



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

IVAN BARROS DE OLIVEIRA JÚNIOR

**FOTODEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO
(BTX) EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO PROCESSOS UV, UV/H₂O₂,
UV/H₂O₂/TiO₂ E UV/H₂O₂/Ti-MCM-41**

FORTALEZA

2012



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

FOTODEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO
(BTEx) EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO PROCESSOS UV, UV/H₂O₂,
UV/H₂O₂/TiO₂ E UV/H₂O₂/Ti-MCM-41

IVAN BARROS DE OLIVEIRA JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Co-orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O48f Oliveira Júnior, Ivan Barros de.
Fotodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) em solução aquosa usando processos UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 / Ivan Barros de Oliveira Júnior. - 2012. 92 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2012.
Orientação: Profa. Dra. Rinaldo dos Santos Araújo.
Coorientação: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva.
1. BTEX, POAs, UV, H₂O₂, TiO₂, Ti-MCM-41. 2. Fotodegradação. 3. Cinética. I. Título.
CDD 628
-

IVAN BARROS DE OLIVEIRA JÚNIOR

**FOTODEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO
(BTEx) EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO PROCESSOS UV, UV/H₂O₂,
UV/H₂O₂/TiO₂ E UV/H₂O₂/Ti-MCM-41**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, do Instituto Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ – IFCE

Profª. Dra. Glória Maria Marinho Silva
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ – IFCE

Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
UNIVERSIDADE DE FORTALEZA – UNIFOR

Aos meus queridos pais Ivan e Margarida, à minha irmã Mayara e à minha amada Laís: meus melhores e maiores presentes, que sempre me apoiaram com suas palavras de incentivo e esperança.

“Não podemos estar imbuídos de otimismo inveterado, acreditando que a natureza se arranjará por si mesma, frente a todas as degradações que lhe impomos. De outro lado, não podemos nos abater pelo pessimismo. A luta contra a poluição é perfeitamente exequível, não sendo necessário para isso amarrar o progresso da indústria e da economia, pois a poluição da miséria é uma das suas piores formas”.

Paulo Affonso Leme Machado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar oportunidade de viver e força para superar desafios, e por me encorajar a persistir no caminho que escolhi com sabedoria e humildade.

A minha família, em especial aos meus pais Ivan e Margarida, pelo carinho, compreensão e incentivo prestado ao longo da minha vida.

A minha irmã Mayara pelo companheirismo, contribuições e sugestões tão valiosas.

A Laís, minha amiga, companheira e é claro meu grande amor, que sempre esteve comigo nas horas mais difíceis para me ouvir e me dar conselhos.

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

Ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pela oportunidade, e em especial ao Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) que abriu as portas para execução deste trabalho.

A toda a equipe do LTQ pelo apoio na execução deste trabalho, pela convivência e pelos momentos de descontração.

Aos professores do PGTGA e do Departamento de Química e Meio Ambiente do IFCE pelo compartilhamento de conhecimentos que contribuíram na minha formação acadêmica.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo auxílio financeiro concedido (bolsa) no decorrer deste trabalho.

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos é um grande problema ambiental, principalmente devido a vazamentos em dutos e tanques de armazenamento subterrâneos de combustíveis fósseis, os quais contêm moléculas aromáticas tóxicas e não biodegradáveis. Entre estas moléculas, os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são os que apresentam maior solubilidade em água, sendo os contaminantes que primeiro atingem o lençol freático. A remoção desses poluentes no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, geralmente, as tecnologias convencionais de tratamento não são capazes de fazê-lo de forma rápida e eficiente. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado como alternativa interessante no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. Os POAs se caracterizam por transformar diversos compostos em CO_2 , H_2O e espécies iônicas, através de reações de degradação que envolvem espécies fortemente oxidantes e não seletivas (radicais $\cdot\text{OH}$). Neste trabalho, processos fotoassistidos tipo: UV, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti-MCM-41}$ foram aplicados no tratamento de uma solução aquosa multicomponente de BTEX ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$) a temperatura ambiente (27°C). Os sistemas fotoassistidos operaram em reator batelada com um volume útil de 100 mL contendo uma lâmpada UVC. Experimentalmente, para avaliação da eficiência degradativa e cinética reacional no sistema UV, foi investigado o efeito da irradiação para níveis de intensidade luminosa (I_0) de 19,8 e 27,8 mW/cm^2 , enquanto que no sistema fotoquímico foi utilizado peróxido de hidrogênio como oxidante em concentrações de 0,25; 0,50; 1,0 e 2,0 mM ($I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$). Nos sistemas fotocatalíticos para uma $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$ e com 1,0 mM de H_2O_2 foi avaliado o efeito da concentração de TiO_2 comercial P-25 (100, 250 e 500 mg/L) e material mesoporoso Ti-MCM-41 (250, 500 e 1000 mg/L) sobre a performance dos processos fotoassistidos. Os resultados obtidos mostraram elevadas taxas de degradação para o tolueno, etilbenzeno e xilenos em todos os processos estudados (80 a 100%), enquanto o benzeno mostrou-se como a molécula mais recalcitrante apresentando degradações entre 49 e 95%. A cinética reacional encontrada foi tipicamente de pseudo primeira ordem e a seguinte sequência da constante cinética ($1/m, \text{min}^{-1}$) foi observada: C_8 isômeros (etilbenzeno e xilenos) > tolueno >> benzeno. Este comportamento confirma o efeito positivo de doação de elétrons do substituinte alquila sobre a eficiência oxidativa e cinética reacional das moléculas aromáticas em estudo. Em geral os processos oxidativos UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti-MCM-41}$ mostraram-se como tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes aquosos contendo moléculas aromáticas recalcitrantes como os compostos BTEX.

Palavras-Chave: BTEX, POAs, UV, H_2O_2 , TiO_2 , Ti-MCM-41, Fotodegradação, Cinética.

ABSTRACT

Contamination of soil and groundwater by organic compounds is a serious environmental problem, mainly due to leaks in pipelines and underground storage tanks of fossil fuels, which contains toxic and non-biodegradable aromatic molecules. Among these compounds, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) are those which having higher solubility in water and the contaminants first reach the groundwater. The removal of these pollutants in the environment has been a great technological challenge because, generally, the conventional treatment technologies are not able to do it quickly and efficiently. The Advanced Oxidation Processes (AOPs) have emerged as an interesting alternative in the treatment of surface water and groundwater as well as in wastewater and contaminated soils. AOPs are characterized by transformation of various compounds to CO_2 , H_2O and ionic species through degradation reactions involving strongly oxidizing species and non-selective represented by $\cdot\text{OH}$ radicals. In this work, AOPs type: UV, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti-MCM-41}$ were applied in the treatment of an multicomponent aqueous solution of BTEX ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$) at room temperature (27°C). The photo-assisted systems operated in batch reactor with a useful volume of 100 mL, which contained a UVC lamp. Experimentally, for evaluating of degradation efficiency and reaction kinetics in aqueous solution the effect of UV radiation was investigated for levels of light intensity (I_0) of 19.8 and 27.8 mW/cm^2 . In the UV/ H_2O_2 process the hydrogen peroxide was used as the oxidant at concentrations of 0.25, 0.50, 1.0 and 2.0 mM, under I_0 of 27.8 mW/cm^2 . In the photocatalytic processes under 27.8 mW/cm^2 and with 1.0 mM H_2O_2 was studied the effect of the concentration of commercial TiO_2 P-25 (100, 250 and 500 mg/L) and Ti-MCM-41 mesoporous material catalysts (250, 500 and 1000 mg/L) on a performance of the photoassisted processes. The results showed high degradation rates for toluene, ethylbenzene and xylenes in all processes studied (80 to 100%), whereas the benzene was shown to be the most recalcitrant molecule presenting degradations between 49 and 95%. The kinetics found was typically pseudo first order and the following sequence of kinetic constant ($1/m, \text{min}^{-1}$) was observed: C₈ isomers (ethylbenzene and xylenes) > toluene >> benzene. This behavior confirms the positive effect of electron donating of alkyl substituent on the degradation efficiency and kinetics of the aromatic molecules. In general, the oxidative systems UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ and Ti-MCM-41 are promising technologies for the treatment of aqueous effluents containing recalcitrant aromatic molecules such as BTEX compounds.

Keywords: BTEX, AOPs, UV, H_2O_2 , TiO_2 , Ti-MCM-41, Photodegradation, Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro de radiação eletromagnética.	24
Figura 2 – Processos gerais de fotoexcitação de um semicondutor e mecanismo simplificado de degradação fotocatalítica.	29
Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).	30
Figura 4 – Peneira molecular MCM-41 (Mobile Crystalline Material).	31
Figura 5 – Principais vias de reação do O_3 e dos radicais $\cdot\text{OH}$ com compostos orgânicos (M) em meio aquoso.	33
Figura 6 – Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica (efeito corona).	34
Figura 7 – Esquema generalizado dos processos eletroquímicos sobre a superfície ativa de óxidos MO_x : (1) descarga da H_2O , (2) transição de OH para O na estrutura do anodo, (3,4) reações de evolução simultânea de oxigênio, (5) combustão e (6) conversão catalítica.	35
Figura 8 – Reator utilizado nos processos oxidativos fotoassistidos homogêneos e heterogêneos.	40
Figura 9 – Interpretação gráfica para o modelo linear e não linear de pseudo primeira ordem de Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007).	43
Figura 10 – Perfil cromatográfico dos compostos BTEX via GC/FID/HS.	45
Figura 11 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX a 27 °C segundo o processo de fotólise direta (UV). a) BTEX, b) BTC_8 isômeros, $\text{pH}_0 = 6,0$.	48
Figura 12 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX a 27 °C segundo o processo UV/ H_2O_2 para diferentes concentrações de H_2O_2 . a) BTEX, b) BTC_8 isômeros. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$.	52
Figura 13 – Efeito da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BTEX}$ na degradação da solução aquosa de BTEX usando o sistema UV/ H_2O_2 . $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$.	54
Figura 14 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX via processo fotocatalítico utilizando diferentes concentrações de TiO_2 . a) BTEX, b) BTC_8 isômeros. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.	57
Figura 15 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX via processo fotocatalítico utilizando diferentes concentrações de Ti-MCM-41. a) BTEX, b) BTC_8 isômeros. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.	62

Figura 16 – Perfil cromatográfico característico dos compostos BTEX por GC/FID/HS para a degradação via processo UV/H ₂ O ₂ .	66
Figura 17 – Espectro UV/VIS das soluções de BTEX antes e depois dos tratamentos oxidativos.	67
Figura 18 – Compostos intermediários de degradação da solução aquosa de BTEX por cromatografia líquida de alta eficiência para o tratamento via processo UV/H ₂ O ₂ .	68
Figura 19 – Coprodutos de degradação da solução aquosa de BTEX por cromatografia iônica para o tratamento via processo UV/H ₂ O ₂ .	68
Figura 20 – Mecanismo reacional para a oxidação de aromáticos.	70
Figura A1 – Espectros no infravermelho (FTIR) para os catalisadores heterogêneos empregados na degradação da solução aquosa de BTEX.	91
Figura B1 – Aspecto visual das dispersões aquosas para os sistemas fotocatalíticos contendo catalisadores de titânio (Ti).	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características e propriedades físico-químicas do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).	20
Tabela 2 – Sistemas típicos usados em Processos Oxidativos Avançados (POAs).	23
Tabela 3 – Potencial de oxidação dos principais oxidantes químicos.	23
Tabela 4 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação da solução aquosa de BTEX via fotólise direta (UV) em diferentes intensidades luminosas, $\text{pH}_0 = 6,0$.	49
Tabela 5 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação da solução aquosa de BTEX via processo UV/H ₂ O ₂ para diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ . $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$.	53
Tabela 6 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação da solução aquosa de BTEX usando o processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ em diferentes concentrações do fotocatalisador. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$.	59
Tabela 7 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a oxidação da solução aquosa de BTEX usando o processo UV/H ₂ O ₂ /Ti-MCM-41 em diferentes concentrações do fotocatalisador. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$.	63
Tabela 8 – Caracterização físico-química da solução aquosa de BTEX após tratamento oxidativo. $\text{pH}_0 = 6,0$; $\text{DQO}_0 = 472,5 \text{ mg O}_2/\text{L}$.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_0	Parâmetro de rede
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APHA	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
1/b	Capacidade oxidativa
BC	Banda de Condução
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BV	Banda de Valência
C_t	Concentração residual ou remanescente
C_0	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
d_{poro}	Diâmetro médio de poros
E^0	Potencial de Oxidação
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GC/FID/HS	Cromatografia a gás com detector de ionização por chama e amostrador headspace
HPLC/DAD	Cromatografia Líquida de Alta Performance com Detector de Arranjos de Diodos
$H\nu$	Energia do fóton incidente
I_0	Intensidade luminosa
IC	Cromatografia de Íons
K_A	Constante de adsorção no equilíbrio
K_{LH}	Constante cinética de Langmuir-Hinshelwood
k_1	Constante cinética de primeira ordem
Log K_{OW}	Coeficiente de partição octanol-água
1/m	Constante cinética de pseudo primeira ordem (min ⁻¹)
MCM-41	Material mesoporoso MCM-41 (Mobile Crystalline Material)
MO_x	Óxido metálico
•OH	Radical hidroxil

OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{ZPC}	Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R²	Coefficiente de correlação linear
RO	Forma oxidada do composto orgânico
S_{BET}	Área superficial específica pelo método BET
SC	Semicondutor
Ti-MCM-41	Material MCM-41 contendo titânio
TR	Tempo de Retenção
(TPD-NH₃)	Dessorção Termoprogramada de Amônia
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta-Visível
V	Volume reacional
V_{poro}	Volume específico de poros
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X
Wt	Espessura de poros
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 A Indústria Petroquímica e seus Impactos no Meio Ambiente	19
3.2 Principais Processos de Tratamento de Efluentes	21
3.2.1 Fotólise direta (UV)	24
3.2.2 Processo fotoquímico (UV/H ₂ O ₂)	25
3.2.3 Processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	26
3.2.4 Fotocatálise heterogênea	28
3.2.5 Ozonização (O ₃)	32
3.2.6 Processo eletroquímico	34
3.3 Tratamento de Compostos BTEX por Processos Oxidativos Avançados	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 Reagentes	39
4.2 Catalisadores	39
4.3 Estudos de Oxidação Avançada	40
4.4 Monitoramento da Concentração dos Compostos BTEX	41
4.4.1 Modelagem cinética da oxidação avançada	41
4.5 Caracterização Físico-Química e Cromatográfica da Solução Aquosa de BTEX	44

4.5.1 Determinação de pH	44
4.5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	44
4.5.3 Determinação da concentração de peróxido residual	44
4.5.4 Caracterização cromatográfica	45
4.6 Análise de Intermediários e Coprodutos de Degradação	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Processos Homogêneos	47
5.2 Processos Heterogêneos	55
5.3 Caracterização Físico-Química e Cromatográfica das Soluções Aquosas de BTEX	65
5.4 Caracterização Final dos Intermediários e Coprodutos de Degradação	66
6 CONCLUSÕES	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS	74
ANEXO A – ESPECTROS FTIR DOS CATALISADORES UTILIZADOS NO TRABALHO ..	91
ANEXO B – DISPERSÕES AQUOSAS PARA OS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS CONTENDO CATALISADORES DE TITÂNIO (Ti)	92

1 INTRODUÇÃO

A rápida expansão industrial e o crescimento populacional, especialmente nos países em desenvolvimento, vêm causando sérios impactos degradadores sobre o meio ambiente nas últimas décadas, principalmente devido ao uso intensivo de recursos naturais e à produção de resíduos urbanos e industriais, que geralmente ocasionam a poluição da atmosfera, do solo e da água e portanto representam potenciais riscos à saúde humana e aos ecossistemas.

Sérios problemas de contaminação ambiental são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos coletivamente como BTEX. Esses compostos são amplamente utilizados em processos químicos industriais e estão presentes na composição de combustíveis fósseis como o diesel e a gasolina. Devido a sua alta solubilidade em água, estes poluentes podem migrar do solo para águas subterrâneas, a partir de acidentes e vazamentos em tanques de armazenamento, ocasionando a contaminação da água potável, podendo causar sérios problemas à saúde humana, incluindo desde irritação de olhos, mucosas e pele, passando por danos neurológicos, depressão da medula óssea, até o desenvolvimento de câncer, no caso do benzeno, que é classificado pela Organização Mundial de Saúde como potente agente carcinogênico (ATSDR, 2004; MATHUR *et al.*, 2007; AIVALIOTI *et al.*, 2010; LEMAIRE *et al.*, 2011).

Considerando tais aspectos, a cadeia produtiva dos BTEX tende a ser submetida a uma forte legislação ambiental. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece como limites máximos de concentrações em água potável valores de 0,005; 1,0; 0,7 e 10 mg/L respectivamente para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (USEPA, 2009). No Brasil, o Ministério da Saúde estipula na portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011 como padrões de potabilidade 5 µg/L para o benzeno; 0,17 mg/L para o tolueno; 0,2 mg/L para o etilbenzeno e 0,3 mg/L para os xilenos (BRASIL, 2011a).

Devido à necessidade de se tratar esses compostos, em conformidade com a legislação ambiental, uma grande variedade de processos de remediação tem sido utilizada, com destaque para os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias que envolvem reações de oxidação química caracterizadas pela presença de radicais livres como os radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente oxidantes capazes de reagir rápida e indiscriminadamente com um grande número de compostos orgânicos, permitindo sua transformação em produtos menos complexos ou promovendo sua completa mineralização a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

Entre os POAs merecem destaque os tratamentos por ozonização, fotólise direta, degradação fotoquímica, reação Fenton, fotocatalise heterogênea e eletrodegradação.

(TIBURTIUS *et al.*, 2005; GAROMA *et al.*, 2008; ARANDA *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2012; WOLS e HOFMAN-CARIS, 2012).

Na última década, houve uma importante evolução na área do tratamento de água e efluentes industriais, com a emergência da fotocatalise heterogênea, uma técnica relativamente nova e extremamente eficiente para o controle da poluição ambiental. Entre os principais semicondutores utilizados neste tipo de tratamento, destacam-se os óxidos de vários metais, como o dióxido de titânio (TiO_2), um dos fotocatalisadores mais eficientes devido à sua alta fotoatividade, estabilidade química, preço relativamente baixo e por não apresentar toxicidade (DO *et al.*, 2005; ZOU *et al.*, 2006; TSOUKLERIS *et al.*, 2007; CAZOIR *et al.*, 2012; JO e KANG, 2012).

O desenvolvimento de novos semicondutores, atualmente, tem auxiliado no tratamento fotocatalítico de diversos poluentes, com destaque para os materiais mesoporosos MCM-41 que têm despertado grande interesse nas áreas da catálise e ciência dos materiais desde a sua descoberta em 1992. Estes materiais possuem ordenamento hexagonal de canais cilíndricos e tamanho de poros que variam aproximadamente de 1,5 a 10 nm, além de possuírem elevada área superficial ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$) e acidez controlada (BECK *et al.*, 1992; GALACHO *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2009; CAI *et al.*, 2011). A dopagem da estrutura MCM-41 com metais como Al, Ti, V, Ni, Zr e Fe permite obter sólidos cristalinos com elevadas propriedades ácidas ou redox para aplicação em processos fotocatalíticos. Dentre eles, destacam-se os materiais mesoporosos dopados com titânio (Ti-MCM-41) que apresentam elevada atividade catalítica na oxidação de vários substratos orgânicos (DAVIES *et al.*, 2001; IGARASHI *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2008).

Neste contexto, este trabalho visa investigar a aplicação dos processos oxidativos avançados tipo fotolítico (UV), fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e fotocatalíticos com dióxido de titânio (TiO_2) e material mesoporoso dopado com titânio (Ti-MCM-41) na degradação de uma solução aquosa multicomponente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTX).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho se propõe a avaliar a eficiência de degradação de uma mistura multicomponente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em solução aquosa usando processos oxidativos avançados fotoassistidos tipo: UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41.

2.2 Específicos

- Investigar a influência da intensidade de radiação, concentração do agente oxidante: peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e concentração do catalisador (TiO₂ e material mesoporoso Ti-MCM-41) sobre a eficiência de degradação oxidativa de compostos BTEX;
- Avaliar a cinética de oxidação multicomponente de compostos BTEX em meio aquoso;
- Realizar a caracterização da solução aquosa de BTEX, em termos de pH e demanda química de oxigênio, após a aplicação dos tratamentos oxidativos a fim de avaliar a eficiência de degradação e qualidade do efluente produzido;
- Investigar a formação de produtos de degradação originados a partir dos tratamentos oxidativos aplicados, através da aplicação das técnicas de cromatografia líquida (HPLC), espectrofotometria de absorção molecular (UV/VIS) e cromatografia de íons (IC).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Indústria Petroquímica e seus Impactos no Meio Ambiente

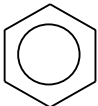
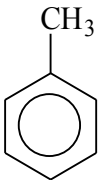
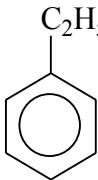
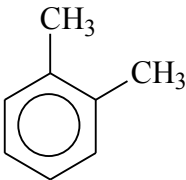
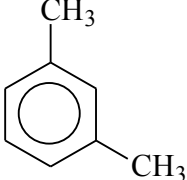
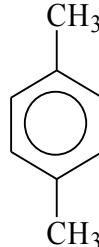
O petróleo e seus derivados transformaram-se, ao longo do século XX, não só na principal fonte primária da matriz energética mundial, mas também em insumo para praticamente todos os setores industriais. No Brasil, a indústria petroquímica possui grande importância na economia, sendo o País um dos maiores produtores da América do Sul, atingindo, no ano de 2011, uma produção de petróleo refinado de mais de 2 milhões de barris/dia (ANP, 2012).

No entanto, tão acentuado quanto os efeitos socioeconômicos é o impacto ambiental dessa atividade. Em terra, a exploração e produção podem provocar alterações e degradação do solo. No mar, além da interferência no ambiente, há a possibilidade da ocorrência de vazamentos de óleo, o que coloca em risco a fauna e a flora aquática (ANEEL, 2012). Como exemplo, tem-se o acidente ocorrido em abril de 2010, na plataforma de petróleo *Deepwater Horizon*, localizada no Golfo do México, onde uma explosão matou 11 pessoas e milhares de animais e rompeu tubulações no fundo do oceano, ocasionando o vazamento de uma grande quantidade de óleo. Este foi considerado o maior acidente ambiental da história dos Estados Unidos (BOZEMAN, 2011).

