidos utilizando o catalisador em suspensão e efluentes sintéticos como poluentes. A concentração dos reagentes foi obtida pela preparação de uma amostra sintética contendo 10 mg/L de cada BTX. O pH da solução foi o real da solução resultante, pH aproximadamente 6. A temperatura do meio reacional foi mantida a temperatura ambiente (aproximadamente 30 ℃) com a ajuda de um banho-maria com circulação externa de água.

As análises para avaliar a influência do etanol na degradação dos BTX nas reações fotocatalíticas foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente. Os experimentos foram realizados com os hidrocarbonetos monoaromáticos puros, para evitar a influencia da grande quantidade de compostos presentes na gasolina. Elas foram realizadas com solução aquosa/alcoólica contendo uma mistura de 10 mg/L de cada BTX e 1000 mg/L de etanol. As misturas sintéticas foram preparadas para simular situação real encontrada por Schneider *et al*. (2002) através da contaminação controlada de um area experimental com 100 mL de gasolina comercial (25 % de etanol) na Fazenda Experimental Ressacada da

Universidade Federal de Santa Catarina. Na Tabela 6 estão apresentadas as condições experimentais das reações fotocataliticas.

Tabela 6: Condições experimentais das reações fotocatalíticas.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
Temperatura, °C	Ambiente (30°C)
Concentração do catalisador, g/L	0,5g/L
Pressão, mmHg	Atmosférica
Volume do reator, mL	1000,0
Ph	Real (pH = 6)
Concentração do poluente	Fixa (10 ppm)
Etanol	0% v./v ou 1000 mg/L.
Catalisador	TiO_2 P-25/ TiO_2 LAB
Suporte	Al_2O_3/ZnO/MgO

As amostras foram coletadas através de um cateter localizado no centro do reator e com uma seringa para minimizar perdas, com tempos pré-determinados nos seguintes intervalos: 0, 1, 2, 4, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos para o acompanhamento da degradação fotocatalítica dos BTX. As amostras foram filtradas com membranas da Millipore Millex-GV Hydrophillic 0,22 μm para a remoção de partículas do catalisador. O (%) de degradação ou conversão foi calculado por:

$$(\%)Degradação = \frac{Concentração\ inicial - Concentração\ final}{Concentração\ inicial} \times 100 \qquad (1)$$

3.3.5 Preparação de Amostra

A metodologia de análise cromatográfica para o monitoramento da degradação fotocatalítica dos analitos BTX (benzeno, tolueno e xilenos), foi baseada na norma de referência *Method EPA 8260B – Envirolmental Protection Agency (EPA-United States).* O método "Head Space" foi empregado para a extração dos BTX nas amostras em meio aquoso.

Para a utilização do método "Head Space" foi montado um sistema de banho-maria (Figura 10), onde o *vial* contendo a amostra foi submetido a uma temperatura fixa de 80°C por tempo determinado para que houvesse o equilíbrio entre a fase aquosa e a fase gasosa, da

fase gasosa foi coletada 0,5 mL da amostra com uma seringa de 1 mL para gás da Hamilton, posteriormente a amostra foi analisada via CG/MS.

Figura 10: Sistema de banho-maria mantido a temperatura de 80 °C.

- **Teste de precisão do método analítico**

A reprodutibilidade do método de preparação por "Head space" é realizada através da análise de amostras de BTX em meio idêntico ao estudado. Neste trabalho utilizou-se 1 mL solução aquosa de composição conhecida (concentração de 10 mg/L de cada BTX) em *vial* de 7,0 mL com tampas e septo de silicone, onde a amostra é mantida em banho-maria a 80°C por 20 minutos. A fase de "Head Space" contendo os analitos foi analisada conforme método descrito no item 3.3.6, a fim de identificar o tempo de retenção de cada componente BTX e avaliar a reprodutibilidade do método.

Foi possível observar nos resultados das análises do teste de reprodutibilidade do método, os seus coeficientes de variação - CV(%) para cada componente BTX, sendo encontrados para estes, um variação menores que 10% (0,36%, 1,73%, 7,60% e 8,22% para benzeno, tolueno, m+p – Xilenos e o - Xileno, respectivamente). Segundo Ribani *et al.*, (2004), são aceitos CV(%) de até 20%, em métodos de análise de traços ou impurezas dependendo da complexidade da amostra.

- **Teste para avaliar o tempo de extração em "Head Space".**

Para definir o melhor tempo de extração dos BTX em solução aquoso foram realizadas várias análises com diferentes tempos de permanência em banho-maria. V*ials* contendo 1,0 mL de solução conhecida e de mesma concentração foram mantidas a temperatura constante de 80 °C, nos seguintes tempos 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. A Figura 11 apresenta a avaliação do tempo de permanência da solução de BTX em banho-maria em função das áreas dos picos dos cromatogramas.

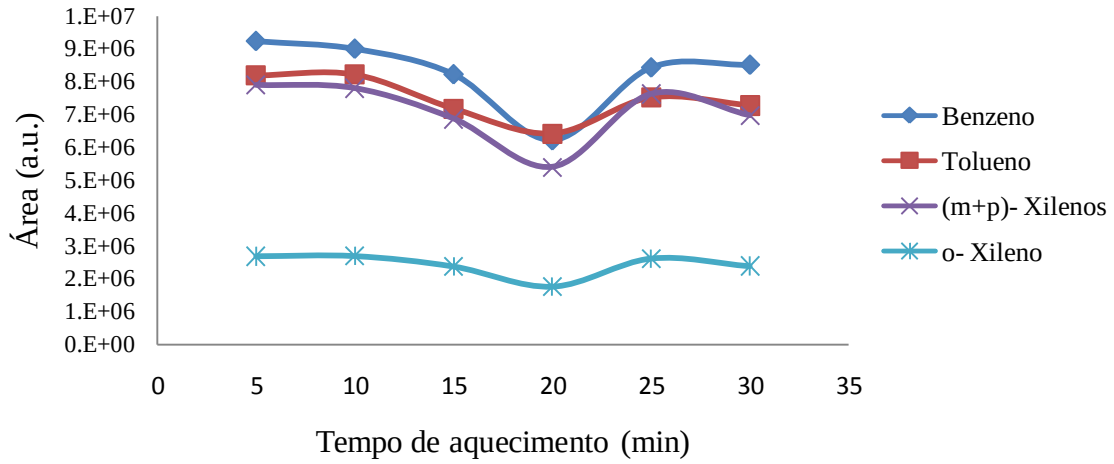


Figura 11: Resultados do teste para avaliar o tempo de extração em "Head Space".

Com base nos resultados apresentados na Figura 11 foi escolhido como tempo de permanência em banho-maria a 80°C, o tempo de 10 minutos e os demais parâmetros estabelecidos para a utilização do método "Head Space" nas análises de determinação de BTX em meio aquoso estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Condições experimentais para o método "Head Space".

Parâmetros	Condições
Volume da amostra	1,0 (mL)
Volume de fase gasosa analisada	0,5 (mL)
Temperatura do banho-maria	80 (°C)
Tempo de aquecimento	10 (min)

- **Curva analítica para determinação dos BTX por CG/MS**

Para análise dos compostos BTX optou-se pelo método de padronização externa, onde as curvas analíticas do benzeno, tolueno e xilenos foram construídas nas concentrações de 1,0 a 10,0 mg/L, preparando-se cinco soluções padrão em duplicada de cada BTX. Um volume de 1,0 mL de cada solução foi colocado em *vial* de 7,0 mL com tampas de rosca e septos de silicone, em seguida submetido ao aquecimento em banho-maria a 80°C por 10 min, para a extração por "Head Space" e coletado 0,5 mL do vapor formado e injetado no CG/MS, seguindo as condições análises cromatográficas descritas acima. Após as análises, foram feitas as integrações das áreas dos picos dos cramatogramas referentes a cada BTX. E então plotou-se a área dos picos obtida em função da referida concentração.

A curva analítica obtida para os composto orgânicos benzeno, tolueno e xilenos, nas análises no CG/MS e a curva de regressão linear estão apresentados no Anexo 2.

3.3.6 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS)

Figura 12: Cromatógrafo gasoso modelo GC/qMS Shimadzu 17 com detector de massas (QP – 5050A) do LTTL/ITP.

As analises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso GC/qMS Shimadzu 17 com detector de massas (QP – 5050A), injetor split/splitless (Figura 11),

utilizando como método de ionização o impacto eletrônico (EI) com energia de ionização de 70 eV. A coluna capilar utilizada foi uma OV-5 com 0,32 mm de diâmetro interno, 0,10 µm de espessura de filme de fase estacionária e 30 m de comprimento. Os parâmetros das análises encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetro de analises cromatográficas para a determinação de BTX no GC/qMS Shimadzu 17.

Gás de araste	Hélio
Temperatura do injetor	200 ℃
Temperatura Transfer liner	210℃
Temperatura inicial da coluna	30 ℃ por 5 min
Temperatura da coluna	30℃ até 100 ℃ a 5℃/min
Fluxo da coluna	2,0 mL/min
Pressão	28 KPa
Temperatura do Detector	250℃

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações dos Catalisadores:

4.1.1 Espectrometria de absorção atômica

As composições químicas das amostras de catalisador foram determinadas por espectrometria de absorção atômica/chama. A Tabela 9 apresenta o percentual de TiO_2 presente nos suportes de ZnO, Al_2O_3 e MgO, observa-se que os resultados mostram valores mais elevados que os valores teóricos esperados que era de 5% de TiO_2 impregnado em cada suporte.

Tabela 9: Determinação de titânio por espectrometria de absorção atômica/chama.

Suporte	**% Ti**	**% TiO_2**
Al_2O_3	11,8	19,7
ZnO	14,68	24,4
MgO	10,72	17,9

4.1.2 Análise textural por adsorção de N_2

Os valores de área superficial dos fotocatalisadores preparados em laboratório são apresentados na Tabela 10. O catalisador de TiO_2 preparado em laboratório apresentou área superficial de 77,38 m^2/g superior ao TiO_2 P-25 da Degussa, que segundo Loddo *et al.*(1999) e Lisboa *et al*. (2008), apresenta uma área superficial específica BET de aproximadamente de 50 m^2/g . Já Fresno *et al.* (2008) obtiveram uma área superficial de 47 m^2/g para o TiO_2 preparado pela reação de $TiCl_4$ e Ph_3SnOH em CH_2Cl_2 e calcinado a 450°C por 3 horas.

A área superficial observada para o óxido de magnésio foi de 43,84 m^2/g, valor bem menor se comparado com o encontrado por Bailly *et al*. (2005), que obtiveram uma área superficial de 198 m^2/g para o óxido de magnésio preparado pelo método de precipitação. Já Janet *et al*. (2007) obtiveram 24,43 m^2/g de área BET para o MgO calcinado a 700°C mais compatível com o encontrado experimentalmente.

Tabela 10: Valores de Área superficial dos catalisadores calcinados preparados em laboratório.

Amostra	Área Superficial (BET) [m^2/g]
TiO_2	77,38
Al_2O_3	73,92
MgO	43,84
ZnO	39,88
TiO_2/MgO	208,7
TiO_2/Al_2O_3	207,0
TiO_2/ZnO	46,24

Pelos resultados da Tabela 10, observa-se que os catalisadores Al_2O_3, MgO e ZnO apresentaram um aumento de área superficial após o processo de impregnação com o TiO_2. Podemos observar que os pós dos fotocatalisador TiO_2 suportados em Al_2O_3 e MgO produzido pelo método de precipitação apresentou elevado valor de área superficial, 208,7 e 207 m^2/g, respectivamente. Isto se deve provavelmente, a formação de compostos como o carbonato de sódio e alumínio, observado no difratograma de raios-X do óxido de alumínio na Figura 4.3, devido à solubilização do Al_2O_3 e posterior precipitação no processo de impregnação. Zang *et al.* (2005) encontrou uma área superficial de 184 m^2/g para Al_2O_3 e 152 m^2/g para TiO_2/Al_2O_3 preparada por deposição de vapor químico orgânico de metal e observou um efeito contrário, com diminuição da área superficial após deposição do TiO_2.

4.1.3 Difração de raios – X

As amostras de catalisadores foram submetidas a análises difração de raios – X com a finalidade de verificar as fases cristalinas dos metais presentes nestes catalisadores. Os resultados obtidos na análise de difração de raios-X dos suportes e dos catalisadores formulados secos e calcinados estão ilustrados nas Figuras 13 a 19

A Figura 13 mostra o difratograma do dióxido de titânio seco a 110°C apresentando picos em $2\theta = 25.306°$ (101) e em 48.042° (200) referentes ao TiO_2 na fase anatase, porém

percebe-se que estes picos apresentam pouca intensidade e base largas indicando uma cristalização pobre do catalisador. Ao *et. al*. (2003) obtiveram resultados semelhantes ao depositar dióxido de titânio a um filtro de fibra de vidro por mergulho em uma suspensão aquosa de TiO_2 por 10 min e em seguida calcinando a 120 °C, observou que não foi possível a identificação de fase no padrão de difração de raios-X de TiO_2 depositados sobre vidro. Foi comprovado por Xu e Shen (2008) ao depositar um filme de dióxido de titânio em substrato de vidro, que os filmes de TiO_2 depositados em temperatura inferior a 300 °C foram de natureza amorfa, não importando as demais condições de deposição.

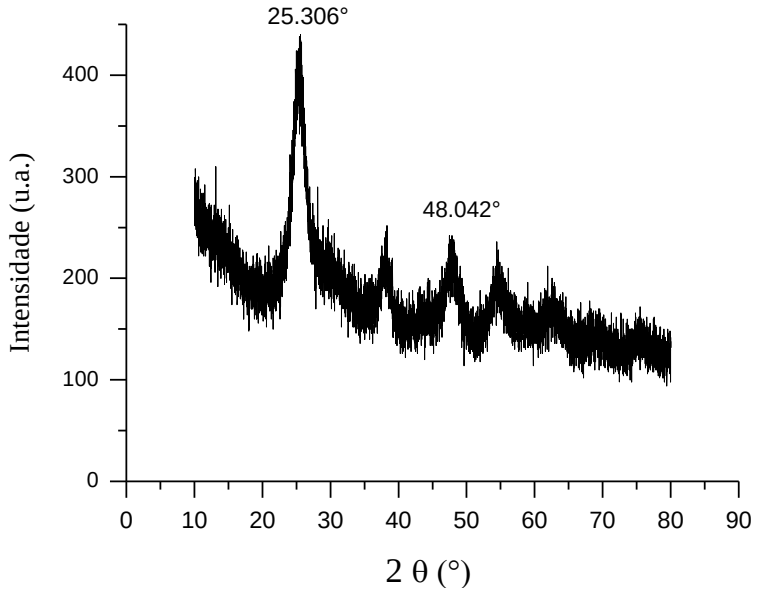


Figura 13: Difratograma do dióxido de titânio em forma de pó preparado em laboratório, seco a 110°C.

A Figura 14 apresenta o perfil da difração do pó do catalisador do dióxido de titânio calcinado a temperatura 500 °C em fluxo de ar de 30mL/min. Nesta Figura observamos picos mais definidos e com maior intensidade se comparado ao resultado obtido na Figura 13. É possível observar que os três picos de maior intensidade estão presentes em 2θ = 25.306° (101), 48.042° (200) e 37.791° (004), respectivamente, o que indica a presença da fase anatase na amostra, conforme ficha padrão PCPDFWIW – 21-1272.

Liu *et al.* (2008) sintetizaram TiO_2 pelo método sol-gel dopado com diferentes proporções de Ce/Ti secos a temperatura de 110°C por 8 h em fluxo de ar e em seguida calcinados a 500°C por 2 horas para ser cristalizada. Comprovaram que o TiO_2 preparado nestas condições de temperatura apresenta estrutura cristalina na fase anatase.

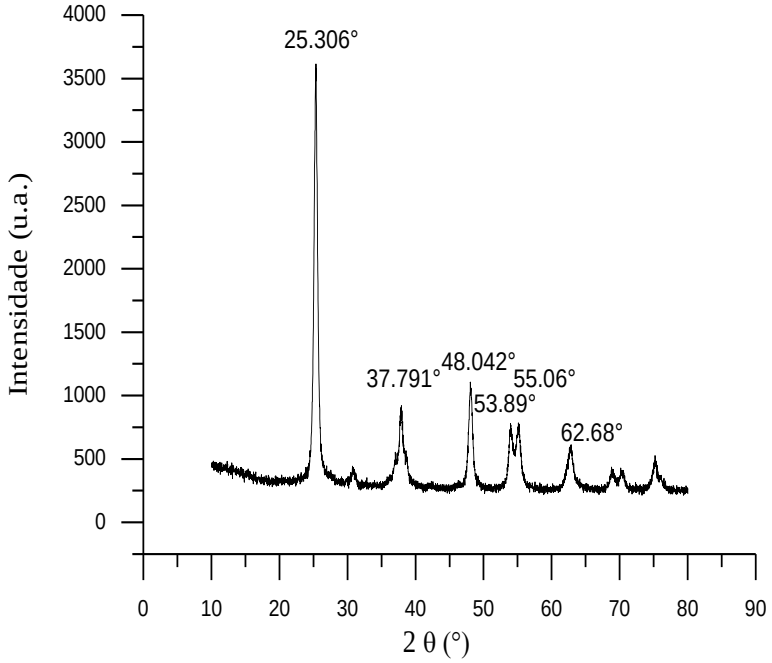


Figura 14: Difratograma do dióxido de titânio em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500 ℃.

