



UFBA



ESCOLA POLITÉCNICA

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

FLÁVIA C. SOUTO M. RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ANTRACENO
EMPREGANDO Ag-TIO₂ SUPORTADO EM FIBRAS DE
COCO E SISAL**

SALVADOR
2014



FLÁVIA C. SOUTO M. RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ANTRACENO
EMPREGANDO Ag-TIO₂ SUPORTADO EM FIBRAS DE
COCO E SISAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires

Co-orientador: Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento

SALVADOR
2014



S237 Rodrigues, Flávia C. Souto. M. Rodrigues
**Degradação fotocatalítica do antraceno empregando
AgTiO₂ suportado em fibras de coco e de sisal / Flávia
Cavalcante Souto**
157 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2014.

1. Fotocatálise. 2. Fibras. 3. Compostos orgânicos. I. Pires,
Carlos Augusto de Moraes. II. Universidade Federal da Bahia.
III. Título.

CDD: 544.52

Dedico com muito amor
Ao meu esposo Gabriel Rodrigues
Aos meus pais, Maria Leite e Adalberto
Souto (in memória)
Aos meus irmãos: Telma, Fábio, Tel, Tania,
Lurdinha, Djina e Finha.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, pela saúde, fé e força que concedeu-me durante todo esse tempo para que eu não desistisse.

À meus pais Maria Leite Souto (in memória) e Adalberto Souto (in memória) por todos os ensinamentos de humildade, generosidade, fé, perseverança e sobre tudo amor concedidos durante a minha vida, sem esse apoio não teria chegado onde estou.

À meu esposo Gabriel Rodrigues pela paciência e apoio concedido durante todo o trabalho.

Aos meus irmãos, Telma, Fábio, Quitéria, Lurdes, Tânia, Djina e Josefa, por fazerem parte da minha vida. Acompanhando-me nos momentos alegres e apoiando-me nos difíceis.

Aos meus cunhados que fazem parte da minha família e apoiam-me, sempre que eu preciso: Sérgio, Antônio, Clédja, Domingos e Juca.

Ao professor Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires pela confiança, paciência, apoio, compreensão e sua contribuição acadêmica diária que me proporcionou um entendimento na área de Fotocatálise Heterogênea e Cinética das Reações Químicas.

À Tia Antônia, Prima Cida e Madrinha Mazé que foram pessoas fundamentais na minha carreira profissional.

À todos os meus sobrinhos: Karina, Charles, Charlane, Janyo, Júnior, Thamires, David, Yarmin e Mirela a quem me responsabilizo de passar um bom exemplo de vida, para que os mesmos possam acreditar que quando sonhamos e lutamos, tudo é possível.

À meus primos de sangue e de coração: Evelyne, Yasmin, Mônica, Mabel, Jaqueline, Janaína, Karol, Thiago, Guga e Vanice nos quais me inspiro e passo inspiração, quando possível.

A família do meu esposo que me acolheu aqui em Salvador, em especial: Letícia, Nazareno, Milena, David, Rodolfo, Adelaide, Serginho, Suely, Rafael, Ademar, Conceição, Luiz, Betinho, Julie, Marta e Cacau.

À meus amigos de infância e do colégio onde estudei a primeira etapa da minha vida, a quem dedico todo o carinho e gratidão recebida até hoje: Edvânia, Marluce, Derivânia, Andreia, Mariza, Luciene, Rosiene, Roberto, Célia, Izabel, Claudinete, Almeriza, Marcia Valéria, Renata, Viviane, Flávia Bello, Maria e Jane Cleide.

À meus amigos de todas as horas, aqueles que me acolheram como parte da sua família por onde passei: Kátia, Salete, Maria Jení, Clédja Ferro, Camila, Carol, Marcos Ferro, Júnior Ferro, Fátima, Pablo, Socorro Castro, Vitória Celestino, Madalena, Severina, Rita, Ray, Tânia, Marina Aurea, Helena, Samara, Carla Shirlane, Jaana, Ingrid e Karen.

À família acropolitana que me apoiou com os ensinamentos filosóficos para que eu pudesse ultrapassar as barreiras e não parar de lutar, em especial: Hermínia, João Paulo, Maurício, Catarina, Célia, Carol e Jacy.

À D. Sonia pelo amor, carinho e orações que ajudam-me fortalecendo cada vez mais o meu espírito.

À empresa CHEMTECH - A SIEMENS COMPANY, que me apoiou na decisão de fazer o mestrado e ajudou-me a conciliar meus horários, quando foi possível, em especial: Giancarlo, Iuri, Laurinei, Eduardo e Amaury.

À coordenação do curso de Engenharia Química – UFCG por tudo que aprendi durante a graduação, principalmente aos meus professores e orientadores que são meus exemplos a serem seguidos: Flávio, Líbia, Severino e Wilma.

À coordenação do curso de pós-graduação – PPEQ pela oportunidade de desenvolver um trabalho diferente que nos agrega um maior conhecimento em uma determinada área de nosso interesse, em especial Luiz Mário, Silvana e Soraia.

Aos companheiros do Laboratório de Engenharia das Reações Químicas – LERQ: Taís, Taiane, Myler e Felipe em especial a Fernando e aos alunos de Iniciação Científica, Vivian, Gabriel, Rodrigo e Melina pela ajuda e apoio incondicional nos momentos difíceis dessa longa jornada.

Aos amigos do GCP-IQ: A Célia e Vilberto pela disponibilidade dos equipamentos e apoio para a realização das análises de MEV e DRX.

Aos meus colegas de curso, Sara, Daniel, João Paulo, Olívia, Lilian e Lindaura pela parceria durante as disciplinas e o apoio nos seminários e dissertação.

A banca responsável pela qualificação, Pontes e Sandra pelas recomendações que agregaram valor ao nosso trabalho.

A Co-Orientadora Sandra Sarmiento pelo apoio e disponibilidade durante a defesa. A secretária do PPEQ, pelo apoio e paciência concedidos aos mestrandos durante todo o tempo de mestrado.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RODRIGUES, Flavia C. Souto M. **Degradação Fotocatalítica do Antraceno Empregando ag-tio2 Suportado em Fibras de Coco e Sisal.** 157 f. il. 2014. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

RESUMO

Os produtos e resíduos gerados pela indústria de petróleo, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por conta da sua toxicidade. Dentre os compostos presentes no petróleo encontram-se os hidrocarbonetos e seus derivados. No entanto, os compostos que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os compostos aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos (HPA). Nesta perspectiva, torna-se importante a busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição destes poluentes e com menor custo possível. Dentre as tecnologias limpas, destacam-se os processos de oxidação avançada (POA), como a fotocatalise heterogênea. Este processo fotoquímico pode ser aplicado na remoção de policíclicos aromáticos através da neutralização do contaminante, minimizando o teor de resíduos perigosos ao meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo o estudo da degradação do antraceno pela fotocatalise a partir do emprego do Ag-TiO₂ suportado em fibras de coco e sisal. A fim de melhorar a eficiência do catalisador em relação à absorção de energia, o elemento Ag foi incorporado à estrutura do TiO₂ ampliando a faixa de ativação de comprimento de ondas UV para a luz visível. Além disso, o catalisador foi incorporado à superfície das fibras de coco e sisal, atribuindo características de leito fixo ao sistema reacional. A degradação do antraceno foi investigada com a ajuda da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e os resultados mostraram que o sistema catalítico empregado foi eficiente.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea, Fibras Naturais, Antraceno.

RODRIGUES, Flavia C. Souto M. **Photocatalytic Degradation of anthracene using AgTiO₂ supported in coconut and sisal fibers**. 157 f. il. 2014. Thesis (Master) - Polytechnic School, Federal University of Bahia, Salvador.

ABSTRACT

Products and waste generated by the oil industry, mostly present risks to human health due to the toxicity. Among the compounds present in the oil are hydrocarbons and their derivatives. However, compounds that represent major source of contamination to the environment are aromatic compounds, with emphasis polycyclic hydrocarbons (PAHs). In this perspective, it is important to search for clean and highly efficient technologies, with highly destructive pollutants and lowest possible cost. Among the clean technologies, highlight the advanced oxidation processes (AOP) such as photocatalysis. This photochemical process can be applied to the removal of polycyclic aromatics by neutralization of the contaminant, minimizing the amount of hazardous wastes to the environment. This work aims to study the degradation of anthracene by photocatalysis from the use of Ag-TiO₂ supported in coconut and sisal fibers. To improve the efficiency of the catalyst with respect to energy absorption, the Ag element was incorporated into the structure of TiO₂ in order to broaden the range of activation of UV wavelength to visible light. Additionally, the catalyst was embedded in the surface of sisal and coconut fibers fixed by assigning features bed reaction system. The degradation of anthracene was investigated with the aid of high performance liquid chromatography (HPLC) and the results showed that the catalyst system employed was effective.

Palavras-chave: Heterogeneous photocatalysis, Natural Fibres, Anthracene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Espectro da Radiação Eletromagnética	8
Figura 2:	Adaptação da distribuição de radiação UV-VIs	9
Figura 3:	Esquema representativo da partícula de um semicondutor.	12
Figura 4:	Esquema representativo da partícula do antraceno.....	18
Figura 5:	Produto fotocatalise do antraceno em solução.....	21
Figura 6:	Possíveis derivados do antraceno produzidos pela degradação fotocatalítica na presença do AgTiO ₂	22
Figura 7:	Estruturas do dióxido de titânio TiO ₂	26
Figura 8:	(a) coquesal, b) coco, c) amostra de fibra do coco.....	32
Figura 9:	(a) plantação de sisal, b) secagem da fibra de sisal e c) amostra de fibra do sisal	34
Figura 10:	Reator Fotocatalítico Anular,	39
Figura 11:	Desenho esquemático do sistema de degradação fotocatalítica do antraceno.	44
Figura 12:	FOTOS do sistema do processo de degradação fotocatalítica do antraceno.	46
Figura 13:	a) Fibra de coco,	56
Figura 14:	Micrografias das fibras com e sem tratamento com água	58
Figura 15:	EDX da fibra de coco	59
Figura 16:	EDX para fibra de sisal.....	60
Figura 17:	Espectro FTIR para fibra de coco: (a) in natura; (b) tratamento com água quente (c) tratamento com CTBA.....	61
Figura 18:	Espectro FTIR da fibra de sisal: (a) in natura; (b) tratamento com água quente (c) tratamento com CTBA.....	62
Figura 19:	Espectro UV-vis dos catalisadores (TiO ₂ e Ag/TiO ₂).....	64
Figura 20:	Espectro UV-vis dos catalisadores (TiO ₂ e TiO ₂ /Ti ₂ O ₃)	65
Figura 21:	Espectro UV-vis para os catalisadores Ag/TiO ₂ , TiO ₂ /Ti ₂ O ₃ e TiO ₂ .	66
Figura 22:	Micrografias referentes ao (a) TiO ₂ e (b) Ag-TiO ₂	67
Figura 23:	Difratograma de raios X do catalisador TiO ₂ puro	68
Figura 24:	Difratograma de raios X do catalisador TiO ₂ impregnado com a prata (Ag)	68

Figura 25: Espectro FTIR dos catalisadores: TiO ₂ , Ti ₂ O- TiO ₃ e Ag-TiO ₂	70
Figura 26: Espectro FTIR para as fibras de sisal in natura e impregnadas com catalisador.....	71
Figura 27: Espectro FTIR para as fibras de coco in natura e impregnadas com catalisador.....	72
Figura 28: Análises de DRX das fibras de coco	73
Figura 29: Análises de DRX das fibras de sisal.....	74
Figura 30: Análises de MEV das fibras de (a) coco e (b)	75
Figura 31: Cromatograma dos possíveis componentes da fotocatalise do antraceno (condição peracional AgTIO ₂ -FC-4-°C).	77
Figura 32: Diferentes comprimentos de onda para antraceno.....	78
Figura 33: Análise cromatográfica via HPLC para o antraceno.....	79
Figura 34: Perfil dinâmico da conversão do antraceno para o processo de Fotólise direta.	80
Figura 35: Ensaio em branco 2, reação não catalisada à temperatura de 26 °C para a fibra de sisal.	81
Figura 36: Ensaio em branco 2, reação não catalisada à temperatura de 26 °C para a fibra de coco.....	81
Figura 37: Perfil dinâmico da conversão do antraceno para sistemaFotocatalítico (catalisador em suspensão).....	82
Figura 38: Diagrama de Pareto	85
Figura 39: Gráfico de ajuste do modelo.....	86
Figura 40: Superfície de resposta R.....	87
Figura 41: Superfície de resposta R (a) e (b).....	88
Figura 42: Compostos intermediários formados a partir da degradação do antraceno	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores	13
Tabela 2: Apresentação dos principais sistemas de POA's	16
Tabela 3: Solubilidade de alguns HPA (adaptação de Rocha, 2010.).....	18
Tabela 4: Composição típica das fibras estudadas.....	31
Tabela 5: Alguns fotorreatores citados na literatura utilizados para degradação fotocatalítica de efluentes,.....	40
Tabela 6: Dados Geométricos do Sistema Reacional.....	45
Tabela 7: Identificação dos Fatores e Níveis do planejamento experimental.....	48
Tabela 8: Condições dos ensaios	48
Tabela 9: Produto fotocatalise do antraceno em solução (Lopes at al, 1996).....	75
Tabela 10: Comprimento de onda e tempo de retenção dos componentes.....	77
Tabela 11: Fatores e níveis empregados nos ensaios.....	83
Tabela 12: Resultado dos ensaios	83
Tabela 13: Efeitos Estimados para as variáveis estudadas.	84
Tabela 14: Valores de absorção atômica (TI e Ag) para amostras de fibra de coco e sisal	90
Tabela 15: Avaliação dos efeitos dos ensaios para o TI	91
Tabela 16: Avaliação dos efeitos dos ensaios para Ag.....	91
Tabela 17: Comparação da Fibra de Coco e Sisal após a absorção.	92

NOMENCLATURA

- A – Área iluminada do reator
AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica
ANOVA – Análise de Variância Universal
BC – Banda de condução
BET – Brunauer-Emmett-Teller
BV – Banda de valência
c – Velocidade da luz (m s^{-1})
C – Concentração
 C_{cat} – Concentração do catalisador
 C_i – Concentração do poluente na solução
 C_{i0} – Concentração do poluente na solução
CE – Condutividade elétrica
CSTR – Continuous Stirred-Tank Reactor
CTC – Capacidade de troca catiônica
d – Distância interplanar (Å)
DIC – Detector de ionização de chama
DTR – Distribuição do tempo de residência;
DRX – Difração de raios X
 E^0 – Potencial de oxidação
ECN – Fundação de Pesquisa Holandesa de Energia
E-R – Eley-Rideal
ETR – Equação de Transferência Radiativa
eV – Elétron Volt
FID – Flame ionization detector
FC – Fibra de Coco
FS – Fibra de Sisal
FC/Ag-TiO₂ – Prata e dióxido de titânio suportado em fibra de coco
FS/Ag-TiO₂ – Prata e dióxido de titânio suportado em fibra de sisal
FTIR – Espectroscopia de Absorção no infravermelho com transformada de Fourier
GE – General Electric
G.L. – Graus de Liberdade

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
hv – Energia do fóton
 h^+ – Vacância ou lacuna
 I_{λ} – Energia radiante incidente
 I_0 – Intensidade da luz incidente
 I_z – Intensidade da luz incidente no comprimento z
IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada
K – Constante de equilíbrio de adsorção
 k_r – Constante da taxa de reação
 k_1 – Constante de proporcionalidade
 K_s – Coeficiente de adsorção do solvente
LERQ – Laboratório de Engenharia das Reações Químicas
 L_R – Comprimento do reator
LVRPA – Taxa local volumétrica de absorção de fótons
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
M.Q. – Média Quadrática
N – Número de reatores ideais
n – Número de moles
OH – Radical Hidroxila
p – Pressão parcial
POA's – Processos Oxidativos Avançados
 r_0 – Taxa de reação
R – Taxa da reação actinométrica
 R^2 – Coeficiente de correlação
S.Q. – Soma Quadrática
t – Tempo
T – Temperatura
 T_k – Tanque de reciclo
 TiO_2 – Dióxido de titânio Evonik/Degussa
TG – Análise Termogravimétrica
V – Volume

Subscritos

ads – Adsorvido
Act – Actinômetro
AM – Fase Amorfa
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
c – Cristalinidade
cat – Catalisador
e – elétrons foto gerados
Fe²⁺ – Ferro (II)
h – lacunas foto geradas
R – Espaço Reacional
s – Poluente degradado
sol – solução
sup. – Superfície
T – Total

Letras Gregas

α – Coeficiente neperiano molar de absorção da radiação
 β – Coeficiente de absorção da luz experimental para o sistema fotocatalisado a diferentes intensidades
 ε – Coeficiente de absorção de luz do catalisador em suspensão
 ϕ_{λ}^{Act} – Rendimento quântico total do actinômetro
 ρ – Fluxo de fótons
 σ^2 – Variância
 θ – Tempo adimensional
 2θ – Ângulo de difração de raios X – (ângulos de Bragg)
 \bar{t} – Tempo médio de residência
 τ – Tempo espacial
 λ – Comprimento de onda
 ν – Freqüência de radiação (s⁻¹)
 Ω – Direção do ângulo sólido

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 INTRODUÇÃO	7
2.2 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	8
2.2.1 Fontes de Radiações Artificiais - Lâmpadas UV	9
2.2.1.1 Baixa Pressão (10 ⁻³ – 10 ¹ Torr)	10
2.2.1.2 Média Pressão (≈ 10 ³ Torr) e Alta pressão (≈ 10 ⁸ Torr).....	10
2.3 FOTOCATÁLISE	10
2.3.1 Fotocatálise Homogênea	11
2.3.1.1 Fotólise direta com ultravioleta (UV)	11
2.3.1.2 Geração de radical hidroxila.....	11
2.3.2 Fotocatálise Heterogênea	12
2.4 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO (POA).....	15
2.5 POLUENTES ORGÂNICOS.....	17
2.5.1 Antraceno.....	17
2.6 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO VIA RADIAÇÃO UV	22
2.6.1 Efeito da massa de catalisador na degradação fotocatalítica	22
2.6.2 Efeito do Campo de Radiação	23
2.6.3 Efeito do pH	23
2.6.4 Efeito da presença de agentes oxidantes	24
2.6.5 Efeito da temperatura	24
2.6.6 Efeito da adsorção	25
2.7 CATALISADORES.....	25
2.7.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	26
2.7.2 Prata e Dióxido de Titânio (Ag-TiO ₂)	27
2.7.3 Trióxido de titânio e Dióxido de Titânio (Ti ₂ O ₃ -TiO ₂)	28
2.7.4 A Escolha dos Suportes.....	29
2.8 FIBRAS NATURAIS.....	30
2.8.1 Fibra de Coco - (FC)	31
2.8.2 Fibra de Sisal - (FS).....	34
2.9 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NAS FIBRAS NATURAIS	35
2.9.1 Tratamento com H ₂ O.....	35
2.9.2 Tratamento com CTBA	36
2.9.3 Acrilação e Enxertia de Acrilonitrila.....	36
2.9.4 Acetilação	37

2.10 FOTOREATORES	37
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 MATERIAIS	42
3.1.1 Reagentes.....	42
3.1.2 Sistema reacional	44
3.1.3 Características do Sistema de Degradação Fotocatalítica do antraceno..	44
3.2 METODOLOGIA	46
3.2.1 Processo de degradação fotocatalítica	46
3.2.2 Planejamento Experimental	47
3.2.3 Tratamentos das Fibras	48
3.2.3.1 Tratamento de Fibras de coco e sisal com H ₂ O (T1).....	48
3.2.4 Tratamento de Fibras com CTBA (T2).....	49
3.2.5 Preparação do Catalisador – (Ag- TiO ₂)	49
3.2.6 Impregnação por via úmida - Catalisador/Fibra	50
3.2.7 Caracterizações dos materiais.....	50
3.2.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	50
3.2.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.2.7.3 Difração de Raios X – (DRX).....	51
3.2.7.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	52
3.2.7.5 Radiação Ultra Violeta – (UV)	52
3.2.7.6 Cromatografia Líquida (HPLC).....	53
3.2.8 Outros ensaios.....	54
3.2.8.1 Branco 1	54
3.2.8.2 Branco 2.....	54
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES.....	56
4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.1.3 Espectroscopia de Raio X (EDX)	59
4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	63
4.2.1 Espectro ultravioleta-visível	63
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
4.2.3 Difração de Raio X (DRX)	67
4.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	69
4.3 CARACTERIZAÇÕES DO SISTEMA CATALÍTICO APÓS A IMPREGNAÇÃO DO CATALISADOR (AG-TIO ₂) NAS FIBRAS DE COCO E SISAL.....	71
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	71
4.3.2 Difração de Raio X (DRX)	73
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74

4.4	IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES A SEREM DEGRADADOS	75
4.4.1	Identificação dos tempos de retenção dos componentes degradados	76
4.4.2	Curvas de Calibração dos possíveis componentes degradados.....	78
4.4.3	Determinação do comprimento de onda ideal para o antraceno.....	78
4.5	AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTRACENO VIA RADIAÇÃO UV	79
4.5.1	Branco 1 (Fotólise direta do antraceno)	79
4.5.2	Branco 2 (Antraceno+Fibra+Luz)	80
4.5.3	Avaliação da degradação do Antraceno utilizando os catalisadores TiO ₂ e Ag-TiO ₂	82
4.5.4	Influência das variáveis operacionais na degradação do antraceno.....	83
4.5.4.1	Superfícies de respostas	86
4.6	AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS.....	88
4.7	LIXIVIAÇÃO DO CATALISADOR	90
4.7.1	Avaliação Absorção Atômica	90
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..		93
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	94
5.1	CONCLUSÕES.....	94
5.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	97
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		98
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICES		108
APÊNDICE A – Artigos Publicados em Congressos Internacionais		110
APÊNDICE B – Certificados de Apresentação dos Trabalhos.....		134
APÊNDICE C – A Curvas de Calibração Antraceno e Derivados		136
APÊNDICE D – Resultados dos Ensaios. Análise das Variáveis.....		142

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

*“Devemos aprender durante toda a vida,
sem imaginar que a sabedoria vem com a
velhice”*

Platão

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Esses problemas refletem-se na poluição do ar, do solo e das águas superficiais e subterrâneas, tanto por escoamento, infiltração como por precipitação de poluentes atmosféricos.

A indústria de petróleo, por proporcionar riscos de contaminação ambiental devido à possíveis derramamentos acidentais, preocupa-se com soluções voltadas às atividades de proteção ambiental ROCHA et al, (2010).

Os produtos e resíduos gerados pela indústria de petróleo, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por conta da sua toxicidade. Dentre os compostos presentes no petróleo, encontram-se os hidrocarbonetos e seus derivados. No entanto, os compostos que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os compostos aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos (HPA) ROCHA et al, (2004). Vários trabalhos têm relatado efeitos adversos produzidos pelos HPA, principalmente os efeitos relacionados ao desenvolvimento do câncer. Segundo a International Agency for Research on Câncer (IARC), seis HPA são provavelmente carcinogênicos para o homem: benzo-antraceno, benzo-fluoranteno, benzo-pireno e dibenzo-antraceno FARIA et al., (2004).

Dentre os poluentes supracitados, alguns apresentam várias ligações duplas e anéis benzênicos não-condensáveis, sendo a maioria não-volátil, representados por mais de 100 diferentes compostos, dentre estes o antraceno, que é formado por três anéis aromáticos. PRINCE & DRAKE(1999).

O antraceno ($C_{14}H_{10}$) é um hidrocarboneto aromático tricíclico cristalino, sólido, de cor branca brilhante, com uma fraca fluorescência azul, quando puro. Obtém-se das frações com elevado ponto de ebulição do alcatrão da hulha e também é obtido sinteticamente, por condensação do etileno e do benzeno. FARIA et al.,(2004). Em razão das suas características Físico-químicas (massa molecular, densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição, solubilidade, etc), o antraceno e outros HAP são relativamente resistentes à biodegradação e podem se acumular em concentrações elevadas no ambiente (solo e água). Neste caso, há necessidade da intervenção humana para acelerar a decomposição desses compostos em

ambientes contaminados devido a fatores sociais e legais. A exigência é cada vez mais rigorosa, havendo imposições legais sobre a qualidade de descarte de resíduos no meio ambiente.

Nesta perspectiva, torna-se importante a busca por tecnologias limpas que sejam eficientes, com alto poder de destruição de poluentes, e que tenham o menor custo possível. Dentre as tecnologias limpas destacam-se os métodos físico-químicos e biológicos.

Os métodos físico-químicos (precipitação química, quebra ácida, oxidação, redução entre outros) requerem um longo tempo de processo e poluem secundariamente a outra fase sólida ou fluída utilizada no processo de separação. Já o método biológico apresenta baixa eficiência porque os PAH são biorefratários, ou seja, são pouco degradados pelos microrganismos. Estas características dos métodos físico-químicos e biológicos possuem baixa eficiência tem direcionado as pesquisas para o desenvolvimento de processos alternativos ou suplementares como, por exemplo, a realização de pré-tratamento para tornar o efluente mais biodegradável. Porém, existem poucos métodos disponíveis para degradação de poluentes que não geram novos resíduos. Dentre estes, encontram-se os processos de oxidação avançada (POA), em que são gerados radicais livres, podendo ser ou não, fotoquímicos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os processos avançados de oxidação (POA) promovem a oxidação dos poluentes orgânicos através do ataque de radicais livres, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Dentre os POA, destaca-se a fotocatalise heterogênea. Este processo envolve reações redox induzidas pela ação da irradiação de luz ultravioleta na superfície de semicondutores minerais (foto-catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 e solventes não tóxicos.

O uso de catalisadores suportados em fibras naturais tem sido estudado para que se possa evitar a etapa de separação fotocatalisador/fase líquida e baratear o processo ao utilizar rejeitos industriais. Neste trabalho, utilizou-se as fibras naturais de coco e sisal como suporte do ponto de vista da hidrodinâmica do reator, utilizou-se TiO_2 dopada com prata para deslocar a banda de absorção do TiO_2 para o visível, o que diminuirá os custos do processo. A presença do metal Ag na estrutura do catalisador aumenta a atividade e absorção da luz no visível, tornando a reação de degradação mais rápida. A escolha do reator de leito fixo foi para evitar a lixiviação do catalisador para o meio durante a reação. Dentre todas as informações

supracitadas o que nos motivou a estudar a degradação do antraceno via fotocatalise foi à possibilidade de reduzir um poluente tricíclico não biodegradável oriundo dos vazamentos de petróleo durante a perfuração, em hidrocarbonetos de moléculas mais leves e biodegradáveis.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a decomposição do antraceno por fotocatalise, em leito fixo com catalisador AgTiO_2 e Ti_2O_3 suportado nas fibras de coco e de sisal.

1.2 Objetivos Específicos

- Tratar as fibras de coco e sisal por dois métodos: lavagem com água quente (T_1) e tratamento com o uso do surfactante CTBA. (T_2);
- Caracterizar os materiais (fibra de coco e sisal) antes e após o tratamento, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, espectroscopia de reflectância difusa e microscopia eletrônica de varredura;
- Preparar o fotocatalisador de dióxido de titânio revestido com prata;
- Caracterizar os materiais (Ag-TiO_2 , Ti_2O_3 , e TiO_2) antes e após o revestimento com a prata, utilizando as técnicas como espectroscopia Uv-visível, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura.
- Impregnar o catalisador revestido nas fibras de coco e sisal tratadas;
- Caracterizar os materiais antes e após a impregnação do catalisador na fibra, utilizando as técnicas como espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura.
- Fazer o planejamento de experimentos para testar o material e analisar as suas interferências estatísticas durante o processo de degradação fotocatalítica do antraceno.

- Testar a eficiência dos materiais caracterizados buscando correlacionar morfologia e propriedade estrutural com atividade catalítica na fotodegradação do antraceno, sendo os experimentos monitorados por HPLC.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“O cansaço físico, mesmo que suportado forçosamente, não prejudica o corpo, enquanto o conhecimento imposto à força não pode permanecer na alma por muito tempo”.

Platão

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

O avanço tecnológico ocorrido desde a revolução industrial veio acompanhado de uma crescente agressividade ao meio ambiente imposta por agentes poluentes, o que implica em um necessário e rigoroso controle das diversas formas de poluição, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Esses problemas se refletem na qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas. A indústria de petróleo, por proporcionar riscos de contaminação ambiental devido a possíveis derramamentos acidentais, preocupa-se com soluções voltadas às atividades de proteção ambiental.

Os produtos e resíduos gerados pela indústria de petróleo, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por conta de sua toxicidade. Dentre os compostos presentes no petróleo, encontram-se os hidrocarbonetos e seus derivados. No entanto, os compostos que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os compostos aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos como o antraceno (HPA).

A literatura menciona vários trabalhos que envolvem diversos catalisadores semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 ou ZnS , CdS , Contudo, o TiO_2 é o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes, pois suas propriedades favorecem sua utilização, devido à possibilidade de ativação por luz solar, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, pouca toxicidade e insolubilidade em água (AUGUGLIARO et al., 2006; BASHA et al., 2010; BESSA et al., 2001; LEE, 1999; MARCONE et al., 2012).

2.2 Radiação Ultravioleta

O posicionamento da luz ultravioleta (UV) dentro do espectro eletromagnético na faixa de comprimento de onda entre 100 e 400 nm é mostrado na Figura 1.

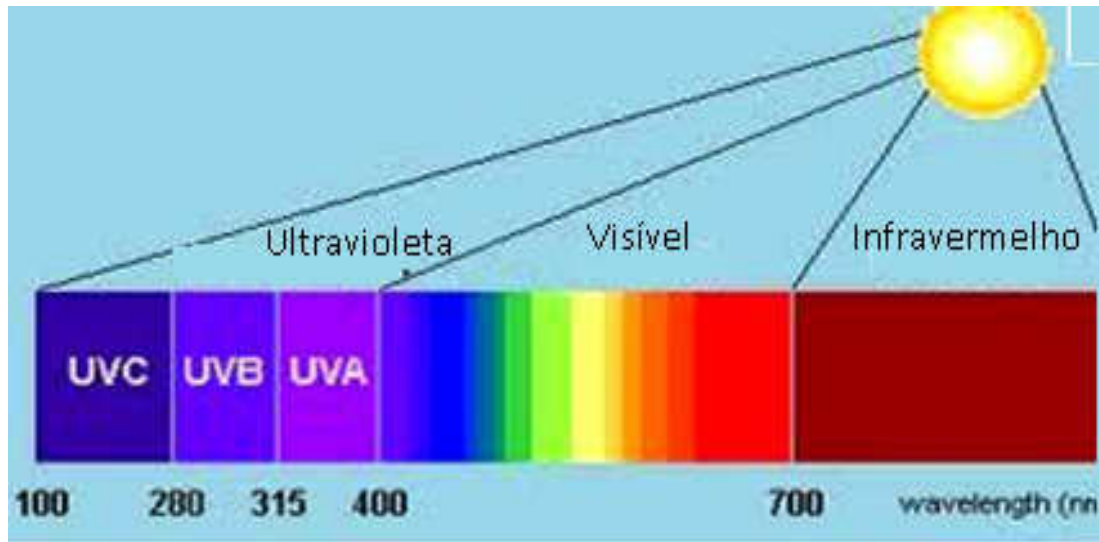


Figura 1: Espectro da Radiação Eletromagnética

Fonte: AMPOS, (2008)

Segundo GONÇALVES (2003), o espectro da luz UV pode ser subdividido em quatro faixas, com seus comprimentos de onda (λ) e a frequência (ν) características:

UV vácuo: λ entre 100 e 200 nm e ν entre 3×10^{15} e $1,5 \times 10^{15}$ Hz. É nesta faixa que o ozônio (O_3) é produzido, em 185 nm;

UV-C: λ entre 200 e 280 nm e ν entre $1,5 \times 10^{15}$ e $1,1 \times 10^{15}$ Hz. Conhecida como radiação ultravioleta germicida, mais eficiente com fungos, algas e vírus, sendo que o comprimento de onda de maior efeito é o de 254 nm.

- UV-B: λ entre 280 e 315 nm e ν entre $1,1 \times 10^{15}$ e $9,5 \times 10^{14}$ Hz. É a mais perigosa para os seres vivos, podendo gerar danos aos tecidos. É a forma de radiação UV identificada como causadora de câncer de pele.
- UV-A: λ entre 315 e 400 nm e ν entre $9,5 \times 10^{14}$ e $7,5 \times 10^{14}$ Hz. É a faixa menos perigosa para os seres humanos devido à menor energia. A luz negra encontra-se nessa faixa e é bastante utilizada em fototerapia e fotocatalise do TiO_2 .

2.2.1 FONTES DE RADIAÇÕES ARTIFICIAIS - LÂMPADAS UV

A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm. Do ponto de vista das fontes artificiais de radiação, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em laboratórios e indústrias, quando não é exigida muita estabilidade (no que as lâmpadas de deutério são mais favoráveis) ou amplo leque de emissão, cobrindo também o visível e infravermelho próximo (propiciado pelas lâmpadas de xenônio). (CAVICCHIOLI et al., 2008). Um modelo da distribuição das fontes de radiação é apresentado na Figura 2.

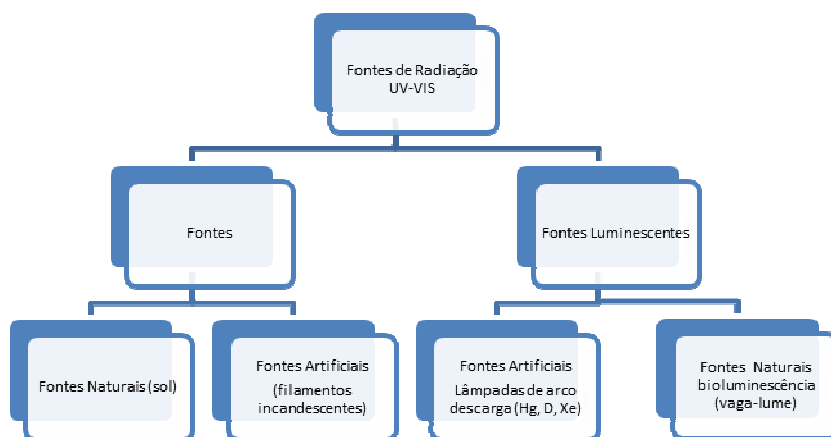


Figura 2: Adaptação da distribuição de radiação UV-VIs

Fonte: CAVICCHIOLI et al., 2008

A lâmpada de vapor de mercúrio é a mais utilizada, não somente pelos fatos citados no parágrafo anterior, mas devido ao custo relativamente baixo, fácil operação e boa eficiência energética (alta conversão de potência elétrica em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV) (SILVA, 2007).

Segundo Cavicchioli e Gutz (2003), as lâmpadas que emitem radiação UV são construídas a baixa, média e alta pressão, conferindo assim características que influenciarão no uso de cada uma delas.

2.2.1.1 Baixa Pressão (10⁻³ – 10¹ Torr)

São essencialmente monocromáticas e seu espectro é mais condensado em $\lambda = 253 \text{ nm}$ (80%) com o restante em 189 nm. Sua eficiência de conversão da potência em radiação UV é melhor do que as lâmpadas de média e alta pressão, apesar de necessitar de um maior comprimento para proporcionar um aumento do fluxo radiante. Possui um tempo médio de vida útil de aproximadamente 8 mil horas. Sua temperatura típica de operação é de aproximadamente 40 °C.

2.2.1.2 Média Pressão ($\approx 10^3$ Torr) e Alta pressão ($\approx 10^8$ Torr)

As lâmpadas de média e alta pressão apresentam varias bandas estendidas na região do UV, sendo que, as lâmpadas de média pressão apresentam seus picos mais intensos em 436 nm, e as de alta pressão em 536 nm. Além disto, possuem emissões não desprezíveis na região do visível, cerca de 15%, e na região do infravermelho, cerca de 25%. Essas lâmpadas possuem um tempo de vida útil menor em relação às das lâmpadas de baixa pressão e apresentam um elevado fluxo radiante, característica que permite uma estrutura mais compacta (10 – 40 cm) e podem atingir temperaturas elevadas, na faixa de 600 a 800 °C. As suas principais vantagens são seu custo relativamente baixo, simplicidade de instalação e operação, e ausência de resíduos tóxicos (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

2.3 Fotocatálise

O termo fotocatalise surgiu na literatura científica em 1930. Desde então, representa a área da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise (SANTOS, 2010).

Existem várias definições para o termo fotocatalise (SAUER, 2002). É possível defini-las como catálise de reações da fotoquímica, fotoativação de catalisadores, ativação fotoquímica de processos catalíticos, entre outras. Segundo a IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada), o termo fotocatalise pode ser definido como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um

catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir as transformações químicas por absorção da luz.

Nos últimos anos, muitas tecnologias têm sido desenvolvidas para o tratamento de resíduos provenientes dos processos industriais. Entre elas estão os Processos Oxidativos Avançados (POA) que é considerado como uma tecnologia “limpa”. O fundamento da fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (LITTER, 1999).

Os semicondutores são sólidos nos quais a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é pequena, essa diferença é denominada intervalo entre bandas “band gap”. Entretanto, alguns elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nesta condição o material pode conduzir eletricidade. A condutividade observada se situa entre a dos isolantes e a de um metal, e depende do número de elétrons na banda de condução (LEE, 1999).

2.3.1 FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

Nos sistemas homogêneos, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.3.1.1 Fotólise direta com ultravioleta (UV)

A luz é a única fonte capaz de destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxilas, tem geralmente uma eficiência mais baixa. Assim, segundo ALMEIDA et al. (2004), a maioria dos estudos foi realizado para quantificar a contribuição da fotólise em processos de oxidação nos quais ela atua de maneira conjunta com espécies oxidantes, por exemplo, com H_2O_2 , O_3 , Fe^{2+} e H_2O_2/Fe^{2+} .

2.3.1.2 Geração de radical hidroxila

Este radical possui alto poder oxidante, porém seu período de meia-vida é curta. A geração desses radicais pode ocorrer por meio de oxidantes fortes, como

H_2O_2 ou O_3 , combinados ou não com a irradiação. Além disso, o radical hidroxila também pode ser gerado pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3) por luz solar ou artificial (NOGUEIRA E JARDIM, 1998), formando um catalisador fotocatalítico. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de mais baixa energia, chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta, chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS e HUANG, 1989). Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia.

Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 3.

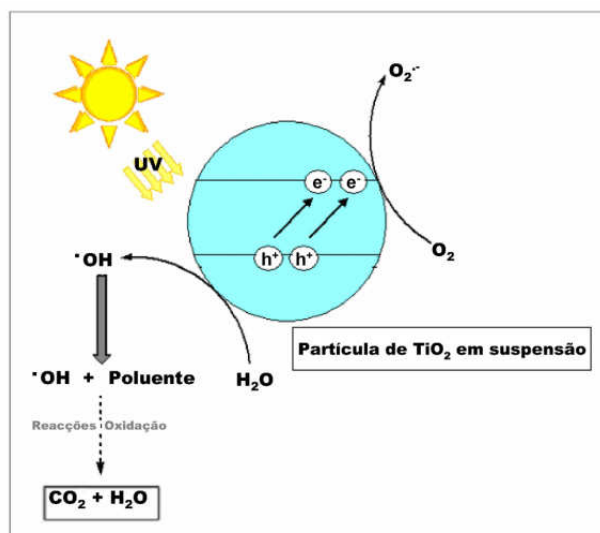


Figura 3: Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

Fonte: NOGUEIRA E JARDIM, 1998

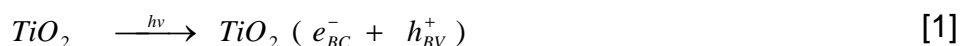
Na Tabela 1, pode-se observar o potencial de redução da BV e da BC, assim como a posição das bandas e os comprimentos de ondas para ativação de alguns semicondutores empregados na fotocatalise.

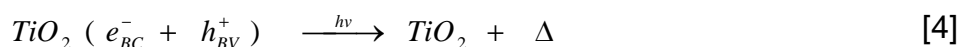
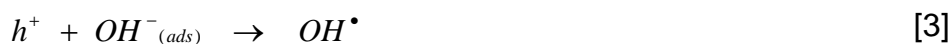
Tabela 1 : Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores

Semicondutor	Potencial de Redução BV (V)	Potencial de Redução BC (V)	Band Gap e ⁻ (eV)	λ (nm)
TiO ₂	+ 3,1	-0,1	3,2	387
ZnO	+ 3,0	-0,2	3,2	387
WO ₃	+ 1,4	-2,3	3,7	335
CdS	+ 3,0	+ 0,2	2,8	443

O potencial de redução da BV e da BC foi medido em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (MORAIS, 2005).

A absorção de fótons com energia superior à energia de “band-gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com a geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V (medidos em relação a um eletrodo de calomelano saturado), cujo valor depende do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila (•OH) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 1 e 2); estes radicais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. Segundo Nogueira e Jardim (1998), a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 4),





Segundo Matthews (1984), o par presente na Equação 1 pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semicondutor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H_2O_2 e OH^- , como se observa nas Equações 5 e 6:

A Equação 5 ocorre entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



A Equação 6 ocorre entre a lacuna da banda de valência e os grupos $\bullet OH$ na superfície da partícula do TiO_2 :



Segundo Okamoto et al. (1985) apud Wei e Wan (1991), o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$). Este radical evita o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeia uma série de reações que levam à formação e quebra do peróxido de hidrogênio, evidenciado nas Equações de 7 a 13:

Formação do íon radical Superóxido:

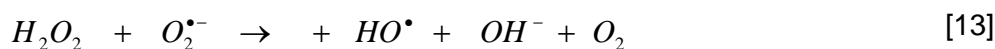


Formação de Peróxido de Hidrogênio:





Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



A fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação como método de descontaminação, tanto em fase aquosa como gasosa, considerando vários fatores que vão desde sua eficiência até o custo envolvido no processo. No entanto, dois aspectos principais necessitam de pesquisas que visem sua aplicação na descontaminação de efluentes aquosos e gasosos, sendo dos:

a) novos catalisadores que apresentem maior fotoatividade e absorvam maior quantidade da luz solar; b) reatores fotocatalíticos mais adequados para o processo. Sendo que, o principal problema para a implantação industrial dos processos fotocatalíticos para tratamento de efluentes é a necessidade de otimização de reatores em escala industrial (DAVIS e HUANG, 1999).

2.4 Processos Avançados de Oxidação (POA)

Os processos avançados de oxidação constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras e que geralmente envolvem baixas temperaturas e pressões (PERA TITUS; GARCIA-MOLINA, 2004), contudo se a oxidação não for completa ele gera novos resíduos sim, em que são gerados radicais livres de ($\bullet OH$), podendo ser ou não, fotoquímicos. (TEIXEIRA, JARDIM, 2004).

Diversos sistemas reacionais são empregados nos POA, mas em todos eles se produzem radicais livres hidroxilas ($\bullet OH$). Estas espécies ativas reagem rápida e indiscriminadamente com as moléculas orgânicas, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O

resultado é a formação de radicais hidroxilas que reagem com oxigênio dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, como o dióxido de carbono e a água (TIBURTIUS et al, 2004).

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é tradicionalmente considerado como espécie ativa responsável pela decomposição de poluentes, graças ao seu potencial de redução padrão de 2,8 V em meio ácido. Esse radical é capaz de oxidar quase todos os compostos orgânicos a dióxido de carbono, exceto os mais recalcitrantes como os ácidos oxálicos, maléico, acético e a acetona. Estes compostos, produtos da oxidação de moléculas maiores, participam dos ciclos energéticos da maioria dos organismos vivos. Vários processos de produção de radical hidroxila têm sido estudados e dentre os principais estão a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com o ar, com peróxido de hidrogênio e ozônio, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (Nogueira e Jardim, 1998).

Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), e irradiação ultravioleta (UV) (Mansilla et al., 1997). Os principais sistemas de POA são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Apresentação dos principais sistemas de POA's

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3
	O_3/UV	H_2O_2
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Foto-Fenton)	
Heterogêneo	Semicondutor / UV	
	Semicondutor / H_2O_2 / UV	

Segundo Pereira e Freire (2005), os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Eliminam o poluente e não somente o transfere de fase;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;

- Podem ser usados com outros tratamentos (pós e pré-tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com velocidade de reação elevada;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e formam subprodutos menos tóxicos;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.5 Poluentes Orgânicos

Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos já foram testados em processos de degradação por fotocatalítica. Matthews (1998) apud CHEN e RAY (1999) estudaram a degradação de vinte e dois compostos orgânicos e Pruden e Ollis (1983) apud CHEN e RAY (1999) investigaram a fotodegradação de poluentes halogenados.