O petróleo é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, na maior parte alifáticos, alicíclicos e aromáticos, com pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos. Dentre seus principais produtos derivados, destaca-se a gasolina, um combustível constituído de uma mistura de mais de cem hidrocarbonetos, primariamente alcanos de cadeia linear, ramificada, aromáticos e cicloalcanos ou naftenos, que recebe ainda a adição de alguns compostos com o objetivo de melhorar sua octanagem, principalmente hidrocarbonetos monoaromáticos mais leves como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTX), que representam uma parcela de 10 a 59% (massa/massa) da gasolina (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Os BTX, além de serem os principais constituintes da gasolina, são compostos orgânicos voláteis amplamente utilizados como solventes industriais e na composição de diversos produtos químicos, e apresentam entre suas principais propriedades alta mobilidade e solubilidade em água, que facilitam sua dispersão no meio ambiente, principalmente, a partir de acidentes e fugas de tanques de armazenamento de combustíveis, durante o transporte e descartes de efluentes industriais (JO *et al.*, 2008; LEMAIRE *et al.*, 2011). As principais propriedades físico-químicas dos BTX estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características e propriedades físico-químicas do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Propriedade	Benzeno (I)	Tolueno (II)	Etilbenzeno (III)	<i>o</i> -Xileno (IV)	<i>m</i> -Xileno (IV)	<i>p</i> -Xileno (IV)
Estrutura molecular						
Fórmula molecular	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso molecular (g/mol)	78,11	92,14	106,17	106,16	106,16	106,16
Solubilidade em água (mg/L) a 25 °C	1800	535	160	178	161	162
Densidade (g/mL) a 20 °C	0,88	0,87	0,87	0,88	0,86	0,86
Pressão de vapor (mm Hg) a 25 °C	75	28,4	9,5	6,6	8,3	8,8
Log K _{ow}	2,13	2,72	3,15	3,12	3,2	3,15
Ponto de fusão (°C)	5,5	- 95	- 95	- 25	- 48	13
Ponto de ebulição (°C)	80	111	136	144	139	138
Classificação de risco	*Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3

*Classe 3: Líquidos inflamáveis. Fonte: adaptado de I – ATSDR (2007a), II – ATSDR (2000), III – ATSDR (2007b), IV – ATSDR (2007c).

Os BTEX se destacam na lista dos poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) devido ao seu elevado potencial tóxico, carcinogênico e nocivo, mesmo em baixas concentrações. A exposição humana aos BTEX pode levar a sérios problemas de saúde, que vão desde irritação dos olhos, da pele e das mucosas, a problemas respiratórios, alterações hematológicas, comprometimento do sistema nervoso central e desenvolvimento de câncer. O benzeno, em particular, é considerado o mais tóxico, sendo classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como forte agente carcinogênico (MATHUR *et al.*, 2007; WHO, 2011; AIVALIOTI *et al.*, 2011; NOURMORADI *et al.*, 2012).

Estes compostos possuem ainda como característica principal a presença do anel benzênico em sua estrutura molecular, o que os tornam bastante estáveis e dificulta a sua remediação no meio ambiente (TIBURTIUS *et al.*, 2005).

Neste sentido, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece como limites máximos de concentrações em água potável valores de 0,005; 1,0; 0,7 e 10 mg/L respectivamente para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (USEPA, 2009). No Brasil, o Ministério da Saúde estipula na portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011 como padrões de potabilidade 5 µg/L para o benzeno; 0,17 mg/L para o tolueno; 0,2 mg/L para o etilbenzeno e 0,3 mg/L para os xilenos (BRASIL, 2011a). Em relação aos padrões de lançamento de efluentes, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina na Resolução 430/11 concentrações máximas de 1,2 mg/L para benzeno e tolueno; 0,84 mg/L para etilbenzeno e 1,6 mg/L para xilenos (BRASIL, 2011b). Portanto, a preservação da qualidade ambiental exige que os efluentes contaminados sejam adequadamente tratados antes do seu descarte final.

3.2 Principais Processos de Tratamento de Efluentes

A partir da Segunda Guerra e com o crescimento da industrialização, novas tecnologias de tratamento foram desenvolvidas com o objetivo de atender, de forma econômica e socialmente aceitável, as diferentes especificidades dos efluentes, visando à proteção do meio ambiente e da saúde pública.

As principais tecnologias de tratamento de efluentes podem ser dividida em dois grupos:

- **métodos baseados na transferência de fase (processos físicos):** precipitação; coagulação; floculação; sedimentação; filtração; adsorção. Possuem grande aplicabilidade e reduzem significativamente o volume do meio contaminado, porém baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Geralmente esses processos necessitam de etapas posteriores de tratamento, o que eleva consideravelmente os custos dos mesmos (BEHNAJADY *et al.*, 2006; DAUD e HAMEED, 2010).
- **processos oxidativos (biodegradação e oxidação química):** métodos baseados na destruição/mineralização dos poluentes. São consideradas as principais vias para a destruição de compostos orgânicos em efluentes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; JUNFENG *et al.*, 2008; ARANDA *et al.*, 2010; MORLETT-CHÁVEZ *et al.*, 2010; LEMAIRE *et al.*, 2011).

A biodegradação é um processo de tratamento natural, cuja finalidade é explorar a capacidade que alguns microrganismos possuem em degradar contaminantes químicos e compostos tóxicos ou transformá-los em subprodutos menos prejudiciais ao meio. Este tipo de tratamento pode ser dividido em aeróbio e anaeróbio (VON SPERLING, 2005; CHAN *et al.*, 2009). O tratamento aeróbio de efluentes ocorre na presença de oxigênio molecular e a remoção dos compostos de carbono é feita por uma biomassa altamente heterogênea (bactérias, fungos e protozoários) que metaboliza as substâncias orgânicas gerando como principais produtos o dióxido de carbono e a água (MELLO, 2007; FARHADIAN *et al.*, 2008). Enquanto o tratamento anaeróbio, ou digestão anaeróbia é um processo natural e complexo que ocorre na ausência de oxigênio molecular, envolvendo um consórcio de microrganismos que atuam de maneira simbiótica na conversão da matéria orgânica em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico, amônia e nitrogênio gasoso, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 2007; FARHADIAN *et al.*, 2008).

Apesar da eficiência e de seu baixo custo, os tratamentos biológicos têm algumas desvantagens, entre elas citam-se: a dificuldade no controle da população de microrganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes; o tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos; além disso, discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um determinado sistema biológico (PERA-TITUS *et al.*, 2004; OLLER *et al.*, 2011; FRANCO *et al.*, 2012).

Avanços no tratamento químico de água e efluentes têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias denominadas de Processos Oxidativos Avançados (POAs), que despontam como uma alternativa eficiente no tratamento de compostos não biodegradáveis. O conceito de POAs foi inicialmente estabelecido por Glaze *et al.*, (1987), para definir as reações que envolvem radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente reativas, não seletivas, de curta duração e de fácil produção, as quais reagem rápida e indiscriminadamente com um grande número de compostos orgânicos permitindo sua transformação em produtos menos complexos ou promovendo sua completa mineralização a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (GOI, 2005; LEE *et al.*, 2012; CHAMAM *et al.*, 2012; WOLS e HOFMAN-CARIS, 2012).

Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos ocorrem em sistemas monofásicos e utilizam como agente oxidante geralmente H_2O_2 e O_3 combinados ou não a irradiação ultravioleta (UV); enquanto os heterogêneos ocorrem em sistema polifásicos na presença de catalisadores sólidos (geralmente TiO_2), com

ou sem irradiação UV (GOGATE e PANDIT, 2004; DEZOTTI, 2008). Os principais sistemas de POAs estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Sistemas típicos usados em Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	UV	
	UV/H ₂ O ₂	O ₃
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (foto-Fenton)	O ₃ /H ₂ O ₂
	UV/O ₃	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)
	UV/O ₃ /H ₂ O ₂	
Heterogêneo	UV/TiO ₂	Eletro-Fenton
	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Eletrocatalíticos com ânodos seletivos

Fonte: adaptado de Huang *et al.*, (1993).

Na Tabela 3 está apresentado o potencial de oxidação para várias espécies oxidantes em água, podendo-se destacar, além dos radicais hidroxilos (·OH), o ozônio (O₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), espécies altamente oxidantes e comumente utilizadas em processos de oxidação avançada de efluentes (ARANDA *et al.*, 2010; LEMAIRE *et al.*, 2011).

Tabela 3 – Potencial de oxidação dos principais oxidantes químicos.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
F ₂	3,00
·OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Fonte: adaptado de U.S. Environmental Protection Agency (1998).

Uma breve descrição dos princípios e aplicações dos principais processos oxidativos avançados está descrita a seguir.

3.2.1 Fotólise direta (UV)

A fotólise direta com radiação ultravioleta (UV) é um exemplo de POA que envolve a interação da luz com a molécula provocando a sua dissociação em fragmentos menores. Alguns estudos relatam que a fotólise direta é responsável por uma rápida degradação de poluentes orgânicos, como por exemplo, os hidrocarbonetos aromáticos em soluções aquosas diluídas (CHEN *et al.*, 2000; PERA-TITUS *et al.*, 2004; DANTAS *et al.*, 2010).

No processo fotolítico moléculas orgânicas podem absorver fótons de radiação ultravioleta, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Essas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peróxidos que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

A radiação UV é usualmente definida como a radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 4 e 400 nm (domínio espectral entre a região do raio-x e do visível). Na Figura 1 está apresentado o espectro eletromagnético ente 100 e 1000 nm.

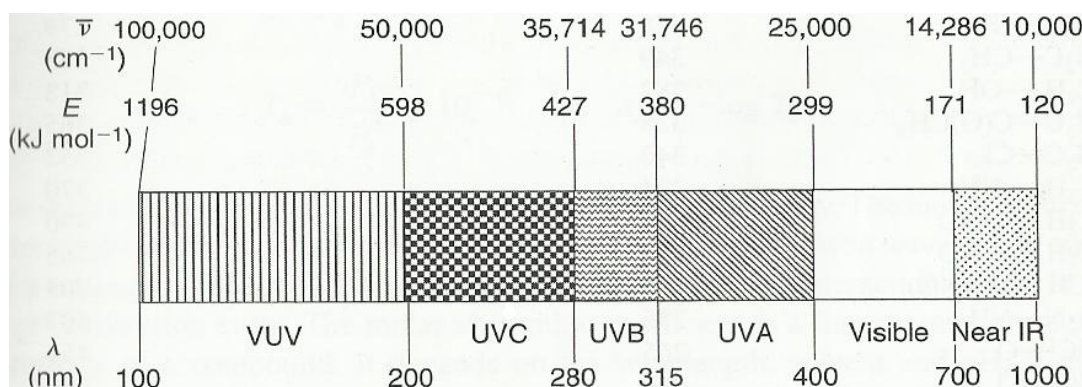


Figura 1 – Espectro de radiação eletromagnética. Fonte: adaptado de Parsons (2004).

De acordo com Parsons (2004), a gama espectral UV de interesse para aplicações fotolíticas é a UVC (200-280 nm), que coincide com o espectro de absorbância máxima da maioria dos poluentes (compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos) em sistemas aquosos. Compostos aromáticos como o benzeno e seus derivados alquil substituídos, por exemplo, possuem um espectro máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de aproximadamente 260 nm (LARSON e WEBER, 1994).

Além disso, as lâmpadas deverão ter energia suficiente e geometria adequada para a concepção bem sucedida do foto-reator (OPPENLÄNDER, 2003). A principal fonte de radiação utilizada neste processo é a lâmpada de baixa pressão de mercúrio que emite

radiação UVC (geralmente 253,7 nm) eficiente para a remediação de águas contaminadas com diversos tipos de poluentes, tais como alifáticos clorados insaturados, aromáticos, derivados nitrosos, etc. (DANESHVAR *et al.*, 2004; ALAPI *et al.*, 2007; SHARMA *et al.*, 2012).

A fotólise direta, em comparação com processos que envolvem geração de radicais hidroxilos, tem geralmente uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta com um oxidante químico, como por exemplo o peróxido de hidrogênio (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MOURÃO *et al.*, 2009).

3.2.2 Processo fotoquímico (UV/H₂O₂)

Nesse sistema há a geração de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) a partir da fotólise do H₂O₂, sob radiação ultravioleta (Equação 01):

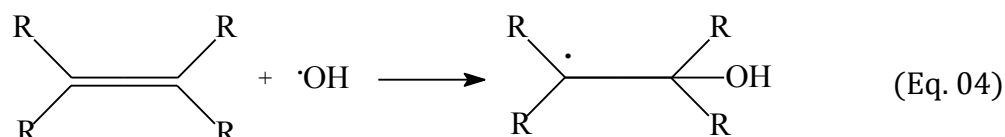


De todos os possíveis agentes oxidantes, o peróxido de hidrogênio geralmente é escolhido devido ao seu baixo custo, por ter alto poder oxidante, facilidade de manuseio e não gera subprodutos. Sua escolha também se dá devido à baixa cinética de oxidação, alta reatividade (capaz de oxidar compostos recalcitrantes) e geração quantitativa de radical hidroxilo, podendo ser utilizado em qualquer sistema, pois não é um oxidante específico (LIU *et al.*, 2012; BOUAFIA-CHERGUI *et al.*, 2012).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxilo (LEGRINI *et al.*, 1993; DANESHVAR *et al.*, 2004; BEHNAJADY *et al.*, 2006), tais como:

- **abstração do átomo de hidrogênio:** os radicais hidroxilos formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 02). Em seguida ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxidos (Equação 03), intermediários que posteriormente iniciam reações exotérmicas em cadeia, levando à degradação até a produção de formas minerais mais simples como o CO₂, H₂O e alguns sais inorgânicos.

- **adição eletrofílica:** ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. O radical hidroxilo reage com compostos orgânicos que contêm ligações π , resultando na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 04:



- **transferência eletrônica:** ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, neste caso os radicais $\cdot\text{OH}$ são reduzidos a ânions hidróxido por substratos orgânicos (Equação 05):

Além dessas vias, podem ocorrer outras reações radiculares (Equações 06 e 07), as quais são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\cdot\text{OH}$ e prejudicam a eficiência do processo de fotodegradação.

3.2.3 Processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

O processo Fenton está sendo cada vez mais utilizado no tratamento de contaminantes da água e do solo. O processo clássico envolve o uso de um ou mais agentes oxidantes (geralmente H_2O_2) e um catalisador (um óxido ou sal de metal, geralmente ferro).

Na reação clássica de Fenton, ocorre a decomposição de um agente oxidante (geralmente peróxido de hidrogênio diluído), catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), em solução homogênea, formando radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) e íons férricos (Fe^{3+}), conforme a reação mostrada na Equação 08 (HASAN *et al.*, 2012; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012).

Em seguida, os íons ferrosos podem ser regenerados pela reação entre os íons férricos e o peróxido de hidrogênio, dando suporte para que a reação Fenton prossiga, de acordo com a Equação 09.

Na presença de matéria orgânica, o radical $\cdot\text{OH}$ reage com esta, dando origem a produtos oxidados, como CO_2 e H_2O , conforme a Equação 10.

Geralmente a execução do processo Fenton é composta de quatro etapas: 1 – ajuste de pH (geralmente entre 3 e 4), 2 – reação de oxidação, 3 – neutralização e 4 – precipitação. Dessa forma, os compostos orgânicos são removidos em dois estágios: coagulação e oxidação (KANG e HWANG, 2000; GOGATE e PANDIT, 2004).

A característica principal do processo Fenton está relacionado às concentrações dos reagentes (Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2) e as variáveis da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos presentes). Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global, sendo importante entender a relação mútua entre os mesmos em termos da produção e consumo de radicais hidroxilos.

O processo Fenton tem sido utilizado com sucesso no tratamento de águas residuárias provenientes de diferentes tipos de indústrias. Além disso, este processo pode ser empregado em combinação com técnicas de biorremediação, como pré-tratamento isolado na oxidação de contaminantes específicos, gerando compostos mais biodegradáveis ou em etapas de pós-tratamento de contaminantes residuais (MILLER *et al.*, 1996; NAM *et al.*, 2001; HASAN *et al.*, 2012).

3.2.4 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea vem se consolidando como o processo oxidativo de maior destaque nos últimos anos devido à elevada eficiência observada na fotodegradação de vários poluentes orgânicos de difícil degradação química e biológica (KOROLOGOS *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2011).

Um dos primeiros trabalhos desenvolvidos nesta área foi estudado por Fujishima e Honda (1972) que relataram a decomposição da água em suspensão de dióxido de titânio (TiO_2), em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desse estudo, diversos pesquisadores têm feito grandes esforços no sentido de entender os processos fundamentais e aumentar a eficiência fotocatalítica com o uso de materiais semicondutores.

Um semicondutor para a fotocatálise deve ser: fotoativo; capaz de utilizar a luz visível e/ou UV próximo; biológica e quimicamente inerte; fotoestável (não estar sujeito a fotocorrosão anódica, por exemplo); e de baixo custo (PARSONS, 2004; DEZOTTI, 2008).

Os principais semicondutores que atuam como fotocatalisadores são representados pelo TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS e WO_3 . Os fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: uma de baixa energia e outra de alta energia. A região de baixa energia é chamada de banda de valência (BV), onde não há elétrons livres. Já na região de alta energia, chamada de banda de condução (BC), os elétrons são livres para moverem-se através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”, de forma que os elétrons podem ser promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica, levando à formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação e redução. A energia mínima para excitar um elétron e promove-lo da banda de menor para a de maior energia é chamada de “band-gap” (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ANDRONIC *et al.*, 2011).

Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor está ilustrado na Figura 2.

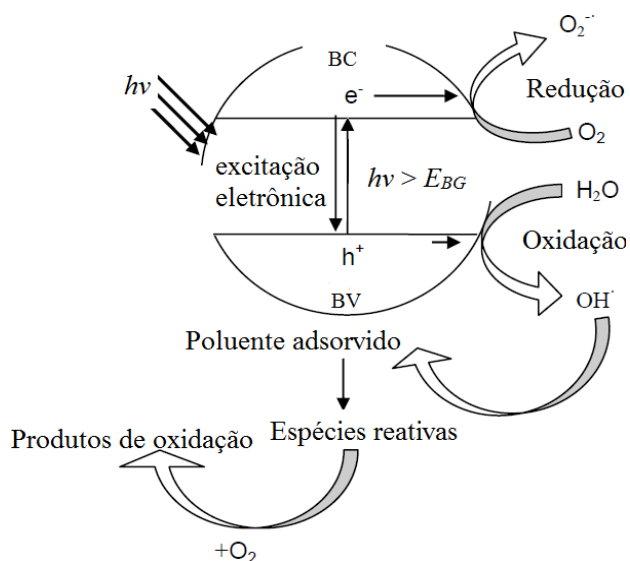


Figura 2 – Processos gerais de fotoexcitação de um semicondutor e mecanismo simplificado de degradação fotocatalítica. Fonte: adaptado de Laoufi *et al.*, (2008).

Na etapa inicial do processo fotocatalítico, a fotoexcitação do semicondutor (SC) gera o par h_{BV}^+/e_{BC}^- , e conseqüentemente a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pode ser alcançada por duas rotas: (a) através da reação das lacunas da banda de valência tanto com a água adsorvida quanto com os grupos $\cdot\text{OH}$ superficiais (Equações 11, 12 e 13), ou (b) através do H_2O_2 a partir do $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Equações 19, 20 e 21) (OPPENLÄNDER, 2003).

O dióxido de titânio destaca-se dentre os catalisadores mais utilizados nos processos de foto-oxidação, devido à sua atividade catalítica, estabilidade, não toxicidade, disponibilidade comercial e baixo custo. Este semicondutor apresenta-se em três diferentes formas cristalográficas (Figura 3): anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico), sendo a fase anatase a mais eficiente em processos fotodegradativos, no entanto, a ativação desta fase requer alta energia, o que é conseguido pelo uso da irradiação UV (geralmente $< 380\text{ nm}$) (FUJISHIMA *et al.*, 1999; ALONSO *et al.*, 2002; DI PAOLA *et al.*, 2008; SANGCHAY *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2012).

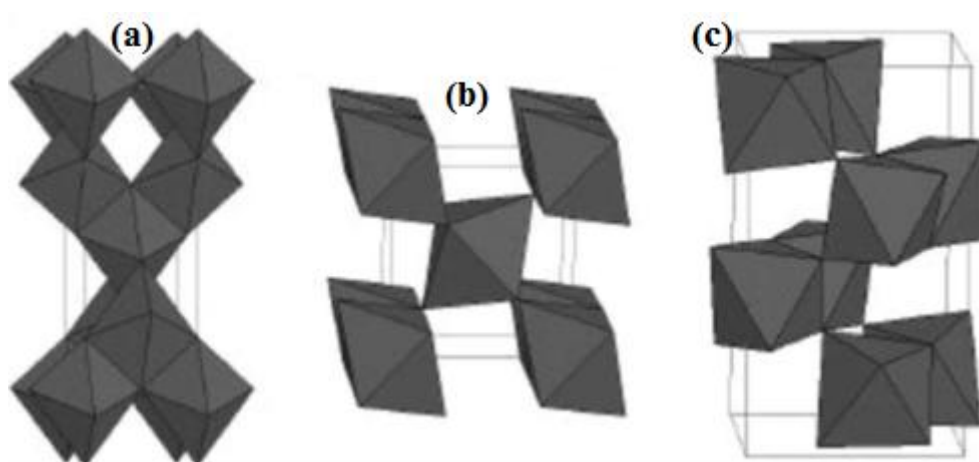


Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 anatase (a), rutilo (b) e brookita (c). Fonte: adaptado de Carp *et al.*, (2004).

De acordo com Dezotti (2008), as interações entre as espécies doadoras eceptoras de elétrons com os óxidos metálicos semicondutores são determinadas, em parte, pela química superficial intrínseca dessa classe de compostos. Partículas de óxidos metálicos suspensas em água são reconhecidamente anfotéricas. No caso do TiO_2 , o principal grupo funcional superficial anfotérico é o “titanol” ($>\text{TiOH}$). Os grupamentos hidroxila na superfície do TiO_2 exibem os seguintes equilíbrios ácido-base (Equações 22 e 23).

