

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível:
Coagulação/Floculação/Fotocatálise**

Ana Maria Cristina da Cruz Ferrari

Eng^a. Química, UEM, 2009

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina
Camargo Fernandes-Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz
Gimenes, PhD.

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como parte
dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Maio, 2011.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F375t Ferrari, Ana Maria Cristina da Cruz
Tratamento de efluente de terminal de combustível
: coagulação/floculação/fotocatálise / Ana Maria
Cristina da Cruz Ferrari. -- Maringá, 2011.
xvii, 131, [10] f. : il. col., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo
Fernandes-Machado.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em em
Engenharia Química, 2011.

1. Tratamento de efluente. 2. Tratamento de
efluente - Terminal de combustível. 3. Coagulação/
floculação. 4. Fotocatálise heterogênea. 5.
Catálise. 6. Fotocatalisadores. 7. Processo
oxidativo avançado. I. Fernandes-Machado, Nádia
Regina Camargo, orient. II. Gimenes, Marcelino Luiz,
co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá.
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia
Química. Programa de Pós-Graduação em em Engenharia
Química. IV. Título.

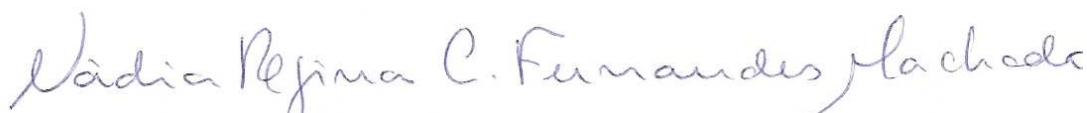
CDD 21.ed. 660.295

AMMA-00033

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Ana Maria Cristina da Cruz Ferrari perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 20 de maio de 2011.

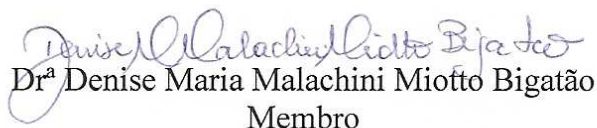
COMISSÃO JULGADORA



Profª Drª Nádya Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora



Profª Drª Veronice Slusarski Santana
Membro



Drª Denise Maria Malachini Miotto Bigatão
Membro

“...coisas que os olhos não viram, nem os ouvidos ouviram, e o coração humano jamais imaginou: tais são os bens que Deus tem preparado para aqueles que O amam.”

I Coríntios 2, 9.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me revelar a cada dia o Seu Amor e ser a fonte de toda a minha inspiração, por me ajudar a vencer e me conduzir pelos Seus caminhos.

Agradeço a minha família, especialmente minha mãe Josélia, por serem o porto seguro para onde eu sempre posso voltar, por acreditarem e apostarem em mim, por vibrarem comigo a cada nova conquista e por me compreenderem nos momentos de ausência e de saudade.

Agradeço ao meu noivo, André, pelo amor, incentivo e compreensão, por me ajudar a acreditar em meus sonhos e me ensinar a lutar para conquistá-los.

Agradeço aos amigos do Ministério Universidades Renovadas, por estarem sempre ao meu lado e fazerem toda a diferença em minha história.

Agradeço aos amigos de laboratório, Valmir, Clarice e Renata pelo apoio constante, pela atenção e pela amizade.

Agradeço a todos que contribuíram com a realização deste trabalho, dentre eles:

Ao Posto de Combustíveis DIGO'S, por fornecer gentilmente o efluente;

À TANAC S.A., pelas amostras de TANFLOC[®] SG;

Ao DEQ e ao PEQ da UEM, professores e funcionários;

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro;

À Elenice, pelo apoio com as análises de COT;

Ao COMCAP/UEM pelas análises de DRX, TG/DTA e MEV;

Ao departamento de Física (DFI/UEM), especialmente à Francielle e ao Vítor, pelas análises de Espectroscopia Fotoacústica e Espectros de Emissão.

De forma especial, agradeço a professora *Nádia* pela orientação, pela amizade e por contribuir imensamente com a minha formação humana e profissional.

Ao professor *Marcelino*, que como orientador e amigo, tem me ensinado a buscar sempre o melhor que há em mim.

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE TERMINAL DE COMBUSTÍVEL:
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FOTOCATÁLISE**

AUTOR: ANA MARIA CRISTINA DA CRUZ FERRARI

**ORIENTADORA: PROF^a Dr^a NÁDIA REGINA C. FERNANDES-
MACHADO**

CO-ORIENTADOR: PROF. MARCELINO LUIZ GIMENES, Ph.D.

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E - 46 - 09; CEP: 87020-900 Maringá – PR, Brasil, defendida em 20 de Maio de 2011. 141 p.

RESUMO

Os sistemas de tratamento de efluentes de postos de combustíveis (separador água-óleo – SAO) tem se mostrado insuficiente na redução da carga orgânica, especialmente no que diz respeito aos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, principais poluentes encontrados nesses efluentes. No fim de 2009, o número de postos de combustíveis existentes no Brasil era de aproximadamente 38 000, muitos dos quais oferecem, além do abastecimento, serviços de troca de óleo, lavagem de veículos e loja de conveniências. Muitos postos de abastecimento lançam seus efluentes nas redes públicas coletoras de esgoto, tornando-se poluidores em potencial, incorporando ao esgoto doméstico poluentes altamente tóxicos e carcinogênicos. Daí a necessidade do desenvolvimento de sistemas que sejam eficientes no tratamento desses efluentes, e garantam a degradação dos hidrocarbonetos e outros poluentes presentes. Neste trabalho, foi avaliada a eficiência do tratamento combinado do efluente de posto de combustível por coagulação/floculação/fotocatálise. O efluente foi coletado em um posto de combustível localizado na cidade de Maringá-PR, caracterizado e submetido aos tratamentos físico-químico e fotocatalítico sob radiação VIS e UV. Os coagulantes utilizados foram: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 e TANFLOC[®] SG. Foram utilizados os catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 calcinados a 500 °C e empregados na forma pura e em mistura mecânica (50% em massa). O processo fotocatalítico foi avaliado quanto à redução da absorbância, DQO, turbidez e toxicidade. A coagulação/floculação com TANFLOC[®] SG removeu cerca de 52% do COT, 73% da DQO e 97% da turbidez. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o

efluente *in natura* e com o efluente clarificado por coagulação/floculação. Foram utilizadas as radiações VIS e UV. O catalisador que apresentou maior atividade sob radiação VIS foi o TiO_2 , reduzindo 43% da DQO do efluente *in natura* e 53% da DQO do efluente clarificado. Sob radiação UV, o melhor catalisador foi o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, que reduziu 45% da DQO do efluente *in natura* e 67% da DQO do efluente clarificado. Com o tratamento combinado, foi possível alcançar uma água tratada com DQO de 104 mg/L, turbidez de 9,58 NTU e baixa toxicidade à *Artemia salina*, sendo que em alguns casos houve a eliminação da toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes, Coagulação/Floculação, Fotocatálise Heterogênea, Toxicidade.

**TREATMENT OF FUEL TERMINAL EFFLUENT:
COAGULATION/FLOCCULATION/PHOTOCATALYSIS**

AUTHOR: ANA MARIA CRISTINA DA CRUZ FERRARI

SUPERVISOR: PROF. Dr^a NÁDIA REGINA C. FERNANDES-MACHADO

CO-SUPERVISOR: PROF. MARCELINO LUIZ GIMENES, Ph.D.

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on 20th of May, 2011, 141 p.

ABSTRACT

The treatment systems of gas station wastewater (oil-water separator – OWS) has shown to be insufficient in reducing the organic matter, especially with concerns to aliphatic and aromatic hydrocarbons, major pollutants found in these effluents. In the end of 2009 the number of existing gas stations in Brazil was nearly 38,000, many of which offer, besides the fuel supply, services of oil changing, car wash and convenience stores. Many fuel stations discard their waste on public sewage systems, becoming potential polluters, adding to domestic sewage highly toxic and carcinogenic pollutants. Hence the need of developing systems those are effective in treating these effluents, and ensure the degradation of hydrocarbons and other pollutants. In this work, the efficiency of the combined treatment of gas station effluent by coagulation/flocculation/photocatalysis was investigated. The waste was collected from a gas station located in Maringá-PR, characterized and submitted to physico-chemical and photocatalytic treatments under VIS and UV radiation. The coagulants employed were $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 and TANFLOC[®] SG. Catalysts used were TiO_2 , ZnO and Nb_2O_5 calcined at 500 °C employed in the pure form and mechanical mixture (50%wt). The photocatalytic process was evaluated according to the reduction of absorbance, COD, turbidity and toxicity. The coagulation/flocculation with TANFLOC[®] SG removed approximately 52% of TOC, 73% of COD and 97% of turbidity. The photocatalytic tests were carried out with the *in natura* and coagulation/flocculation clarified effluent, using VIS and UV radiation. The most active catalyst under VIS radiation was TiO_2 , reducing 43% of COD of *in natura* effluent and 53% of COD of clarified effluent. Under UV radiation, the best catalyst was the TiO_2 - ZnO ,

which reduced 45% of the COD of the *in natura* effluent and 67% of the COD of the effluent clarified. With combined treatment, it was possible to achieve treated water with COD of 104 mg/L, turbidity of 9.58 NTU and low toxicity to *Artemia salina*, and in some cases the elimination of toxicity was achieved.

KEYWORDS: Effluent, Coagulation/Flocculation, Heterogeneous Photocatalysis, Toxicity.

Conteúdo

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 – A ÁGUA E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....	3
2.1.1– Aspectos Legais.....	3
2.1.2 – A Poluição Hídrica	4
2.2 – COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO	5
2.2.1 – Composição	5
a) Gasolina.....	5
b) Óleo Diesel	6
2.2.2 – BTEX.....	6
2.3 – ETANOL	7
2.4 – COMERCIALIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS.....	7
2.5 – TRATAMENTO PRIMÁRIO DE EFLUENTES	9
2.5.1 – Coagulação	9
2.5.2 – Floculação.....	10
2.5.3 – Coagulantes	10
a) Sulfato de Alumínio	10
b) Cloreto Férrico.....	11
c) Tanino Vegetal	12
2.6 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	13
2.6.1 – Fotocatalisadores	16
a) TiO_2	16
b) Nb_2O_5	17
c) ZnO	19
Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 – EFLUENTES DE TERMINAIS DE COMBUSTÍVEIS.....	20
3.2 – TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO DERIVADOS DO PETRÓLEO 21	
3.2.1 – Tratamento Preliminar.....	21
3.2.2 – Tratamento Físico-Químico.....	22
3.2.3 – Fotodegradação.....	27
3.3 – TRATAMENTO COMBINADO DE EFLUENTES	43
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49

4.1 – EFLUENTE	49
4.1.1 – Coleta do Efluente	49
4.1.2 – Análises Físico-Químicas	49
4.2 – COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	49
4.2.1 – Coagulantes	50
4.2.2 – Ensaio de Coagulação/Floculação	50
4.2.3 – Lodo.....	51
4.3 – CATALISADORES	51
4.3.1 – Preparo dos Óxidos.....	51
4.3.2 – Preparo dos catalisadores mistos: TiO_2-ZnO , $TiO_2-Nb_2O_5$ e Nb_2O_5-ZnO	52
4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	52
4.4.1 – Análise Textural	52
4.4.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	53
4.4.3 – Ponto de Carga Nula.....	53
4.4.4 – Espectroscopia Fotoacústica.....	54
4.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.5 – TESTES FOTOCATALÍTICOS	54
4.5.1 – Sistema Reacional	55
4.5.2 – Reações de Fotodegradação.....	55
4.6 – ENSAIOS DE TOXICIDADE	56
4.7 – TESTE TUKEY.....	57
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	59
5.2 – ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	61
5.2.1 – Construção dos Diagramas de Coagulação	61
5.2.2 – Planejamento Composto Central	63
5.2.3 – Coagulação com TANFLOC [®] SG.....	67
5.2.4 – Eficiência do Processo de Coagulação/Floculação	68
5.2.5 – Sedimentação e Disposição do Lodo.....	70
5.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	72
5.3.1 – Análise Textural	72
5.3.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	76
5.3.3 – Ponto de Carga Nula.....	80
5.3.4 – Espectroscopia Fotoacústica.....	81

5.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	87
5.4 – TESTES FOTOCATALÍTICOS	91
5.4.1 – Fotodegradação do Efluente <i>in natura</i>	91
5.4.2 – Redução da Toxicidade do Efluente <i>in natura</i>	94
5.4.3 – Fotodegradação do Efluente Clarificado	102
5.4.4 – Redução da Toxicidade do Efluente Clarificado.....	106
5.5 – CINÉTICA DA FOTODEGRADAÇÃO	112
5.6 – EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO COMBINADO.....	120
Capítulo 6 – CONCLUSÕES	123
Capítulo 7 – REFERÊNCIAS	125
ANEXOS	132

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição Química da Gasolina Comum PETROBRAS.	5
Tabela 3.1 – Caracterização do Efluente de Lavagem de Veículos*.....	20
Tabela 3.2 – Demanda Química de Oxigênio de diversos efluentes.....	21
Tabela 3.3 – Comparação da atividade fotocatalítica do nano ZnO (sol-gel) calcinado a diferentes temperaturas na degradação do fenol*.....	33
Tabela 3.4 – Concentração média de BTEX e TPH em água subterrânea contaminada. <i>Fonte:</i> Cho et al. (2006).....	37
Tabela 5.1 – Caracterização do Efluente do Posto de Combustível DIGO'S.....	59
Tabela 5.2 – Níveis experimentais para o planejamento composto central.....	63
Tabela 5.3 – pH final da coagulação com Al ₂ (SO ₄) ₃ e FeCl ₃	66
Tabela 5.4 – pH final da coagulação com TANFLOC® SG.....	68
Tabela 5.5 – Dosagens ótimas de Al ₂ (SO ₄) ₃ , FeCl ₃ e TANFLOC® SG.....	68
Tabela 5.6 – Caracterização do Efluente após Coagulação/Floculação.....	69
Tabela 5.7 – Caracterização Textural dos Catalisadores.....	76
Tabela 5.8 – Ponto de Carga Nula dos Catalisadores.....	81
Tabela 5.9 – <i>Band gaps</i> UV-VIS.....	86
Tabela 5.10 – Tamanho de Partícula dos Catalisadores.....	90
Tabela 5.11 – LC50 do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS.....	98
Tabela 5.12 – LC50 do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV.....	101
Tabela 5.13 – LC50 do Efluente Clarificado sob irradiação VIS.....	109
Tabela 5.14 – LC50 do Efluente Clarificado sob irradiação UV.....	112
Tabela 5.15 – Correlação linear entre a absorbância e a diluição do efluente.....	113
Tabela 5.16 – Ajuste cinético para o efluente submetido à radiação VIS e TiO ₂	115
Tabela 5.17 – Ajuste cinético para o efluente submetido à radiação UV e TiO ₂	117
Tabela 5.18 – Ajuste cinético para o efluente submetido à radiação UV e TiO ₂ -ZnO.....	119
Tabela 5.19 – Eficiência do Tratamento Combinado.....	120