O perfil da difração de raios-X do pó do catalisador do óxido de alumínio seco a 110℃ esta apresentado na Figura 15. São apresentados picos pouco definidos característicos de amostras menos cristalinas e a presença de picos em 2θ = 15,5° (110); 32,1° (211) e em 34,45° (040), característicos do composto hidróxido carbonato de sódio e alumínio ($NaAlCO_3(OH)_2$), conforme ficha padrão PCPDFWIW – 24-1359. Isto se deve possivelmente a formação deste subproduto no processo de preparação e que não foi eliminado na etapa de lavagem do precipitado.

A Figura 16 mostra o difratograma do óxido de alumínio calcinado a 360 ℃. Após o tratamento térmico a 360℃ é possível observar picos mais intensos e definidos, se comparado com o resultado da Figura 16, submetido ao tratamento de 110℃. Picos em 2θ = 66,62 °, 31,9° e 45,8° está relacionado ao perfil da difração de raios-X de Al_2O_3 conforme ficha padrão PCPDFWIW – 37-1462. Como também, pelo difratograma foi possível observar também a presença do composto $NaAlCO_3(OH)_2$ em 2θ = 15,5°.

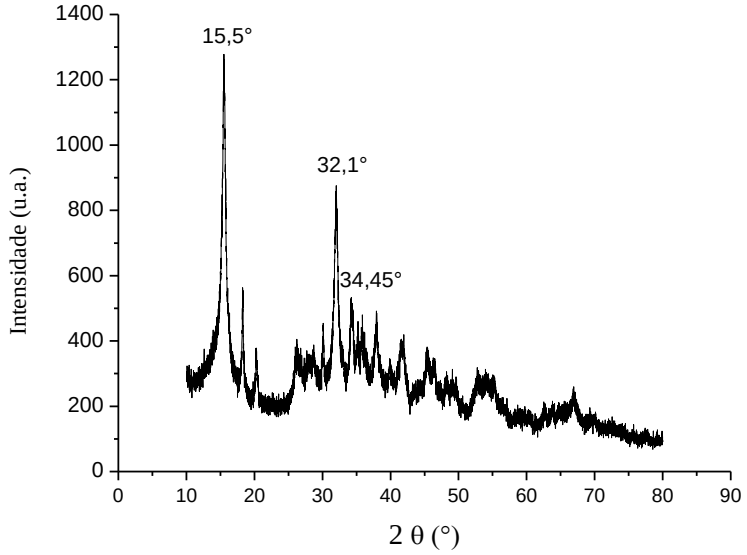


Figura 15: Difratograma do óxido de alumínio em forma de pó preparado em laboratório e seco a 110°C.

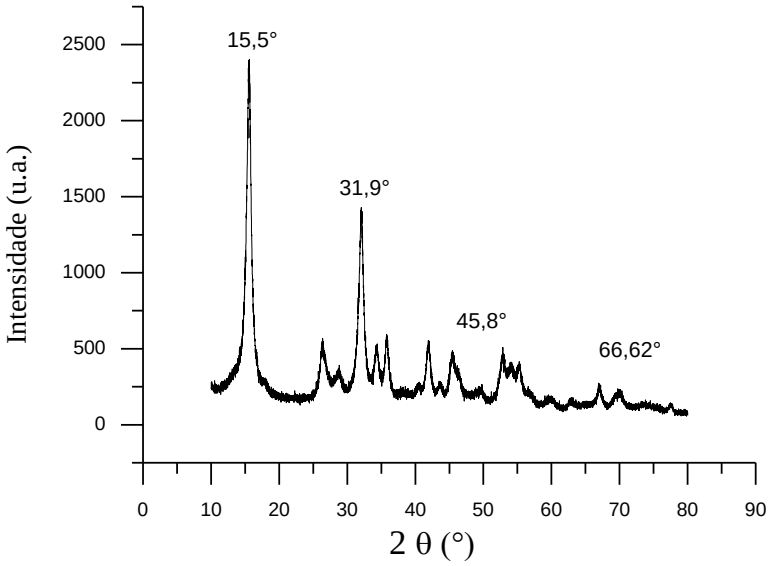


Figura 16: Difratograma do óxido de alumínio em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 360 °C.

O difratograma do óxido de zinco em forma de pó seco a 110°C está apresentado na Figura 17. Observam-se picos menos intensos e bases mais alargadas, com característica de amostra com pouca cristalinidade. Em 2θ = 13,05° é possível observar com base na ficha padrão PCPDFWIN -24-1359 a presença de um composto de hidróxido de nitrato e zinco ($Zn(NO_3)_2.2Zn(OH)_2$, proveniente possivelmente de subproduto do processo de preparação e

pela ficha padrão PCPDFWIW – 8-0449 a presença $ZnCO_3$ com pico característico em 2θ=32,53° (104).

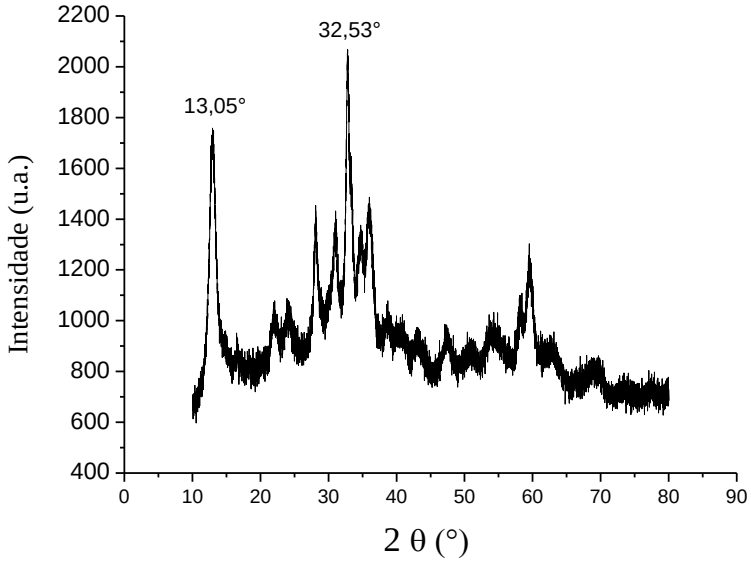


Figura 17: Difratograma do óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório seco a 110°C.

A Figura 18 mostra o difratograma do oxido de zinco em forma de pó calcinado a 360 °C. Observa-se o perfil da difração de raios- X do pó do catalisador do oxido de zino na fase cristalina, conforme informações da ficha padrão PCPDFWIW – 36-1451, com picos característicos em 2θ =36,29° (101), 31,76° (100), 34,42° (002) e 56,60° (110). Silva *et al.* (2010) concordam com estes resultados ao obter resultados semelhantes com amostra de catalisador ZnO sintetizado por pirólise do precursor molecular, acetato de zinco di-hidratado e calcinado à 300°. Bem como, Kwon *et al.* (2002) que observaram o mesmo perfil de difração de raios-X para ZnO sintetizado pelo método de complexo polimerizado.

A Figura 19 apresenta o difratograma do óxido de magnésio em forma de pó seco a 80°C. Observam-se no difratograma picos referentes ao carbonato de magnésio, precursor do catalisador MgO. Confirmado pela ficha padrão PCPDFWIW – 20-0669 observa-se a presença do $MgCO_3{:}3H_2O$ (Nesqueonita) com picos de maior intensidade em 2θ =13,65° (101); 23,08°(002); 29,45° (400) e 34,23° (120).

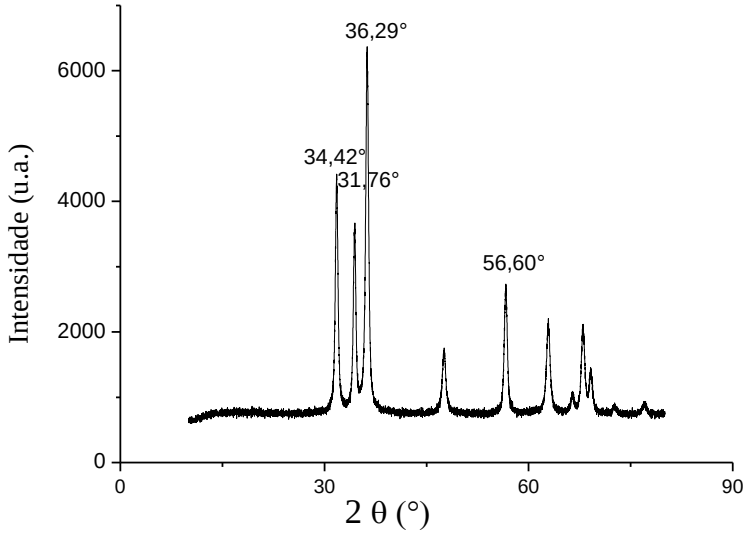


Figura 18: Difratograma do óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 360 ℃.

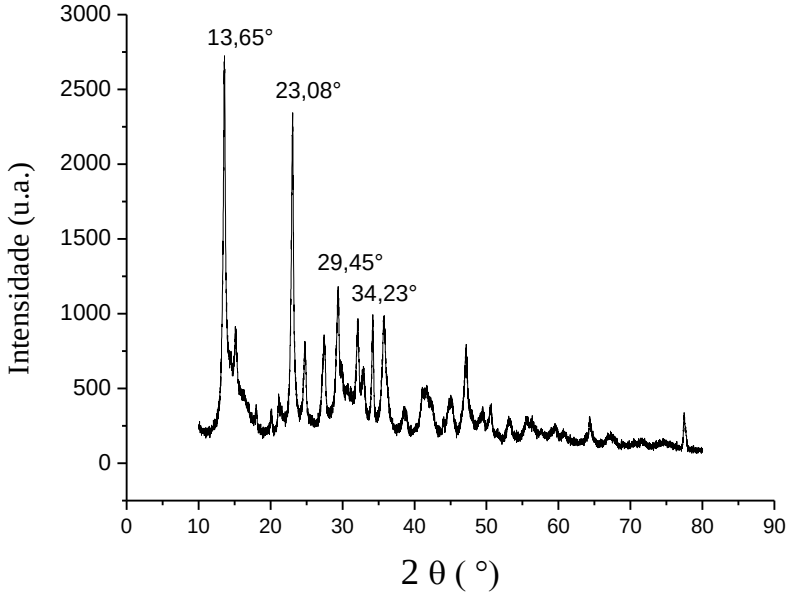


Figura 19: Difratograma do óxido de magnésio em forma de pó preparado em laboratório seco a 80°C.

A Figura 20 mostra o difratograma do óxido de magnésio calcinado a 700 ℃. É possível notar picos bem definidos e intensos, característicos de fases cristalinas. Observa-se os picos mais intensos referente ao óxido de magnésio em 2θ= 42,61°(200), 61,84°(220) e 37,12°(111), comprovado pela ficha padrão PCPDFWIW – 19 -0771. Janet *et al.* (2007)

confirmaram estes resultados ao sintetizar MgO através do método de precipitação e fazendo variar os valores das temperaturas de calcinação, obteve como melhor resultado a amostra do precursores calcinado a temperatura de 700°C em atmosfera de ar por 4 horas.

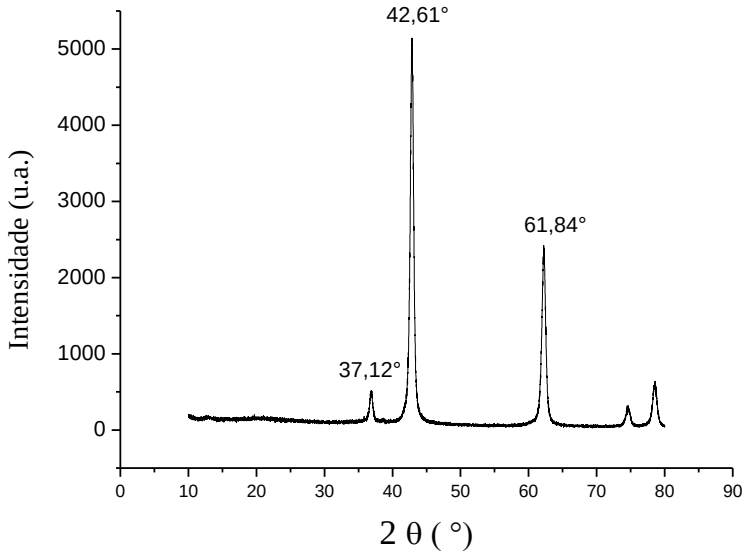


Figura 20: Difratograma do óxido de magnésio em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 700 °C.

O difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de alumínio em forma de pó seco a 110°C está apresentado na Figura 21. É possível observar no perfil de difração de raios-X da amostra do precursor do óxido de alumínio a presença de halos amorfos. Com o processo de impregnação do TiO_2 no Al_2O_3, o Al_2O_3 calcinado solubilizou parcialmente ocorrendo uma nova precipitação, perdendo assim, sua cristalinidade. Com tudo a presença de picos é observado em 2θ = 15.5° (110); 32,1° (211); 34,45° (040) e em 45,59° (150), característicos do composto hidróxido carbonato de sódio e alumínio ($NaAlCO_3(OH)_2$), conforme ficha padrão PCPDFWIW – 24-1359.

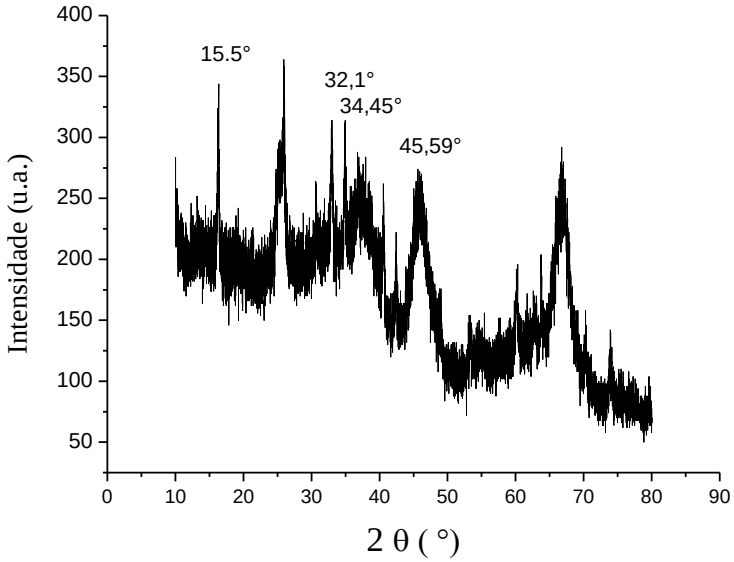


Figura 21: Difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de alumínio em forma de pó, preparado em laboratório seco a 110℃

A Figura 22 mostra o perfil de difração de raios-X do dióxido de titânio suportado em óxido de alumínio calcinado a 500 ℃. Apesar de apresentar picos de difração com maiores intensidades devido ao tratamento térmico a 500℃ do que o observado na Figura 21, o difratograma não apresenta boa fase cristalina e picos definidos, provavelmente conseqüência do processo de impregnação do TiO_2 no Al_2O_3, como já comentado anteriormente. Após o tratamento térmico a amostra do catalisador de dióxido de alumínio impregnado sofreu alterações nos planos de difração possivelmente do composto hidróxido carbonato de sódio e alumínio, apresentando picos com maior intensidade em 2θ= 14,08°, 28,11° e 48,8°.

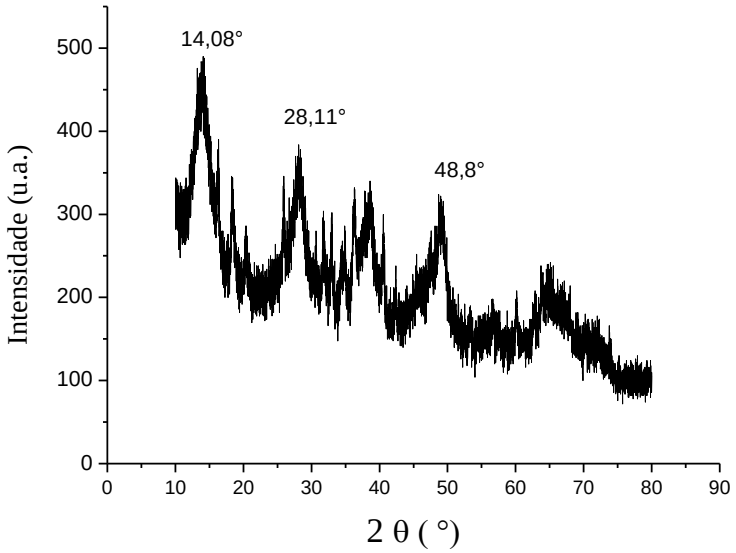


Figura 22: Difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de alumínio em forma de pó, preparado em laboratório calcinado a 500 °C.

O difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de zinco seco a 110°C estar apresentado na Figura 23. Observa-se um perfil de difração de raios-X da amostra do catalisador TiO_2/ZnO mais amorfo e picos de difração com maior intensidade. Em 2θ= 12,82° observa-se um pico característico da presença do composto do hidróxido carbonato de zinco ($Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O$), confirmado pelas ficha padrão PCPDFWIW – 11-0287. Já os picos em 2θ=32,53° (104), 25,06° (012) e em 53,78° (018), indicam a presença $ZnCO_3$ (ficha padrão PCPDFWIW – 8-0449).

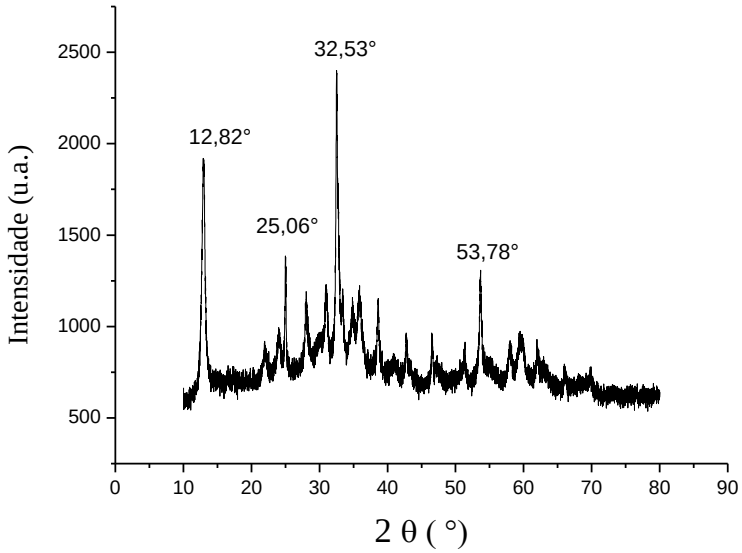


Figura 23: Difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório seco a 110°C.

Na Figura 24 estar apresentado o difratograma do dióxido de titânio suportado em oxido de zinco calcinado a 500 °C. É possível notar só a presença de picos de difração referentes apenas ao ZnO (ficha padrão PCPDFWIW – 36-1451, 2θ =36,29° (101), 31,76° (100), 34,42° (002) e 56,60° (110)), observando-se o um difratograma idêntico ao apresentado na Figura 18. Fato este que contradiz com os resultados de absorção atômica apresentados na Tabela 4.1, em que a amostra do catalisador TiO_2/ZnO apresente 14,68% de Ti. Já Silva *et al.* (2010) obtiveram dados de difração de raios-X que revelaram a presença de ZnO com geometria hexagonal e TiO_2 na fase anatase e ainda pico de difração do rutilo nas amostras dos nano compósitos ZnO/TiO_2 obtidos impregnando-se o TiO_2 P-25 da Degussa.

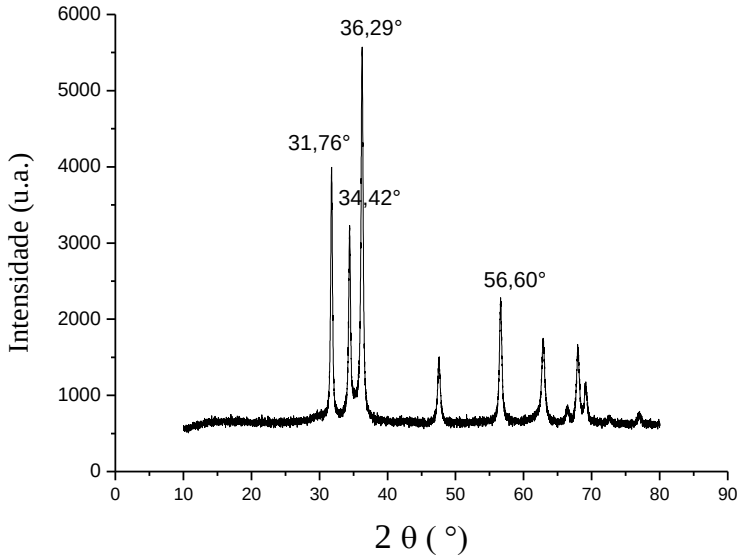


Figura 24: Difratograma do óxido de titânio suportado em óxido de zinco em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500 ℃.

A Figura 25 apresenta o difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de magnésio seco a 110℃. É possível observar picos de difração pouco intensos, porém com ângulo de difração semelhante ao apresentado na Figura 19, que apresenta o perfil de difração do carbonato de magnésio, porém com fase mais amorfa. Apresentando picos mais intenso em 2θ = 15,28° e 30,87°.

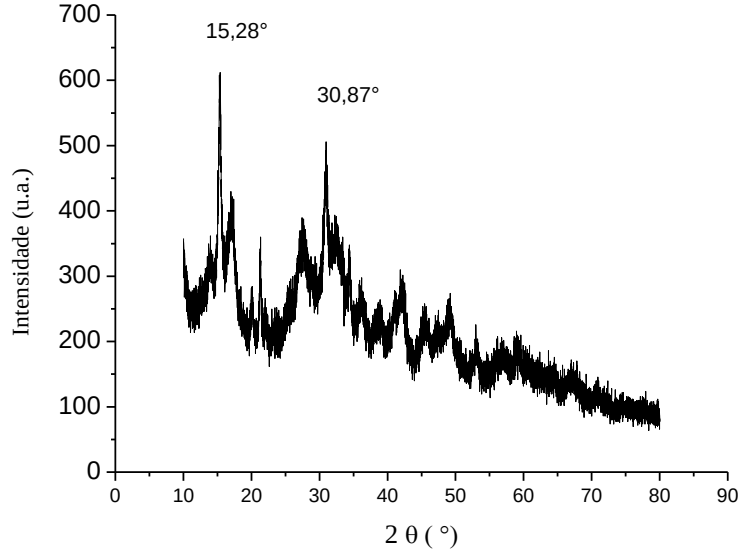


Figura 25: Difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de magnésio em forma de pó preparado em laboratório seco a 110℃.

A Figura 26 mostra o difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de magnésio calcinado a 500 ℃ onde é possível observar o perfil de difração semelhante ao da Figura 19 referente ao difratograma do óxido de magnésio calcinado a 700 ℃, porém com picos bem menos intensos, possivelmente de uma fase menos cristalina. Os picos de difração do oxido de magnésio comprovado pela ficha padrão PCPDFWIW – 19 -0771 estão em 2θ= 42,61°(200), 61,84° (220) e 37,12° (111).

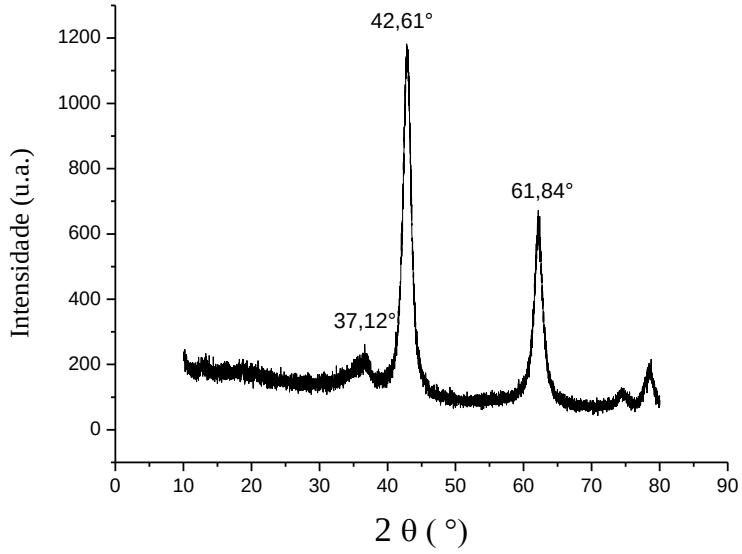


Figura 26: Difratograma do dióxido de titânio suportado em óxido de magnésio em forma de pó preparado em laboratório calcinado a 500 ℃.

4.1.4 Analise Térmica

A decomposição térmica dos precursores é mostrada pelas curvas de análise térmica apresentadas nas Figuras 27 a 33. O comportamento de decomposição térmica dos fotocatalisadores foi estudado usando a Termogravimetria (TG) e da Análise Térmica Diferencial (DTA). As análises térmicas foram realizadas no intervalo de temperatura de 20 a 800 ° C, a uma velocidade de varredura de 10 ℃ / min em fluxo de N_2 de 50 mL/min.

As curvas de TG e DTA dos precursores do dióxido de titânio secos a 110℃ estão apresentas na Figura 27 É observada pela curva da TG uma perda de massa de aproximadamente 10% do seu sue valor inicial. Este processo de perda de massa já é observado a partir da temperatura ambiente e vai até 300 ℃.

A perda de massa inicial observada pela curva TG pode está relacionada à desidratação da amostra do catalisador TiO_2, isto é, a perda de H_2O. E a continuidade da perda de massa se deve a reações de decomposição de intermediários, obtendo um produto mais estável com temperaturas acima de 500 °C, que pode ser observado pelas análises de DRX comparando os dos precursores e do catalisador de dióxido de titânio.

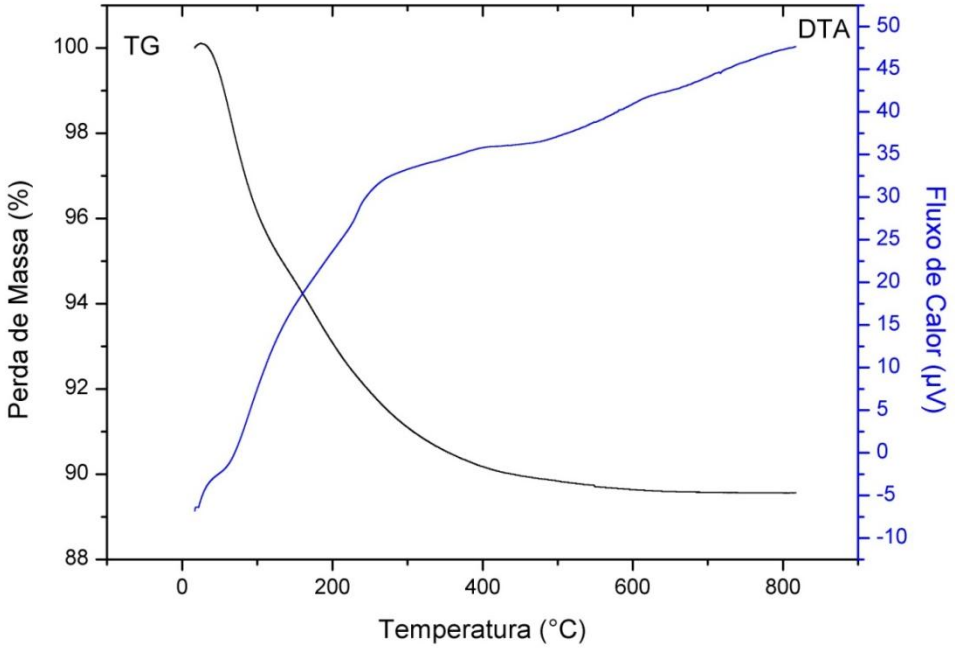


Figura 27: Curvas de TG e DTA dos precursores de TiO_2 preparado em laboratório.

As curvas TG e DTA para a amostra dos precursores do óxido de zinco estão apresentadas na Figura 28. Observa-se a perda de massa acompanhada pelo pico na curva DTA. O primeiro evento é observado em temperatura ambiente até aproximadamente 197 ^oC, com perda de massa de 5%, referente liberação de água fisissorvida na superfície da amostra. O segundo evento na curva de TG é uma perda de massa mais acentuada (18%) é observada na faixa de temperatura entre 197 e 262°C, provavelmente devido ao processo de vaporização, com a remoção da molécula de água da área intersticial do percussor. Em seguida há uma pequena perda de massa de 3%, provavelmente devido a liberação de CO_2 para formação do óxido de zinco, mantendo-se estável a partir de 450 °C. Obtendo assim, uma massa residual de aproximadamente de 74 % (KWON *et al.*, 2002 e REZENDE, *et al.*, 2009*).*

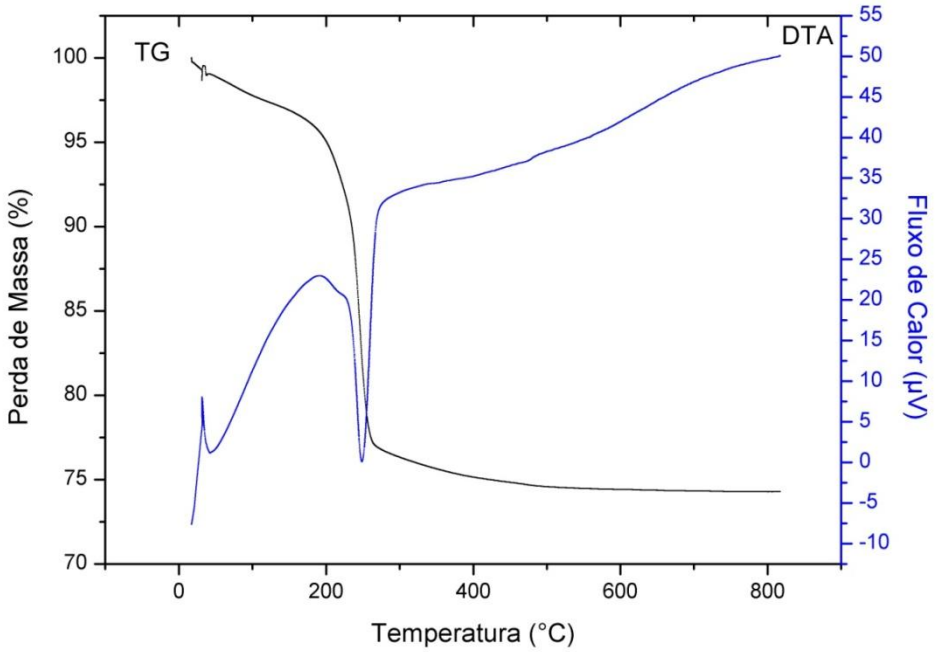


Figura 28: Curva de TG e DTA dos precursores de ZnO preparado em laboratório.

A Figura 29 ilustra as curvas de TG e DTA dos precursores do óxido de magnésio, onde é observado três picos distintos. A perda de massa da amostra do catalisador começa à temperatura ambiente, esta perda de massa corresponde à remoção de moléculas de água fisissorvida na superfície do catalisador, observada na faixa de temperatura ambiente a 100 °C, com perda de massa de 6%. Em seguida há pico, exotérmico na curva DTA na faixa de 100 a 250 °C, apresentando uma perda de massa na curva da TG de 12 %. Na faixa entre 380 a 480°C, é observado na curva DTA um pico endotérmico referente à perda de massa mais significativa (30%) provavelmente devido à decomposição de carbonato de magnésio com liberação de CO_2. A partir da temperatura de 480°C há uma leve perda de massa de 2%, isto se deve provavelmente a formação de óxido de magnésio mais termicamente estável por ter sido obtido em uma condição de temperatura mais elevada. O resíduo final MgO apresenta uma percentagem de massa de 40%.

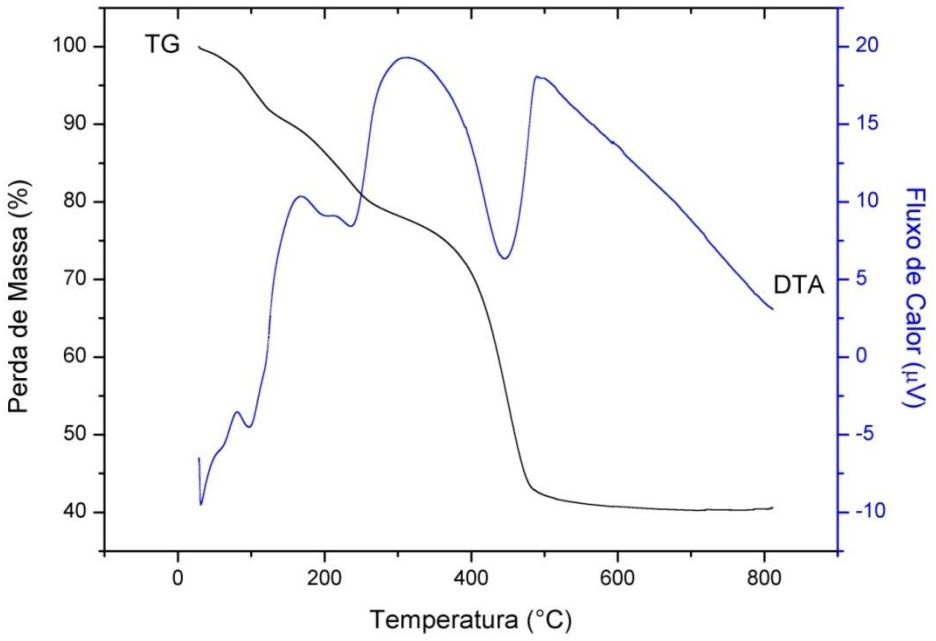


Figura 29: Curva de TG e DTA dos precursores de MgO preparado em laboratório.