→

→

O pH do ponto de carga zero (pH_{zpc}) é dado pela média aritmética dos dois pK_s superficiais, conforme a Equação 24.

No caso do TiO_2 fornecido pela Degussa (P25), as constantes ácidas correspondentes são $\text{pK}_{\text{a1}}^s = 4,5$ e $\text{pK}_{\text{a2}}^s = 8,0$, fornecendo um $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,25$ (KORMANN *et al.*, 1991). Simplificadamente, um $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,25$ para o TiO_2 implica em que as alterações com espécies catiônicas são favorecidas na fotocatalise quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$; por outro lado, as interações com espécies aniônicas são favorecidas quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$.

Alternativamente aos materiais microporosos (TiO_2 , zeólitas, aluminas, etc.) comumente empregados em catálise, biocatálise, eletrocatalise e adsorção, uma nova classe de materiais está sendo extensivamente aplicada para processos de separação e conversão química, sendo os mesmos representados pelos sólidos mesoporosos. Desde sua descoberta em 1992 por pesquisadores da Mobil Corporation, as peneiras moleculares mesoporosas da família M41S vêm ganhando destaque na comunidade científica. Dentre os silicatos desta extensa família, o MCM-41 (Mobile Crystalline Material) (Figura 4) é um dos membros mais estudados em aplicações fotocatalíticas. Este material possui ordenamento hexagonal de canais cilíndricos e tamanho de poros que variam aproximadamente de 1,5 a 10 nm, além de possuir alta área superficial ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$), que permitem uma eficiente dispersão dos sítios ativos e favorecem a difusão de moléculas de maiores dimensões (BECK *et al.*, 1992; YANG *et al.*, 2009; CAI *et al.*, 2011).

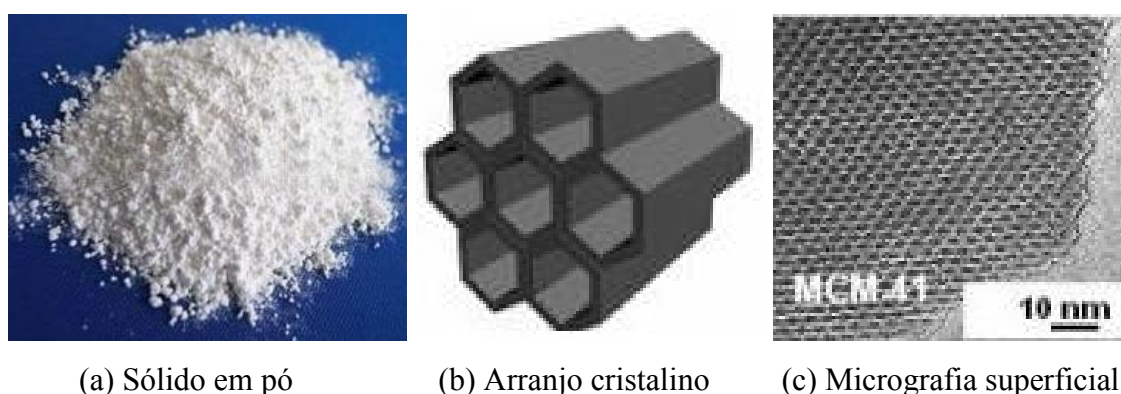


Figura 4 – Peneira molecular MCM-41 (Mobile Crystalline Material). Fonte: (a) ACS Material (2012); (b, c) ICG Montpellier (2012).

A dopagem da estrutura MCM-41 com outros elementos químicos (Al, Ti, V, Ni, Zr e Fe) permite obter sólidos cristalinos com elevadas propriedades ácidas ou redox para aplicação em processos fotocatalíticos. Nesse aspecto, materiais MCM-41 dopados com titânio (Ti-MCM-41), usando peróxido de hidrogênio como oxidante, têm atraído grande atenção devido à sua alta atividade catalítica na oxidação de vários substratos orgânicos, como hidrocarbonetos, olefinas, álcoois insaturados, óleos vegetais e sulfetos orgânicos (DAVIES *et al.*, 2001; IGARASHI *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2008).

3.2.5 Ozonização (O₃)

A ozonização vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX, principalmente devido ao caráter altamente oxidante do ozônio ($E^0 = 2,07 \text{ V}$), eficiente na oxidação diversos poluentes como hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos (BELTRÁN *et al.*, 1997; LATIFOGLU e GUROL, 2003; SOUZA, 2010; WU *et al.*, 2012).

A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, dose de ozônio aplicada, tipo de substrato e principalmente o pH, que influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular (GOTTSCALK *et al.*, 2000). A oxidação dos compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer, principalmente, pela ação de dois oxidantes: o ozônio molecular (O₃) e os radicais $\cdot\text{OH}$. As reações em pH ácido (geralmente < 3) ocorrem predominantemente via ozônio molecular (reação direta), enquanto o aumento de pH favorece a decomposição do ozônio em radicais livres, principalmente os radicais $\cdot\text{OH}$ (reação indireta), os quais por sua vez, irão oxidar os compostos presentes. A oxidação pelos radicais $\cdot\text{OH}$ é menos seletiva e geralmente mais rápida do que a oxidação via ozônio molecular. Essas reações podem ocorrer simultaneamente, dependendo das condições reacionais (tempo de tratamento, dosagem de ozônio aplicada, tipo de substrato e pH (RICE, 1997; ASSALIN e DURÁN, 2006; WU *et al.*, 2012). Na Figura 5 estão ilustrados os prováveis mecanismos reacionais que ocorrem durante a ozonização dos substratos orgânicos.

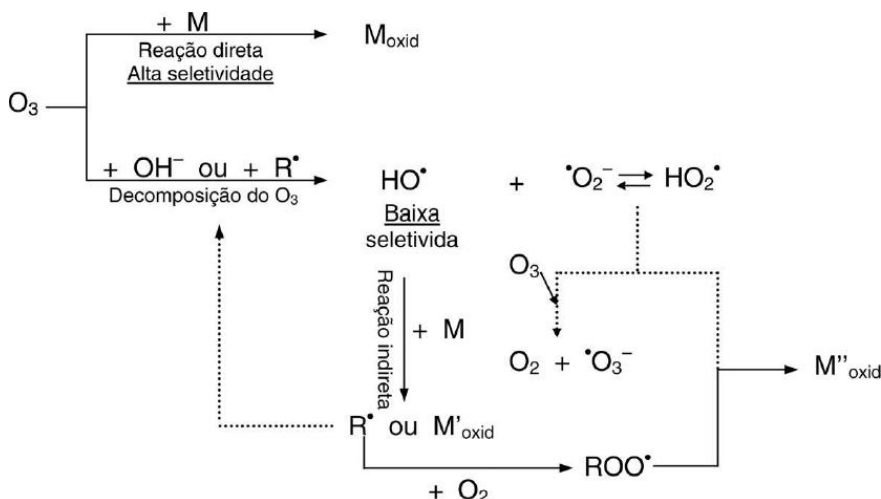


Figura 5 – Principais vias de reação do O_3 e dos radicais $\cdot OH$ com compostos orgânicos (M) em meio aquoso. Fonte: adaptado de Dezotti (2008).

A oxidação de compostos orgânicos, seja pelo O_3 ou pelos radicais $\cdot OH$, pode levar a mineralização completa (oxidação total dos compostos), transformando-os em CO_2 e H_2O , ou formar intermediários mais oxidados e com menores massas molares, ou mais biodegradáveis do que seus precursores.

O ozônio pode ser produzido a partir do ar, do oxigênio puro e da água altamente pura. Sendo o principal método de geração utilizado em experimentos de laboratório ou em escala real a descarga elétrica do ar ou do oxigênio puro (também conhecido por descarga por efeito corona). As Equações 25 e 26 mostram como o O_3 é gerado por esta tecnologia (ALMEIDA *et al.*, 2004).



O esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica está representado na Figura 6.

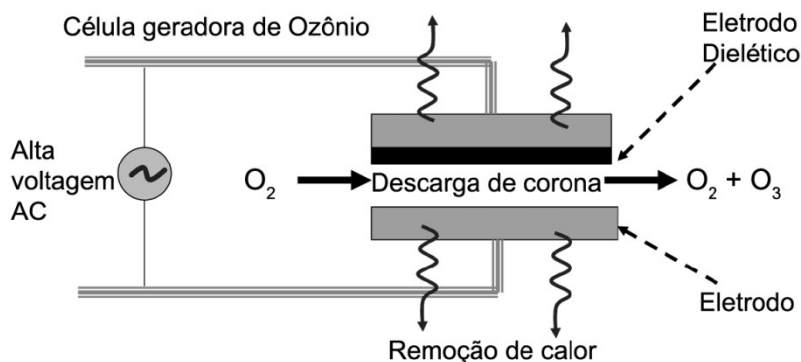


Figura 6 – Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica (efeito corona). Fonte: adaptado de Dezotti (2008).

A ozonização pode ser combinada com outros processos e agentes oxidantes, tais como, radiação UV, peróxido de hidrogênio, e catalisadores, resultando em processos de tratamentos ainda mais eficientes que apenas o ozônio (GLAZE *et al.*, 1987; ANDREOZZI *et al.*, 1999; GAROMA *et al.*, 2008).

3.2.6 Processo eletroquímico

Os métodos eletroquímicos vêm sendo estudados como alternativa para a degradação de compostos orgânicos, pois promovem a remoção ou destruição dos poluentes através de processos redox, levando geralmente à completa mineralização das moléculas recalcitrantes e consequentemente reduzindo a carga orgânica tóxica lançada no meio ambiente (CAÑIZARES *et al.*, 2004; CESARINO *et al.*, 2012).

O mecanismo de oxidação eletrocatalítica é um fenômeno complexo que envolve reações de transferência de elétrons em conjunto a fenômenos de quimissorção. Basicamente, dois diferentes processos ocorrem no anodo: a oxidação dos compostos de forma direta na superfície de óxidos com elevada atividade eletrocatalítica (eletrólise direta), ou a oxidação por eletrodos óxido metálicos continuamente regenerados contidos na superfície do anodo suporte (eletrólise indireta).

Na eletrólise direta a taxa de oxidação depende da atividade do eletrodo, da taxa de difusão dos poluentes e da densidade de corrente empregada. Por outro lado, a temperatura, o pH e a taxa de difusão dos oxidantes produzidos determinam a taxa de oxidação na eletrólise indireta (MOHAN *et al.*, 2007).

Um esquema generalizado da conversão eletroquímica de compostos orgânicos poluentes por anodos eletrocatalíticos (MO_x) é apresentado na Figura 7 e nas Equações 27 a 30.

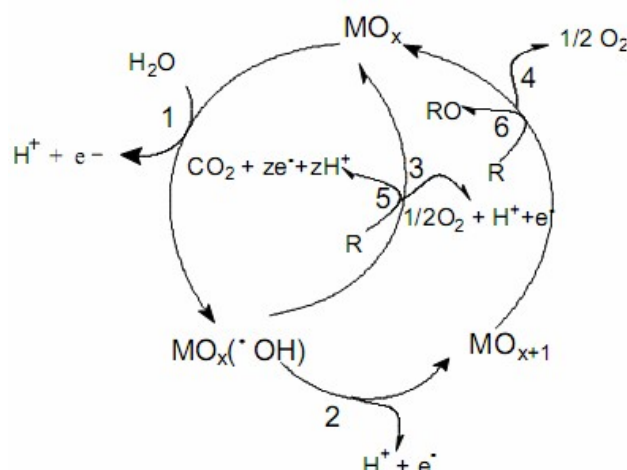


Figura 7 - Esquema generalizado dos processos eletroquímicos sobre a superfície ativa de óxidos MO_x : (1) descarga da H_2O , (2) transição de OH para O na estrutura do anodo, (3,4) reações de evolução simultânea de oxigênio, (5) combustão e (6) conversão catalítica. Fonte: adaptado de Comninellis (1994).

Na primeira etapa ocorre a hidrólise da água no anodo produzindo radicais hidroxilos adsorvidos, conforme a Equação 27:

.

Em uma segunda etapa, os radicais hidroxilos podem interagir com o oxigênio presente no óxido do anodo em uma possível transição do oxigênio do radical hidroxilo adsorvido para o óxido metálico, convertendo-o em MO_{x+1} , de acordo com a Equação 28.

.

Desta forma, o “oxigênio ativo” pode estar presente na superfície do anodo por uma fisissorção (radicais hidroxilos adsorvidos) e/ou por uma quimissorção (MO_{x+1}). Finalmente, a oxidação de substâncias orgânicas se procede pela reação com as formas oxidadas contendo as diferentes formas de oxigênio ativo (Equações 29 e 30).

— (·) —

Os produtos de oxidação formados possuem estabilidade relativamente baixa, sendo passíveis de quebra molecular e formação de intermediários subsequentes com menor número de carbonos. Estas reações subsequentes continuam até a mineralização (oxidação a CO_2 e H_2O) dos compostos orgânicos (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991).

3.3 Tratamento de Compostos BTEX por Processos Oxidativos Avançados

Os POAs e a ozonização têm sido amplamente utilizados, nos últimos anos, no tratamento de diversos efluentes industriais na degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, na redução da carga orgânica e na melhoria da biodegradabilidade de águas residuárias (RIZZO, 2011). Na literatura, alguns pesquisadores têm demonstrado inúmeras aplicações dos POAs no tratamento de poluentes, proporcionando sua degradação, reduzindo a carga orgânica e melhorando a biodegradabilidade de águas residuárias. Um grande número desses processos encontram-se comercialmente disponíveis e, em alguns casos, amplamente utilizados. Os processos fotoassistidos, por exemplo, possuem mais de 3000 aplicações na Europa em processos de desinfecção e, nos Estados Unidos, são largamente utilizados no tratamento de compostos orgânicos em águas subterrâneas. Os processos fotoassistidos utilizam geralmente combinações da radiação ultravioleta (UV) com oxidantes químicos, tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e reagente de Fenton, que são usados em sistemas de tratamento em escala total. Outros processos como fotocatalise e ultrassom estão sendo desenvolvidos em escala piloto e laboratorial (PARSONS, 2004).

Weir *et al.*, (1987) estudaram os efeitos das condições operacionais do processo fotoquímico (UV/ H_2O_2) na degradação de benzeno utilizando uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio (5,3 W a 254 nm). As taxas de reação obtidas seguiram cinéticas de pseudo primeira ordem e foram fortemente afetadas pela razão molar H_2O_2 /benzeno e pela intensidade de radiação UV. O tratamento somente com H_2O_2 não causou redução na concentração de benzeno e o uso único da radiação UV atingiu cerca de 50% de degradação após 90 minutos de reação. A combinação UV/ H_2O_2 foi o processo mais eficiente atingindo aproximadamente 98% de degradação do benzeno após 90 minutos de reação. Alguns intermediários foram formados (fenol, catecol e hidroquinona), os quais foram eliminados com a extensão do tempo de tratamento.

Sundstrom *et al.*, (1989) compararam as taxas de fotodegradação de nove compostos aromáticos perigosos, dentre eles o benzeno e o tolueno, na presença ou ausência de H_2O_2 . Os experimentos foram realizados em reator batelada com recirculação, utilizando uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de baixa pressão (5,3 W a 253,7 nm) a 25 °C e pH 6,8. A proporção

inicial de H_2O_2 /concentração de poluente foi 7, sendo a concentração do poluente 2×10^{-4} M. Em todos os casos, o processo UV/ H_2O_2 procedeu a taxas mais rápidas do que o sistema UV. As constantes de velocidade para o benzeno e o tolueno na ausência de H_2O_2 foram de 0,015 e 0,023 min^{-1} e na presença do oxidante de 0,085 e 0,094, respectivamente.

Daifullah e Mohamed (2004) estudaram a degradação de soluções aquosas mono e multicomponente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno através do sistema UV/ H_2O_2 , a 20°C e $\text{pH} = 3$, utilizando um reator equipado com uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de alta pressão ($3,5 \times 10^{-5}$ Ein $\text{L}^{-1} \text{min}^{-1}$ a 300 nm). A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada foi de 5,8 mM. Os resultados mostraram eficiências de degradação dos compostos BTEX superiores a 90% em 10 minutos de reação, com uma maior taxa de degradação para a solução multicomponente do que no sistema monocomponente.

Tiburtius *et al.*, (2005) investigaram a eficiência dos POAs (UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) na degradação de água contaminada com gasolina e em soluções aquosas de benzeno, tolueno e xilenos. Os resultados obtidos em solução indicaram uma alta eficiência de degradação desses compostos através dos processos fotoassistidos ($> 90\%$) e uma remoção superior a 80% dos intermediários fenólicos em 30 minutos de reação. Em relação à água contaminada com gasolina, os resultados mostraram uma eficiência de degradação de aproximadamente 75% para os hidrocarbonetos em 90 minutos de reação. Os experimentos fotocatalíticos apresentaram menor eficiência de degradação devido à heterogeneidade do sistema que levou a perda de atividade fotônica.

Rinaldi (2006) estudou a degradação de benzeno, tolueno e xilenos (BTXs) em solos contaminados com borra oleosa através de processos oxidativos avançados utilizando peróxido de hidrogênio comercial (10,6 mol/L) como um dos oxidantes do sistema, em volumes que variaram de 2,5 a 5,0 mL, durante 60 minutos de reação, obtendo-se eficiência máxima de degradação de 95,2% para o benzeno; 93,5% para o tolueno e 95,5% para os xilenos. Esses resultados indicam a possibilidade de utilização deste reagente na remediação de solos e águas subterrâneas.

Donaire (2007) desenvolveu um reator tubular fotocatalítico constituído por dióxido de titânio e o dióxido de zircônio ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$) para o tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas com BTEX. A irradiação de água deionizada contaminada com 10 mg/L de BTEX resultou em aproximadamente 96% de remoção destes compostos. As condições analíticas observadas foram $\text{pH} = 6,6$ e vazão de recirculação do reator de 280 mL/min. A cinética de pseudo primeira ordem foi a mais indicada na modelagem experimental dos dados.

Souza (2009) estudou a degradação fotocatalítica de BTXs em águas subterrâneas que sofreram o efeito do etanol oriundo da gasolina, utilizando os catalisadores: TiO_2 , TiO_2 P25 e TiO_2 /quitosana fotoativados por radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W). As concentrações das soluções aquosas de BTXs variaram de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹. Os catalisadores TiO_2 e TiO_2 /quitosana apresentaram resultados satisfatórios na decomposição fotocatalítica dos BTXs e do etanol. O TiO_2 /quitosana foi o mais eficiente dos catalisadores apresentando uma degradação de 80% do benzeno em presença do etanol comparado com 54% utilizando o TiO_2 P-25 e 20% utilizando o TiO_2 .

Morais *et al.* (2011) estudaram a síntese, a caracterização e a atividade catalítica do material mesoporoso MCM-41 dopado com TiO_2 para a degradação de uma solução aquosa de BTEX (100 ppb) utilizando H_2O_2 (2 mol/L) como oxidante e uma concentração de 2 g/L de catalisador a pH = 3,0. Os testes catalíticos apresentam uma boa eficiência do catalisador em relação aos compostos estudados com uma conversão de 98,2% para benzeno; 98,6% para tolueno; 99,6% para etilbenzeno; 97,7% para (*m* + *p*)-xilenos e 97,5% para *o*-xileno. A alta atividade do catalisador TiO_2 -MCM-41 foi atribuída à sua hidrofobicidade.

Santos *et al.* (2011) estudaram a influência do suporte sobre os sítios ativos do TiO_2 na degradação fotocatalítica de BTEX. Experimentalmente foram utilizados TiO_2 puro e suportado em Al_2O_3 , ZnO e MgO fotoativados por radiação UV. Foi observado que nas condições estudadas a velocidade de degradação dos BTX foi influenciada pela presença de etanol e pelo número e força dos sítios ácidos presentes nos fotocatalisadores. O TiO_2 lab foi o catalisador mais ativo na decomposição dos BTX em ausência do etanol, enquanto que na presença do etanol os materiais $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2/ZnO foram mais ativos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Benzeno, tolueno e xileno (mistura de *orto-meta-para*-xilenos com etilbenzeno) foram fornecidos pela Vetec/Sigma-Aldrich do Brasil e utilizados, sem qualquer processo prévio de purificação. Inicialmente foi preparada uma solução estoque de BTEX (1000 mg/L) utilizando etanol grau cromatográfico (Vetec) como solvente. Posteriormente esta solução foi diluída em água ultra pura obtida de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA (18,2 M Ω -cm) até atingir a concentração de 50 mg/L adotada nos estudos foto-oxidativos. A concentração de etanol nesta condição é de aproximadamente 40 g/L (~ 4%). Peróxido de hidrogênio (30% v/v) fornecido por Isifar foi utilizado como oxidante nos tratamentos fotoquímicos.

4.2 Catalisadores

As reações fotocatalíticas foram realizadas, separadamente, com dois tipos de catalisadores: dióxido de titânio comercial (TiO₂ P25 Degussa/Evonik) e material mesoporoso dopado com titânio (Ti-MCM-41).

O dióxido de titânio possui 70-85% da forma anatase, 15-30% da fase rutilo, área superficial específica de 50 ± 15 m²/g e diâmetros de poros entre 30 e 40 nm (CHEN e DIONYSIOU, 2007; SANGCHAY *et al.*, 2012; EVONIK, 2012).

O material mesoporoso Ti-MCM-41 na forma de pó foi sintetizado e cedido pelo Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE), tendo sido obtido pelo método sol-gel conforme descrito em Aguado *et al.*, (2000) e adaptado por Araújo *et al.*, (2008a,b). A síntese foi realizada por hidrólises ácida e alcalina dos alcóxidos de silício e titânio (tetraetilortosilicato – TEOS e tetraisopropóxido de titânio – TiIso) com a seguinte composição molar do gel de síntese: 1 TEOS : 0,033 TiIso: 0,30 cloreto de dodecilamina : 5,2 etanol : 23 H₂O. Os sólidos cristalizados foram separados por filtração, lavados em abundância com água deionizada e secos a 105 °C por aproximadamente 12 h, quando então foram calcinados a 550 °C sob atmosfera de ar por 2 h.