Índice de Ilustrações

Figura 2.1 – (a) benzeno (b) tolueno (c) etilbenzeno (d) o-xileno.	6
Figura 2.2 – Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis automotivos no Brasil, segundo a bandeira, em 31/12/2009. Fonte: ANP (2010).....	8
Figura 2.3 – Partícula coloidal negativa rodeada por cargas positivas. Adaptado de Weiner e Matthews (2003)	9
Figura 2.4 – Frações molares das espécies hidrolisadas de Fe^{3+} em função do pH. Adaptado de Duan e Gregory (2003)	12
Figura 2.5 – Estrutura molecular do Tanfloc [®] SG. Fonte: www.tratamentodeagua.com.br.....	13
Figura 2.6 – Esquema de um processo fotocatalítico sobre TiO_2 . CB-banda de condução. VB-banda de valência. Adaptado de Ahmed <i>et al.</i> (2011).....	14
Figura 2.7 – Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores. Fonte: Prado <i>et al.</i> (2008).....	16
Figura 2.8 – Cella unitária de TiO_2 (a) rutilo (b) anatase. Fonte: Ziolli e Jardim (1998).....	17
Figura 2.9 – Esquema estrutural do Nb_2O_5 : (a) H- Nb_2O_5 , (b) T- Nb_2O_5 , (c) TT- Nb_2O_5 , (●) Átomos de Nb e (○) átomos de O. Fonte: Huang <i>et al.</i> (2003).....	18
Figura 2.10 – Cella unitária de ZnO wurzita. Fonte: Marana <i>et al.</i> (2010).....	19
Figura 3.1 – Sistema SAO. Fonte: Oliveira-Martins (2007)	22
Figura 3.2 – Diagrama de coagulação para água de lavagem de veículos - Percentagem de turbidez remanescente em função da dosagem de PAC e pH de coagulação. Água bruta: turbidez 51 a 66,5 uT. Fonte: Teixeira (2003)	23
Figura 3.3 – Diagrama de coagulação para água de lavagem de veículos - Percentagem de turbidez remanescente em função da dosagem de PAC e pH de coagulação. Água bruta: turbidez 91,7 a 106 uT. Fonte: Teixeira (2003)	24
Figura 3.4 – Desenho esquemático dos reatores de EF (a) e EC (b). Adaptado de Dimoglo <i>et al.</i> (2004)	25
Figura 3.5 – Curva de Sedimentação do lodo para vários coagulantes. Adaptado de Kushwaha <i>et al.</i> (2010).....	26
Figura 3.6 – Análise Térmica Diferencial do lodo para vários coagulantes. Adaptado de Kushwaha <i>et al.</i> (2010).....	27
Figura 3.7 – Esquema da modificação na superfície do Nb_2O_5 . Adaptado de Esteves <i>et al.</i> (2008)	29
Figura 3.8 – Diagrama de energia da <i>band gap</i> para o ZnO e $Cd_xZn_{1-x}O$. Adaptado de Anandan <i>et al.</i> (2010).....	30

Figura 3.9 – Cromatogramas dos testes realizados com gasolina comercial em água com luz visível 125 W. (a) TiO ₂ (b) Nb ₂ O ₅ (c) ZnO. Fonte: Marques (2005)	31
Figura 3.10 – Micrografias FESEM de: (a) nano ZnO preparado por precipitação; (b) nano ZnO sintetizado pelo método sol gel calcinado a 400 °C; (c) calcinado a 500 °C; (d) calcinado a 550 °C; (e) calcinado a 600 °C e (f) calcinado a 700 °C. Fonte: Hayat <i>et al.</i> (2011)	32
Figura 3.11 – ln C/Co em função do tempo de reação para uma solução aquosa de fenol em presença de nanocatalisadores de ZnO calcinados a diferentes temperaturas. Adaptado de Hayat <i>et al.</i> (2011).....	33
Figura 3.12 – Desenho esquemático do reator solar fotocatalítico. Adaptado de Cho <i>et al.</i> (2006)	36
Figura 3.13 – Remoção de BTEX, TPH e TOC utilizando o sistema TiO ₂ em suspensão e luz solar. Adaptado de Cho <i>et al.</i> (2006).	38
Figura 3.14 – Vista frontal do reator e micrografia obtida por MEV/EDS para o filme de TiO ₂ /ZrO ₂ . Fonte: Donaire (2007)	39
Figura 3.15 – Reator Fotocatalítico e Monolito Reticulado. Fonte: Ochuma <i>et al.</i> (2007)	40
Figura 3.16 – Espectro do TiO ₂ e espectro do Sol. Adaptado de Malato <i>et al.</i> (2009)	42
Figura 3.17 – Redução de COD e variação do pH após floculação com FeCl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ e FeSO ₄ . COD inicial=10,58 mg/L. Adaptado de Shon <i>et al.</i> (2007).....	44
Figura 3.18 – Redução de COD com diferentes coagulante e diferentes sistemas. Adaptado de Shon <i>et al.</i> (2007).....	45
Figura 3.19 – Aplicação da lei cinética de primeira ordem aos dados da fotodegradação em pH 3,0 na presença de 0,5 g/L de TiO ₂ e 10 mmol/L de H ₂ O ₂ . Adaptado de Rodrigues <i>et al.</i> (2008)	46
Figura 3.20 – Esquema do sistema de fotocatalise/membrana. Adaptado de Ho <i>et al.</i> (2009)	47
Figura 4.1 – <i>Jar-test</i> utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.	50
Figura 4.2 – Reator Fotocatalítico. (1) Agitador Magnético; (2) Circulação de água; (3) Caixa Isolante de Radiação; (4) Lâmpada de Vapor de Mercúrio.....	55
Figura 4.3 – <i>Artemia salina</i> . (www.artemiaworld.com)	56
Figura 5.1 – Distribuição dos Sólidos Totais no Efluente <i>in natura</i>	60
Figura 5.2 – Diagrama de Coagulação para efluente de posto de combustível – Turbidez remanescente em função do pH final e da dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃	61
Figura 5.3 – Diagrama de Coagulação para efluente de posto de combustível – Turbidez remanescente em função do pH final e da dosagem de FeCl ₃	62
Figura 5.4 – Superfície de Resposta e curva de contorno para o Carbono Orgânico Total remanescente após coagulação/floculação com Al ₂ (SO ₄) ₃ . COT inicial = 150 mg/L.....	64
Figura 5.5 – Superfície de Resposta e curva de contorno para a Turbidez remanescente após coagulação/floculação com Al ₂ (SO ₄) ₃ . Turbidez inicial = 198 NTU.....	64
Figura 5.6 – Superfície de Resposta e curva de contorno para o Carbono Orgânico Total remanescente após coagulação/floculação com FeCl ₃ . COT inicial = 150 mg/L.	65

Figura 5.7 – Superfície de Resposta e curva de contorno para a Turbidez remanescente após coagulação/floculação com FeCl ₃ . Turbidez inicial = 173 NTU.	66
Figura 5.8 – COT e Turbidez remanescentes para o coagulante TANFLOC [®] SG.	67
Figura 5.9 – Distribuição de Sólidos para o Efluente Clarificado com TANFLOC [®] SG.	70
Figura 5.10 – Curva de Sedimentação do Lodo.	71
Figura 5.11 – Análise Termogravimétrica e Termodiferencial do lodo gerado após tratamento com TANFLOC [®] SG.	72
Figura 5.12 – Isoterma do catalisador TiO ₂ (a) sem calcinar (b) calcinado.	73
Figura 5.13 – Isoterma do catalisador ZnO (a) sem calcinar (b) calcinado.	73
Figura 5.14 – Isoterma do catalisador Nb ₂ O ₅ (a) sem calcinar (b) calcinado.	74
Figura 5.15 – Isoterma do catalisador TiO ₂ -ZnO (a) sem calcinar (b) calcinado.	74
Figura 5.16 – Isoterma do catalisador Nb ₂ O ₅ -ZnO (a) sem calcinar (b) calcinado.	75
Figura 5.17 – Isoterma do catalisador TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ (a) sem calcinar (b) calcinado.	75
Figura 5.18 – Difratoograma TiO ₂	77
Figura 5.19 – Difratoograma ZnO.	77
Figura 5.20 – Difratoograma Nb ₂ O ₅	78
Figura 5.21 – Difratoograma TiO ₂ -ZnO.	79
Figura 5.22 – Difratoograma Nb ₂ O ₅ -ZnO.	79
Figura 5.23 – Difratoograma TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	80
Figura 5.24 – Espectro de Absorção Fotoacústica UV-VIS dos catalisadores.	82
Figura 5.25 – Energia de <i>Band gap</i> do TiO ₂	83
Figura 5.26 – Energia de <i>Band gap</i> do ZnO.	83
Figura 5.27 – Energia de <i>Band gap</i> do Nb ₂ O ₅	84
Figura 5.28 – Energia de <i>Band gap</i> do TiO ₂ -ZnO.	84
Figura 5.29 – Energia de <i>Band gap</i> do Nb ₂ O ₅ -ZnO.	85
Figura 5.30 – Energia de <i>Band gap</i> do Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	85
Figura 5.31 – Espectro de Emissão das lâmpadas UV e VIS 250W.	87
Figura 5.32 – Micrografia do TiO ₂ calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).	88
Figura 5.33 – Micrografia do ZnO calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).	88
Figura 5.34 – Micrografia do Nb ₂ O ₅ calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).	89
Figura 5.35 – Micrografia do TiO ₂ -ZnO calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).	89
Figura 5.36 – Micrografia do Nb ₂ O ₅ -ZnO calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).	89
Figura 5.37 – Micrografia do Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).	90
Figura 5.38 – Absorbância Residual do Efluente <i>in natura</i> após 5h de irradiação VIS.	92
Figura 5.39 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente <i>in natura</i> após 5h de irradiação VIS.	92
Figura 5.40 – Absorbância Residual do Efluente <i>in natura</i> , após 5h de irradiação UV.	93
Figura 5.41 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente <i>in natura</i> após 5h de irradiação UV.	94

Figura 5.42 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i>	95
Figura 5.43 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS com o catalisador TiO ₂	95
Figura 5.44 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS com o catalisador ZnO.	96
Figura 5.45 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS com o catalisador Nb ₂ O ₅	96
Figura 5.46 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS com o catalisador TiO ₂ -ZnO.	96
Figura 5.47 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS com o catalisador Nb ₂ O ₅ -ZnO.....	97
Figura 5.48 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS com o catalisador Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	97
Figura 5.49 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação VIS sem catalisador.	97
Figura 5.50 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV com o catalisador TiO ₂	99
Figura 5.51 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV com o catalisador ZnO.	99
Figura 5.52 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV com o catalisador Nb ₂ O ₅	99
Figura 5.53 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV com o catalisador TiO ₂ -ZnO.	100
Figura 5.54 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV com o catalisador Nb ₂ O ₅ -ZnO.....	100
Figura 5.55 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV com o catalisador Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	100
Figura 5.56 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente <i>in natura</i> sob irradiação UV sem catalisador.	101
Figura 5.57 – Absorbância Residual do Efluente Clarificado após 5h de irradiação VIS.	103
Figura 5.58 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente Clarificado após 5h de irradiação VIS. ...	103
Figura 5.59 – Absorbância Residual Efluente Clarificado após 5h de irradiação UV.....	104
Figura 5.60 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente Clarificado após 5h de irradiação UV.....	105
Figura 5.61 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado com TANFLOC® SG.....	106
Figura 5.62 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador TiO ₂	106

Figura 5.63 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador ZnO.	107
Figura 5.64 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador Nb ₂ O ₅	107
Figura 5.65 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador TiO ₂ -ZnO.	107
Figura 5.66 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador Nb ₂ O ₅ -ZnO.	108
Figura 5.67 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	108
Figura 5.68 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS sem catalisador.	108
Figura 5.69 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador TiO ₂	109
Figura 5.70 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador ZnO.	110
Figura 5.71 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador Nb ₂ O ₅	110
Figura 5.72 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador TiO ₂ -ZnO.	110
Figura 5.73 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador Nb ₂ O ₅ -ZnO.	111
Figura 5.74 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	111
Figura 5.75 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV sem catalisador.	111
Figura 5.76 – Curva da absorbância em função da diluição do efluente <i>in natura</i>	113
Figura 5.77 – Ajuste Cinético do sistema efluente <i>in natura</i> /TiO ₂ /VIS.	114
Figura 5.78 – Ajuste Cinético do sistema efluente clarificado/TiO ₂ /VIS.	114
Figura 5.79 – Ajuste Cinético do sistema efluente <i>in natura</i> /TiO ₂ /UV.	116
Figura 5.80 – Ajuste Cinético do sistema efluente clarificado/TiO ₂ /UV.	116
Figura 5.81 – Ajuste Cinético do sistema efluente <i>in natura</i> /TiO ₂ -ZnO/UV.	118
Figura 5.82 – Ajuste Cinético do sistema efluente clarificado/TiO ₂ -ZnO/UV.	118
Figura 5.83 – (a) Efluente <i>in natura</i> ; (b) Efluente Clarificado com TANFLOC [®] SG; (c) Efluente Após Fotocatálise (TiO ₂ -ZnO/UV).	121
Figura 5.84 – Espectros de Absorção UV-VIS para o efluente tratado.	121

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Existiam no Brasil, no fim do ano de 2009, 508 bases de distribuição de combustíveis líquidos autorizadas pela ANP, que chegaram a vender 92,3 milhões m³ dos principais derivados do petróleo (gasolina C, gasolina de aviação, gás liquefeito de petróleo, óleo combustível, óleo diesel, querosene de aviação, querosene de iluminação), sendo 44,3 milhões m³ de óleo diesel e 25,4 milhões m³ de gasolina. No mesmo período registrou-se uma venda de etanol anidro e hidratado de 26,1 milhões m³ (ANP, 2010).

Os combustíveis fósseis são constituídos essencialmente por uma mistura de diversos compostos orgânicos do grupo dos hidrocarbonetos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; FINOTTI *et al.*, 2001; OLIVEIRA-MARTINS, 2007). Esses hidrocarbonetos podem ser divididos nas seguintes frações principais: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas (N, S, O) e asfaltenos (TIBURTIUS, 2008).

Segundo Oliveira-Martins (2007), “pequenas quantidades de combustível são desperdiçadas diariamente durante o abastecimento dos veículos, nos boxes de troca de óleo e na transferência do combustível dos caminhões para os tanques subterrâneos”. Esse material é carregado pela chuva ou pela lavagem do pátio do estabelecimento, podendo contaminar o solo, os rios, e o lençol freático.

Finotti *et al.* (2001) afirmam que, em contaminações com combustíveis, os compostos de maior importância ambiental são os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), por serem os componentes mais solúveis em água, os aromáticos polinucleados como naftaleno, por apresentarem maior mobilidade em água, e o benzo(a)pireno por suas evidências carcinogênicas.

Estudos revelam que muitos postos de combustíveis não tem atendido os parâmetros de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental vigente (BORSATO, 2005; OLIVEIRA-MARTINS, 2007), evidenciando a necessidade de tratamentos que complementem os sistemas existentes e garantam o enquadramento desses parâmetros dentro do exigido pelos órgãos ambientais.

Segundo a norma ABNT NBR 13786, os postos de serviço devem possuir equipamentos ou sistemas que evitem a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas, e uma caixa separadora de água e óleo (SAO). Entretanto, Oliveira-Martins e Grisolia (2009) avaliaram a genotoxicidade dos efluentes de oito postos de gasolina verificando que

mesmo após tratamento prévio em caixas de separação, o efluente continua apresentando componentes tóxicos.

Neste sentido, diversos estudos tem investigado a associação de técnicas convencionais com processos avançados como uma alternativa viável para a obtenção de água tratada de boa qualidade. Dentre os processos avançados que tem sido foco de estudos, a fotocatalise heterogênea tem ganhado espaço pela sua capacidade de mineralizar compostos tóxicos em condições brandas de temperatura e pressão (HERRMAN,1999; GOGATE E PANDIT, 2004; BAYARRI *et al.*, 2007).

No presente trabalho, a associação do processo de coagulação/floculação com a fotocatalise heterogênea foi avaliada no tratamento de efluentes de posto de combustível. O efluente foi caracterizado por análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Turbidez, pH, Sólidos Totais e Óleos e Graxas.

Foram avaliados os coagulantes Sulfato de Alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), Cloreto Férrico ($FeCl_3$) e o coagulante orgânico a base de tanino vegetal TANFLOC[®] SG na redução da Turbidez e do COT do efluente *in natura*. Após a coagulação/floculação o lodo gerado foi avaliado quanto à sedimentabilidade, índice volumétrico de lodo e termodegradação.

No processo de fotocatalise foram avaliados os catalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 empregados separadamente e em mistura mecânica (50% em massa) na redução da absorvância a 254, 280, 310 e 500 nm, DQO, Turbidez e toxicidade frente à *Artemia salina*. Foi utilizada radiação VIS e UV de 250 W. Os catalisadores foram caracterizados por isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Nula e Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.