2.5.1 ANTRACENO

O Antraceno é um hidrocarboneto aromático policíclico. Trata-se de um sólido incolor que sublima facilmente à temperatura ambiente. Contudo, mostra uma coloração azul fluorescente quando é submetido à radiação ultravioleta. Foi descoberto em 1882 por Antoine Laurent e Jean Dumas a partir do alcatrão de Hulha. Laurent conseguiu em 1832 a primeira síntese da antraquinona e do ácido fitálico por intermédio da oxidação do antraceno. É obtido a partir do óleo antracênico existente no alcatrão e pode ser sintetizado a partir de benzoquinona, 2,3 – butadieno e por redução da antraquinona com zinco. Rotas alternativas passam pelo anidrido do ácido fitálico e benzeno em reação de Friedel-Crafts ou desidratação de 2-metil-benzofenona. É considerado um HPA com molécula linear de três anéis benzênicos, quando fotomodificado pela radiação ultravioleta resultado na formação de uma mistura complexa de mais de 20 produtos incluindo a antraquinona, hidroquinona, benzoquinona, ácidos carboxílicos e fenóis (MALLAKIN et al., 2000). O esquema do antraceno do antraceno é apresentado na Figura 4.

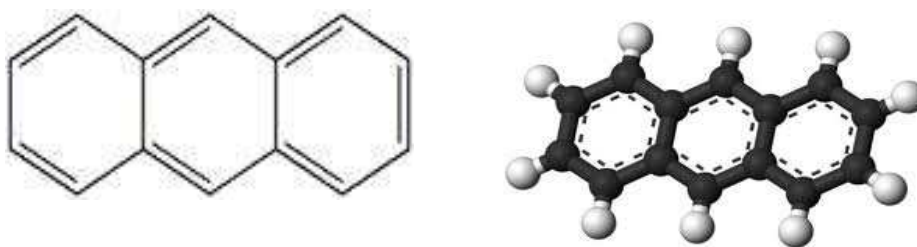


Figura 4: Esquema representativo da partícula do antraceno.

Fonte: MALLAKIN et al, 2000

A fórmula molecular do antraceno é $C_{14}H_{10}$ e sua massa molecular é de 178 $g.mol^{-1}$. É sólido $1,25 g.cm^{-3}$ a $19,85^{\circ}C$. Sua densidade é de $0,969 g/cm^3$ a $220^{\circ}C$. Seu ponto de fusão é $218^{\circ}C$ e de ebulição é $340^{\circ}C$. Ele é solúvel no metanol 0,90.

- Estabilidade: Estável sob condições ordinárias de uso e armazenamento. Escurece em exposição à luz.
- Produtos de sua decomposição: Gás carbônico e monóxido de carbono podem se formar quando a decomposição foi aquecida.
- Polimerização do produto: não ocorrerá.
- Incompatibilidade: Flúor, ácido crômico, oxidando os agentes.

Segundo Rocha, 2010 os HPA com baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanal/água superiores a 1000, demonstrando grande afinidade lipofílica que aumenta com o aumento do número de anéis aromáticos na molécula, por outro lado a volatilidade diminui com o aumento do peso molecular (Tabela 3).

Tabela 3 – Solubilidade de alguns HPA (adaptação de Rocha, 2010.)

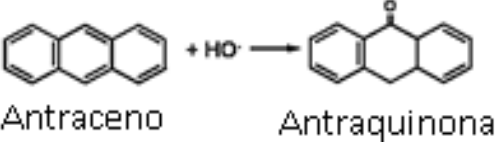
PAH	Peso molecular (g/mol)	Pressão de vapor (Pa 25 °C)	Solubilidade em água (mg/L)
Naftaleno	128	36,800	31,000
Acnaftaleno	152	4,140	16,100
Fluoreno	166	0,710	1,900
Fenatreno	178	0,113	1,100
<i>Antraceno</i>	178	0,078	0,045
Pireno	202	0,012	0,132

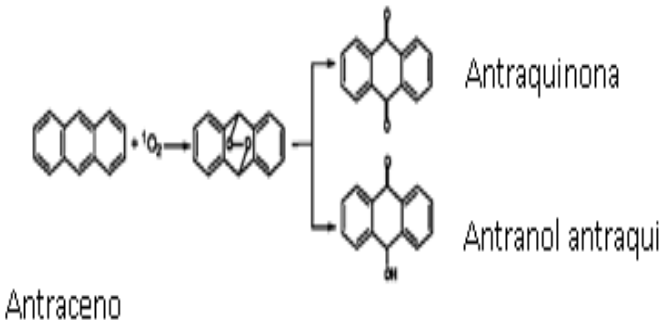
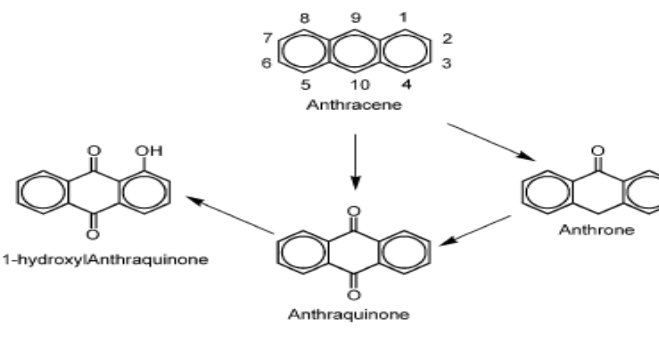
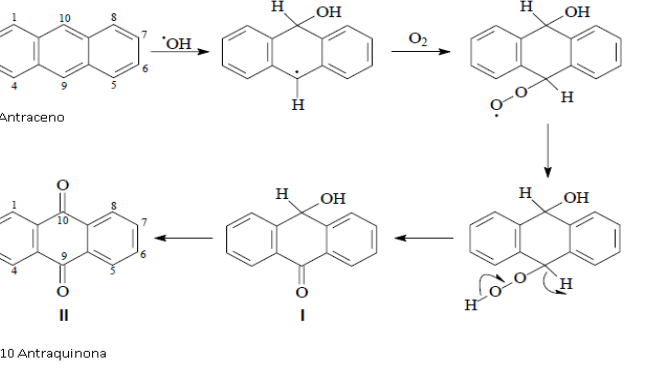
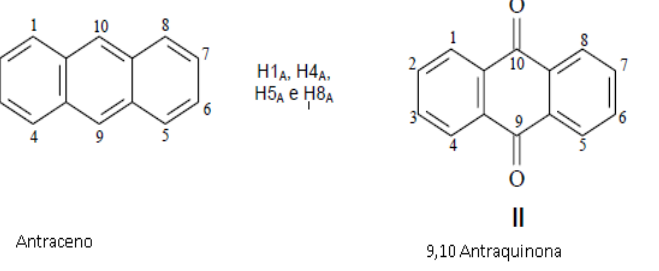
A degradação do antraceno passa pela formação de diversos compostos intermediários, que surgem e são consumidos durante a reação. Todavia, alguns destes intermediários são chamados de produtos refratários por serem de difícil degradação. O ácido acético é o principal refratário por estar presente em grande parte dos processos de oxidação e torna-se, em muitos casos, o responsável pela etapa limitante da reação (LUNA, 2000). Os principais caminhos reacionais da reação de degradação do antraceno estão apresentados no esquema da Figura 5.

Carlos e. Diaz. ; et al 2008 estudaram a oxidação do antraceno com oxigênio singlete gerado quimicamente pelo composto molibdato de sódio/ peróxido de hidrogênio ($\text{Na}_2 \text{MoO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ com absorção fotocatalítica em 375nm no espectroscopia UV–visível). Os produtos dessa oxidação foram identificados como: antraquinona, endoperóxido, 9,10 antraceno e 9 – hidroxiantraceno (Figura 5).

O estudo da fotodegradação em meio aquoso do antraceno utilizando BiVO_4 como catalisador levou a formação de 9, 10 antraquinona.(POUL, B.; SHARON, M.J., 2000). Assim como o processo em fase sólida utilizando TiO_2 , a conversão em antraquinona não foi total (KOHTANI et al., 2005).

A fotooxidação do antraceno e benzo antraceno com o catalisador $\text{NaBiO}_3 - \text{NH}_2\text{O}$ produz antranol, antraquinona e 1- hidroxidado de antraquinona na presença da luz conforme apresentado no estudo desenvolvido por JIAHUI. ; et al, 2007. (Figura 5). Na reação de oxidação catalítica em presença de oxigênio transforma-se em antraquinona (Figura 5).

AUTORES	DESCRIÇÃO
<i>Carlos e. Diaz. ; et al 2008</i>	 <p>Anthraceno + HO• → Anthraquinona</p>

<p>Carlos e. Diaz. ; etal 2008</p>	 <p>Anthraceno</p> <p>Antraquinona</p> <p>Antraquilol</p>
<p><i>Autores</i></p>	<p><i>Descrição</i></p>
<p>Jiahul etal., 2007</p>	 <p>Anthracene</p> <p>1-hydroxyAnthraquinone</p> <p>Anthraquinone</p> <p>Anthrone</p>
<p>Paul & Sharon , 2000.</p>	 <p>Anthraceno</p> <p>9,10 Antraquinona</p> <p>I</p> <p>II</p>
<p>Kohtani et al. , 2005.</p>	 <p>Anthraceno</p> <p>H1_A, H4_A, H5_A e H8_A</p> <p>9,10 Antraquinona</p>

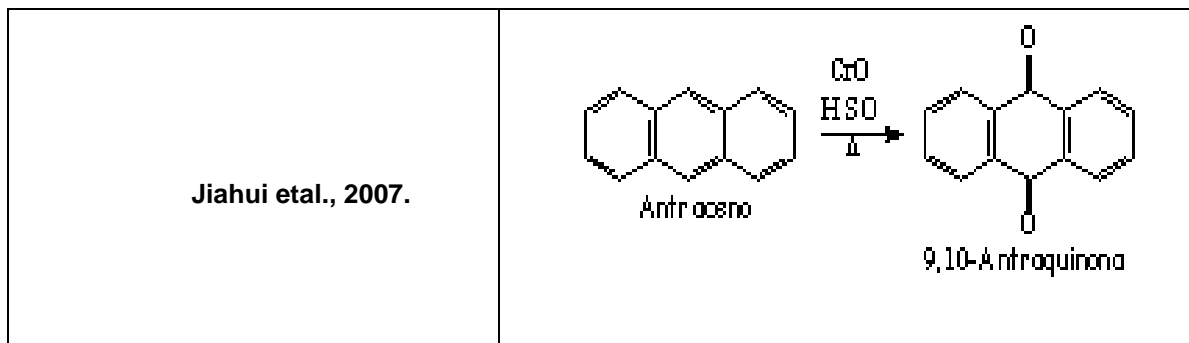


Figura 5: Produto fotocatalise do antraceno em solução.

Adaptação dos mecanismos encontrados nos artigos dos autores referenciados ao lado.

A literatura apresentada na Figura 5 menciona que os subprodutos gerados após a degradação do antraceno por diversos mecanismos, fotólise, fotocatalise na presença ou não de catalisadore apresentam compostos derivados como antraquinona antranol entre outros. De acordo com a composição química do antraceno é possível observar que sua estrutura poderá se degradar em compostos menores, (Figura 6).

Composto	Fórmula estrutural	Fórmula Química	Solubilidade
ANTRAQUINONA		$C_{14}H_8O_2$	Solúvel em etanol e éter dietílico; Solúvel em benzeno aquecido, Insolúvel em água.
BENZOQUINONA		$C_6H_4O_2$	Solúvel em benzeno aquecido, Insolúvel em água.
HIDROQUINONA		$C_6H_4(OH)_2$	Solubilidade em água 59 g.L^{-1} (15 °C)
PIROCATECOL		$C_6H_6O_2$	Solubilidade em água 43 g.L^{-1}

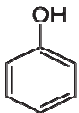
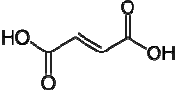
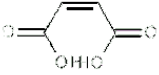
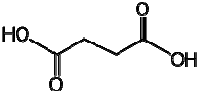

FENOL		C_6H_5OH	Solubilidade em água $84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C
ÁCIDO FULMÁRICO		$C_4H_4O_4$	praticamente insolúvel em água ($4,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)
ÁCIDO MALEICO		$C_4H_4O_4$	Solubilidade em água $788 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (25°C)
ÁCIDO SUCCÍNICO		$C_4H_6O_4$	Solúvel em água
ÁCIDO ACÉTICO		$C_2H_4O_2$	Solúvel em água

Figura 6: Possíveis derivados do antraceno produzidos pela degradação fotocatalítica na presença do $AgTiO_2$

2.6 Fatores que afetam o processo de degradação via radiação UV

O processo de degradação via radiação UV com catalisador é afetado por diversos fatores. Os mais importantes são aqueles relacionados aos eventos que ocorrem na superfície do catalisador, ou seja, onde ocorrem as reações de decomposição e onde são gerados os radicais $\bullet OH$. Sendo importante a avaliação da cinética, hidrodinâmica e do mecanismo da reação.

2.6.1 EFEITO DA MASSA DE CATALISADOR NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Herrmann et al, (1993) realizaram a degradação do antraceno em um sistema fotocatalítico e relataram que a velocidade inicial da reação, r_0 , aumenta proporcionalmente com o aumento da massa de catalisador $Ag-TiO_2$ até um determinado limite, que corresponde à completa absorção dos fótons .

LAKSHMI, etal (1995) mostraram que a velocidade de reação aumenta com um aumento da quantidade de catalisador devido ao aumento da área superficial do

Ag-TiO₂, na área exposta à iluminação. Contudo se o aumento da concentração de catalisador for muito elevado, a reação pode ser prejudicada em função da passagem de radiação e, com isso, diminui a velocidade de reação.

2.6.2 EFEITO DO CAMPO DE RADIAÇÃO

A taxa de degradação de um sistema que contém um fotocatalisador é proporcional a taxa de radiação que chega à sua superfície. Porém, este mecanismo de transferência de radiação depende de alguns aspectos:

- As características do reator. A geometria (forma anular, espessura das paredes, altura em relação à lâmpada, efeito de borda, etc.) e o material de construção do reator são parâmetros chave na formação do campo de radiação. Estas características definem como deve ocorrer a interação dos fótons com o catalisador;
- A turbidez da mistura reacional também pode reduzir a chegada dos fótons na superfície do catalisador;
- O tipo de leito fixo utilizado, já que poderá haver redução da penetração da radiação com a sua mudança;
- O tempo de exposição do catalisador à radiação, o qual está intimamente ligado ao tempo de residência quando este está em suspensão na mistura reacional. Quando o catalisador estiver imobilizado no reator, o tempo de residência da mistura reacional no reator será importante.
- A lâmpada utilizada é importante devido ao número efetivo de fótons irradiados com o comprimento de onda de interesse.

2.6.3 EFEITO DO PH

O pH é um dos mais importantes parâmetros para o processo fotocatalítico, uma vez que a fotoxidação é acompanhada pela liberação de prótons, e a protonação reversível da superfície poderia mudar a eficiência do sistema (POULIOS e TSACHPINIS, 1999).

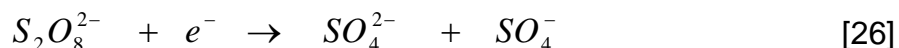
O efeito do pH sob uma reação fotocatalítica pode ser explicado principalmente pela carga da superfície do Ag-TiO₂ (ponto de carga zero da titânia e

a constante de dissociação ácida do corante em questão (Poulios e Aetopoulou, (1999) apud SAUER, (2002)) . Além disso, a separação do par elétron/lacuna e a formação de espécies oxidantes podem também afetar significativamente o valor do pH (Balcioglu e Arslan, 1997 apud SAUER, 2002).

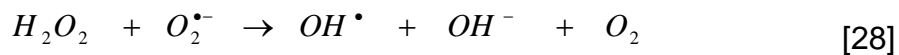
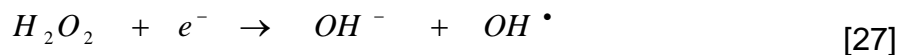
2.6.4 EFEITO DA PRESENÇA DE AGENTES OXIDANTES

A adição de outras espécies oxidantes poderosas em suspensões com o fotocatalisador tais como H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ e $KBrO_3$, é um procedimento conhecido e, em muitos casos, leva a um aumento na taxa de reação de foto-oxidação.

Poulios e Aetopoulou (1999) apud Sauer (2002) estudaram o efeito de espécies oxidantes na fotodegradação de um corante reativo (Orange 16) e observaram que o $K_2S_2O_8$ pode reagir com os elétrons fotogerados na banda de condução, de acordo com a Equação 26. O resultado desta reação é o radical sulfato, um forte oxidante (potencial de redução de 2,6 eV), que pode participar do processo de degradação.



Outro oxidante muito conhecido é o peróxido de hidrogênio, que possui duas funções diferentes no processo de degradação fotocatalítica; é um aceptor de elétrons fotogerados na banda de condução, promovendo a separação das cargas, e também forma radicais $\bullet OH$, conforme representado nas Equações 27 e 28:



2.6.5 EFEITO DA TEMPERATURA

Reações fotocatalíticas não são sensíveis a pequenas variações de temperatura. O comportamento dessas reações previsto por Arrhenius foi observado na fotodegradação do antraceno e ácido salicílico, embora uma dependência linear

da velocidade de reação com a temperatura tenha sido observada na decomposição fotocatalisada do clorofórmio, segundo foi reportado por Fox e Dulay (1993).

Segundo Lin (2000) e Gogate e Pandit (2004), as reações fotocatalíticas não necessitam de aquecimento e podem ocorrer a temperatura ambiente devido à ativação dos fótons. Porém, a temperatura do sistema reacional pode aumentar com a liberação de energia durante a recombinação dos pares elétrons/lacunas. Quando a temperatura aumenta acima de 80 °C e tende a se aproximar do ponto de ebulição da água, a adsorção exotérmica dos reagentes se torna desfavorecida. Na faixa de 20 - 80 °C, a taxa de degradação é pouco dependente da temperatura.

2.6.6 EFEITO DA ADSORÇÃO

A degradação ocorre preferencialmente nos sítios localizados na superfície do catalisador, daí a importância das interações entre o catalisador e as partículas a serem degradadas. Este efeito está relacionado com a adsorção do contaminante na superfície das partículas, devendo ser observado o aspecto hidrofílico/hidrofóbico do catalisador e do contaminante. O leito utilizado, assim como os tratamentos aplicados ao suporte são fatores determinantes da forma em que se dá a adsorção do contaminante ao catalisador (SAMPAIO, 2005).

Considerando que a recombinação dos elétrons foto gerados e vacâncias são rápidas, a transferência de elétrons interfacial é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou aceptor é pré-adsorvido antes da fotólise. FOX e DULAY (1993) sugeriram que a adsorção é um pré-requisito para que ocorra alta eficiência no processo de oxidação.

2.7 Catalisadores

Catalisador é uma substância química que não participa da reação química. Diminui a energia de ativação e aumenta a velocidade da reação. O catalisador acelera a reação, mas não altera a composição química dos reagentes e produtos envolvidos. A quantidade de substância produzida na reação não sofre alterações devido ao uso dos catalisadores. Em reações reversíveis a reação inversa também será acelerada, pois a sua energia de ativação também terá um valor menor. Neste trabalho vamos estudar os catalisadores TiO_2 , $Ag-TiO_2$ e Ti_2O_3 .

2.7.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise heterogênea, dentre os vários semicondutores conhecidos (ZnO, ZnS, WO₃, CdS, Fe₂O₃), isto se deve as suas propriedades favorecerem a sua utilização. Dentre suas propriedades, as principais para fotocatalise são: possibilidade de ativação por luz solar, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, pouca toxicidade e insolubilidade em água (AUGUGLIARO et al., 2006; BASHA et al., 2010; BESSA et al., 2001; LEE, 1999; MARCONE et al., 2012).

Pode-se encontrar o dióxido de titânio cristalino em três diferentes estruturas: anatase, rutilo e broquita (Figura 7). Contudo as formas anatase e rutilo são mais estudadas em fotocatalise. Estas formas possuem configurações octaédricas, que podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio. As estruturas dos dois se diferenciam pelas distorções e disposições do octaedro, sendo que no rutilo cada octaedro está em contato com dez octaedros vizinhos e na anatase com apenas oito; essas diferenças resultam em uma diferente densidade e diferente energia de “band gap”. Apesar das duas formas serem empregadas no processo fotocatalítico, a forma anatase é a mais estudada e utilizada nas inúmeras aplicações deste semicondutor, presumivelmente devido a maior capacidade de adsorção. Estas partículas têm um espaçamento entre as bandas de 3,2 eV, correspondendo a um comprimento de onda UV de 385 nm (FUJISHIMA et al., 2008; HURUM et al., 2003; MALAGUTTI et al., 2009; YU et al., 2009).

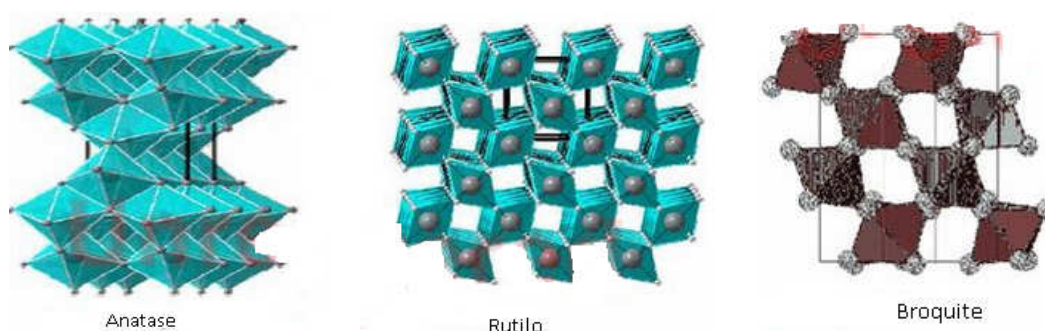


Figura 7: Estruturas do dióxido de titânio TiO₂

Fonte: Matteus et al., 2006

Existe várias formas de utilizar-se o TiO_2 , entre elas, a forma de suspensão em solução ou aderido a uma superfície, como vidros, sílica, membranas de náíon, fibras, metais e filmes, são as mais utilizadas (MATTHEWS; MCEVOY, 1992; TENNAKONE et al., 1997; PATHAK et al., 2005). A vantagem de utilizar o material suportado é que elimina a necessidade de recuperação do mesmo. Porém, os sistemas em suspensão são mais eficientes, pois as partículas tem uma alta área superficial, permitindo um melhor aproveitamento dos fotóns emitidos pela fonte de irradiação, produzindo altas taxas de reação (AUGUGLIARO et al, 2006; GRABNER et al., 1991).

2.7.2 PRATA E DIÓXIDO DE TITÂNIO (AG-TIO₂)

Apesar do TiO_2 ser considerado o semiconductor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o melhor rendimento do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, em particular a deposição de pequenas quantidades de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (CHEN et al., 2010; MATTHEWS, 1991; NOGUEIRA C JARDIM, 1998; ZALESKA, 2008).

Além disso, a separação do par elétron/lacuna e a formação de espécies oxidantes podem também afetada significativamente pelo valor do pH (Balcioglu e Arslan, 1997 apud SAUER, 2002).

Por outro lado, para melhorar a eficiência dos catalisadores (TiO_2) nas reações de fotodegradação, o tempo de vida dos pares elétrons-lacuna, responsáveis pela reação, gerados na superfície do TiO_2 deve ser aumentado, antes de ocorrer à recombinação destes pares. Várias estratégias têm sido aplicadas para melhorar a fotoatividade do semiconductor TiO_2 . Uma alternativa é a deposição de metais nobres sobre sua superfície, tais como, como a prata, o ouro, a platina e o paládio. A deposição do metal sobre o TiO_2 , por um lado, pode impedir a recombinação elétron-lacuna, beneficiando a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos; por outro lado, algumas lacunas positivas fotogeradas são atraídas pela carga negativa das partículas de metal, se as cargas negativas acumuladas não são consumidas ou não transferidas para partículas do metal, tornando-se centros de recombinação.

A literatura menciona vários trabalhos que envolvem diversos catalisadores semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , caulim, SiO_2 e Al_2O_3 (TANAKA E RISANAGA, 1994) ou ZnS , CdS , WO_3 (NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Contudo, o TiO_2 é o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes, por ter alto poder oxidante e alta estabilidade em relação ao meio reacional, por ser mais barato, de fácil recuperação e menos nocivo ao ambiente. Além disso, nas últimas décadas, o TiO_2 tem sido extensivamente estudado sendo utilizado como fotocatalisador de inúmeros processos.

Dentre os metais nobres, a prata é a que apresenta o menor custo relativo, levando a um maior volume de pesquisas com este modificador, que têm se mostrado potencialmente eficaz na degradação de inúmeros poluentes orgânicos (SHCUKIN et al., 2004; HE et al., 2002). A Figura 5 ilustra uma partícula de TiO_2 modificado com prata, onde o papel das nanopartículas de prata no sistema heterogêneo Ag/TiO_2 é aprisionar os elétrons (e^-) emitidos pelo TiO_2 após a excitação destes pelos fótons ($h\nu$). Assim, a recombinação do par elétron-lacuna é retardada, o que melhora a atividade fotocatalítica do material (FELTRIN, 2010).

LIU e seus colaboradores (2008) sintetizaram filmes finos de Ag/TiO_2 e comprovaram sua ação biocida através do contato desses com bactérias *Escherichia coli*, e, o resultado obtido através deste experimento foi justamente a inativação dos microrganismos, tendo como principal causa, o rompimento da membrana celular.

A aplicação do TiO_2 na fotocatalise apresenta algumas desvantagens como: capacidade fotocatalítica limitada, 387nm, o que o torna pouco eficiente quando irradiado pela luz solar, e apenas a sua forma cristalina é ativa nestas reações.

2.7.3 TRIÓXIDO DE TITÂNIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO (Ti_2O_3 - TiO_2)

Um novo tipo de fotocatalisador binário TiO_2 - Ti_2O_3 foi preparado por . LIU, H.; et al 2005. com sucesso por um método simples sol-gel. Este estudo irá permitir maior eficácia na utilização da luz do sol como uma fonte de energia na reação fotocatalítica de óxido de titânio.

O catalisador preparado exibiu notável atividade fotocatalítica na decomposição de muitos poluentes orgânicos. Os principais foram os corantes

sulforrodamina B (SRB), eosina, eritrosina B, e rodamina B (RB), todos sob a influência da radiação visível. O espectro de ESR mostrou claramente que radicais OH^\cdot foram formados. Estes atuaram no processo como uma espécie ativa na decomposição dos corantes orgânicos sobre suspensões do fotocatalisador.

2.7.4 A ESCOLHA DOS SUPORTES

A seleção de um suporte está diretamente ligada às características desejáveis, dentre elas as que mais se destacam são:

- ser inerte;
- apresentar propriedades mecânicas desejáveis;
- possuir estabilidade sob condições de reação;
- ter área específica adequada;
- ser um material poroso, e apresentar tamanho médio dos poros e propriedades texturais (distribuição do tamanho dos poros adequados ao tipo de aplicação);
- apresentar baixo custo;
- ter forte ligação com a fase ativa para evitar a lixiviação.

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

A aplicação do Ag/TiO_2 se dá basicamente da mesma forma que o TiO_2 puro, ou seja, na forma de pó (suspensão em meio aquoso) ou imobilizado em suportes inertes (filmes), sendo esse último mais interessante, visto que torna a fotocatalise mais prática, pois elimina as etapas de filtração (necessária quando o mesmo é

utilizado em suspensão), além de tornar esse material aplicável em outro meio diferente da água, como é o caso do ar (MACEDO et al., 2006).

Segundo STROPA et al. (2013) há um número considerável de pesquisas visando imobilizar materiais como o TiO_2 , utilizando como substratos, diferentes tipos de substâncias, tais como vidro, silicone, metais como o aço inox, membranas de cerâmica, fibra de vidro, dentre outros (BUTH, 2009). A maioria desses suportes utilizados para a deposição de filmes finos é composta por sólidos rígidos, o que muitas vezes limita sua aplicabilidade.

De acordo com as informações supracitadas será interessante a obtenção de suportes versáteis, com maior capacidade de aplicação, podendo atuar nos mais diferentes tipos de ambientes. Uma ideia interessante é a utilização de suportes a base de fibras de coco e sisal, que pode ser aplicada visto que na maioria das vezes são utilizadas como um resíduo em diversos setores do nosso cotidiano.

2.8 Fibras Naturais

Fibras naturais, principalmente fibras do esparto (súber), como linho, cânhamo, juta, sisal e muitas outras foram utilizadas por alguns pesquisadores como reforço de fibra para compósitos. Segundo Li et al., 2007 a e Li et al., 2007 b e PANIGRAHI (2007), as vantagens das fibras naturais em relação às fibras sintetizadas incluem baixa densidade, baixo custo, reciclabilidade e biodegradabilidade.

Um sério problema encontrado na aplicação das fibras naturais em compósitos é seu forte caráter polar, o que as tornam incompatíveis com muitos polímeros. Segundo LI, TABIL E PANIGRAHI (2007) e KAPULSKIS, DE JESUS E MEI (2005), os componentes das fibras naturais são formados pela celulose, hemicelulose, lignina, pectina, ceras e substâncias solúveis em água.

A grande quantidade de grupo hidroxila na celulose confere propriedades hidrofílicas à fibra natural. Quando usada para reforçar matrizes hidrofóbicas, o resultado é uma interface muito fraca e baixa resistência à absorção de umidade. A celulose, constituída de polissacarídeo linear de grande massa molar, é o principal constituinte estrutural do vegetal, é um polímero linear de glicose de alta massa molecular formado de ligações β -1,4glicosídicas, insolúvel em água, sendo o

principal componente, da parede celular da biomassa. As hemiceluloses estão presentes com cerca de 20 a 30% das fibras sendo, predominantemente, encontradas nas paredes celulares primárias e secundárias. Age como elemento de ligação entre a celulose e a lignina. A lignina é um polímero complexo e atua unindo as fibras celulósicas, formando a parede celular. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina serão rígidas e fortes. A pectina é um polissacarídeo, está presente nas paredes celulares e tem função aglutinante. Já os componentes minerais são os responsáveis pela formação das cinzas após a incineração das fibras (SANTOS, 2006). Um exemplo da composição típica das fibras de coco e sisal é apresentado na Tabela 4, já que a literatura informa valores distintos (LI E TABIL, 2007).

Tabela 4: Composição típica das fibras estudadas

	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cinzas (%)	Água (%)
Coco	36-43	0,15 – 0,25	20 - 45	3,0	2,7 – 10,2	10 – 12
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	NA	10

Fonte: SANTOS, 2006

2.8.1 FIBRA DE COCO - (FC)

O crescimento do consumo da água de coco, impulsionados principalmente pela inclusão de hábitos saudáveis no comportamento da população brasileira proporcionou o aumento do mercado do coco verde no Brasil. Este aumento tem crescido nos últimos anos, pelo aumento de áreas de plantios, com o coco Anão verde destinado à produção de água. A evolução do mercado se verifica também pela maior preocupação do setor industrial em disponibilizar o produto nas prateleiras dos supermercados.

Poucas são as informações oficiais que dizem respeito sobre o consumo de água de coco. Estima-se, que o coco vendido de maneira informal, respondam por 80% do volume consumido no país (CUNHA, 2011). E, ainda, que o consumo nacional de água de coco por áreas como medicina, biotecnologia, nutrição, entre outras, estejam ao redor de 100 a 350 milhões de litros por ano, com uma taxa de crescimento de, aproximadamente, 20% ao ano (FONTENELE, 2005; FONTES:

WANDERLEY, 2006; CARVALHO et al., 2006; FEDERASUL, 2011, CUNHA, 2011). De acordo com a Associação das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas (ABIR), o Brasil consumiu, em 2004, cerca de 22 milhões de litros de água de coco, sendo que em 2008 seu consumo quase duplicou movimentando cerca de 39 milhões de litros de água de coco (ABIR, 2011). O potencial

O coqueiro foi introduzido no Brasil em meados de 1950 através do Estado da Bahia, por isso da denominação coco-da-baía, com material proveniente da Ilha de Cabo Verde. É provável que tenha origem na Índia ou na Sri Lanka que, por sua vez foram introduzidos de Moçambique. Passados alguns anos, novas introduções de coqueiro foram realizadas de países como Malásia, Costa do Marfim entre outros (ARAGÃO et al., 2010).

A partir da Bahia, o coqueiro disseminou-se pelo litoral nordestino, especialmente por ser uma frutífera típica de clima tropical onde encontrou condições favoráveis para cultivo e, posteriormente acabou se adaptando em outras regiões do país. O Brasil possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, distribuídos, praticamente, em quase todo o território nacional com produção equivalente a dois bilhões de frutos (FAO, 2011).

A região Nordeste representa 82,28% do total da área plantada de coco e, 69,25% do valor total do coco produzido do Brasil, tendo o Município de Conde, na Bahia, como maior representante, correspondendo a 6,19% do total plantado e, 9,0% do coco produzido no Nordeste. Tendo em vista o aumento da produção de coco é notável que haja também o aumento da produção de resíduo proveniente da casca do coco, como a fibra. O que gera uma responsabilidade para os pesquisadores encontrarem alternativas para utilização desse resíduo como fonte alternativa e energia. Ilustrações sobre coco verde e sua fibra são apresentadas na Figura 8.

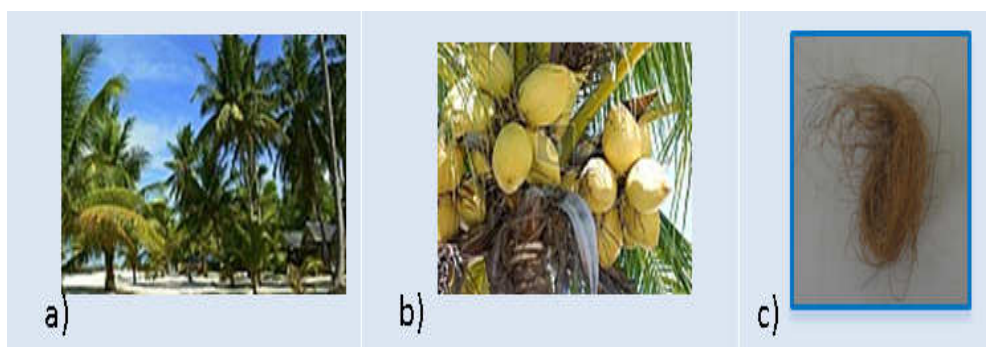


Figura 8: (a) coquesal, b) coco, c) amostra de fibra do coco.

Segundo Noguera et al., (2000) apud CARRIJO, LIZ e MAKISHIMA (2002), a fibra de coco pode resistir a temperaturas de até 200 °C, sem perda significativa das principais propriedades, o que o torna bastante atraente para utilização como fibra de reforço em compósitos com plásticos. As propriedades das fibras podem ser modificadas ou melhoradas pela modificação química da fibra, o que permite o aumento do seu potencial de aplicação tecnológica (SANTOS, 2006). As propriedades físico-químicas da fibra de coco variam bastante em função da fonte de matéria prima e do seu processamento. SÁNCHEZ, (1999) apud CARRIJO, LIZ e MAKISHIMA (2002) apresentaram resultados de vários autores onde pode ser visualizada essa grande variabilidade. As propriedades físico-químicas da fibra apresentam os seguintes valores médios: pH = 5,4; condutividade elétrica (CE) = 1,8 dS m⁻¹; capacidade de troca catiônica (CTC) = 92; densidade = 70 g L⁻¹; porosidade total = 95,6%; retenção de água = 538 mL L⁻¹; capacidade de aeração = 45,5% e água facilmente assimilável = 19,8%. Um substrato ideal deve possuir, entre outras características, uma porosidade acima de 85%, uma capacidade de aeração entre 10 e 30% e água facilmente assimilável de 20 a 30%. Portanto, as propriedades da fibra de coco conferem ao seu substrato características de boa qualidade na produção de compósitos. A grande percentagem de lignina (35 - 45%) e de celulose (23 - 43%) e a pequena quantidade de hemicelulose (3 - 12%), que é a fração prontamente atacada por microorganismos, conferem ao substrato de fibra de coco uma grande durabilidade (NOGUERA et al., 2000 apud CARRIJO, LIZ e MAKISHIMA, 2002).

Monteiro et al. (2008) realizaram um estudo da variação com a temperatura dos parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos com matriz poliéster incorporada com fibras de coco. Diferentes percentagens em peso de fibras de coco, até 40%, foram misturadas com resina poliéster ortoftálica e, após prensagem, curada por 24 horas à temperatura ambiente.

SILVA et al. (2012) em seu trabalho observou que os compósitos poliméricos reforçados com fibras extraídas da casca do coco apresentam vantagens específicas sobre outros compósitos tais como o baixo custo e maleabilidade. Tendo em vista a grande variedade de fibras naturais com potencial para reforço de compósitos usados na produção de argamassas e concretos para construção civil, tornou-se imprescindível o conhecimento das potencialidades desses materiais mediante sua caracterização para melhor aplicá-los. SILVA. E. et al, 2012

apresentaram uma breve revisão sobre as atuais pesquisas que vêm sendo desenvolvidas em termos de reaproveitamento da fibra do coco na construção civil, mais especificamente em concretos e argamassas no seu trabalho.

2.8.2 FIBRA DE SISAL - (FS)

A fibra de sisal é uma das fibras naturais mais utilizadas em escala mundial. No Brasil, ela foi introduzida pelos portugueses que a importaram da Índia, durante o século XV, e cultivada em larga escala a partir do século XX. O plantio do sisal no Brasil concentra-se na região Nordeste, principalmente nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte, sendo que a Bahia detém 95% da produção nacional (SANTOS, 2006). O sisal é uma cultura resistente e ecológica, para a qual não são utilizados defensivos agrícolas ou adubos químicos. (SANTOS, 2006). A apresenta ilustrações sobre o sisal sua fibra.

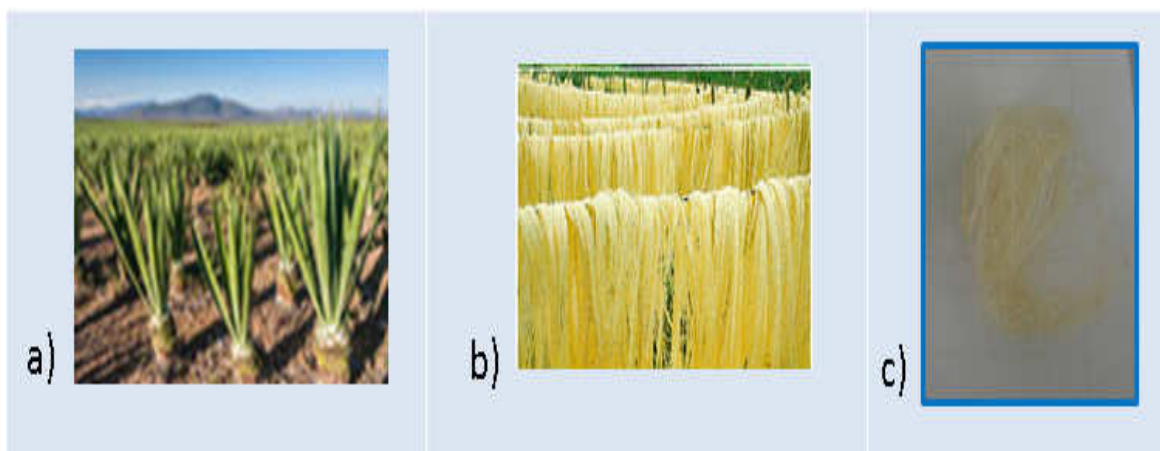


Figura 9: (a) plantação de sisal, b) secagem da fibra de sisal e c) amostra de fibra do sisal

O sisal é uma fibra leve, atóxica, que apresenta estabilidade térmica e resistência específica e custa aproximadamente dez vezes menos que a fibra de vidro. Entre outras vantagens do sisal, pode-se apontar a facilidade de modificação superficial, característica das fibras vegetais, sua abundância no Brasil e facilidade de cultivo. A micro-estrutura helicoidal oca do sisal é responsável por um mecanismo de falha diferenciado de outras fibras vegetais. O sisal apresenta estabilidade térmica limitada já que fibras vegetais são suscetíveis ao desenvolvimento de

reações de degradação se expostas a altas temperaturas, embora sejam menos danificadas que fibras de carbono ou de vidro durante processos de mistura vigorosos, (PRADO, 2003).

Normalmente, o sisal é utilizado na confecção de produtos artesanais e manufaturado incluindo cordas, tapetes e mantas para a indústria automobilística (PRADO, 2003).

Nos últimos anos, o interesse pelo uso de fibras naturais em materiais compósitos poliméricos tem aumentado significativamente, assim MARTINS et al., (2009), investigou as propriedades, químicas, físicas, térmicas e estruturais da fibra de sisal brasileira da variedade *Agave sisalana*.

Pereira, O.C.L., et al 2011, realizaram a caracterização física e mecânica de materiais provenientes da região norte do país. Sabendo que os resíduos gerados pela indústria madeireira e as fontes de extração de fibra são bastante abundantes nessa região uma das saídas para o reaproveitamento de bens descartados por esse tipo de indústria é, de fato, a produção de materiais compósitos. Para isso, foi desenvolvido o compósito de matriz polimérica reforçado com fibra de sisal, com resíduos de madeira e se destaca a possível confecção do compósito híbrido (fibra de sisal/resíduos de madeira) que gerou bons resultados.

2.9 Modificações químicas nas fibras naturais

O tratamento químico das fibras é sugerido para melhorar a adesão entre a superfície da fibra e o semicondutor, considerando que sejam hidrofóbicos. Este tratamento pode modificar sua superfície, mas também melhorar suas propriedades mecânicas. Portanto, a modificação química é necessária para diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais e aumentar a adesão interfacial das mesmas ao material que possua com a mesma polaridade, ou seja, materiais hidrofóbicos Kapulskis et al; 2005. Para isto foram realizados alguns tratamentos, a saber:

2.9.1 TRATAMENTO COM H₂O

Segundo Li et al (2007), a água provoca a ruptura das ligações de hidrogênio na estrutura da fibra aumentando a aspereza superficial do material. Este tratamento

remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que cobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimeriza a celulose e expõe os cristalitos de curto comprimento.

2.9.2 TRATAMENTO COM CTBA

Segundo Li et al (2007), agentes surfactantes podem reduzir o número de grupos hidroxila da celulose na interface fibra-matriz. Na presença de umidade, o agente surfactante leva à formação de silanol. O silanol reage com o grupo hidroxila da fibra, formando ligações covalentes estáveis com a parede celular que é quimissorvida na superfície da fibra. Por esta razão, as cadeias de hidrocarboneto, quando há aplicação de surfactante CTBA, evita intumescência da fibra por criar uma (rede de ligações) devido a ligações covalentes entre a matriz e a fibra (AGRAWAL et al., 2000).

2.9.3 ACRILAÇÃO E ENXERTIA DE ACRILONITRILA

Segundo Li et al (2007), a reação de acilação é iniciada por radicais livres da molécula de celulose. Celulose pode ser tratada com alta radiação de energia para gerar radicais junto com a divisão da cadeia. Segundo Bledzki e Gassan (1999) apud LI, TABIL e PANIGRAHI (2007) e Hill, Abdul Khalil e Hale (1998), o tratamento com ácido acrílico, quando comparado com outros tratamentos como o alcalino e silânico, mostrou um resultado relativamente bom no melhoramento das propriedades físicas e mecânicas do compósito fibra/LLDP (polietileno linear de baixa densidade). Também se pode utilizar acrilonitrila na modificação de fibras. Segundo Li et al (2007), a enxertia de fibras quimicamente modificadas com acrilonitrila (5 %w) trouxe um maior aumento da resistência à tensão e do módulo de Young de fibras de 10% e 25%, e as mudanças na química da superfície da fibra reduziu a afinidade desta pela umidade.

2.9.4 ACETILAÇÃO

Segundo Li et al (2007), a acetilação de fibras naturais é um conhecido método de esterificação que causa plasticização de fibras celulósicas. A reação envolve a geração de ácido acético como subproduto, o qual precisa ser removido do material lignocelulósico antes que a fibra seja usada. A modificação química com anidrido acético substitui os grupos hidroxilas poliméricos da parede celular com grupos acetila, modificando as propriedades desses polímeros que se tornam hidrofóbicos HILL et al., 1998.

A acetilação com anidrido acético foi escolhida como método de modificação da hidrofiliabilidade das fibras. Trata-se de um método que tem o objetivo de substituir as hidroxilas presentes nas fibras naturais, por grupos ésteres, diminuindo a polaridade e, portanto, a hidrofiliabilidade destas. Para maior eficiência da reação, como afirma Zafeiropoulos et al. (2002), utilizou-se ácido forte para catalisar a esterificação. O ácido acético foi usado com a finalidade de promover intumescimento das fibras, facilitando a penetração do anidrido acético.

2.10 Fotoreatores

A modelagem de fotorreatores ainda apresenta algumas dificuldades, principalmente quando se refere à sua aplicação e difusão em escala comercial, bem como o conhecimento das condições de operação, (concentração, temperatura e principalmente distribuição da radiação).