A caracterização do material foi realizada para as técnicas usuais de: área superficial e diâmetro de poros usando um analisador BET NOVA 2000 Quantachrome, parâmetro de rede usando um difratômetro de raios-X de pó Philips X'PERT MPD com fonte de radiação CuK α , ($\lambda = 1,5418$ Å) e acidez superficial por volumetria com indicadores de adsorção, dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) usando um GC Shimadzu 14A entre 100 e 550 °C com detector de condutividade térmica e adsorção de piridina (Py) usando um

espectrofotômetro FTIR Shimadzu MPC 3100 a 100 °C. Todos os sólidos antes dos testes catalíticos foram previamente aquecidos a 300 °C para eliminação de umidade e impurezas adsorvidas.

As principais características estruturais e superficiais determinadas para o Ti-MCM-41 foram: Si/Ti = 40 (2% de Ti), área superficial (S_{ET}) de 657,3 m²/g; diâmetro médio de poros (d_{poro}) de 31,1 Å; volume específico de poros (V_{poro}) de 0,51 cm³/g; espessura de poros (Wt) de 0,40 nm; parâmetro de rede (a_0) de 35,2 Å; acidez superficial de 0,19 mmol NH₃/g; 0,26 mmol n-butilamina/g; 0,108 mmol ciclohexilamina/g e 34,5 µmol piridina/g (a 25 °C). A acidez determinada pelos diferentes métodos citados anteriormente caracteriza o material Ti-MCM-41 como possuidor de sítios ácidos predominantemente de natureza fraca a moderada (-SiOH, -TiOH, -Ti-O-SiOH) e uma pequena fração de sítios ácidos fortes. Os centros ácidos podem ser classificados como do tipo sítios ácidos de Lewis, onde o titânio apresenta coordenação tetraédrica (Ti⁴⁺). Resultados em XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios-X) confirmam a ausência de TiO₂ depositado sobre o material Ti-MCM-41. Detalhes destas caracterizações podem ser encontrados em Araújo *et al.*, (2008b, 2009). Adicionalmente, novos espectros FTIR das amostras foram obtidos antes dos testes catalíticos, os quais estão apresentados no ANEXO A desta dissertação.

4.3 Estudos de Oxidação Avançada

Todos os experimentos fotoassistidos foram realizados a temperatura ambiente (27 °C), pH natural (6,0) e conduzidos em reator de bancada em escala de laboratório, conforme a Figura 8, o qual é constituído de um frasco de vidro com 100 mL de volume útil com duas aberturas centrais, as quais possibilitam a coleta de amostras e a adaptação da fonte de radiação UV. A lâmpada foi acoplada verticalmente de uma extremidade a outra do reator e é protegida por meio de um bulbo de quartzo, a fim de evitar contato com o meio reacional. A homogeneidade do sistema foi obtida por agitação magnética a 120 rpm.

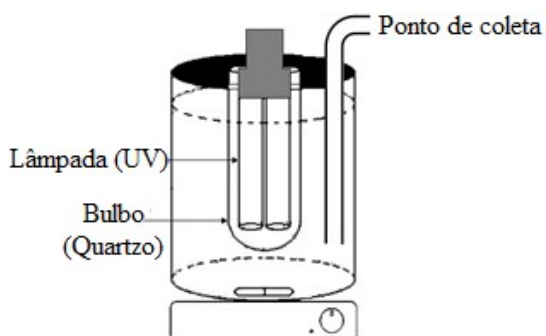


Figura 8 – Reator utilizado nos processos oxidativos fotoassistidos.

No processo fotolítico foi investigado o efeito da radiação UV na degradação dos compostos BTEX (50 mg/L), variando-se a potência da lâmpada (PHILIPS TUV PL-S) de 5 e 7 W (potência nominal) a 253,7 nm, que correspondem a intensidades luminosas (I_0) de 19,8 e 27,8 mW/cm², respectivamente.

Para o sistema fotoquímico (UV/H₂O₂) foi estudada a eficiência da radiação UV em conjunto com a ação do H₂O₂ como oxidante. A intensidade luminosa (I_0) foi mantida constante e então foi adicionado H₂O₂ em concentrações de 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 mM. Em média, estes valores correspondem a razões molares H₂O₂/BTEX de 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0.

As reações fotocatalíticas heterogêneas foram conduzidas com adição de peróxido de hidrogênio e catalisador fotoativo (TiO₂ ou Ti-MCM-41). A concentração de H₂O₂ foi mantida constante, e variou-se a concentração de catalisador entre 100 e 1000 mg/L. Detalhes do aspecto visual das dispersões produzidas com os catalisadores de Ti podem ser vistos no ANEXO B desta dissertação.

Ao final de todos os experimentos oxidativos, alíquotas foram coletadas em períodos de tempo de 1 a 30 minutos, filtradas em membranas Millipore de acetato de celulose (0,45 µm) e posteriormente analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID/HS) para acompanhamento da cinética reacional e eficiência de degradação dos compostos BTEX.

4.4 Monitoramento da Concentração dos Compostos BTEX

A concentração dos compostos aromáticos foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer (modelo Clarus 500) com detector de ionização por chama acoplado a um amostrador *headspace* (GC/FID/HS) com uma coluna capilar Elite-5 (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm). As condições cromatográficas foram: nitrogênio como gás de arraste (1,0 mL/min), volume de injeção de 1 µL, injetor a 280 °C, detector a 280 °C, temperatura inicial do forno de 50 °C por 2 min, seguido de rampa de aquecimento (5 °C/min) até a temperatura final de 100 °C com permanência de 1 min.

4.4.1 Modelagem cinética da oxidação avançada

Informações sobre a cinética de degradação de compostos químicos tóxicos são de extrema importância porque possibilitam estimar a persistência dos contaminantes no ambiente, prever suas concentrações em um dado tempo, de modo a determinar a possibilidade de completa degradação destes compostos.

Neste trabalho, a modelagem cinética de degradação da solução aquosas de BTEX nos diferentes processos oxidativos foi realizada a partir dos modelos cinéticos de primeira ordem e de pseudo primeira ordem Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), os quais estão descritos a seguir.

O modelo clássico de primeira ordem, em sua forma exponencial, está apresentado na Equação 31.

Realizando o procedimento de linearização da Equação 31 obtém-se o valor de k_1 conforme a Equação 32.

—

Onde: C_0 é a concentração inicial (mg/L) do composto, C_t é a concentração (mg/L) do composto a um dado tempo reacional t (min), e k_1 é a constante cinética (min^{-1}) de primeira ordem.

O modelo matemático não linear de pseudo primeira ordem proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007) está apresentado na Equação 33. Este modelo tem se mostrado como uma boa ferramenta para a modelagem cinética em processos oxidativos homogêneos e heterogêneos.

— ———

Onde: C_0 é a concentração inicial (mg/L) do composto, C_t é a concentração (mg/L) do composto a um dado tempo reacional t (min), m e b são duas constantes empíricas relacionadas à cinética da reação e à capacidade de oxidação, respectivamente.

Para se obter os valores das constantes (m e b), procede-se a linearização da equação 33, tendo-se a seguinte forma final:

—————
/

Através da construção do gráfico $t/(1-Q/C_0)$ versus t , o valor da constante cinética ($1/m$) é fornecido (intercepto da reta obtida por regressão linear no eixo y), enquanto que a inclinação da reta obtida fornece o valor da capacidade oxidativa ($1/b$) do sistema.

A expressão geral do modelo em sua forma linear e não linear estão apresentados na Figura 9.

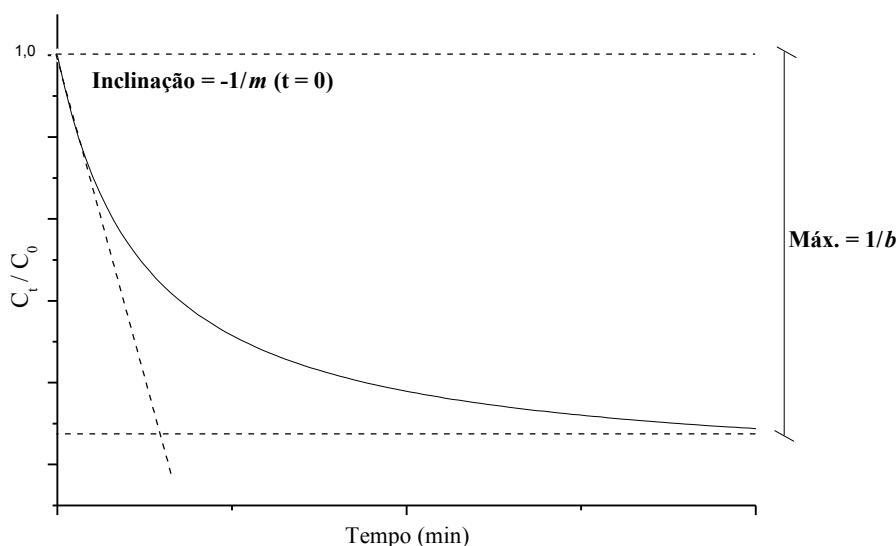


Figura 9 – Interpretação gráfica para o modelo linear e não linear de pseudo primeira ordem de Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007).

A inclinação da curva de decaimento a um dado tempo na Figura 9 pode ser matematicamente obtida pela derivação da Equação 34.

$$\frac{d(C_t/C_0)}{dt} = \frac{1}{m} - \frac{1}{b} \left(\frac{C_t}{C_0} \right)^m$$

Quando t é zero, a inclinação nas condições iniciais pode ser obtida por:

$$\frac{d(C_t/C_0)}{dt} \bigg|_{t=0} = \frac{1}{m} - \frac{1}{b}$$

Desta forma, quanto maior o valor de $1/m$, mais rápida será o decaimento da concentração do composto. Quando t é grande e tende ao infinito, a reciprocidade da constante b é a fração máxima de remoção teórica do composto, a qual é equivalente a capacidade de oxidação máxima do sistema ao final da reação, conforme a Equação 37.

4.5 Caracterização Físico-Química e Cromatográfica da Solução Aquosa de BTEX

Experimentalmente foram realizadas, antes e após os tratamentos oxidativos, determinações de pH e Demanda Química de Oxigênio (DQO) segundo as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Os métodos analíticos como foram empregados estão sucintamente descritos a seguir. Particularmente, foi realizada a análise da concentração residual de peróxido de hidrogênio ao final de cada teste fotoquímico e fotocatalítico conforme o método iodométrico descrito em Ohlweiler (1985).

4.5.1 Determinação de pH

Os valores de pH das soluções aquosas de BTEX foram medidos usando um pHmetro da marca Marconi (modelo MA-522).

4.5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada pelo método titulométrico com refluxo fechado (5220C) onde a amostra é oxidada em meio ácido na presença de um catalisador (prata) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a 150 °C por duas horas. Esta análise permite mensurar, de maneira indireta, a quantidade total de oxigênio requerida para oxidação a dióxido de carbono e água de uma amostra com uma dada carga de matéria orgânica. Quanto maior o valor da DQO, menos biodegradável será a amostra.

4.5.3 Determinação da concentração de peróxido residual

As análises de H_2O_2 residual foram realizadas através do método iodométrico, que é menos susceptível à interferência de compostos orgânicos. O peróxido de hidrogênio, em meio ácido, reage com o íon iodeto e libera iodo (Equação 38), o iodo liberado é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, e a quantidade de H_2O_2 é calculada por litro de solução original.

4.5.4 Caracterização cromatográfica

A caracterização cromatográfica gasosa (GC/FID/HS) da solução aquosa dos aromáticos comerciais (50 mg/L de benzeno, 50 mg/L de tolueno e 50 mg/L de xilenos) usada nos estudos oxidativos (cromatograma da Figura 10) mostra uma mistura cuja composição foi: 50 mg/L de benzeno, 50 mg/L de tolueno; 14,5 mg/L de etilbenzeno e 35,5 mg/L de xilenos totais, dos quais 31 mg/L são de uma mistura de (*m+p*)-xilenos e 4,5 mg/L de *o*-xileno. Particularmente a mistura de etilbenzeno e xilenos totais foi designada de composição “C₈ isômeros”, para fins de comparação das eficiências degradativas.

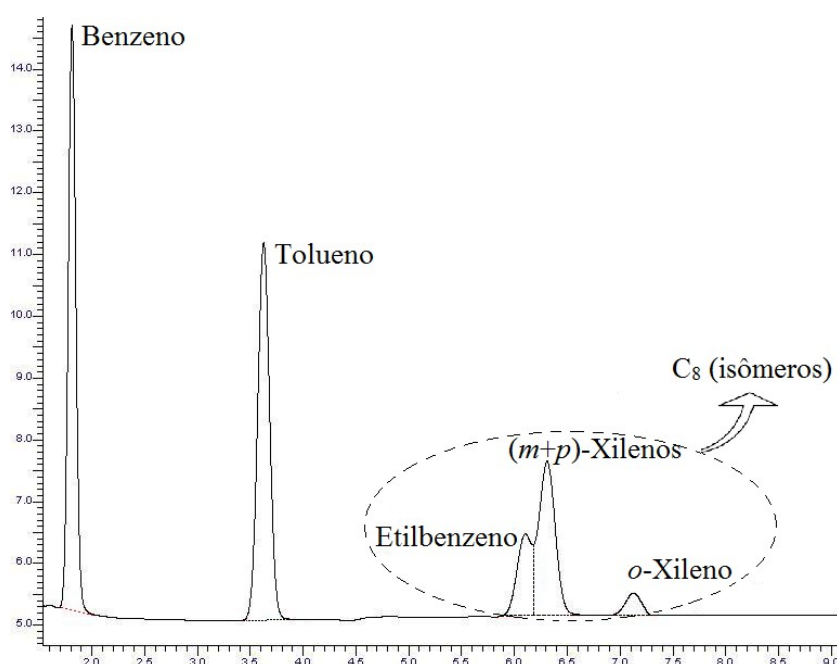


Figura 10 – Perfil cromatográfico dos compostos BTEX via GC/FID/HS.

4.6 Análise de Intermediários e Coprodutos de Degradação

Para a determinação de possíveis intermediários coprodutos de degradação formados durante os processos de tratamento oxidativos aplicados foram utilizadas as técnicas de espectrofotometria de absorção molecular (UV/VIS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia de íons (IC).

A análise via absorção molecular foi realizada em espectrofotômetro modelo Thermo Genesys 10 UV, com varredura espectral entre 190 e 800 nm, em cubeta de quartzo retangular com caminho ótico de 1 cm. A cromatografia líquida de alta eficiência foi realizada em cromatógrafo Varian ProStar com detector de arranjos de diodos (HPLC/DAD) para determinação dos intermediários reacionais. A fase móvel usada foi água (W) : metanol (M). A melhor separação cromatográfica foi obtida em uma coluna ODS Hypersil (25 cm x 4,6

mm x 5 μ m), a 254 e 280 nm usando fluxo de 1 ml/min e um gradiente de eluição de 0 min - 95% W/5% M; 3 min - 50% W/50% M; 6 min - 60% W/40% M; 9 min - 70% W/30% M.

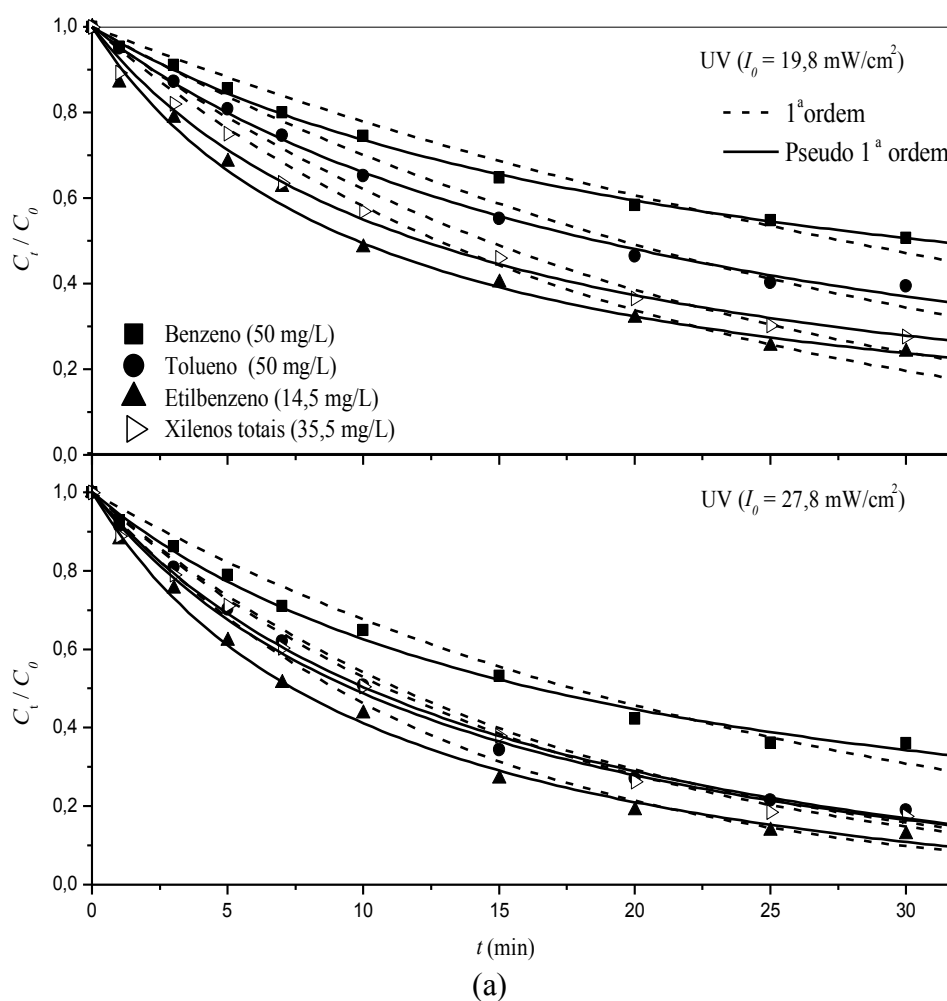
A análise por cromatografia iônica foi realizada em cromatógrafo Thermo-Dionex modelo ICS 2100, usando uma coluna Dionex IonPac AS11-HC (2 x 250 mm) à temperatura de 30 °C, com um fluxo de 0,38 mL/min, corrente de 33 mA e tendo como eluente uma solução de KOH, com gradiente de eluição de 0 min – 1 mM; 5 min – 15 mM; 20 min – 35 mM; 27 min – 1 mM.

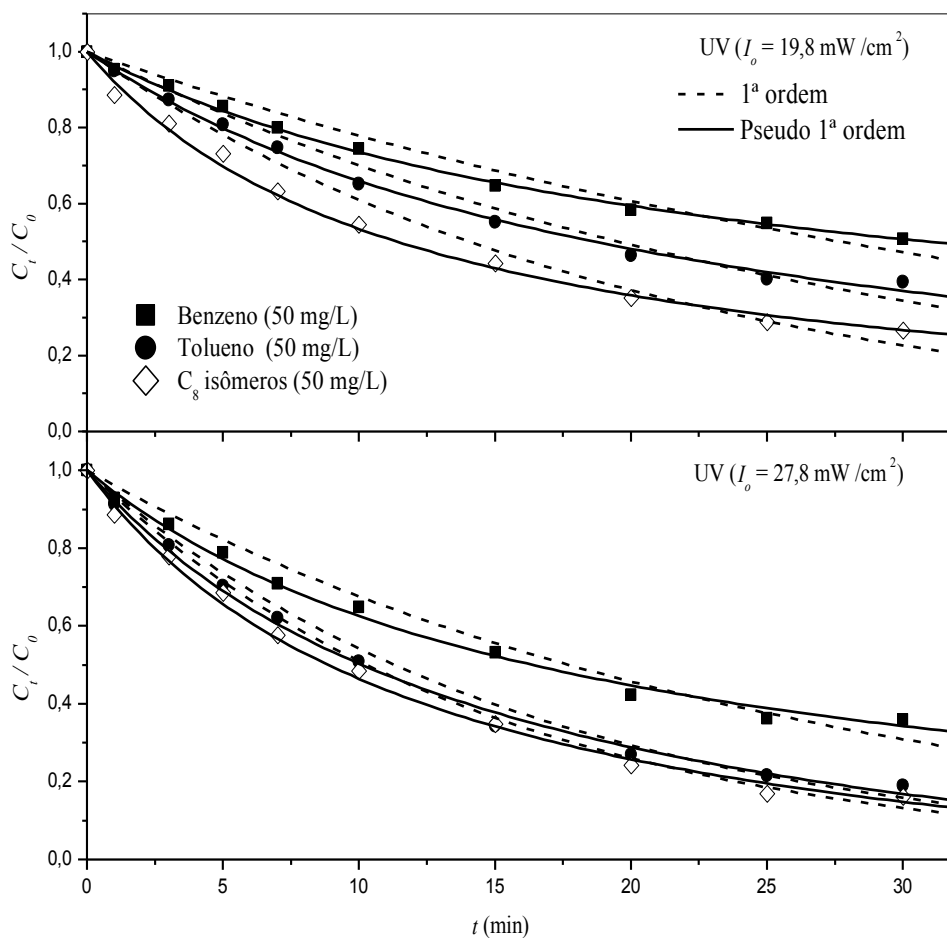
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte do trabalho estão descritos os resultados dos estudos de eficiência e cinética de degradação dos compostos BTEX (50 mg/L) em solução aquosa multicomponente segundo os processos oxidativos fotoassistidos homogêneos (UV e UV/H₂O₂) e heterogêneos (UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41). De forma preliminar a remoção dos compostos BTEX foi avaliada para os estudos de perdas por evaporação e por peroxidação (reação direta com o H₂O₂). Os resultados obtidos mostraram reduções praticamente nulas das concentrações iniciais dos aromáticos em estudo, conforme observado por (WEIR *et al.*, 1987; CHEN *et al.*, 2002; MORAIS *et al.*, 2011; FARIAS *et al.*, 2011).

5.1 Processos Homogêneos

Na Figura 11 estão apresentados os perfis cinéticos de primeira ordem e de pseudo primeira ordem da degradação dos aromáticos para o efeito da intensidade luminosa (I_0) (19,8 e 27,8 mW/cm²) no processo de fotólise direta (UV).





(b)

Figura 11 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX a 27 °C segundo o processo de fotólise direta (UV). a) BTEX, b) BTC₈ isômeros, pH₀ = 6,0.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados das eficiências de degradação e os parâmetros cinético para a degradação da solução multicomponente de BTEX por fotólise direta (UV).