Para os ensaios fotocatalíticos foram utilizados o efluente *in natura* e o efluente clarificado com o coagulante TANFLOC[®] SG. Após a seleção dos melhores catalisadores, foi avaliada a cinética de fotodegradação do efluente *in natura* e clarificado submetido à fotocatalise sob radiação UV.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – A ÁGUA E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

2.1.1– Aspectos Legais

Segundo o Art.225 da Constituição Federal, “todos tem direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. Desta forma, todos se tornam responsáveis pela preservação do meio ambiente, um bem difuso que vem ganhando relevância em diversas atividades do mercado e da sociedade.

O conceito de meio ambiente é amplo e pode ser abordado em suas diversas áreas de abrangência. A Lei 6.938/1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), seus fins e mecanismos de formulação e aplicação o define como um “conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas”. Podemos, portanto, estender o conceito de meio ambiente às diversas formas de vida existentes no ambiente aquático, cujo equilíbrio ecológico depende substancialmente da qualidade e preservação da água, que tem influência direta sobre a vida nesses ecossistemas. Para assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos seus respectivos usos, criou-se a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), instituída pela Lei 9.433/1997, onde a gestão dos recursos hídricos conta com a participação do Poder Público, dos usuários e da comunidade. Nas considerações dessa lei, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispôs em sua Resolução 357/2005 a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabeleceu as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos de água.

Conforme o Art.26 da Resolução CONAMA 357/2005, os órgãos ambientais federal, estaduais e municipais, no âmbito de sua competência, deverão, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos.

No caso de postos revendedores de combustíveis, existe um considerável potencial poluidor, devido ao risco eminente de ocorrerem explosões, incêndios e vazamentos

contaminando o solo e a água. Desta forma, a Resolução CONAMA 273/2000 dispõe sobre a exigência pelos órgãos ambientais do processo de licenciamento ambiental destes postos. A especificação de equipamentos, e sistemas de monitoramento, proteção, detecção de vazamento, drenagem, tanques de armazenamento de derivados de petróleo e de outros combustíveis para fins automotivos deverá ser feita pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e pelas diretrizes definidas pelo órgão ambiental vigente.

Observa-se que existe uma política ambiental no sentido de minimizar os danos causados ao meio ambiente pelas diversas atividades econômicas que configuram uma sociedade em constante desenvolvimento. Entretanto, a aplicação das regulamentações para o controle ambiental deve tornar-se prioritária frente à histórica despreocupação que está fazendo com que as comunidades se deparem com uma evidente crise ambiental.

2.1.2 – A Poluição Hídrica

Podemos entender por poluição hídrica a adição de substâncias que direta ou indiretamente alterem a natureza de um corpo d'água prejudicando os legítimos usos que dele são feitos (SPERLING, 1996). A utilização irracional dos recursos hídricos, o lançamento de efluentes domésticos e industriais sem tratamento adequado, o derramamento de produtos tóxicos e patogênicos, a drenagem urbana e de áreas utilizadas para a agricultura podem ser citados como importantes fatores causadores de poluição das águas.

O consumo crescente de água pela agricultura, indústria e pelas pessoas acarretou ao longo do tempo em uma perda da biodiversidade e danos aos sistemas hídricos naturais, causando o fenômeno conhecido por estresse hídrico, caracterizado pela redução de água disponível para todos os seus usos, sejam agrícolas, industriais ou domésticos (ANA, 2009). Segundo a Agência Nacional das Águas e o Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável (ANA, 2009), os principais fatores que contribuem para o aumento do estresse hídrico são: extração excessiva de águas superficiais e subterrâneas, poluição dos recursos de águas doces e seu uso ineficiente.

Além da atual situação da água doce no planeta, algumas tendências levantadas pela Organização das Nações Unidas (ONU, 2003) aumentaram a atenção voltada à necessidade de uma melhor gestão dos recursos hídricos mundiais. De acordo com a ONU, o crescimento populacional e econômico e a rápida urbanização exigirão ainda mais dos recursos hídricos, causando mais poluição e demandando mais investimentos em infra-

estrutura para abastecimento da água e esgotamento de águas residuárias. E ainda, as mudanças climáticas levarão a situações extremas de secas e tempestades, representando riscos à disponibilidade de água e aos sistemas de gestão hídrica.

Fica evidente a urgência no desenvolvimento de meios racionais de uso da água e da necessidade de ações de intervenção que mitiguem os impactos causados pela sua utilização.

2.2 – COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO

2.2.1 – Composição

Com uma composição variada e complexa, os combustíveis fósseis são constituídos essencialmente por uma mistura de diversos compostos orgânicos do grupo dos hidrocarbonetos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; FINOTTI *et al.*, 2001; OLIVEIRA-MARTINS, 2007). Esses hidrocarbonetos podem ser divididos nas seguintes frações principais: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas (N, S, O) e asfaltenos (TIBURTIUS, 2008).

Os combustíveis provenientes do petróleo normalmente encontrados nos postos revendedores são a gasolina e o óleo diesel, cujas composições serão apresentadas a seguir.

a) Gasolina

A composição percentual de hidrocarbonetos da gasolina comum da PETROBRAS é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição Química da Gasolina Comum PETROBRAS.

Componente	Porcentagem (m/m)
Hidrocarbonetos Saturados	27 - 47
Hidrocarbonetos Olefínicos	15 - 28
Hidrocarbonetos Aromáticos	26 - 35
Álcool Etilíco Anidro Combustível	13 - 25
Benzeno	<1

Adaptado de PETROBRAS - FISPQ Gasolina Comum, 2010.

Os principais hidrocarbonetos aromáticos são os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), que possuem de 6 a 8 átomos de carbono. Além dos hidrocarbonetos, a gasolina pode conter aditivos como álcoois e ésteres, para melhorar a octanagem e reduzir a emissão de monóxido de carbono na atmosfera (FINOTTI *et al.*, 2001).

b) Óleo Diesel

Mais viscoso que a gasolina, o óleo diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, sendo que os hidrocarbonetos aromáticos estão presentes em quantidades que variam de 10% a 40% em volume (PETROBRAS, 2010). Podem-se encontrar, em menores quantidades, no óleo diesel moléculas contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais (VIEIRA *et al.*, 2007).

Desde janeiro de 2009, o óleo diesel da PETROBRAS tem sofrido adição de 5% de biodiesel produzido a partir de óleos vegetais extraídos de matérias-primas como mamona, palma, soja, girassol, dentre outras (<http://www.br.com.br>).

2.2.2 – BTEX

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno são hidrocarbonetos aromáticos largamente utilizados na indústria petroquímica (MATAR e HATCH, 2001). São caracterizados pela presença do anel benzênico em sua estrutura, conforme é apresentado na Figura 2.1.

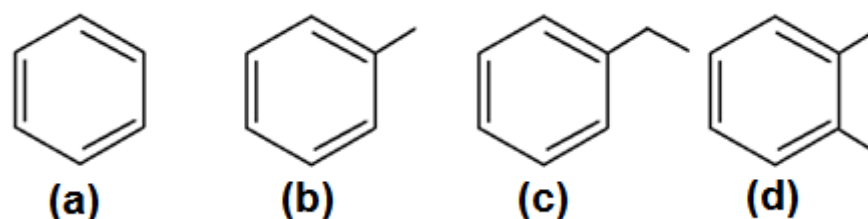


Figura 2.1 – (a) benzeno (b) tolueno (c) etilbenzeno (d) o-xileno.

Dentre os BTEX, o benzeno é o hidrocarboneto mais preocupante do ponto de vista toxicológico, pois é altamente carcinogênico (FINOTTI *et al.*, 2001; TIBURTIUS E PERALTA-ZAMORA, 2004), e por ser muito lipossolúvel, é absorvido pela via respiratória e fica armazenado em tecidos ricos em gorduras, tais como o sistema nervoso central e a medula óssea (SOUZA, 2009), aumentando a incidência de leucemia.

Os hidrocarbonetos aromáticos são mais tóxicos que os hidrocarbonetos alifáticos com o mesmo número de carbonos (TIBURTIUS, 2008). A solubilidade dos BTEX em água, juntamente com a toxicidade crônica associada ao anel aromático evidenciam o alto potencial poluidor desses compostos (ESTEVE-TURRILLAS *et al.*, 2007), que são liberados no ambiente em forma de mistura tóxica à biota terrestre e aos organismos aquáticos (AN, 2004).

2.3 – ETANOL

A utilização em larga escala do etanol como combustível iniciou-se com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) na década de 70, que estimulou a produção e utilização do álcool etílico em substituição aos derivados do petróleo, objetivando a redução na sua importação (<http://www.biodieselbr.com>).

Tendo como principal matriz energética a cana-de-açúcar, o álcool etílico é largamente utilizado no Brasil como combustível em duas formas distintas: como álcool hidratado, comercializado em bombas específicas nos postos de abastecimento, e como álcool anidro em mistura obrigatória à gasolina (<http://www.mdic.gov.br>).

2.4 – COMERCIALIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

De acordo com a resolução CONAMA nº 273 de 2000, os sistemas de armazenamento de derivados do petróleo e outros combustíveis podem ser divididos em:

I - Posto Revendedor - PR: Instalação onde se exerça a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos, dispondo de equipamentos e sistemas para armazenamento de combustíveis automotivos e equipamentos medidores.

II - Posto de Abastecimento - PA: Instalação que possua equipamentos e sistemas para o armazenamento de combustível automotivo, com registrador de volume apropriado para o abastecimento de equipamentos móveis, veículos automotores terrestres, aeronaves, embarcações ou locomotivas; e cujos produtos sejam destinados exclusivamente ao uso do detentor das instalações ou de grupos fechados de pessoas físicas ou jurídicas, previamente identificadas e associadas em forma de empresas, cooperativas, condomínios, clubes ou assemelhados.

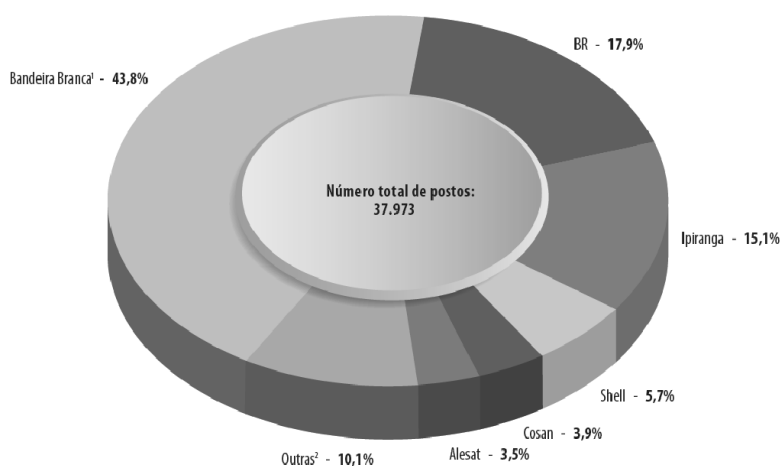
III - Instalação de Sistema Retalhista - ISR: Instalação com sistema de tanques para o armazenamento de óleo diesel, e/ou óleo combustível, e/ou querosene de

iluminação, destinada ao exercício da atividade de Transportador Revendedor Retalhista.

IV - Posto Flutuante - PF: Toda embarcação sem propulsão empregada para o armazenamento, distribuição e comércio de combustíveis que opera em local fixo e determinado (CONAMA, 2000).

Nellor e Brosseau (1995 *apud* MOISA, 2005, p.20) observam que os postos revendedores não se limitam apenas às atividades descritas acima. A troca de óleos lubrificantes e fluidos automotivos, a lavagem de veículos, a troca e conserto de partes do motor, serviço de borracharia e lojas de conveniências são algumas das outras atividades exercidas pelos PR.

Dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010) revelam que no fim do ano de 2009 existiam no Brasil 508 bases de distribuição de combustíveis líquidos autorizadas pela ANP, que chegaram a vender 92,3 milhões m³ dos principais derivados do petróleo (gasolina C, gasolina de aviação, GLP, óleo combustível, óleo diesel, QAV, querosene de iluminação), sendo 44,3 milhões m³ de óleo diesel e 25,4 milhões m³ de gasolina. No mesmo período registrou-se uma venda de etanol anidro e hidratado de 26,1 milhões m³. Quanto aos postos revendedores, o número registrado pela ANP é de quase de 38 mil postos no fim do mesmo ano. A Figura 2.2 apresenta a distribuição percentual dos postos revendedores segundo a bandeira. Além dos postos revendedores e das bases de distribuição, o Brasil contava no fim de 2009 com 434 transportadores-revendedores-retalhistas (TRRs).



¹Posto que pode ser abastecido por qualquer distribuidora. ²Inclui outras 113 bandeiras.

Figura 2.2 – Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis automotivos no Brasil, segundo a bandeira, em 31/12/2009. Fonte: ANP (2010)

2.5 – TRATAMENTO PRIMÁRIO DE EFLUENTES

2.5.1 – Coagulação

O processo de coagulação consiste no efeito produzido pela adição de um produto químico sobre uma dispersão coloidal sob forte agitação por um curto período de tempo, resultando na desestabilização das partículas através da redução das forças que tendem a manter as mesmas afastadas. Uma partícula coloidal carregada negativamente atrai íons positivos do fluido, formando uma dupla camada elétrica mantida por forças eletrostáticas; essa concentração de cargas cria uma barreira energética com o fluido, impedindo que a partícula em suspensão se agregue a outras partículas (WEINER e MATTHEWS, 2003). O potencial devido a essa força de repulsão eletrostática é chamado de Potencial Zeta. A Figura 2.3 representa a configuração das cargas de uma partícula coloidal.

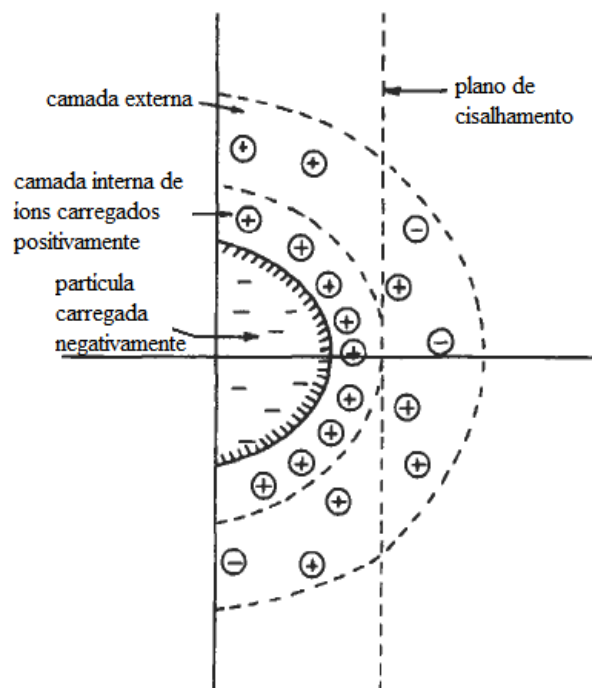


Figura 2.3 – Partícula coloidal negativa rodeada por cargas positivas. Adaptado de Weiner e Matthews (2003)

O fenômeno da coagulação caracteriza-se pela alteração dessas forças de repulsão. Em tratamento de água e efluentes isto é feito, principalmente, pela adição de agentes coagulantes como sais de alumínio ou de ferro, ou de polímeros sintéticos. Segundo Nunes (2004), a adição do coagulante provoca a hidrólise, polimerização e reação com a

alcalinidade do meio, fazendo com que haja a formação de hidróxidos que produzem íons positivos na solução. Esses íons desestabilizam as cargas negativas dos colóides e reduzem o Potencial Zeta que impede a aglomeração das partículas, permitindo a formação de flocos.

A adição do coagulante deve ser realizada em um tempo suficientemente curto e agitação rápida para que haja sua dispersão imediata no meio líquido e desestabilização das partículas coloidais sem, entretanto, permitir o rompimento dos flocos recém-formados.

Uma vez formados, os flocos podem ser separados por meios físicos como filtração, sedimentação ou flotação.

2.5.2 – Flocculação

A flocculação consiste no choque entre as partículas desestabilizadas pela coagulação, para que as mesmas se agreguem formando partículas maiores e mais densas (flocos), que possam ser separadas fisicamente com mais facilidade. Ocorre sob condições de agitação suficientemente lentas para evitar que ocorra o cisalhamento dessas partículas e sua consequente desagregação (SCOENHALS, 2006).