Cassano et al. (1995) consideraram que os tópicos mais importantes no projeto de um fotorreator são: (i) matérias-primas a serem utilizadas, (ii) condições de operação (de fase única ou de múltiplas fases) e hidrodinâmica do processo (fluxo contínuo, batelada ou semibatelada), (iii) geometria e tamanho do reator, (iv) temperatura, pressão e quantidade de catalisador, (v) exigência de agitação (se aplicável), (vi) exigência de aquecimento ou resfriamento, (vii) material constituinte do reator, (viii) as especificações da fonte de radiação, lâmpada, que inclui potência da lâmpada e distribuição espectral, formas e dimensões, (ix) o arranjo geométrico da fonte de radiação relativo ao espaço da reação; (x) o sistema de propagação da radiação no reator (modalidade, materiais de construção, e os procedimentos de

limpeza), (xi) características dos refletores, se aplicável (número, tamanho, dimensões).

Os reatores fotoquímicos heterogêneos podem ainda ser classificados em leito fixo, de lama ou leito fluidizado. No primeiro caso, partículas do catalisador são imobilizadas em suportes. Isso permite o uso contínuo do fotocatalisador para o processamento de efluentes na fase líquida ou gasosa, eliminando a necessidade do processo de filtração associando a recuperação da partícula e regeneração do catalisador. Nos outros casos, em reatores de leito fluidizado ou leito lama, as partículas do semicondutor que se encontram dispersas e saem do reator juntamente com a mistura reacional podem ser separadas da fase fluida através da filtração, centrifugação e floculação. Apesar da ausência da etapa de separação característica do reator de leito fixo, (Hoffmann et al., 1995 apud SAUER, 2002) consideram que a pequena proporção área/volume e ineficiência na absorção e espalhamento da luz são vantagens em relação ao leito lama. Além disso, tem sido frequentemente relatado que na fotodegradação, com sistemas imobilizados, ocorrem limitações na cinética de degradação causadas pela resistência à transferência de massa.

Dentre os diversos tipos de fotorreatores, os reatores cilíndricos de seção de área transversal anular apresentam ampla aplicabilidade na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos. Pode-se observar na Figura 10 que o espaço anular envolve a lâmpada tubular cilíndrica (a fonte de radiação), que possui o mesmo comprimento do reator. A lâmpada é refrigerada por água, que circula pelo reator e absorve boa parte da radiação infravermelha produzida pela lâmpada.

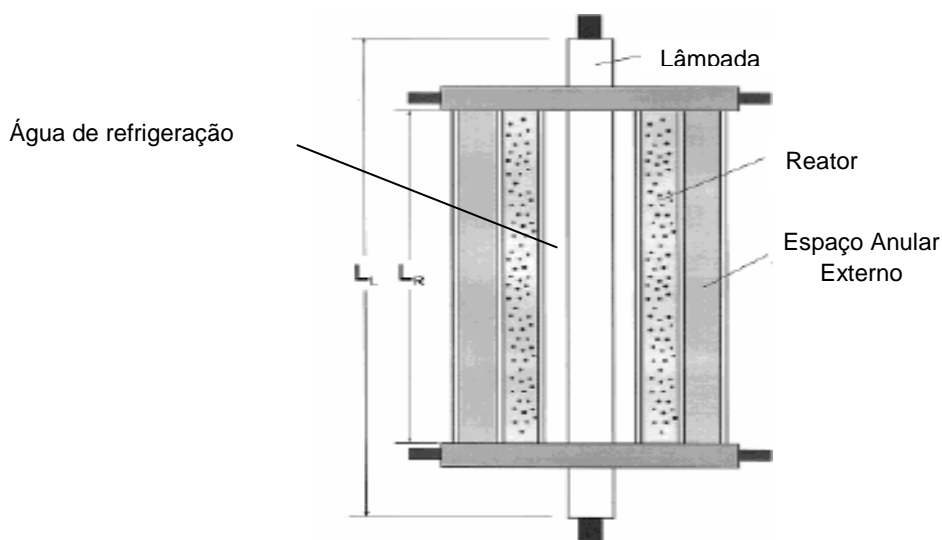


Figura 10: Reator Fotocatalítico Anular,

Fonte: ROMERO et al., 2003

Outra classificação comumente aplicada aos reatores fotoquímicos diz respeito à fonte de radiação presente no reator que pode ser solar ou artificial. As fontes artificiais mais empregadas na degradação de contaminantes orgânicos são as lâmpadas de mercúrio de alta e média pressão, que emitem luz UV. De acordo com Chernicharo et al. (2001), quanto à disposição das lâmpadas no reator, existem três principais categorias:

- a) Lâmpadas imersas no reator;
- b) Lâmpadas externas ao reator;
- c) Distributivo, com luz distribuída da fonte para o reator por meios ópticos como refletores ou fibras ópticas.

A Tabela 5 apresenta os principais tipos de fotorreatores citados na literatura usados no processo fotocatalítico de degradação de efluentes.

Tabela 5: Alguns fotorreatores citados na literatura utilizados para degradação fotocatalítica de efluentes.

Autores	Tipo do Fotorreator
Ray and Beenackers (1997)	Reator de fluxo contínuo, formado por seis pratos de vidro. O poluente estudado foi a tinta SBB.
Kulkarni (1998)	Reator tipo Kettle de capacidade 500 mL, agitado continuamente. Um refletor parabólico foi usado para concentrar a luz solar. O poluente estudado foi a água de destilaria.
Beltran et al. (1997)	Fotorreator anular de vidro de capacidade igual a 850 mL, irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 15 W. O poluente estudado foi águas residuais de destilaria.
Chen and Ray (1998)	Reator de fluxo contínuo irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W. O poluente estudado foi o 4-nitrofenol.
Mazzarino et al. (1999)	Duas configurações de reator diferentes, tendo uma lâmpada cilíndrica axial e um espaço anular livre para o movimento do líquido. O poluente estudado foi o ácido glicólico.
Xu et al. (1999)	Reator de vidro Pyrex irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 300 W. O poluente estudado foi o azul de metileno.
Vohra e Davies (2000)	Reator de vidro com abertura inferior redondo irradiado com duas lâmpadas de vapor de mercúrio de 15 W. O poluente estudado foi o EDTA.
Tanaka et al. (2000)	Reator de vidro Pyrex irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio (500 W) de altíssima pressão. O poluente estudado foi o Orange G.
Andreozzi et al. (2000)	Reator anular semibatelada equipado com lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, de alta pressão e capacidade de 170 mL. O poluente estudado foi o 4-nitrofenol.
Lea e Adesina (2001)	Fotorreator irradiado com lâmpada UV encapsulada em um tubo em forma de U de quartzo. O poluente estudado foi o p-nitrofenol.
Dijkstra et al. (2001)	Reator tubular de parede dupla de vidro borossilicato irradiado com lâmpada UV (15W). O poluente estudado foi o ácido fórmico.
Azevedo et al. (2009)	Reator anular com parade interna de quartzo irradiado com lâmpada UV-light (4 W). O poluente estudado foi o fenol.

Fonte: GOGATE e PANDIT, 2004

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

*“Somos o que fazemos repetidamente.
Por isso o mérito não está na ação e sim
no hábito”.*

Aristóteles

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são identificados os materiais, os equipamentos e os métodos empregados no desenvolvimento do trabalho. A caracterização dos suportes e catalisadores foi realizada no Laboratório do Grupo de Cinética e Polímeros do Instituto de Química da UFBA (GCP-UFBA) e os experimentos fotocatalíticos foram realizados no Laboratório de Engenharia das Reações Química – LERQ, na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

3.1 Materiais

3.1.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram:

- Ácido Fluorídrico - marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Ácido Clorídrico - marca Synth (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Ácido Nítrico - marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Antraceno; marca Aldrich (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- 1,10 orto-fenantrolina - marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Sílica; alumina e sílica gel (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Dióxido de Titânio P-25 - marca Evonik/Degussa (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Acetonitrila marca Lich Rosolv(reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);

- Antraquinona marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Benzoquinona marca Sigma Aldrich (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Hidroquinona marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Fenol marca Sigma Aldrich (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Catecol marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Ácido Succínico marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Ácido Maleico marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Ácido Acético marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Ácido Nítrico marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Isopropanol grau HPLC marca Tédio (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Metanol grau HPLC marca Erba (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Diclorometano grau HPLC marca Tédia (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Nitrato de Prata marca Vetec; (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Óxido de Titânio marca Degussa Brasil LTDA (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Brometo de cetiltrimonico (CTBA), marca Sigma (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);
- Isopropóxido de titânio marca Vetec (reagentes utilizados com grau máximo de pureza, em torno de 99%);

3.1.2 SISTEMA REACIONAL

O sistema experimental utilizado para a avaliação dos leitos catalíticos para a degradação do antraceno está apresentado na Figura 11. O sistema consiste de um fotorreator (A), com área útil para a circulação da mistura reacional de 250 mL, um tanque de reciclo de 750 mL (B) (ambos confeccionados em vidros Pyrex®), uma bomba centrífuga (marca Invensys) (C, uma lâmpada de com vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W (marca GE) (D) e um banho termostático (marca Nova Ética - modelo 521/3 DE), para manter a mistura reacional na temperatura desejada, conexões (T e Y) em Pyrex, tubos de silicone com diâmetro interno de 0,9 cm e duas válvulas de teflon com diâmetro interno de 0,35 cm. Esse conjunto forma um sistema de batelada, com agitação por recirculação. Todo o sistema está recoberto com lâminas de alumínio a fim de interferências da radiação externa e, ao mesmo tempo, refletir a radiação emitida pela lâmpada, e que seria perdida para ambiente, de volta para a mistura reacional.

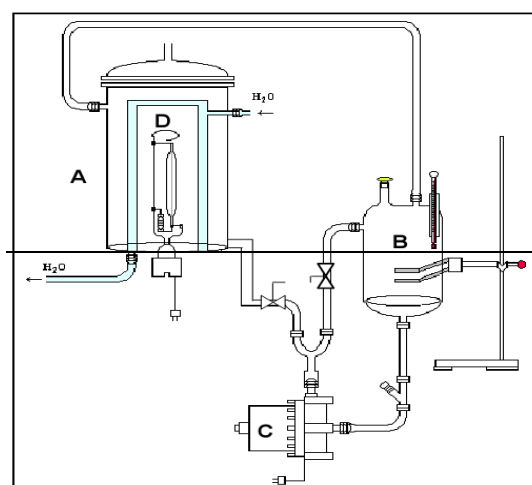


Figura 11: Desenho esquemático do sistema de degradação fotocatalítica do antraceno.

3.1.3 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ANTRACENO

O reator fotocatalítico é constituído de três partes distintas e dispostas de forma anular. A Figura 11 apresenta uma lustração do sistema reacional em (A) Reator Fotocatalítico, (B) Tanque de Reciclo, (C) Bomba, (D) Lâmpada de vapor de

mercúrio de 250 W. A parte mais interna é constituída por um espaço na qual a lâmpada de emissão de radiação UV está inserida. Vizinha a esta primeira parte está o espaço destinado à circulação do fluido de refrigeração (H₂O). Em seguida, encontra-se o espaço anular destinado à circulação da mistura reacional e manutenção do leito catalítico. Este leito catalítico é constituído por uma camada de fibra impregnada com TiO₂, que é inserida revestindo todo espaço anular. E com o objetivo de evitar influência da radiação externa e para reflexão da radiação UV emitida pela lâmpada apenas no interior do reator, todo o sistema será revestido com papel alumínio.

A espessura da região anular do reator foi dimensionada de forma que não haja pontos distantes da entrada ótica que não sejam iluminados. O fluxo de radiação incidente na entrada ótica do fotorreator foi fornecido por uma lâmpada de 250 watts, marca GE. No tanque de reciclo foi adicionada a mistura reacional, assim como a vazão de ar para o fornecimento de oxigênio ao sistema. Na Tabela 6, encontra-se os dados geométricos do sistema reacional.

Tabela 6: Dados Geométricos do Sistema Reacional.

Item	Parâmetro	Medidas
Espaço Anular	Altura	13,80 cm
	Diâmetro	3,45 cm
Espaço Externo	Altura	15,20 cm
	Diâmetro	7,95 cm
Espaço Reacional	Altura	12,40 cm
	Diâmetro Externo	5,35 cm
Tanque de Reciclo	Diâmetro Interno	7,20 cm
	Altura	20,95 cm
Volume	Diâmetro Externo	6,00 cm
	Fotorreator	250 mL
	Total do Sistema	1105 mL

3.2 Metodologia

3.2.1 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, visando à degradação do antraceno, algumas variáveis foram mantidas constantes como a concentração do antraceno de $0,0000056 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; vazão de ar de $0,0000065 \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (aeração do meio reacional) e tempo de reação de 4 horas, a quantidade de fibra 0,005 Kg, a quantidade de catalisador 0,001 Kg.

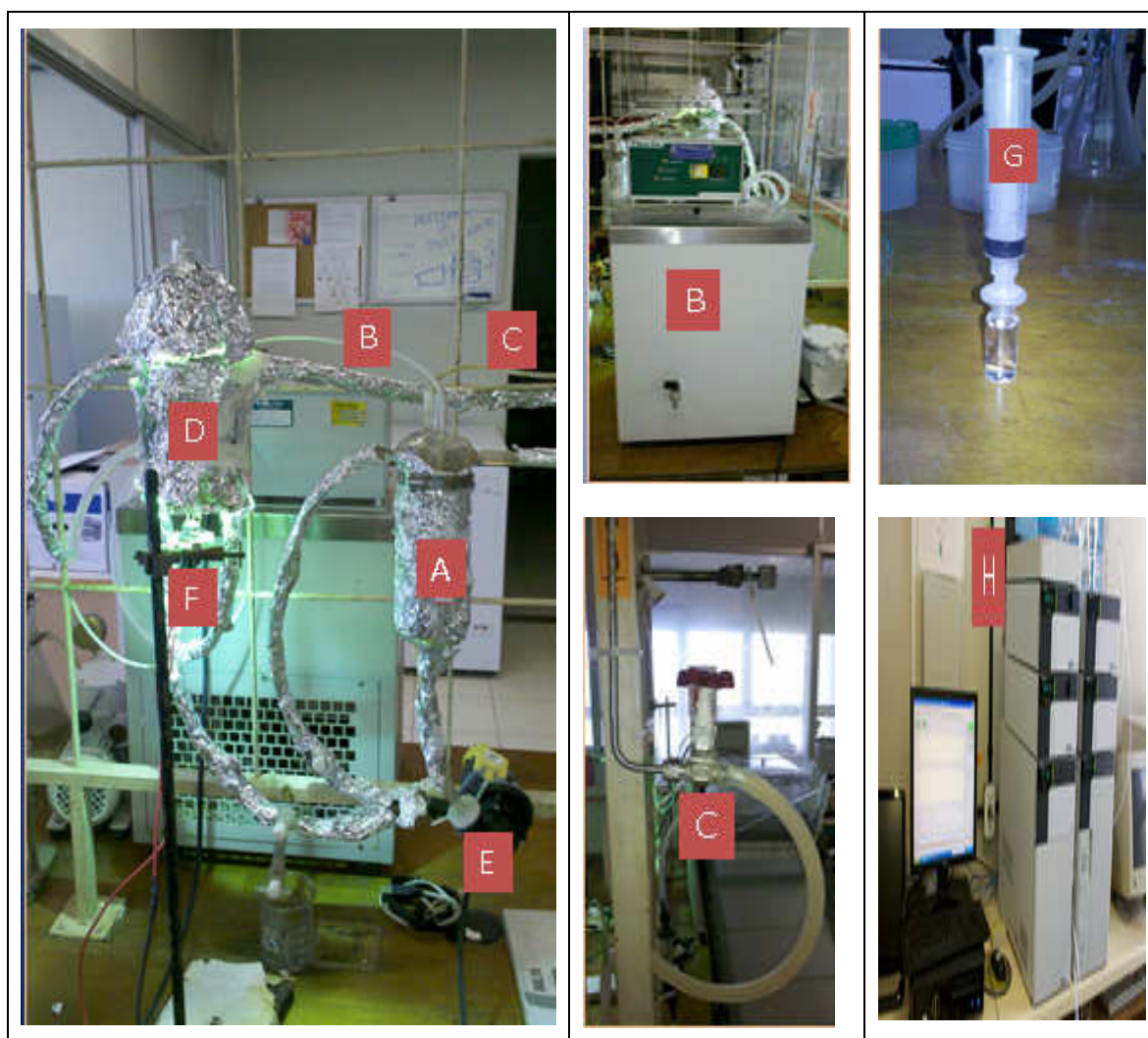


Figura 12: FOTOS do sistema do processo de degradação fotocatalítica do antraceno.

Inicialmente, $0,001 \text{ m}^{-3}$ de solução de antraceno foi colocada no tanque de reciclo [A]. Nesse mesmo tanque [A] fora inserido o termômetro [B] acoplado ao

banho termostato (B) e a mangueira com a vazão de ar [C]. Em seguida fora preparado o leito do reator [D] com 0,001 Kg de catalisador Ag-TiO₂ impregnado a 0,005 Kg de fibras (coco ou sisal, dependendo do ensaio). Antes de iniciar o processo fora coletado, por seringa, uma amostra de 0,000002 m⁻³ do tanque de reciclo de filtrada no vial [G] e levada para o HPLC [H]. Essa primeira amostra fora analisada e chamada de ponto zero. Todo o sistema foi recoberto com papel alumínio.

Para iniciar a reação foram realizadas as seguintes etapas para ligar o sistema:

1. Ligou-se o banho [B] para controlar a temperatura em 25 ou 40°C dependendo do ensaio;
2. Ligou-se a bomba [E] para recircular a solução pelo leito catalítico até estabilizar, aproximadamente uns 10 minutos.
3. Ligou-se a vazão de ar[C];
4. Ligou-se a luz [F];

A degradação fotocatalítica do antraceno foi acompanhada por análises cromatográficas em (HPLC) [H], utilizando amostras coletadas a cada 1h de reação.

3.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A técnica de planejamento de experimentos foi empregada para avaliar a influência das variáveis independentes (temperatura da mistura reacional, sistema catalítico, tratamento das fibras), na degradação do antraceno. As variáveis independentes serão analisadas quanto às suas interações, e seus efeitos serão quantificados segundo suas significâncias estatísticas. A Tabela 7 apresenta os valores extremos das faixas a serem analisadas (níveis) e seus códigos correspondentes, -1 e +1.

Tabela 7: Identificação dos Fatores e Níveis do planejamento experimental

Fatores	Níveis	
	-	+
Temperatura	26	40
Tipo de catalisador	FC	FS
Tipo de tratamento das Fibras	T1	T2

Serão realizados oito ensaios de acordo com o planejamento experimental (23) e mais oito repetições, a fim de limpar as fibras utilizadas. A Tabela 8 apresenta a distribuição dos ensaios que serão realizados a fim de analisar os efeitos sobre as variáveis dependentes.

Tabela 8: Condições dos ensaios

Ensaio	Temperatura (°C)	Tipo de Catalisador	Tipo de Tratamento Fibra
1	26	FC -Ag/TiO ₂	T1 (água quente)
2	26	FC -Ag/TiO₂	T2 (CTBA)
3	40	FC -Ag/TiO ₂	T1 (água quente)
4	40	FC -Ag/TiO₂	T2 (CTBA)
5	26	FS-Ag/TiO ₂	T1 (água quente)
6	26	FS-Ag/TiO ₂	T2 (CTBA)
7	40	FS-Ag/TiO ₂	T1 (água quente)
8	40	FS-Ag/TiO₂	T2 (CTBA)

3.2.3 TRATAMENTOS DAS FIBRAS

3.2.3.1 Tratamento de Fibras de coco e sisal com H₂O (T1)

As fibras foram lavadas com água quente a fim de retirar as impurezas superficiais sem, contudo, alterar a distribuição do grupo OH presente na superfície da fibra.

Inicialmente, foram pesadas 0,005 Kg de fibras (sisal ou coco) que, em seguida, foram lavada com água deionizada abundante. A fibra lavada foi colocada

em um béquer com 100 cm³ de água deionizada que foi mantido dentro de uma estufa por 30 minutos a 100 °C.

Após esse tempo de fervura, a fibra foi novamente levada à estufa para secar e posteriormente ser caracterizada.

3.2.4 TRATAMENTO DE FIBRAS COM CTBA (T2)

O CTBA é um surfactante utilizado para limpar materiais e remover ceras, sem modificar a estrutura do mesmo, por conta dessa propriedade, este fora utilizado no tratamento das superficiais da fibra de coco e sisal.

O tratamento com CTBA seguiu a metodologia usada por Hosseini et al., (2007). Inicialmente, foram pesadas 5 g de fibras (sisal ou coco) que foram colocadas em uma solução contendo 2 g de CTBA e 100 cm³ de água destilada. A solução formada passou por uma agitação branda por 30 minutos. Após este tempo, a fibra foi lavada com água destilada. Por fim, a fibra foi conduzida à estufa para secar, sendo mantida por 1 h a 110 °C.

3.2.5 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR – (AG- TiO₂)

Inicialmente pesa-se 0,001Kg de TiO₂ e 0,0017Kg de AgO₃, Adiciona-se estes óxidos a um béquer contendo 100cm³ de água destilada. O béquer foi colocado em agitação constante por 10min.

Após esse tempo, o béquer é coberto com papel alumínio e colocado na capela para descansar por 24h. Em seguida, a mistura foi colocada na estufa por 12 h, a 110 °C.

Ao fim deste processo, o catalisador seco foi conduzido ao forno para ser calcinado há uma temperatura de aquecimento de 500°C, com uma rampa de 25°C por minuto até atingir a temperatura de 500°C, após atingir essa temperatura o catalisador permaneceu na mesma por 4h. Para isso também, fora utilizada uma vazão de oxigênio de 50ml/mim. Após a calcinação, o catalisador foi reservado para ser posteriormente impregnado nas fibras.

3.2.6 IMPREGNAÇÃO POR VIA ÚMIDA - CATALISADOR/FIBRA

Para a impregnação do catalisador nas fibras por via úmida, utilizou-se uma adaptação da metodologia de Santos et al. (2010). Primeiramente, foi preparada uma solução misturando 3×10^{-3} Kg de catalisador com 100 cm^3 de álcool etílico. Feito isso, adicionou-se 5×10^{-3} Kg de fibra à solução, misturou levemente e deixou em repouso durante 30 minutos, que foi o tempo necessário para promover a aderência do catalisador na fibra. Por fim, secou-se a fibra embebida na solução na em uma estufa por 24 h à 120°C

3.2.7 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

A caracterização físico-química de catalisadores heterogêneos é de fundamental importância para que seja possível explicar e prever algumas das suas principais propriedades, como atividade, seletividade e estabilidade.

Por essa razão, algumas análises físico-químicas como espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção atômica foram realizadas de acordo com as metodologias descritas a seguir:

3.2.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As quatro amostras de fibras de coco e sisal, tratadas e não tratadas, foram analisadas com repetição, totalizando oito (8) análises. O equipamento utilizado para análise foi um Analisador Termogravímetro, PYRIS 1 TGA, da marca PerkinElmer. A vazão de nitrogênio utilizada foi de $8 \text{ m}^3/\text{s}$, com temperatura inicial de 25°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura final de 500°C .

3.2.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento usado foi Microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM6390LV usando imagens de elétrons retro espalhados e espectroscopia de raios X, por energia dispersiva (EDS).

Foram realizadas caracterizações das fibras de coco e sisal, antes e após o tratamento, antes e após a impregnação do catalisador na mesma.

Para o catalisador também foi realizada a caracterização por MEV, antes e depois da modificação com prata.

As fibras de Coco foram obtidas do fruto seco, preparadas retirando e limpando as mesmas manualmente e com escova de aço. As fibras de Sisal foram fornecidas por uma cooperativa de fibras. Uma amostra de fibra de sisal e uma de coco foi lavada com água destilada à temperatura ambiente e submetidas à agitação manual com bastão de vidro. A água foi drenada e posteriormente as fibras foram secas à temperatura de $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por uma hora e, em seguida, levadas ao dissecador e após resfriarem, foram acondicionadas em frasco de plástico.

3.2.7.3 Difração de Raios X – (DRX)

A difração de raios X é o método padrão para a elucidação de estruturas de materiais cristalinos, baseado no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina.

A identificação das espécies a partir do seu difratograma está baseada na posição das linhas (em termos de θ ou 2θ) e suas intensidades relativas. O ângulo de difração 2θ é função do espaçamento de um conjunto particular de planos e com o auxílio da equação de Bragg, essa distância é calculada pela Equação 46:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Para a realização das análises de DRX, as amostras dos suportes antes e depois do tratamento e dos catalisadores FC/TiO₂ e FS/TiO₂ foram cortadas com um comprimento de aproximadamente 0,5 cm, de tal forma que pudessem ser aderidas ao porta-amostra, previamente recoberto com uma cera inerte, formando uma camada uniforme. O equipamento utilizado foi um Difrátômetro horizontal, marca Shimadzu, modelo XRD – 6000 em uma região de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com uma varredura de 2°min^{-1} .

Foram realizadas caracterizações por DRX das fibras de coco e sisal antes e após a impregnação do catalisador na mesma.

Para o catalisador também foi realizada a caracterização por DRX, antes e depois da modificação com prata.

3.2.7.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica analítica qualitativa e quantitativa amplamente utilizada na determinação estrutural de substâncias, principalmente dos grupos funcionais, e na quantificação de um ou vários constituintes em misturas complexas, fornecendo resultados rápidos e precisos.

Foram realizadas caracterizações por FTIR das fibras de coco e sisal antes e após a impregnação do catalisador na mesma, antes e após o tratamento com água e CTBA.

Para o catalisador também foi realizada a caracterização por FTIR, antes e depois da modificação com prata e impregnação na fibra.

Essa técnica foi utilizada principalmente para a identificação dos grupos funcionais, e da quantificação de um ou vários constituintes em misturas complexas, fornecendo resultados rápidos e precisos. Além disso, a facilidade no preparo da amostra, a possibilidade de análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas, translúcidas ou opacas, a versatilidade do equipamento e o baixo custo relativo, são alguns dos fatores que contribuem ao sucesso do uso desta técnica. A análise de FTIR foi realizada no Equipamento do PPEQ: SHIMATZU, IR PRESTIGE -21. Para operar o equipamento e realizar a preparação das pastilhas, é necessário manter a umidade abaixo de 50%; pastilhas devem ser preparadas a partir do emprego de 81KN de força por 3 minutos.

3.2.7.5 Radiação Ultra Violeta – (UV)

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. O comprimento de onda é frequentemente representado pelo símbolo λ . Para uma dada substância, o comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção é chamado de λ_{max} (lê-se lambda máximo).

Foram realizadas caracterizações por UV para os dois tipos de catalisadores: Ag-TiO₂ e TiO₂-TiO₃.

3.2.7.6 Cromatografia Líquida (HPLC)

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance/Pressure Liquide Chromatography, HPLC*) é uma técnica cromatográfica. Se distingue por usar a fase móvel à alta pressão. É uma técnica da química analítica utilizada para a separação de misturas e substâncias. De maneira mais completa, a técnica baseia-se no princípio da adsorção seletiva

A cromatografia a líquido permite, entre outras, a análise das seguintes classes dos principais compostos: proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, corantes, polissacarídeos, pigmentos de plantas, compostos iônicos, íons metálicos, cátions, lipídeos polares, explosivos, polímeros sintéticos, surfatantes, farmacêuticos, metabólicos de plantas, ânions, complexos de metais pesados, etc.

O emprego da cromatografia a líquido para solucionar problemas analíticos ou preparativos necessita, além da instrumentação adequada, da combinação correta das condições experimentais tais como:

- tipo de coluna (fase estacionária);
- fase móvel, sua composição e vazão;
- temperatura;
- quantidade de amostra injetada, etc.

A seleção correta dessas variáveis necessita do conhecimento básico dos fatores que controlam a separação na cromatografia a líquido (Ciola, 1998).

a) Importância e Funcionamento Cromatografia Líquida (HPLC)

As amostras coletadas a cada hora de reação foram analisadas em um cromatógrafo líquido, Marca Shimadzu, modelo UFLC, Coluna C-18, modelo CTO-20A – 150mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial utilizada na coluna foi 25 °C, tempo de análise de 16 minutos. A fase móvel 60% Acetonitrila e 40% água. Eluente utilizado foi o Metanol. As bombas com pressão máxima de 10MPa e fluxo de 0,8 microlitro/mim. Modelo das bombas LC-20 A/D.

Módulo de comunicação modelo CBM-20 A. Detector modelo SPD – M20A e degaseficador modelo DGU-20 A3. Todos da marca Shimadzu.

3.2.8 OUTROS ENSAIOS

3.2.8.1 Branco 1

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da radiação UV na degradação do antraceno sem a presença de catalisador. Para a realização deste ensaio o reator foi operado em batelada.

As condições operacionais utilizadas para a realização deste ensaio foram as seguintes: temperatura de 35 °C vazão de ar de $0,000003 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, concentração do poluente (antraceno) de $5,61 \text{ mols} \cdot \text{m}^{-3}$, $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de água destilada, sem a presença de catalisador durante 4 horas.

3.2.8.2 Branco 2

Este ensaio tem como objetivo avaliar a influência da radiação UV no catalisador e nas fibras sem a presença do antraceno. Para a realização deste ensaio o reator será operado em batelada.

As condições operacionais utilizadas para a realização deste ensaio foram as seguintes: temperatura de 35 °C, vazão de oxigênio de $0,63 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, concentração $5,61 \text{ mols} \cdot \text{m}^{-3}$ de catalisador e $5 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ de fibra de coco ou sisal para $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de água destilada sem a presença de antraceno durante 4 horas.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

*“A coisa mais indispensável a um homem
é reconhecer o uso que deve fazer do seu
próprio conhecimento”*

Platão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos sob a caracterização das fibras de coco, fibra de sisal, dos catalisadores modificados e impregnados nessas fibras, e a avaliação desses catalisadores para a degradação fotocatalítica do antraceno por radiação UV são apresentados e discutidos a seguir:

4.1 Caracterização dos Suportes

Com o objetivo de avaliar a estrutura das fibras de coco e de sisal, bem como a eficácia do tratamento realizado com a H₂O e o CTBA, foram realizadas as análises TGA, EDX, MEV, FTIR.

4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas termogravimétricas referentes às fibras de coco (a) e sisal (b), são apresentadas, a partir das quais, procurou-se analisar e identificar alguns fenômenos ocorridos, relacionados com estes materiais ao se elevar a temperatura.

Figura 13: Curvas termogravimétricas referentes às fibras de coco (a) e sisal(b)

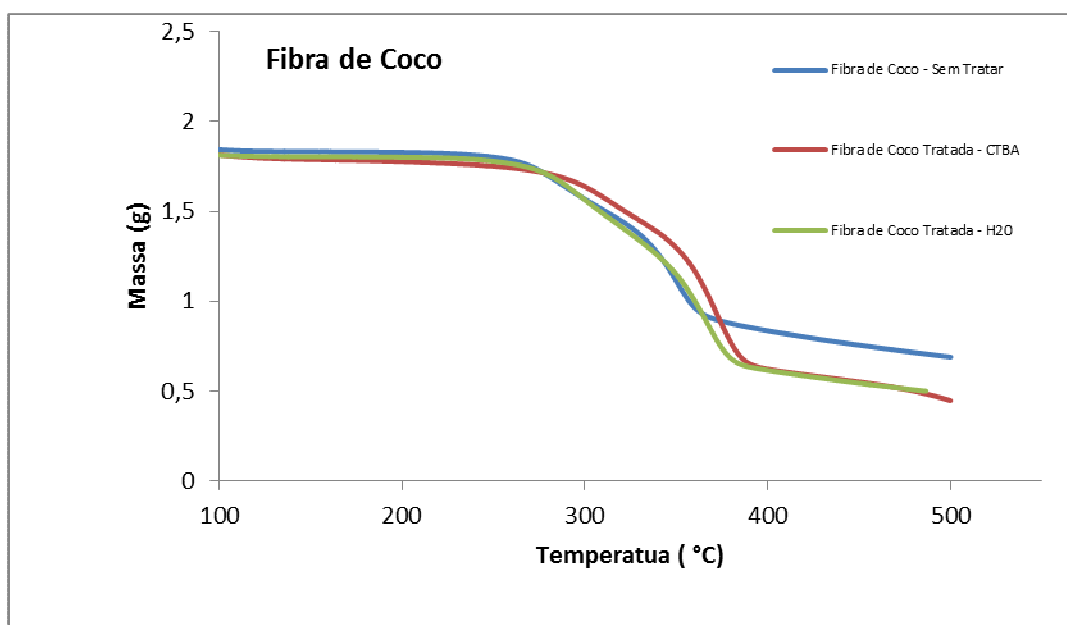


Figura 13 a) Fibra de coco,

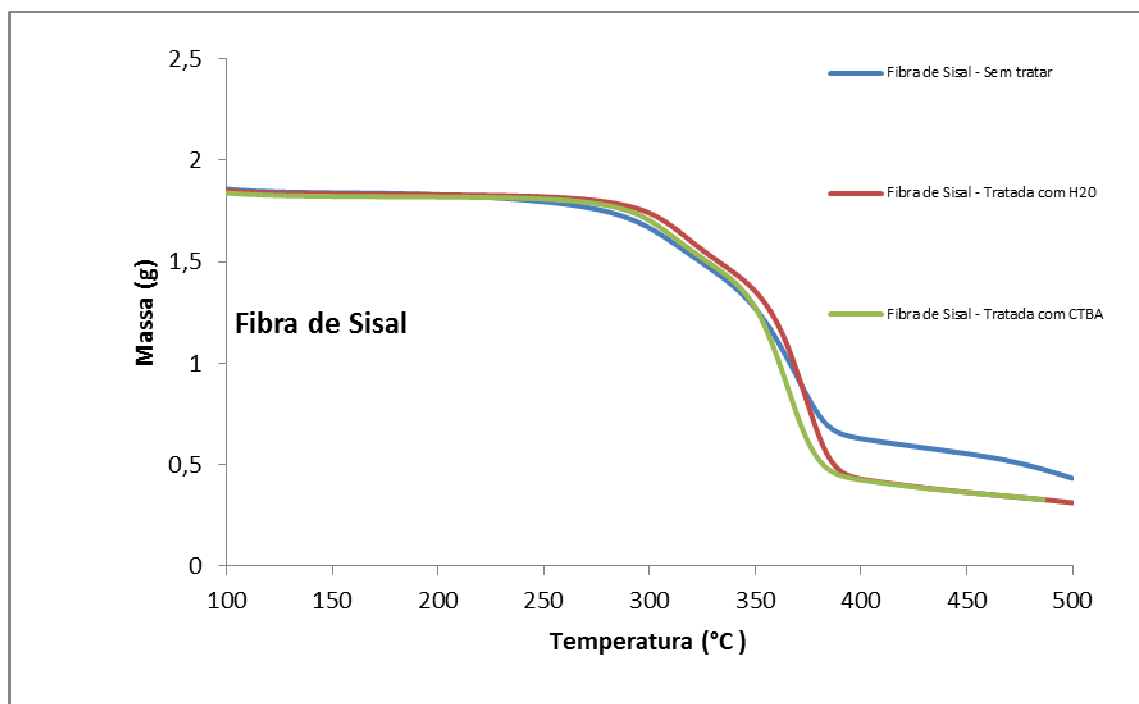


Figura 13. b) Fibra de sisal

Analisando-se a Figura 13 (a), nota-se que de 100°C a 260°C não há uma redução de massa significativa na faixa de temperatura é relativa à perda de água e substâncias voláteis. A redução de massa se inicia em 263°C até 352°C essa perda de massa está associada à degradação da hemicelulose; a região entre 352 e 378°C está relacionada à decomposição da celulose e a região que compreende as temperaturas de 378 a 500°C está relacionada à decomposição da lignina. A fibra de sisal Figura 13 (b) apresenta comportamento semelhante. De acordo com os resultados da análise de TGA pode-se concluir que as fibras são estáveis termicamente na faixa de temperatura dos experimentos.

4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para verificar se o tratamento com água quente altera a morfologia da fibra, (retirada do grupo hidroxila). Os resultados das caracterizações das fibras por MEV são apresentados na Figura 14: (a),(b), (c) e (d). A partir das micrografias e microanálises das Fibras de Sisal (FS) e de Coco (FC) geradas, serão realizadas análises sobre suas superfícies e elementos constituintes.

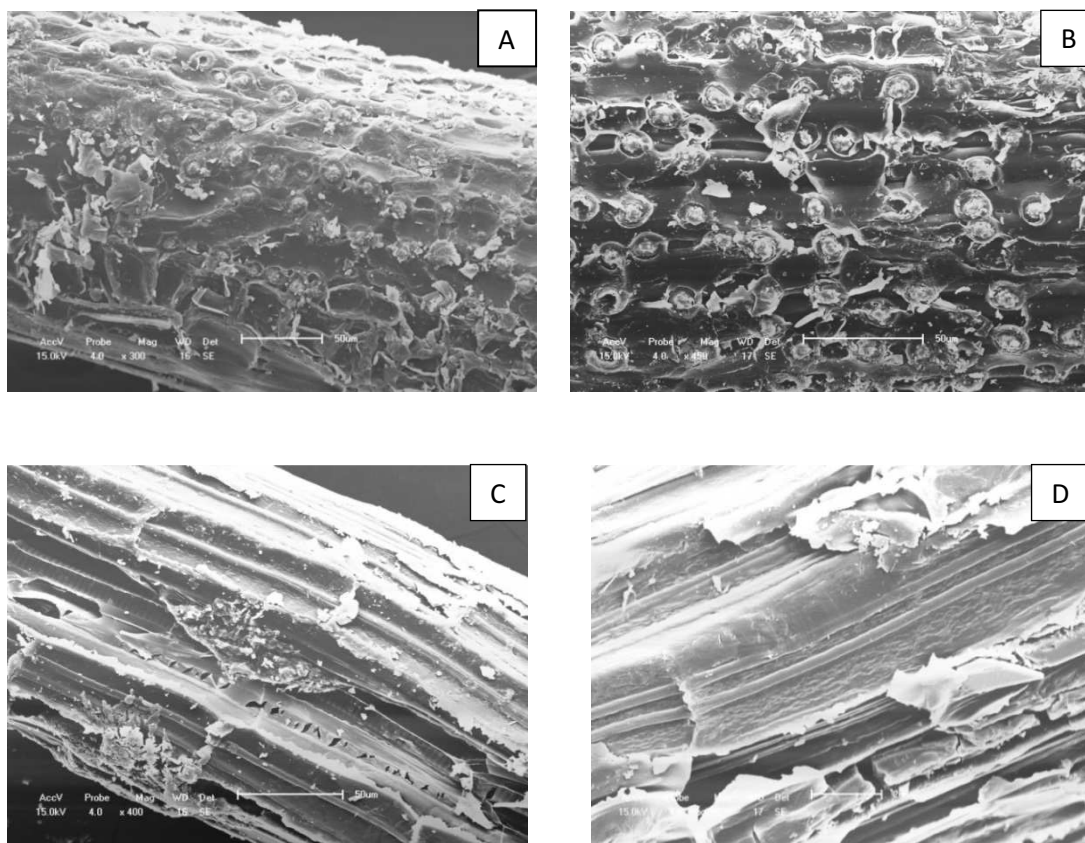


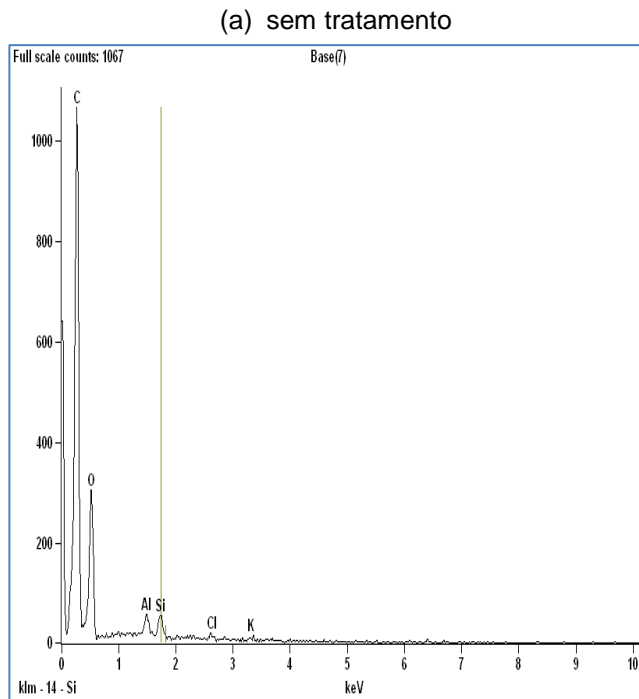
Figura 14: Micrografias das fibras com e sem tratamento com água

Comparando as micrografias das fibras de coco antes e após o tratamento com água quente, mostradas Figura 14: (a) e (b) percebe-se diferenças na transparência dos poros, uma vez que após o tratamento foram retiradas ceras e algumas partículas sólidas que estavam adsorvidas à superfície, tornando a fibra mais limpa e seus poros mais visíveis. Observa-se também que não houve modificações estruturais, mantendo o mesmo aspecto morfológico original desse material.

Comparando as micrografias das fibras de sisal, antes e após o tratamento com água quente, não foi detectado diferenças no aspecto das mesmas em relação à estrutura. Isso se deve provavelmente da remoção de algumas impurezas e ceras que estavam agregadas a sua superfície. As quais foram removidas com o tratamento sem alteração morfológica do material. Assim, o tratamento das Fibras com água quente não deverá influenciar na adsorção de catalisador à superfície destas.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X (EDX)

Os gráficos gerados pelo EDX sem tratamento¹⁵, mostram os resultados para as fibras de coco e sisal após o tratamento com a água quente.



(b) com tratamento de água quente.

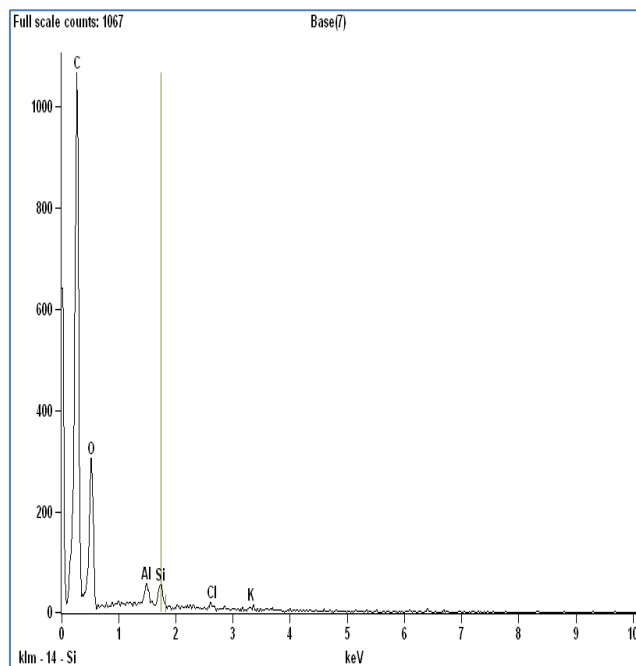
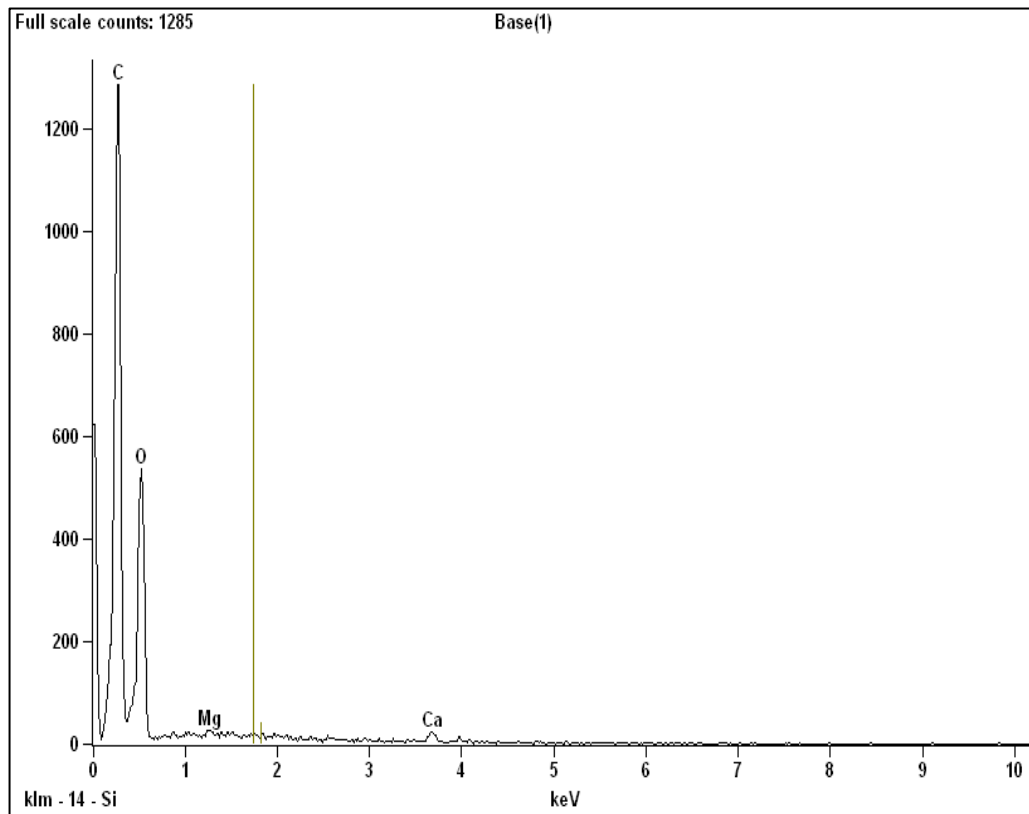


Figura 15: EDX da fibra de coco

(a) Sem tratamento



(b) com tratamento de água quente.