Tabela 4 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação da solução aquosa de BTEX via fotólise direta (UV) em diferentes intensidades luminosas, pH₀ = 6,0.

Intensidade luminosa (mW/cm ²)	Composto	Eficiência Degradação (%)	1ª ordem		Pseudo 1ª ordem		
			k_1 (min ⁻¹)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)	R ²
$I_0 = 19,8$	Benzeno	49,3	0,025	0,9691	0,871	0,038	0,9951
	Tolueno	60,6	0,036	0,9681	1,095	0,049	0,9891
	Etilbenzeno	75,9	0,054	0,9502	1,021	0,101	0,9784
	Xilenos totais	72,3	0,048	0,9685	1,033	0,079	0,9658
	C ₈ isômeros	73,3	0,049	0,9642	1,026	0,085	0,9729
$I_0 = 27,8$	Benzeno	64,1	0,039	0,9678	1,052	0,058	0,9573
	Tolueno	81,1	0,061	0,9791	1,252	0,082	0,9871
	Etilbenzeno	87,1	0,077	0,9729	1,199	0,115	0,9916
	Xilenos totais	82,5	0,061	0,9864	1,216	0,089	0,9721
	C ₈ isômeros	83,9	0,067	0,9831	1,208	0,096	0,9494

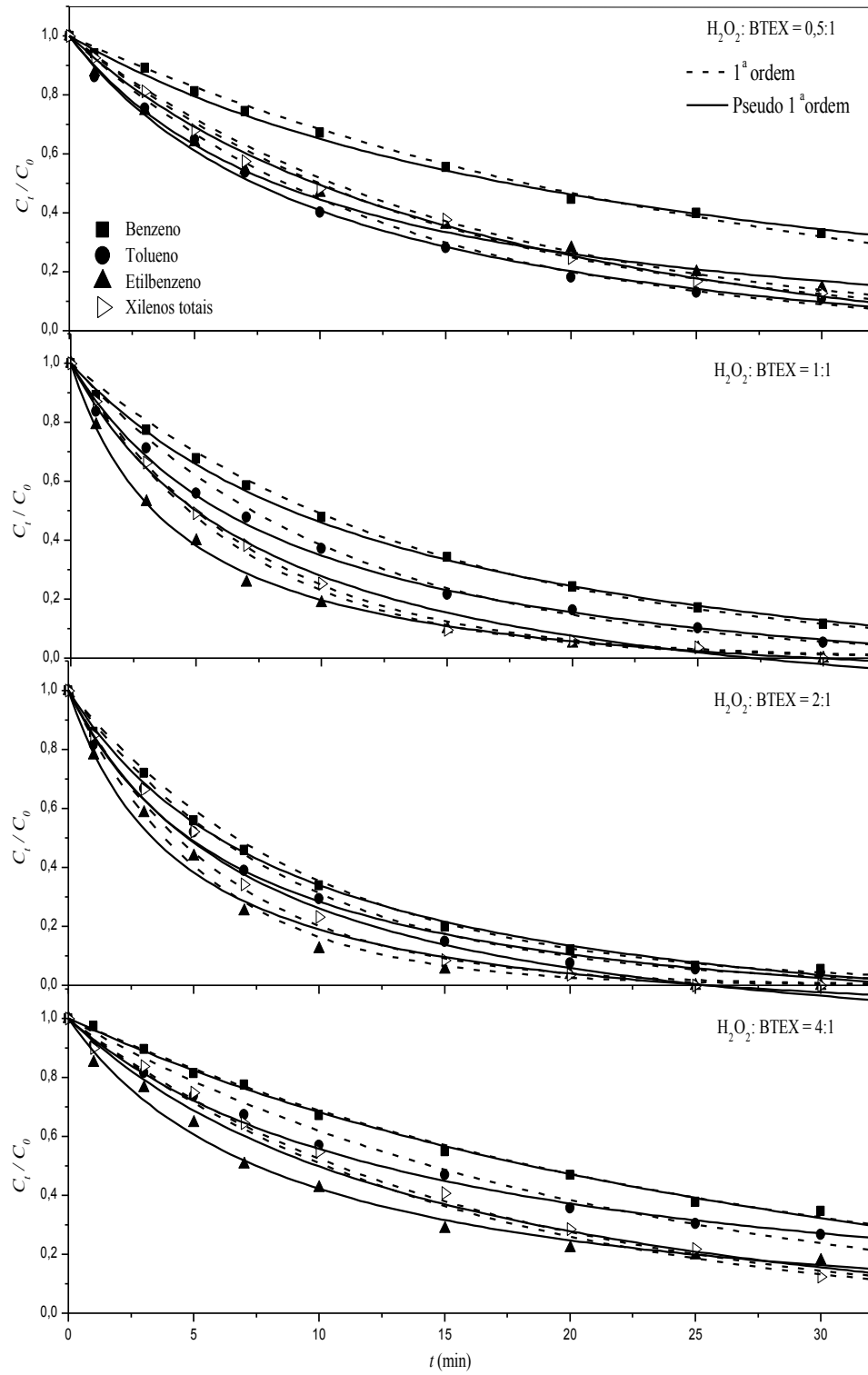
De acordo com os resultados apresentados pode-se observar na intensidade luminosa (I_0) de 19,8 mW/cm² eficiências de degradação superiores a 70% para o etilbenzeno ($C_0 = 14,5$ mg/L) e xilenos ($C_0 = 35,5$ mg/L), enquanto que eficiências menores foram obtidas para o tolueno (~ 60%) e benzeno (< 50%), inicialmente em concentrações mais elevadas ($C_0 = 50$ mg/L). Em particular, a degradação de *o*-xileno ($C_0 = 4,5$ mg/L) na mistura de (*o*, *m*, *p*)-xilenos foi total (100%) em 15 minutos de reação, o que se repetiu em todos os demais processos oxidativos aplicados. O aumento de I_0 de 19,8 para 27,8 mW/cm² favorece a eficiência de degradação dos compostos com acréscimos de aproximadamente 15% para o benzeno, 21% para o tolueno, 11% para o etilbenzeno e 10% para os xilenos totais. Estes resultados são semelhantes aos relatados por Weir *et al.*, (1987), Daifullah e Mohamed (2004) e Mascolo *et al.*, (2008) que observaram apreciáveis eficiências de degradação para compostos aromáticos unicamente por fotólise (UV).

Do ponto de vista cinético a degradação fotolítica dos compostos BTEX é rápida e atinge o equilíbrio em aproximadamente 20 minutos de reação. Em geral, ambos os modelos cinéticos apresentam ajustes com elevados coeficientes de correlação ($R^2 > 0,94$). A interpretação de primeira ordem foi adotada por representar melhor o mecanismo reacional

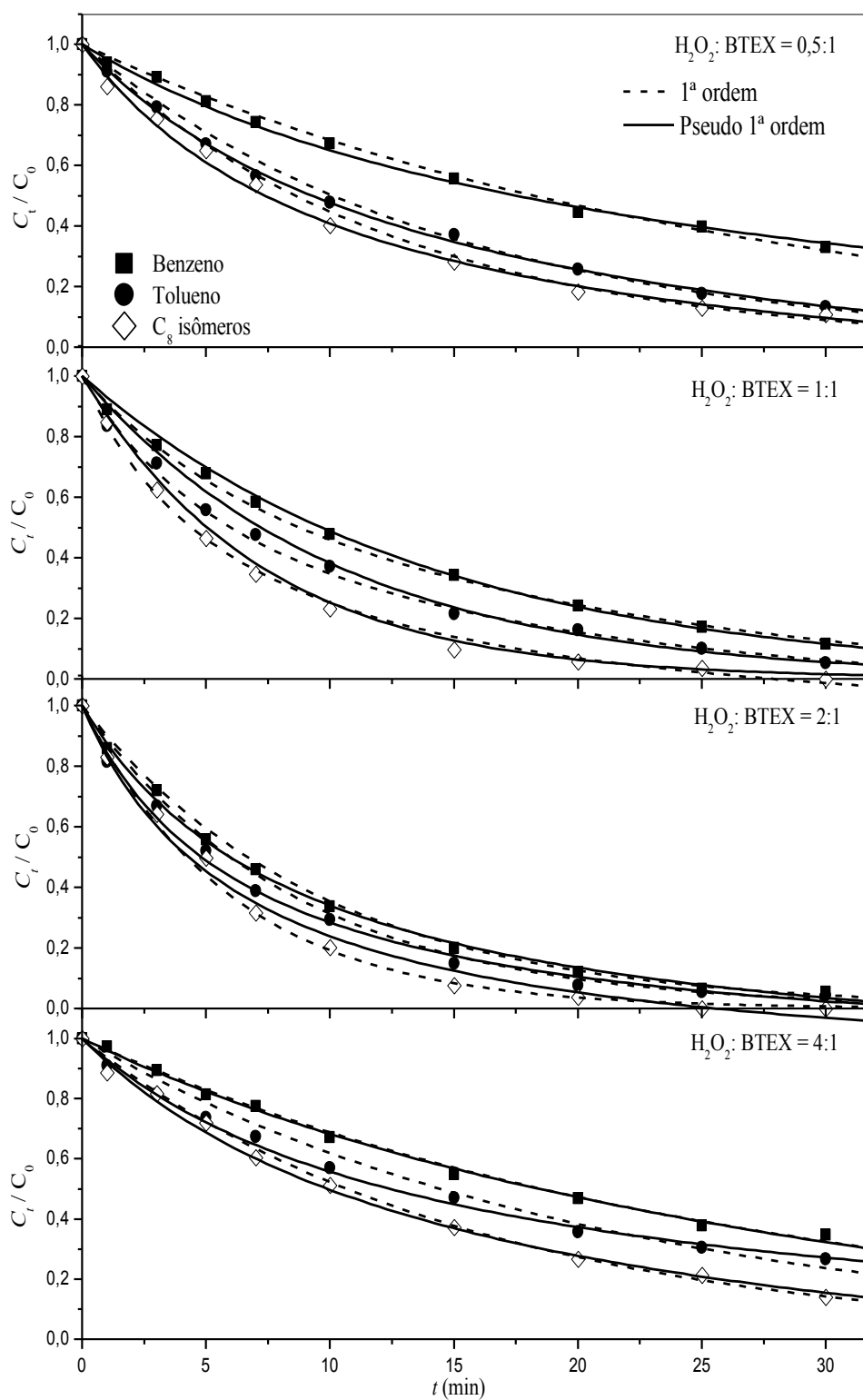
uma vez que mantida constante a intensidade de radiação (I_0), a taxa de reação depende, em hipótese, somente da concentração do substrato, conforme relatado por Donaire (2007).

Os resultados mostram a influência do substituinte na degradação em meio aquoso das moléculas aromáticas, ocorrendo um aumento da eficiência com o incremento de efeito indutivo dos grupos alquilas, os quais enviam elétrons para o anel, aumentando a densidade eletrônica e favorecem a cisão pela luz UV incidente. A ordem de reatividade encontrada foi do tipo: C₈ isômeros, CH₃CH₂- e (CH₃-)(CH₃-) (83,9%) ≥ tolueno, CH₃- (83,1%) >> benzeno, H- (64,1%). Da mesma forma a ordem de valores de encontrada para a constante cinética ($1/m$) a I_0 de 27,8 mW/cm² foi: C₈ isômeros (0,096 min⁻¹) > tolueno (0,082 min⁻¹) >> benzeno (0,058 min⁻¹). Comparativamente estes resultados indicam uma maior recalcitrância do benzeno em relação ao tolueno, conforme também verificado em Nickelsen *et al.*, (1994); Tiburtius *et al.*, (2005) e Strini *et al.*, (2005).

Na Figura 12 estão representados os perfis cinéticos para o efeito da concentração de H₂O₂ nos tratamentos fotoquímicos de degradação da solução aquosa multicomponente de BTEX (sistema UV/H₂O₂).



(a)



(b)

Figura 12 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX a 27 °C segundo o processo UV/H₂O₂ para diferentes concentrações de H₂O₂. a) BTEX, b) BTC₈ isômeros.

$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores das eficiências de degradação dos compostos BTEX e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução multicomponente de BTEX usando tratamento fotoquímico (UV/H₂O₂).

Tabela 5 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação da solução aquosa de BTEX via processo UV/H₂O₂ para diferentes concentrações iniciais de H₂O₂. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Composto	[H ₂ O ₂] (mM)	Razão molar H ₂ O ₂ /BTEX	Eficiência Degradação (%)	1ª ordem		Pseudo 1ª ordem		
				k_1 (min ⁻¹)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)	R ²
Benzeno	0,25	0,5:1	67,1	0,038	0,9952	1,171	0,049	0,9908
	0,5	1:1	82,4	0,072	0,9985	1,261	0,094	0,9864
	1,0	2:1	94,4	0,104	0,9911	1,254	0,139	0,8728
	2,0	4:1	63,3	0,037	0,9941	1,555	0,041	0,9813
Tolueno	0,25	0,5:1	89,2	0,080	0,9881	1,225	0,114	0,9826
	0,5	1:1	94,7	0,096	0,9927	1,201	0,143	0,7886
	1,0	2:1	95,7	0,116	0,9801	1,193	0,179	0,9941
	2,0	4:1	73,3	0,048	0,9792	1,074	0,075	0,9887
Etilbenzeno	0,25	0,5:1	88,4	0,066	0,9831	1,107	0,111	0,9906
	0,5	1:1	100	0,147	0,9711	1,141	0,271	0,9993
	1,0	2:1	100	0,180	0,9791	1,178	0,259	0,9944
	2,0	4:1	82,6	0,067	0,9266	1,078	0,124	0,982
Xilenos totais	0,25	0,5:1	87,1	0,069	0,9969	1,405	0,079	0,9901
	0,5	1:1	100	0,139	0,9914	1,288	0,164	0,9935
	1,0	2:1	100	0,160	0,9937	1,295	0,172	0,9917
	2,0	4:1	87,6	0,064	0,9898	1,429	0,069	0,9195
C ₈ isômeros	0,25	0,5:1	86,6	0,068	0,9957	1,225	0,114	0,9141
	0,5	1:1	100	0,141	0,9911	1,231	0,191	0,8531
	1,0	2:1	100	0,165	0,9966	1,252	0,194	0,9931
	2,0	4:1	86,1	0,065	0,9968	1,281	0,083	0,9574

Os resultados da Tabela 5 mostraram um aumento da eficiência de degradação dos compostos BTEX com o aumento da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BTEX}$ até 2:1 (1,0 mM de oxidante), atingindo eficiências máximas de 94,4% para benzeno; 95,7% para tolueno e 100% para etilbenzeno e xilenos totais em 30 minutos de foto-oxidação. Nesta condição há maior concentração de radicais hidroxilos disponíveis no meio para as reações de substituição e quebra do anel aromático. As menores eficiências de degradação observadas nas razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BTEX}$ de 0,5:1 e 1:1 são atribuídas as menores concentrações de radicais $\cdot\text{OH}$ gerados no sistema e ao efeito de competição entre os compostos aromáticos e seus intermediários fenólicos (por exemplo, fenol, catecol e hidroquinona) produzidos nesta condição reacional, o que não se verifica a maiores dosagens de H_2O_2 (DAIFULLAH *et al.*, 2004). Para uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BTEX}$ de 4:1 ocorre uma redução na eficiência de degradação, atribuído neste caso ao excesso de H_2O_2 no meio, o qual consome os radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 7), conforme relatado por Weir *et al.*, (1987), Alaton *et al.*, (2002) e Gogate e Pandit (2004). Ainda, conforme HALMANN (1996) *apud* Daifullah *et al.* (2004), o decréscimo da taxa de degradação após passar por um máximo de atividade oxidativa (Figura 13) indica que a interpretação de Langmuir-Hinshelwood está sendo devidamente seguida.

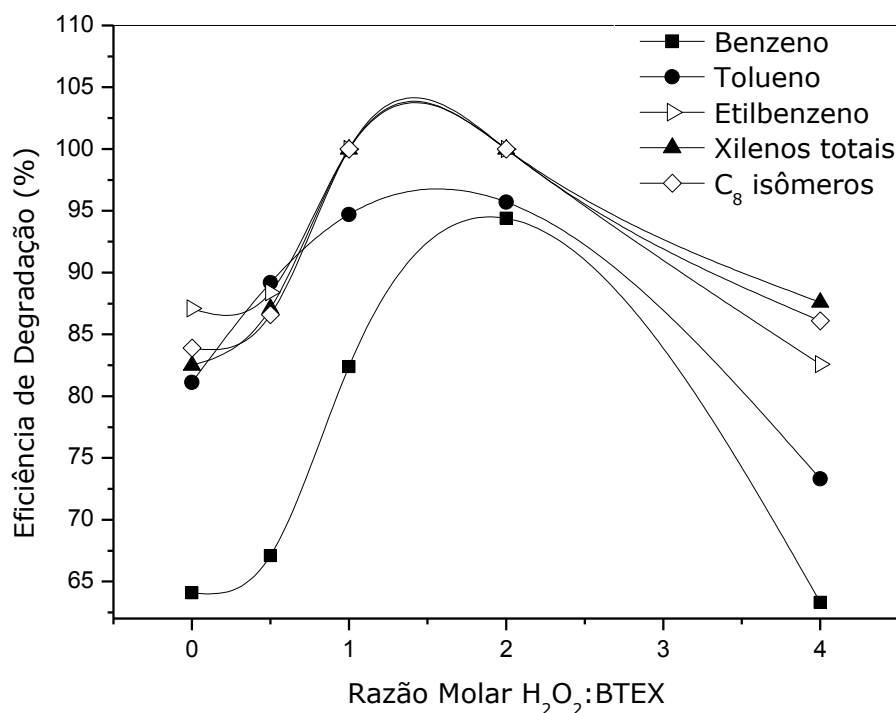


Figura 13 – Efeito da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BTEX}$ na degradação da solução aquosa de BTEX usando o processo UV/ H_2O_2 . $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

A partir destes resultados adotou-se a como concentração ótima de oxidante (H_2O_2) o valor de 1,0 mM de H_2O_2 , o qual foi utilizado nos processos fotocatalíticos subsequentes.

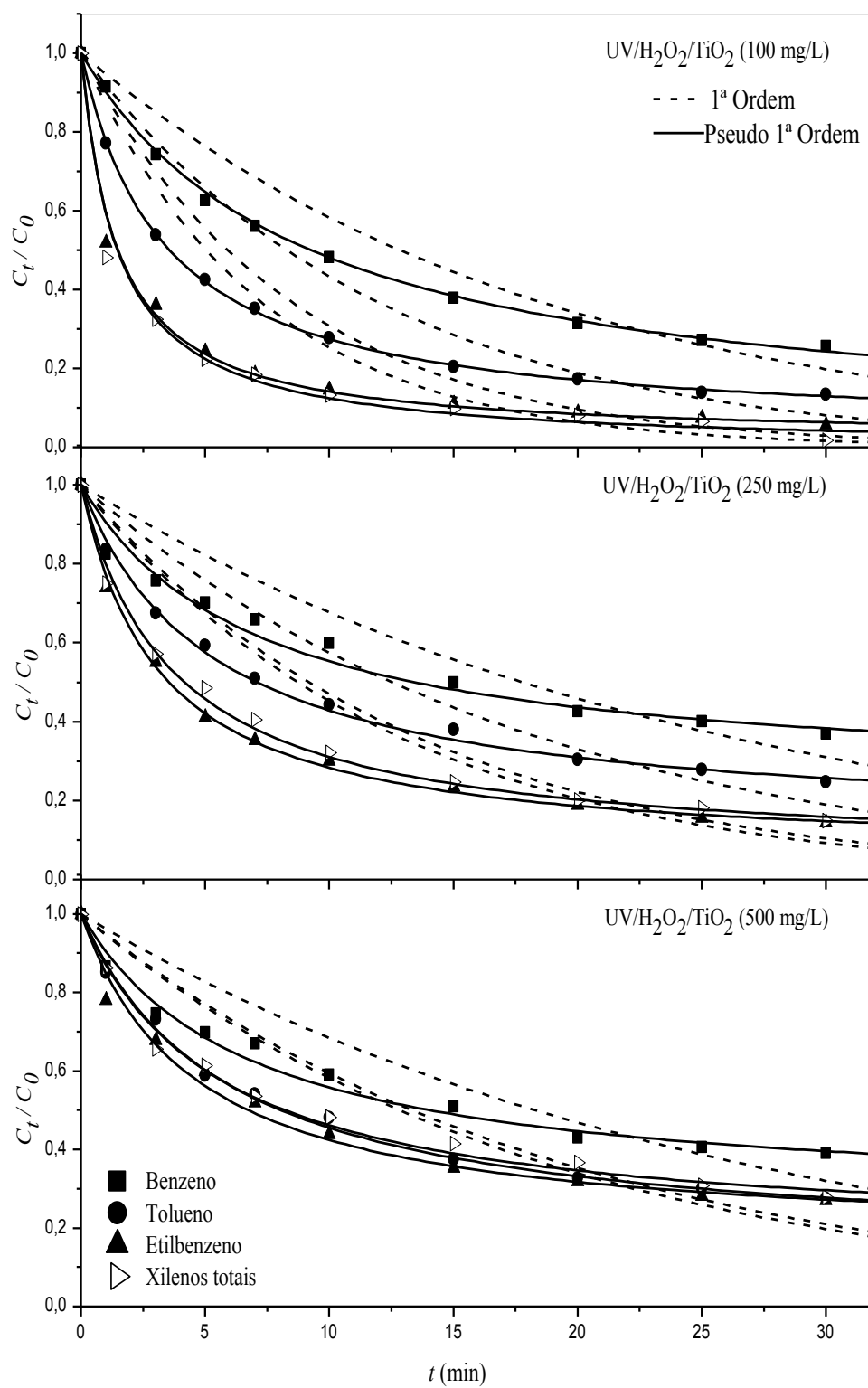
A concentração residual de peróxido ao fim dos processos submetidos a concentrações de oxidante de 0,25, 0,50 e 1,0 mM foram nulos, enquanto que para o nível mais alto (2 mM) observou-se quantidades remanescentes de 2 a 3% da quantidade inicial de H_2O_2 .