Fatores como tipo e concentração de coagulante, pH, tempo de contato e gradiente de velocidade são de extrema importância durante a flocculação, variando de acordo com as características do efluente que está sendo tratado. O ponto ótimo de flocculação deve ser pesquisado através de ensaios de flocculação, conhecidos como “jar test” (NUNES, 2004).

Auxiliares de coagulação podem ser adicionados ao processo, contribuindo com o crescimento e sedimentação do floco. É comum a adição de polieletrólitos, que geralmente possuem alta massa molecular (de 5 000 a 10 000 000 g/mol). Esses polímeros possuem cadeias longas, e por isso podem estabelecer ligações entre partículas diminutas dispersas na água, facilitando sua aglutinação e as transformando em partículas relativamente grandes (www.tratamentodeagua.com.br).

2.5.3 – Coagulantes

a) Sulfato de Alumínio

Produzido pela dissolução de hidróxido de alumínio em ácido sulfúrico, o sulfato de alumínio é o eletrólito mais empregado no tratamento de águas de abastecimento. O pH

ótimo de coagulação encontra-se entre 5 e 8; fora desse intervalo o Al^{3+} permanece solúvel no líquido (NUNES, 2004).

Segundo Weiner e Matthews (2003), a adição do cátion trivalente na água é uma forma de reduzir a barreira de energia que impede a aglomeração das partículas. Esses íons são eletrostaticamente atraídos para as cargas negativas das partículas, reduzindo a força de repulsão. Sob essa condição, as partículas não se repelem mais, e se colidindo permanecem unidas.

A reação geral de hidrólise do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é:



A liberação de H^+ no meio abaixa o pH. O alumínio tem uma vantagem em relação à sua alta carga positiva: uma fração dos íons Al^{3+} pode formar hidróxido de alumínio, que contribui com a clarificação (WEINER e MATTHEWS, 2003).

b) Cloreto Férrico

O Cloreto Férrico forma bons flocos em uma ampla faixa de pH (5 a 11), é o coagulante mais empregado no tratamento de águas residuárias e também no condicionamento de lodos (NUNES, 2004).

A reação geral de hidrólise do FeCl_3 é:



Outras reações de hidrólise também podem ocorrer (DUAN e GREGORY, 2003):



As espécies hidrolisadas do Fe^{3+} mais comuns são apresentadas na Figura 2.4 como uma função do pH do meio.

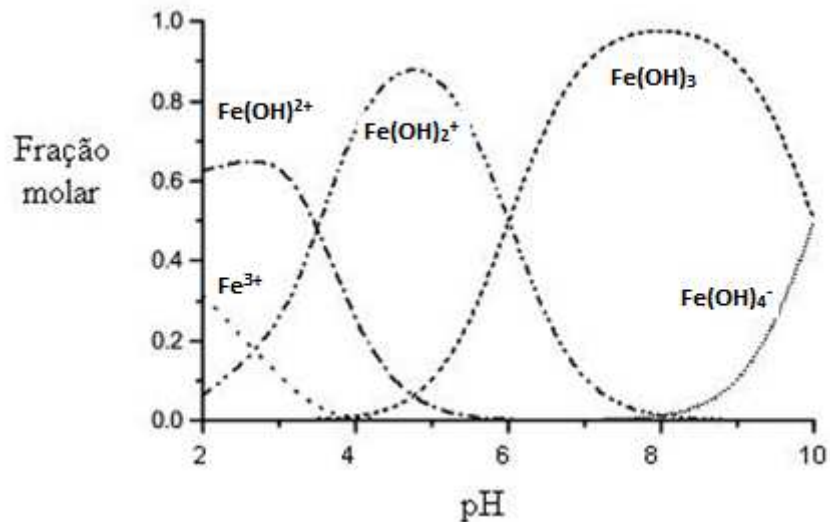


Figura 2.4 – Frações molares das espécies hidrolisadas de Fe^{3+} em função do pH.

Adaptado de Duan e Gregory (2003)

Observa-se que a formação dos hidróxidos ocorre à medida que o pH aumenta. Como esses hidróxidos são hidrofóbicos, eles se adsorvem na superfície das partículas coloidais, neutralizando as cargas e possibilitando a precipitação da matéria orgânica (STEPHENSON e DUFF, 1996).

c) Tanino Vegetal

Os taninos vegetais são coagulantes orgânicos efetivos em uma ampla faixa de pH. Além de dispensarem a adição de alcalinizantes no meio, não adicionam metais ao processo e formam flocos com grande área de contato e boa sedimentação (www.tratamentodeagua.com.br).

O coagulante TANFLOC[®] SG é um polímero orgânico-catiônico composto por Tanato Quaternário de Amônio, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.5. O polímero catiônico, quando dissolvido em água, se ioniza e adquire carga positiva, atuando como um cátion no sistema.

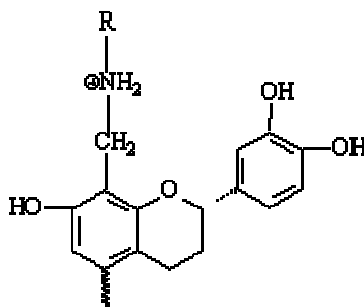


Figura 2.5 – Estrutura molecular do Tanfloc[®] SG. Fonte: www.tratamentodeagua.com.br

O TANFLOC[®] SG é um extrato vegetal produzido pela empresa TANAC S.A., obtido através de um processo de lixiviação da casca da Acácia Negra, constituindo-se basicamente de estruturas flavonóides de peso molecular médio de 1700 (TANAC S.A., 1999). Por não consumir alcalinidade do meio, esse coagulante não altera o pH da água tratada. Sua faixa ótima de operação encontra-se entre 4,5 e 8,0.

Os coagulantes orgânicos são uma boa alternativa aos coagulantes químicos, pois são biodegradáveis, não causam variações bruscas de pH, não adicionam íons metálicos ao sistema e geralmente geram um volume reduzido de lodo (TANAC S. A., 1999).

2.6 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentre as diversas técnicas de tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados (POAs) são de particular interesse devido principalmente ao fato de serem processos limpos e não seletivos, que geram pouco ou nenhum subproduto, e são capazes de degradar inúmeros compostos persistentes e tóxicos, podendo mineralizá-los completamente. Dentro dos POAs a fotocatalise heterogênea tem sido alvo de diversos estudos aplicados à degradação de efluentes tóxicos (CHEN e JENQ, 1998; MARQUES, 2005; VALENTE *et al.*, 2006; MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2010; YAP *et al.*, 2010) e tem mostrado bons resultados na remoção de uma infinidade de contaminantes presentes em águas residuárias.

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo fotocatalise é definido como “mudança na velocidade de uma reação química ou seu início, sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve a luz e está envolvido na transformação química” (<http://goldbook.iupac.org/P04580.html>).

Reações fotocatalíticas heterogêneas podem acontecer em fase gasosa, soluções aquosas ou fases líquidas orgânicas. Generalizando, um processo de catálise heterogênea ocorre em cinco etapas independentes (HERRMANN, 1999):

- Transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície do catalisador;
- Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
- Reação na fase adsorvida;
- Dessorção do(s) produto(s);
- Saída dos produtos da região interfacial.

A reação fotocatalítica ocorrerá na terceira etapa do processo (reação na fase adsorvida), e a ativação do catalisador, normalmente um semiconductor, ocorrerá pela irradiação de luz, conforme é demonstrado na Figura 2.6.

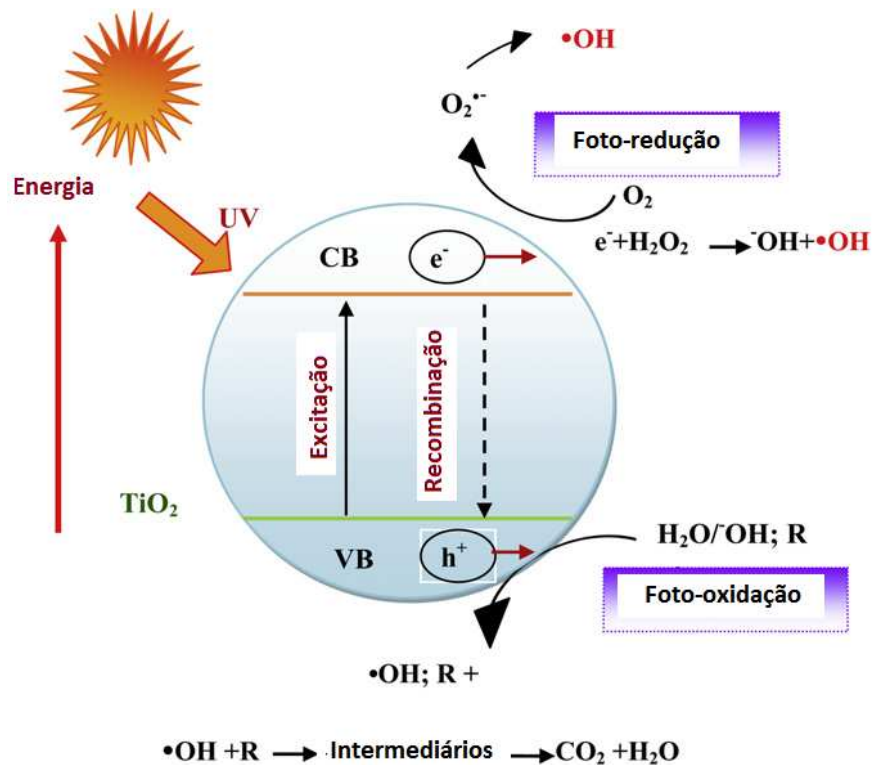


Figura 2.6 – Esquema de um processo fotocatalítico sobre TiO_2 . CB-banda de condução.

VB-banda de valência. Adaptado de Ahmed *et al.* (2011)

Quando um semiconductor é submetido a uma radiação cuja energia seja igual ou superior à *band gap*, ocorre a absorção dos fótons fazendo com que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência com potencial suficientemente positivo para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de

moléculas de água adsorvida (NOGUEIRA e JARDIM,1998). Estes radicais são altamente oxidantes, e reagem com compostos orgânicos, podendo mineralizá-los. Podemos representar as reações que ocorrem na superfície do catalisador pelas seguintes equações:



Onde SC é o semicondutor, que é ativado pela absorção de radiação hv. Na equação (2.1) ocorre a ativação do catalisador e geração do par elétron-lacuna, que permite a geração dos radicais oxidantes como é representado nas equações (2.2) e (2.3). Se espécies orgânicas estão presentes na água elas serão atacadas na superfície pelas lacunas positivas ou pelos radicais hidroxila. Em alguns compostos orgânicos pode ocorrer desidrogenação, como é mostrado na Eq 2.4.

Segundo mecanismo proposto por Matthews (1992), no caso dos hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos contendo insaturações, ocorrem também reações de adição (Eq. 2.5) e o oxigênio pode reagir com o radical orgânico formado originando radicais peroxo (Eq. 2.6), que gera produtos hidroxilados, como é mostrado pela Eq. 2.7. Por fim, pode ocorrer a recombinação do par elétron-lacuna, onde o semicondutor retorna ao seu estado inicial, liberando em forma de calor a energia que foi absorvida em forma de luz (Eq. 2.8).

Vale observar que, se compostos presentes na solução absorvem luz na região da emissão da lâmpada, tanto o catalisador quanto essas moléculas competirão pelos fótons, podendo predominar no processo tanto a fotocatalise quanto a fotólise (BAYARRI *et al.*, 2007). São apresentados a seguir o valor da *band gap* para alguns semicondutores (Figura 2.7) e a posição das bandas de valência e de condução.

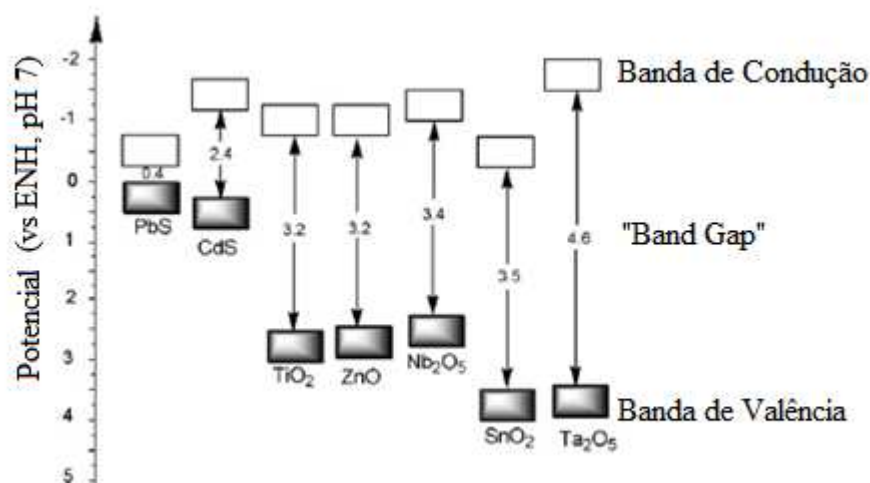


Figura 2.7 – Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores.

Fonte: Prado *et al.* (2008).

Estudos revelam que outros radicais oxidantes como $O_2^{\cdot -}$ e HO_2^{\cdot} podem ser gerados durante o processo fotocatalítico (LINSEBIGLER *et al.*, 1995; ZIOLLI e JARDIM, 1998). Moléculas de oxigênio dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxido ($O_2^{\cdot -}$), precursores de peróxido de hidrogênio, que se dissociam em radicais $^{\cdot}OH$ e HO_2^{\cdot} .

2.6.1 – Fotocatalisadores

a) TiO_2

Dentre os fotocatalisadores mais estudados nos processos de oxidação avançada, o TiO_2 se destaca devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). TiO_2 é encontrado na natureza em três fases cristalinas: brookite (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal), das quais as fases rutilo e anatase são comumente utilizadas na fotocatalise, sendo a fase anatase considerada a de maior atividade catalítica (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

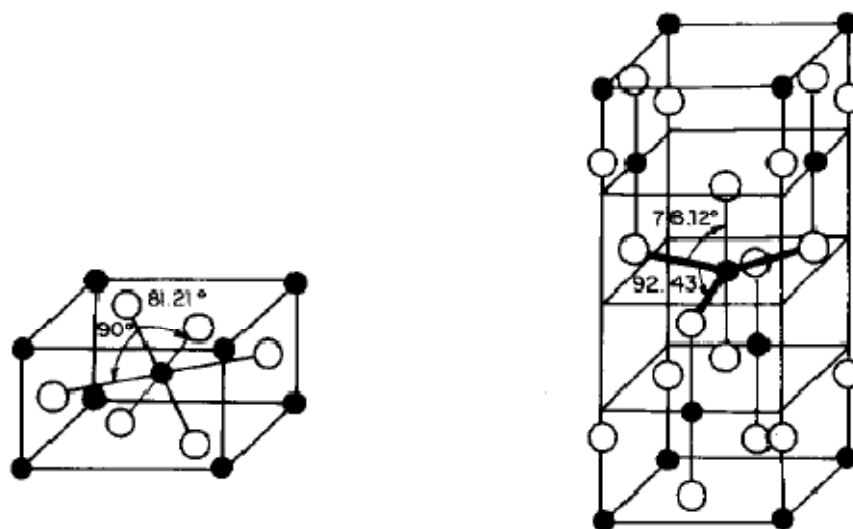


Figura 2.8 – Cella unitária de TiO₂ (a) rutile (b) anatase. Fonte: Ziolli e Jardim (1998)

Segundo Ziolli e Jardim (1998), “muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos”. Estudos indicam que a combinação das duas fases em um mesmo catalisador, obtida por tratamento térmico, pode contribuir com a atividade catalítica (SOUZA *et al.*, 2010).