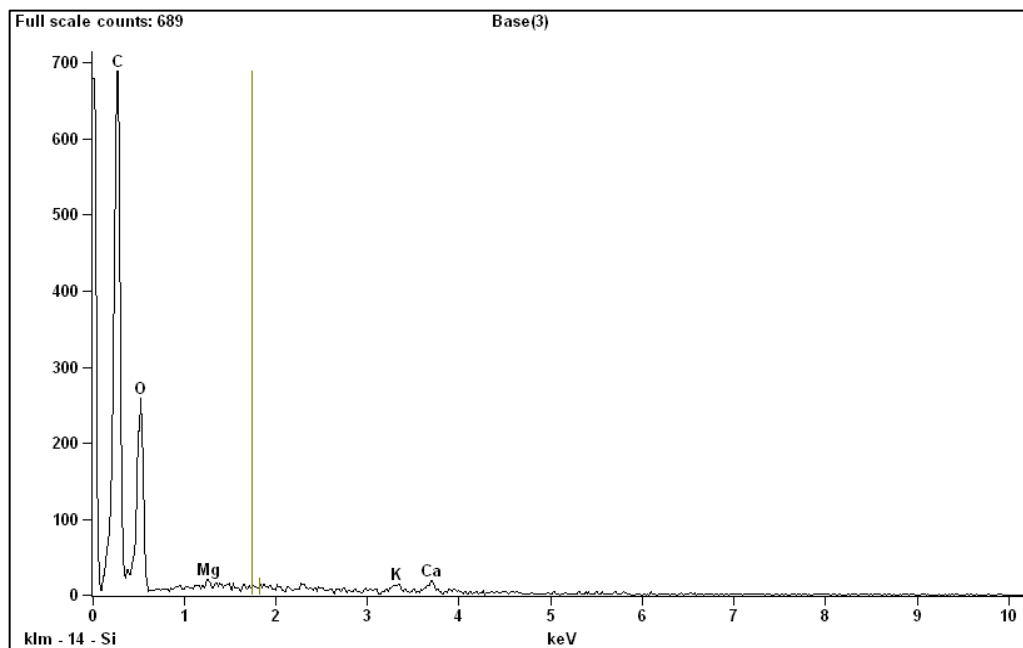


Figura 16: EDX para fibra de sisal

Os gráficos gerados pelo EDX, também são semelhantes quando se compara as fibras de coco tratadas e não tratadas, figura (a) e (b) respectivamente. Isso demonstra que o tratamento não alterou a cristalinidade nem os componentes da amostra.

Porém, as microanálises provenientes do EDX, Figura 16a e 16b, referentes ao sisal, mostram que houve a perda de potássio após o tratamento das fibras com água quente, essa perda ocorreu devido à osmose.

4.1.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Segundo SKOOG et al. (2002) as fibras naturais de coco e de sisal, antes do tratamento, possuem bandas em 3225 cm^{-1} e 3294 cm^{-1} , respectivamente, referentes à ligações -OH .

Os espectros de infravermelho Figura 17 para as fibras naturais de coco, e fibra de sisal respectivamente apresentam o comportamento das fibras antes e após os tratamentos efetuados com água e com o CTBA.

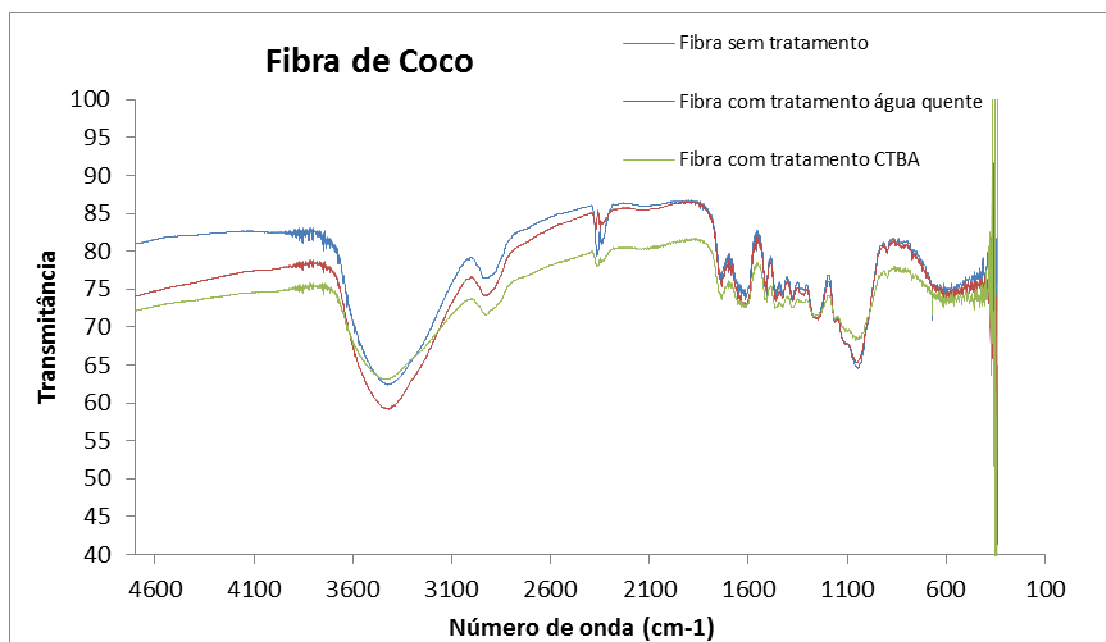


Figura 17: Espectro FTIR para fibra de coco: (a) in natura; (b) tratamento com água quente (c) tratamento com CTBA

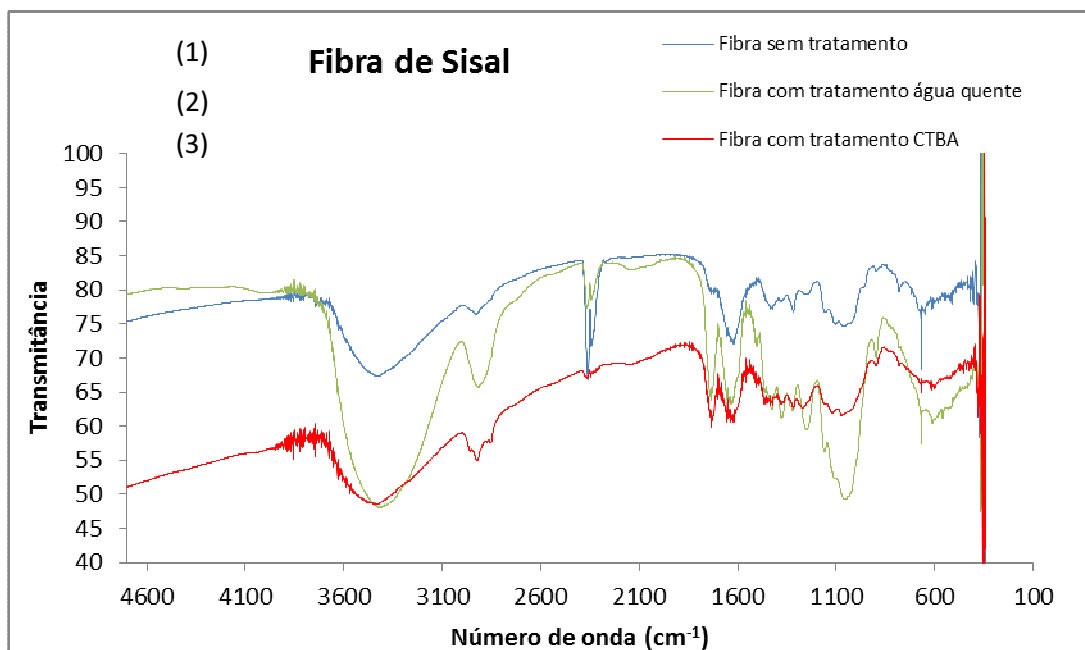


Figura 18: Espectro FTIR da fibra de sisal: (a) in natura; (b) tratamento com água quente (c) tratamento com CTBA.

Os espectros de infravermelho para as fibras naturais, apresentados nas (Figuras 17 e 18) antes do tratamento das mesmas, confirmam que as fibras de coco e de sisal possuem bandas em 3225 cm^{-1} e 3294 cm^{-1} , conforme literatura mencionada em (SKOOG et al, 2002).

As curvas referentes às fibras tratadas (c e d) com água quente mostram picos nas mesmas bandas anteriores, porém, observa-se redução na intensidade dos picos devido à perda de grupo - OH

Como o grupo - OH deixa as fibras hidrofílica. A retirada do grupo -OH deve ser adequada porque o TiO_2 é hidrofílico (a depender do pH da solução), então a sua adesão com a fibra-OH é facilitada.

A grande quantidade de grupo hidroxila na celulose confere propriedades hidrofílicas à fibra natural. Quando usada para reforçar matrizes hidrofóbicas, o resultado é uma interface muito fraca e baixa resistência à adsorção de umidade. Assim, poderá haver uma boa aderência ao óxido polar durante a impregnação do catalisador se o grupo hidroxila for mantido.

Os espectros de infravermelho para as fibras naturais, apresentados nas figuras 15 e 16 apresentam o comportamento da fibra de coco e sisal após os tratamentos efetuados com água e com o CTBA.

Observa-se na Figura 18, que a Fibra de coco antes do tratamento possui bandas de hidroxilas nos comprimentos de onda que vão de 1000 cm^{-1} e entre 3.500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A banda maior está localizada entre 2000 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} e essa banda característica do KBR utilizado como branco na Observa-se na figura 14 que a Fibra de coco antes do tratamento possui bandas de hidroxilas nos comprimentos de onda que vão de 1000 cm^{-1} e entre 3.500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A banda maior está localizada entre 2000 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} e essa banda característica do KBR utilizado como branco na técnica. Para as bandas de hidroxilas o que se observa com o tratamento é uma redução na transmitância de 77 (fibra natural), 72 (fibra tratada com CTBA) e 67 (fibra tratada com água). Essa redução é proveniente da limpeza realizada com o tratamento, contudo não tem como mostrar se será significativa a impregnação do catalisador. Esse resultado só poderá ser avaliado após as próximas análises quantitativas.

O mesmo acontece com a fibra de sisal (figura 15), onde se observa as bandas nos mesmos comprimentos de ondas, o que demonstra que o tratamento foi similar em ambas as fibras. Contudo, a transmitância é mais alta na fibra tratada com CTBA (85), quando comparada com a fibra natural de sisal que possui transmitância de 76 e a fibra tratada com água transmitância de 67. Esse resultado denota que após o tratamento da fibra de sisal com CTBA, houve um aumento da transmitância, garantindo uma maior quantidade de hidroxila. Porém, esse resultado é qualitativo e, portanto, necessitará de uma melhor investigação quantitativa para obter uma melhor conclusão a respeito do mesmo.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Com o objetivo de avaliar a estrutura dos catalisadores e a eficácia da impregnação da Ag e o Ti_2O_3 no TiO_2 , os resultados das análises envolvendo UV, MEV, DRX e FTIR serão apresentadas a seguir.

4.2.1 ESPECTRO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como

consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. O objetivo dessa técnica é identificar o nível de absorção das espécies em toda a faixa do comprimento de onda do espectreletromagnético.

De acordo com as informações supracitadas foi realizada a técnica de UV-vis para as amostras de catalisadores (TiO_2 , Ag-TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$) a fim de identificar o nível de absorção das radiações provenientes da luz UV e visível.

Os difratogramas apresentados na Figura 19: apresentam os resultados encontrados para as amostras de TiO_2 puro, TiO_2 impregnado com a prata Ag. A 1 mostra os resultados do TiO_2 puro, impregnado com Ti_2O_3 .

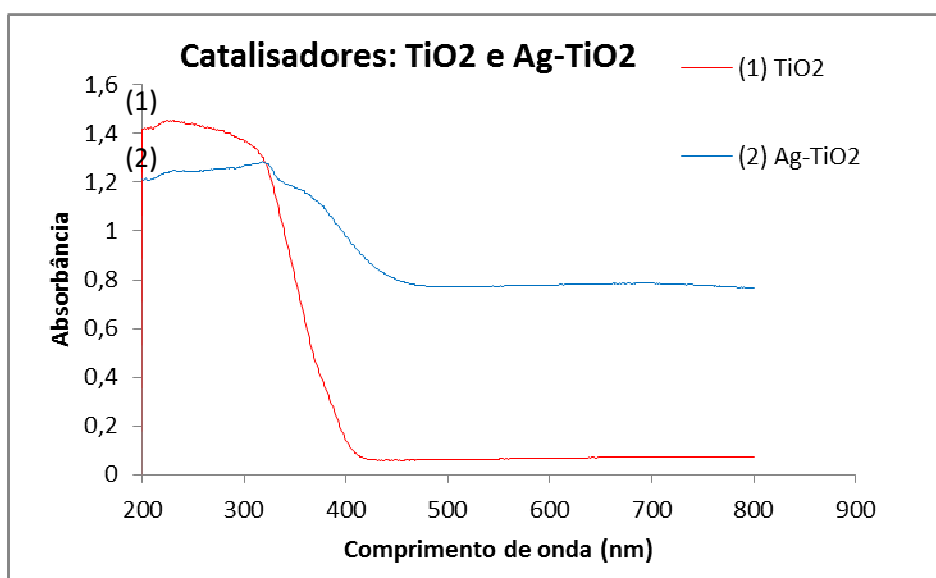


Figura 19: Espectro UV-vis dos catalisadores (TiO_2 e Ag/TiO_2)

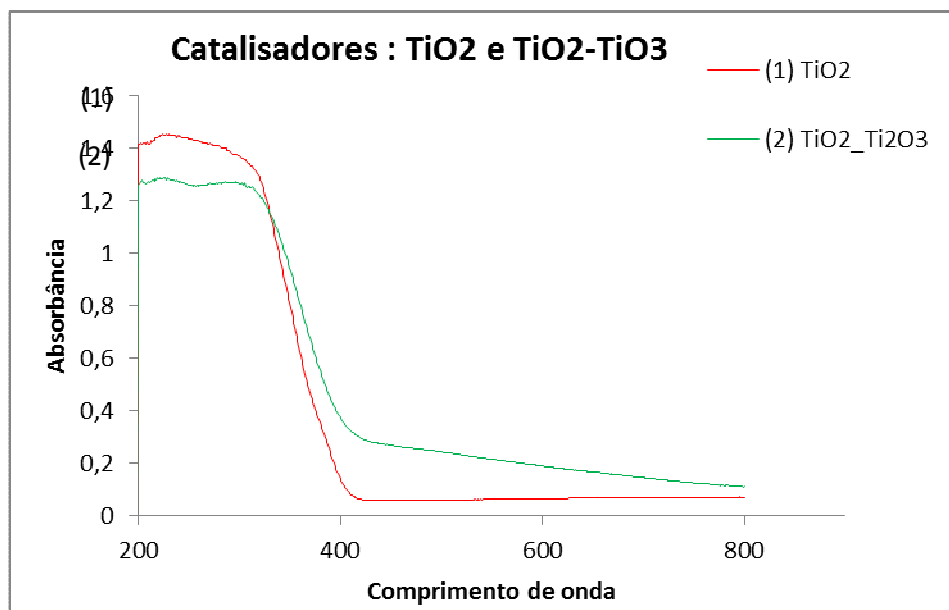


Figura 20: Espectro UV-vis dos catalisadores (TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$)

Analisando-se a Figura 19:, verifica-se que TiO_2 (1) exibe um pico de absorção localizado na faixa de 200 a 380nm, ou seja na faixa ultravioleta (UV). Para as heteroestruturas de Ag-TiO_2 (2) –observa-se grande capacidade de leve absorção tanto no UV de 200 a 350nm, quanto na luz visível no intervalo de 380-466nm em adição à absorção de banda derivada da transição da banda de gap o que leva a uma boa atividade fotocatalítica da luz visível. O espectra UV- Visível da heteroestrutua de Ag/TiO_2 também exibe uma longa banda de absorção em luz visível aproximadamente entre 466-789nm e uma banda de absorção na região UV transferível para o $\text{Ti} - \text{O}$. Em comparação aos nanocintos de TiO_2 puros. A absorção além do 370nm na heteroestrutura fotocatalítica do Ag/TiO_2 é atribuída à presença das nanopartículas de Ag , como a sensibilização da luz visível, que tem uma forte e comprida banda de absorção na região da luz visível. O que não se observa na molécula do TiO_2 .

A Figura 20 mostra o espectro difuso de reflexão das amostras de TiO_2 puro (1), $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (2). Para de TiO_2 puro (1) nenhuma absorção foi observada no comprimento de onde maior que 400nm. Em relação às ao resultado das amostras $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (2) além da banda observada abaixo dos 400nm que é atribuída a absorção da banda-gap do TiO_2 , uma nova absorção é observada na região da luz visível no comprimento de onda maior que 400nm. O pico de absorção ocorre por

volta de 403nm à intensidade das novas bandas cresceu quando o TiO_2 foi impregnado com o Ti_2O_3 . Isto indica que alguns níveis de energia “midgap*” foram formados na estrutura da amostra.

O difratograma apresentado na Figura 21: mostra os resultados encontrados para as amostras de Ag-TiO₂, TiO₂-Ti₂O₃ e TiO₂ puro.

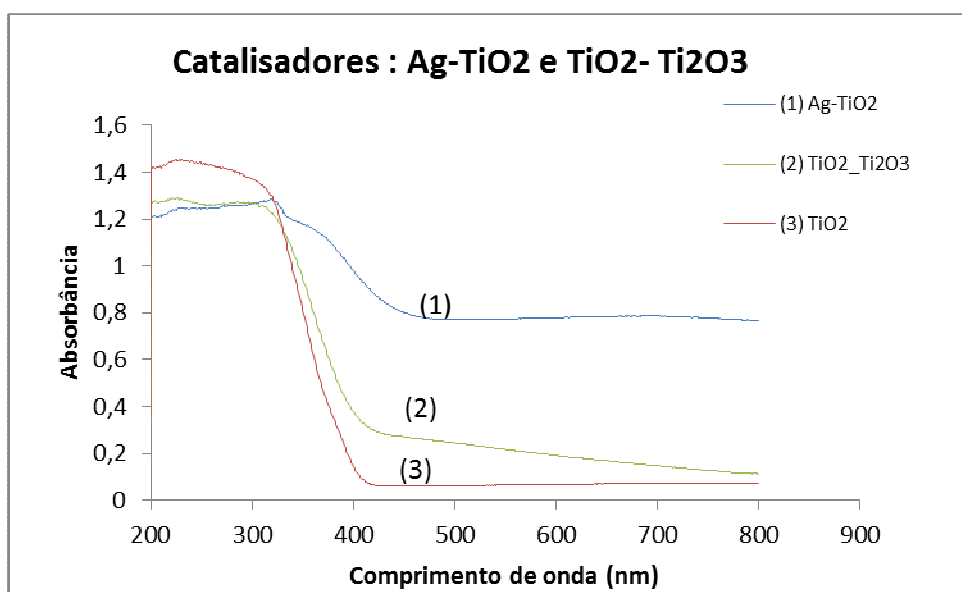


Figura 21: Espectro UV-vis para os catalisadores Ag/TiO₂, TiO₂ /Ti₂O₃ e TiO₂

Quando se compara o comportamento do catalisador impregnado com Ag (1) com o catalisador impregnado com o Ti_2O_3 (2) (Figura 21:), observa-se que a absorção da luz visível é maior para o catalisador Ag-TiO₂, que teve absorbância em torno de 0,8, do que para o catalisador TiO₂-Ti₂O₃, que teve uma absorbância em torno de 0,4. Isso indica que quando o processo fotocatalítico for localizado usando Ag-TiO₂ e TiO₂-Ti₂O₃ e luz solar, o processo que utilizar. Sendo assim, apenas o catalisador Ag-TiO₂ será utilizado neste trabalho.

4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura (a) e (b) apresentam as micrografias do TiO₂ puro, TiO₂ impregnado com a prata Ag respectivamente.

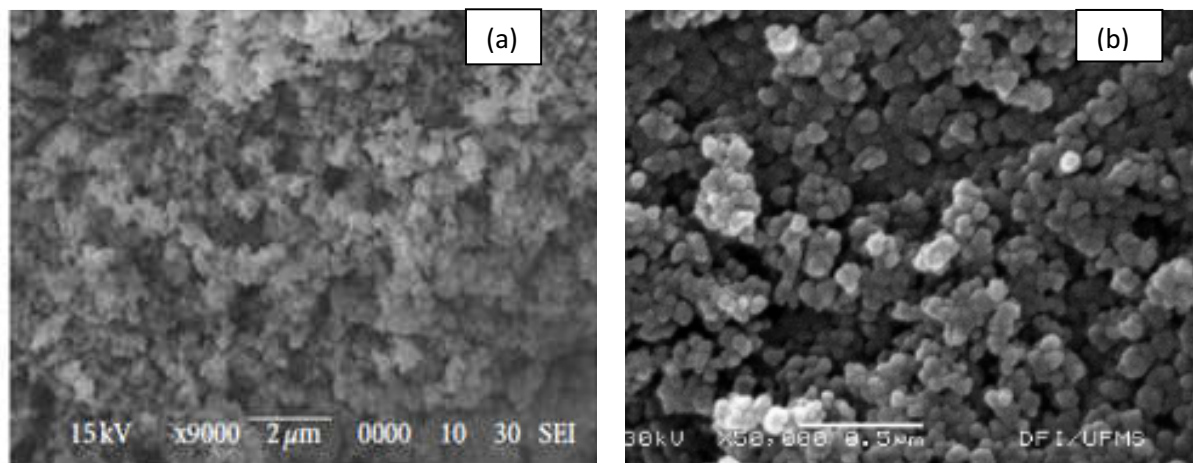


Figura 22: Micrografias referentes ao (a) TiO₂ e (b) Ag-TiO₂

Observa-se a partir da Figura 22: que não houve alteração na morfologia da estrutura. A análise das micrografias dos fotocatalisadores aponta que o TiO₂ é formado por grandes aglomerados de partículas com morfologia arredondada. Observou-se que a presença de 1,7g de prata no catalisador Tio2 não alterou a morfologia da mesma observada na Figura 22: para o dióxido de titânio puro.

4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 23: mostra os difratogramas do TiO₂ puro e a Figura 24: do TiO₂ após a impregnação com a prata. Através deles pode-se observar a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ), ao longo da amostra em: 20°, 26,4° e 40°, que correspondem aos planos (101), (002) e (040), respectivamente.

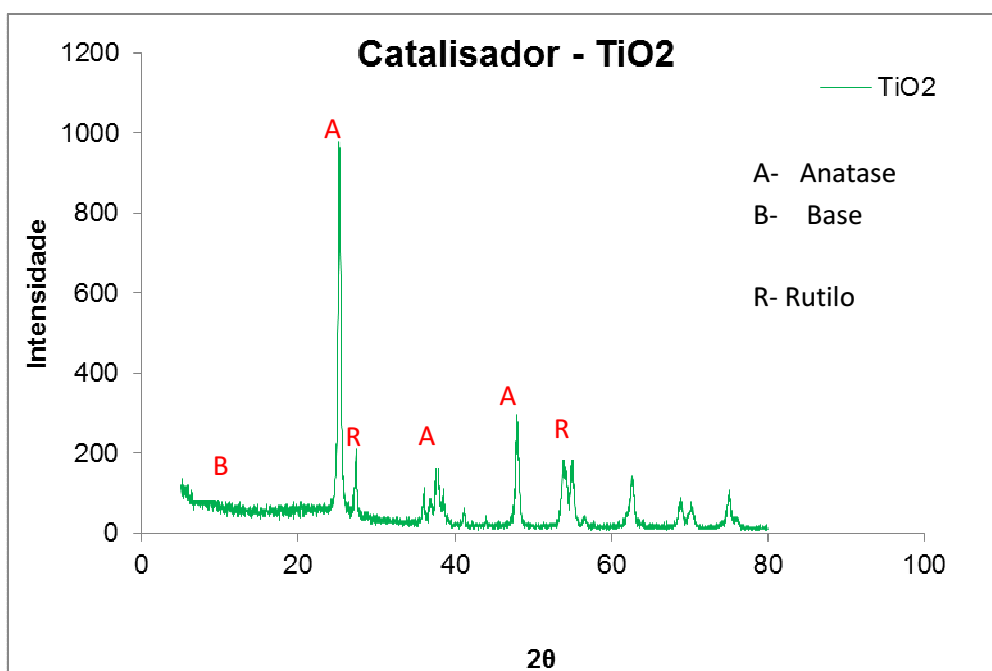


Figura 23: Difratoograma de raios X do catalisador TiO_2 puro

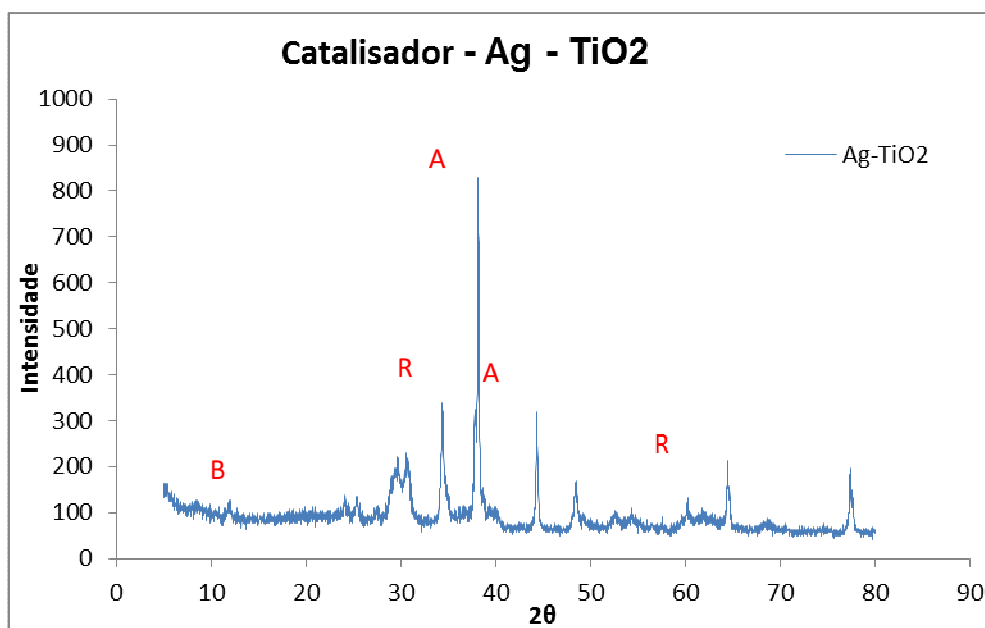


Figura 24: Difratoograma de raios X do catalisador TiO_2 impregnado com a prata (Ag)

Na Figura 23: pode-se observar os picos de difração referentes ao semicondutor (TiO_2), os picos correspondentes a fase anatase (A) em $25,44^\circ$, $37,94^\circ$ e $47,96^\circ$, que correspondem aos planos (101), (004) e (200), respectivamente. Além

desses, observa-se também os picos de difração do rutilo em $27,60^\circ$, $41,42^\circ$ e $54,32^\circ$ que corresponde aos planos (110), (101) e (2 10), respectivamente.

A Figura 24 pode-se observar os picos do Ag-TiO₂ modificado, a cristalinidade dessa amostra pode ser observada em 37° conforme a carta de González et al. (2011), contudo existem outros picos que denotam fase cristalina da amostra. Esse resultado garante que, após a impregnação da prata na titânia, o catalisador não sofreu alterações significativas em sua rede cristalina. De acordo com Ohtain et al. (2010), no caso do TiO₂-Ag, pode haver indicação da fase rutilo e anatase entre $20,8^\circ$ até $30,7^\circ$, devido a heterogeneidade do óxido. Portanto, os dados experimentais concordam com os dados sugeridos na literatura estudada. O pico característico da fase anatase é encontrado em $2\theta = 25,3$ (pico de maior intensidade para esta fase); sendo que o sinal de maior intensidade para o rutilo encontra-se em $2\theta = 37,9$.

Não foi observado a presença de picos relacionados à prata,. O mesmo ocorreu com González et al. (2011), o qual analisou partículas de dióxido de titânio e prata por difração de raios X. Possivelmente, as baixas quantidades de material na matriz do óxido de titânio não puderam ser detectadas por esta medida. Este fato também pode ser um indício de que a prata não esteja presente na estrutura cristalina do óxido, estando possivelmente revestindo o material, conforme desejado, (GONZÁLEZ et al. 2011).

4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura apresenta o perfil das curvas do espectro de infravermelho para o TiO₂ puro e após a impregnação do mesmo com a prata TiO₂-Ag.

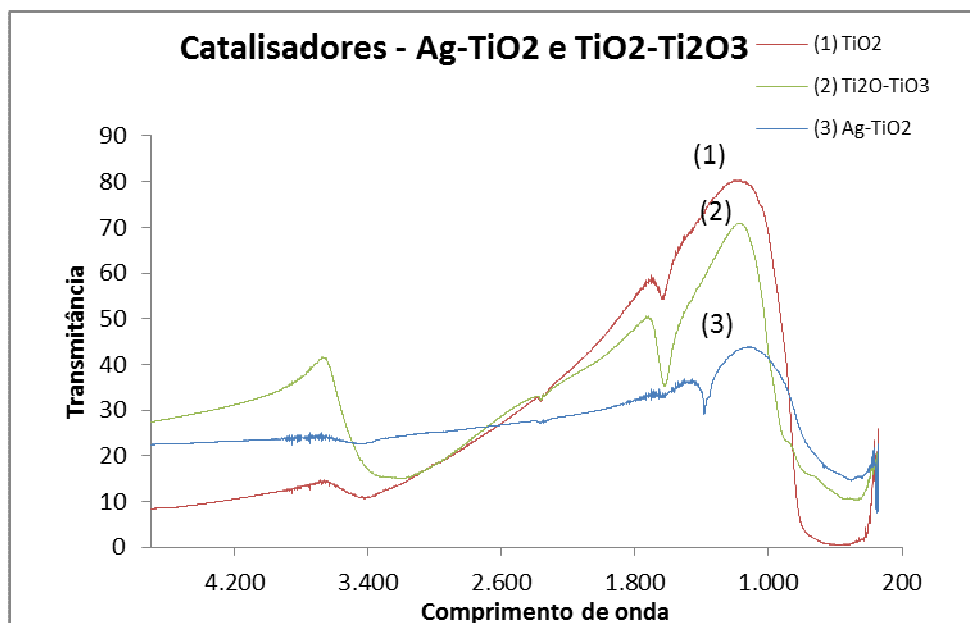


Figura 25: Espectro FTIR dos catalisadores: TiO₂, Ti₂O-TiO₃ e Ag-TiO₂.

No espectro de Infravermelho da amostra Figura 25: observa-se as bandas características de modos vibracionais do (1) TiO₂ na faixa de 400 - 800 cm⁻¹. As bandas em cerca de 1462 cm⁻¹ e 1604 cm⁻¹ aparecem devido à presença de grupos OH⁻ ligada ao óxido. Os dois picos em torno de 3379 cm⁻¹ e 3479 cm⁻¹ são devidos ao CO₂.

Os espectros de infravermelho de ambos os óxidos TiO₂-TiO₃ apresentaram bandas entre 3000 a 3500 cm⁻¹, provavelmente referente ao estiramento do grupamento OH provenientes da água adsorvida nos materiais. Observam-se também bandas de absorção em 600 cm⁻¹, indicando a presença de ligações O-Ti-O (SILVERSTEIN et al., 1979).

As amostras de TiO₂/Ag apresentam bandas em 1800 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹, 2200 cm⁻¹ e 2300 cm⁻¹ características da prata. As bandas entre 1500 cm⁻¹ e 2500 cm⁻¹ são bandas provenientes de OH provavelmente referente a grupos nitrato aderido ao material, que tem sua origem proveniente do ácido nítrico utilizado na síntese. El-Kemary et al. (2011) observaram as mesmas bandas de absorção para o óxido de titânio puro.

Conforme esperado, essa técnica não apresenta resultado quantitativo do óxido de titânio impregnado com prata. Sendo assim, fez-se uso da microscopia eletrônica de varredura acoplada ao detector de espectroscopia de energia dispersiva utilizado para identificar a composição elementar das amostras.

4.3 Caracterizações do sistema catalítico após a impregnação do catalisador (Ag-TiO₂) nas fibras de coco e sisal.

Com o objetivo de avaliar a estrutura das fibras de coco e de sisal após a impregnação do catalisador Ag-TiO₂ foram realizadas análises de FTIR, MEV e DRX.

4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho para as fibras naturais de sisal e coco são mostrados nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 27: , respectivamente. Foram analisadas as fibras in natura, tratadas com CTBA e impregnadas com o catalisador Ag-TiO₂.

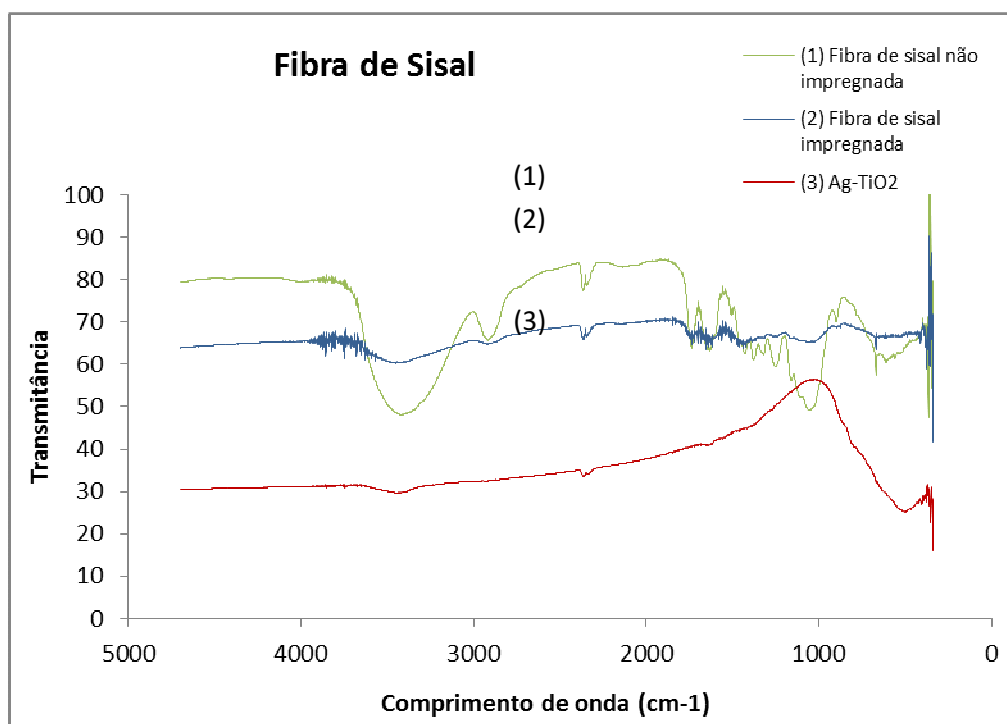


Figura 26: Espectro FTIR para as fibras de sisal in natura e impregnadas com catalisador.

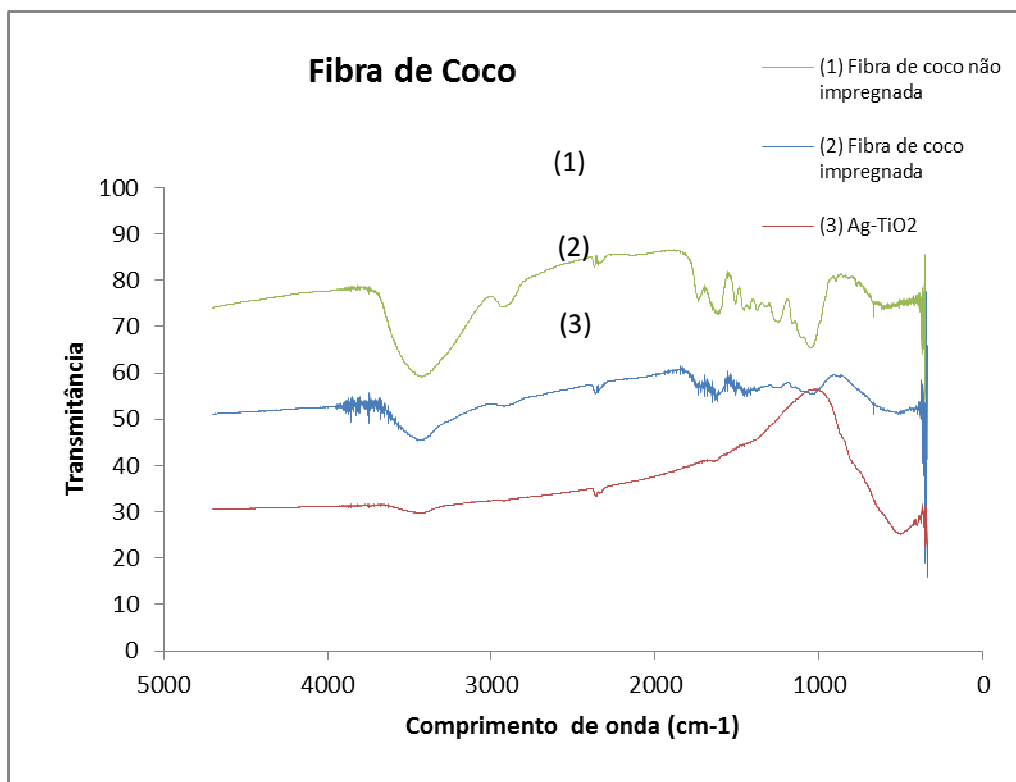


Figura 27: Espectro FTIR para as fibras de coco in natura e impregnadas com catalisador.

Os espectros de infravermelho para fibra de sisal apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** indicam que as fibras de sisal não impregnadas (1) possuem bandas em 847 cm^{-1} a 1129 cm^{-1} e de 3100 a 3700 cm^{-1} . Estas bandas estão relacionadas às ligações O-H, e podem ser vistas em intensidades variadas, entre 3200 e 3600 cm^{-1} (SKOOG et al, 2002). Após a impregnação com Ag a uma redução nas bandas referentes às hidroxilas e um aumento relativo da transmitância de 50 para 60. Esse aumento denota que a fibra passa a ter caráter hidrofóbico, devido à aderência do titânio e da prata na sua estrutura. A curva (3) apresenta a banda relativa ao componente prata impregnada a titânia hidrofóbica, por isso observa-se a ausência das bandas de hidroxilas na mesma.

Para a fibra de coco, os espectros de infravermelho apresentados na **Figura 27:** indicam que as fibras de coco não impregnadas (1) possuem bandas em 800 a 1100 cm^{-1} e de 3000 a 3600 cm^{-1} . Após a impregnação (2) ocorre uma redução nas bandas referentes às hidroxilas e uma redução relativa da transmitância de 60 para 50. Esse comportamento de redução das bandas de hidroxilas denota que a fibra

passa a ficar com caráter mais hidrofóbico, devido à aderência do titânio e da prata na sua estrutura. Da mesma forma que na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a curva (3) apresenta a banda relativa ao componente prata impregnada a titânia hidrofóbica, por isso observa-se a ausência das bandas de hidroxilas na mesma.

4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As Figuras 28 e 29 apresentam os difratogramas das fibras naturais antes e após a impregnação. Através deles, pode-se observar a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ): 18° , $22,4^\circ$ e $34,4^\circ$, que correspondem aos planos (101), (002) e (040), respectivamente.

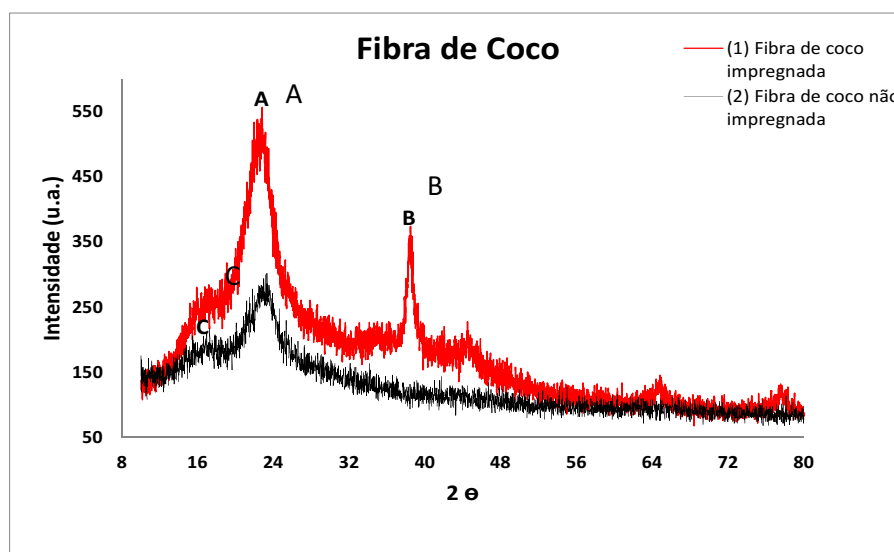


Figura 28: Análises de DRX das fibras de coco

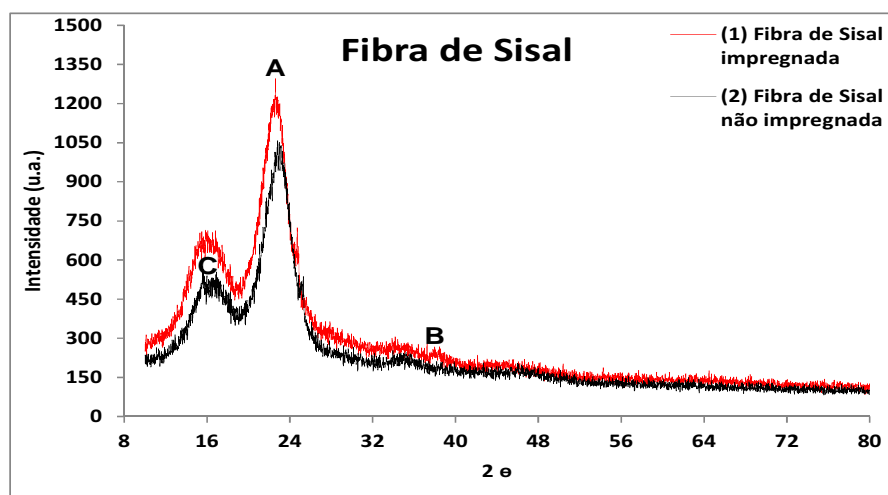


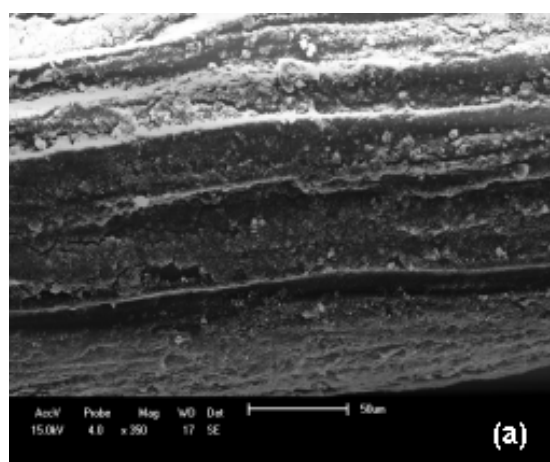
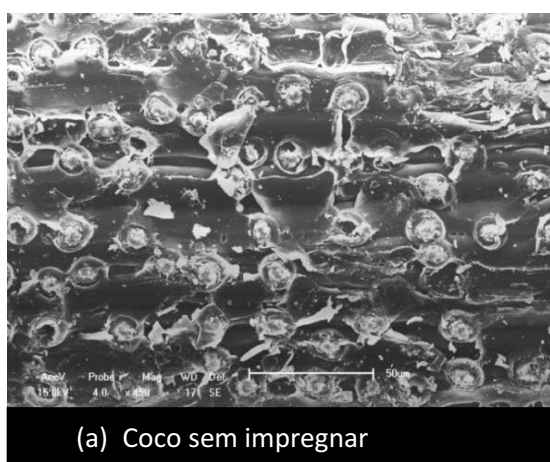
Figura 29: Análises de DRX das fibras de sisal

Os gráficos contidos nas Figura 28 apresentam picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, onde pode se observar que a reflexão no plano 002 (18°) é mais intensa. Como as fibras de coco e sisal são constituídas basicamente de hemicelulose, lignina e celulose, sendo a lignina e a hemicelulose macromoléculas amorfas. A representação referente a letra “A” em 21° corresponde a cristalinidade da fibra. A Figura 30 também apresenta outro pico característico no que se refere a impregnação (pico representado como “B” em 37°). Segundo a literatura esse pico corresponde à fase cristalina do Ag-TiO_2 . Sendo assim, é possível confirmar que houve impregnação do catalisador na fibra de coco.