Oportunamente, as eficiências de degradação para os compostos BTEX em estudo mostraram valores muito semelhantes, entre 94 e 100%, para as espécies aromáticas na mesma concentração (C_8 isômeros, tolueno e benzeno), o que confirma o papel dos radicais $\cdot\text{OH}$ como efetivos agentes oxidantes capazes de promover um uniforme ataque eletrofílico a estrutura aromática. Apesar da homogênea degradação, do ponto de vista cinético as reatividades são diferentes pois a reação torna-se efetivamente mais rápida com o tamanho do substituinte alquila na estrutura, o que é observado pelo aumento dos valores de $1/m$ (min^{-1}) na ordem: CH_3CH_2- e $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ($0,194 \text{ min}^{-1}$) $>$ CH_3- ($0,179 \text{ min}^{-1}$) $\gg$ $\text{H}-$ ($0,139 \text{ min}^{-1}$) para uma razão molar ótima H_2O_2 :BTEX de 2:1. Os grupos alquilas (*orto-para* dirigentes) doam elétrons para o anel aromático, aumentando a densidade eletrônica e favorecendo o ataque pelo radical hidroxila, uma espécie fortemente eletrofílica.

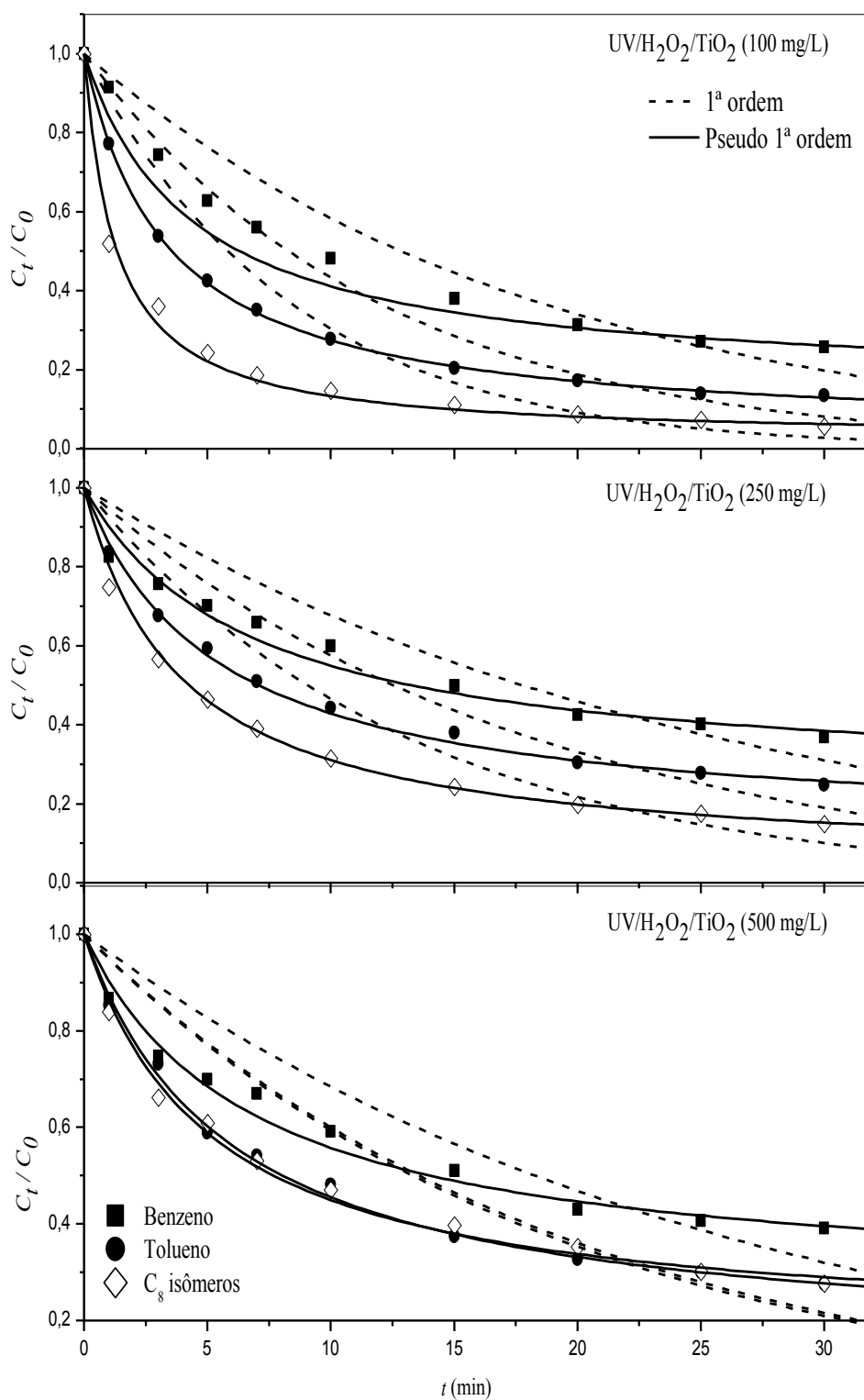
Comparativamente, entre os sistemas homogêneos, o processo UV/ H_2O_2 se mostra muito mais adequado ao tratamento de compostos BTEX em solução aquosa, a magnitude de degradação é em média 15% maior para as moléculas como tolueno, etilbenzeno e xilenos e até 35% mais elevada para o benzeno, notadamente a espécie mais recalcitrante. A quantidade de H_2O_2 empregada (1 mM) pode ser considerada muito pequena para o efeito reacional alcançado. No âmbito cinético, os resultados obtidos nas condições em estudo podem ser considerados ainda mais significativos, pois foram encontradas velocidades de degradação duas vezes superiores às encontradas no sistema fotolítico (UV) para a mesma molécula.

5.2 Processos Heterogêneos

N Figura 14 estão apresentados os perfis cinéticos para o efeito da concentração de TiO_2 nos tratamentos fotocatalíticos para a degradação da solução aquosa de BTEX (processo UV/ H_2O_2 / TiO_2).



(a)



(b)

Figura 14 – Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX via processo fotocatalítico utilizando diferentes concentrações de TiO_2 . a) BTEX, b) C_8 isômeros. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Para a interpretação cinética de processos fotocatalíticos, segundo Hoffmann *et al.*, (1995), Okamoto *et al.*, (1985) e Kumar *et al.*, (2008), o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 40) é o mais indicado para a descrição da degradação de diferentes poluentes orgânicos.

— ———

A integração da Equação 40 conduz a uma expressão de dois termos, representada na Equação 41.

—

Onde: C_0 (mg/L) é a concentração inicial do composto, C_t (mg/L) é a concentração do composto em um dado tempo reacional t (min), K_{LH} (mg/L.min) é constante cinética de Langmuir-Hinshelwood e K_A (L/mg) é a constante de adsorção no equilíbrio.

Quando $K_A C \gg 1$ a cinética se aproxima de uma ordem zero (comportamento linear não verificado na Figura 14). Por outro lado, quando $K_A C \ll 1$ a cinética se reduz a uma aproximação de primeira ordem. Para os estudos fotocatalíticos, esta condição justifica o emprego dos modelos cinéticos de primeira ordem e de pseudo primeira ordem proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007).

Na Tabela 6 estão apresentados os valores das eficiências de degradação dos compostos BTEX e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução multicomponente de BTEX usando tratamento fotocatalítico com TiO_2 (processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$). Em tempo, destaca-se que nenhum oxidante auxiliar, como o Q por exemplo (comumente usado em processos com o TiO_2) foi utilizado, sendo suficiente a presença do H_2O_2 no meio reacional, visto que na quantidade adicionada o oxidante mostrou-se suficiente para evitar as reações secundárias produzidas a partir do elétron da banda de condução (e_{BC}^-) e do radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), eventualmente formados nas etapas fotocatalíticas superficiais.

Tabela 6 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a degradação da solução aquosa de BTEX usando o processo UV/H₂O₂/TiO₂ em diferentes concentrações do fotocatalisador. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$.

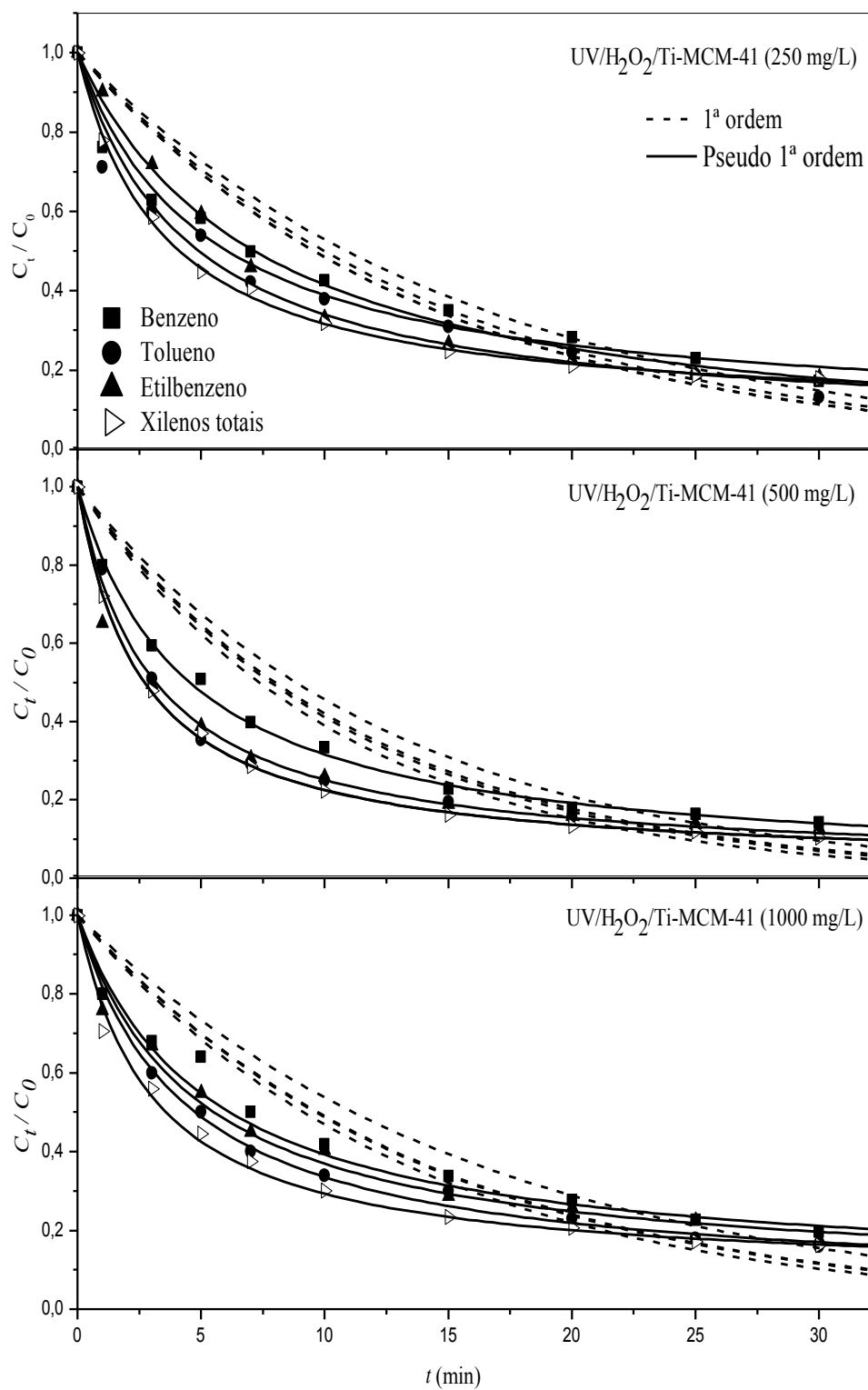
Composto	TiO ₂ (mg/L)	Eficiência Degradação (%)	1ª ordem		Pseudo 1ª ordem		
			k_1 (min ⁻¹)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)	R ²
Benzeno	100	74,3	0,054	0,8921	0,9818	0,111	0,9954
	250	63,1	0,039	0,8503	0,7613	0,108	0,9801
	500	60,8	0,038	0,8198	0,7391	0,111	0,9841
Tolueno	100	86,5	0,083	0,7422	0,9664	0,291	0,9998
	250	75,2	0,055	0,8095	0,8735	0,165	0,9973
	500	72,5	0,052	0,8103	0,8642	0,147	0,9969
Etilbenzeno	100	94,3	0,117	0,5397	0,9808	0,689	0,9997
	250	85,5	0,079	0,7123	0,9936	0,302	0,9993
	500	72,9	0,054	0,7456	0,8377	0,184	0,9945
Xilenos totais	100	95,7	0,129	0,6251	1,0045	0,683	0,9985
	250	85,1	0,075	0,7783	0,9443	0,255	0,9982
	500	72,1	0,043	0,9021	0,8313	0,153	0,9947
C ₈ isômeros	100	93,7	0,119	0,7716	0,9768	0,768	0,9998
	250	85,2	0,076	0,7615	0,9573	0,246	0,9998
	500	72,4	0,051	0,7791	0,8306	0,163	0,9961

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 6 observa-se que com o aumento da concentração do catalisador TiO₂ a partir de 100 mg/L ocorre uma redução da eficiência de degradação dos compostos BTEX na mistura multicomponente. Esse comportamento para concentrações de 250 e 500 mg/L pode ser explicado pelo excesso de TiO₂ no meio reacional, o qual torna a solução opaca à penetração da radiação UV, fazendo com que uma menor quantidade de fótons atinjam a superfície do catalisador (HERRMANN *et al.*, 1993; SCHRANK, 2003; HU *et al.*, 2008). Entre as moléculas aromáticas, o benzeno novamente apresentou-se como a espécie mais recalcitrante quando comparado ao tolueno e aos isômeros com oito átomos de carbono (etilbenzeno e xilenos).

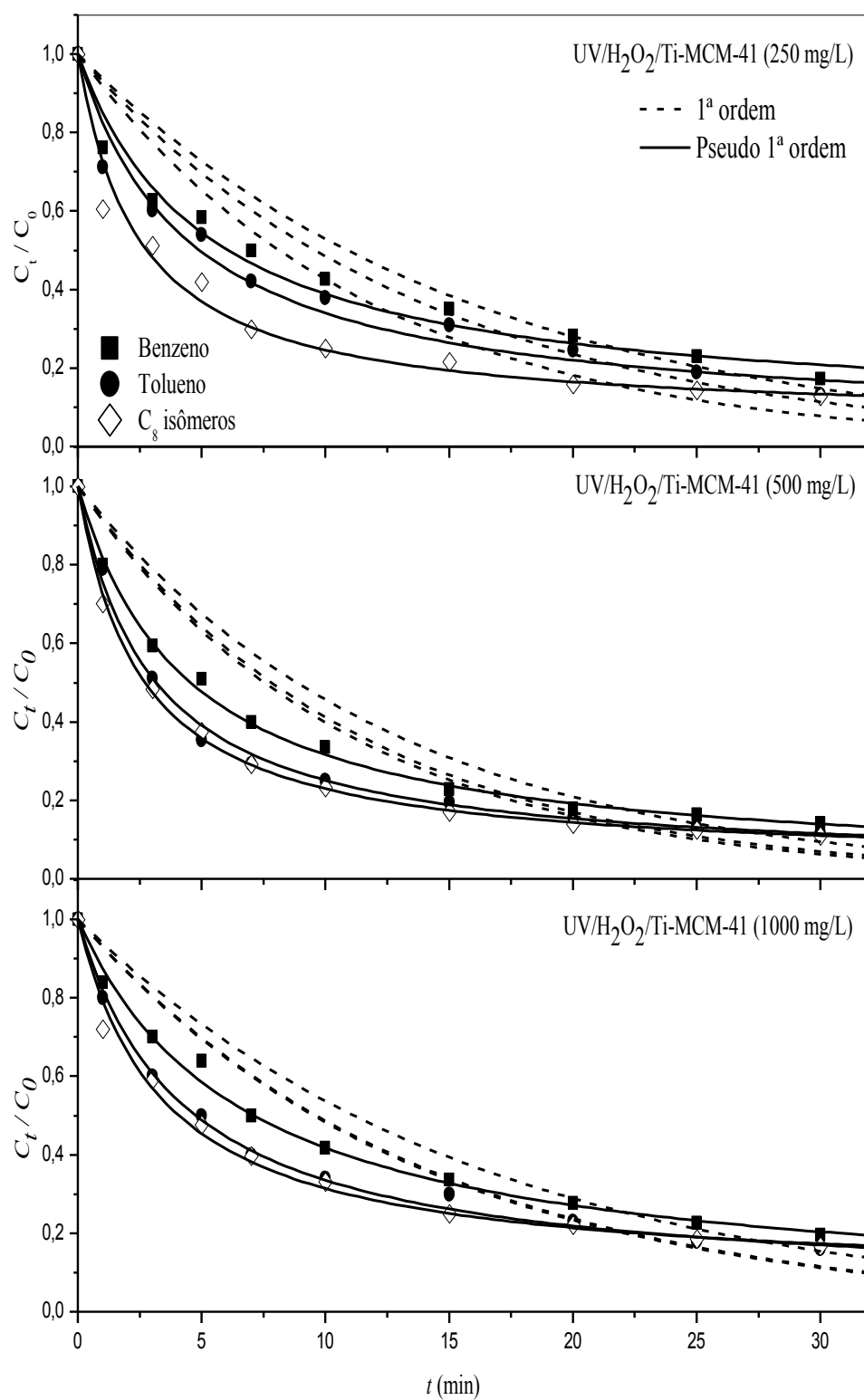
Comparativamente, na concentração ótima do catalisador de 100 mg/L TiO₂ (60 mg/L Ti) as eficiências de degradação são de 5 a 15% maiores que as observadas no processo fotolítico e de 5 a 10% inferiores as encontradas no processo fotoquímico (UV/H₂O₂).

A exceção a este comportamento é verificada para a molécula de benzeno que mostrou elevada resistência a fotodegradação nesta condição catalítica e apresentou reduções de até 20% de eficiência quando comparado ao sistema UV/H₂O₂. Entretanto, em termos de operação, o catalisador de TiO₂ favoreceu significativamente a cinética reacional, pois os valores da constante de pseudo primeira ordem, a exceção do benzeno, são cerca de 1,6 a 4 vezes superiores aos encontrados para o tolueno e os isômeros C₈, respectivamente. A ordem cinética encontrada foi do tipo: CH₃CH₂- e (CH₃-)(CH₃-) (0,768 min⁻¹) >> CH₃- (0,291 min⁻¹) >> H- (0,111 min⁻¹). Em geral os tempos de degradação no processo UV/H₂O₂/TiO₂ são praticamente a metade (~ 15 min) dos encontrados nos sistemas UV e UV/H₂O₂.

Na Figura 15 estão apresentados os perfis cinéticos para o efeito da concentração de Ti-MCM-41 nos tratamentos fotocatalíticos para a degradação da solução aquosa de BTEX (processo UV/H₂O₂/Ti-MCM-41).



(a)



(b)

Figura 15 - Cinética de degradação da solução aquosa de BTEX via processo fotocatalítico utilizando diferentes concentrações de Ti-MCM-41. a) BTEX, b) BTC_8 isômeros. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$, $pH_0 = 6,0$.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução multicomponente de BTEX usando tratamento fotocatalítico com Ti-MCM-41 (UV/H₂O₂/Ti-MCM-41).

Tabela 7 – Eficiências de degradação e parâmetros cinéticos a 27 °C para a oxidação da solução aquosa de BTEX usando o processo UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 em diferentes concentrações do fotocatalisador. $I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$, $\text{pH}_0 = 6,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$.

Composto	Ti-MCM-41 (mg/L)	Eficiência Degradação (%)	1ª ordem		Pseudo 1ª ordem		
			k_1 (min ⁻¹)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)	R ²
Benzeno	250	82,9	0,064	0,8824	0,9291	0,179	0,9851
	500	85,8	0,078	0,8278	0,9868	0,223	0,9981
	1000	80,3	0,062	0,9025	0,9519	0,156	0,9926
Tolueno	250	86,8	0,072	0,8696	0,9537	0,215	0,9873
	500	88,3	0,089	0,7133	0,9659	0,369	0,9986
	1000	84,1	0,072	0,8091	0,9475	0,222	0,9977
Etilbenzeno	250	81,6	0,069	0,8545	1,0661	0,136	0,9862
	500	87,3	0,087	0,6315	0,9411	0,391	0,9992
	1000	82,1	0,069	0,9259	0,9306	0,196	0,9929
Xilenos totais	250	82,1	0,072	0,6995	0,9202	0,265	0,9995
	500	89,6	0,094	0,6821	0,9737	0,379	0,9941
	1000	83,8	0,076	0,6805	0,9196	0,305	0,9986
C ₈ isômeros	250	87,1	0,085	0,6196	0,9361	0,387	0,9977
	500	88,9	0,092	0,6689	0,9637	0,384	0,9998
	1000	83,3	0,073	0,7309	0,9206	0,268	0,9978

De acordo com os resultados da Tabela 7 é possível observar que a partir da concentração de 1000 mg/L de Ti-MCM-41 uma influência negativa da concentração do catalisador semelhante a observado com o catalisador TiOP-25, ou seja, perda fotônica e consequente redução da atividade catalítica em função da menor transparência da solução devido ao efeito de dispersão das partículas do catalisador, embora em menor intensidade (ANEXO B). A concentração ótima do catalisador corresponde a uma dosagem de 500 mg/L (10 mg/L Ti), a qual é capaz de produzir eficiências de degradação de 88,9% para os isômeros C₈; 88,3% para o tolueno e 85,8% para o benzeno, todas muito próximas entre si,

caracterizando uma degradação homogênea. Destacadamente, estes valores mostram uma maior degradação do benzeno se comparado aos processos UV e UV/H₂O₂/TiO₂.