A energia da *band gap* do TiO₂ é de 3,2 eV, que corresponde a comprimentos de onda menores que 387 nm (radiação UV). Embora o TiO₂ seja o catalisador mais utilizado na degradação fotocatalítica, o mesmo forma hidrocólóides de alta estabilidade quando suspenso em água, fato que, apesar de favorecer a atividade catalítica, dificulta a sua separação da solução (PRADO *et al.*, 2008).

b) Nb₂O₅

O Nb₂O₅ apresenta semicondutividade semelhante a do TiO₂. Como o Brasil é detentor de 90% da reserva mundial de nióbio (MARQUES, 2005), evidencia-se o interesse pela sua utilização como fotocatalisador. Podendo ser utilizado como promotor e suporte, ou sendo suportado em outros óxidos, a adição de pequenas quantidades de óxidos de nióbio em catalisadores conhecidos aumenta notavelmente a atividade catalítica, além de prolongar a vida útil do catalisador (TANABE, 2003).

Segundo Huang *et al.* (2003), o pentóxido de nióbio é bem conhecido por apresentar diferentes modificações quando submetido a tratamento térmico, se

crystalizando gradualmente com a elevação da temperatura e formando fases mais estáveis. A fase mais termodinamicamente estável se forma a 1000 °C e é denominada H-Nb₂O₅. Para temperaturas entre 300 e 500 °C há formação da fase TT-Nb₂O₅, que possui uma cela unitária pseudo-hexagonal contendo um oxigênio, formando bipirâmides pentagonais com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados ao átomo de nióbio. Entre 700 e 800 °C há a formação da fase T-Nb₂O₅, que possui uma cela unitária ortorrômbica, formando bipirâmides pentagonais ou tetragonais com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados ao átomo de nióbio (JEHNG e WACHS, 1991). O esquema estrutural das diferentes fases do Nb₂O₅ pode ser visto na Figura 2.9.

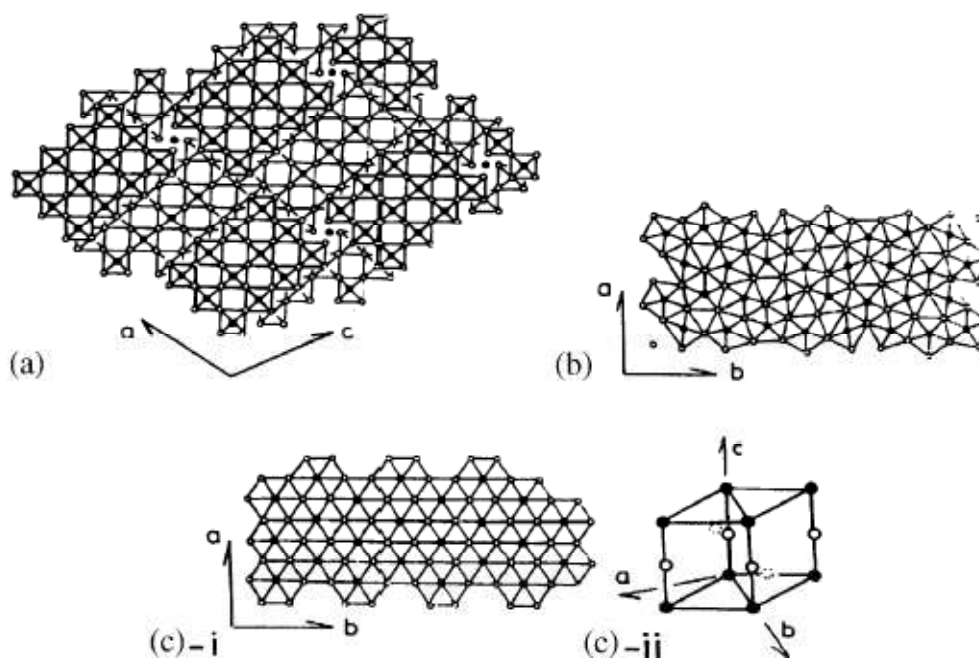


Figura 2.9 – Esquema estrutural do Nb₂O₅: (a) H-Nb₂O₅, (b) T-Nb₂O₅, (c) TT-Nb₂O₅, (●) Átomos de Nb e (○) átomos de O. Fonte: Huang *et al.* (2003)

O hidrocolóide formado pelo pentóxido de nióbio em água é menos estável do que no caso do TiO₂, portanto, ele pode ser separado da solução e reutilizado com mais facilidade, podendo manter até 85% da sua atividade após 10 ciclos de reação (PRADO *et al.*, 2008). O caráter fortemente ácido da forma hidratada do pentóxido de nióbio (ácido nióbico – Nb₂O₅.nH₂O) confere alta atividade catalítica ao Nb₂O₅ para reações ácidas onde há participação de moléculas de água (TANABE, 2003), daí sua aplicação como catalisador sólido ácido em reações de esterificação, hidrólise, desidratação, alquilação, dentre outras.

Modificações na estrutura da nióbia por tratamento com H₂O₂ e dopagem com W e Mo (ESTEVES *et al.*, 2008) tem sido exploradas em busca de melhorar as propriedades

fotoeletrônicas do catalisador pela diminuição da *band gap*, minimizando a energia necessária à formação do par elétron-lacuna e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica.

c) ZnO

O óxido de zinco (ZnO) chama atenção na fotocatalise devido ao seu baixo custo quando comparado com outros fotocatalisadores. Entretanto, apesar de se esperar uma atividade catalítica semelhante à do TiO₂, devido à mesma energia da *band gap* (3,2 eV), o ZnO frequentemente sofre fotocorrosão quando submetido à radiação UV (LI e HANEDA, 2003).

O óxido de zinco cristaliza na forma de wurzita, tem número de coordenação quatro com uma célula unitária hexagonal que possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u, que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z e pode ser expresso por: $u = [1/4 + (c^2/3.a^2)]$ (YAO, 2008; MARANA *et al.*, 2010).

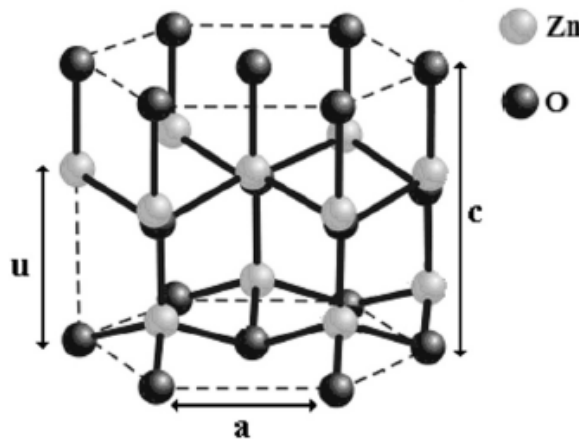


Figura 2.10 – Cella unitária de ZnO wurzita. Fonte: Marana *et al.* (2010)

Diversos estudos tem sido dirigidos no sentido de desenvolver catalisadores de ZnO dopados com cátions e ânions de diversos elementos químicos (Cd, Ag, S, N) em busca de uma modificação na estrutura eletrônica do cristal de forma a conseguir atividade catalítica sob luz visível (WANG *et al.*, 2004; SHIFU *et al.*, 2009; ANANDAN *et al.*, 2010; PATIL *et al.*, 2010).

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – EFLUENTES DE TERMINAIS DE COMBUSTÍVEIS

Segundo Oliveira-Martins (2007), “pequenas quantidades de combustível são desperdiçadas diariamente durante o abastecimento dos veículos, nos boxes de troca de óleo e na transferência do combustível dos caminhões para os tanques subterrâneos”. Esse material é carregado pela chuva ou pela lavagem do pátio do estabelecimento, podendo contaminar o solo, os rios, e o lençol freático.

Finotti *et al.* (2001) afirmam que, em contaminações com gasolina, os compostos de maior importância ambiental são os BTEX, por serem os componentes mais solúveis em água; já no caso do diesel, são os aromáticos polinucleados como naftaleno, por apresentarem maior mobilidade em água e o benzo(a)pireno por suas evidências carcinogênicas. O etanol também está presente em grandes quantidades nesses efluentes, e apesar de ser relativamente mais biodegradável, age como co-solvente dos contaminantes, podendo aumentar a capacidade de migração dos BTEX na água, dificultando sua degradação (CORSEUIL e MARTINS, 1998; FINOTTI *et al.*, 2001; SILVA, 2008).

Teixeira (2003) caracterizou o efluente gerado em instalações de lavagem automática de veículos, obtendo os seguintes resultados, Tabela 3-1:

Tabela 3.1 – Caracterização do Efluente de Lavagem de Veículos*.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	7,90
Turbidez	uT	145
DQO	mg/L	97,5
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	160,5
Sólidos Suspensos Fixos	mg/L	128,6
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	31,9
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	266,7
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg/L	101,8
Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg/L	164,9
Óleos e Graxas	mg/L	93

*Adaptado de Teixeira, 2003.

Observa-se que 62,4% dos sólidos totais presente no efluente são representados por sólidos dissolvidos (SDT) e que o valor da DQO apresentou-se relativamente baixo quando comparado aos valores encontrados por outros autores para efluentes semelhantes, como é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Demanda Química de Oxigênio de diversos efluentes.

Efluente	DQO (mg/L)	Autores
Posto de Combustível	22-3071	Oliveira-Martins (2007)
Indústria de Automóveis	1400	Oliveira <i>et al.</i> (2008)
Lava-jato	572	Panizza e Cerisola (2010)
Lavagem de Reservatório de Gasolina	3280	Rahimpour <i>et al.</i> (2011)

É comum o lançamento de efluentes gerados em postos de abastecimento e lava-jatos nas redes públicas coletoras de esgoto. Delatorre Junior e Morita (2007) destacam a importância dos programas de saneamento municipais contemplarem o lançamento de águas residuárias com características não domésticas, visto que as mesmas transportam poluentes que provocam interferências físicas e operacionais no sistema de esgotamento sanitário. O lançamento de efluentes provenientes de postos de combustíveis apresenta um risco a esses sistemas devido à presença de solventes e substâncias explosivas e inflamáveis, podendo ocasionar explosões, além de causarem um aumento na concentração de resíduos oleosos e combustíveis dentro da rede.

Estudos revelam que muitos postos de combustíveis não tem atendido os parâmetros de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental vigente (BORSATO, 2005; OLIVEIRA-MARTINS, 2007), evidenciando a necessidade de tratamentos que complementem os sistemas existentes e garantam o enquadramento desses parâmetros dentro do exigido pelos órgãos ambientais.

3.2 – TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO DERIVADOS DO PETRÓLEO

3.2.1 – Tratamento Preliminar

Segundo a norma ABNT NBR 13786, os postos de serviço devem possuir equipamentos ou sistemas que evitem a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas,

e uma caixa separadora de água e óleo (SAO). A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático de um sistema SAO comum nos postos de abastecimento.

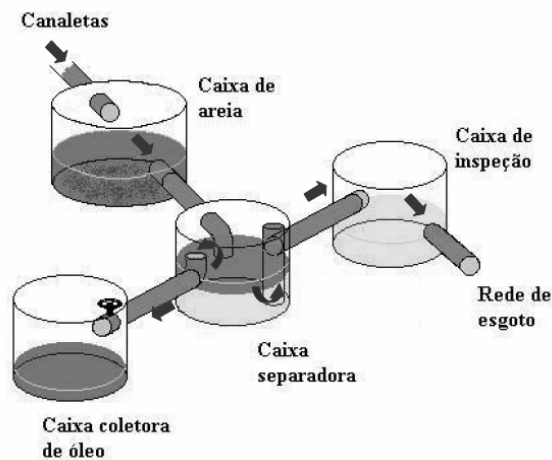


Figura 3.1 – Sistema SAO. Fonte: Oliveira-Martins (2007)

Segundo Oliveira-Martins (2007), no sistema SAO, os resíduos são drenados através de canaletas que circundam a pista de abastecimento, troca e/ou lavagem, primeiramente para a caixa de areia cuja função é reter o material mais pesado. Em seguida, o efluente escoar para a caixa separadora de óleo, que deve remover resíduos oleosos (hidrocarbonetos) por diferença de densidade. Da caixa separadora de óleo, a água segue para a caixa de inspeção, de onde será lançada na rede de esgoto, e o óleo segue para a caixa coletora. O óleo removido da caixa coletora deve ser acondicionado e encaminhado para reciclagem.

Oliveira-Martins e Grisolia (2009) avaliaram a genotoxicidade dos efluentes de oito postos de gasolina em Brasília-DF, verificando que mesmo após tratamento prévio em caixas de separação, o efluente continua apresentando componentes tóxicos.

3.2.2 – Tratamento Físico-Químico

O objetivo de aplicar o processo de coagulação/floculação normalmente é remover a matéria coloidal presente no efluente, podendo também haver a remoção de nutrientes durante o processo, como o fósforo e o nitrogênio, que podem causar a eutrofização das águas superficiais quando presentes em efluentes que são despejados em corpos hídricos (AGUILAR *et al.*, 2002).

Teixeira (2003) avaliou o desempenho da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos, avaliando itens como dosagem de diferentes coagulantes, pH do meio e utilização de polieletrólitos como auxiliares de floculação.

A maior eficiência na remoção de turbidez (95%) e o menor consumo de alcalinidade do meio foram obtidos pelo coagulante Panfloc Hiperplus (PAC). A construção dos diagramas de coagulação permitiu observar as regiões ótimas de remoção da turbidez para diferentes dosagens de PAC e diferentes valores de pH, como pode ser observado na Figura 3.2 e na Figura 3.3.

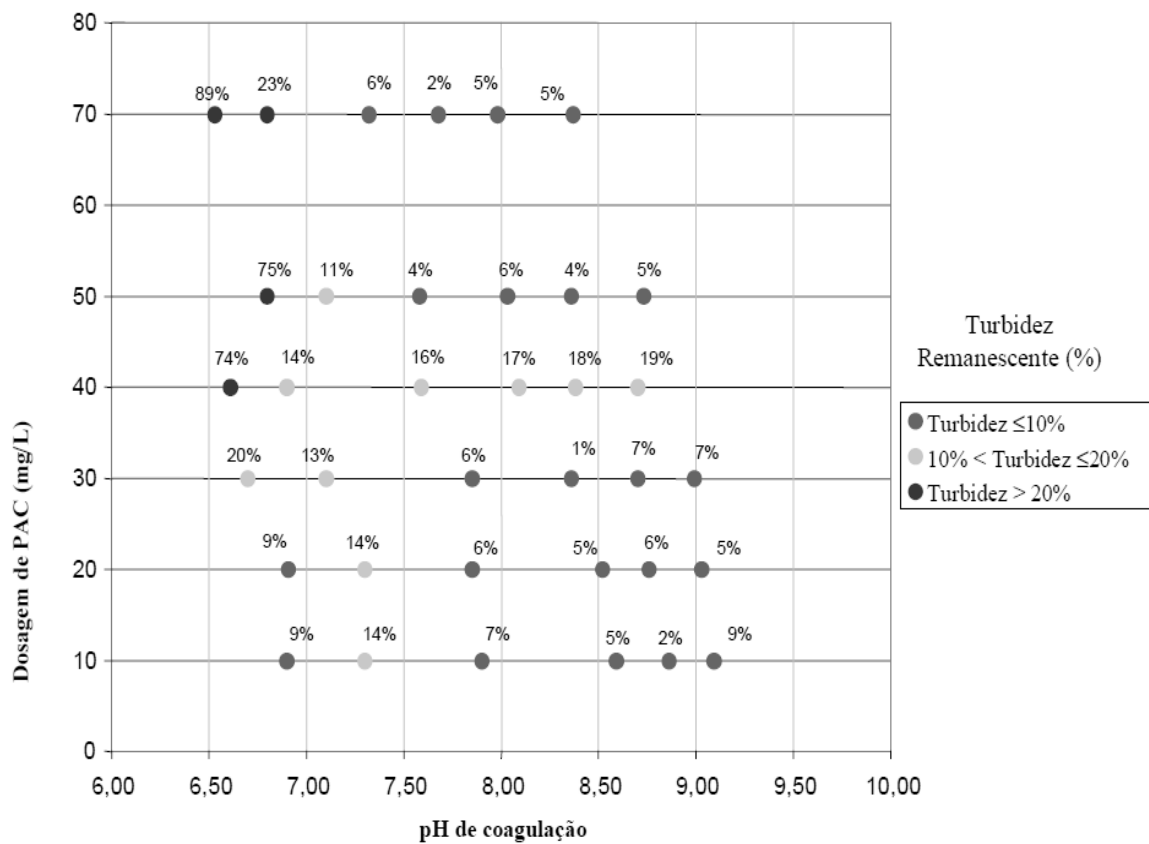


Figura 3.2 – Diagrama de coagulação para água de lavagem de veículos - Percentagem de turbidez remanescente em função da dosagem de PAC e pH de coagulação. Água bruta: turbidez 51 a 66,5 uT. Fonte: Teixeira (2003)

As regiões onde a turbidez remanescente foi menor ou igual a 10% foram consideradas regiões ótimas de operação. Para as duas faixas de turbidez testadas, observaram-se bons resultados para dosagens de coagulante entre 50 e 70 mg/L em uma faixa de pH entre 7,3 e 8,5 na etapa de coagulação. Para valores de turbidez de 51 a

66,5 uT observou-se também uma região ótima para dosagens entre 10 e 30 mg/L e pH entre 7,5 e 9,5.