A Figura 30 mostra as curvas de TG e DTA, dos precursores do óxido de alumínio. A curva termogravimétrica apresenta três estágios de perda de massa. O primeiro estágio está relacionado a uma reação lenta, relativo a 10% de perda de massa corresponde a faixa de temperatura ambiente até 230℃, que poderá estar relacionada à perda de água adsorvida no na amostra do precursor. Um segundo estágio corresponde a uma reação mais rápida, com 21% de perda de massa é observado na faixa de temperatura de 230 e 330°C, relacionado a um pico endotérmico na curva de DTA, podendo estar relacionado a decomposição de carbonato com liberação de CO_2. Um pico exotérmico pouco intenso é observado na curva de DTA, entre as temperaturas de 690 ^oC e 730℃, correspondente ao pico com 2%, este efeito pode ser devido a liberação de material residual. A perda total de massa corresponde a 38%.

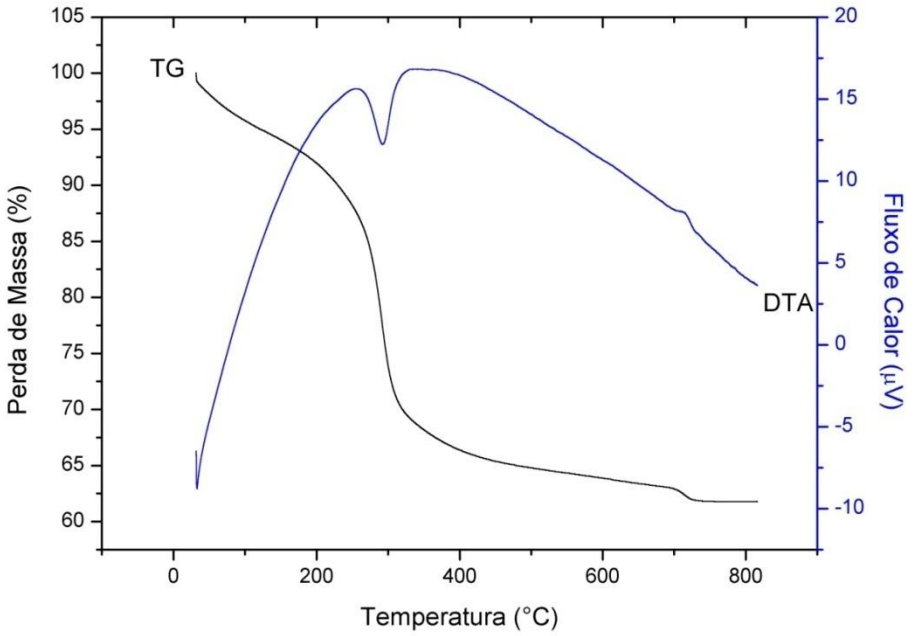


Figura 30: Curva de TG e DTA dos precursores de Al_2O_3 preparado em laboratório.

A Figura 31 apresenta as curva de TG e DTA dos precursores do dióxido de titânio suportado em óxido de magnésio. Segundo Storpirts *et al.* (2009) curva semelhante a apresentada pela curva de DTG é característica da ocorrência de vários pontos de perda de massas correspondentes a uma série de reações secundárias ou menores que ocorrem simultaneamente ou próximas a reação principal.

Na curva de DTA pode ser observado um pico endotérmico na faixa de temperatura ambiente até 225°C com uma perda de massa de 12% que pode ser referente a água que estava absorvida na superfície da amostra do percussor. Entre as temperaturas de 290 a 460 °C é observado dois picos endotérmicos de possíveis reações simultâneos, provavelmente devido a liberação de CO_2 e formação dos óxidos. O resíduo final MgO apresenta uma percentagem de massa de 58%.

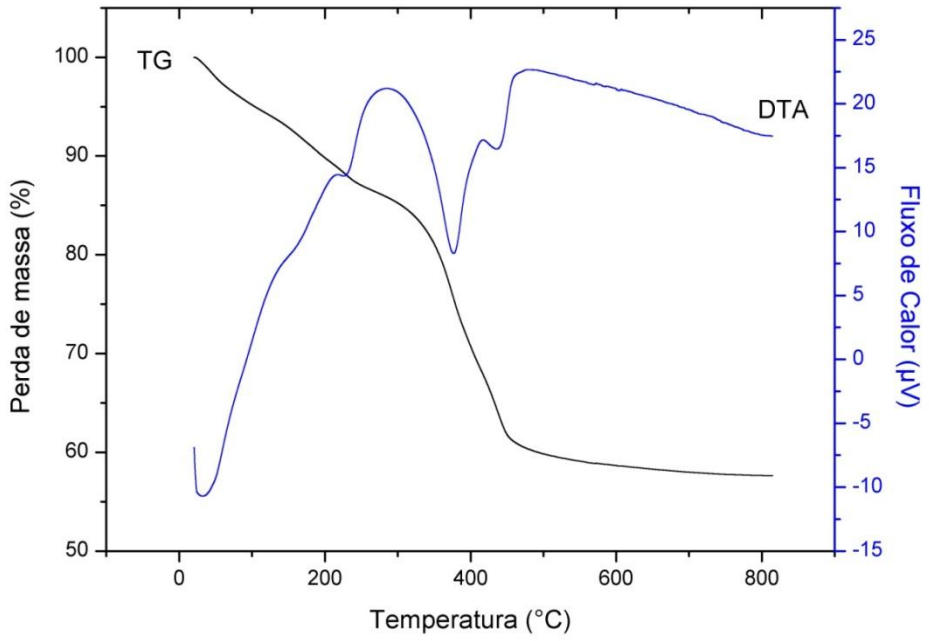


Figura 31: Curva de TG e DTA dos precursores de TiO_2/MgO preparado em laboratório.

A Figura 32 mostra as curvas de TG e DTA, dos precursores do dióxido de titânio suportado em óxido de zinco. Na curva termogravimétrica observam-se três estágios de perda de massa. No primeiro estágio observa-se a reação lenta com perda de massa de 4% e uma reação mais rápida é observada entre 210 ^{o}C e 275°C, possivelmente correspondente a volatilização de água adsorvida, com perda de massa de 14%, correspondente a um pico endotérmico na curva de DTA, seguida de uma reação um pouco mais lenta até a temperatura de 340°C, com 5% de perda de massa, com um outro pico endotérmico, possivelmente proveniente da decomposição dos percussores, como decomposição de carbonatos e formação de óxido. A amostra do percussor de dióxido de titânio suportado em óxido de zinco apresenta massa residual de 75%.

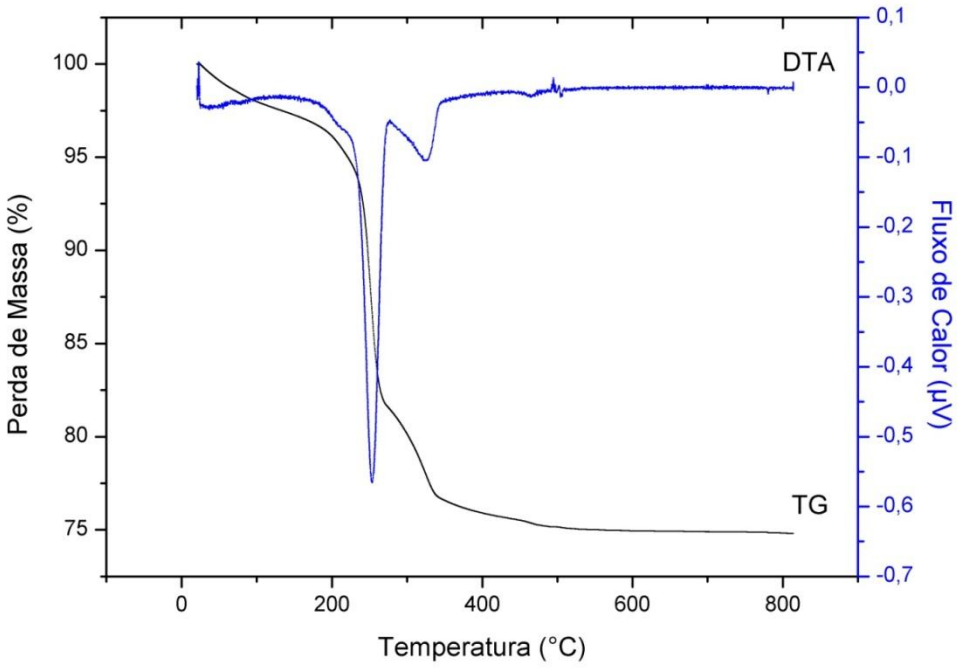


Figura 32: Curva de TG e DTA dos precursores de TiO_2/ZnO preparado em laboratório.

A decomposição térmica do precursor do dióxido de titânio suportados em óxido de alumínio foi acompanhada pela análise termogravimétrica. A Figura 33 mostra a curva termogravimétrica e sua derivada. Podemos observar que a curva TG apresenta perda de massa em três regiões. A primeira apresenta uma perda de massa em torno de 10%, entre a temperatura ambiente e 115 ^{o}C, correspondente provavelmente a eliminação de água adsorvida na superfície do material com pico endotérmico na cuva da DTA. Em seguida é observado dois picos endotermicos entre a faixa de temperatura de 115^{o}C e 460 ^{o}C, atribuída possivelmente a perda por decomposição. O catalisador de TiO_2/Al_2O_3 apresentou massa residual de 75%.

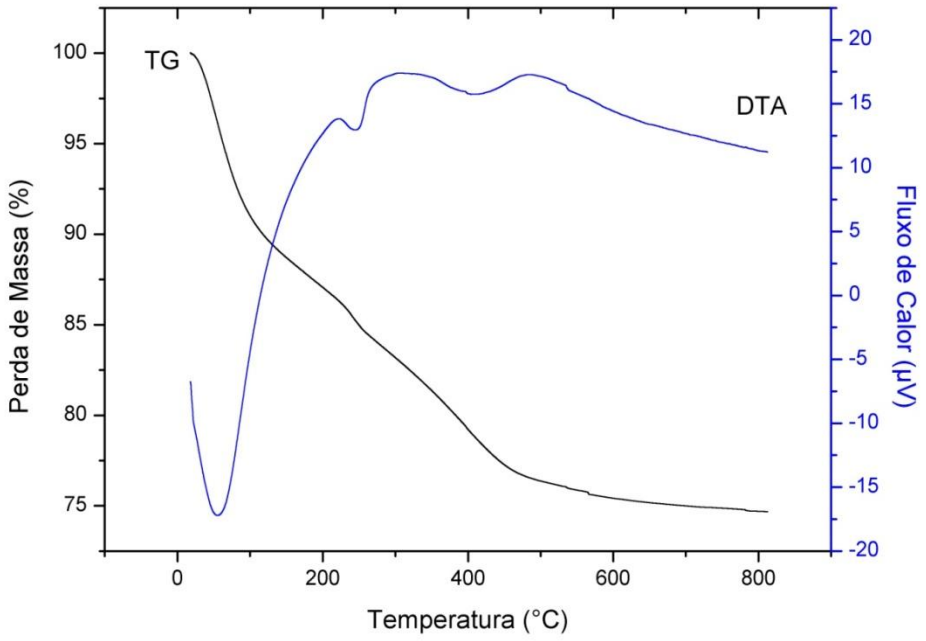


Figura 33: Curva de TG e DTA dos percussores de TiO_2/Al_2O_3preparado em laboratório.

4.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR

As reações de degradações da maioria dos hidrocarbonetos podem ser influenciadas pela presença de catalisadores ácidos ou básicos. Por tanto, se faz necessário conhecer a acidez ou pela basicidade desses catalisadores. Sendo assim foram realizadas as análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) determinando se a superfície do catalisador possui sítios Brönsted e sítios Lewis.

O espectro de FT-IR apos absorção de piridina para o catalisador TiO_2 é apresentado na Figuras 34 onde o íon piridínio adsorvido em sítios ácidos de Lewis pode ser visto em 1448 cm^{-1}. A presença de ácidos sítios Brönsted em 1550 cm^{-1} não pode ser observado, portanto, apenas acidez de Lewis foi desenvolvido no catalisador TiO_2. Bandas correspondentes a combinação de sítios de Brönsted e Lewis em 1605 cm^{-1}. É observado que a medida que a temperatura aumenta a quantidade de piridina absorvida diminui.

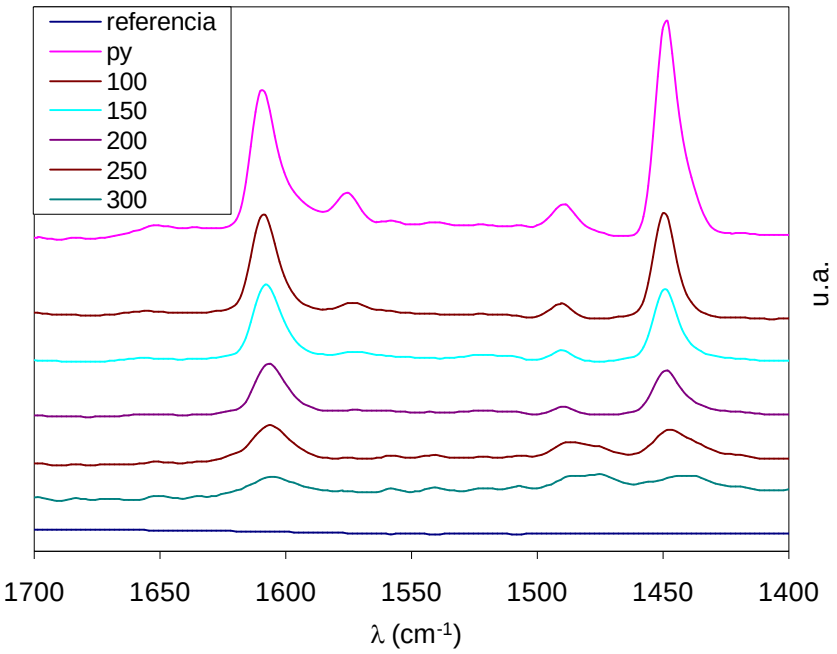


Figura 34: Espectro de FT- IR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO_2.

A Figura 35 mostra os espectros de FT- IR de piridina adsorvida sobre o catalisador TiO_2/ZnO. Observa-se na figura 35 que a amostra de piridina no catalisador TiO_2/ZnO apresentaram absorções em: 1449 e 1605cm^{-1}, correspondentes as interações da piridina ligada a sítios de Lewis e a combinações de sítios de Brönsted e Lewis.

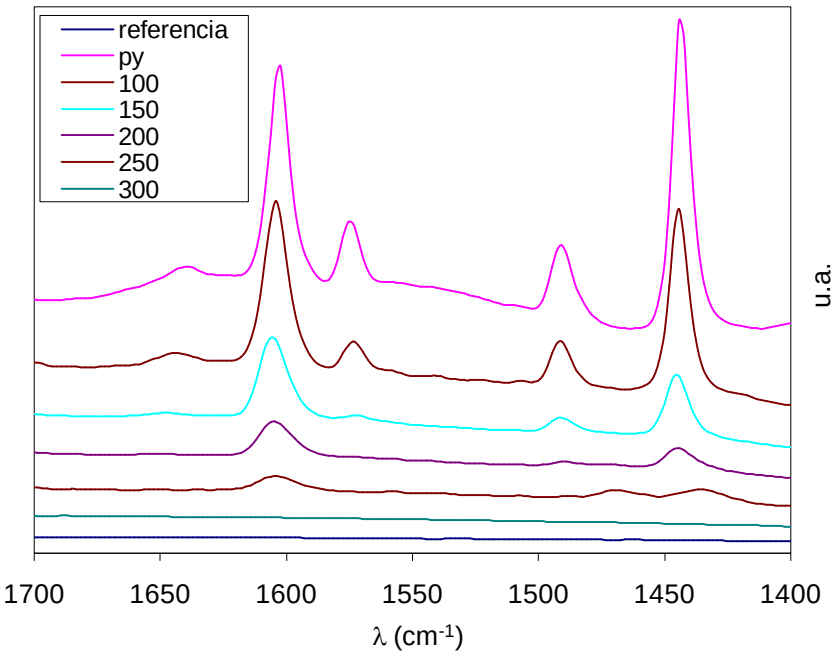


Figura 35: Espectro de FT- IR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO_2/ZnO.