Comparativamente, para a degradação dos isômeros C₈ e de tolueno os valores observados da constante cinética de pseudo primeira ordem na presença do material Ti-MCM-41 são bem inferiores aos observados quando do uso do TiO₂ como catalisador, provavelmente devido a menor quantidade de Ti disponível no meio, cerca de 6 vezes menor, o que reduz o número de sítios catalíticos disponíveis a oxidação nos momentos iniciais da reação (etapa de adsorção). Provavelmente, ao longo da reação este efeito não se torna significativo, pois a adsorção nos canais mesoporosos se completa, o que é favorecido pela maior difusão na dispersão aquosa de Ti-MCM-41, tipicamente mais fluida e menos opaca a passagem da luz UV. Estes fatores quando combinados produziram uma ordem cinética do tipo: CH₃CH₂- e (CH₃-)(CH₃-) (0,384 min⁻¹) ≥ CH₃- (0,369 min⁻¹) >> H- (0,223 min⁻¹). Comparativamente, no processo UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 observa-se o maior valor da constante cinética (1/*m*) para a degradação do benzeno (cerca 1,6; 2 e 4 vezes maior que nos processos UVH₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV), o que mostra a importância da maior quantidade e natureza dos sítios ácidos e redox na catálise de moléculas aromáticas recalcitrantes.

Em termos, o material mesoporoso Ti-MCM-41 apresenta uma área superficial de 642,3 m²/g (ARAÚJO *et al.*, 2008a), aproximadamente treze vezes maior que a área do catalisador TiO₂ P25 (50 m²/g) e um teor de Ti de aproximadamente 2%, o qual é cerca de 30 vezes menor que o observado estequiometricamente no TiO₂ puro. Por outro lado a acidez total estimada para o Ti-MCM-41 é de 187 μmol NH₃/g e de 21,1 μmol Py/g a 373K, tipicamente caracterizada por uma fração de sítios ácidos de Bronsted (C_B) internos (resultados em XPS não apresentados) e um predomínio de sítios ácidos de Lewis (C_L) na superfície externa (ARAÚJO *et al.*, 2009), ambos caracterizados como centros de Ti⁴⁺ tetraédrico de maior atividade para adsorção dos radicais[•]OH, o que favorece a atividade catalítica. Segundo Kulkarni e Muggli (2006) para o catalisador TiO₂ P25 a acidez total estimada é de 120 ± 6 μmol NH₃/g (sem distinção entre os sítios ácidos isolados de Bronsted e de Lewis) e de 180 ± 16 μmol Py/g usando termodesorção de piridina entre 300 e 723 K. Para este catalisador entre 300 e 450 K quase nenhuma adsorção piridina é observada, o que denota uma inexistência ou debilidade dos sítios ácidos redox de Lewis.

Estas características particulares de área e superficial e acidez superficial apresentadas pelo material Ti-MCM-41 associadas aos largos poros e hidrofobicidade estrutural, favorecem a difusão das espécies aromáticas na fase fluida, produzem uma alta concentração do substrato na superfície catalítica, e reduzem o efeito de competição do peróxido em relação a

água pelo sítio ácido ativo (CHEN e LIN, 2002), o que no geral favorece a atividade catalítica mesmo a reduzidas concentrações de Ti.

5.3 Caracterização Físico-Química e Cromatográfica das Soluções Aquosas de BTEX

A caracterização das soluções aquosas de BTEX foi realizada antes e após os experimentos de degradação para os diferentes processos em condições ótimas de tratamento. Os resultados obtidos em termos de pH e DQO estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização físico-química da solução aquosa de BTEX após tratamento oxidativo. $\text{pH}_0 = 6,0$; $\text{DQO}_0 = 472,5 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Processo	Condição ótima	pH	Remoção de DQO (%)
UV	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$	4,2	75,6
UV/H ₂ O ₂	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$ [H ₂ O ₂] = 1 mM	3,9	81,3
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$ [H ₂ O ₂] = 1 mM [TiO ₂] = 100 mg/L	4,3	81,4
UV/H ₂ O ₂ /Ti-MCM-41	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$ [H ₂ O ₂] = 1 mM [Ti-MCM-41] = 500 mg/L	4,7	76,7

Na Tabela 8 os resultados mostram uma clara acidificação do meio reacional, a qual pode ser atribuída à formação de ácidos orgânicos de cadeia curta decorrente da abertura do anel aromático durante o ciclo oxidativo (DUPREZ *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2008). Em geral, para todos os processos estudados, a remoção de DQO foi elevada (> 75%), sendo os processos fotoquímico e fotocatalíticos os mais eficientes na remoção de matéria orgânica.

Quando comparados ao teor inicial de DQO, os valores residuais de matéria orgânica ainda são proibitivos para a disposição destes efluentes no meio ambiente, conforme as determinações da legislação brasileira, o que certamente pode ser alcançado com o aperfeiçoamento dos parâmetros de tratamento ou pela redução da quantidade inicial de aromáticos, a qual era muito elevada nas condições estudadas.

O perfil cromatográfico (GC/FID/HS) mais representativo para a solução multicomponente de BTEX em todos os processos oxidativos estudados está apresentado na Figura 16. Os tempos de retenção dos compostos aromáticos (BTEX) foram de: 1,8 min para o benzeno; 3,6 min para o tolueno; 6,1 min para o etilbenzeno; 6,3 min para o (*m+p*)-xilenos e 7,1 min para o *o*-xileno. Ao fim da reação ($t = 30$ min) praticamente não se observam mais os picos característicos das moléculas aromáticas em estudo.

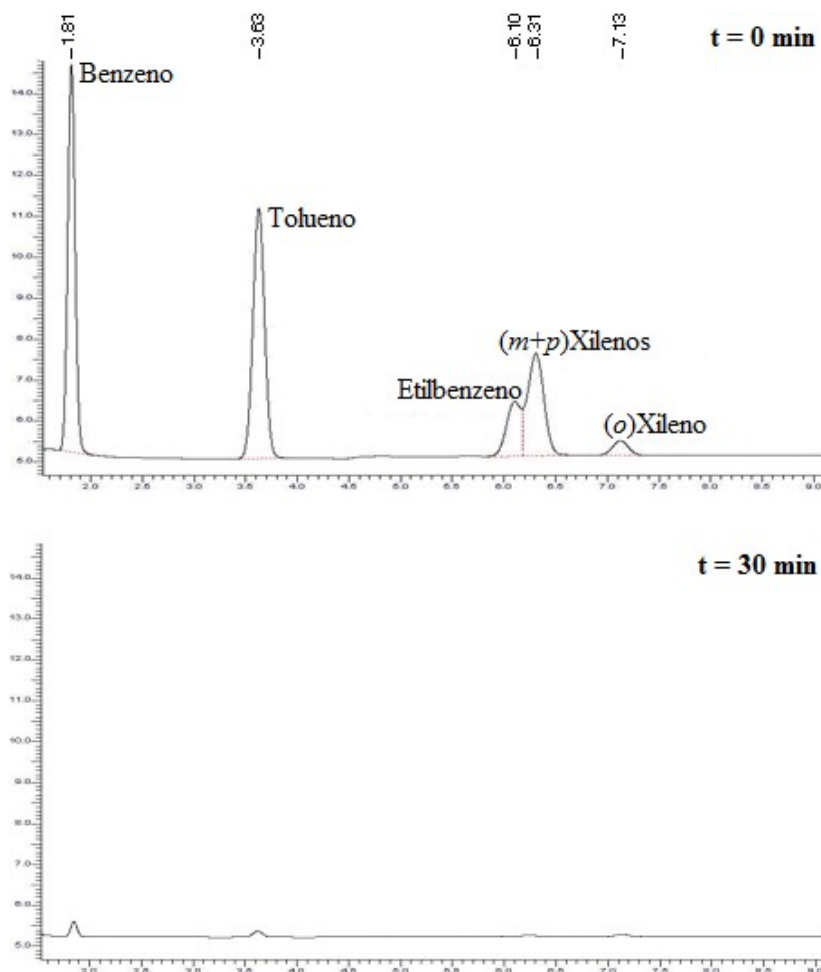


Figura 16 - Perfil cromatográfico característico dos compostos BTEX por GC/FID/HS para a degradação via processo UV/H₂O₂.

5.4 Caracterização Final dos Intermediários e Coprodutos de Degradação

O espectro UV/VIS da solução multicomponente de BTEX após tratamento segundo os sistemas oxidativos otimizados está apresentado na Figura 17. Em geral, os espectros mostram as bandas características da estrutura aromática: banda etilênica entre 180 e 220 nm e banda benzenóide entre 230 e 270 nm, com pico de absorbância máxima em 256 nm

(SILVERSTEIN *et al.*, 1979). A análise ao fim de cada processo mostra em comum o desaparecimento quase total da banda benzenóide, indicando a ruptura do anel aromático e formação coprodutos orgânicos, comumente representados por ácidos graxos de cadeia curta, que absorvem entre 200 e 240 nm, mantendo elevada a absorção na região espectral do ultravioleta.

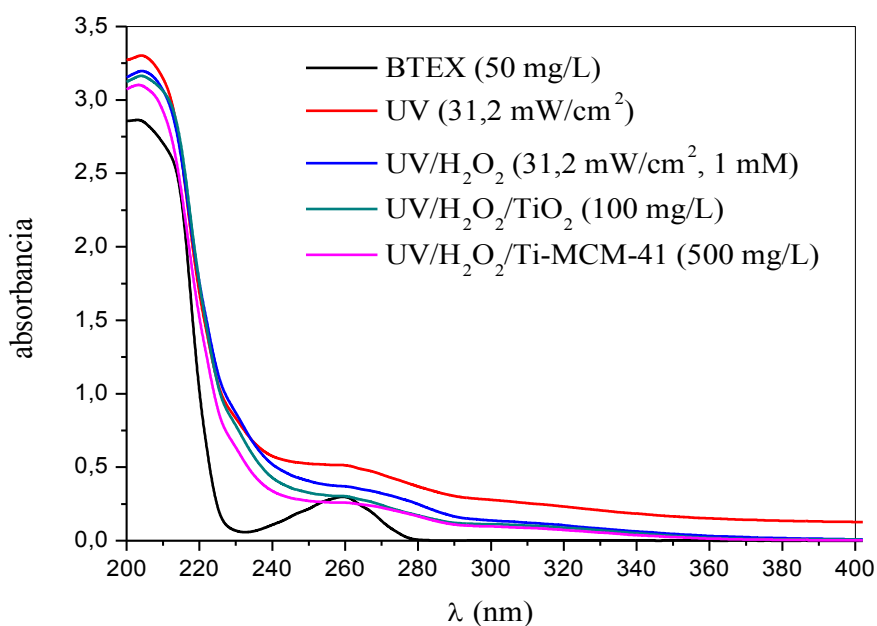


Figura 17 – Espectro UV/VIS das soluções aquosas de BTEX antes e depois dos tratamentos oxidativos.

Posteriormente foram realizadas análises via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia de troca iônica para identificação dos intermediários e coprodutos de reação. Os resultados por HPLC em 10 min de reação mostram a presença de derivados oxigenados em diferentes tempos de retenção: hidroquinona (TR = 6,55 min), benzoquinona (TR = 7,65 min), catecol (TR = 8,31 min) e fenol (TR = 10,52 min), os quais são resultantes da reação do radical $\cdot\text{OH}$ com a estrutura aromática e estão representados na Figura 18.

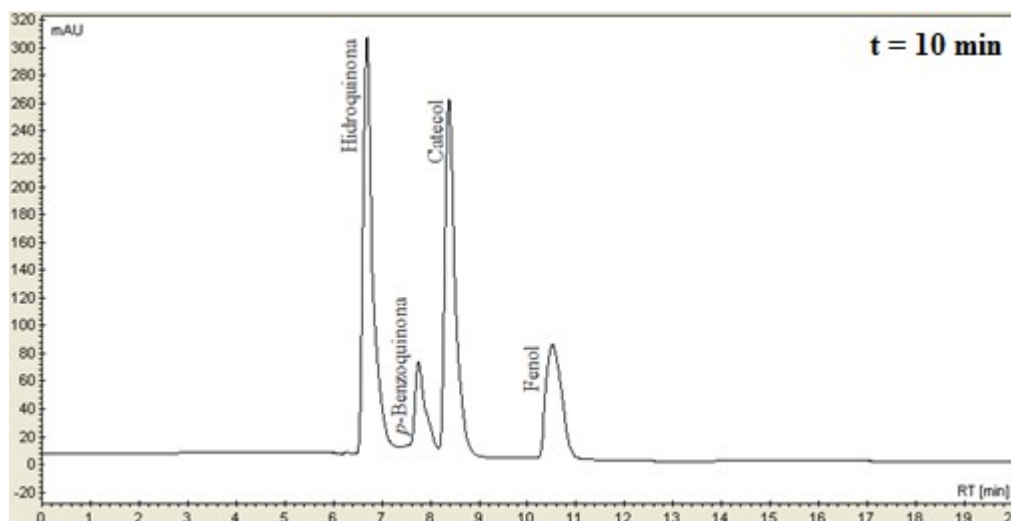


Figura 18 – Compostos intermediários de degradação da solução aquosa de BTEX por cromatografia líquida de alta eficiência para o tratamento via processo UV/H₂O₂.

Essas moléculas são comumente relatadas na literatura para a degradação de diversos compostos aromáticos (WEIR *et al.*, 1987, DU *et al.*, 2007, TIBURTIUS *et al.*, 2009) e ao longo do ciclo oxidativo foram continuamente oxidadas a formas mais simples representadas pelos ácidos orgânicos de cadeia curta (Figura 19).

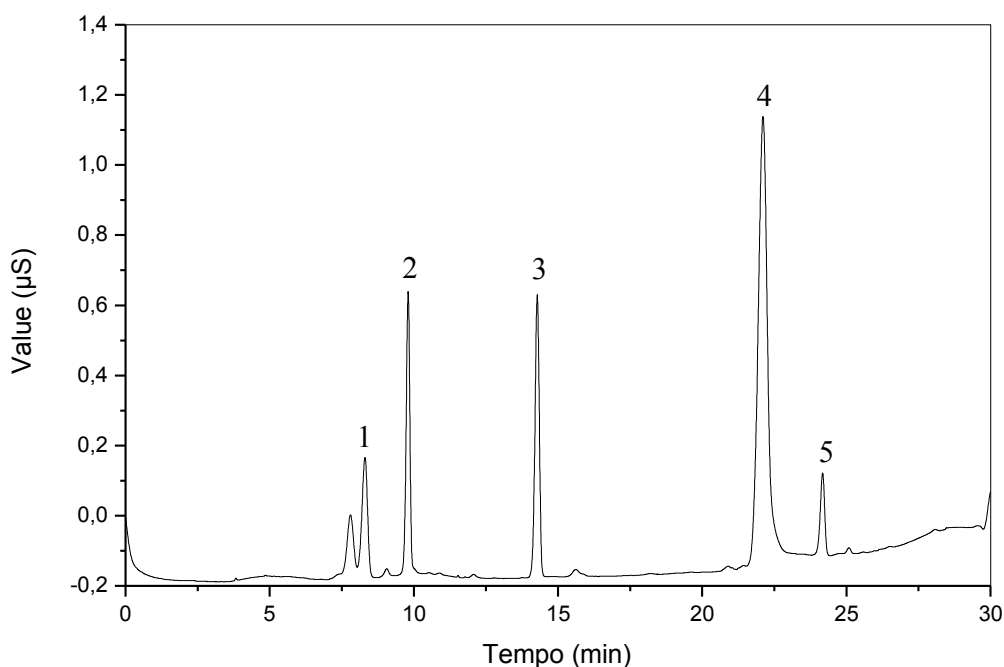


Figura 19 – Coprodutos de degradação da solução aquosa de BTEX por cromatografia iônica para o tratamento via processo UV/H₂O₂.

De acordo com o perfil cromatográfico da Figura 19 foram encontrados como coprodutos de degradação da solução de BTEX os ânions dos ácidos graxos de cadeia curta representados por: (1) acetato, (2) formato, (3) valerato, (4) malato/malonato, (5) oxalato, os quais comumente são identificados na oxidação de monoaromáticos, conforme relatado por Tiburtius *et al.*, (2009) e Franco *et al.*, (2012) que em seus estudos com tratamento avançado de moléculas BTEX verificaram a presença, em meio reacional aquoso, de espécies como oxalato, fumarato, maleato, benzoato, formiato e malonato.

Uma provável rota mecanística para o processo de degradação está apresentada na Figura 20, segundo Devlin e Harris (1984).

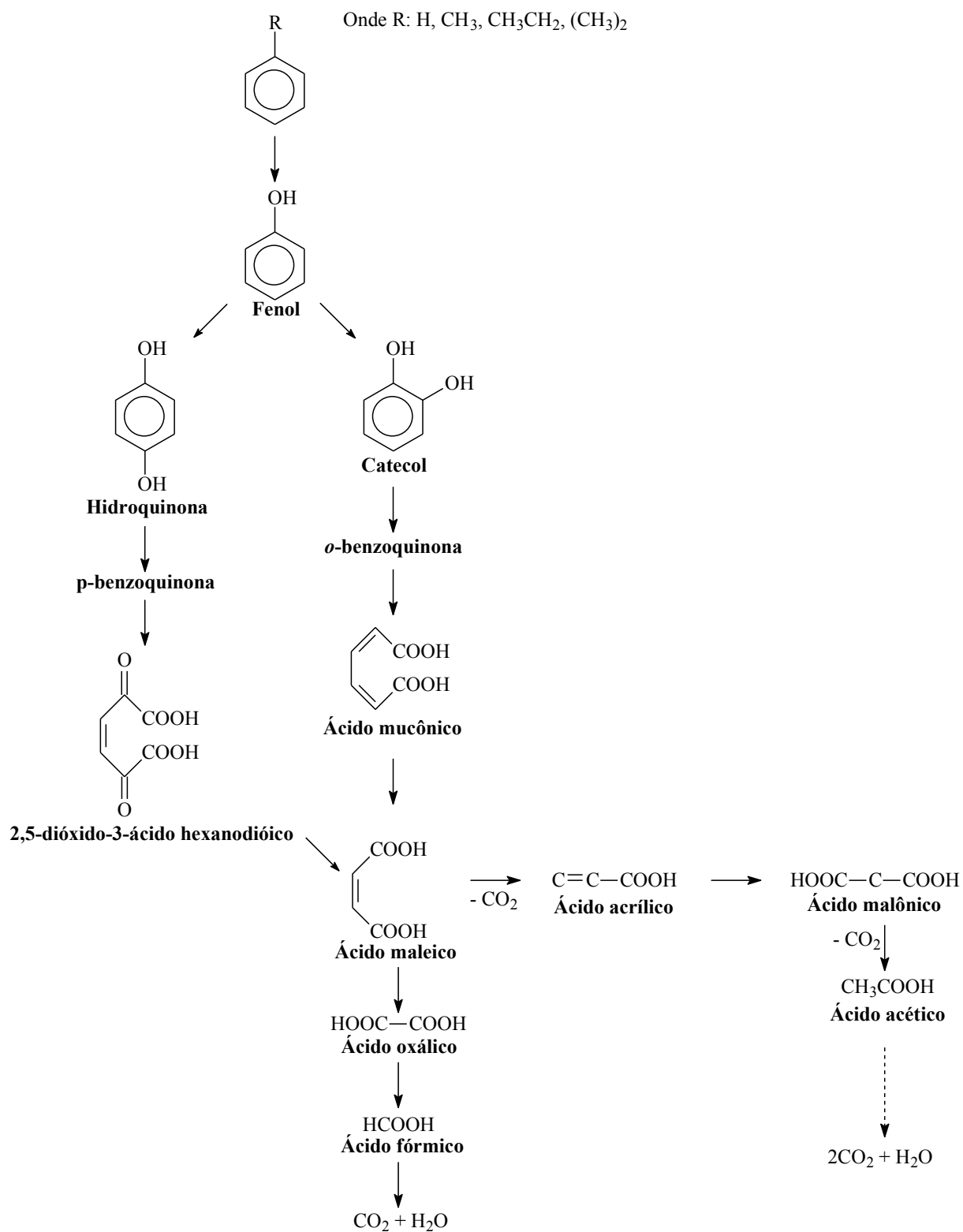


Figura 20 – Mecanismo reacional para a oxidação de aromáticos. Fonte: adaptado de Devlin e Harris (1984).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- As condições ótimas observadas ao longo do estudo para os processos executados tipo UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 foram: intensidade luminosa de 27,8 mW/cm², concentração de H₂O₂ de 1 mM, concentração de TiO₂ de 100 mg/L e concentração de material mesoporoso Ti-MCM-41 de 500 mg/L.
- No processo fotolítico (UV) as maiores eficiências de degradação corresponderam a valores de 64,1% para o benzeno; 81,1% para o tolueno; 87,1% para o etilbenzeno e 82,5% para os xilenos totais. Particularmente, a eficiência global para os isômeros com oito átomos de carbono - C₈ isômeros (etilbenzeno + xilenos) foi de 83,8%. Estes valores confirmam a maior recalcitrância da molécula de benzeno nas condições estudadas.
- Os tratamentos fotoassistidos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 se destacaram como os mais eficientes na degradação dos aromáticos em solução aquosa. As degradações encontradas para estes processos variaram de 74 a 95% para o benzeno, 86 a 96% para o tolueno, 87 a 100% para o etilbenzeno e 89 a 100% para os xilenos totais. Comparativamente, a eficiência global para os isômeros C₈ variou entre 88 e 100%.
- Em geral, entre os processos estudados a ordem de eficiência de degradação encontrada foi do tipo: UV/H₂O₂ > UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 > UV/H₂O₂/TiO₂ para as espécies aromáticas representadas pelos isômeros com oito átomos de carbono (C₈), tolueno (C₇) e benzeno (C₆), respectivamente.
- A modelagem cinética para todos os sistemas oxidativos mostrou uma elevada concordância com as interpretações mecanísticas de 1ª ordem (modelo de primeira ordem e modelo de pseudo primeira ordem). Ambos os modelos produziram elevados ajustes para os processos oxidativos homogêneos (UV e UV/H₂O₂), enquanto que para os sistemas heterogêneos (em presença de TiO₂ e Ti-MCM-41) boas correlações só puderam ser observadas para o modelo de pseudo primeira ordem, o qual se mostra mais adequado à interpretação cinética da complexidade das reações catalíticas em fase sólida.
- Em todos os processos estudados, para a mesma concentração inicial, os valores da constante cinética de pseudo primeira ordem (1/m, min⁻¹) obedeceram à seguinte ordem: C₈ isômeros (etilbenzeno + xilenos) > tolueno >> benzeno. Este comportamento indica o efeito positivo da força ativante do substituinte alquila, o qual doa elétrons para o anel favorecendo a atividade catalítica e um consequente aumento da eficiência oxidativa e cinética reacional das moléculas aromáticas.