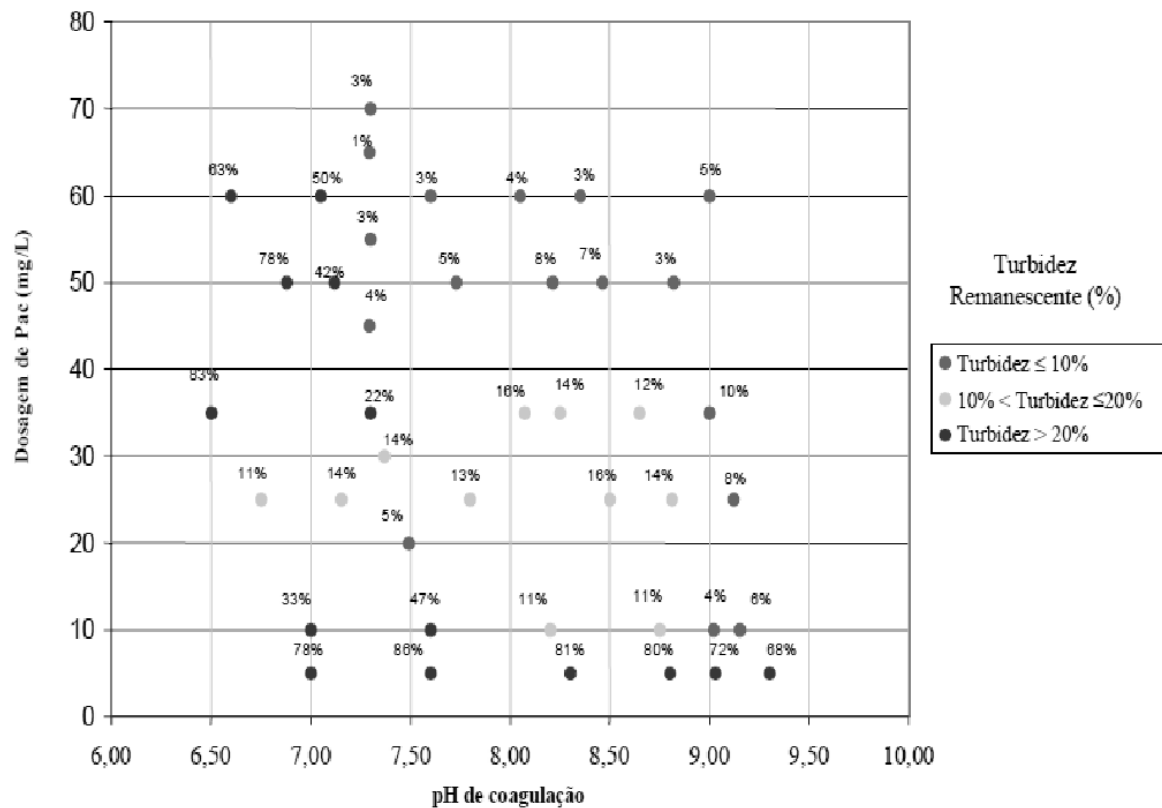


Figura 3.3 – Diagrama de coagulação para água de lavagem de veículos - Percentagem de turbidez remanescente em função da dosagem de PAC e pH de coagulação. Água bruta: turbidez 91,7 a 106 uT. Fonte: Teixeira (2003)

Foram testados diversos auxiliares de floculação, dentre os quais os polieletrólitos catiônicos apresentaram boa eficiência na redução da carga orgânica. A submissão do efluente (após coagulação) à flotação por ar dissolvido (FAD) e à sedimentação mostrou que a FAD foi mais eficiente na remoção de sólidos totais quando comparada à sedimentação.

Dimoglo *et al.* (2004) estudaram a remoção de demanda química de oxigênio (DQO), turbidez, fenol, hidrocarbonetos e graxa de efluentes petroquímicos (PCWW – petrochemical wastewater) por eletroflotação (EF) e eletrocoagulação (EC). Os métodos de EF e EC não ocasionam contaminações secundárias, são de fácil exploração e requerem um volume mínimo de materiais e reagentes.

Na unidade de EF foi utilizado um ânodo de grafite e uma malha de aço inoxidável como cátodo; na unidade de EC foram utilizados ferro e alumínio como ânodo/cátodo ou vice versa. Foi aplicada uma voltagem de 12 V em ambos os reatores e a densidade de corrente variou de 5 a 15 mA/cm². O esquema dos dois reatores pode ser visto na Figura 3.4.

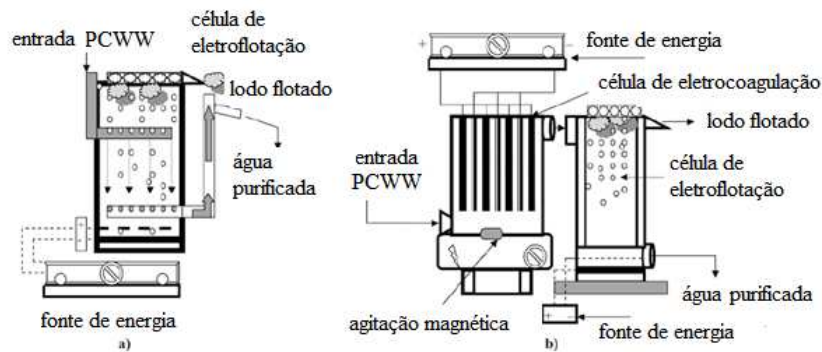


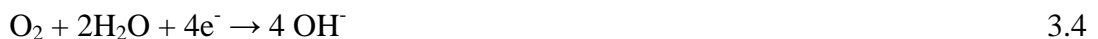
Figura 3.4 –Desenho esquemático dos reatores de EF (a) e EC (b). Adaptado de Dimoglo *et al.* (2004)

Na eletroflotação (Figura 3.4-a), os flocos são formados na água e transportados à superfície pelas bolhas de gás produzidas pela eletrólise que ocorre na célula de EF.

Reações no ânodo:



Reações no cátodo:



A redução dos parâmetros estudados por EF foi avaliada em termos de densidade de corrente e tempo de reação. A análise dos dados mostrou que a duração da EF exerce maior influência sobre o tratamento do que a densidade de corrente, mas ambos favorecem o processo, e a maior redução dos parâmetros ocorreu no tempo de 20 min para uma densidade de corrente de 15 mA/cm², tendo sido alcançada uma redução de hidrocarbonetos e DQO de 67% e 72%, respectivamente.

No processo de eletrocoagulação (Figura 3.4-b), o efluente passa pelo eletrodo de alumínio ou ferro, sendo enriquecido com íons Al^{3+} ou Fe^{2+} , e segue para a seção 2, onde ocorre a flotação do material coagulado no $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Reações no ânodo de alumínio:



Os resultados encontrados mostraram que o ânodo de alumínio foi mais eficiente na remoção dos parâmetros avaliados. Para uma densidade de corrente de 15 mA/cm^2 e 10 min de tempo de EC, a redução de hidrocarbonetos foi de 80% para o ânodo de alumínio contra 68% para o ânodo de ferro. Uma comparação entre os resultados dos dois processos estudados mostrou que a EC remove com mais eficiência os contaminantes mencionados (PCWW).

Um fator que deve ser considerado na coagulação/floculação é a geração de lodo durante o tratamento. Deve ser levado em conta a destinação final do lodo após o processo, seja pelo tratamento do mesmo, recuperação do coagulante ou reúso em outras aplicações, como na agricultura (AGUILAR *et al.*, 2002). Kushwaha *et al.* (2010) obtiveram a curva de sedimentação do lodo gerado na coagulação/floculação de efluentes de laticínios com os coagulantes policloreto de alumínio (PAC), sulfato ferroso (FeSO_4) e sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), obtendo a curva apresentada na Figura 3.5.

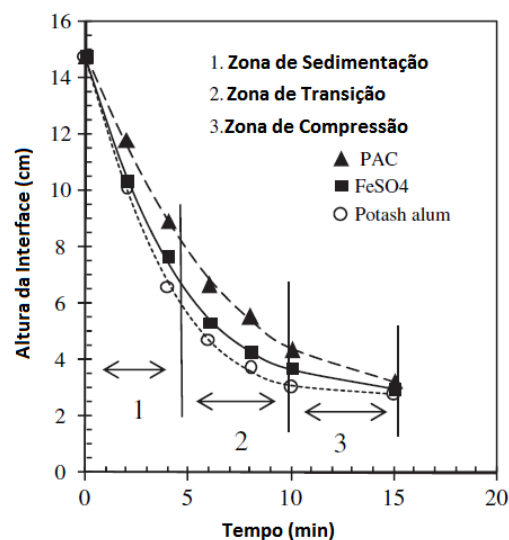


Figura 3.5 – Curva de Sedimentação do lodo para vários coagulantes. Adaptado de Kushwaha *et al.* (2010)

Foram observados três regimes de sedimentação, definidos como zona de sedimentação, zona de transição e zona de compressão, identificados pela mudança na velocidade de sedimentação. A análise térmica diferencial do lodo gerado com os três coagulantes mostrou exotermicidade em diferentes temperaturas, indicando que o lodo pode ser seco e utilizado como combustível (Figura 3.6).

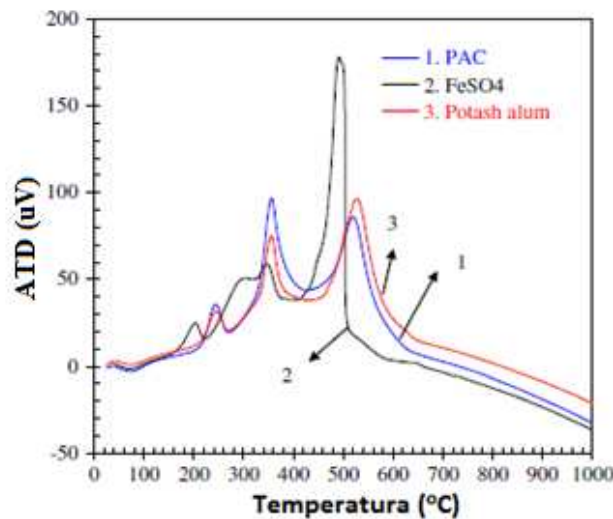


Figura 3.6 – Análise Térmica Diferencial do lodo para vários coagulantes. Adaptado de Kushwaha *et al.* (2010)

Aguilar *et al.* (2002) observaram que a utilização de auxiliares de coagulação, como eletrólitos catiônicos (poliacrilamida catiônica), aniônicos (poliacrilamida aniônica e ácido poliacrílico) e não-iônicos (álcool polivinílico) podem reduzir em até 42% o volume de lodo gerado. Os autores destacam também a possibilidade de utilizar o lodo para recuperar o próprio coagulante quando for de interesse e o processo de recuperação for economicamente viável, reduzindo assim o volume de lodo a ser disposto.

3.2.3 – Fotodegradação

O desenvolvimento de métodos capazes de remover poluentes recalcitrantes presentes em efluentes líquidos tem sido alvo de esforços consideráveis em busca de reduzir o risco de poluição causada por esses compostos. Devido à sua incompleta remoção durante o tratamento de águas residuárias, esses contaminantes são encontrados com frequência em efluentes secundários, e mesmo em baixas concentrações, tem aumentado

substancialmente os problemas de saúde a eles associados, evidenciando a necessidade de tratamentos avançados que degradem traços de determinados compostos, evitando assim, sua acumulação no ambiente (AHMED *et al.*, 2011).

Apesar da grande capacidade de degradar diversos compostos empregando a fotocatalise heterogênea, três pontos centrais no projeto do reator fotocatalítico precisam ser levados em consideração (ALFANO *et al.*, 2000):

- A análise da reação (mecanismo, eficiência, produtos, etc.) juntamente com a escolha do catalisador;
- A análise da cinética da reação e da geometria do reator;
- A provisão de radiação adequada em todo o volume do reator.

Adicionalmente, e não menos importante, a adsorção do poluente na superfície catalítica é um fator crítico na fotodegradação. Como a fotocatalise é um fenômeno de superfície, entender como ocorre a adsorção do substrato permite prever o mecanismo e a cinética que promove a fotooxidação (VALENTE *et al.*, 2006). Segundo Souza (2010) “a adsorção da matéria orgânica junto ao sítio fotocatalítico é condição necessária para haver o processo de catálise fotooxidativa, entretanto esta adsorção não pode ser muito forte e extensa como a que ocorre quando se tem excesso de matéria orgânica presente, sob o risco de bloqueio da luz com diminuição da eficiência”.

O mecanismo da reação e alguns catalisadores aplicados na fotocatalise heterogênea já foram explanados no item 2.6. Diversos estudos são encontrados na literatura nos quais são investigados diferentes catalisadores e reatores fotocatalíticos, análise das cinéticas de fotodegradação de diferentes compostos e alternativas em termos de irradiação. Algumas dessas investigações são apresentadas a seguir.

Escolha do catalisador

Vários fatores devem ser considerados na escolha de um fotocatalisador, dentre eles: atividade química, estabilidade em diferentes condições de operação, disponibilidade e praticidade, custo e atoxicidade (CASSANO e ALFANO, 2000).

Apesar do TiO₂ ser o fotocatalisador mais utilizado na degradação de poluentes da água (ALFANO *et al.*, 2000; OCHUMA *et al.*, 2007; AHMED *et al.*, 2011), diversos estudos tem avaliado o desempenho de outros semicondutores na reação fotocatalítica, incluindo nanocatalisadores e óxidos mistos (LI e HANEDA, 2003; MARQUES, 2005; HAYAT *et al.*, 2011), e a modificação estrutural dos mesmos em busca de maiores

eficiências de degradação (ESTEVES *et al.*, 2008; SHIFU *et al.*, 2009), especialmente sob radiação visível.

O uso de dopantes como Ag, N, Cd e S incorporados à estrutura do ZnO, por exemplo, permitiu sintetizar catalisadores com maior área superficial e cristalinidade, e aumentou consideravelmente a atividade do catalisador sob luz visível (WANG *et al.*, 2004; SHIFU *et al.*, 2009; ANANDAN *et al.*, 2010; PATIL *et al.*, 2010).

Esteves *et al.* (2008) modificaram a estrutura do Nb₂O₅ pela dopagem com Molibdênio e Tungstênio, e pelo tratamento com H₂O₂. A mudança realizada na estrutura do óxido é apresentada na Figura 3.7.

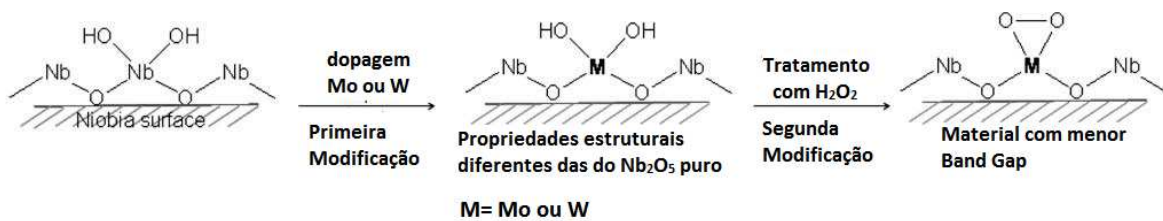


Figura 3.7 – Esquema da modificação na superfície do Nb₂O₅. Adaptado de Esteves *et al.* (2008)

Foi possível obter uma *band gap* de aproximadamente 2,95 eV após o tratamento com H₂O₂, sendo que esse valor era de 4,05 eV antes da modificação. Com a redução da *band gap*, a energia requerida para a ativação do catalisador modificado é menor que do catalisador sem modificação, indicando que o material pode ser um bom catalisador para aplicação na fotocatalise.