O espectro de FT- IR de piridina adsorvida está apresentado na Figura 36 para os catalisador TiO_2/Al_2O_3, onde é possível observar três bandas mais acentuados em 1446 cm^{-1} referentes aos sítios de Lewis e em 1489 e 1606 cm^{-1}, referentes as combinações de sítios de Brönsted e Lewis. Tzompantzi *et al*. (2009) caracterizando por espectroscopia FT- IR de piridina adsorvida sobre os catalisadores W_2O_3/Al_2O_3 e $NiO\text{-}W_2O_3/Al_2O_3$ (20%, W_2O_3 e 5% NiO) preparado pelo método sol-gel, também observaram que os catalisadores não desenvolveram a presença de sítios ácidos de Brönsted em 1550 cm^{-1}, portanto, apenas a acidez de Lewis foi observada.

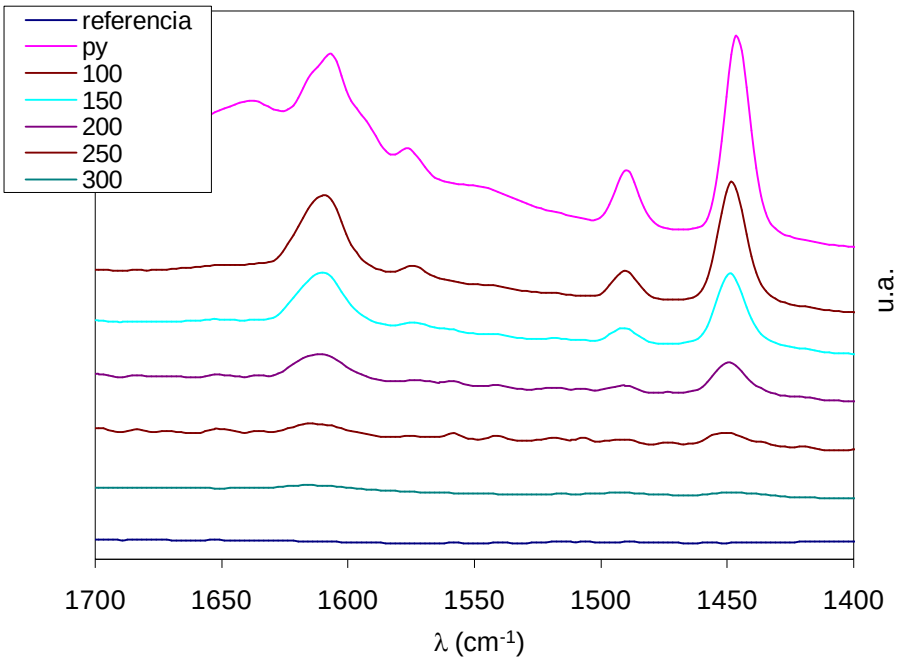


Figura 36: Espectro de FT- IR – piridina adsorvida sobre o catalisador TiO_2/Al_2O_3.

É observado na Figura 37 o espectro de FT- IR de piridina adsorvida sobre o catalisador TiO_2/MgO. Nesta figura notam-se duas bandas mais proeminentes em 1450 cm^{-1} podendo está associado aos sítios de Lewis e outra banda é observado em 1608 cm^{-1} que possivelmente está relacionado a presença das combinações de sítios de Brönsted e Lewis.

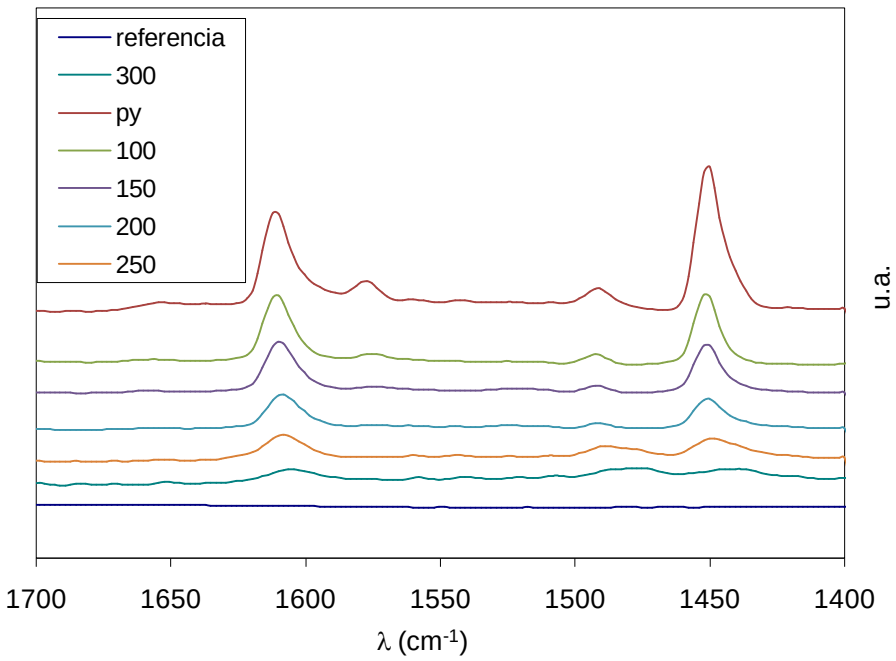


Figura 37: Espectro de FT- IR – piridina para os catalisador TiO_2/MgO.

Solis *et al.* (2007) caracterizando por FT-IR catalisadores de MgO/Al_2O_3, observou uma alterações relativas dos sítios ácidos quando MgO foi impregnado ao Al_2O_3. O suporte de alumina apresentava principalmente bandas características de sítios ácidos de Lewis e quando o magnésio foi adicionado ao suporte alumina, ocorreu uma diminuição de intensidade nas bandas da faixa do infravermelho, devido à interação de piridina e os sítios ácidos Lewis.

Este comportamento também pode ser observado se comparado o espectro do catalisador TiO_2 (Figura 34) com o espectro do catalisador TiO_2/MgO (Figura 37), é observado uma redução da intensidade nas bandas da faixa do infravermelho com a presença de MgO.

Para identificar a força dos sítios ácidos dos catalisadores estudados foi construído o gráfico dos sítios ácidos de Lewis em função da temperatura do processo apresentado na Figura 38. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, diminuem a quantidade de piridina adsorvida sobre os catalisadores, após a temperatura de 400°C restam quase nada de piridina adsorvida sobre a superfície dos catalisadores.

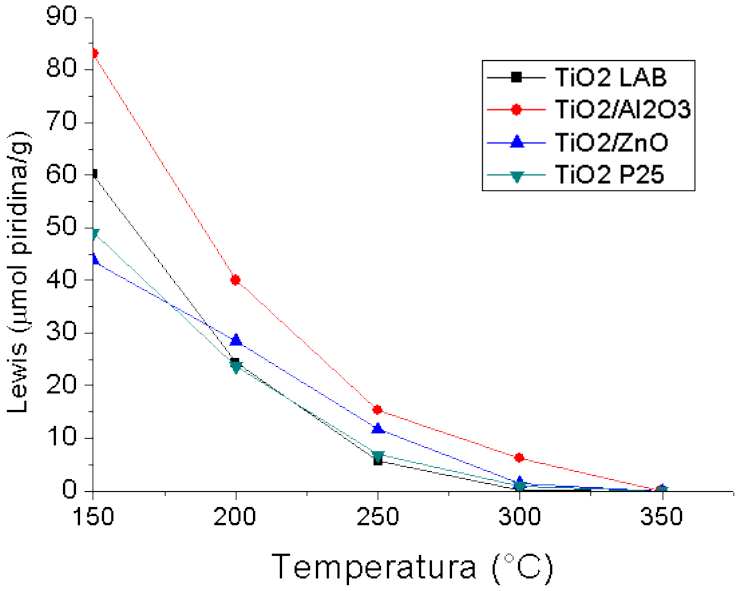


Figura 38: Sítios ácidos de Lewis em função da temperatura do processo.

Pela Figura 38 observa-se a seguinte seqüência por força ácida crescente na faixa de temperatura de 150 a 200 °C, primeiro TiO_2/Al_2O_3, TiO_2 LAB e TiO_2/ZnO determinada em função dos sítios ácidos de Lewis em termos de µmol de piridina adsorvida sobre a superfície dos catalisadores e por ultimo o catalisador TiO_2/MgO que não é mostrado no gráfico por não ser observado experimentalmente sítios ácidos.

Já com o aumento da temperatura observa-se que apenas o catalisador TiO_2/Al_2O_3 seguido pelo TiO_2/ZnO na faixa de 250 a 350 °C, apresentando uma maior força ácida comparado com os outros catalisadores em estudo.

4.2 Reações Fotocatalíticas

4.2.1 Teste de Evaporação

Com a finalidade de detectar alguma possível perda da concentração da mistura aquosa de BTX, em função do manuseio do sistema operacional, foi realizado experimento mantendo a lâmpada desligada e sem o catalisador. As amostras foram coletadas e quantificadas nos tempos 0, 10 e 20 minutos respectivamente, para avaliar possíveis perdas na concentração do benzeno, tolueno e xileno dentro do reator por volatilização e escape.

Observaram-se perdas nas misturas de BTX estudadas de aproximadamente 5,7 % para o benzeno, 8,5 % para tolueno e 16,9% para o xileno total. Embora o sistema seja

mantido fechado durante todo o processo de tratamento, é possível que possa ocorrer escapes dos compostos (Figura 39) ao longo do processo.

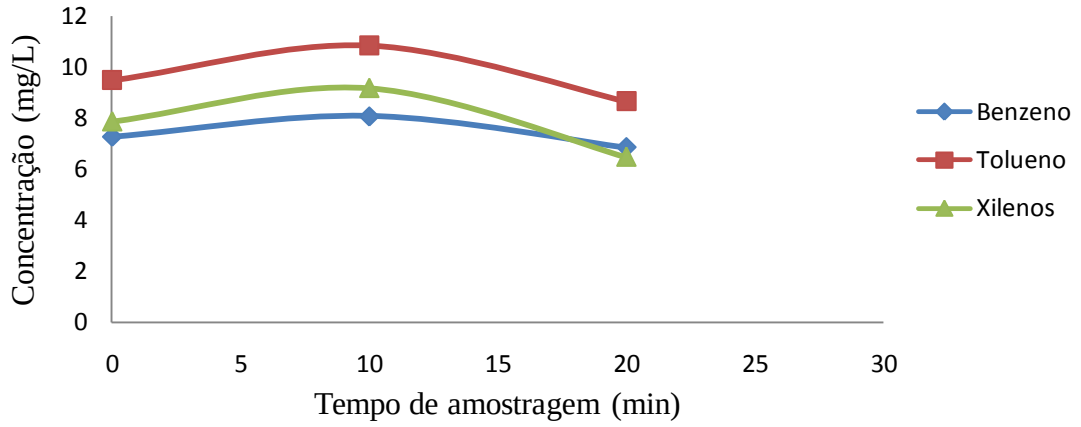


Figura 39: Acompanhamento da concentração dos BTX para o teste de evaporação.

4.2.2 Reação de degradação fotocatalítica dos BTE

Para avaliar a eficiência dos diferentes tipos de catalisadores no estudo da degradação dos BTX, foram realizadas reações fotocatalíticas nas mesmas condições experimentais com os catalisadores TiO_2 P-25 puro, TiO_2 (LAB) preparado em laboratório e os TiO_2 /ZnO, TiO_2 /MgO e TiO_2 /Al_2O_3.

Os testes de degradação fotocatalítica foram realizados com solução aquosa de 10 mg/L de cada BTX e 0,5g/L do catalisador. A Figura 40 apresenta o percentual de degradação fotocatalítica dos BTX em função do tempo de irradiação da luz ultravioleta. Observa-se que com 35 minutos de exposição TiO_2/UV o benzeno apresentou 60% de degradação, e o tolueno e xilenos apresentaram 77% de degradação.

Fato este comprovado por Tiburtius *et al.* (2005) e Strini *et al.* (2005), visto que eles observaram que o benzeno é uma das moléculas aromáticas mais difíceis de degradar em relação ao tolueno e xileno, em decorrência da sua estabilização por ressonância.

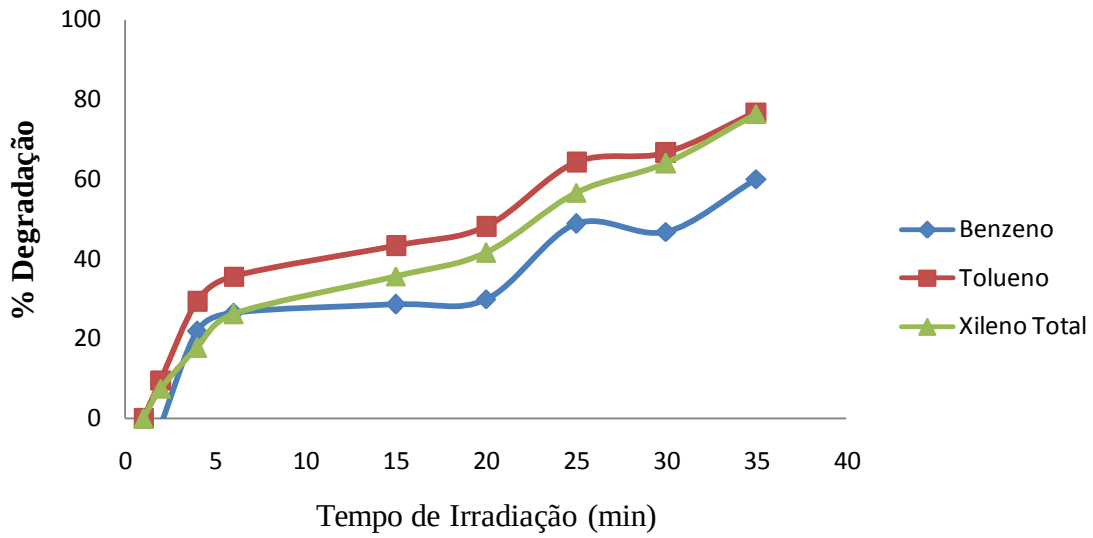


Figura 40: Variação da degradação fotocatalítica dos BTX com o tempo de irradiação na presença de TiO_2 P-25/UV ($C_{Catalisador}$ = 0,5g e C_{BTX}= 10 mg/L) .

Ao *et al.* (2003) observaram que na reação de fotodegradação de 35ppb de BTEX com 2100 ppmv de humidade, a concentração de BTEX caiu rapidamente nos primeiros 30 minutos e atingiu um estado foto-estacionário de concentração após 120 min. Eles observaram que o o-xileno teve a menor concentração de estado foto-estacionário, seguido pelo etilbenzeno, tolueno e benzeno.

A Figura 41 apresenta o $\%C_{benzeno}$ (mol/h.Kg_{TiO2}.S_{BET}) utilizando diferentes catalisadores, TiO_2 P-25, TiO_2 LAB e TiO_2 suportado em MgO, Al_2O_3 e ZnO para o tempo total de irradiação de luz UV de 25 minutos. É possível notar uma diferença muito significativa na atuação foto degradativa desses catalisadores ao longo do tempo de exposição à luz UV.

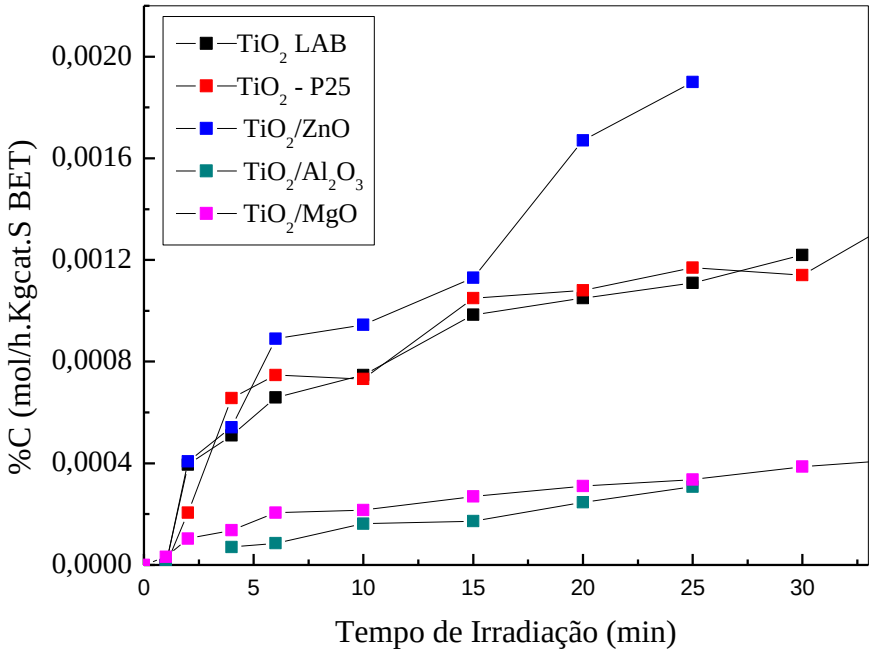


Figura 41: Variação da conversão fotocatalítica do benzeno com o tempo de irradiação na presença de diferentes tipos de catalisadores/UV ($C_{Catalisador}$ = 0,5g e C_{BTX}= 10 mg/L) .