A Figura 29 mostra o pico característico da celulose e a fase amorfa da fibra representado como “C” em 16° . Em 37° há um pico discreto referente ao catalisador AgTiO_2 e em 23° referente a cristalinidade da fibra.

4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para os catalisadores de Ag-TiO_2 suportados em fibra de coco (FC/Ag-TiO_2) e em fibra de sisal (FS/Ag-TiO_2) a análise de MEV foram realizadas como apresentado nas Figura 30: (a) e (b), antes e após a impregnação do catalisador nas mesmas.



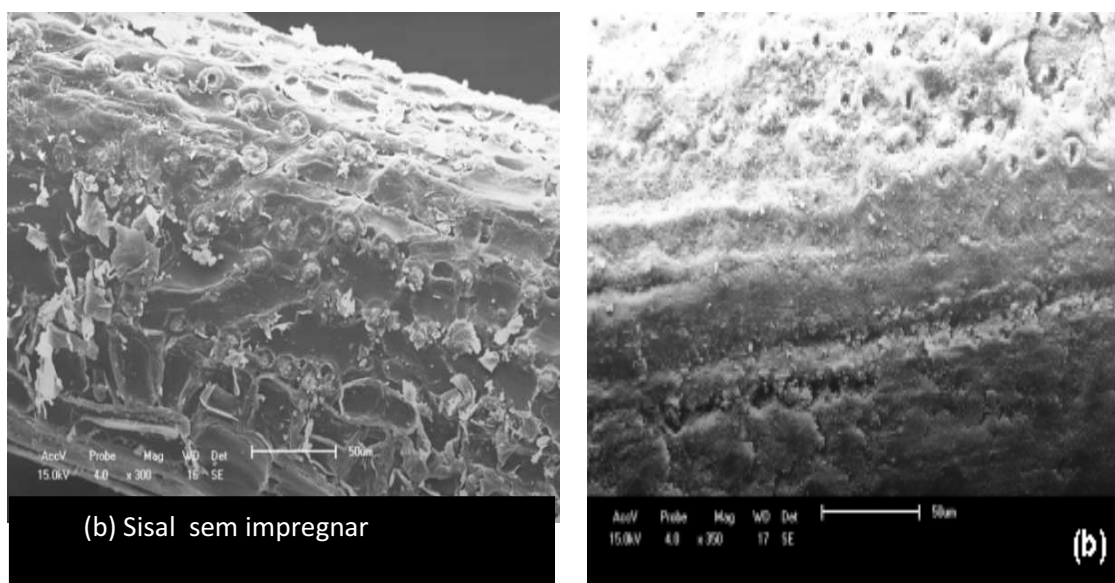


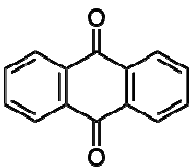
Figura 30: Análises de MEV das fibras de (a) coco e (b)

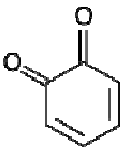

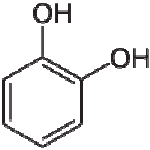
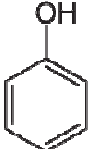
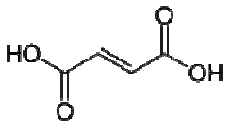
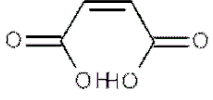
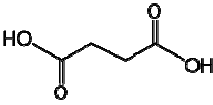
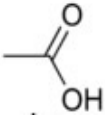
Analisando-se a Figura 30: , devido ao recobrimento apresentado tanto na fibra de coco quanto na fibra de sisal. Comparando-se as imagens (a) e (b), observa-se que a adsorção das partículas de Ag-TiO_2 pela fibra de sisal (b) ocorreu de maneira mais intensa do que na fibra de coco (a).

4.4 Identificação dos componentes a serem degradados

Segundo Lopes et al (1996) a depender do mecanismo de reação, o antraceno poderá ser degradado em compostos que se encontram relacionados na Tabela9.

Tabela 9: Produto fotocatalise do antraceno em solução (Lopes at al, 1996)

QT	Composto	Fórmula estrutural	Fórmula Química	Solubilidade
1	ANTRAQUINONA		$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$	Solúvel em etanol e éter dietílico; Solúvel em benzeno aquecido, Insolúvel em água.

2	BENZOQUINONA		$C_6H_4O_2$	Solubilidade em água 5.9 g/100 ml (15 °C)
3	HIDROQUINONA		$C_6H_4(OH)_2$	Solubilidade em água 5.9 g/100 ml (15 °C)
4	PIROCATECOL		$C_6H_6O_2$	Solubilidade em água 43g/100 ml
5	FENOL		C_6H_5OH	Solubilidade em água 84 g·l ⁻¹ a 20 °C
6	ÁCIDO FULMÁRICO		$C_4H_4O_4$	praticamente insolúvel em água (4,9 g·l ⁻¹) ^[1]
7	ÁCIDO MALEICO		$C_4H_4O_4$	Solubilidade em água 788 g/l (25 °C)
8	ÁCIDO SUCCÍNICO		$C_4H_6O_4$	Solúvel em água
9	ÁCIDO ACÉTICO		$C_2H_4O_2$	Solúvel em água

4.4.1 IDENTIFICAÇÃO DOS TEMPOS DE RETENÇÃO DOS COMPONENTES DEGRADADOS

A fim de identificar o tempo de retenção dos componentes que seriam degradados após a reação fotocatalítica do antraceno, analisou-se o estudo de

Lakshmi et al e os possíveis comprimentos de ondas para cada composto identificado na Tabela 10. A partir desses valores montou-se a Tabela 10.

Tabela 10 : Comprimento de onda e tempo de retenção dos componentes

	Substância	Tempo (min)	Comp. Onda
1	Acido Maleico	1,6	209
2	Ácido Fumarico	1,9	205
3	Fenol	4	195
4	Hidroquinona	5,1	244
5	Benzoquinona	2.9	244
6	Pirocatecol	3,6	196
7	Antraceno	1.8	202
8	Ác. Acetico	2,5	190
9	Antraquinona	11,3	253
10	Ác. Succinico	1,97	254

Com o objetivo de validar os dados retirados da literatura, soluções dos possíveis componentes apresentados na Tabela 10 foram realizadas e as curvas de calibração no HPLC foram feitas. Assim como, o cromatograma apresentado para a mistura na 31.

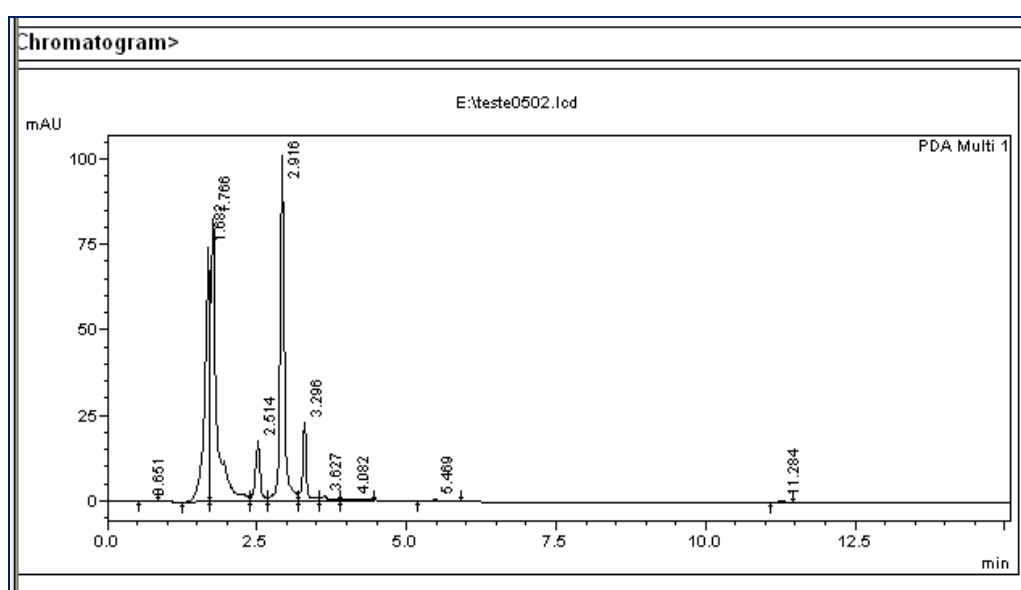


Figura 31: Cromatograma dos possíveis componentes da fotocátalise do antraceno (condição peracional AgTIO₂-FC-4-°C).

4.4.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS POSSÍVEIS COMPONENTES DEGRADADOS

Para preparar as dez curvas de calibração que foram utilizadas nesse trabalho, foram realizadas misturas com diluições de concentrações variando de 0,05, 0,4, 0,3, 0,2 e 0,01 Kg.m⁻³. As curvas de calibração estão apresentadas no Apêndice F deste documento.

4.4.3 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA IDEAL PARA O ANTRACENO

Para escolher o comprimento de onda ideal de 202nm que fora utilizado nas análises de HPLC do antraceno, fez-se necessário testar cinco comprimentos de ondas com o antraceno e ver qual o ensaio de melhor intensidade, ou seja, qual o comprimento tem a maior altura de pico para o mesmo tempo de retenção. A Figura 32: apresenta o resultado encontrado. A importância da altura de intensidade do pico garante uma melhor análise no resultado, principalmente para baixas concentrações, como é o caso do antraceno.

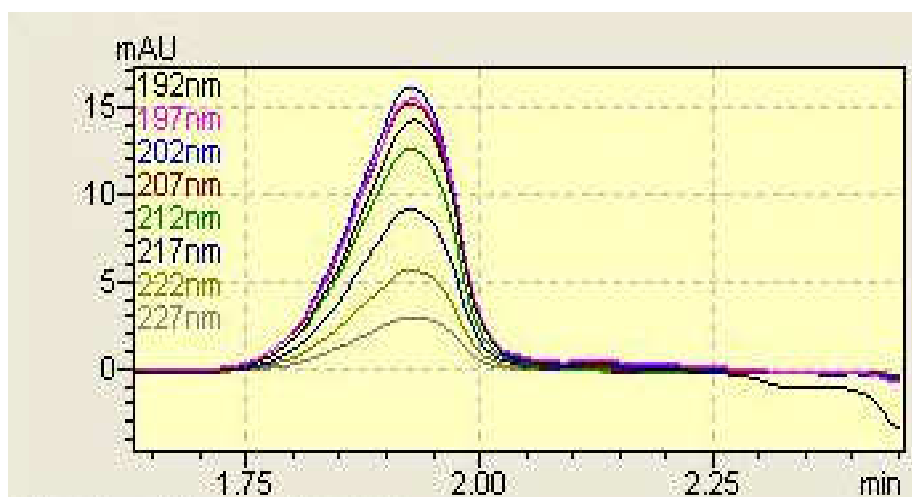


Figura 32: Diferentes comprimentos de onda para antraceno

De acordo com os resultados apresentados na Figura 32: , observou-se que a maior intensidade aparece quando o comprimento de onda é 202 cm⁻¹. Assim,

escolheu-se esse comprimento de onda para todas as análises que foram realizadas no decorrer das reações. A Figura 33: apresenta um exemplo de análise feita para o antraceno utilizando esse comprimento de onda.



Figura 33: Análise cromatográfica via HPLC para o antraceno

4.5 Avaliação da degradação do antraceno via radiação UV

A degradação fotocatalítica do antraceno foi realizada utilizando os catalisadores FC/Ag-TiO₂ e FS/Ag-TiO₂, onde FC é fibra de coco e FS é fibra de sisal. O procedimento adotado para coleta de dados experimentais foi descrito no Capítulo 3. Esses resultados foram interpretados com o objetivo de verificar a influência da temperatura, do tipo e fibra e do tipo de tratamento imposta à fibra na degradação do antraceno. Para avaliar algumas das possíveis interferências externas à reação química, testes preliminares, denominados de branco 1, 2 e 3, foram conduzidos e seus resultados são apresentados nos itens 4.4.1 e 4.4.2.

4.5.1 BRANCO 1 (FOTÓLISE DIRETA DO ANTRACENO)

Este ensaio tem como objetivo avaliar o efeito apenas da radiação UV na degradação do antraceno. O reagente foi colocado no reator sem a presença do

catalisador, observando o perfil dinâmico da conversão do antraceno ao longo do processo (Figura 17).

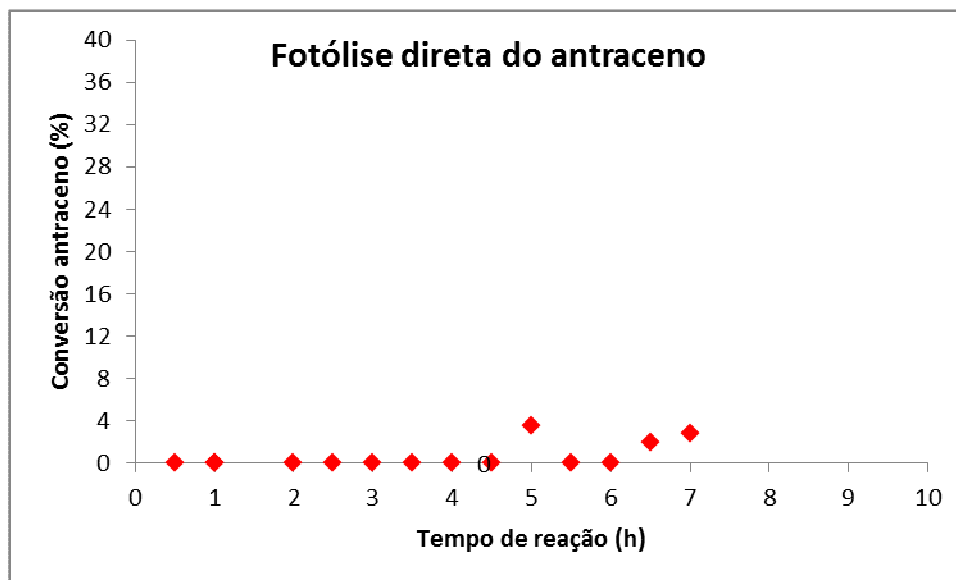


Figura 34: Perfil dinâmico da conversão do antraceno para o processo de Fotólise direta.

Neste experimento, a conversão inicial de antraceno foi de zero, permanecendo praticamente constante até 4,5h de operação, e após 5h observou-se uma alteração mínima na conversão final, alcançando em 8h a conversão total de aproximadamente 24% de degradação do antraceno. Esse resultado é favorável, pois o nosso objetivo é que o antraceno degrade na presença do catalisador, este ensaio mostra que a degradação do mesmo apenas com a luz, é mínima, uma conversão baixíssima.

4.5.2 BRANCO 2 (ANTRACENO+FIBRA+LUZ)

Este ensaio tem como objetivo avaliar a influência da radiação UV nas fibras de coco e sisal com a presença do antraceno e sem a presença do catalisador.

O reagente foi colocado no reator junto com a fibra sem a presença do catalisador, observando o efeito da radiação com o tempo. O resultado encontra-se nas Figuras 18 e 19.



Figura 35: Ensaio em branco 2, reação não catalisada à temperatura de 26 °C para a fibra de sisal.

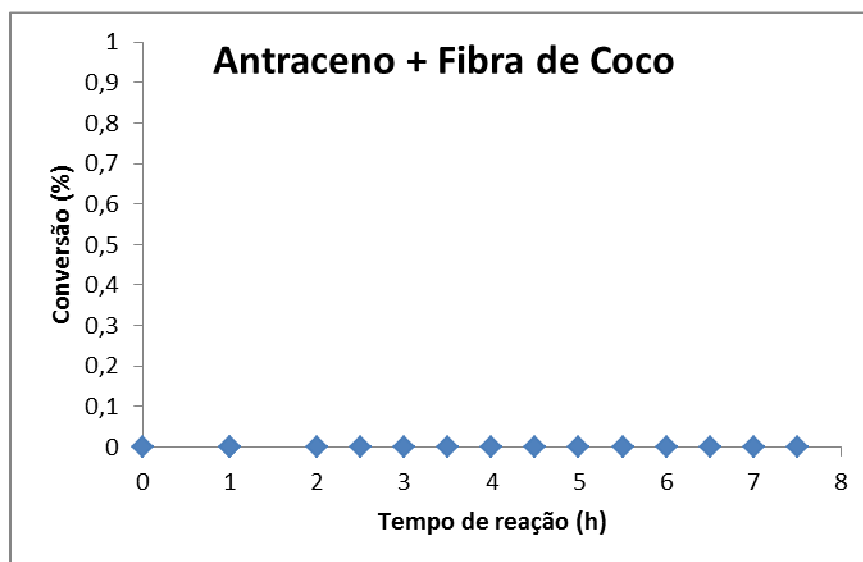


Figura 36: Ensaio em branco 2, reação não catalisada à temperatura de 26 °C para a fibra de coco.

Neste experimento a concentração inicial de antraceno foi de aproximadamente 1 g L^{-1} e a degradação do antraceno foi avaliada em 7 h de operação. Durante todo o ensaio, a conversão do antraceno permaneceu constante, não havendo degradação.

4.5.3 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTRACENO UTILIZANDO OS CATALISADORES TiO_2 E Ag-TiO_2

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos para a degradação do antraceno, algumas variáveis foram mantidas constantes como a concentração do poluente (antraceno) em $5,61 \text{ mol/m}^3$ para cada 1L de H_2O , vazão de ar $91,17 \text{ m}^3/\text{s}^1$ (colocar em, (tempo de reação de 5h horas na temperatura de 26°C). Não houve a utilização de fibra nesse ensaio, os catalisadores estavam em suspensão na mistura reacional. Foram realizadas duas reações preliminares, a primeira utilizando o TiO_2 como catalisador e a segunda utilizando o Ag-TiO_2 , considerando as mesmas condições operacionais. Os resultados podem ser observados na Figura 37.

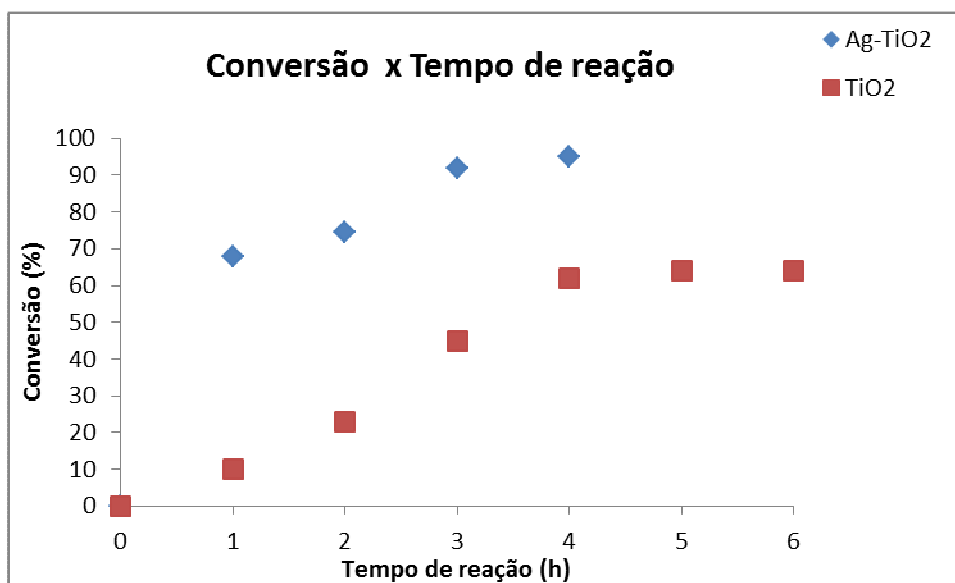


Figura 37: Perfil dinâmico da conversão do antraceno para sistema fotocatalítico (catalisador em suspensão)

A Figura 37 mostra a diminuição da concentração do antraceno com o tempo de reação quando utilizado o catalisador o TiO_2 e o Ag-TiO_2 . A conversão final para o catalisador modificado com a prata (Ag-TiO_2) apresentou um melhor resultado, pois a degradação do antraceno foi mais rápida, em torno de 4h atingindo uma conversão de 94%. Enquanto que para o catalisador puro TiO_2 em 6h de reação

só foi possível converter 64% do antraceno. Esse resultado confirma o que já fora observado nas análises de UV, quando se compara os dois catalisadores Figura 21:.

Pode-se inferir a partir da análise realizada da Figura 40 o catalisador Ag-TiO₂ é mais apropriado para esse processo visto que provocou o aumento da taxa de degradação do antraceno em um período de tempo menor. Esse tempo proporciona um menor custo de energia. Além disso, pode-se utilizar a luz solar, uma vez que a prata pode ser absorvida no visível.

4.5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA DEGRADAÇÃO DO ANTRACENO

Nos resultados dos ensaios elaborados a partir do planejamento de experimentos, considerou-se como variáveis operacionais a temperatura da reação, o tipo de sistema catalítico (Ag-TiO₂ impregnado em fibra de sisal e em fibra de coco) e o tipo de tratamento das fibras. Esses ensaios serão realizados em duplicata, totalizando 16 ensaios

As Tabelas 11 e 12 mostram um resumo dos valores das variáveis e o resultado dos ensaios realizados neste trabalho respectivamente.

Tabela 11: Fatores e níveis empregados nos ensaios

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
Sistema Catalítico	Ag -TiO ₂ - Coco	Ag -TiO ₂ - Sisal
Temperatura (°C)	26	40
Tipo de tratamento fibra	T1 (H2O)	T2 (CTBA)

Tabela 12: Resultado dos ensaios

Nº	Ensaio	Temperatura (°C)	Sistema Catalítico	Tratamento (H2O ou CTBA)	Conversão p/ 2h	Resultado das Repetições
1	26-FC-H2O	-	-	-	4,34	4,3
2	40-FC-H2O	+	-	-	4,41	4,22
3	26-FS-H2O	-	+	-	5,14	5
4	40-FS-H2O	+	+	-	7,79	7,49
5	26-FC- CTBA	-	-	+	10,45	10,23
6	40-FC- CTBA	+	-	+	91,6	91,1
7	26-FS- CTBA	-	+	+	14,08	14
8	40-FS- CTBA	+	+	+	93,93	93,79

De acordo com a Tabela 12 observa-se aumento significativo na conversão do antraceno devido à reação química. Esses resultados foram avaliados com o auxílio de um software apropriado, com o objetivo de conhecer as variáveis que influenciaram diretamente a reação de degradação fotocatalítica do antraceno.

A Tabela 13 mostra os efeitos das variáveis estudadas sobre a conversão do antraceno. Pode-se observar que a temperatura (1) e o tipo de tratamento da fibra (3) foram variáveis estatisticamente significativas, com 95 % de confiança, considerando que seus p-valores são menores que 0,05. Além disso, os efeitos de interação entre as variáveis Estes resultados mostram que ao variar a temperatura de 26 °C para 40 °C ocorrer um aumento na conversão do antraceno de 42,8%. Quando se observa o tipo de tratamento estudado, verifica-se que ao mudar do tratamento a base de H₂O para o tratamento com o surfactante CTBA maior é a conversão final do antraceno, aumentando a degradação de antraceno em 46,5%. Por outro lado, de acordo com a Tabela 13, o efeito do tipo de suporte (fibra de coco ou fibra de sisal) não foi estatisticamente significativo, nas faixas operacionais das variáveis.

A interação entre as variáveis Temperatura e Tipo de tratamento produziu um aumento de conversão de 40,24 %.

Tabela 13: Efeitos Estimados para as variáveis estudadas.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(9)	p-valor
Média	30,28688	0,936075	32,35518	0,000000
(1) Temperatura	42,81875	1,87215	22,87143	0,000000
(2) Suporte	-0,49625	1,87215	-0,26507	0,796927
(3) Tratamento	46,50375	1,87215	24,83976	0,000000
(1) e (2)	-2,49625	1,87215	-1,33336	0,215176
(1) e (3)	40,24375	1,87215	21,49601	0,000000
(2) e (3)	2,06375	1,87215	1,10234	0,298917

A significância da contribuição de cada uma das variáveis operacionais na concentração final do antraceno pode ser também analisada através do diagrama de Pareto. A Figura 21 mostra de forma clara e rápida a significância apenas da temperatura, do tipo de tratamento da fibra e a interação destas variáveis no processo em estudo.

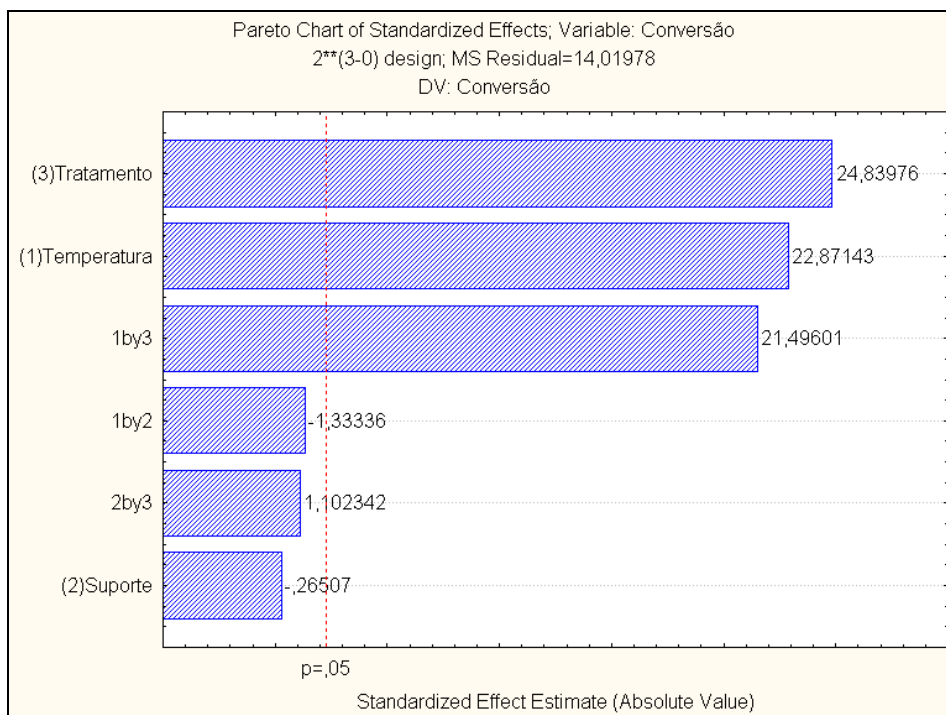


Figura 38: Diagrama de Pareto

A análise estatística dos dados mostra que apenas duas variáveis tiveram efeito significativos nos rendimentos obtidos sob as diferentes condições experimentais a um nível de confiança de 95%, para a faixa de valores analisada. A variável com maior efeito foi o termo linear da temperatura, que atua de forma positiva, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a conversão do antraceno. Da mesma forma a mudança no tipo de tratamento alterou positivamente aumentando a conversão do antraceno, objetivo desse trabalho. Bevilaquia et al.(2011) estudaram a influência da temperatura em na reação de transesterificação para a produção de biodiesel em rota metálica e obteve um resultado negativo, ou seja quanto maior a temperatura menor foi o rendimento. Para Bueno et al.(2010) estudaram a influência da temperatura nas reações de polimerização de co-poliméros o resultado foi o inverso, quanto maior a temperatura maior o tamanho médio de partículas obtido, a temperatura foi um fator positivo para esse estudo e tipo de mecanismo de reação. Em posse das informações supracitadas o aumento da temperatura pode ser positivo ou negativo em uma reação, a depender do objetivo que se queira. Nesse trabalho o aumento da temperatura influenciou positivamente, uma vez que o objetivo era degradar o antraceno no menor tempo possível e em compostos menores.

4.5.4.1 Superfícies de respostas

O comportamento da influência das variáveis operacionais sobre a conversão do antraceno pode ser visualizado por gráficos denominados de superfície de respostas. Para que estas superfícies possam servir de base para produzir inferências estatísticas na faixa operacional das variáveis empregadas, é necessário investigar a qualidade do ajuste dos dados experimentais ao modelo da superfície proposta. Uma das maneiras de verificar a qualidade do ajuste é mostrada na Figura 39, que representa os valores de conversão experimental em função dos valores de conversão preditos.

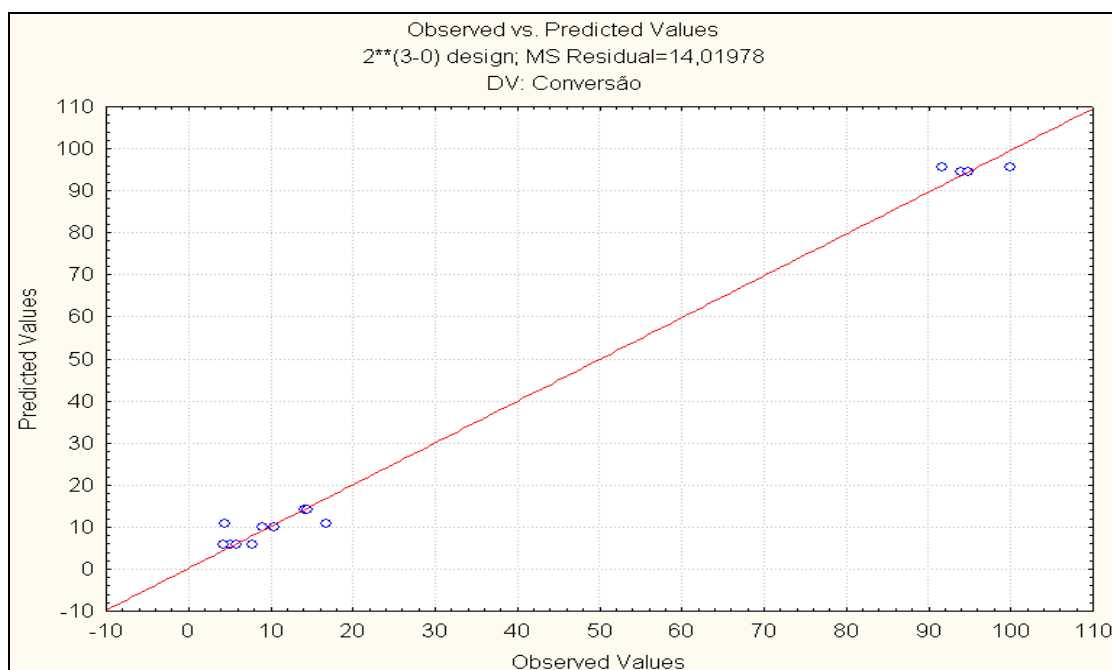


Figura 39: Gráfico de ajuste do modelo

Nota-se que os dados experimentais se ajustaram adequadamente ao modelo da superfície plana, já que os valores se aproximam da bissetriz do plano cartesiano. A superfície de resposta linear referente ao comportamento das variáveis temperatura e tipo de tratamento sobre a conversão é mostrada na Figura 40: .

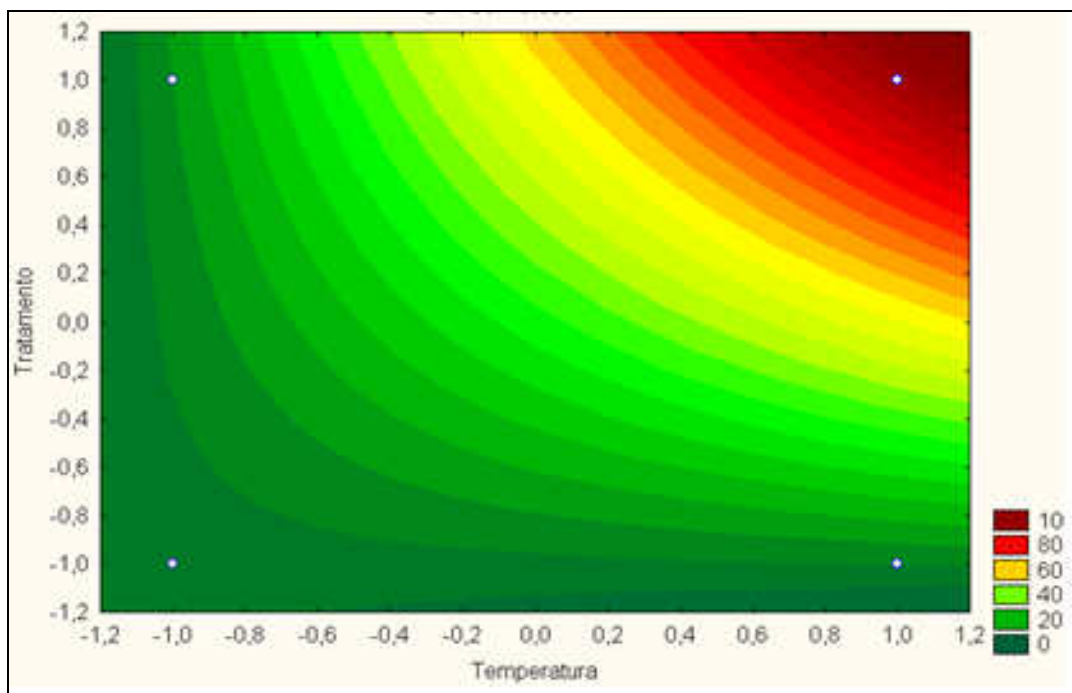


Figura 40: Superfície de resposta R

A região de máxima conversão, representada pela cor vermelha mais intensa, está delineada quando a temperatura é a mais alta (+1) e quando o tratamento da fibra foi realizado com CTBA (+1). Observa-se que, quando o tratamento da fibra foi realizado com água (-1), o aumento da temperatura não contribuiu com o aumento da conversão, mantendo-se em um valor aproximadamente constante ($\approx 20\%$). No caso do tratamento com CTBA, o aumento da temperatura provoca variações acentuadas na conversão, considerando que a faixa de temperatura investigada foi de 26 a 40 °C. Para esses resultados o R encontrado foi de 0,99442. A Figura 41: (a) e (b) apresenta a influência tratamento e da temperatura no suporte do catalisador.

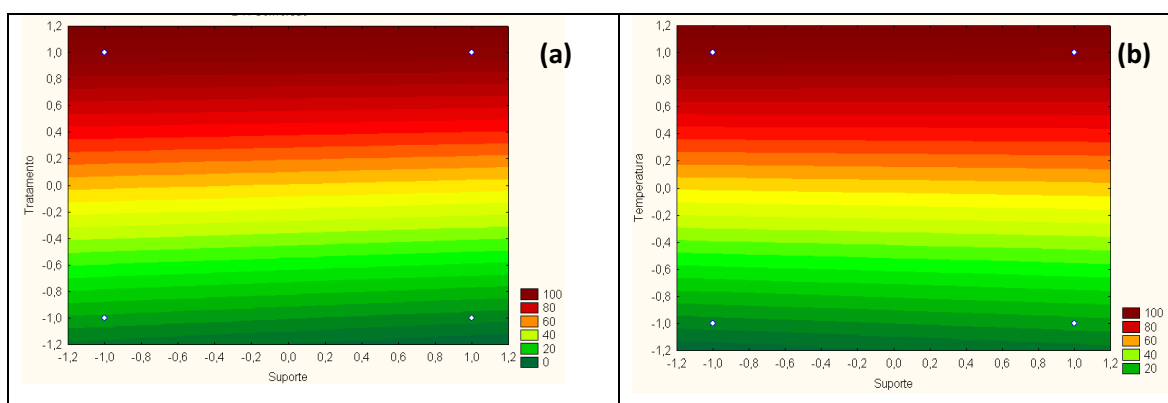


Figura 41: Superfície de resposta R (a) e (b)

A Figura 41: (a) mostra que não houve interferência do suporte sobre a conversão quando observado juntamente com a temperatura. Nesse caso, apenas a temperatura influencia na conversão, visto que à medida que a temperatura aumenta, observa-se o aumento de conversão do antraceno. Essa influência do tratamento da fibra se dá a partir de 80, analisando-se uma escala de 0-100.

Um comportamento semelhante é observado sobre a superfície de resposta mostrada na Figura (b). Neste caso, observa-se que não houve uma interferência do suporte sobre a conversão quando observado juntamente com o tipo de tratamento. Apenas o tipo de tratamento influenciou na conversão do antraceno, visto que a mudança de tratamento de água para CTBA, aumenta a conversão do antraceno. Numa escala de 0 a 100 a influência do aumento da temperatura no suporte se dá a partir de 60 chegando ao máximo de influência no 100. Assim a maior conversão se dá com o aumento da temperatura.

4.6 Avaliação dos produtos intermediários

A partir da avaliação estatística dos efeitos causados nas variáveis significativas do processo de degradação do antraceno, observou-se que o melhor resultado foi quando se utilizou a temperatura de 40°C, o catalisador impregnado na fibra de sisal, como suporte, e o tratamento da fibra com o surfactante CTBA. Dessa forma, para avaliar o comportamento dos componentes intermediários gerados durante a reação de degradação do antraceno, utilizou-se esse ensaio (FS-40-CTBA) como referência. A Figura 42 apresenta o resultado dessa análise.

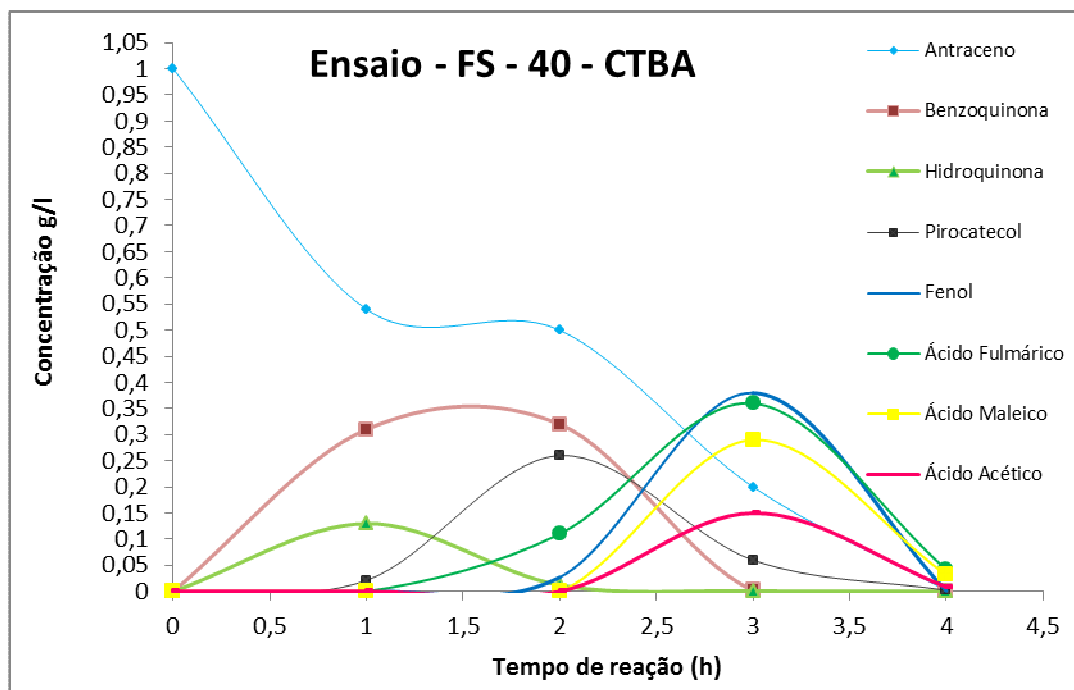


Figura 42: Compostos intermediários formados a partir da degradação do antraceno

Os possíveis componentes esperados da degradação do antraceno estão apresentados nas tabelas.

Tabela 9 e 10. Destes, após a reação de degradação do antraceno via fotocatalise pode-se identificar 7 deles. Estes estão disponibilizados na Figura 42. De acordo com as informações supracitadas, observa-se que o comportamento das curvas referentes aos componentes variam com o tempo. A curva (1) refere-se ao antraceno, sua concentração vai reduzindo com o tempo de reação. Na primeira hora de reação (curva 1) observa-se uma redução da concentração em torno de 0,55g/l. Após as 4h de reação há uma decomposição da massa formando outros produtos como a benzoquinona, hidroquinona e pirocatecol curvas (2,3 e 4) respectivamente. Esses compostos iniciam com concentração de zero e vão sendo formados a medida que o antraceno se decompõe. Ao passo que após a 3h de reação estes componentes começam se decompõe dando origem a outros compostos de cadeias menos ramificadas e não aromáticos como por exemplo os ácidos carboxílicos que podem ser observados nas curvas (6, 7 e 8) respectivamente. Esse resultado confirma a eficiência do processo de degradação do antraceno e a partir dele pode-se concluir que foi atingido um dos objetivos esperado nesse trabalho que é conseguir degradar o antraceno que é um composto aromático policíclico em moléculas menores, não aromáticos, como os ácidos

carboxílicos. As curvas de calibração para todos esses compostos estão detalhadas no apêndice C, desse trabalho.

4.7 Lixiviação do catalisador

Outra etapa importante nesse trabalho é saber se houve lixiviação do catalisador que estava impregnado na fibra para o meio reacional, e quanto fora lixiviado. Essa análise foi importante pois esse trabalho teve como objetivo degradar o antraceno sem com isso poluir uma outra fase, sendo assim quanto menos a lixiviação melhor será o nosso resultado. Para análise de lixiviação nas fibras de coco e sisal após a reação, testes de absorção atômica foram realizados. Estes resultados podem ser observados na Tabela 14.

4.7.1 AVALIAÇÃO ABSORÇÃO ATÔMICA

Nessa análise observou-se a capacidade de absorção que a fibra de coco e sisal teve quando impregnada em prata e titânio.

Tabela 14: Valores de absorção atômica (Ti e Ag) para amostras de fibra de coco e sisal

Ensaio	Amostras	Massa Ti (g/g da fibra)	Massa Ag (g/g da fibra)
1	FC20CTBA	0,076	0,044
2	FC20CTBA.R	0,072	0,048
3	FC40CTBA	0,056	0,05
4	FC40CTBA.R	0,05	0,052
5	FC20H2O	0,074	0,054
6	FC20H2O.R	0,078	0,056
7	FC40H2O	0,05	0,044
8	FC40H2O.R	0,044	0,042
9	FS20CTBA	0,074	0,062
10	FS20CTBA.R	0,078	0,066
11	FS40CTBA	0,082	0,062
12	FS40CTBA.R	0,086	0,06
13	FS20H2O	0,088	0,056
14	FS20H2O.R	0,084	0,058
15	FS40H2O	0,09	0,054
16	FS40H2O.R	0,094	0,056
Valor médio dos ensaios após a reação		0,0735	0,054
Valor médio do catalisador na fibra antes da reação		0,112	0,068
Fibra de Coco		0,0625	0,04875
Fibra de Sisal		0,0845	0,05925

De acordo com os dados apresentados na Tabela 14 é possível verificar que a Fibra de sisal absorveu uma quantidade maior de Ti e Ag durante a impregnação. 0,0845 g/g da fibra de coco e 0,05925g/g da fibra de sisal. Da mesma forma o resultado para lixiviação do metal, após as reações foram maiores para a fibra de sisal. Estes resultados foram complementados com os dados informados na Tabela 15,16 e 17.

Tabela 15: Avaliação dos efeitos dos ensaios para o Ti

	Effect	Std.Err.	t(9)	p
Mean/Interc.	0,36	0,023	15,66	0,00
(1)Temperatura (°C)	-0,00	0,04	-0,05	0,95
(2)Catalisador	-0,04	0,04	-0,95	0,36
(3)Tratamento	0,017	0,04	0,37	0,71
1 by 2	-0,00	0,04	-0,05	0,95
1 by 3	0,00	0,04	0,00	1,00
2 by 3	-0,01	0,04	-0,26	0,79

Tabela 16: Avaliação dos efeitos dos ensaios para Ag

	Effect	Std.Err.	t(9)	p
Mean/Interc.	0,27	0,0	26,8	0,00
(1)Temperatura (°C)	0,00	0,0	0,37	0,71
(2)Catalisador	-0,01	0,0	-0,74	0,47
(3)Tratamento	-0,01	0,02	-0,74	0,47
1 by 2	-0,0	0,02	-0,37	0,71
1 by 3	-0,0	0,02	-0,12	0,90
2 by 3	-0,0	0,02	-0,99	0,34

Tabela 17: Comparação da Fibra de Coco e Sisal após a absorção.