- Do ponto de vista da cinética reacional as sequências de reatividade encontradas foram: $\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{Ti-MCM41} > \text{UV/H}_2\text{O}_2 > \text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ para o benzeno, $\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{Ti-MCM41} > \text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2 > \text{UV/H}_2\text{O}_2$ para o tolueno e $\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2 > \text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{Ti-MCM41} > \text{UV/H}_2\text{O}_2$ para os isômeros C_8 .
- A análise dos intermediários reacionais e coprodutos da degradação fotoassistida por espectrofotometria UV-Vis e cromatografias líquidas (HPLC e IC) em solução aquosa evidenciou os mecanismos relatados na literatura de hidroxilação e oxidação do anel aromático com subsequente quebra da cadeia e formação de ácidos de cadeia curta (oxalato, formato, acetato, malato, succinato, etc).
- As remoções de DQO foram elevadas (75 a 82%) e podem ser consideradas promissoras para este tipo de aplicação.
- Os processos oxidativos avançados desenvolvidos neste trabalho, a exceção do sistema fotolítico para o benzeno, se mostraram eficientes na degradação a temperatura ambiente (27 °C) da solução aquosa multicomponente dos compostos BTEX, apresentando-se como uma alternativa bastante viável para o tratamento de compostos tóxicos de difícil degradação (recalcitrantes) e não biodegradáveis.
- Apesar das promissoras eficiências de degradação para os compostos BTEX encontrados neste estudo, diversos aspectos econômicos precisam ser considerados para as respectivas implementações operacionais, principalmente no caso dos processos heterogêneos onde se verificam etapas adicionais de síntese e recuperação dos catalisadores empregados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho sugere-se:

- a) Realizar para fins de comparação estudos de degradação monocomponente das moléculas BTEX segundo os processos UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41;
- b) Avaliar a viabilidade dos tratamentos fotoassistidos aplicados a partir da determinação de parâmetros de custos associados as configurações de cada processo;
- c) Estudar a aplicação de outros processos oxidativos avançados como: Fenton convencional, Fenton heterogêneo e de ozonização (direta ou catalítica) na degradação das moléculas aromáticas BTEX;
- d) Aplicar os processos UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41 na degradação de outras moléculas orgânicas de interesse: hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas, organoclorados, etc.;
- e) Avaliar a aplicação dos processos fotoassistidos em amostras reais, em configurações isoladas ou em combinação com tratamentos biológicos.

REFERÊNCIAS

ACS Material. Peneira molecular MCM-41. Disponível em: <<http://www.acsmaterial.com/upload/MCM-41.jpg>>. Acesso em: 23 de julho de 2012.

Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil: Derivados de Petróleo, Parte III, Fontes não-renováveis, capítulo 7, p. 105-115. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap7.pdf>. Acesso em: 23 de julho de 2012.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Anuário Estatístico 2012, Tabela 1.2 – Produção de petróleo, segundo Regiões Geográficas, Países e Blocos Econômicos – 2002-2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=60983#Se_o_1>. Acesso em: 23 de julho de 2012.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated sílica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, p. 43-54, 2000.

AIVALIOTI, M.; POTHOUKAKI, D.; PAPOULIAS, P.; GIDARAKOS, E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207-208, p. 136-146, 2011.

AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I.; GIDARAKOS, E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 136-143, 2010.

ALAPI, T.; CRAEYNEST, K. V.; LANGENHOEVE, H. V.; DEWULF, J.; DOMBI, A. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in a nitrogen stream. **Chemosphere**, v. 66, p. 139-144, 2007.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

ALONSO, M. D. H.; CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; SORIA, J.; LODDO, V. AUGUGLIARO, V. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 257-267, 2002.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANDRONIC, L.; ISAC, L.; DUTA, A. Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 221, p. 30-37, 2011.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARANDA, E.; MARCO-URREA, E.; CAMINAL, G.; ARIAS, M. E.; GARCÍA-ROMERA, I., GUILLÉN, F. Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 181-186, 2010.

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, p. 213-222, 2008a.

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Al and Ti-containing mesoporous molecular sieves: Synthesis, characterization and redox activity in the anthracene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, p. 154-163, 2008b.

ARAÚJO, R. S.; MAIA, D. A. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMENEZ-LOPEZ, A. Assessment of surface acidity in mesoporous materials containing aluminum and titanium. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 6205-6209, 2009.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, p.76-86, 2006.

BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1-9, 2012.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. D.; CHU, C. T.-W.; OLSON, D. H.; STEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; FATHI, H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 816-821, 2006.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 98-102, 2007.

BELTRÁN, F. J.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation - part 2: ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2415-2428, 1997.

BOUAFIA-CHERGUI, S.; OTURAN, N.; KHALAF, H.; OTURAN, M. A. A photo-Fenton treatment of a mixture of three cationic dyes. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 181-187, 2012.

BOZEMAN, B. The 2010 BP Gulf of Mexico oil spill: Implications for theory of organizational disaster. **Technology in Society**, v. 33, p. 244-252, 2011.

BRASIL. Portaria nº 2914/ 2011: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde. **Diário Oficial da União** publicado em 14 de dezembro de 2011a.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/ 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, nº 92, em 16 de maio de 2011b, pág. 89.

CAI, C.; WANG, H., HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9802-9808, 2011.

CANIZARES, P.; GARCIA-GOMEZ, J.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 1, p. 87-94, 2004.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CAZOIR, D.; FINE, L.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.-M. Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235- 236, p. 159-168, 2012.

CESARINO, I; MORAES, F. C.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S. Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 672, p. 34-39, 2012.

CHAMAM, M.; FÖLDVÁRY, C. M.; HOSSEINI, A. M.; TUNGLER A.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Mineralization of aqueous phenolate solutions: A combination of irradiation treatment and wet oxidation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 1484-1488, 2012.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 1-18, 2009.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p. 183-189, 2002.

CHEN, J.; PEIJNENBURG, W. J.; QUAN, X.; YANG, F. Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons. **Science of The Total Environment**, v. 246, p. 11-20, 2000.

CHEN, Y.-W.; LIN, H.-Y. Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene. **Journal of Porous Materials**, v. 9, p. 175-184, 2002.

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. A comparative study on physicochemical properties and photocatalytic behavior of macroporous TiO₂-P25 composite films and macroporous TiO₂ films coated on stainless steel substrate. **Applied Catalysis A: General**, v. 317 p. 129-137, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2^a ed., v. 5, 380p, 2007.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 703-708, 1991.

DAIFULLAH, A. H. A.; MOHAMED, M. M. Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 468-474, 2004.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). **Chemosphere**, v. 56, p. 895-900, 2004.

DANTAS, R. F.; ROSSITERB, O.; TEIXEIRA, A. K. R.; SIMÕES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 143-147, 2010.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 938-944, 2010.

DAVIES, L. J.; MCMORN, P.; BETHELL, D.; PAGE, P. C. B.; KING, F.; HANCOCK, F. E.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of crotyl alcohol using Ti-β and Ti-MCM-41 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 165, p. 243-247, 2001.

DEVLLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, p. 387-392, 1984.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**, v. 5, Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DI PAOLA, A.; CUFALO, G.; ADDAMOA, M.; BELLARDITA, M.; CAMPOSTRINI, R.; ISCHIA, M.; CECCATO, R.; PALMISANO, L. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 317, p. 366–376, 2008.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de Água Subterrânea Contaminada com BTEX Utilizando Fotocatálise Heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 93p., 2007.

DO, Y.-J.; KIM, J.-H.; PARK, J.-H.; PARK, S.-S.; HONG, S.-S.; SUH, C.-S.; LEE, G.-D. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41. **Catalysis Today**, v. 101, p. 299-305, 2005.

DUPREZ, D.; DELANOE, F.; BARBIER Jr, J.; ISNARD, P.; BLANCHARD, G. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. **Catalysis Today**, v. 29, p. 317-322, 1996.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system. **Water Research**, v. 41, p. 1121-1133, 2007.

Evonik Industries. Aeroxide TiO₂ P25. Disponível em: <https://www.aerosil.com/www2/uploads_all/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25_1822_18112010134406.pdf>. Acesso em: 23 de julho de 2012.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review. **Water Research**, v. 42, p. 1325-1341, 2008.

FARIAS, M. F.; MORAIS, L. A.; ARAÚJO, A. S.; DOMINGOS, S. Y.; CASTRO, F. L.; FERNANDES, G. J. T. **Síntese e Caracterização do Co-MCM-41 na degradação de aromáticos**. In: Congresso Brasileiro de Catálise. Anais do 16º CBCAT, Campos do Jordão, 2011.

FRANCO, M.; CHAIREZ, I.; POZNYAK, T.; POZNYAK, A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. 555-560, 2012.

FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **TiO₂ Photocatalysis - Fundamentals and applications**, Tokyo: BKC, 1999.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GALACHO, C.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CARROTT, P. J. M. Structural and catalytic properties of Ti-MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 312-321, 2007.

GAROMA, T.; GUROL, M. D.; OSIBODU, O.; THOTAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. **Chemosphere**, v. 73, p. 825-831, 2008.

GLAZE, W. H. Drinking water treatment with ozone. **Environmental Science and Technology**, v. 21, p. 224-230, 1987.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOI, A. **Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation**. Thesis on Chemistry and Chemical Engineering. Faculty of Chemical and Materials Technology, Department of Chemical Engineering, Tallinn University of Technology, 170p, 2005.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Wastewater: A Practical Guide to Understand Ozone and its Application**. 2nd ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

HALMANN, M. M. **Photodegradation of Water Pollutants**, Florida: CRC Press, 320p, 1996.

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 298-307, 2012.

HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 7, p.7-20, 1993.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

HU, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; CHEN, Y.; MAO, K.; ZHANG, X.; XIONG, Y.; ZHU, M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 795-803, 2008.

IGARASHI, N.; HASHIMOTO, K. TATSUMI, T. Catalytical studies on trimethylsilylated Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104 p. 269-280, 2007.

Institut Charles Gerhardt Montpellier. Peneira molecular MCM-41. Disponível em: <http://macs.icgm.fr/IMG/jpg/Annuaire_Anne_Galarneau.jpg>. Acesso em: 23 de julho de 2012.

JO, M.; RENE, E. R.; KIM, S.; PARK, H. An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1276-1284, 2008.

JO, W. K.; KANG, H. J. Photocatalytic performance of cylindrical reactor inserted with UV light-emitting-diodes for purification of low-level toxic volatile organic compounds. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 657-663, 2012.

JUNFENG, D.; XIANG, L.; ZHIFENG, H. Anaerobic BTEX degradation in soil bioaugmented with mixed consortia under nitrate reducing conditions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 585-592, 2008.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, p. 2786-2790, 2000.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 494-500, 1991.

KOROLOGOS, C. A.; PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase. **Atmospheric Environment**, v. 45, 7089-7095, 2011.

KULKARNI, A. P.; MUGGLI, D. S. The effect of water on the acidity of TiO₂ and sulfated titania. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 274-282, 2006.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 82-84, 2008.

LARSON, R. A.; WEBER, E. J. **Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry**. 1st ed., Boca Raton-FL: CRC Press, Inc., Lewis Publishers, 1994.

LAOUFI, N. A.; TASSALIT, D.; BENTAHAR, F. The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. **Global Nest Journal**, v. 10, n. 3, p. 404-418, 2008.

LATIFOGLU, A.; GUROL, M. D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes. **Water Research**, v. 37, p. 1879-1889, 2003.

LEE, H.; PARK, S. H.; KIM, S. J.; KIM, B. H.; YOON, H. S.; KIM, J. S.; JUNG, S. C. The effect of combined processes for advanced oxidation of organic dye using CVD TiO₂ film photo-catalysts. **Progress in Organic Coatings**, v. 74 p. 758- 763, 2012.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEMAIRE, J.; CROZE, V.; MAIER, J.; SIMONNOT, MO. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation?. **Chemosphere**, v. 84, p. 1181-1187, 2011.

LI, B.; WANG, J.; FU, J.; Wang, J.; ZOU, C. Selective liquid phase oxidation of benzoin to benzyl over transition metals doped MCM-41 with air. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2000-2002, 2008.

LIN, K.; PESCARMONA, P. P.; VANDEPITTE, H.; LIANG, D.; TENDELOO, G. V.; JACOBS, P. A. Synthesis and catalytic activity of Ti-MCM-41 nanoparticles with highly active titanium sites. **Journal of Catalysis**, v. 254, p. 64-70, 2008.

LIU, Q. Y.; LIU, Y. X.; LU, X. J. Combined Photo-Fenton and Biological Oxidation for the Treatment of Aniline Wastewater. **Procedia Environmental Sciences**, v. 12, p. 341-348, 2012.

LIU, Y.; LIU, H.; LI, Y. Comparative study of the electrocatalytic oxidation and mechanism of nitrophenols at Bi-doped lead dioxide anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 297-302, 2008.

MASCOLO, G.; CIANNARELLA, R.; BALEST, L.; LOPEZ, A. Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1138-1145, 2008.

MATHUR, A. K.; MAJUMDER, C. B.; CHATTERJEE, S. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 64-74, 2007.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina - Centro de Tecnologia, Florianópolis, 151p., 2007.

MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L.; ROEHL, M. E.; ALVAREZ, P. J. J. Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 30, p. 2579-2586, 1996.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. A. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 6446-51, 2007.

MORAIS, L. A.; FARIAS, M. F.; DANTAS, T. C. M.; SANTOS, A. P. B.; ARAÚJO, A. S.; DI SOUZA, L.; SOARES, J. M.; CASTRO, F. L. **Síntese e Caracterização do TiO₂/MCM-41 e sua atividade catalítica na degradação de BTEX**. In: Congresso Brasileiro de Catálise. Anais do 16º CBCAT, Campos do Jordão, 2011.

MORLETT-CHÁVEZ, J. A.; ASCACIO-MARTÍNEZ, J. Á.; RIVAS-ESTILLA, A. M.; VELÁZQUEZ-VADILLO, J. F.; HASKINS, W. E.; BARRERA-SALDAÑA, H. A.; ACUÑA-ASKAR, K. Kinetics of BTEX biodegradation by a microbial consortium acclimatized to unleaded gasoline and bacterial strains isolated from it. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p. 581-587, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NAM, K.; RODRIGUEZ, W.; KUKOR, J. J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 45, p. 11-20, 2001.

NICKELSEN, M. G.; COOPER, W. J.; LIN, K.; KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D. High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers. **Water Research**, v. 28, n. 5, p. 1227-1237, 1994.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; HAJIAN, M. K. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 341-348, 2012.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**: 3^a ed., v. 1, Rio de Janeiro: LTC, 1985.

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; ITAYA, A. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, p. 2023-2028, 1985.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. 1st ed., Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. 1st ed., London: IWA Publishing, 2004.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

RICE, R. C. Applications of ozone for industrial wastewater treatment – A review. **Ozone: Science & Engineering**, v.18, p. 477-515, 1997.

RINALDI, A. **Degradação de BTEX em solo contaminado, através de processos oxidativos avançados utilizando peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau, 100p., 2006.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

SANGCHAY, W.; SIKONG, L.; KOOPTARNOND, K. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO_2 -AgCl nanoparticles. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 590-596, 2012.

SANTOS, M. S.; URBIDE, A. C.; MONTES, G. A. D. A.; FREITAS, L. S.; CAVALCANTI, E. B.; FIGEIREDO, R. T. **Degradação fotocatalítica de BTEX: Influência do suporte sobre os sítios ativos do TiO_2** . In: Congresso Brasileiro de Catálise. Anais do 16º CBCAT, Campos do Jordão, 2011.

SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de Processos Avançados de Oxidação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 207p., 2003.

SHARMA, V. K.; TRIANTIS, T. M.; ANTONIOU, M. G.; HE, X.; PELAEZ, M.; HAN, C.; SONG, W.; O'SHEA, K. E.; DE LA CRUZ, A. A.; KALOUDIS, T.; HISKIA, A.; DIONYSIOU, D. D. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 91, p. 3-17, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 3ª ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

STRINI, A.; CASSESE, S.; 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**, v. 61, p. 90-97, 2005.

SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 160p., 2010.

SOUZA, E. E. S. **Degradação Fotocatalítica de Derivados de Petróleo em Águas Subterrâneas: Estudo da Influência do Etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 105p., 2009.

SUNDSTROM, D. W.; WEIR, B. A.; KLEI, H. G. Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Environmental Progress**, v. 8, n. 1, p. 6-10, 1989.

SUN, H.; FENG, X.; WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Combination of adsorption, photochemical and photocatalytic degradation of phenol solution over supported zinc oxide: Effects of support and sulphate oxidant. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 270-277, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: processos oxidativos avançados - conceitos teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, v. 3, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 126, p. 86-90, 2005.

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

TSOUKLERIS, D. S.; MAGGOS, T.; VASSILAKOS, C.; FALARAS, P. Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. **Catalysis Today**, v. 129, p. 96-101, 2007.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Interaction Profile for: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX)**. Atlanta, 2004.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Benzene**, Atlanta, 2007a.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Ethylbenzene**, Atlanta, 2007b.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Toluene**, Atlanta, 2000.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Xylene**. Atlanta, 2007c.

U.S. Environmental Protection Agency. **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**, Washington, 1998.

U.S. Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulations**, 2009. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>> Acesso em: 23 de julho de 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, 3ª ed, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 1, 452p., 2005.

WEIR, B. A.; SUNDSTROM, D. W.; KLEI, H. E. Destruction of benzene by ultraviolet light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, v. 4, n. 2, 1987.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, v. 46, p. 2815-2827, 2012.

World Health Organization, **Guidelines for drinking-water quality**, 4th ed., Geneva-Switzerland: WHO Library, 2011.

WU, D.; YANG, Z.; WANG, W.; TIAN, G.; XU, S.; SIMS, A. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater. **Chemosphere**, v. 88, p. 1108-1113, 2012.

YANG, H.; DENG, Y.; DU, C. Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO₂ nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 339, p. 111-117, 2009.

YU, Y.; WANG, J.; PARR, J. F. Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials. **Procedia Engineering**, v. 27, p. 448-456, 2012.

ZHOLOBENKO, V. L.; HOLMES, S. M.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v.11, p.83-86, 1997.

ZHOU, X. T.; JI, H. B.; HUANG, X. J. Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO₂ Degussa P25. **Molecules**, v. 17, p. 1149-1158, 2012.

ZOU, L.; LUO, Y.; HOOPER, M.; HU, E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. **Chemical Engineering and Processing**, v. 45, p. 959-964, 2006.

ANEXO A – ESPECTROS FTIR DOS CATALISADORES UTILIZADOS NO TRABALHO

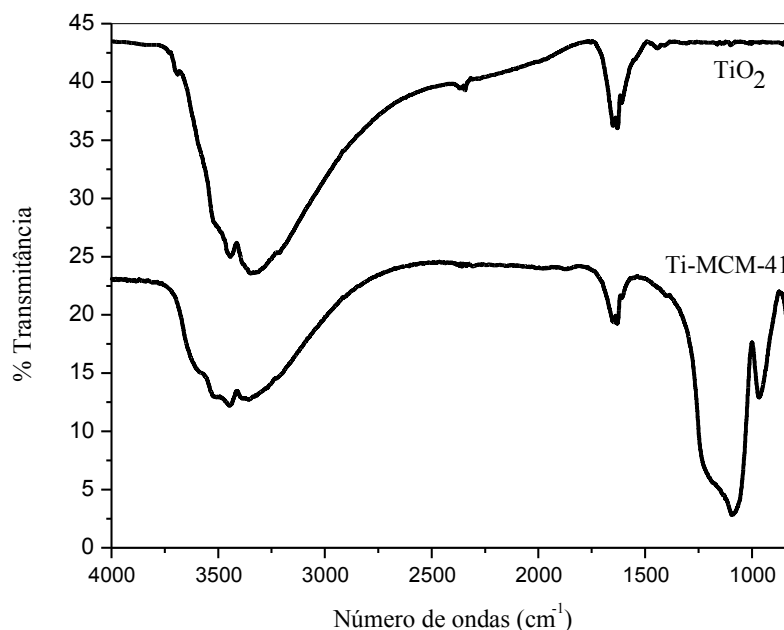


Figura A1 – Espectros no infravermelho (FTIR) para os catalisadores heterogêneos empregados na degradação da solução aquosa de BTEX.

A Figura A1 mostra as vibrações características das ligação de grupos funcionais do TiO_2 . A banda larga observada entre $3150\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento do grupo hidroxil funcional, enquanto que a banda observada a 1640 cm^{-1} é atribuída às deformações H-OH para o TiO_2 , conforme relatado por Zhou *et al.*, (2012). Da mesma forma que Zholobenko *et al.* (1997) e Araújo *et al.* (2008a), observou-se no espectro FTIR do Ti-MCM-41, vibrações dos estiramentos simétricos e assimétricos associados às ligações Ti-O-Si que ocorrem na faixa espectral de $1200\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$. A banda larga entre $4000\text{ e }3000\text{ cm}^{-1}$ é comumente atribuída às tensões simétricas e assimétricas das ligações da água na superfície externa (3400 cm^{-1}) e vibrações de OH nos grupos silanóis (-SiOH).

**ANEXO B – DISPERSÕES AQUOSAS PARA OS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS
CONTENDO CATALISADORES DE TITÂNIO (Ti)**



TiO₂ – 100 mg/L



TiO₂ – 250 mg/L



TiO₂ – 500 mg/L

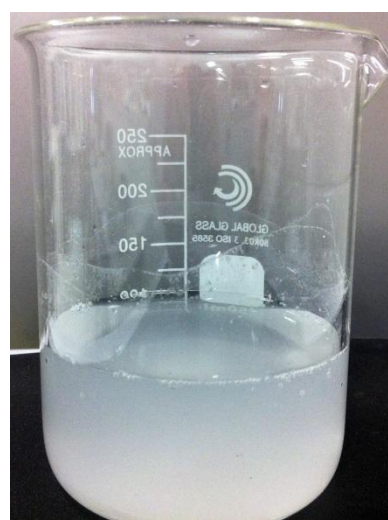
(a)



Ti-MCM-41 – 250 mg/L



Ti-MCM-41 – 500 mg/L



Ti-MCM-41 – 1000 mg/L

(b)

Figura B1 – Aspecto visual das dispersões aquosas para os sistemas fotocatalíticos contendo catalisadores de titânio (Ti).