Observa-se na Figura 41 que na %C de benzeno o catalisador TiO_2/ZnO apresentou o maior percentual de conversão seguido pelos catalisadores TiO_2 – P25 e TiO_2 LAB e os catalisadores TiO_2/MgO e TiO_2 /Al_2O_3 mostraram um menor valor de % de conversão para o benzeno.

A Figura 42 mostra o percentual de conversão do tolueno em solução aquosa de 10 mg/L tolueno BTX para diferentes catalisadores, TiO_2 P-25, TiO_2 LAB e TiO_2 suportado em MgO, Al_2O_3 e ZnO em solução aquosa de BTX.

Dentre os catalisadores estudados na degradação fotocatalítica do tolueno, o TiO_2 preparado em laboratório, apresentou o maior percentual de degradação, 85%, juntamente com os catalisadores TiO_2/MgO e TiO_2/ZnO, TiO_2 /Al_2O_3 com 72%, e TiO_2 P-25 com percentual de 64%. Pengyi *et al*. (2003) estudaram a conversão de tolueno utilizando TiO_2/UV na aplicação de purificação do ar e observaram uma remoção de 78 a 83% dos vestígios de compostos orgânicos voláteis num ambiente com 35% de umidade relativa e observaram também, que o efeito da degradação não foi afetados significativamente pela mudança da umidade relativa do ar.

Contudo, quando levado em consideração o % de conversão de tolueno em termos de concentração da fase ativa TiO_2 e da área BET de cada catalisador estudado como mostra a Figura 42 observa-se que o catalisador TiO_2/ZnO apresenta uma maior eficiência no % de conversão que os demais catalisadores utilizados no estudo, seguido dos catalisadores TiO_2 LAB e do TiO_2 P-25.

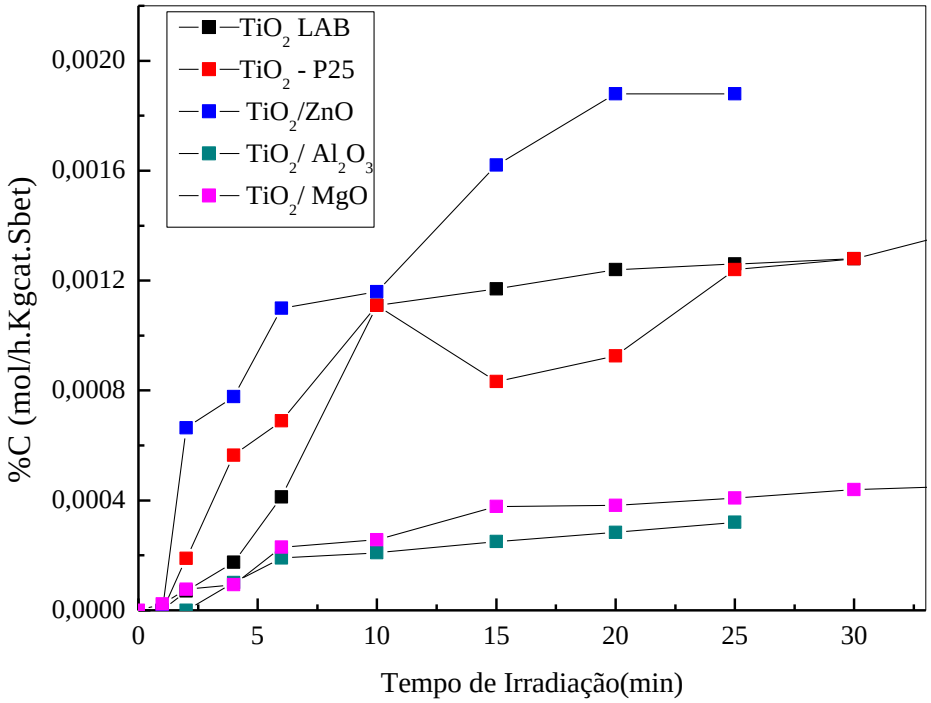


Figura 42: Variação da conversão fotocatalítica do tolueno com o tempo de irradiação na presença de diferentes tipos de catalisadores/UV ($C_{Catalisador}$ = 0,5g e C_{BTX}= 10 mg/L) .

Na Figura 43 são apresentadas as curvas do percentual de conversão fotocatalítica do xileno total com os diferentes catalisadores estudados em função do tempo de irradiação UV. Como já observado com os contaminantes benzeno e tolueno (Figuras 41 e 42), o catalisador TiO_2/ZnO é o catalisador que obteve maior eficiência na degradação do xileno total quando no percentual de conversão é levado em consideração a massa da fase ativa e a área BET referente a cada catalisador utilizado.

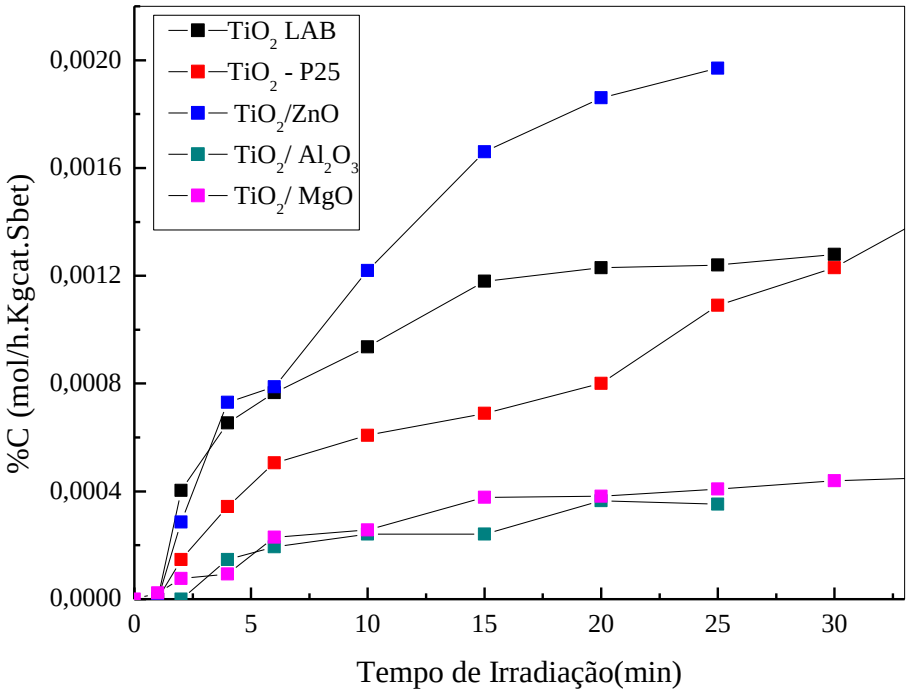


Figura 43: Variação da conversão fotocatalítica do xileno total com o tempo na presença de diferentes tipos de catalisadores/UV ($C_{Catalisador}$ = 0,5g e C_{BTX}= 10 mg/L) .

Mesmo apresentando os maiores valores de área BET e como conseqüência esperada, uma maior dispersão dos sítios ativo, os catalisadores TiO_2/MgO e TiO_2/Al_2O_3 não foram os mais ativos na degradação dos BTX entre os catalisadores estudados. Já os catalisadores TiO_2 LAB e TiO_2 P-25 embora possuindo a maior massa de catalisador com sítios ativos não apresentaram a melhor atividade fotocatalítica.

A apresentar apresentar a maior quantidade de sítios ácidos do tipo ácidos Lewis y Bronsted, como também maior de área superficial por BET, foi observado para o catalisador TiO_2/Al_2O_3 a menor eficiência fotocatalítica na degradação dos contaminantes BTX.

Na degradação dos contaminantes BTX em meio aquoso foi possível observar que não somente sítios ácidos como no caso do catalisador TiO_2/Al_2O_3 e os sítios básicos como no catalisador TiO_2/MgO favorecem o processo de fotodegradação. Os catalisadores TiO_2/ZnO, TiO_2 LAB e TiO_2 P25 que apresentaram sítios ácidos e básicos aproximadamente na mesma proporção mostraram um maior potencial de degradação fotocatalítica dos contaminantes BTX.

O fato do catalisador TiO_2/ZnO se mostra mais eficiência nas reações de fotodegradação dos contaminantes BTX pode ser explicado por ser o ZnO um semicondutor e por suas propriedade ópticas e eletrônicas. Em estudos realizados por ULLAH e DUTTA (2008) e POULIOS *et al*. (1999), eles observaram que o ZnO apresentou maiores números de sítios ativos na superfície com alta reatividade e demonstrou eficiência em relação ao fotocatalisador TiO_2 comercial, com base em maiores taxas iniciais nas reações de mineralização de compostos orgânicos, como também possui quase a mesma bandgap (3,2 eV) do fotocatalisador TiO_2.

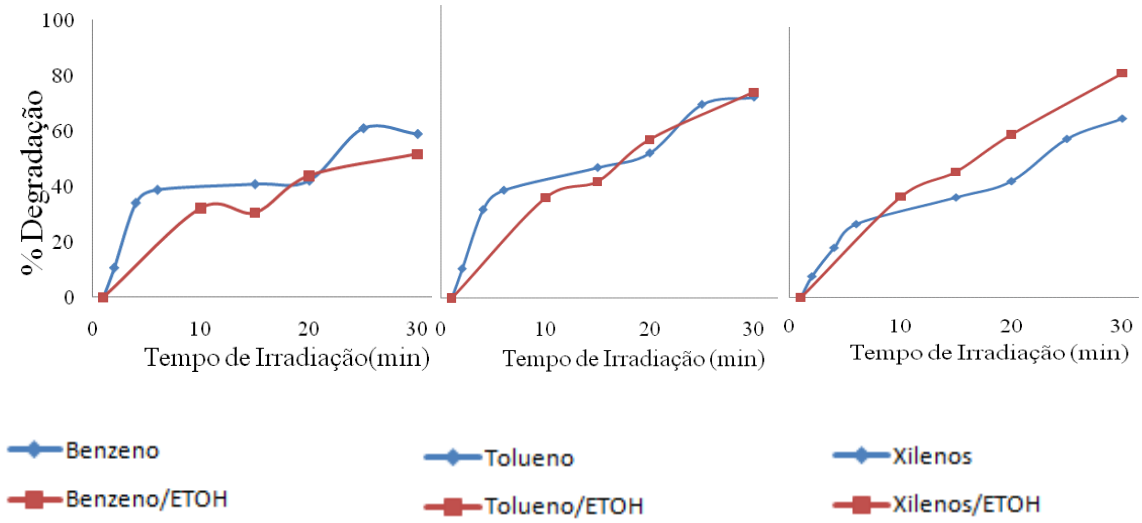
4.2.3 Influência do Etanol na Degradação dos BTX.

Para saber qual a influência da presença do etanol na mistura da solução de BTX com relação ao processo de degradação fotocatalítica desses compostos foram realizados experimentos, nas mesmas condições descritas anteriormente, adicionando etanol na solução com uma concentração de 1000 mg/L.

- TiO_2 P-25

A Figura 44 (a, b e c) apresenta a variação dos percentuais de degradação fotocatalítica do benzeno, tolueno e xileno total com o catalisador TiO_2 P-25 na ausência e presença de etanol. Comparando os resultados de degradação observa-se que não houve uma influencia na degradação devido à presença do etanol no processo degradativo do benzeno e tolueno. Pode-se observar que aos 5 minutos de processo fotocatalítico ocorre uma degradação de 40% do benzeno, enquanto que só a partir de 10 minutos é que este percentual é atingido na presença do etanol (Figura 44. a). Porém, não podemos garantir que este fenômeno é devido a presença do etanol.

O mesmo efeito pode ser observado com o tolueno (Figura 44. b). Já para o xileno total esta influencia não é observada, há uma tendência de favorecimento no processo degradativo com a presença do etanol como mostra a Figura 44. c.



(a) (b) (c)

Figura 44: Variação da degradação fotocatalítica do benzeno (a), tolueno (b) e xileno total (c) na presença e na ausência de etanol com tempo de irradiação de 30 minutos e TiO_2 P-25 /UV (C_{BTX} = 10 ppm, C_{Etanol}= 1000 ppm e $C_{TiO_2\ P\text{-}25}$ = 0,5 g/L).

Os resultados apresentaram aos 30 minutos de reação um percentual de degradação de 59% para o benzeno, enquanto que, na presença do etanol foram obtidos 55%, caracterizando assim um efeito insignificante com uma diferença de 4% na presença do etanol no processo degradativo. Este mesmo comportamento pode ser observado para o tolueno, já que há um a variação no percentual de 67 para 72% quando na presença do etanol. Já o xileno esse efeito é positivo, pois o percentual de degradação passou de 64 para 80%.

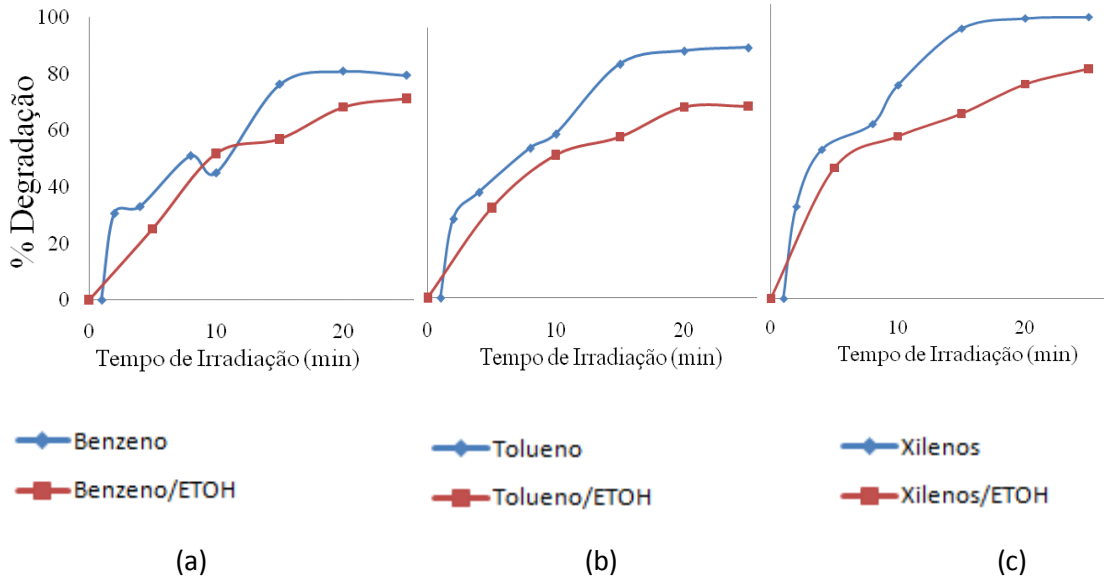
Souza (2009) estudando a influencia na degradação fotocatalítica dos BTX utilizando o catalisador TiO_2 P-25/UV e pH ajustado para 7, foi observado que a degradação mostrou-se mais lenta quando as reações fotocatalíticas foram realizadas com amostra com 25% de etanol devido ao efeito da cossolvência. Em 15 minutos de reação foi obtida em média uma degradação de 80% dos BTX, enquanto que, com a presença de etanol a reação de degradação foi de aproximadamente 55% dos BTX.

- TiO_2 LAB

A Figura 45 apresenta a degradação fotocatalítica das amostras contendo10 ppm em solução aquosa dos BTX na presença de 1000 ppm e na ausência de etanol com tempo de exposição a irradiação UV de 25 minutos. Observa-se que para as reações fotocatalíticas

realizadas com o catalisador TiO_2 LAB a presença do etanol apresentou uma influencia negativa na degradação das amostras de BTX. Em 25 minutos de reação houve um decréscimo no percentual de degradação de 79 para 66% em presença do etanol. Como esta mesma tendência foi observada para o tolueno e xileno total, 84 para 71% e 96 para 91%, respectivamente.

Isto se deve provavelmente ao efeito de cossolvência existente entre a água e o etanol. Os resultados dos experimentos realizados Corseuil *et al*. (1997) e Tirbutius *et al*. (2003) mostram que a mistura do álcool à gasolina ocasiona o efeito cossolvência em caso de contaminação do lençol freático. Quando a gasolina entrar em contato com a água, o álcool presente neste combustível passa totalmente para a fase aquosa aumentando ainda mais a concentração dos compostos BTX no aqüífero.