Valor médio dos ensaios após a reação	0,0735	0,054
Valor médio do catalisador na fibra antes da reação (g)	0,112	0,068
Fibra de Coco (g)	0,0625	0,04875
Fibra de Sisal (g)	0,0845	0,059

De acordo com as informações apresentadas nas tabelas chegamos a seguinte conclusão: 71% de Ag permaneceu na fibra de coco após a reação, e 30% fora lixiviado. 55% TIO₂ permaneceu na fibra de coco após a reação e 45% fora lixiviado. Para a fibra de sisal, observa-se o seguinte comportamento: 87% de Ag permanece na fibra após a reação e 15% fora lixiviado, enquanto que para a o TIO₂ 75% manteve-se na fibra de sisal após a reação e 25% fora lixiviado.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

*" Na busca pelo conhecimento, a parte
que ignoramos é muito maior que tudo
aquilo que sabemos"*

Platão

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 Conclusões

Em função dos resultados apresentados neste trabalho, as principais conclusões obtidas foram:

- O tratamento utilizado nas fibras de coco e sisal foram a base de água e surfactante, são produtos que retiram as ceras e sujeiras das fibras, sem contudo, modificar a sua estrutura.
- A caracterização dos suportes mostrou que o tratamento das fibras foi satisfatório. Esta conclusão se baseia no surgimento das bandas devido a limpeza ($\cong 1735 \text{ cm}^{-1}$), referente à vibração do grupo carbonila.
- Mudança morfológica na superfície das fibras foi observada através da análise de MEV, pois a camada cerosa das fibras foi parcialmente removida através do tratamento com a água e o CTBA.
- Através das análises de UV, pode-se observar um bom resultado do catalisador Ag-TiO₂ em relação à absorção da radiação visível.. Essa conclusão se baseia no resultado da absorbância que chegou à faixa 0,8 no visível.
- A caracterização do catalisador impregnado na fibra mostrou a cristalinidade da amostra. Para complementar essa análise, se fez FTIR e observou-se bandas referentes a diferença dos componentes antes e depois da impregnação.
- Através da análise da influência das variáveis operacionais foi possível observar que o tipo de suporte (no caso as fibras) não influenciou na reação de degradação do antraceno a um nível de significância de 95%, e indicou que as maiores conversões de antraceno foram encontrados na condição de maior temperatura e quando se usou o catalisador tratado com o CTBA. Conclui-se então que na temperatura de 40°C e com ambas as fibras tratada com CTBA foram obtidos os melhores resultados para a degradação do antraceno.

-
- As conversões finais de antraceno das reações indicaram que as fibras naturais são suportes adequados para a fotocatalise, visto que apresentaram níveis aumento de conversão em torno de 90% na degradação do antraceno. Essa conclusão será complementada após o resultado da absorção atômica, no qual será analisado se houve lixiviação. Esse parágrafo parece dizer o oposto do que a primeira frase do parágrafo anterior, precede?
 - A concentração do catalisador lixiviada para a fase líquida é bem menor do que quando se usa o próprio catalisador imerso no fluido poluente. A separação será mais complexa com um maior gasto de energia e mais poluição quando o catalisador não está impregnado ao leito fixo, portanto torna-se mais viável a utilização da fotocatalise por leito fixo.
 - A utilização do catalisador TiO₂ é alta na fotocatalise, porém é limitada no visível. Por isso nesse trabalho escolhemos modificar a estrutura do titânio utilizando um metal Ag e o próprio TiO₃. Visto que, alguns artigos estudados garantem o melhor desempenho do TiO₂ quando modificado. Dentre vários metais, a escolha da prata foi por ter um custo menor em relação a outros metais e ser mais fácil manusear. A escolha do TiO₃ foi devido ao custo, ao manuseio do mesmo, em relação a segurança pessoal no laboratório, sem riscos a saúde humana e ambiental.
 - O reator utilizado, fora estudado em trabalhos anteriores por CASSANO.; et al, 2003 e observou-se que a pesar da existência de uma variedade de fotorreatores utilizados em escala laboratorial, o reator fotoquímico utilizado com mais frequência é do tipo batelada. Existem reatores fotoquímicos heterogêneos de leito fixo e de lama ou ainda de leito fluidizado. Apesar da ausência da etapa de separação característica do reator de leito fixo, (Hoffmann et al., 1995 apud SAUER, 2002) consideram que a pequena proporção área/volume e ineficiência na absorção e espalhamento da luz são vantagens em relação ao leito lama. Além disso, tem sido freqüentemente relatado que na fotodegradação, com sistemas imobilizados, ocorrem limitações na cinética de degradação causadas pela resistência à transferência de massa.

- Em virtude desses estudos escolheu-se esse tipo de reator em batelada e de leito fixo, formado por cilíndricos de seção de área transversal anular que apresenta ampla aplicabilidade na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos. Pode-se observar que o espaço anular envolve a lâmpada tubular cilíndrica (a fonte de radiação), que possui o mesmo comprimento do reator. A lâmpada é refrigerada por água, que circula pelo reator e absorve boa parte da radiação infravermelha produzida pela lâmpada o que é de extrema importância para os bons resultados do nosso processo.
- As variáveis escolhidas para utilizar no planejamento de experimentos foram as que poderiam influenciar no processo como:
 - Temperatura entre 25°C e 45°C;
 - Tipo de fibra (Coco e Sisal);
 - Tipo de tratamento (T1- água;T2- CTBA) utilizado na fibra.

A temperatura escolhida foi devido aos estudos feitos nas fibras e na reação de fotocatalise. A reação só começa a ocorrer a partir da temperatura de mínima de 25°C e a temperatura máxima que mantém a fibra estável é 80°C. A partir desse valor já há de gradação da fibra, pelo menos da parte cristalina, o que poderia acarretar novos componentes no nosso processo. Por isso escolheu-se uma temperatura máxima como 45°C.

- O tipo de fibra escolhido foi por ser mais barato e abundante na região nordeste, principalmente na Bahia. As propriedades dessas fibras se assemelham as fibras normalmente utilizadas em fotocatalise, contudo até o momento há poucos trabalhos que utilizam essas fibras com fotocatalise. A impregnação dessas fibras a catalisadores metálicos não fora encontrada na literatura, esse processo foi uma adaptação de um artigo. Obteve-se um bom comportamento desses fotocatalisadores dentre do que foi proposto nesse trabalho, conforme pode ser verificado na Figura 42.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

Após as reações de degradação do antraceno utilizando os catalisadores fibra de coco com Ag-TiO₂ e fibra de sisal com Ag-TiO₂, verificou-se a necessidade de realizar novas investigações a fim de dar continuidade a este estudo. Assim, segue algumas sugestões com o intuito de contribuir com o avanço da fotocatalise:

- Desenvolver um projeto com aplicação prática dos catalisadores e suportes estudados, utilizando como fonte de radiação a luz solar.
- Para esse mesmo sistema, sugere-se que o CO₂ seja quantificado a fim de avaliar a extensão da oxidação completa.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

“ E, uma vez que algo foi escrito, a composição, seja qual for, espalha-se por toda a parte, caindo em mãos não só dos que a compreendem, mas também dos que não têm relação alguma com ela; não sabe como se dirigir às pessoas certas e não se dirigir às erradas.”

Platão

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, R., SAXENA, N. S., SHARMA, K. B., THOMAS, S., SREEKALA, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 277, Issues 1-2, n. 31, p. 77 – 82, 2000.

ALEMANY, L. J., BAÑARES, M. A., PARDO, E., MARTÍN, F., GALÁN-FERERES, M., BLASCO, J. M. Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, n. 4, p. 289-297, 1997.

ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURAN, N. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALI, Rusmidah and HASSAN, Siti Habsah. Degradation studies on paraquat and malathion using TiO₂/ZnO based photocatalyst. The Malaysian Journal of Analytical Sciences. Vol. 12. 1 (2008.a) 77-87. Disponível em: http://pkukmweb.ukm.my/~mjas/v12_n1/12.pdf. Consultado em: 24/01/2010.

ALI, Rusmidah, BAKAR, Wan Azelee Wan Abu and TECK, Lee Kin. Zn/ZnO/TiO₂ and Al/Al₂O₃/TiO₂ Photocatalysts for the Degradation of Cypermethrin. Modern Applied Science. Vol. 4, 1, (2010. b) 59-67. Disponível em: <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/mas/article/view/4836/4085>. Consultado em: 13/04/2010.

ARAGÃO, W. M. Cultivares de coqueiros. In: FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S.; SIQUEIRA, L. A. (Ed.). A cultura do coqueiro. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Sistemas de Produção, 1). Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/>

Coco/ACulturadoCoqueiro/cultivares.htm>. Acesso em: 6 jan. 2011.

BUTH, D. F.; Degradação Fotocatalítica da Tetraciclina em Solução Aquosa Empregando TiO₂ Suportado. Dissertação de Mestrado – UFRS, Porto Alegre, RS. 2009.

BRANDI, R. J.; CITRONI, M. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Absolute Quantum Yields in Photocatalytic Slurry Reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 979-985, 2003.

CAMPOS, ANTONIO C. S. **A Importância do Fotoiniciador no Sistema de Formulação de Tintas e Vernizes Curáveis por Radiação UV.** (Ipiranga Comercial Química) – Brasil, Representante da Chitec Chemical Co., Inc. – Taiwan.

CARRIJO, O. A., LIZ, R. S., MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 4, p. 533-535, 2002.

CARVALHO J. M. C.; MAIA G. A., SOUZA P. H. M. et al. Água-de-coco: Propriedades nutricionais, funcionais e processamento. *Semina*, Londrina, v. 27, n. 3, 437-452, 2006. CUNHA, L. Pepsico tenta aumentar o consumo de água de coco. *Jornal Valor Econômico*, São Paulo, p. B8, 11 jan. 2011. Caderno: Empresas.

CASSANO, A. E., MARTÍN, C. A., BRANDI, R. J., ALFANO, O. M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 2155-2201, 1995.

CAVICCHIOLI, A., e GUTZ, I. G. R. O Uso de Radiação Ultravioleta para o Pré-Tratamento de Amostras em Análise Inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CHEN, D., e RAY, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 143-157, 1999.

CHEN, L-C., e CHOU, T-C. Kinetics of Photodecolorization of Methyl Orange using Titanium Dioxide as Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 1520-1527, 1993.

CHERNICHARO, C., DANIEL, L. A., SENS, M., FILHO, B. C. **Pós-Tratamento de Efluentes Anaeróbios por Sistemas de Desinfecção.** 1.ed. Cap. 07, p. 1-66, 2001.

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

DANIEL, L. A. Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável. In: **Projeto PROSAB.** São Carlos, 2001.

DAVIS, A. P., e HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, 1999.

DEVLIN, H. R., e HARRIS, I. J. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n. 4, p. 387-392, 1984.

FAO 2011. World Production. Disponível em: <www.faostat.org.br>. Acesso em: 10 jan. 2011.

FELTRIN, C. W.; Síntese e Propriedades do ZnO: Correlação Entre Propriedades Estruturais e Atividade Fotocatalítica. (Dissertação de Mestrado) UFRGS, Porto Alegre – RS. 2010.

FEDERASUL. Arquivos Vonpar. Disponível em: <<http://www.federasul.com.br>>. Acesso em: 3 maio 2011.

FERREIRA, J. M. S. (Ed.). Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 232 p. p. 37-60.

Martin, A. R. et al. - Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 1, p. 40-46, 2009

FONTES, H. R.; WANDERLEY, M. Novos cenários para a cultura do coqueiro gigante no Brasil. 2010. Disponível em: <www.agrosoft.org.br/agropag/212960.htm>. Acesso em: 14 nov. 2010.

FONTES, H. R.; WANDERLEY, M. Situação atual e perspectivas para a cultura do coqueiro no Brasil. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2006. 16 p. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 94).

FONTES, H. R. Caracterização do quadro atual e principais ameaças à produção de coco seco no nordeste do Brasil. 2010. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/caracterizacao-do-quadro-atual-e-principais-ameacas-producao-de-coco-seco-no-nordeste-do-brasil>>. Acesso em: 12.01.2011.

FONTENELE, R. E. S. Cultura do Coco no Brasil: Caracterização do Mercado Atual e Perspectivas Futuras. In: CONGRESSO DA SOBER, 43., 2005, Ribeirão Preto. Instituições, eficiência, gestão e contratos no sistema agroindustrial: anais. Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural, 2005. p. 1-20.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Editora LTC, 2002. Cap. 13: Distribuições de Tempos de residência para reatores químicos e Cap. 14: Modelos para reatores não-ideais. p.744-847.

FOX, M. A., e DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341-357, 1993.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

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

GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia.** In: Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB – Edital 03, Departamento de Saneamento Ambiental da UEFS, 2003.

GOSWAMI, D. Y. **Advances in Solar Energy.** Colorado: Ed. American Solar Energy Society, INC, v. 10, cap. 3: Engineering of Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfections Processes, 1995. p. 165-209.

GUO, Z., MA, R., LI, G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 55–59, 2006.

HATAKEYAMA, T., e QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer.** New York: Editora Wiley, 1994. 158 p.

HERRMANN, J. M., GUILLARD, C., PICHAT P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 17, p. 7-20, 1993.

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

HILL, A. S. C., ABDUL KHALIL, H. P. S., HALE, M. D. A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres, **Industrial Crops Products**, v. 8, Issue 1, p.53-63, 1998.

HORIKOSHI, S., WATANABE, N., ONISHI, H., HIDAKA, H., SERPONE, N. Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 117-129, 2002.

HOSSEINI, S. N., BORGHEI, S. M., VOSSOUGH, M., TAGHAVINIA, N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, p. 53-62, 2007.

KAPULSKIS, T. A., DE JESUS, R. C., MEI, L. H. I. Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA

QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas, **Anais...** São Paulo: UNICAMP, 2005, p. 1-6.

LAKSHMI, S., RENGANATHAN, R., FUJITA, S. Study on TiO₂ - mediated photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 88, p. 163-167, 1995.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgar Bluger, 2000.

LI, G., LIU, C., LIU, Y. Characteristics of Hollow TiO₂ Fibers Via Replication of Sisal Fiber. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, Issue 4, p. 1283-1285, 2007.

LI, X., TABIL, L. G., PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 01, 2007.

LIMA, G. G. C., LIMA, C. A. P., VIEIRA, F. F., SILVA, Z. E., SANTOS, C. A. C. Estudo e Análise de Reatores Fotocatalíticos. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 16., 2000, Natal. **Anais...** Natal: 1998. 1 Cd-Rom.

LIN, Hong Fei. **Photocatalysis in a Novel Semiconducting Optical Fiber Monolithic Reactor for Wastewater Treatment**. 2000. 151 f. Tese (Doutorado), Louisiana State University, Louisiana.

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

LIU, Y.; WANG, X.; YANG, F.; YANG, X.; Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. *Microporous and Mesoporous Materials*, nº 114; p. 431 – 439. 2008.

LUNA, Airton José de. **Estudo Cinético da Oxidação Úmida Catalítica do Fenol em um Reator a Leito de Lama**. 2000. 107f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia – Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MANSILLA, H. D., YEBER, M. C., FREER, J., RODRÍGUEZ, J., BEAZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation, of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 73-278, 1997.

MARTIN, A. R., MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave Sisalana. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MATTHEWS, R. W. Hydroxylation Reactions Induced by Near-ultraviolet Photolysis of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.** 1, n. 80, p. 457-471, 1984.

MORAIS, Josmaria Lopes de. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário.** 2005. 229 f. Tese (Doutorado) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Ministério das Relações Exteriores - O uso do etanol combustível no Brasil. Disponível em:

http://www.mre.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=1795&Itemid=61. Consultado em 23/03/2010.

MORRISON, R., e BOYD, R. **Química Orgânica.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

MOTA, André Luís Novais. **Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo.** 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MUROV, S., CARMICHAEL, I., HUG, G. **Handbook of Photochemistry.** 2. ed. New York, Marcel Dekker, 1993.

NOVÁK, V., ŠTĚPÁNEK, F., KOČÍ P. and MAREK M. Evaluation of local pore sizes and transport properties in porous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 2352-2360. Consultado em 24/05/2010 Petrobrás Distribuidora- S.A.– Gasolina. Disponível em: http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVvew_postospetro/03?OpenDocument Acesso em 20/03/2010.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

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

PARMON, V, N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. **Catalysis Today**, v. 39, n. 3, p. 137-144, 1997.

PASCHOALINO, Flávia Cristina Sertori. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol.** 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

PEREIRA, W. S., e FREIRE, R. S. Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

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

PORTARIA MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. [ón-line] http://www.portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf Consultado em 24/11/2008.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

ROMERO, R. L., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E. Radiation field in an annular, slurry photocatalytic reactor. 2. Model and experiments. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 42, p. 2479-2488, 2003.

SASSAKI, Renata Akemi., **Distribuição de Tempos de Residência em Sistemas Alimentados com Vazão Variável**. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SAUER, Ticiane. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SAMPAIO, Tatyana Bárbara Torres. **Estudo da Cinética de Oxidação Fotocatalítica do Fenol em Fase Aquosa**. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SERPONE, N., e EMELINE, A. V. Modelling Heterogeneous Photocatalysis by metal-oxide nanostructured semiconductor and insulator materials: factors that affect the activity and selectivity of photocatalysts. **Research Chemical Intermediates**, v. 31, n. 4-6, p. 391-432, 2005.

SHCUKIN, D.; USTINOVICH, E.; SVIRIDOV, D.; PICHAT, P.; Photochemistry Photobiology Science, v. 3, p. 142, 2004. SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.; KAMAT, P.; Journal of Physical Chemistry B, v. 105, p. 11439, 2001.

SILVA, Andreza Barbosa da. **Desinfecção de Água Contaminada com Escherichia Coli: Desenvolvimento de Fotorreator e Estudo Cinético**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

SOBCZYŃSKI, A., DUCZMAL, Ł., ZMUDZIŃSKI, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 225-230, 2004.

TANAKA, K., e HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. **Solar Energy**, v. 52, n. 5, p. 447-450, 1994.

TEXEIRA, C. P. A. B., e JARDIM, W. F., Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Campinas: 1. ed., vol. 03: **Caderno Temático**, ago. 2004. 83 p.

TIBURTIUS, E. R. L. e ZAMORA, P. P.; Emmelb, Alexandre. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *J. Hazardous Materials B126* (2005) 86–90. TIBURTIUS, Elaine R. L. e ZAMORA, P.P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, vol. 27, Nº 3 (2004) 441-446.

KAMAT, P.; *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 11439, 2001.

WANDERLEY. M.; LOPES, G. M. Importância sócio-econômica da produção de coco seco no Brasil. In: CINTRA, F. L. D.; FONTES, H. R.; PASSOS, E. E. M.;

ZAIDI, A. H., GOSWAMI, D. Y., WILKIE, A. C. **Solar Photocatalytic Post-treatment of Anaerobically Digested Distillery Effluent**, In: AMERICAN SOLAR ENERGY SOCIETY ANNUAL CONFERENCE, Minneapolis, 1995.

ZAFEIROPOULOS, N. E., WILLIAMS, D. R., BAILLIE, C. A., MATTHEWS, F. L. Engineering and characterization of the interface in flax/polypropylene composite materials: Part I Development and investigation of surface treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 1083-1093, 2002.

ZALAZAR, C. S., LABAS, M. D., MARTÍN, C. A., BRANDI, R. J., ALFANO, O. M, CASSANO, A. E. The Extended Use of Actinometry in the Interpretation of Photochemical Reaction Engineering Data, **Chemical Engineering Journal**, v. 109, p. 67-81, 2005.

YANG, J. and SWISHER, J.H. "The phase stabilization of Zn₂Ti₃O₈." *Material Characterization*. 37. 153-159. 1996.

WEI, T-Y., e WAN, C-C. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 1293-1300, 1991.

APÊNDICES

Aa páginas seguintes (Apêndices A, B, C, D e E) retrata informações complementares sobre o trabalho realizado.

Apêndice A – Artigos publicados em Congresso Internacional

Apêndice B – Certificados de Apresentação de artigos

Apêndice C – Curvas de calibração antraceno e derivados

APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS INTERNACIONÁIS

Artigo 1: Utilização de fibras de coco na fotocatalise do antraceno de modo a reduzir os impactos ambientais



XXIV Congreso Iberoamericano
de Catálisis

14-19 de Septiembre de 2014 • Plaza Mayor Medellín Convenciones y Exposiciones • Colombia

Título: Utilização de fibras de coco na fotocatalise do antraceno de modo a reduzir os impactos ambientais.

***Flávia Souto**¹, **Melina Fernandes**², **Sandra Maria Sarmento**³, **Carlos Augusto Pires**⁴.

^{1,2,4} *Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, Salvador, Brasil - 41750-040*

³ *Universidade Federal de Pernambuco – Recife, Brasil - 41750-040*

Email: ¹flavia-souto@hotmail.com, ²melinafss@gmail.com, ⁴cap@ufba.br

Resumo

O crescimento populacional aliado ao aumento significativo da atividade industrial tem intensificado de maneira preocupante os problemas ambientais. Dentre estes podemos citar a poluição do ar e do solo bem como a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, seja por escoamento ou infiltração de poluentes. A indústria de petróleo gera produtos e resíduos que, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por conta da toxicidade. Os que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como o antraceno. Levando em consideração as informações acima, o objetivo geral do presente trabalho é avaliar o comportamento da fibra de coco como suporte fotocatalítico do Ag₂O/TiO₂ na decomposição do antraceno para reduzir os impactos ambientais. A metodologia utilizada para atingir esse objetivo foi dividida em etapas: I. Tratamento e caracterização física de fibras naturais de coco; II. Preparação e caracterização físico química dos catalisadores Ag₂O/TiO₂; III. Foram apresentados os resultados do tratamento, caracterização física e impregnação da fibra de coco no catalisador Ag-TiO₂, assim como os resultados obtidos após a reação de degradação do antraceno.

Palavras chave: Fibras de coco; Antraceno; Fotocatálise; Impactos Ambientais.

1- Introdução

De acordo com as últimas pesquisas realizadas pelos órgãos ambientais, observa-se que os problemas de contaminação do meio ambiente têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Esses problemas refletem-se na poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas, tanto por escoamento, infiltração como por precipitação de poluentes atmosféricos. Ref [2] .

A fotocatalise é um processo alternativo para o tratamento de água poluída, resíduos de petróleo, entre outros, visando à remoção de policíclicos através da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos no meio ambiente. Este processo fotocatalítico apresenta muitas vantagens comparado com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados no processo e pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta. Ref.[7]. O processo utiliza óxidos de um metal semicondutor como catalisador e oxigênio como agentes oxidantes utiliza-se catalisadores na fotocatalise, como TiO_2 , ZnO e Fe_2O_3 , Ref[3]. Contudo, o TiO_2 é o que tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos devido à sua propriedade ótica e eletrônica, além da eficiência, estabilidade, a toxicidade e insolubilidade em água. Ref[2]. Para melhorar a eficiência do TiO_2 em relação à absorção energia, o mesmo será modificado com a prata formando o Ag/TiO_2 (Ref[4]). A seleção de um suporte para imobilizar o catalisador está ligada a algumas características, como: ser inerte, apresentar características mecânicas desejáveis, possuir estabilidade sob as condições de reação, apresentar porosidade ideal para melhor fixação do catalisador, apresentar forte ligação com a fase ativa para evitar lixiviação. A fibra de coco apresenta porosidade total igual a 95,6%; retenção de água igual a 538 mL L⁻¹; capacidade de aeração igual a 45,5% e água facilmente assimilável igual a 19,8%. Um substrato ideal deve possuir, entre outras características, uma porosidade acima de 85%, uma capacidade de aeração entre 10 e 30% e 20 a 30% de água facilmente assimilável. As propriedades da fibra de coco conferem ao seu substrato características de boa qualidade para ser utilizado na fotocatalise do antraceno.

1. Seção experimental

As características de um suporte para imobilizar o catalisador são de extrema importância em um processo, por isso, fez-se necessário além da escolha da fibra de coco como suporte, tratá-la e fazer

alguns tentes para poder garantir que a impregnação do catalisador na mesma obtivesse um bom resultado.

Foram realizados dois tratamentos na fibra de coco para a partir do resultado obtido, fazer-se a opção pelo melhor deles. O primeiro tratamento efetuado fora a lavagem da fibra com água quente, este tratamento permite a retirada de impurezas superficiais sem, contudo, retirar o grupo OH presente na superfície da mesma. O grupo OH presente na fibra permitirá a fixação do surfactante que, por sua vez irá fixar o catalisador à fibra. 5g de fibra fora lavada com água deionizada e posteriormente levada à estufa num béquer, com água também deionizada. O béquer permaneceu na estufa setada a 100°C por 30 minutos. Após esse tempo de fervura, a fibra foi novamente levada à estufa para secar e posteriormente ser caracterizada.

Para o segundo tratamento a bibliografia[2] informa que deve-se preparar inicialmente uma solução de 1g de CTBA para cada 50ml H₂O. Nesse caso para tratar 5g de fibras, pesou-se 2g de CTBA, adicionando-se a 100mL de água destilada e foi feita uma agitação branda, para formar a solução. Foi feita a lavagem de 5g de fibra com a solução formada e depois enxaguou-se com água destilada. Por fim, a fibra foi secada na estufa com set point de 110 ± 5°C por uma hora. (Hosseini et al, (2007))

Para a impregnação do catalisador nas fibras, primeiramente, foi preparada uma solução misturando 3g de catalisador com 100ml de álcool etílico. Feito isso, adicionou-se 5g de fibra à solução, misturou levemente e deixou em repouso durante 30 minutos, tempo suficiente para aderência do catalisador na fibra. Por fim, secou-se a fibra embebida na solução na estufa com setpoint de 120°C por 24h.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos para a degradação do antraceno, algumas variáveis foram mantidas constantes como a concentração do poluente (antraceno) em 1g para cada 1000ml de H₂O destilada, vazão de ar a,15 e tempo de reação de 4 horas. 5g de fibra impregnada a 1g de catalisador. A degradação fotocatalítica do antraceno fora acompanhada por análises cromatográficas, utilizando amostras coletadas a cada 1h de reação. Essas amostras, depois de injetadas no cromatógrafo (HPLC). Além desses resultados também foram realizadas as caracterizações de TGA, MEV, FTIR e DRX para as fibras de coco.

2. Resultados e discussão

Para avaliar o comportamento da fibra de coco após os tratamentos com água quente e surfactante, foram feitas algumas caracterizações. Dentre elas TGA (Análise Termogravimétrica), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e FTIR (Espectroscopia na Região do Infravermelho). A análise TGA tem como objetivo mostrar a decomposição térmica da fibra com a temperatura, já o MEV

analisa a morfologia da estrutura, e por fim o FTIR que irá avaliar a presença de hidroxilas nas fibras com e sem tratamento antes e após a impregnação da prata na sua estrutura.

2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta o resultado da análise termogravimétrica da fibra de coco após o tratamento com água quente.

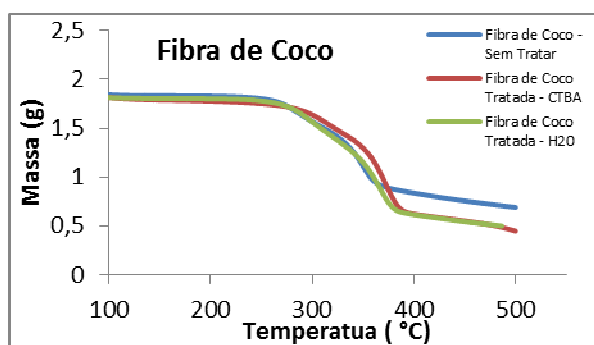


Figura 1 - Imagem de Termograma de Fibra de coco tratada com água quente e CTBA.

A fibra de coco é composta por lignina, celulose e hemicelulose. De acordo com o resultado apresentado, a fibra inicia o processo de degradação do seu material a partir de temperaturas superiores a 220°C. Na faixa de 220 a 300°C há perda de lignina, na faixa de 300 a 380° C observa-se a perda de celulose, apenas a partir de 380°C é que a hemicelulose começa a se decompor.

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2 apresentam os resultados das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra de coco antes e após o tratamento com água quente.

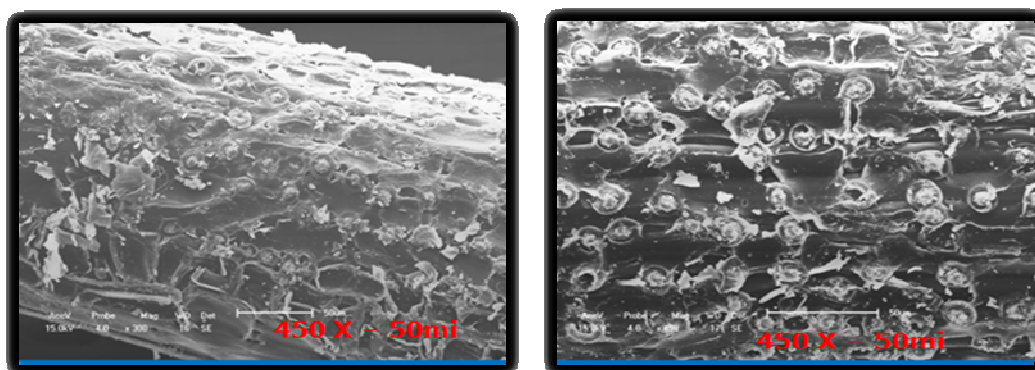


Figura 2 - Fibra de coco sem tratamento (a) - Fibra de coco com tratamento H2O (b)

As micrografias das figuras 2.a e 2.b apresentam a morfologia da fibra com sua porosidade bem definida. Comparando as duas figuras, observa-se que o tratamento contribuiu para a retirada de

grande parte dos materiais indesejados (cera e resíduo) da superfície da fibra, além de preservar a morfologia do material.

2.3. Espectro na Região do Infra-Vermelho (FTIR)

As figuras (4) e (5) mostram os resultados das análises de FTIR da fibra de coco antes e após o tratamento com água quente e CTBA (surfactante).

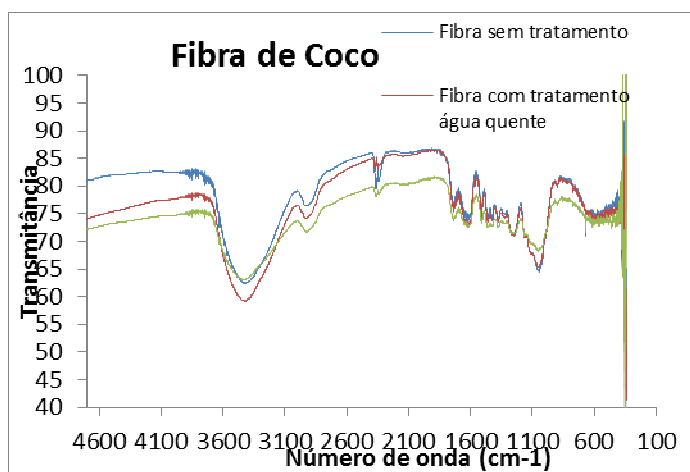


Figura 3 - (a) tratamento água quente em pastilha KBr e sem o tratamento (b) Fibra de coco com tratamento CTBA e sem o tratamento.

2.4. Difratoograma de Raios-X (DRX)

A Figura 4 mostra o resultado da análise de DRX da fibra de coco antes e após a impregnação do catalisador Ag-TiO₂ na mesma.

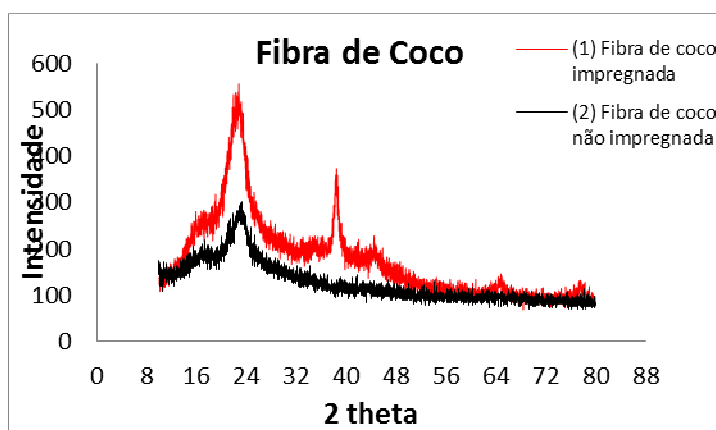


Figura 4 - Difratoogramas de raios X: fibra de coco e Ag-TiO₂

Na Figura 4 além dos picos característicos dos suportes, pode-se observar o pico de difração referente ao semicondutor (Ag-TiO₂), o pico correspondente à fase anatase em 27°. Assim, o caráter cristalino das fibras pode ser observado pela reflexão em $2\theta = 22,4^\circ$, enquanto que o caráter amorfo é dado pela ausência de reflexão em $2\theta = 18^\circ$. O índice de cristalinidade das fibras (IC (%)) foi

calculado usando a equação 49 e mostrado na Tabela 10:1002 é a intensidade máxima do plano de difração 002 ($2\theta = 22,4^\circ$), cuja reflexão é atribuída à região cristalina das fibras e, IAM, é a intensidade de difração a $2\theta = 18^\circ$, cuja reflexão é referente à região amorfa.

2.5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A Figura 5 apresenta o resultado da análise de HPLC para o comportamento degradado antraceno durante o processo de fotocatalise. A partir da avaliação estatística dos efeitos causados nas variáveis significativas do processo de degradação do antraceno, observou-se que o melhor resultado foi quando se utilizou a temperatura de 40°C , o catalisador impregnado na fibra de sisal, como suporte, e o tratamento da fibra com o surfactante CTBA. Dessa forma, para avaliar o comportamento dos componentes intermediários gerados durante a reação de degradação do antraceno, utilizou-se esse ensaio (FS-40-CTBA) como referência. A Figura 5 apresenta o resultado dessa análise.

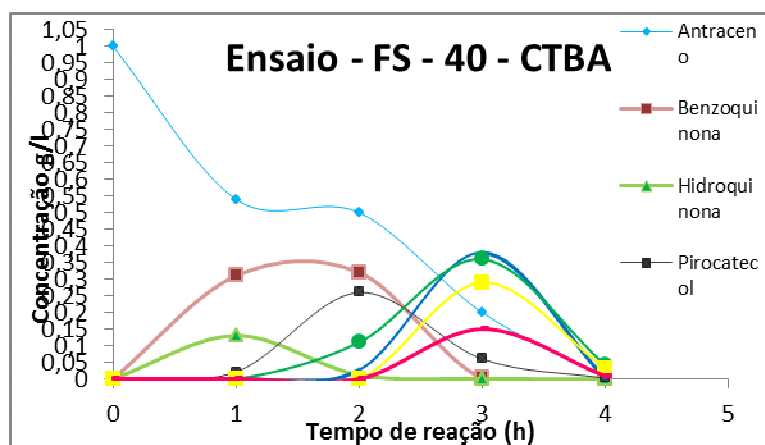


Figura 5 – Resultado da degradação do antraceno via HPLC.

Os possíveis componentes esperados da degradação do antraceno estão *apresentados* na Figura 5 , após a reação de degradação do antraceno via fotocatalise pode-se identificar 7 deles. De acordo com as informações supracitadas, observa-se que o comportamento das curvas referentes aos componentes variam com o tempo. A curva (1) refere-se ao antraceno, sua concentração vai reduzindo com o tempo. A curva (1) observa-se uma redução da concentração em torno de 0,55g/l. Após as 4h de reação há uma decomposição da massa formando outros produtos como a benzoquinona, hidroquinona e pirocatecol curvas (2,3 e 4) respectivamente. Esses compostos iniciam com concentração de zero e vão sendo formados a medida que o antraceno se decompõe. Ao passo que após a 3h de reação estes componentes começam se decompor dando origem a outros compostos de cadeias menos ramificadas e não aromáticos como por exemplo os ácidos carboxílicos que podem ser observados nas curvas (6, 7 e 8) respectivamente. Esse resultado confirma a eficiência do processo de degradação do antraceno e a partir dele pode-se concluir que

foi atingido um dos objetivos esperado nesse trabalho que é conseguir degradar o antraceno que é um composto aromático policíclico em moléculas menores, não aromáticos, como os ácidos carboxílicos. As curvas de calibração para todos esses compostos estão detalhadas no apêndice C, desse trabalho.

3. Conclusões

O tratamento da fibra com H₂O e CTBA apresentou bons resultados, seja através da análise de MEV ou FTIR. A impregnação do catalisador na fibra foi eficiente, pois foi possível observar um bom resultado após a reação de degradação do antraceno. Assim, recomenda-se o uso dessa fibra de coco para estes e outros estudos, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais.

Agradecimentos

Agradecimentos a PETROBRÁS, CNPQ, LAEQ – Laboratório das Reações Químicas, aos Químicos do Instituto de Química pelas análises das caracterizações e ao programa PPEQ – UFBA e da UFPE.

4. Referências

- [1] O. R. S. ROCHA, Dissertação de Mestrado, Tratamento, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- [2] O. R. S. ROCHA, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- [3] K.TANAK, e T.HISANAGA,. Solar Energy, 1994.v. 52, n. 5, p. 447-450.R. F. P. NOGUEIRA, W. F. A. JARDIM. Química Nova, 1998, v. 21, n. 1, p. 69-72.
- [4] W.ZHOU et AL,Shandong university.27 Shandan road jinan 250100, P.R. Chine,2010.
- [5] A. C. C. SANTOS, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2010.
- [6] T. A. KAPULSKIS, R. C. DE JESUS, L. H. I. MEI, Campinas, Anais... São Paulo: UNICAMP, 2005, p. 1-6.
- [7] J.M.BRITTO et all, Artigo, Química nova, vol.31 No.1 ISSN 0100-4042, São Paulo, 2008

Artigo 2: Síntese, Caracterização e Aplicação dos catalisadores Ag-TiO₂ na degradação fotocatalítica do antraceno.



XXIV Congreso Iberoamericano
de Catálisis

14-19 de Septiembre de 2014 • Plaza Mayor Medellín Convenciones y Exposiciones • Colombia

Título: Síntese, Caracterização e Aplicação dos catalisadores Ag-TiO₂ na degradação fotocatalítica do antraceno.

***Flávia Souto**¹, **Luís Gabriel Pereira**², **Sandra Maria Sarmiento**³, **Carlos Augusto Pires**⁴.

^{1,2,4} Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, Salvador, Brasil - 41750-040

³ Universidade Federal de Pernambuco – Recife, Brasil - 41750-040

Email: ¹flavia-souto@hotmail.com, ²melinafss@gmail.com, ⁴cap@ufba.br

Resumo

A fotocatalise é um processo alternativo para o tratamento de água poluída, resíduos de petróleo, entre outros, visando à remoção de policíclicos através da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos no meio ambiente. Este processo fotocatalítico apresenta muitas vantagens comparado com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados no processo e pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta. O processo utiliza óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agentes oxidantes muitos catalisadores semicondutores já vêm sendo utilizados na fotocatalise, como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, caulim, SiO₂ e Al₂O₃. Contudo, o TiO₂ é o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos devido à sua propriedade ótica e eletrônica, além da eficiência, estabilidade, a toxicidade e insolubilidade em água. Para melhorar a eficiência do TiO₂ em relação à absorção energia, este trabalho tem como objetivo geral propor a ampliação da faixa de ativação do catalisador de UV para a luz visível, empregando o Ag/TiO₂ na degradação do antraceno. A metodologia utilizada para atingir esse objetivo será dividida em etapas: I. Síntese e caracterização dos catalisadores Ag/TiO₂; II Aplicação do catalisador impregnado na fibra de sisal no leito fixo do reator. III Avaliação da degradação do antraceno por HPLC, durante a reação

fotocatalítica. Os resultados da síntese e aplicação do catalisador Ag-TiO₂ na reação de degradação do antraceno foram realizados através das técnicas de UV, FTIR, DRX, MEV e HPLC respectivamente.

Palavras chave: Síntese; Caracterização; Catalisador Ag-TiO₂; Fotocatálise, Antraceno.

Introdução

A indústria de petróleo, por proporcionar riscos de contaminação ambiental devido a possíveis derramamentos acidentais, investe em soluções que minimizem os impactos inerentes às suas atividades. Seus produtos e resíduos, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana devido a toxicidade elevada. Dentre os compostos presentes no petróleo, encontram-se os hidrocarbonetos e seus derivados. Os que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Ref[1]

A fotocatalise é um processo alternativo para o tratamento de água poluída, resíduos de petróleo, entre outros, visando à remoção de policíclicos através da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos no meio ambiente. Este processo fotocatalítico apresenta muitas vantagens comparado com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados no processo e pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta. Ref.[7]. O processo utiliza óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agentes oxidantes muitos catalisadores semicondutores já vêm sendo utilizados na fotocatalise, como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, caulim, SiO₂ e Al₂O₃ Ref[3] ou ZnS, CdS, Ref[3] Contudo, o TiO₂ é o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos devido à sua propriedade ótica e eletrônica, além da eficiência, estabilidade, a toxidade e insolubilidade em água. Ref[2]. Para melhorar a eficiência do TiO₂ em relação à absorção energia, este trabalho propões ampliar a faixa de ativação do catalisador de UV para a luz visível, empregando o Ag/TiO₂ (Ref[4]) na degradação do antraceno.

1. Seção experimental

Para a preparação dos catalisadores Inicialmente pesa-se na balança 1g de TiO₂ e 1,7g de Ag₂O₃, que são os reagentes, em seguida adiciona-se essa mistura a um béquer com 100ml de água destilada. O béquer é colocado em agitação constante por 10min. Após esse tempo o béquer é coberto com papel alumínio e colocado na capela para descansar por 24h. Após esse tempo a mistura é colocada na estufa calibrada há uma temperatura de 110C por 12h. Quando se passa as 12h o produto já seco deverá ser levado ao forno para calcinar há uma temperatura de aquecimento de 500°C, com uma

vazão de oxigênio de 50ml/mim. Após calcinação o material está pronto para ser impregnado nas fibras.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos para a degradação do antraceno, algumas variáveis serão mantidas constantes como a concentração do poluente (antraceno) em 1 g L⁻¹, vazão de ar livre tempo de reação de 3 horas. 5g de fibras de coco ou sisal e 3g de catalisador.

No presente trabalho, as reações fotocatalíticas serão avaliadas de acordo com o planejamento fatorial com três variáveis: temperatura, tipo de tratamento da fibra, tipo de fibra.

Antes dos ensaios no reator, será necessária a caracterização dos materiais usados com FTIR, DRX, TGA, MEV e UV. Essa caracterização terá o objetivo de avaliar o comportamento do catalisador antes da reação de degradação do antraceno no reator.

A degradação fotocatalítica do antraceno será acompanhada por análises cromatográficas, utilizando amostras coletadas a cada hora de reação. Essas amostras, depois de injetadas no cromatógrafo geram picos cujas áreas correspondem às concentrações das espécies a serem identificadas. O valor médio dessa área será substituído em uma equação empírica referente à calibração do equipamento para este composto, e, com isso, a concentração do antraceno correspondente será obtida.

2. Resultados e discussão

Para avaliar o comportamento do catalisador após a síntese do mesmo, modificando-o com a prata, análises de UV, MEV, DRX e FTIR foram realizadas.

Os difratogramas apresentados na Figura 1 apresentam os resultados encontrados para as amostras de TiO₂ puro, TiO₂ modificado com a prata Ag e repetição.

2.1 Espectro UV Visível (UV)

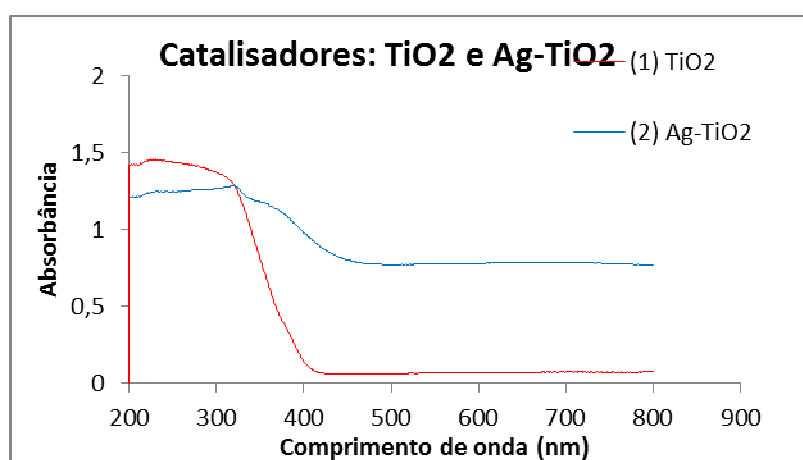


Figura 1 - UV-vis DRS dos nanocintos de TiO₂, heteroestrutura do Ag/TiO₂

Analisando-se a Figura 1-a UV- das diferentes amostras os nanocintos de TiO₂ exibem um pico íngreme de absorção localizado em 280nm. As heteroestruturas de Ag-TiO₂(a) e repetição Ag-TiO₂(b) mostram grande capacidade de leve absorção tanto no UV quanto na luz visível no intervalo de 360-750nm em adição à intrínseca absorção de banda derivada da transição da banda de gap, o que leva a uma boa atividade fotocatalítica da luz visível. O espectro UV Visível da heteroestrutura de Ag/TiO₂ também exibe uma longa banda de absorção em luz visível aproximadamente entre 400-750nm e uma banda de absorção na região UV transferível para o Ti – O. Em comparação aos nanocintos de TiO₂ puros, o pico de absorção da heteroestrutura red shifts* do Ag/TiO₂ são aproximadamente de 350nm, e o banda-gap é estimada em 2,4eV. A absorção além do 370nm na heteroestrutura fotocatalítica do Ag/TiO₂ é atribuída à presença das nanopartículas de Ag, como a sensibilização da luz visível, que tem uma forte e comprida banda de absorção na região da luz visível.