Anandan *et al.* (2010) sintetizaram catalisadores de ZnO dopados com diferentes porcentagens de Cd para degradação de acetaldeído em fase gasosa sob luz visível. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, análise de área superficial pelo método BET, espectroscopia UV-VIS e microscopia eletrônica de transmissão. As energias de *band gap* dos catalisadores obtidas a partir do espectro de absorção UV-VIS são apresentadas na Figura 3.8.

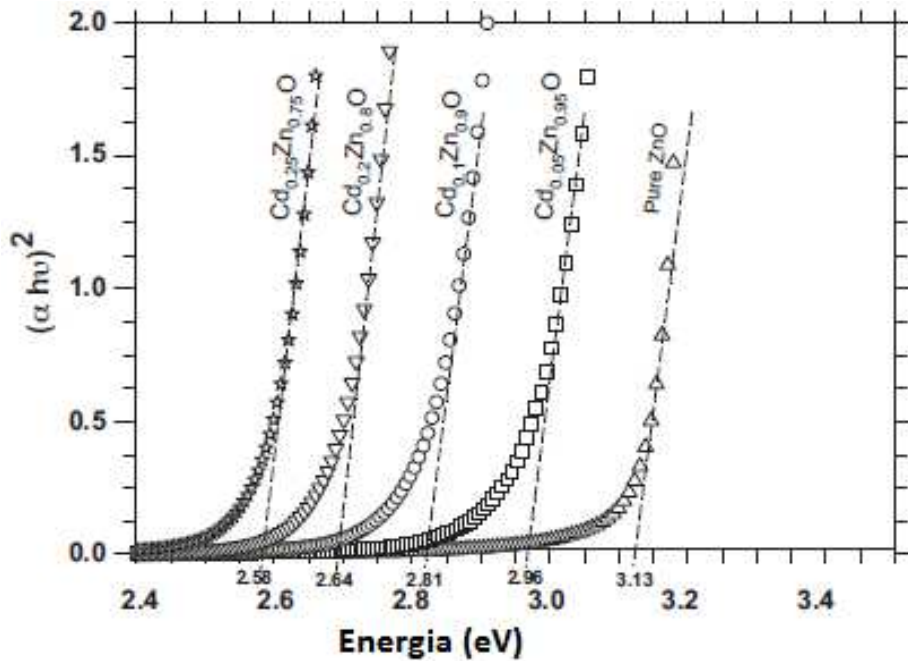


Figura 3.8 – Diagrama de energia da *band gap* para o ZnO e $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Adaptado de Anandan *et al.* (2010)

A *band gap* calculada foi de 2,96; 2,81; 2,64; e 2,58 eV correspondendo aos valores de 0,05; 0,1; 0,20 e 0,25% de Cd, respectivamente. Todos os valores foram menores do que a *band gap* do catalisador ZnO puro (3,13), diminuindo com o aumento da quantidade de Cd.

Marques (2005) estudou a fotodegradação da gasolina comercial da PETROBRAS com os catalisadores TiO_2 (Kronos), ZnO (Acrôss) e Nb_2O_5 (CBMM) sob luz visível e ultravioleta. Os catalisadores foram caracterizados por isoterma de adsorção de N_2 , difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. O efluente sintético foi obtido a partir da fração solúvel da gasolina em água.

Os cromatogramas dos testes realizados com luz visível 125 W são apresentados na Figura 3.9. Foram analisadas as porcentagens de degradação do heptano e de outros hidrocarbonetos presentes na gasolina. Observou-se a melhor atividade catalítica para Nb_2O_5 em presença de radiação visível de 125 W, que degradou 84% dos hidrocarbonetos totais e 87% do heptano. Com a radiação visível de 250 W, o catalisador mais fotoativo foi o ZnO, com uma degradação de 96% para o heptano e de 89% para os hidrocarbonetos totais.

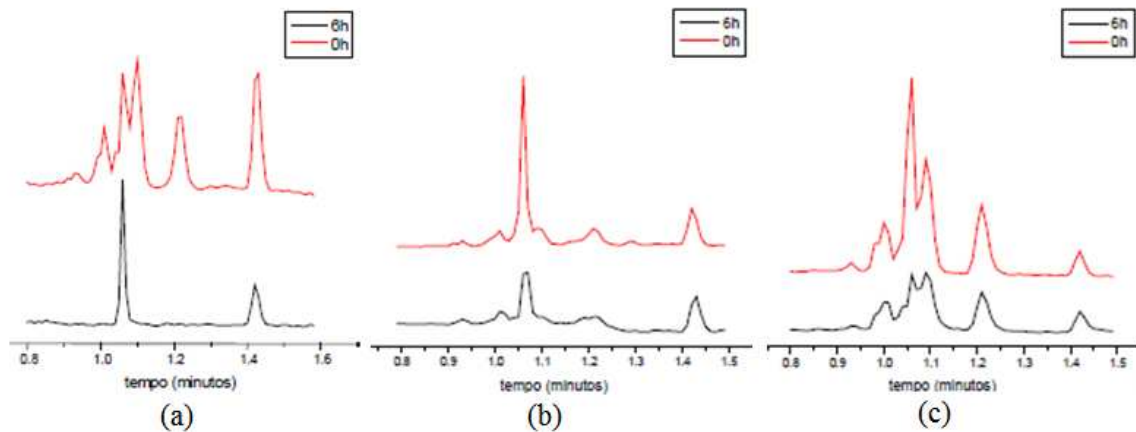


Figura 3.9 – Cromatogramas dos testes realizados com gasolina comercial em água com luz visível 125 W. (a) TiO_2 (b) Nb_2O_5 (c) ZnO . Fonte: Marques (2005)

Na presença de radiação ultravioleta, o TiO_2 teve maior atividade que o ZnO . Com o dióxido de titânio obteve-se uma degradação de 93% de heptano e de 81% dos hidrocarbonetos totais, enquanto que o óxido de zinco obteve-se uma degradação de 68% de heptano e 72% dos hidrocarbonetos. Tal fato pode ser atribuído à baixa estabilidade do ZnO em presença de luz UV (fotocorrosão).

O pentóxido de nióbio degradou 72% dos hidrocarbonetos totais e 89% do heptano sob radiação UV de 250 W. Os resultados mostraram que o Nb_2O_5 pode ser uma boa alternativa em substituição ao TiO_2 .

A degradação fotocatalítica do fenol sob irradiação ultravioleta (266 nm) utilizando óxido de zinco nanoestruturado foi estudada por Hayat *et al.* (2011). Os catalisadores foram sintetizados por precipitação e pelo método sol-gel e calcinados a diferentes temperaturas. As partículas nanoestruturadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura de emissão (FESEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias (FESEM) são apresentadas na Figura 3.10.

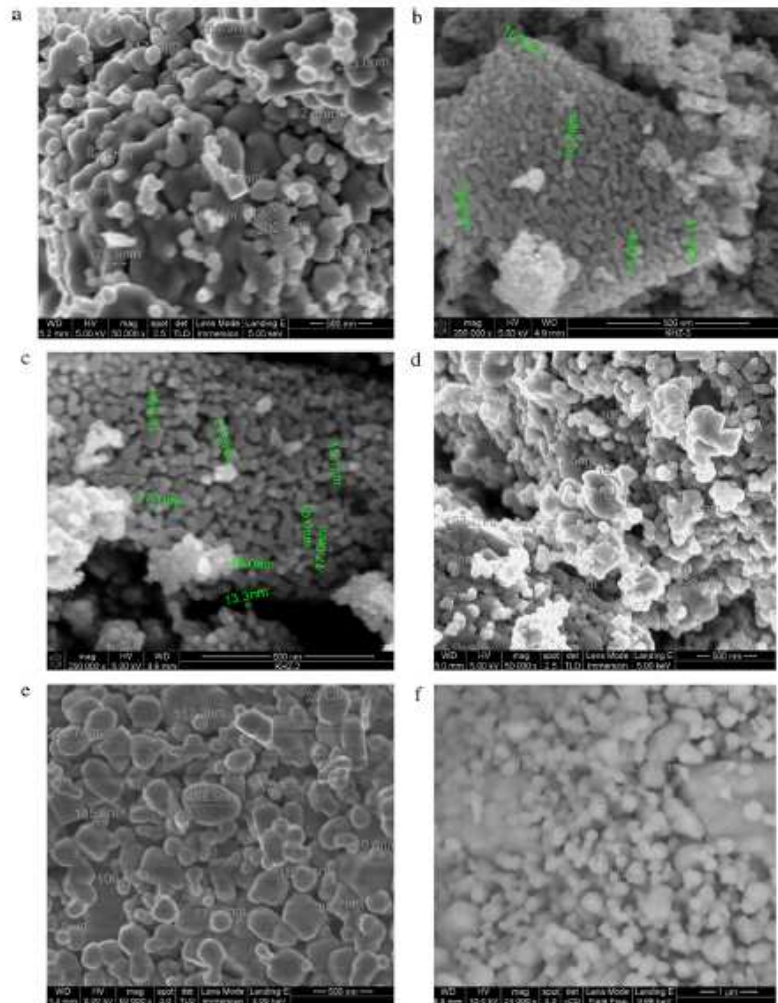


Figura 3.10 – Micrografias FESEM de: (a) nano ZnO preparado por precipitação; (b) nano ZnO sintetizado pelo método sol gel calcinado a 400 °C; (c) calcinado a 500 °C; (d) calcinado a 550 °C; (e) calcinado a 600 °C e (f) calcinado a 700 °C. Fonte: Hayat *et al.* (2011)

Observa-se que a morfologia do catalisador variou fortemente com a temperatura de calcinação e que o ZnO está presente em apenas uma fase. O tamanho médio de partículas encontrado foi de 105, 15, 25, 90, 130, 230 nm para o ZnO (ppt), ZnO-400, ZnO-500, ZnO-550, ZnO-600 e ZnO-700, respectivamente.

A Figura 3.11 apresenta a degradação do poluente pelos nanocatalisadores. A concentração de fenol nos ensaios foi de $1,064 \times 10^{-3}$ mol/L e a concentração de ZnO foi de 2,5 g/L.

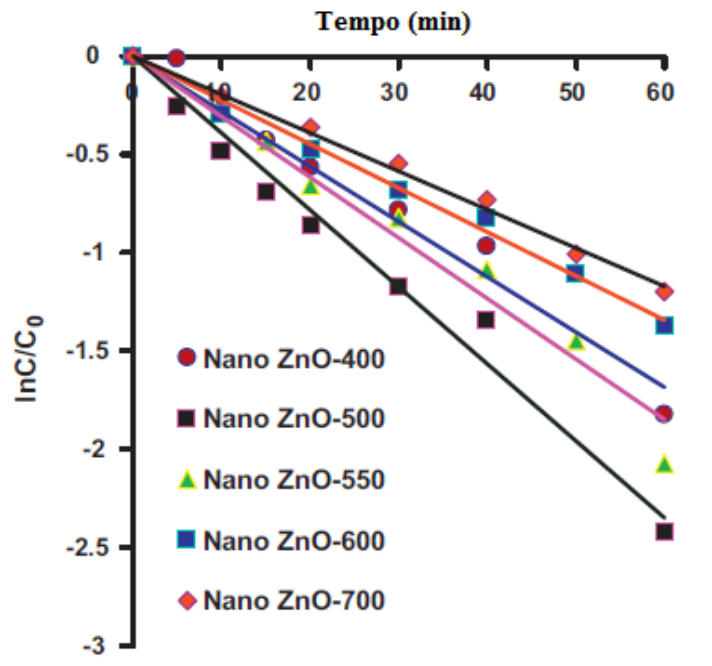


Figura 3.11 – $\ln C/C_0$ em função do tempo de reação para uma solução aquosa de fenol em presença de nanocatalisadores de ZnO calcinados a diferentes temperaturas. Adaptado de Hayat *et al.* (2011)

As constantes de velocidade aparente encontradas para os diferentes catalisadores e as velocidades de fotodegradação são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Comparação da atividade fotocatalítica do nano ZnO (sol-gel) calcinado a diferentes temperaturas na degradação do fenol*.

Fotocatalisador	$k(\text{min}^{-1})$	r^2	Velocidade de degradação ($\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$)
Nano ZnO-400	0,0280	0,9742	29,79
Nano ZnO-500	0,0391	0,9789	41,60
Nano ZnO-550	0,0308	0,9691	32,77
Nano ZnO-600	0,0224	0,9905	23,84
Nano ZnO-700	0,0195	0,9933	20,75

* adaptado de Hayat *et al.* (2011).

Os resultados revelam que a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 500 °C e então passa a diminuir quando a temperatura de calcinação aumenta ainda mais. Tal comportamento sugere que a

morfologia da partícula é modificada pela temperatura de calcinação e é de grande importância na performance do catalisador. O melhor desempenho do nanocatalisador calcinado a 500 °C foi atribuído à melhor dispersão e homogeneidade e cristalinidade das nanopartículas.

A análise das principais características do fotocatalisador é de grande importância para a compreensão do comportamento da reação de fotodegradação. O tamanho de partícula e as propriedades estruturais do cristal como porosidade, área superficial, *band gap* e densidade superficial de hidroxilas influenciam fortemente o desempenho das reações fotocatalíticas (AHMED *et al.*, 2011).

Análise da cinética da reação e da geometria do reator

As reações de fotodegradação de hidrocarbonetos em meio aquoso frequentemente obedecem à cinética de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood. A lei de velocidade é dada pela equação (3.7) (VALENTE *et al.*, 2006).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad 3.7$$

Onde:

C é a concentração do composto no tempo t;

k é a constante de velocidade;

θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de Lagmuir-Hinshelwood (Eq. 3.8).

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad 3.8$$

Em que K é a constante de equilíbrio de adsorção de Lagmuir-Hinshelwood. Das Eq. 3.7 e 3.8, obtemos:

$$r = k \frac{KC}{1 + KC} \quad 3.9$$

Integrando a Eq. 3.9, temos:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + K(C_o - C) = kKt \quad 3.10$$

Onde C_o é a concentração inicial do substrato. Quando a concentração de substrato é relativamente alta, $KC \gg 1$ e a Eq.3.9 se transforma em uma equação de ordem zero:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad 3.11$$

Integrando,

$$C_o - C = kt \quad 3.12$$

Se a concentração do substrato é baixa, $1 \gg KC$, e teremos uma reação de primeiro ordem:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC \quad 3.13$$

Integrando,

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_{ap}t \quad 3.14$$

Onde k_{ap} é a constante de velocidade aparente de primeira ordem ($k_{ap}=kK$). Plotando $\ln(C_o/C)$ como uma função do tempo de irradiação a constante de velocidade aparente pode ser determinada pela inclinação da curva obtida. Entretanto, para pequenos tempos de irradiação a reação obedece à cinética de ordem zero. Valente *et al.* (2006) observaram que a reação de fotodegradação do hidrogenoftalato de potássio é de ordem zero nos primeiros 15 minutos e de primeira ordem aparente após esse tempo. Tal fato pode ser associado à maior concentração do reagente nos primeiros minutos da reação.

Em reações fotocatalíticas, bem como em outras reações fotoquímicas, a geometria do reator é de fundamental importância quando se considera a distribuição da radiação.

Fatores como distância da fonte de radiação, fonte de energia e material do reator são determinantes na escolha do sistema (CASSANO e ALFANO, 2000).

Sistemas em suspensão geralmente apresentam melhores resultados na degradação de hidrocarbonetos, fato associado à maior área superficial disponível para a reação e à melhor transferência de massa (CHO *et al.*, 2006; AHMED *et al.*, 2011). Entretanto, sua aplicação em escala real é dificultada pela necessidade de separação do catalisador após o processo. Desta forma, pesquisas tem sido realizadas para melhorar a eficiência de sistemas imobilizados, diminuindo a desativação causada pela perda de hidroxilas superficiais e o “fouling” que bloqueia os poros do catalisador.