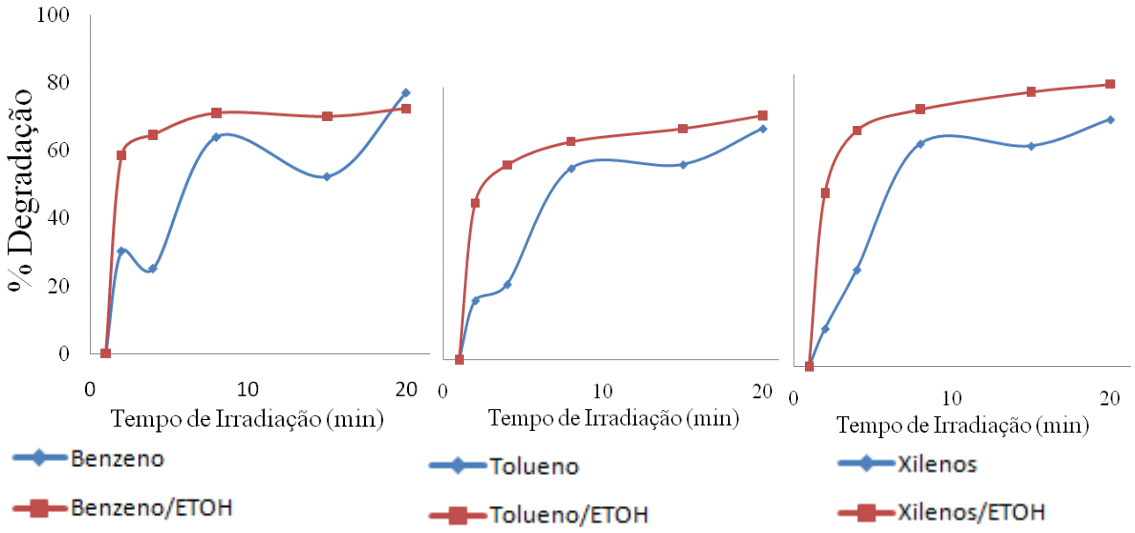


(a) (b) (c)

Figura 45: Variação da degradação fotocatalítica do benzeno (a), tolueno (b) e xileno total (c) na presença e na ausência de etanol com tempo de irradiação de 30 minutos e TiO_2 LAB. ($C_{Tolueno}$ = 10 ppm, C_{Etanol}= 1000 ppm e $C_{TiO2\ Laboratório}$ = 0,5 g/L).

- TiO_2/ZnO

Os resultados das reações fotocatalíticas para degradação dos BTX utilizando como catalisador, o compósito dos óxidos de titânio suportado em oxido de zinco estão apresentados na Figura 46 Os resultados mostram que a presença do etanol apresentou uma influência positiva na reação de degradação dos BTX. Apresentando um efeito contrário ao utilizar o dióxido de titânio preparado em laboratório.

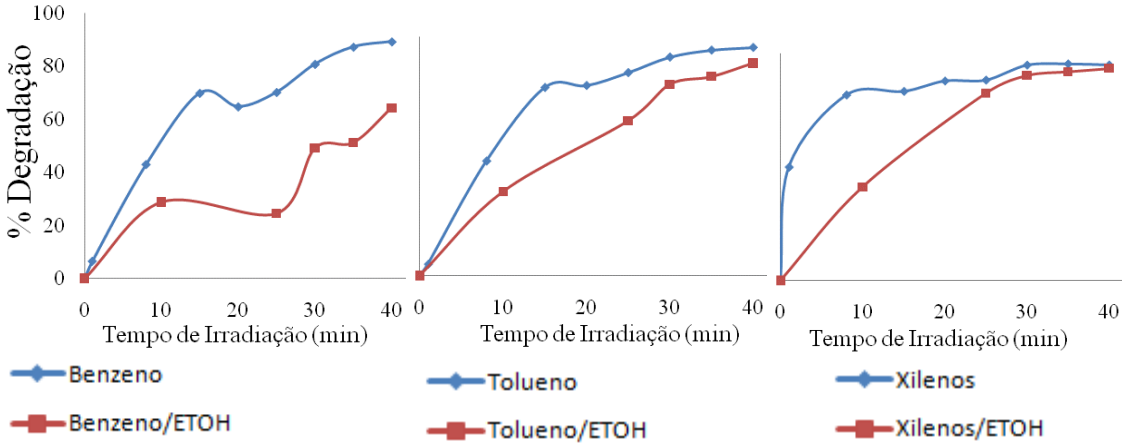


(a) (b) (c)

Figura 46: Variação da degradação fotocatalítica do benzeno (a), tolueno (b) e xileno total (c) na presença e na ausência de etanol com tempo de irradiação de 30 minutos e TiO_2/ZnO ($C_{Xilenos}$ = 10 ppm, C_{Etanol}= 1000 ppm e $C_{TiO2/ZnO}$ = 0,5 g/L).

- TiO_2 /MgO

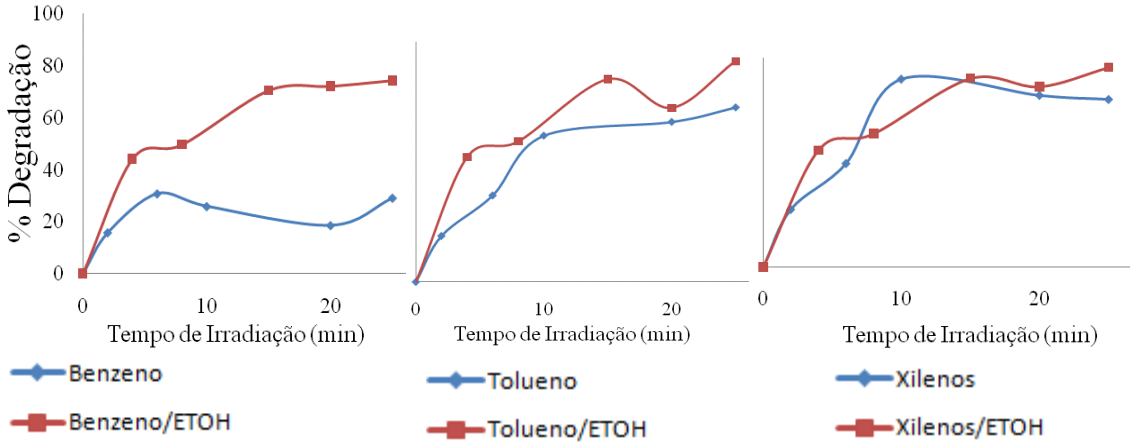
A Figura 47 apresenta a variação do percentual de degradação das reações fotocatalítica dos BTX na presença e na ausência de etanol usando o catalisador TiO_2 suportado em MgO com tempo de exposição máximo da irradiação UV de 30 minutos. Dentre as reações já analisados a degradação fotocatalítica com o TiO_2/MgO foi o que apresentou uma maior influencia do etanol na degradação dos BTX, sendo a degradação de benzeno minimizada pela presença do etanol, com percentual de 64% e sem o etanol foi obtido uma degradação de 89%. Esse efeito é menos evidente na degradação dos xilenos, obtendo uma degradação de 95% sem etanol e 94% com etanol.



(a) (b) (c)

Figura 47: Variação da degradação fotocatalítica do benzeno (a), tolueno (b) e xileno total (c) na presença e na ausência de etanol com tempo de irradiação de 30 minutos e TiO_2/MgO. (C_{BTX} = 10 ppm, C_{Etanol}= 1000 ppm e $C_{TiO2/MgO}$ = 0,5 g/L).

- TiO_2 /Al_2O_3



(a) (b) (c)

Figura 48: Variação da degradação fotocatalítica do benzeno (a), tolueno (b) e xileno total (c) na presença e na ausência de etanol com tempo de irradiação de 30 minutos e TiO_2/Al_2O_3 (C_{BTX} = 10 ppm, C_{Etanol}= 1000 ppm e $C_{TiO2/Al2O3}$ = 0,5 g/L).

A Figura 48 mostra a variação da degradação das reações fotocatalítica dos BTX com o catalisador ácido TiO_2 /Al_2O_3. A presença do etanol nas reações de degradação dos BTX apresentou uma influencia positiva, é observado na curva do benzeno que o etanol promoveu

uma máxima degradação de 16 % para 74 % de degradação. Resultados menos significativos são observados nas curvas de tolueno e xilenos, com uma diferença de percentual positivo para a presença de etanol de 26 % e 23 %, respectivamente.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os catalisadores TiO_2 puro e suportado em Al_2O_3, ZnO e MgO foram preparados em escala laboratorial, e caracterizado quanto a sua composição e propriedades superficiais.

Apesar de apresentar uma maior área BET os catalisadores TiO_2/MgO e TiO_2/Al_2O_3 não foram os mais ativos na degradação dos BTX.

Quando incorporado o TiO_2 aos suportes de ZnO, MgO e Al_2O_3, estes suportes agregaram novas características físico e química como pode ser visto nos DRX, na acidez e na área BET.

Os resultados de FT-IR demonstraram que os catalisadores TiO_2, TiO_2/ZnO e TiO_2 /Al_2O_3 os sítios identificados foram de tipo ácidos Lewis y Bronsted. Observado-se a existência de dois grupos, o TiO_2/Al_2O_3 que apresentou maior quantidade de sítios ácidos e o TiO_2/ZnO, TiO_2 LAB e o TiO_2 P25 com aproximadamente a mesma quantidade de sítios ácidos e provavelmente alguns sítios básicos.

Com exceção do TiO_2/MgO que não apresentou sítios ácidos, observou-se uma redução da intensidade nas bandas da faixa do infravermelho.

O TiO_2 LAB e TiO_2 P-25 apesar de terem maior massa de catalisador com sítios ativos não apresentaram maior a atividade fotocatalítica.

Vemos que não somente sítios ácidos como no TiO_2/Al_2O_3 e os sítios básicos como no TiO_2/MgO favorecem a fotodegradação. Os catalisadores TiO_2/ZnO, TiO_2 LAB e TiO_2 P25 apresentam sítios ácidos e básicos aproximadamente na mesma proporção mostraram um maior potencial de degradação fotocatalítica dos contaminantes BTX. Sendo que, o TiO_2/ZnO se mostrou mais ativo por ser o ZnO um semicondutor e por suas propriedade ópticas e eletrônicas

PERSPECTIVAS

Definir um novo método de preparação dos catalisadores, preparando em escala laboratorial fotocatalisadores TiO_2/ZnO. Variando a concentração do dióxido de titânio impregnado no óxido de zinco. Além de incorporar aos fotocatalisadores aditivos de metais alcalinos.

Testar os fotocatalisadores de TiO_2/ZnO preparados em escala laboratorial na degradação dos BTX em meio aquoso.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ALBERICI, R. M.; ZAMPRONIO, C. G.; POPPI, R. J.; EBERLIN, M. N. Water solubilization of ethanol and BTEX from gasoline: on-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry. *Analyst*, 127 (2002) 230–234.

ALI, Rusmidah and HASSAN, Siti Habsah. Degradation studies on paraquat and malathion using TiO_2/ZnO based photocatalyst. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. Vol. 12. 1 (2008.a) 77-87. Disponível em: http://pkukmweb.ukm.my/~mjas/v12_ n1/12.pdf. Consultado em: 24/01/2010.

ALI, Rusmidah, BAKAR, Wan Azelee Wan Abu and TECK, Lee Kin. Zn/ZnO/TiO_2 and Al/Al_2O_3/TiO_2 Photocatalysts for the Degradation of Cypermethrin. Modern Applied Science.Vol. 4, 1, (2010. b) 59-67. Disponível em: http://www.ccsenet.org/journal /index.php/mas/article/view/4836/4085. Consultado em: 13/04/2010.

AO, C.H.; LEE, S.C. Combination effect of activated carbon with TiO_2 for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 161 (2004) 131–140.

ATKINS, P., JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ignez Caracelli *et al*. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BANDARA, J.; HADAPANGODA, C.C. and JAYASEKERA, W.G. TiO_2/MgO composite photocatalyst: the role of MgO in photoinduced charge carrier separation. *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 83–88.

BLAKE, D.M.; MANESS, P.C.; HUANG, Z.; WOLFRUM, E.J. and HUANG, J. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*. 28 (1999) 1-50.

BRAUN, Silvana, APPEL, Lucia Gorenstin and SCHMAL, Martin. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Quím. Nova,* Jun 2004, vol.27, no.3, p.472-482.

BYRNE, J.A.; EGGINS, B.R.; BYERS, W.; BROWN, N.M.D. Photoelectrochemical cell for the combined photocatalytic oxidation of organic pollutants and the recovery of metals from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 85-89.

CAPUCCI, E. M; MARTINS, A. M; MANSUR, K. L; MONSORES, A. L. M. Poços tubulares e outras captações de águas subterrâneas: orientação aos usuários. Rio de Janeiro: SEMADS 2001.

CATTONY, E. B. M.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; VARESCHEFORESTI, E. M. B. A.; Remoção de Etanol e Benzeno em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo na Presença de Sulfato. *Eng. Sanit. Ambient.* Vol.12 - Nº 2 - abr/jun 2007, 181-191.

CELIN, S. Mary; PANDIT, M., KAPOOR, J.C. and SHARMA, R.K. Studies on photo-degradation of 2,4-dinitro toluene in aqueous phase. *Chemosphere* 53(2003) 63–69.

CHAAR, M. A.; PATEL, D.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. Selective oxidative dehydrogenation of butane over V---Mg---O catalysts. *J. Catalisis* 105(1987) 483-498.

CHIARAMONTI, David, OASMAA, Anja and SOLANTAUSTA, Yrjö. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 11, n. 6 (2007) 1056-1086.

CÓNSUL, Julia M. D.; BAIBICH, Ione M.; BENVENUTTI, Edilson V. e THIELE, Daniel. Evidências da formação de monocamada de óxido de alumínio sobre sílica, através de reações de enxerto. *Química Nova,* Vol. 28, No. 3 (2005) 393-396.

CORSEUIL, H. X e FERNANDES, Marilda. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina. *Rev. Eng. Sanem. e Amb*., v.4, n.1 e 2, (1999) 71-75.

CORSEUIL, H. X. ; SCHNEIDER, M. R; ROSÁRIO, M. e MALISKA JÚNIOR, C. Solução Corretiva baseada no Risco (SCBR): Modelo Matemático de Tomada de Decisão para o

Gerenciamento Ambiental de Águas Subterrâneas Contaminadas. In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Curitiba, 2006.

CORSEUIL, H. X. e MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? *Rev. Eng. Sanem. e Amb*., v.2, n. 2, 1997 (a) 50- 54.

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

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. Water Research, v.38, n.6 (2004) 1449-1456.

CORSEUIL, Henry Xavier; SANTOS, R. F. e FERNANDES, Marilda. Contaminação de aqüíferos por derramamentos de gasolina e álcool. *In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Fóz do Iguaçu: ABES. 1997 (b) 2448-2452.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2. *Cerâmica* 52 (2006) 255-259.

COSTA, S. N; MARTINEZ, M. A; MATOS, A. T; RAMOS, V. B. N. Mobilidade de Nitrato em Colunas de Solo sob Condições De Escoamento não Permanente. *Rev. Brasileira de Eng. Agrícola e Ambiental*, v.3, n.2 (1999) 190-194.

CTESB, 210, O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_08 .pdf. Consultado em 23/03/2010.

CUNHA, Cláudia Duarte *et al*.. Biorremediação de água subterrânea contaminada com gasolina e análise molecular da comunidade bacteriana presente / STA – 47. CETEM/MCT, 2008.

D'HENNEZELA, O., PICHATA, PIERRE AND OLLIS, DAVID F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H_2O and HCL pretreated TiO_2: by-products

and mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 118 (1998) 197-204.

Diário Oficial da União Seção 1. Disponível em: http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/fdc64f804182141a9972dfa59dad03dc/Percentual_de_alcool.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=fdc64f804182141a9972dfa59dad03dc. Consultado em: 20/03/2010.

DOU, Junfeng; LIU, Xiang; HU, Zhifeng; DENG, Dong. Anaerobic BTEX biodegradation linked to nitrate and sulfate reduction. *J. Hazardous Materials* 151 (2008) 720–729.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., Catálise Heterogênea, 1ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

FIGUEIREDO, R. T. Tese de Doutorado, Univesidad Autonoma de Madri – UAM/Instituto de catalisis y Petroleoquimica – ICP/CSIC, 1996.

FORTE, E, J.; AZEVEDO M. S.; OLIVEIRA, R. C. e ALMEIDA, R. Contaminação de Aqüífero por Hidrocarbonetos: Estudo de Caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 7 (2007) 1539-1544.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA,L. T. e DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova* vol. 23, Nº 4 (2000) 504-511 .

FREITA, N. L.; MELO, A. G. B.; ANDRADE, E. G.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A. e COSTA, A. C. F. M.. Alfa-alumina sintetizada por reação de combustão: Estudo do tempo de moagem. In: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu - PR, 2006.

FRENCH, Roger H.; MÜLLEJANS, Harald and JONES, David J. Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 10 (1998) 2549–57.

FRESNO, F., HERNANDEZ-ALONSO, M. D., TUDELA, D., CORONADO, J. AND SORIA M., J. Photocatalytic degradation of toluene over doped and coupled (Ti,M)O_2 (M = Sn or Zr) nanocrystalline oxides: Influence of the heteroatom distribution on deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84 (2008) 598–606.