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2 (a) e (b) apresentam as análises de MEV foram realizadas para verificar homogeneidade dos poros após a impregnação da Ag no TiO₂.

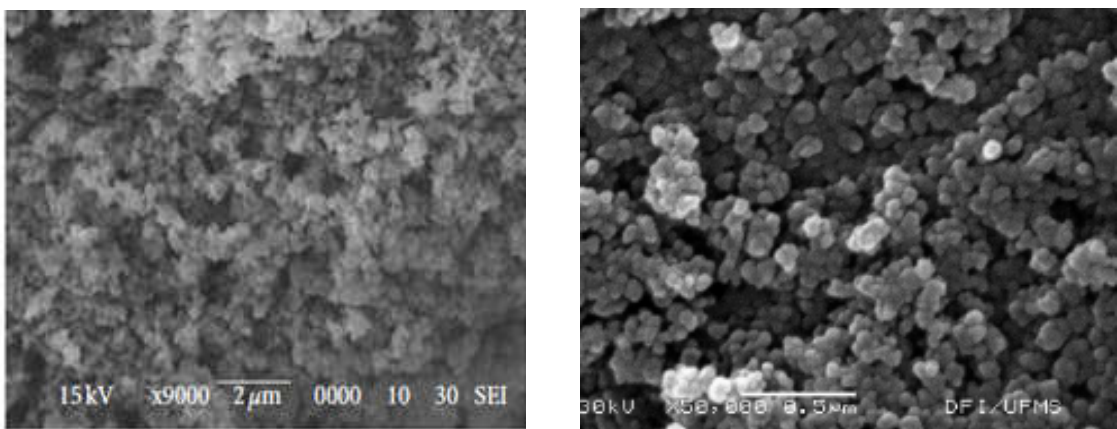


Figura 2 (a) Micrografia do catalisador TiO₂ e (b) Micrografia do catalisador Ag-TiO₂

Observa-se a partir da Figura 2 que não houve alteração na morfologia da estrutura. A análise das micrografias dos fotocatalisadores aponta que o TiO₂ é formado por grandes agregados de partículas com morfologia arredondada. Observou-se que a presença de prata, independentemente da quantidade, manteve a morfologia observada na figura (a) para o dióxido de titânio puro, porém as partículas se apresentam um pouco maiores que no material puro figura (b). Os resultados das caracterizações dos catalisadores suportados em prata (Ag-TiO₂) serão complementados com outras análises como FTIR e DRX.

2.3. Difração de Raio X (DRX)

A Figura 3 apresenta a estrutura cristalina dos óxidos puros e revestidos com prata por difração de raios X. Na Figura 4 é apresentado as cartas cristalográficas dos difratogramas do TiO₂ Ag (a e b) e do TiO₂.

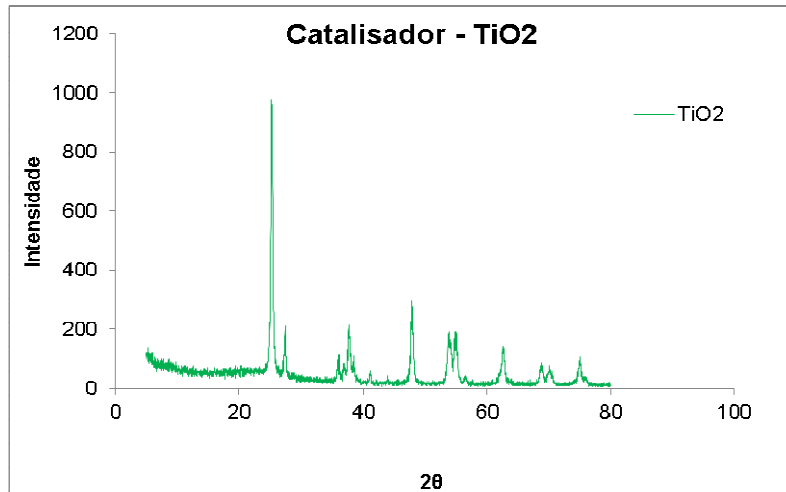


Figura 3 Difratograma de raios X do catalisador TiO₂ puro.

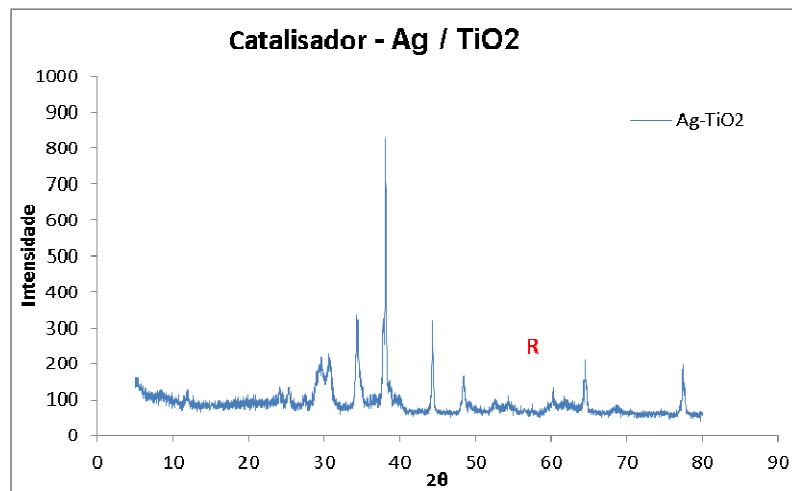


Figura 3 Difratograma de raios X do catalisador Ag-TiO₂

Analisando-se a Figura 3 observam-se os difratogramas dos catalisadores TiO₂ e Ag-TiO₂ antes e após a modificação em duplicata. Através deles pode-se observar a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ), ao longo da amostra em: 20°, 26,4° e 40°, que correspondem aos planos (101), (002) e (040), respectivamente. As características das fases cristalinas do TiO₂ (anatase e rutilo) foram identificadas através do difratograma de raios X, como pode ser observado na Figura 3. Essa identificação foi realizada através da sobreposição do difratograma do catalisador com as cartas cristalográficas que indicam as fases cristalinas do TiO₂

apresentadas na figura (b). Na Figura 4-a, pode-se observar os picos de difração referentes ao semicondutor (TiO_2), os picos correspondentes a fase anatase em $25,44^\circ$, $37,94^\circ$ e $47,96^\circ$, que correspondem aos planos (101), (004) e (200), respectivamente. Além desses, observa-se também os picos de difração do rutilo em $27,60^\circ$, $41,42^\circ$ e $54,32^\circ$ que corresponde aos planos (110), (101) e (210), respectivamente. Além dos picos característicos do TiO_2 pode-se observar os picos do Ag-TiO_2 modificado, a cristalinidade dessa amostra pode ser observada em 37° conforme a carta da figa 4-b, contudo existem outros picos que denotam fase cristalina da amostra. Esses resultados nos garante que após a modificação do titânio com a prata o catalisador apresentou boa cristalinidade, conforme já esperado de acordo com a literatura estudada.

De acordo com Ohtani e colaboradores (OHTANI et al., 2010), o $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ pode variar na composição de rutilo e anatase desde $20,8^\circ$ até $30,7^\circ$, respectivamente, devido a heterogeneidade do óxido. Portanto, os dados experimentais concordam com os dados da literatura, conforme pode ser observado nas Figuras 4 (a) e 4 (b).

2.4. Espectro na Região do Infra-Vermelho (FTIR)

Com o objetivo de analisar a impregnação do catalisador TiO_2 na prata (Ag) análises de FTIR foram realizadas. A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR das amostras analisadas.

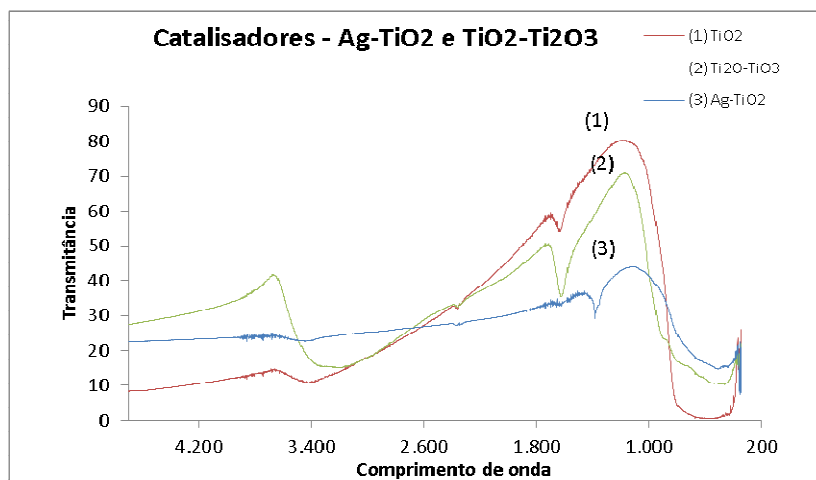


Figura 5 Análises de FTIR dos catalisadores: Ag ; TiO_2 e Ag-TiO_2

As amostras de TiO_2/Ag apresentam bandas no Infravermelho em 1800 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} , 2200 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} características da prata. As bandas entre 1500 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} são bandas provenientes de OH. Analisando-se as curvas de TiO_2 em vermelho, observa-se um valor de 16 para a transmitância. A mesma análise feita para o Ag puro curva azul é de um valor de 15 para a transmitância. Contudo após a modificação do catalisado TiO_2 com a Ag observa-se dois detalhes. A transmitância sobe para

um valor de aproximadamente 32 as bandas referentes ao grupo hidroxila diminuem. O que se pode concluir que a modificação do catalisador será benéfica e eficiente para a reação.

3. Conclusões

Tendo em vista os resultados encontrados para o catalisador Tio₂ após a síntese de modificação com a prata, observa-se que os resultados foram satisfatórios, uma vez que pela técnica do UV foi identificado a capacidade que o catalisador adquiriu de absorver no visível. As outras técnicas complementam o resultado principal, nas quais apresentam que não houve modificação a estrutura pela morfologia apresentada. Houve uma boa cristalinidade devido as informações do DRX, onde ficou claro os picos de 25° e 37° característicos do Tio₂ e da prata após a síntese de modificação. E o FTIR complementa a resposta em se tratando do aumento da transmitância após a modificação do catalisador. Esse resultado nos confirma que haverá um bom desempenho na degradação do antraceno, quando utilizado esse catalisador.

4.Agradecimentos

Agradecimentos a PETROBRÁS, CNPQ, LAEQ – Laboratório das Reações Químicas, aos Químicos do Instituto de Química pelas análises das caracterizações e ao programa PPEQ – UFBA e da UFPE.

5.Referências

- [1] O. R. S. ROCHA, Dissertação de Mestrado, Tratamento, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- [2] O. R. S. ROCHA, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- [3] K.TANAK, e T.HISANAGA, . Solar Energy, 1994.v. 52, n. 5, p. 447-450.R. F. P. NOGUEIRA, W. F. A. JARDIM. Química Nova, 1998, v. 21, n. 1, p. 69-72.
- [4] W.ZHOU et AL,Shandong university.27 Shandan road jinan 250100, P.R. Chine,2010.
- [5] A. C. C. SANTOS, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2010.
- [6] T. A. KAPULSKIS, R. C. DE JESUS, L. H. I. MEI, Campinas, Anais... São Paulo: UNICAMP, 2005, p. 1-6.
- [7] J.M.BRITTO et all, Artigo, Química nova, vol.31 No.1 ISSN 0100-4042, São Paulo, 2008

Artigo 3: Avaliação da degradação fotocatalítica do antraceno em reator de leito fixo de fibras naturais via HPLC.



XXIV Congreso Iberoamericano
de Catálisis

14-19 de Septiembre de 2014 • Plaza Mayor Medellín Convenciones y Exposiciones • Colombia

Título: Avaliação da degradação fotocatalítica do antraceno em reator de leito fixo de fibras naturais via HPLC.

*Flávia Souto¹, Vivian Valle², Sandra Maria Sarmiento³, Carlos Augusto Pires⁴.

^{1,2,4} *Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, Salvador, Brasil - 41750-040*

³ *Universidade Federal de Pernambuco – Recife, Brasil - 41750-040*

Email: ¹flavia-souto@hotmail.com, ²vivian.valle@gmail.com, ⁴cap@ufba.br

Resumo

Os produtos e resíduos gerados pela indústria de petróleo, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por conta da toxicidade. Dentre os compostos presentes no petróleo encontram-se os hidrocarbonetos e seus derivados. No entanto, os compostos que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os compostos aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos (HPAs). Nesta perspectiva, torna-se importante a busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível. Dentre as tecnologias limpas destacam-se os métodos físico-químicos e biológicos. Porém, existem poucos métodos disponíveis para degradação de poluentes que não geram novos resíduos. Dentre eles encontram-se os processos de oxidação avançada (POA), em que são gerados radicais livres de (OH), podendo ser ou não, fotoquímicos. O uso de catalisadores suportados tem sido estudado com o objetivo de se alcançar características desejadas, como por exemplo, uma alta dispersão da fase ativa do catalisador. Para esse mesmo sistema será utilizado à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a fim de acompanhar as concentrações dos compostos intermediários fornecidos durante a reação de degradação fotocatalítica do antraceno. Considerando estes aspectos, o objetivo geral desse trabalho será avaliar a decomposição do antraceno por

fotocatálise em leito fixo de fibras naturais. Cujos resultados irão favorecer a descontaminação dos efluentes petroquímicos, de modo a reduzir os impactos ambientais.

Palavras chave: Reação Fotocatalítica; Reator de leito fixo; Antraceno; Fibras Naturais; HPLC.

Introdução

À medida que ocorre o desenvolvimento tecnológico, vem aumentando também a agressividade ao meio ambiente, o que sucinta um necessário e rigoroso controle das diversas formas de poluição causada pelo despejo de espécies poluentes oriundas de efluentes de processos industriais. Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Esses problemas refletem-se na poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas, tanto por escoamento, infiltração como por precipitação de poluentes atmosféricos.

Os compostos que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os compostos aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos (HPAs) (ROCHA et al. 2004; TIBURTIUS:PERALTS:LEAL et al., 2004).

Vários trabalhos têm relatado efeitos adversos produzidos pelos HPAs, principalmente os efeitos relacionados ao desenvolvimento do câncer. Segundo a International Agency for Research on Câncer (IARC), seis HPAs são provavelmente carcinogênicos para o homem: benzo-antraceno, benzo-fluoranteno, benzo-fluoranteno, benzo-pireno, dibenzo-antraceno e indeno (1,2,3-c,d) pireno (FARIA et al., 2004). Dentre os poluentes supracitados, alguns apresentam várias ligações benzeno condensados, sendo na maioria não voláteis, representados por mais de 100 diferentes compostos, como o antraceno, que é formado por três anéis aromáticos. (PRINCE & DRAKE, 1999).

O antraceno (C₁₄H₁₀) consiste num hidrocarboneto aromático tricíclico cristalino, sólido, de cor branca brilhante, com uma fraca fluorescência azul quando puro. Obtém-se das frações com elevado ponto de ebulição do alcatrão da hulha e também é obtido sinteticamente, por condensação do etileno e benzeno. Em razão das suas características químicas (massa molecular, densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição, solubilidade, etc), o antraceno e outros HAPs são relativamente resistentes à biodegradação e podem se acumular em concentrações elevadas no ambiente. Neste caso há necessidade da intervenção humana para acelerar a dissipação desses compostos em ambientes contaminados devido a fatores sociais e legais. Atualmente a exigência é cada vez mais rigorosa e imposições legais de qualidade de descarte de resíduos no meio ambiente. Os processos avançados de oxidação (POAs) promovem a oxidação dos poluentes orgânicos através do ataque de radicais livres, em especial o radical hidroxila (•OH), gerados intencionalmente no processo. Dentre os POAs,

destaca-se a fotocatalise heterogênea. Este é um processo que envolve reações redox induzidas pela ação da irradiação da luz na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS, BiO₃ e Fe₂O₃ e solventes não tóxicos.

4. Seção experimental

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos para a degradação do antraceno, algumas variáveis serão mantidas constantes como a concentração do poluente (antraceno) em 1 g L⁻¹, vazão de ar livre tempo de reação de 3 horas. 5g de fibras de coco ou sisal e 3g de catalisador. No presente trabalho, as reações fotocatalíticas serão avaliadas de acordo com o planejamento fatorial com três variáveis: temperatura, tipo de tratamento da fibra, tipo de fibra. Antes dos ensaios no reator, fora necessário a caracterização dos materiais usados com FTIR, DRX, TGA, MEV e UV. Essa caracterização teve como objetivo avaliar o comportamento do catalisador antes da reação de degradação do antraceno no reator. A degradação fotocatalítica do antraceno foi acompanhada por análises cromatográficas, utilizando amostras coletadas a cada hora de reação. Essas amostras, depois de injetadas no cromatógrafo geraram picos cujas áreas corresponderam às concentrações das espécies a serem identificadas. O valor médio dessa área fora substituído em uma equação empírica referente à calibração do equipamento para este composto, e, com isso, a concentração do antraceno correspondente fora obtida.

5. Resultados e discussão

Para avaliar a impregnação do catalisador na fibra e o resultado de degradação do antraceno após a reação fotocatalítica, análises de, MEV, DRX e FTIR foram realizadas nas fibras impregnadas com o catalisador e análises de HPLC foram realizadas nas amostras da degradação do antraceno.

2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para os catalisadores de Ag-TiO₂ suportados em fibra de coco (FC/Ag-TiO₂) e em fibra de sisal (FS/Ag-TiO₂) a análise de MEV foi realizada como apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** – (a e b) e (c e d) respectivamente.

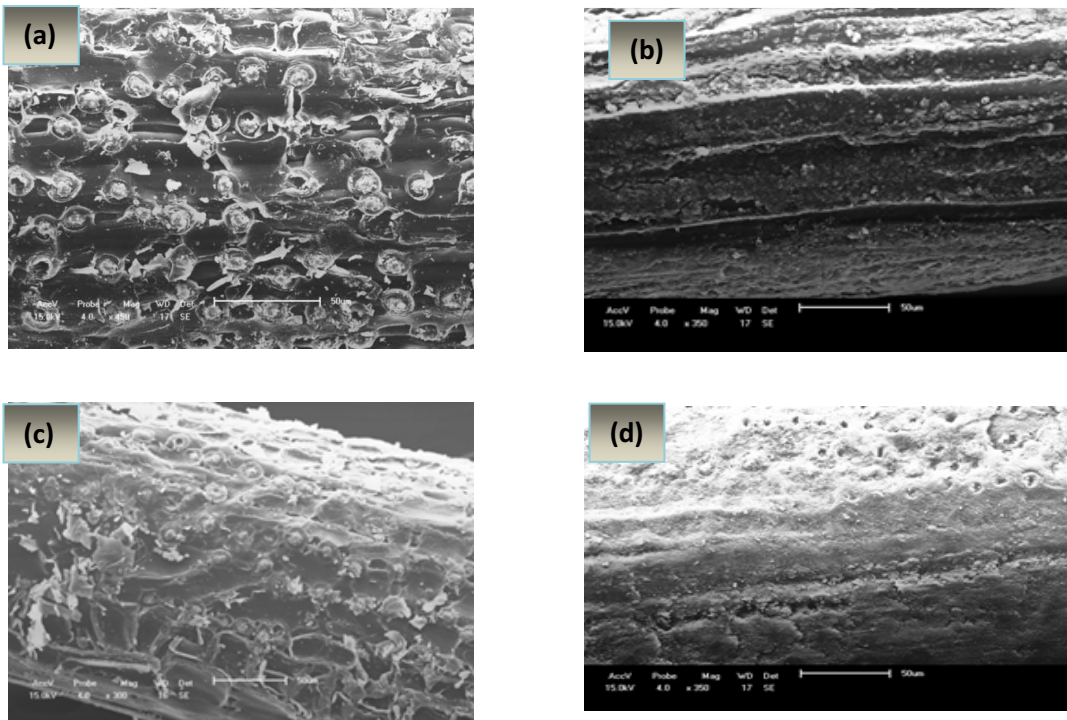


Figura 143 (a e b) Micrografia Fibra de coco tratada e impregnada; (c e d) fibra de sisal tratada e impregnada.

Analisando-se as análises de MEV dos catalisadores, comprovou-se que a impregnação do TiO_2 na superfície ocorreu, devido ao recobrimento apresentado tanto na fibra de coco quanto na fibra de sisal. Comparando-se as análises a) e b) observa-se que a adsorção das partículas de Ag-TiO_2 pela fibra de coco, Figura 1 – (b), ocorreu com maior eficácia, devido ao maior recobrimento indicado através da comparação com a Figura 14:– (d), o que sugere uma investigação através de análises de FTIR e DRX para um melhor fechamento do resultado.

2.3. Espectro na Região do Infra-Vermelho (FTIR)

Com o objetivo de analisar a impregnação do catalisador TiO_2 na prata (Ag) análises de FTIR foram realizadas. A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR das amostras analisadas.

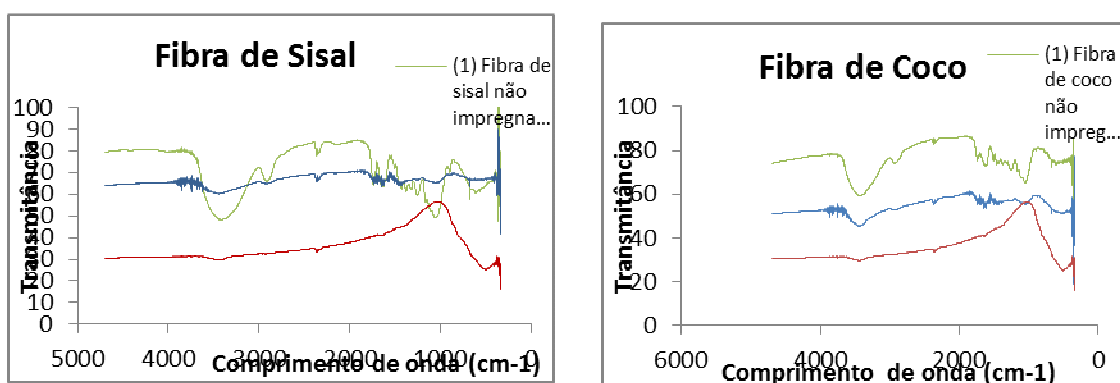


Figura 2 Análises de FTIR dos catalisadores: Ag ; TiO_2 e Ag-TiO_2

Os espectros de infravermelho para as fibras naturais mostrados na Figura 2 - (a) indicam que as fibras de coco possuem bandas em 3600 cm^{-1} antes do tratamento das mesmas e ocorre uma diminuição relativa da transmitância de 79 para 69 (tratamento com CTBA). Estas bandas estão relacionadas às ligações O-H, e podem ser vistas em intensidades variadas, entre 3200 e 3600 cm^{-1} (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002). Como o grupo -OH é o principal responsável pela hidrofiliabilidade das fibras, pode-se afirmar que o tratamento foi efetivo, e isto foi indicado pela redução da intensidade da banda referente a ligação -OH. Esses espectros indicam picos em torno e 2950 cm^{-1} que são referentes a ligação C-H que pode ser atribuído ao anel aromático presente na celulose, hemicelulose e lignina.

Os espectros de infravermelho para as fibras naturais mostrados na Figura 2 (b) indicam que as fibras de sisal possuem bandas em 3500 cm^{-1} antes do tratamento das mesmas e ocorre uma diminuição relativa da transmitância de 85 para 75 (tratamento com CTBA) e de 76 para 75 (tratamento com H₂O) respectivamente após o tratamento. Estas bandas estão relacionadas às ligações O-H, e podem ser vistas em intensidades variadas, entre 3200 e 3600 cm^{-1} (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002). Como o grupo -OH é o principal responsável pela hidrofiliabilidade das fibras, pode-se afirmar que o tratamento foi efetiva, e isto foi indicado pela redução da intensidade da banda referente a ligação -OH. Esses espectros indicam picos em torno de 2930 cm^{-1} que são referentes a ligação C-H que pode ser atribuído ao anel aromático presente na celulose, hemicelulose e lignina. Após a impregnação a transmitância reduziu para 75 (fibra de sisal) e 29 (fibra de coco). Esse resultado mostra que a fibra de sisal pode vir a um melhor desempenho durante a reação, contudo existem outros fatores que podem influenciar no processo de degradação. Para isso uma análise de DRX foi realizada para confirmar o resultado da impregnação.

2.2 Difração de Raio X (DRX)

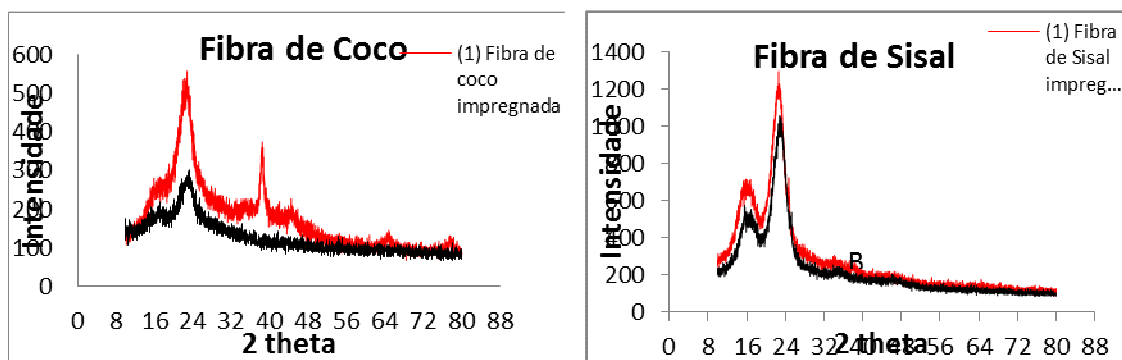


Figura 3 Difratoograma de raios X das Fibras de coco e sisal antes e depois da impregnação do catalisador.

Os gráficos contidos na Figura 3 (a) apresentam os picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, onde pode se observar que a reflexão no plano (002) é mais intensa. Como as fibras de coco e sisal são constituídas basicamente de hemicelulose, lignina e celulose, sendo que a lignina e hemicelulose são macromoléculas amorfas. A representação “a” sobre o pico corresponde a cristalinidade da fibra. O gráfico da Figura 16.a Também apresenta outro pico característico no que se refere a impregnação o pico representado como “b”. Segundo a literatura esse pico corresponde a fase cristalina do Ag-tio₂, sendo assim de acordo com essa análise é possível identificar que houve uma impregnação do catalisador na fibra. Para quantificar essa resposta análises de absorção atômica serão realizadas posteriormente. Para a Figura 3-b observa-se o pico característico da cristalinidade da fibra em “a”, contudo não fora observado nenhum pico que caracteriza a cristalinidade do Ag-tio₂, sendo necessário repetir essa análise por outros métodos.

4.4.3.5 Avaliação da degradação do Antraceno utilizando os catalisadores fibra de coco e sisal.

A Figura apresenta o resultado do decaimento da concentração do antraceno, após a reação da fotocatalise, utilizando-se a fibra de coco e sisal no tratadas com CTBA variando as temperaturas de 40°C Figura 3 (a) e 26° Figura 3 (b).

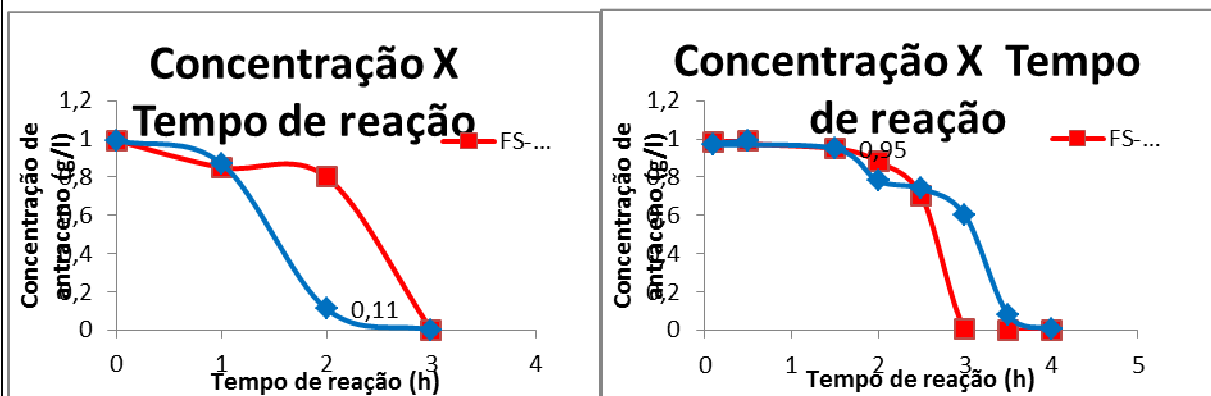


Figura 4- Variação da concentração do antraceno com o tempo para as fibras de coco e sisal.

Analisando-se a Figura 4 –(a) observa-se a queda da concentração do antraceno com o tempo de reação quando a temperatura de 40°C foi mais rápida totalizando duas 2,5h para a fibra de coco e 3,0 para a fibra de sisal, ambas tratadas com CTBA. Na primeira hora de reação há uma queda lenta onde a concentração cai de 1 para 0,8g/l com as duas fibras, na segunda hora de reação a concentração reduz para 0,11 para a fibra de coco e se mantém em 0,8 para a fibra de sisal. O que torna a fibra de coco mais eficiente. Após as 2,5h de reação até as 3h ambas as fibras têm sua concentração zerada, contudo a fibra de coco apresentou um resultado mais rápido. Para a Figura 4 –

(b) observa-se a queda da concentração do antraceno com o tempo de reação quando a temperatura de 26°C foi mais lenta totalizando duas 3h para a fibra de coco e 4h para a fibra de sisal, ambas tratadas com CTBA. Na primeira hora de reação a concentração se manteve praticamente constante para as duas fibras. Na segunda hora de reação a concentração reduz para 0,8 para a fibra de coco e se mantem da mesma forma para a fibra de sisal. Após as 3h de ambas as fibras têm sua concentração zerada. Esse resultado denota o mesmo comportamento para as duas fibras. A partir da avaliação estatística dos efeitos causados nas variáveis significativas do processo de degradação do antraceno, observou-se que o melhor resultado foi quando se utilizou a temperatura de 40°C, o catalisador impregnado na fibra de sisal, como suporte, e o tratamento da fibra com o surfactante CTBA. Dessa forma, para avaliar o comportamento dos componentes intermediários gerados durante a reação de degradação do antraceno, utilizou-se esse ensaio (FS-40-CTBA) como referência. A Figura 5 apresenta o resultado dessa análise.

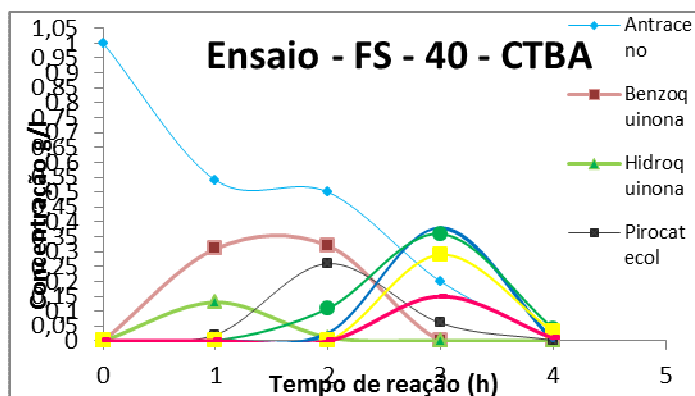


Figura 5- Compostos intermediários formados a partir da degradação do antraceno

Os resultados supracitados foram escolhidos a partir do planejamento de experimentos, este apresentado nas Figuras 6 e 7. Foram realizados 8 ensaios variando o tipo de fibra (coco e sisal), a temperatura da reação (26°C e 46°C) e o tipo de tratamento (H2O e CTBA). Esses ensaios foram em duplicata totalizando 16 ensaios. O resultado final desse trabalho nos dará o ponto ótimo da reação, o melhor tipo de fibra, o melhor tratamento e melhor temperatura de reação.

Nesse caso, os melhores resultados encontrados após o planejamento de experimento foram apresentados na figura 4. Para esse trabalho pode-se dizer que a melhor fibra é a de coco, o melhor tratamento o do CTBA e a melhor temperatura de reação 40°C.

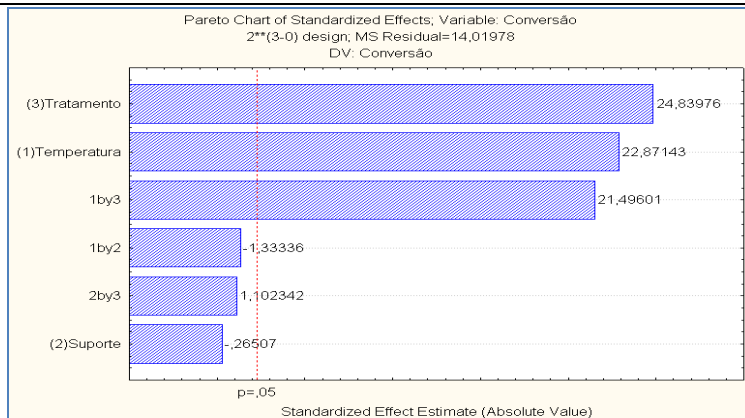


Figura 6 - Diagrama de Pareto

A análise estatística dos dados mostra que apenas duas variáveis tiveram efeito significativos nos rendimentos obtidos sob as diferentes condições experimentais a um nível de confiança de 95%, para a faixa de valores analisada. A variável com maior efeito foi o termo linear da temperatura, que atua de forma positiva, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a conversão do antraceno. Da mesma forma a mudança no tipo de tratamento alterou positivamente aumentando a conversão do antraceno, objetivo desse trabalho. Bevilaquia. G. et al, 2011 estudou a influência da temperatura em na reação de transesterificação para a produção de biodiesel em rota metálica e obteve um resultado negativo, ou seja quanto maior a temperatura menor foi o rendimento. Para Bueno. B.F. et al., 2010 que estudou a influência da temperatura nas reações de polimerização de co-polímeros o resultado foi o inverso, quanto maior a temperatura maior o tamanho médio de partículas obtido, a temperatura foi um fator positivo para esse estudo e tipo de mecanismo de reação. Em posse das informações supracitadas o aumento da temperatura pode ser positivo ou negativo em uma reação, a depender do objetivo que se queira. Nesse trabalho o aumento da temperatura influenciou positivamente, uma vez que o objetivo era degradar o antraceno no menor tempo possível e em compostos menores.

As superfícies de resposta lineares referente ao comportamento das variáveis temperatura e tipo de tratamento e suportes sobre a conversão é mostrada na Figura 7.

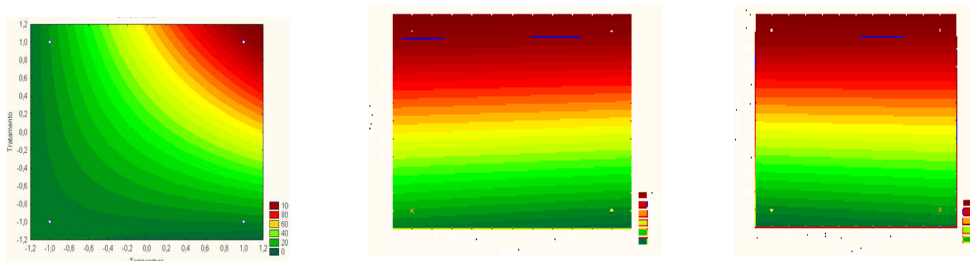


Figura 7 - Superfície de resposta R

A região de máxima conversão, representada pela cor vermelha mais intensa, está delineada quando a temperatura é a mais alta (+1) e quando o tratamento da fibra foi realizado com CTBA (+1). Observa-se que, quando o tratamento da fibra foi realizado com água (-1), o aumento da temperatura não contribuiu com o aumento da conversão, mantendo-se em um valor aproximadamente constante ($\approx 20\%$). No caso do tratamento com CTBA, o aumento da temperatura provoca variações acentuadas na conversão, considerando que a faixa de temperatura investigada foi de 26 a 40 °C. Para esses resultados o R encontrado foi de 0,99442. A Figura 7 (b) e (c) apresenta a influência tratamento e da temperatura no suporte do catalisador.

A Figura 7 (a) mostra que não houve interferência do suporte sobre a conversão quando observado juntamente com a temperatura. Nesse caso, apenas a temperatura influencia na conversão, visto que à medida que a temperatura aumenta, observa-se e aumento de conversão do antraceno. Essa influência do tratamento da fibra se dar a partir de 80, analisando-se uma escala de 0-100.

Um comportamento semelhante é observado sobre a superfície de resposta mostrada na Figura 7(b). Neste caso, observa-se que não houve uma interferência do suporte sobre a conversão quando observado juntamente com o tipo de tratamento. Apenas o tipo de tratamento influenciou na conversão do antraceno, visto que a mudança de tratamento de água para CTBA, aumenta a conversão do antraceno. Numa escala de 0 a 100 a influência do aumento da temperatura no suporte se dar a partir de 60 chegando ao máximo de influência no 100. Assim a maior conversão se dar com o aumento da temperatura.

2. Conclusões

Tendo em vista os resultados encontrados para a degradação do antraceno. Observa-se que o catalisador apresentou uma boa eficiência no processo de degradação. Em apenas 2h de reação conseguiu-se degradar um grama de antraceno a concentrações inferiores a 0.002. O melhor resultado encontrado de acordo com o planejamento de experimentos foi para a fibra de coco tratada com o CTBA e na temperatura de 40°C. Sendo assim, recomenda-se utilizar este trabalho como referência para otimizar o processo a partir de estudo cinético com cálculo de velocidade de reação. Além de uma boa prática, conforme previsto na revisão da literatura.

3. Agradecimentos

Agradecimentos a PETROBRÁS, CNPQ, LAEQ – Laboratório das Reações Químicas, aos Químicos do Instituto de Química pelas análises das caracterizações e ao programa PPEQ – UFBA e da UFPE.

4. Referências

- [1] O. R. S. ROCHA, Dissertação de Mestrado, Tratamento, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
- [2] O. R. S. ROCHA, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- [3] K.TANAK, e T.HISANAGA,. Solar Energy, 1994.v. 52, n. 5, p. 447-450.R. F. P. NOGUEIRA, W. F. A. JARDIM. Química Nova, 1998, v. 21, n. 1, p. 69-72.
- [4] W.ZHOU et AL,Shandong university.27 Shandan road jinan 250100, P.R. Chine,2010.
- [5] A. C. C. SANTOS, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2010.
- [6] T. A. KAPULSKIS, R. C. DE JESUS, L. H. I. MEI, Campinas, Anais... São Paulo: UNICAMP, 2005, p. 1-6
- [7] J.M.BRITTO et all, Artigo, Química nova, vol.31 No.1 ISSN 0100-4042, São Paulo, 2008

APÊNDICE B – CERTIFICADOS DE APRESENTAÇÃO DOS TRABALHOS

Imagem 1 – Avaliação da Degradação Fotocatalítica do antraceno em reator de leito fixo de fibras naturais via HPLC.



Avaliação da degradação fotocatalítica do antraceno em reator de leito fixo de fibras naturais via HPLC.



*Flávia Cavalcante Souto, Vivian Valle, Sandra Maria Sarmento, Carlos Augusto Pires.
 LAEQ Laboratório das Reações Químicas, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário da Federação, Salvador, Bahia - Brasil email* flavia-souto@hotmail.com

Introdução

- Indústria de Petróleo
- Riscos Ambientais
- Hidrocarbonetos Policíclicos (HPAs)
- Fotocatálise Heterogênea
- Degradação do antraceno
- Cromatografia Líquida (HPLC)
- Resultados com planejamento de experimentos

Objetivo

Avaliar o comportamento do catalisador Ag/TiO₂ suportados em fibra de coco e sisal na degradação do antraceno via fotocatalise.

Procedimento Experimental

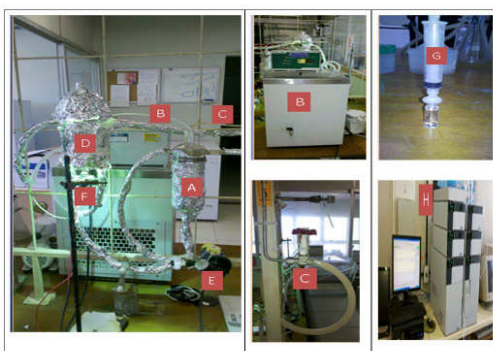
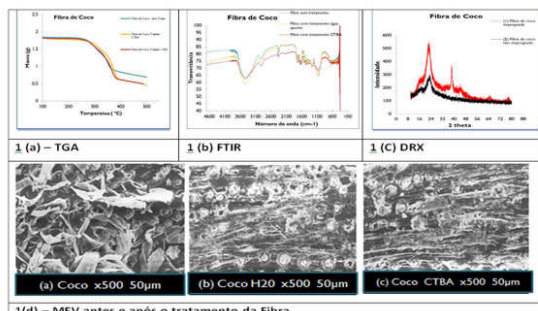


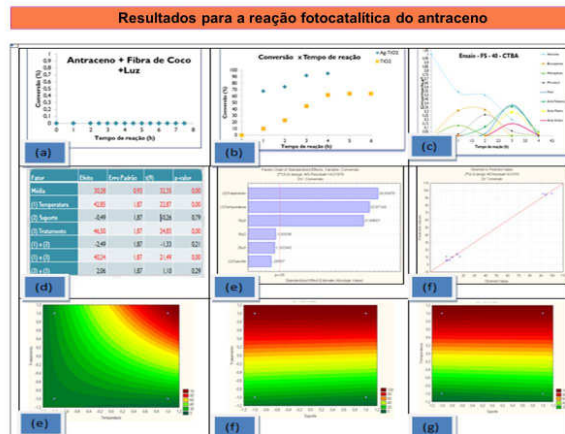
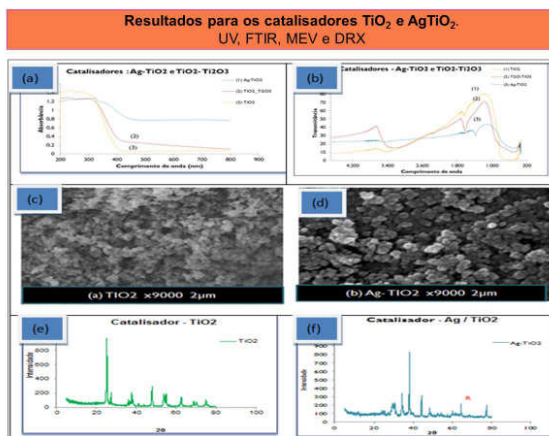
Ilustração do Processo de Reação de degradação

Resultados e Discussão

Resultados para as Fibras de coco TGA, FTIR, DRX e MEV



Resultados e Discussão



Conclusões

Tendo em vista os resultados encontrados para a degradação do antraceno. Observa-se que o catalisador apresentou uma boa eficiência no processo de degradação para a faixa do visível. Em apenas 2h de reação conseguiu-se degradar um grama de antraceno a concentrações inferiores a 0,002. O melhor resultado encontrado de acordo com o planejamento de experimentos foi para a fibra de coco tratada com o CTBA e na temperatura de 40°C.

Agradecimentos

Equipe do LAEQ, UFBA e UNIFACS e a colega Sirlene pelo apoio na apresentação do trabalho

Imagem 2 – Síntese, Caracterização e Aplicação dos catalisadores Ag/TiO₂ na degradação fotocatalítica do antroceno.



Síntese, Caracterização e Aplicação dos catalisadores Ag/TiO₂ na degradação fotocatalítica do antraceno.



*Flávia Cavalcante Souto, Luís Gabriel Pereira, Sandra Maria Sarmento, Carlos Augusto Pires.
 LAEQ Laboratório das Reações Químicas, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário da Federação, Salvador, Bahia - Brasil email* flavia-souto@hotmail.com

Introdução

- Indústria de Petróleo
- Riscos Ambientais
- Hidrocarbonetos aromáticos Policíclicos
- Catalisadores suportados em Prata (Ag/TiO₂)
- Degradação fotocatalítica do antraceno

Objetivo

Sintetizar, caracterizar e propor a ampliação da faixa de ativação do catalisador de UV para a luz visível, empregando o Ag/TiO₂ para aplicação na degradação do antraceno via fotocatalise.

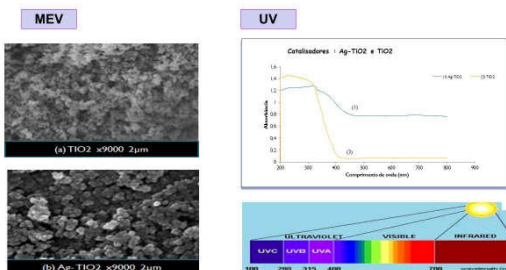
Procedimento Experimental



Caracterização das Amostras

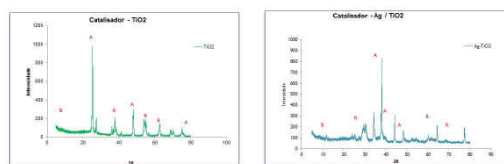
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Espectroscopia na Região do Ultravioleta (UV)
- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
- Difração de raios X (DRX)

Resultados e Discussão

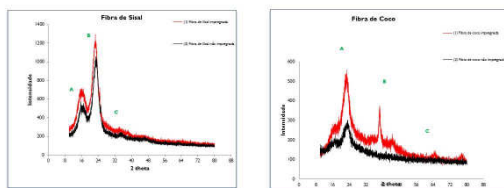


Resultados e Discussão

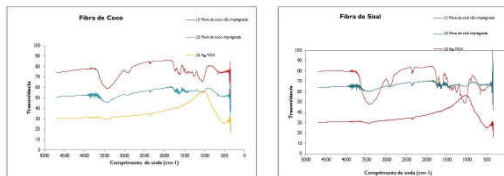
DRX TiO₂ e Ag-TiO₂



DRX TiO₂ e Ag-TiO₂ (fibra de coco e sisal)



FTIR TiO₂ e Ag-TiO₂ (fibra de coco e sisal)



Conclusões

Os resultados encontrados para o catalisador TiO₂ após a síntese de impregnação com a prata foram satisfatório. A partir da técnica do UV identificou-se a capacidade que o catalisador adquiriu de absorver no visível. As outras técnicas complementam o resultado principal. Observa-se que não houve modificação na estrutura do catalisador após a impregnação pela morfologia apresentada no MEV. Houve uma boa cristalinidade devido às informações do DRX, onde ficou claro os picos de 25° e 37° característicos do TiO₂ e do Ag-TiO₂ respectivamente, após a síntese de modificação. E o FTIR complementa a resposta em se tratando do aumento da transmitância após a modificação do catalisador. Esses resultados nos confirmam que haverá um bom desempenho na degradação do antraceno, quando utilizado esse catalisador.

Agradecimentos

Equipe do LAEQ, UFBA e Sirlene pelo apoio na apresentação do trabalho



APÊNDICE C – A CURVAS DE CALIBRAÇÃO ANTRACENO E DERIVADOS

Para a construção da Curva Analítica de Calibração do antraceno foi preparada uma solução de 1 g L^{-1} e outras com concentrações entre $0,004 - 0,0005\text{ g L}^{-1}$. Estas foram injetadas no cromatógrafo e as áreas dos picos foram determinadas pelo equipamento.

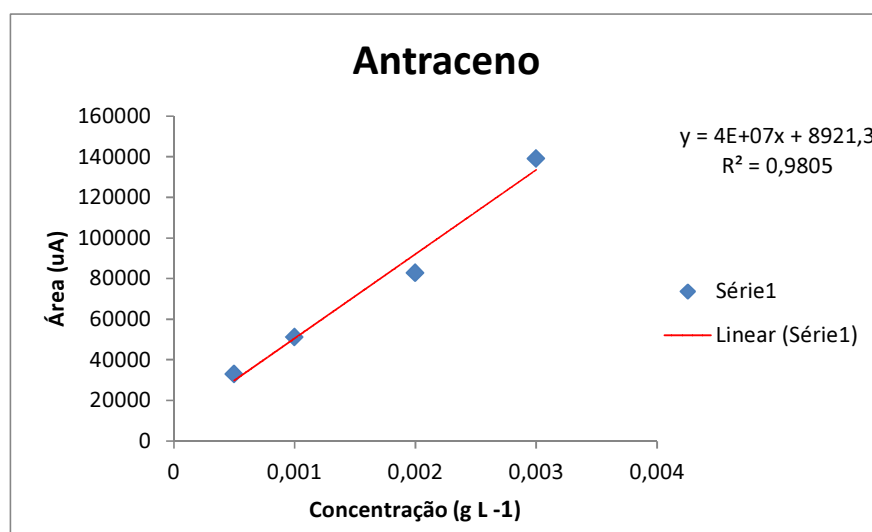


Figura 144: Curva Analítica de Calibração Antraceno

A equação 47 foi gerada a partir dos dados contidos na Figura 47, indicando, através do $R^2 = 0,9805$, uma boa representatividade dos dados experimentais. Esta é a equação que será utilizada para o cálculo das concentrações de antraceno residual, após a reação de degradação para cada intervalo de tempo.

$$y = 4E07 x + 2921,3 \quad [47]$$

onde:

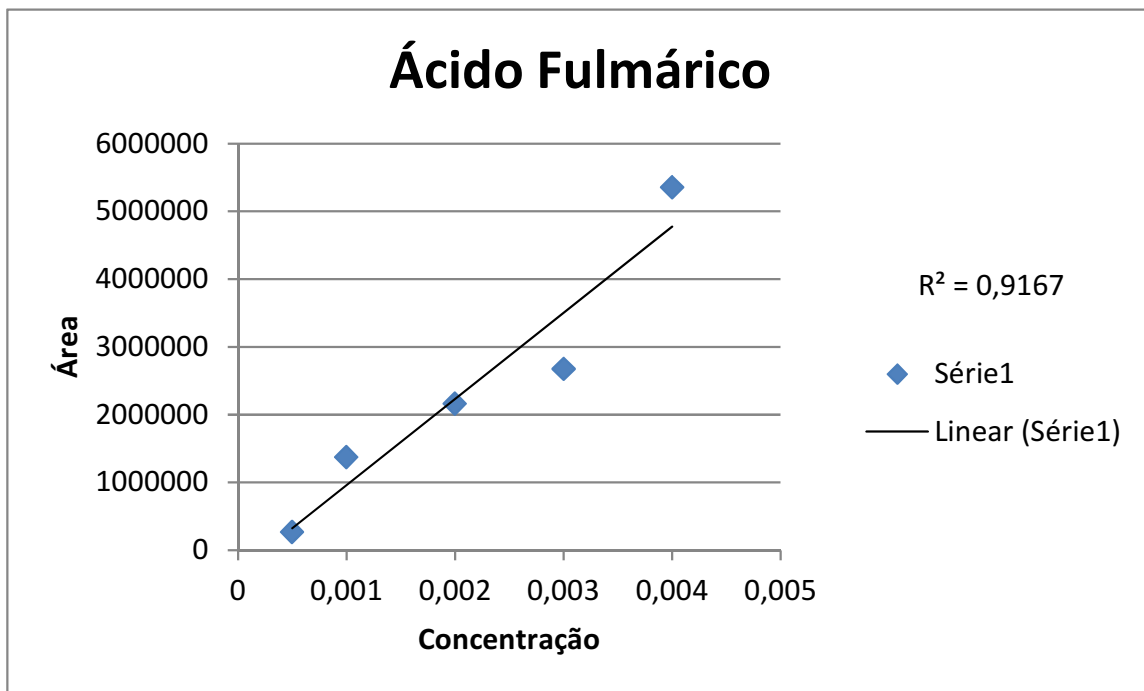
x – concentração de antraceno (g L^{-1});

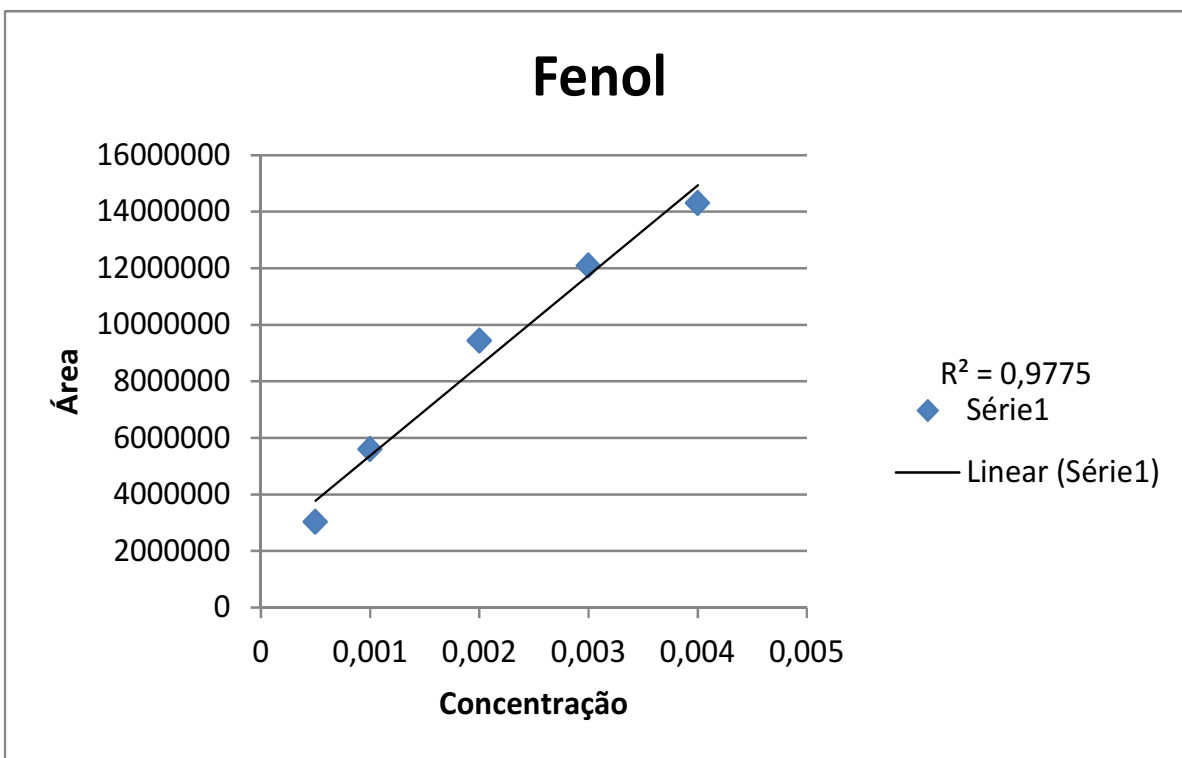
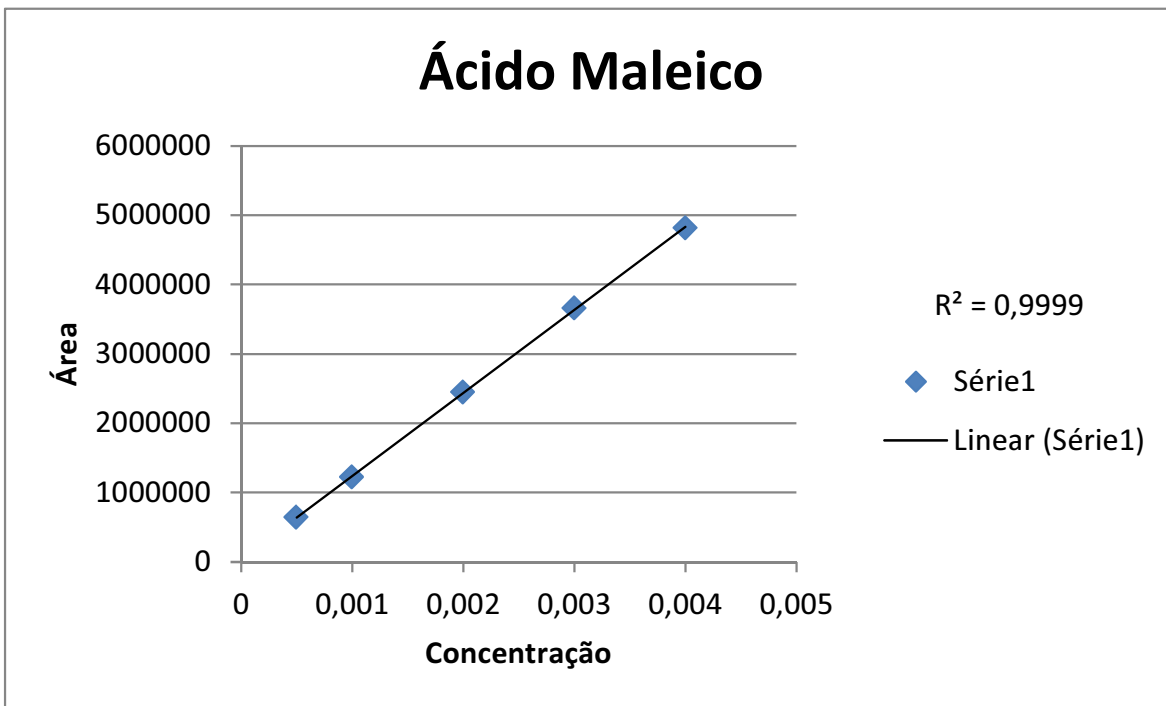
y – área do antraceno obtida por cromatografia líquida.

A degradação fotocatalítica do antraceno foi acompanhada por análises cromatográficas, utilizando amostras coletadas a cada 1h de reação. Essas amostras, depois de injetadas no cromatógrafo (HPLC) geraram picos cujas áreas correspondem às concentrações das espécies a serem identificadas como

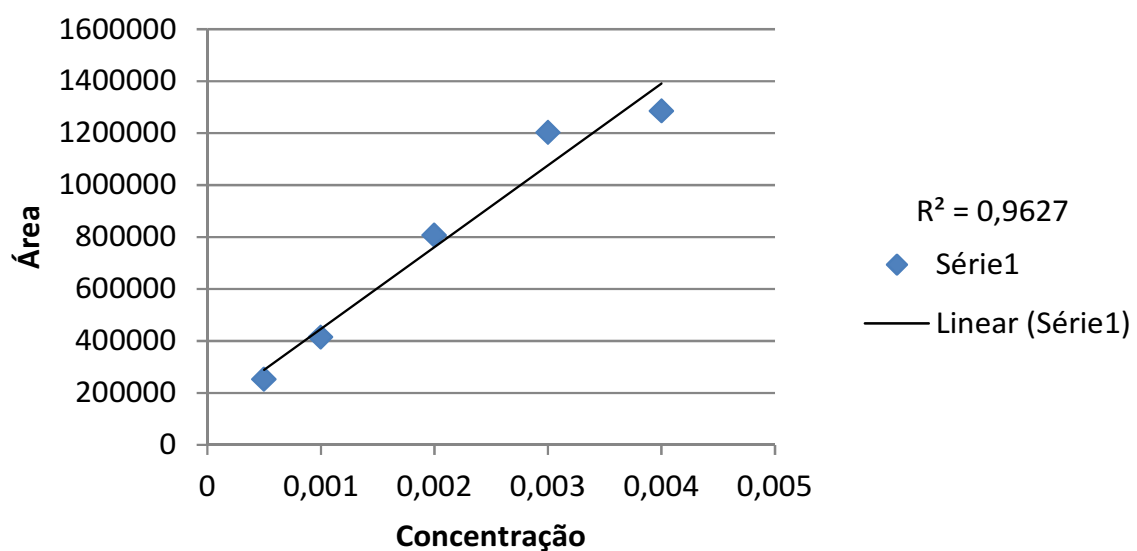
(antraquinona, benzoquinona, hidroquinona, pirocatecol, fenol, ácido fólico, ácido maléico e ácido succínico). O valor médio dessa área foi substituído em uma equação empírica referente à calibração do equipamento para cada composto, e, com isso, obteve-se a concentração dos antraceno e dos compostos degradados presentes após a degradação.

Para preparar as dez curvas de calibração que serão utilizadas nesse trabalho, foram realizadas misturas com diluições de concentrações variando de 0,05, 0,4, 0,3, 0,2 e 0,01g/l.

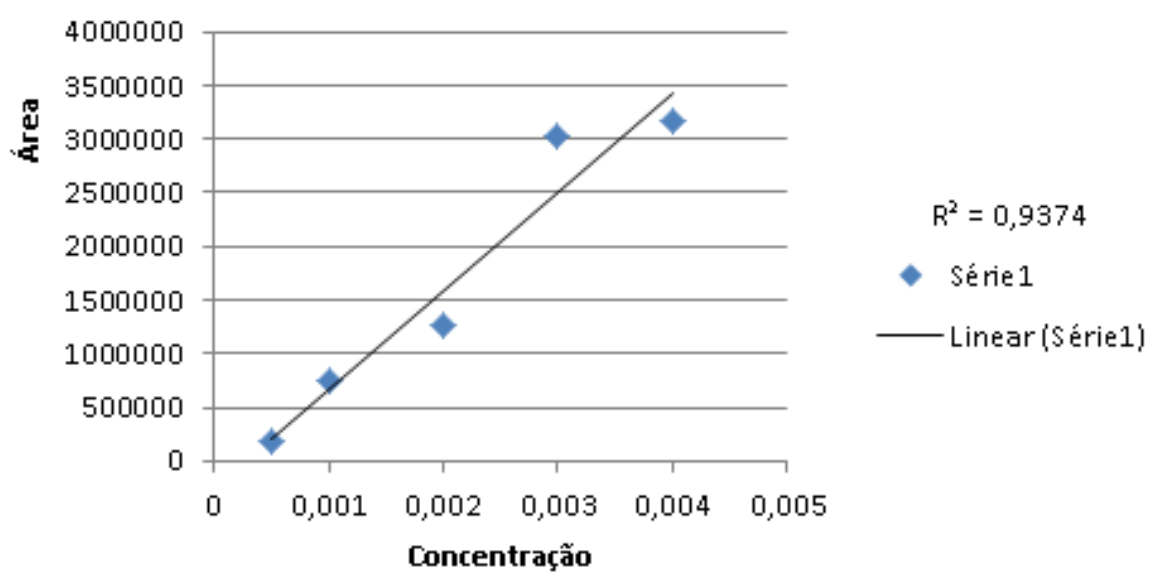


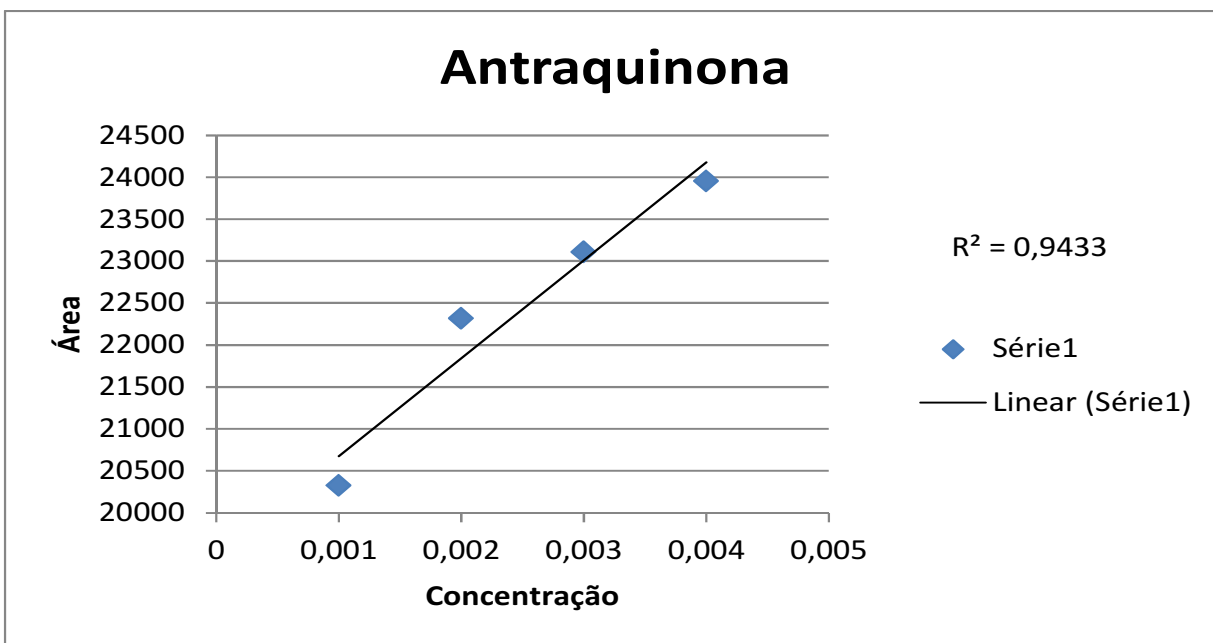
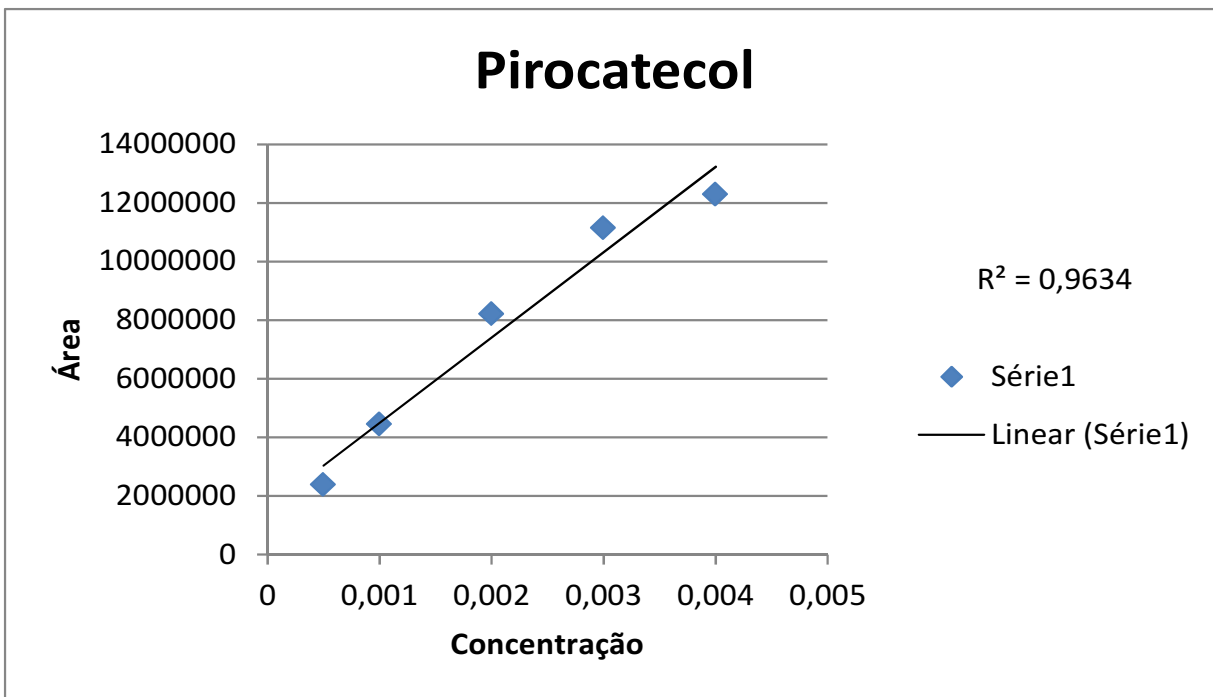


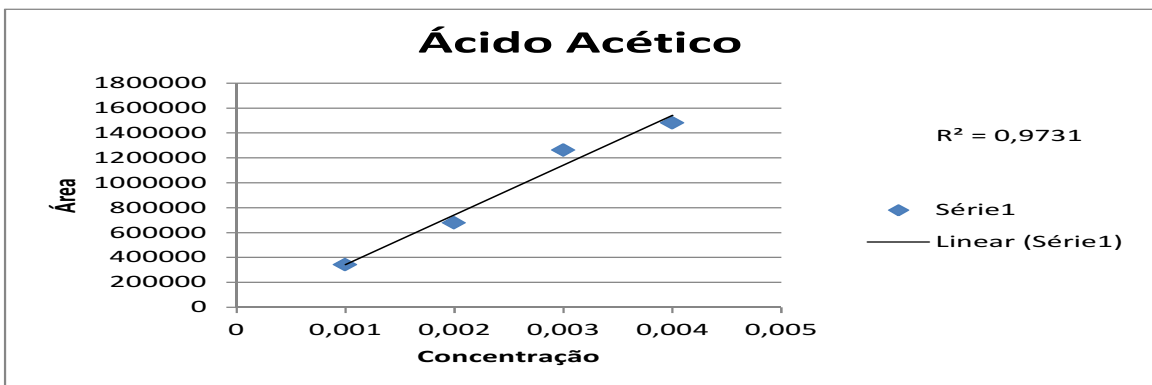
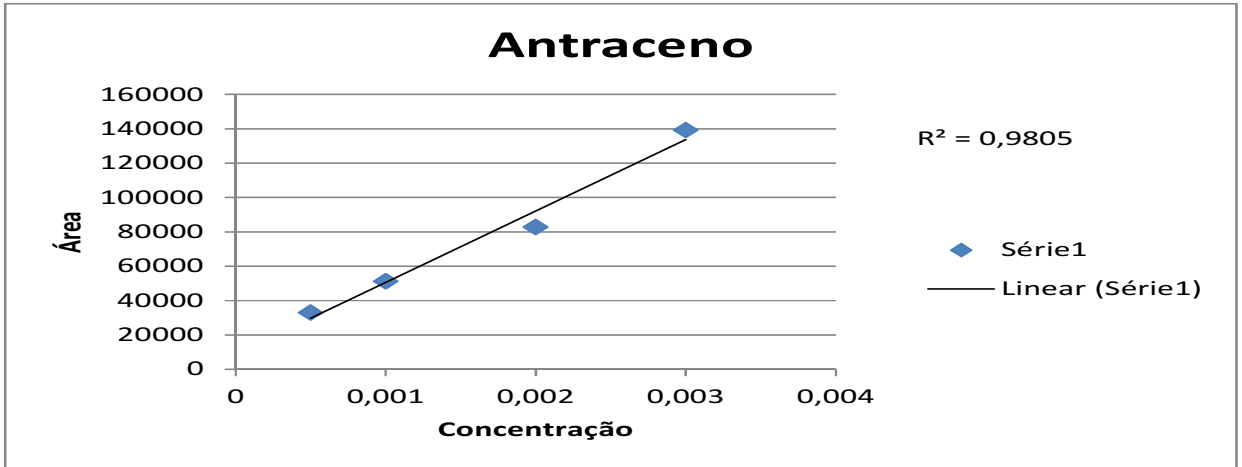
Hidroquinona



Benzoquinona

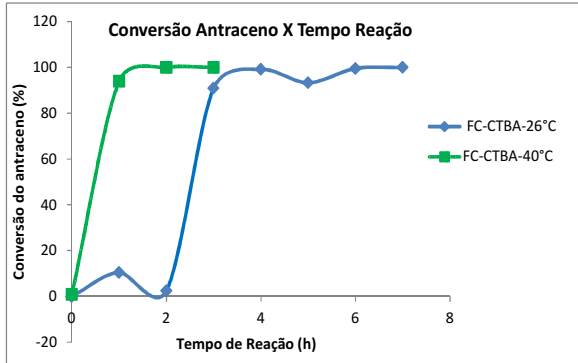




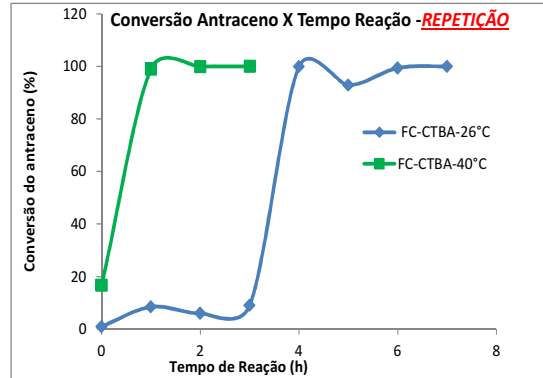


APÊNDICE D – RESULTADOS DOS ENSAIOS. ANÁLISE DAS VARIÁVEIS

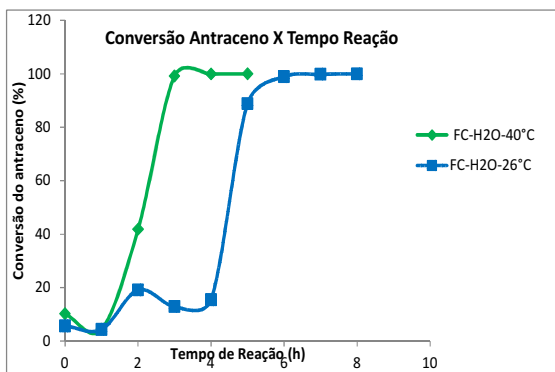
Fibra de coco



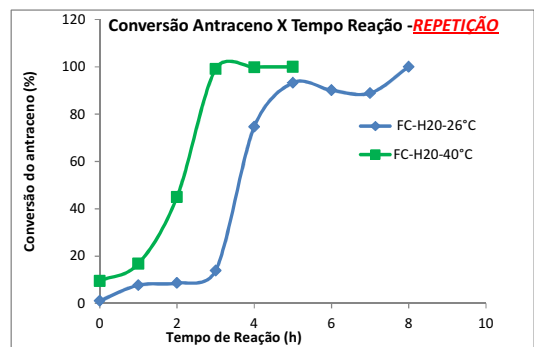
– FC-CTBA-26/40 °C



– FC-CTBA-26/40 °C - repetição

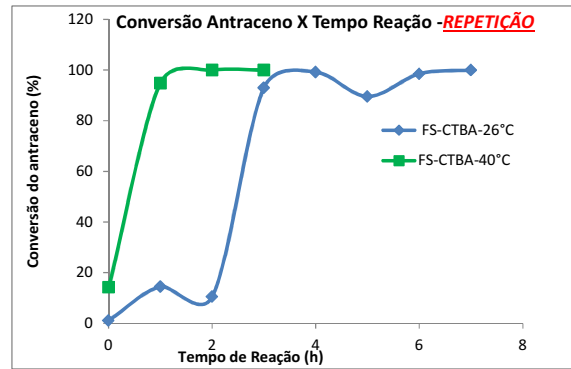
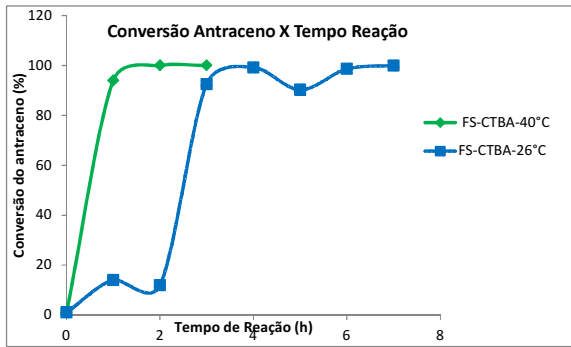


– FC-H2O -26/40 °C



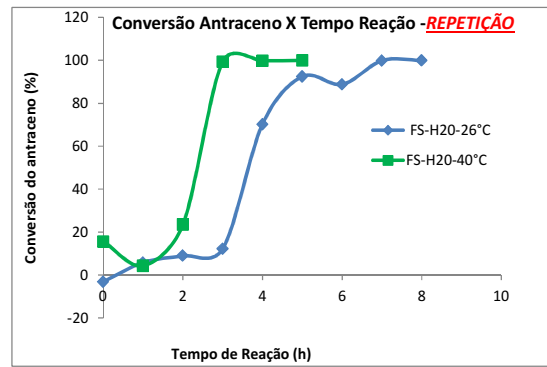
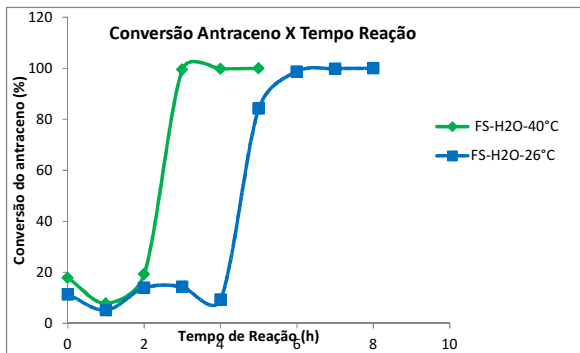
– FC-H2O-26/40 °C / repetição

Fibra de Sisal



- FS-CTBA-26/40 °C

- FS-CTBA-26/40 °C - Repetição

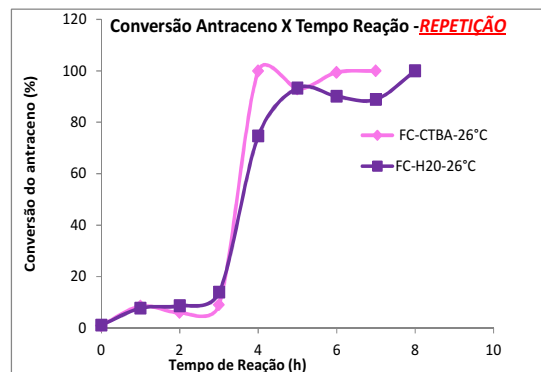
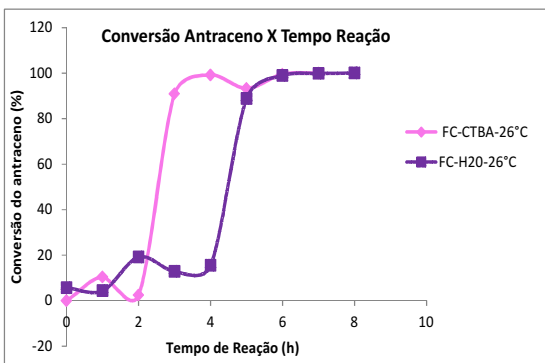


(c) - FC-H2O-26/40 °C

(d) - FC-H2O-26/40 °C

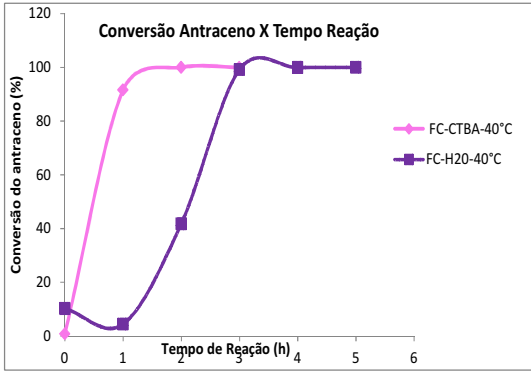
4.4.3.7. Degradação do antraceno variando o tipo de tratamento da fibra

Fibra de coco

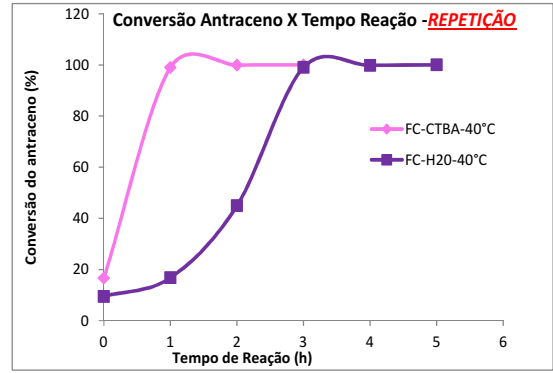


FC-CTBA/ H2O-26 °C

FC-CTBA/ H2O-26 °C - REPETIÇÃO

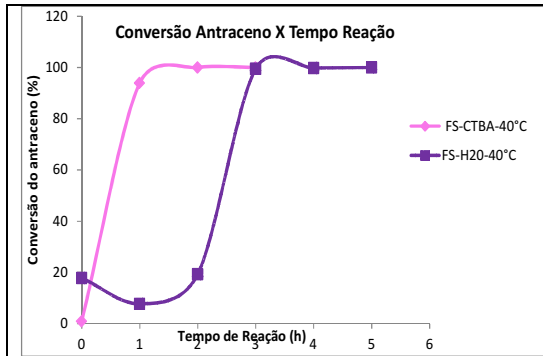


FC-CTBA/H2O-40 °C

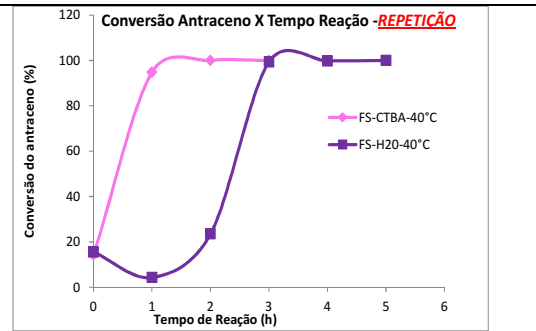


FC-CTBA/H2O-40 °C

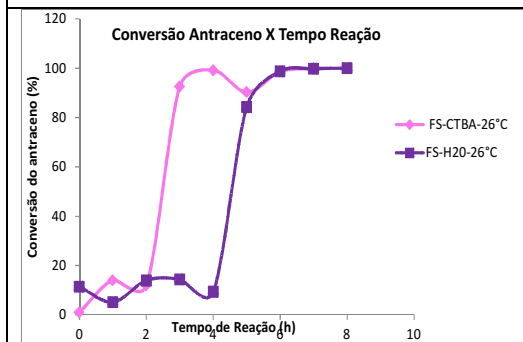
Fibra de Sisal



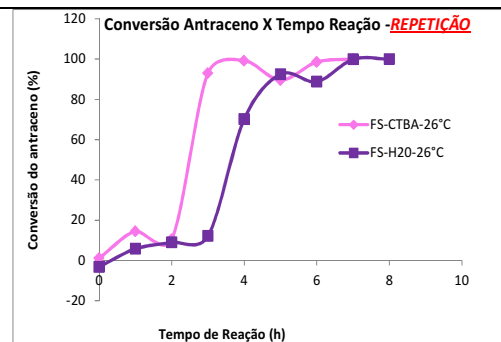
-FS-CTBA/H2O -26



-FS-CTBA/H2O -26 - repetição

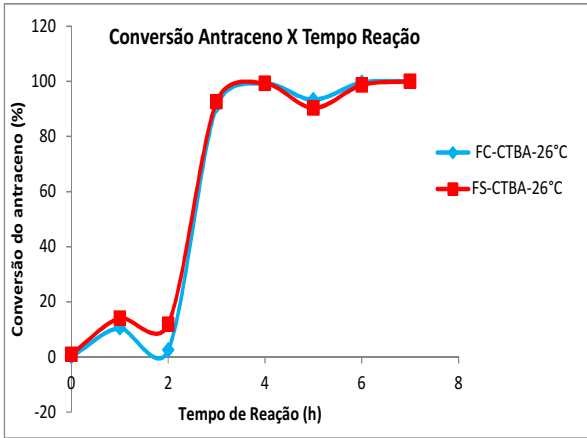


-FS-CTBA/H2O -240

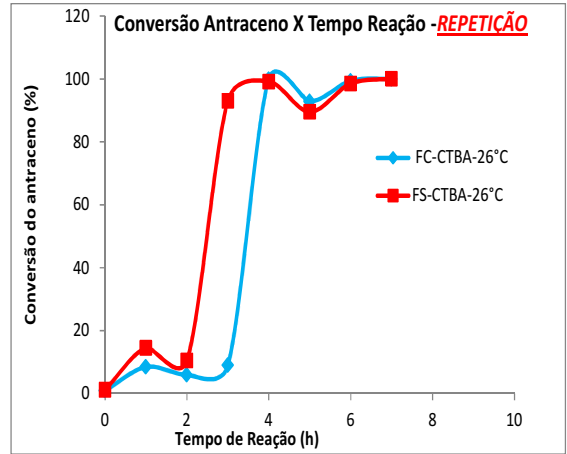


-FS-CTBA/H2O -40-repetição

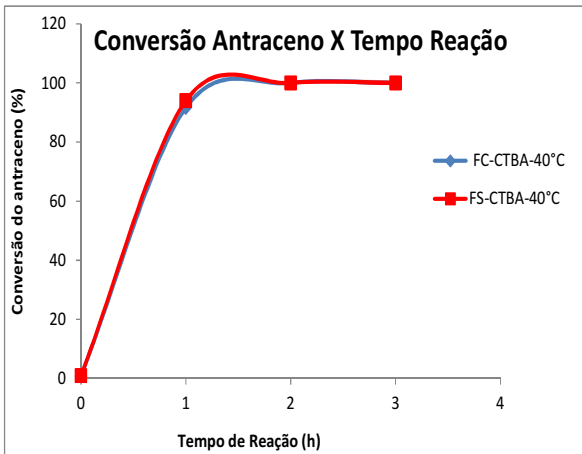
4.4.3.8 Degradação do antraceno variando o tipo de fibra



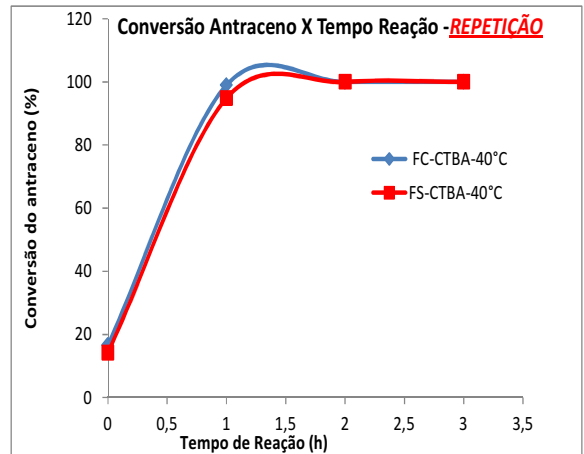
– FC/FC-CTBA-26 °C



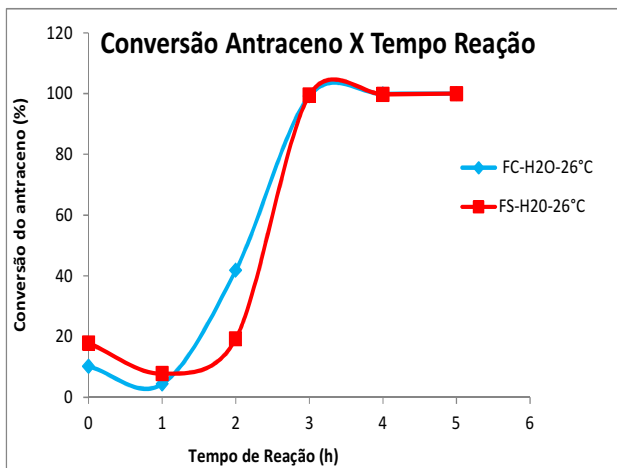
– FC/FS-CTBA-26 °C - repetição



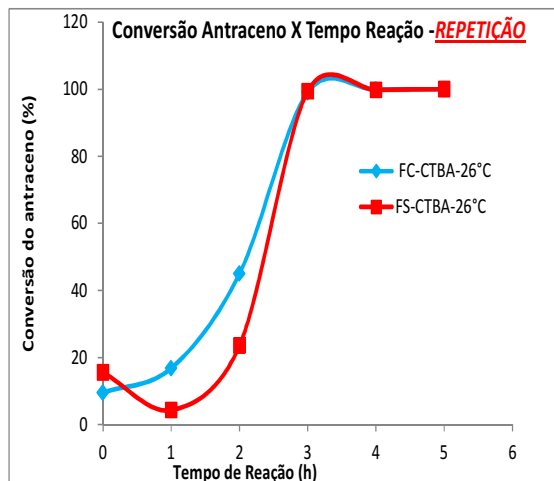
– FC/FS-CTBA -40 °C



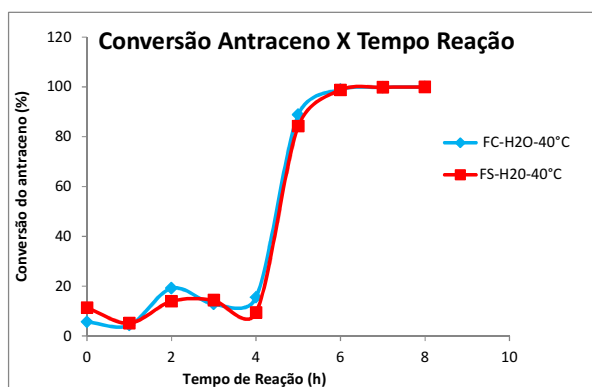
– FC/FS-CTBA-40°C - repetição



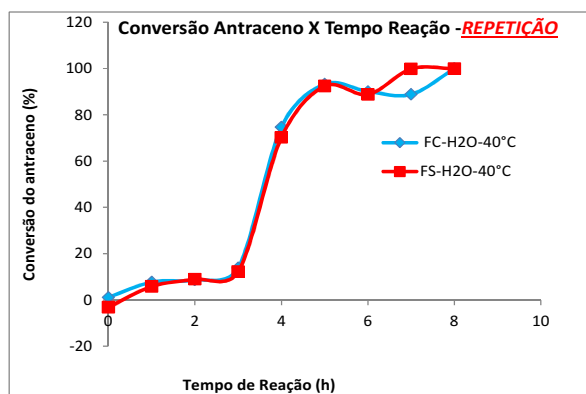
– FC/FC-H2O-26 °C



– FC/FS-H2O-26 °C - repetição



– FC/FS-H2O-40 °C



– FC/FS-H2O-40°C - repetição