GAYAA, Umar Ibrahim; ABDULLAHA, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO C. A. e LANCHOTTE V. L.; Ocorrência do Herbicida Tebuthiuron na Água Subterrânea da Microbacia do Córrego Espraiado, Ribeirão Preto - SP. *Pesticida: R. Ecotoxicol e Meio Ambiente*, Curitiba. 11(2001) 65-76.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2ª ed. New York 1982.

HASHIMOTO, Kazuhito; IRIE, Hiroshi and FUJISHIMA, Akira. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *AAPPS Bulletin December* Vol. 17, No. 6 (2007) 12 – 28.

HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; ARGUELLO, M.; AGÜERA, A.; TEJEDOR, A.; PIEDRA, L e ALBA, A.F. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*. 54 (1999) 353-367.

HOFFMAN, Amy J.; CARRAWAY, Elizabeth R. and HOFFMANN, Michael R. Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environ. Sci. Technol.* 28 5 (1994) 776–785.

http://www.sinmec.ufsc.br/sinmec/lab/jonas/modelo. Consultado em: 21/01/2010.

JANET, C. M.; VISWANATHAN, B.; VISWANATH, R. P. and VARADARAJAN, T. K. Characterization and Photoluminescence Properties of MgO Microtubes Synthesized fromHydromagnesite Flowers. *J. Phys. Chem. C*. 111(2007) 10267-10272.

JIANG, H.; SONG H.; ZHOU Z.; LIU, X.; MENG, G. The roles of Li+ and F_ ions in Li–F-codoped TiO_2 system. *J. Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1830–1835.

JONES, A.; McNICOL, B. Temperature – Programmed Reduction for Solid Materiais Characterization, Marcel Dekker Inc., 1986, New York.

KWON, Y. J.; KIMA, K. H.; LIMB, C. S. and SHIM, K. B., Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. *Journal of Ceramic Processing Research.* Vol. 3, No. 3, pp. 146-149 (2002).

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatálise para a desinfecção e desodorização do ar interno. *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V. 4 N. 2* (2008) 309-325.

LAKSHIMI, S.; RENGANATHAN, R. and FUJITA, S. Study on TiO_2 – mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 88 (1995) 163-167.

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

LODDOA, V., MARCÕÁA, G., MARTÕÂN, C., B, PALMISANO L., RIVES, V., SCLAFANIA, A. Preparation and characterisation of TiO_2 (anatase) supported on TiO_2 (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO_2 (anatase) supported on Al_2O_3. *Applied Catalysis B: Environmental*. 20, (1999) 29-45.

MALET, P.; CABALERO, J. The Selection of Experimental Conditions in Temperature – Programmed Reduction Experiments. *J. Chem. Soc. Farad. Trans*. I: 84 (1988) 2369-2375.

MARCÌ, G.; ADDAMO, G. M.; AUGUGLIARO, V.; COLUCCIA, S.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, G. M.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO_2: Compromison of degradation performance in humidified air, in water and in water containig a zwitterionic surfactant. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 171–177.

MERCK-CHEMICALS – Brasil. Disponível em: http://www.merck-chemicals.com.br. Consultado em 21/03/20010.

Ministério das Relações Exteriores - O uso do etanol combustível no Brasil. Disponível em: http://www.mre.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=1795&Itemid=61. Consultado em 23/03/2010.

NOGUEIRA, Raquel F. P. e JARDIM, Wilson F. A fotocatálise heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Quim. Nova*, 21(1) (1998) 69-72.

NOVÁK, V., ŠTĚPÁNEK, F., KOČÍ P. and MAREK M. Evaluation of local pore sizes and transport properties in porous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 2352-2360. Consultado em 24/05/2010.

NUNES, C. C. e CORSEUIL H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Eng. Sanit. Ambient*. vol.12 - nº 3 - jul/set 2007, 259-265.

OHNO, Teruhisa; SARUKAWA, Koji; TOKIEDA, Kojiro and MATSUMURA, Michio. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* 203 (2001) 82–86.

PARMON, V.N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis Today* 39 (1997) 137-144.

PAVÓN, J. L. P.; SÁNCHEZ, M. N.; LAESPADA, M. E. F.; CORDERO, B. M. Simultaneous determination of gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using headspace-programmed temperature vaporization-fast gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatography A*, 1175 (2007) 106–111.

PENGYI, Z., FUYAN, L., GANG, Yu; QING, Chen and WANPENG, Zhu. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3/UV, TiO_2/UV and O_3/TiO_2/UV. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, (2003)189–194.

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

PEREIRA, W. S; FREIRE, R. Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. *Quim. Nova*, V. 28, no. 1, (2005)130-136.

Petrobrás Distribuidora S.A. – Gasolina. Disponível em: http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVvew_postospetro/03?OpenDocument Acesso em 20/03/2010.

Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. [ón-line] http://www.portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria _518_ 2004.pdf Consultado em 24/11/2008.

POULIOS, I.; MAKRI, D. and PROHASKA, X. Photocatalytic treatment of olive milling waste water: oxidation of protocatechuic acid. Global Nest: the Int. J. Vol 1, No 1, pp 55-62, 1999. Disponível em: http://www.gnest.org/journal/Vol1_No1/Poulios.pdf. Consultado em 08/01/2009.

POWERS, S. E.; HUNT, Craig S.; HEERMANN, Stephen E.; CORSEUIL, Henry X.; RICE, David; ALVAREZ , Pedro J. J. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 1 (2001) 79–123.

RAJ, A. Moses Ezhil; NEHRU, L. C.; JAYACHANDRAN, M. and SANJEEVIRAJA, C. Spray pyrolysis deposition and characterization of highly (100) oriented magnesium oxide thin films. *Cryst. Res. Technol*. 42 9 (2007) 867 – 875.

REZENDE, C.P., SILVA, J.B., MOHALLEM, N. D. S. Influence of Drying on the haracteristics of Zinc Oxide Nanoparticles. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 39, no. 1A, April, 2009. Disponível em: http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v39_248.pdf. Consultado em: 21/10/2009.

SCHNEIDER, M. R., CORSEUIL, H. X. ROSÁRIO, M. Avaliação dos métodos para determinação dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol em águas subterrâneas contaminadas por gasolina. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Florianópolis, 2002.

SCHWARS, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 477-510.

SHINA, Dae-Yong and KIM, Kyung-Nam. Electrical and optical properties of MgO films deposited on soda lime glass by a sol-gel process using magnesium acetate. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 4 (2009) 536 – 540.

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

SILVA. Shirley Santana, MAGALHÃES, Fabiano e SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO_2. Testes fotocatalíticos *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 1 (2010) 85-89.

SOUZA, Elayne Emilia Santos. Degradação Fotocatalítica de Derivados de Petróleo em Águas Subterrâneas: Estudo da Influência do Etanol. Dissertação de Mestrado. UNIT. Aracaju, 2009.

STRINI, A., CASSESE,S. and SCHIAVI, L. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 90–97.

TIBURTIUS, E. R. L. e ZAMORA, P. P.; Emmelb, Alexandre. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *J. Hazardous Materials* B126 (2005) 86–90.

TIBURTIUS, Elaine R. L. e ZAMORA, P.P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, vol. 27, Nº 3 (2004) 441-446.

TUCCI, C. E. M. Águas subterrâneas: Programa de Águas Subterrâneas/ Ministério do Meio Ambiente. Brasília: Gestão da água no Brasil– Brasília: UNESCO, 2001. [on-line] Disponível em http://www.unesdoc.unesco.org/images/0012/001298/129870POR.pdf Consultado em 08/01/2009.

TZOMPANTZI, F., VALVERDEHERRERA, M., RODRIGUEZ-GONZALEZ, J. GOMEZ, R., MANTILLA, A., FERNANDEZ, J. L. and ORTIZ. Improved Selectivity to C8-

Olefins for Isobutene Oligomerization on NiO-W_2O_3/Al_2O_3 Catalysts. H.*Chem. Eng. Comm.* 196 (2009) 1198–1205.

ULLAH, Ruht and DUTTA, Joydeep. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 156 (2008), 194-200.

VIDAL, Alfonso. Developments in solar photocatalysisfor water purification. *Chemospkre*, Vol. 36, No. 12, (1998) 2593-2606.

WANG, C., ZHAO, J., WANG, X., MAI, B., SHENG G., PENG P. and FU J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO_2 coupled photocatalysts. *Appl. Catal., B: Environ*. 39 (2002) 269–279.

XU, Yu; SHEN, Mingrong. Fabrication of anatase-type TiO_2 films by reactive pulsed laser deposition for photocatalyst application. *J. materials processing technology* 202 (2008) 301–306.

YANG, J. and SWISHER, J.H. "The phase stabilization of $Zn_2Ti_3O_8$." *Material Characterization*. 37. 153-159. 1996.

ZALESKA, A.,HUPKA, J., WIERGOWSKI, M., BIZIUK,M. Photocatalytic degradation of lindane, p, p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*.135 (2000) 213-220.

ZHANG, S; YIN, D.; MIAO, W.; ANDERSON, G.K. Cr(VI) photoreduction catalysed by ion-exchangeable layered compounds. *J. Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 117 (1998) 105-109.

ZHANG, Xingwang; ZHOU, Minghua and LEI, Lecheng. Preparation of anatase TiO_2 supported on alumina by different metal organic zhemical vapor deposition methods. *Applied Catalysis A: General* 282 (2005) 285–293.

ANEXOS

ANEXO I

A1- Calculo do volume dos reagentes utilizado no processo de preparação dos catalisadores de óxido de alumínio, zinco e magnésio:

$$V(mL)_{Nitrato} = ((MM_{Nitrato} \times X_{óxido}\ (g) / MM_{M\text{-}}) \times 1000) / C(g/L)_{Nitrato} \times MM_{Nitrato}$$

Onde:

$V(mL)_{Nitrato}$ = Volume da solução do nitrato do metal,

$MM_{Nitrato}$ = Massa molecular do nitrato do metal,

$X_{catalisador}$ (g) = Massa desejada do catalisador,

MM_M = Massa molecular do metal,

$C(g/L)_{Nitrato}$ = Concentração da solução de nitrato do metal.

$$V(mL)_{Carbonato} = (2(MM_{Nitrato} \times X_{óxido}\ (g) / MM_{M\text{-}}) \times MM_{Carbonato}) \times 1000) / C(g/L)_{Carbonato} \times MM_{Carbonato}$$

Onde:

$V(mL)_{Carbonato}$ = Volume da solução de carbonato de sódio,

$MM_{Carbonato}$= Massa molecular do carbonato de sódio,

$C(g/L)_{Carbonato}$= Concentração da solução do carbonato de sódio.

ANEXO II

Conforme descrito no capitulo de materiais e métodos, o anexo II apresenta as curvas analíticas dos compostos em estudo e as respectivas equações da regressão linear.

A2 – Curvas analíticas dos BTX para as análises no CGMS.

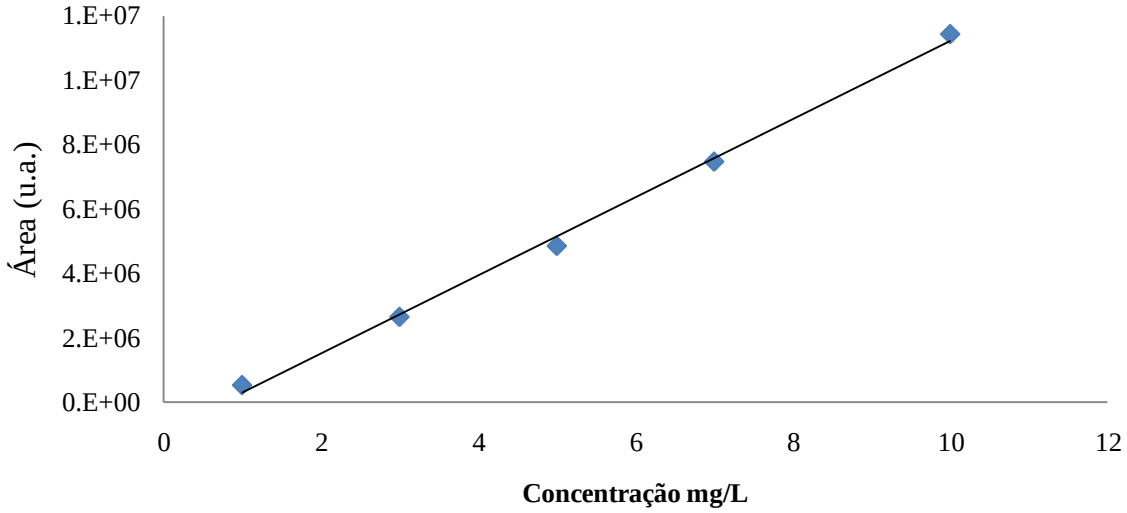


Figura A2. 1: A curva analítica obtida e a reta de regressão linear para o benzeno.

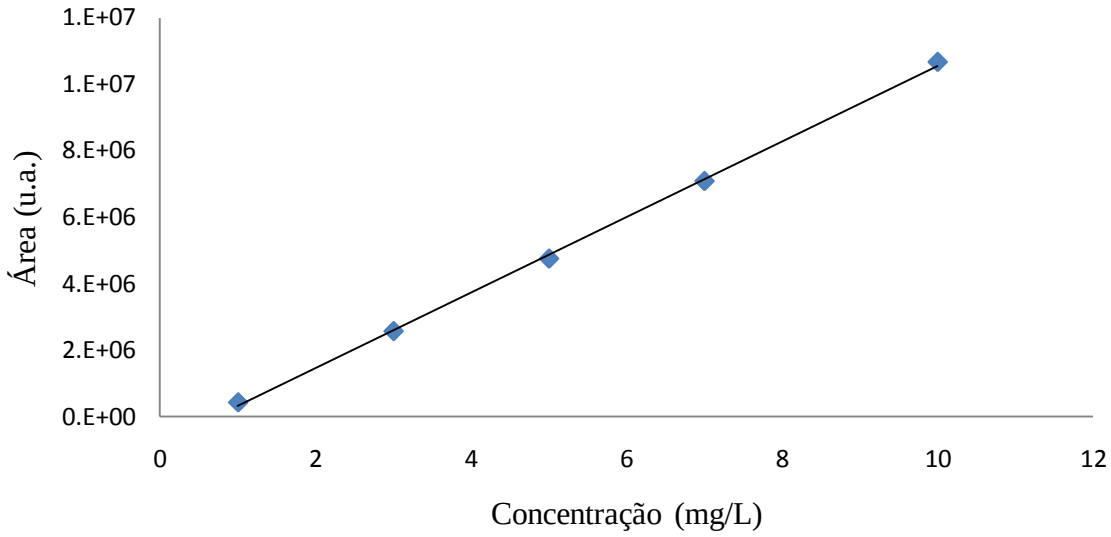


Figura A2. 2: A curva analítica obtida e a reta de regressão linear para o Tolueno.

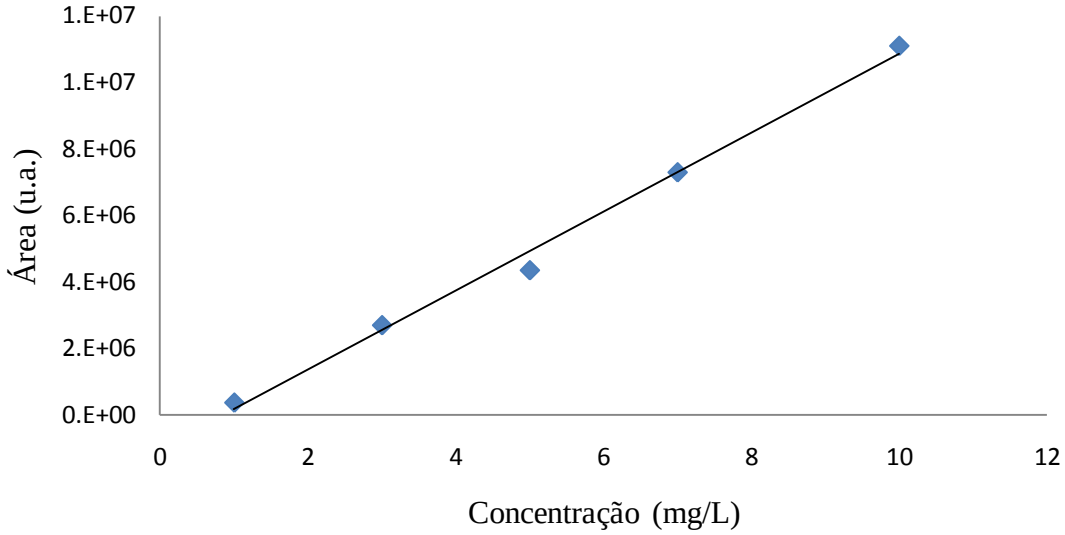


Figura A2. 3: A curva analítica obtida e a reta de regressão linear para o xileno total.

Tabela A2.1: Coeficientes da reta de regressão linear da curva analítica para os BTX.

Composto	**Coeficiente angular**	**Coeficiente linear**	**R^2**
Benzeno	1 E+06	43687	0,9972
Tolueno	1E+06	816126	0,9993
Xileno Total	1E+06	- 998473	0,9936