A degradação fotocatalítica de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos do petróleo em áreas próximas a um posto de combustíveis foi estudada por Cho *et al.* (2006). TiO_2 imobilizado e em suspensão foi utilizado sob radiação solar na degradação de BTEX, TPH (“Total Petroleum Hydrocarbons”) e TOC (“Total Organic Carbon”). O desenho esquemático do reator solar pode ser visto na Figura 3.12.

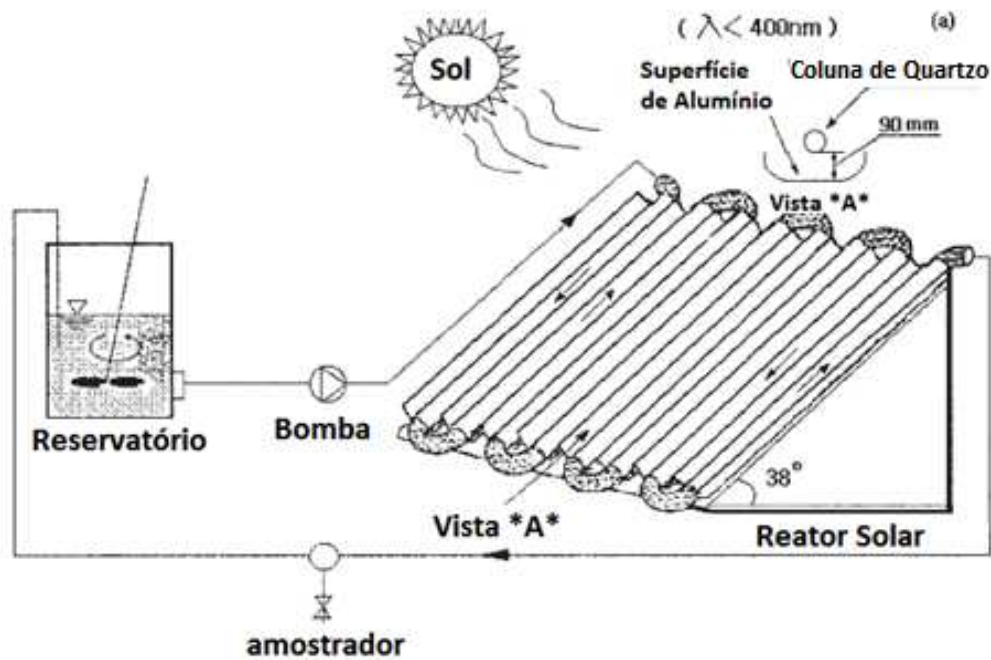


Figura 3.12 – Desenho esquemático do reator solar fotocatalítico. Adaptado de Cho *et al.* (2006)

O reator era composto por oito tubos de quartzo com diâmetro de 0,6 in e um volume total de aproximadamente 750 mL. A superfície do reator consistiu em um filme de alumínio de alta reflexão na região UV de 300 a 380 nm. Para os ensaios com o

catalisador imobilizado foi utilizado recheio de cerâmica (0,3 a 0,5 cm de diâmetro) no qual o TiO_2 foi previamente imobilizado. Para os ensaios com o catalisador em suspensão, o reator foi abastecido com uma suspensão de 0,2% em peso de TiO_2 .

A Tabela 3.4 apresenta a caracterização da água coletada em três poços de monitoramento de água subterrânea localizados nas proximidades do posto de combustíveis.

Tabela 3.4 – Concentração média de BTEX e TPH em água subterrânea contaminada.

Fonte: Cho et al. (2006)

Contaminante	Poço de Monitoramento		
	1 (mg/L)	2 (mg/L)	3 (mg/L)
Benzeno	9,4±0,1	26,4±1,3	21,9±0,3
Tolueno	20,5±2,4	18,8±0,5	58,5±1,1
Etilbenzeno	3,2±0,2	0,8±0,1	1,2±0,1
m,p-Xileno	5,9±0,4	4,2±0,2	8,4±0,2
o-Xileno	7,5±0,5	10,5±0,3	12,6±0,3
TPH	584,0±0,2	850,0±5,1	954,0±5,3
TOC	380,0±5,1	420,0±4,2	460,0±3,5

O sistema imobilizado não foi efetivo na redução de BTEX, TPH e TOC após 4 h de reação. Tal fato foi associado à alta concentração de íons no sistema, especialmente cloreto, sulfato e bicarbonato, que afetam o processo de fotocatalise por se depositarem na superfície do TiO_2 em meio ácido. Segundo os autores, outra razão para a baixa degradação pode ter sido o efeito sequestrador de radicais dos íons bicarbonato, que tem uma forte influência sobre os POAs. A Figura 3.13 apresenta a redução na concentração de BTEX, TPH e TOC para o sistema em suspensão.

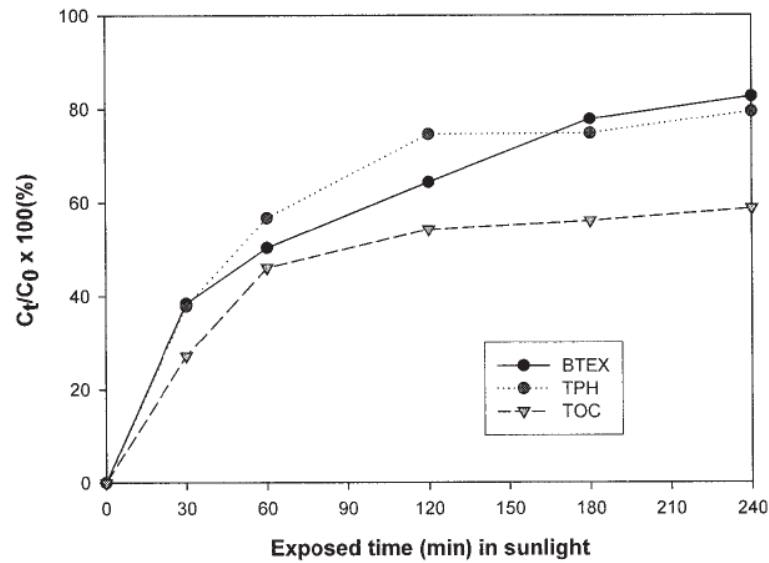
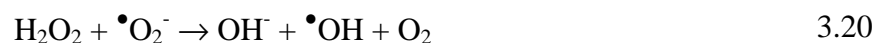
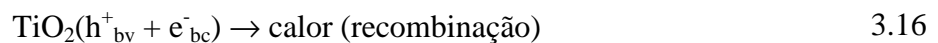
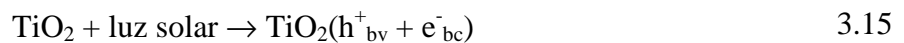


Figura 3.13 – Remoção de BTEX, TPH e TOC utilizando o sistema TiO_2 em suspensão e luz solar. Adaptado de Cho *et al.* (2006).

O melhor desempenho observado para esse sistema pode ser associado à maior área superficial do TiO_2 em suspensão quando comparado ao catalisador imobilizado, superando o efeito da adsorção aniônica no TiO_2 e do sequestro de radicais pelo íon bicarbonato.

Um problema prático do processo fotocatalítico é a recombinação do par elétron-vacância (Eq 3.16). A adição de espécies oxidantes durante a fotocatalise frequentemente leva ao aumento na velocidade da reação por suprimir esse processo de recombinação. A adição de H_2O_2 , por exemplo, limita a recombinação, pois aceita o elétron fotogerado, promovendo a separação das cargas, e formando radicais hidroxila (Eq 3.19 e 3.20).



O efeito da adição de H_2O_2 (1×10^{-3} mol/L) na eficiência dos dois sistemas (TiO_2 imobilizado e em suspensão) foi investigado. A remoção para o sistema imobilizado

aumentou de 8, 10 e 30% para aproximadamente 50, 60 e 68% para TOC, TPH e BTEX, respectivamente, com a adição de H_2O_2 . Para o catalisador em suspensão o aumento foi de 60, 79 e 80% para 75, 90 e 100% para TOC, TPH e BTEX, respectivamente.

Outros autores também reportaram o aumento na eficiência de processos fotocatalíticos com a adição de agentes oxidantes como H_2O_2 e oxigênio molecular para prevenir a recombinação e favorecer a degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos (AHMED *et al.*, 2011)

Donaire (2007) desenvolveu um reator tubular fotocatalítico no tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas com BTEX. O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio e dióxido de zircônio ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$), depositado sobre substratos de vidro pelo método sol-gel na forma de filme misto e ativado com luz artificial proveniente de duas lâmpadas de luz negra de 15 W. O desenho esquemático do reator e a micrografia do catalisador com os picos correspondentes ao zircônio e ao titânio são apresentados na Figura 3.14.

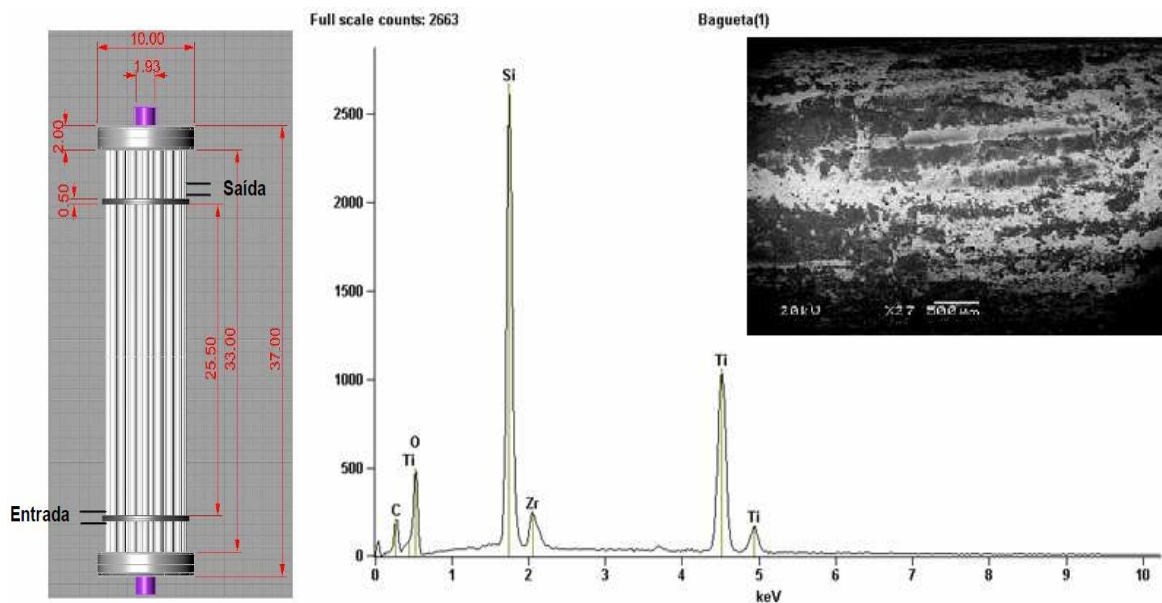


Figura 3.14 – Vista frontal do reator e micrografia obtida por MEV/EDS para o filme de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Fonte: Donaire (2007)

A não homogeneidade do filme obtido foi associada à metodologia de deposição do mesmo, *dip-coating* manual. Uma metodologia que permite a obtenção de filmes homogêneos é o *dip-coating* automático, que não pôde ser utilizado no trabalho devido ao tamanho das matrizes (tubos de quartzo com 33 cm de comprimento).

Foi alcançada uma remoção de 95,9% de BTEX após 120 minutos de tratamento, tendo sido detectada a formação de acetofenona como espécie intermediária da reação. A degradação dos compostos seguiu a cinética de pseudoprimeira ordem.

Um fotoreator monolítico reticulado trifásico foi desenvolvido por Ochuma *et al.* (2007) para degradar 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), que é um composto presente em efluentes de indústrias farmacêuticas. O desempenho do reator foi comparado ao do sistema com o catalisador em suspensão. Foi utilizado um monolito de espuma cerâmica de alumina (15 poros por polegada) com 86 mm de diâmetro externo, 66 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura. O catalisador TiO_2 P25 foi imobilizado pelo método *spray-coating* e calcinado a 500 °C. A fotografia do reator e do monolito reticulado é apresentada na Figura 3.15.

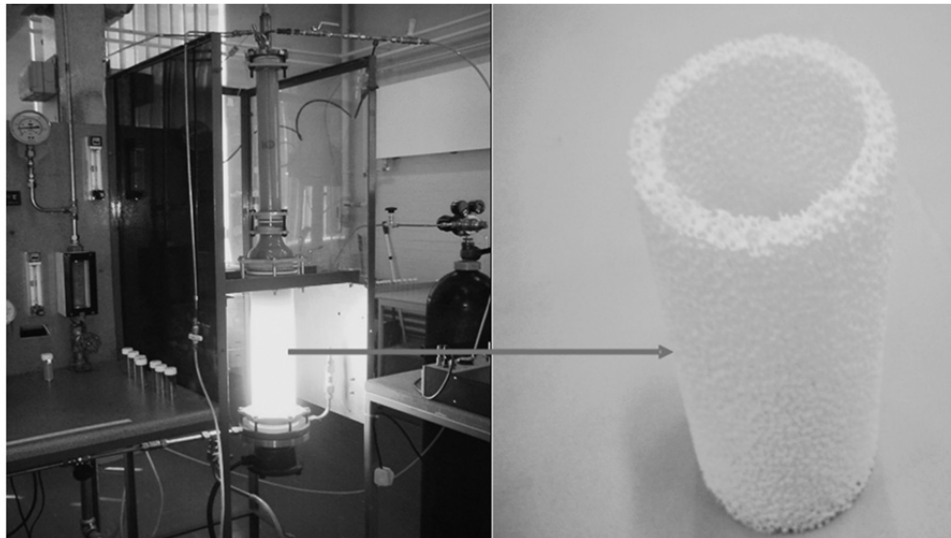


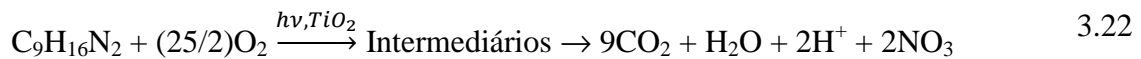
Figura 3.15 – Reator Fotocatalítico e Monolito Reticulado. Fonte: Ochuma *et al.* (2007)

Foi utilizada uma lâmpada UVA de 1 kW com máximo de emissão em 365 nm. A alimentação da solução de DBU e oxigênio foi feita pelo topo do reator. A mineralização foi acompanhada pela redução do carbono orgânico total (COT) e conversão de DBU. Após 60 min de reação houve 100% de conversão do DBU com o sistema imobilizado (10 e 12% em massa de TiO_2). A mineralização foi de 26 e 23% para 10 e 12% de TiO_2 , respectivamente. Para o sistema em suspensão, foi alcançada 100% de conversão de DBU em 45 min com uma concentração de 0,5 g/L de TiO_2 . Apesar da reação ocorrer a uma velocidade maior com o catalisador em suspensão, o processo causaria um aumento considerável nos custos de separação do catalisador, o que não ocorre com o uso do monolito reticulado.

Os dados de fotodegradação do DBU foram ajustados para uma cinética de primeira ordem, seguindo a expressão:

$$Ca = Ca_o \exp \left[- \left(\frac{W}{V} \right) kt \right] \quad 3.21$$

Onde Ca_o é a concentração inicial de DBU, t é o tempo de operação do reator, W é a massa de catalisador, k é a constante cinética de primeira ordem e V é o volume de solução que está reagindo. As constantes cinéticas encontradas foram de $7,42 \times 10^{-3}$ e $6,76 \times 10^{-3}$ L/g_{cat}.min para 10 e 12% de TiO_2 , respectivamente. Assumindo a completa mineralização, a seguinte equação foi proposta:



Os intermediários identificados foram: 3-metil-adenina, 2,6-dimetil-4-hidroxi-benzaldeído, 3-metoxi-4,5,6-trimetilfenol e 4-amino-5-formamidometil-2-metilpirimidina.

Provisão de radiação

O fluxo de fótons necessário para iniciar o processo de degradação fotocatalítica pode ser provido tanto por fontes artificiais de radiação quanto pela luz solar. Existe uma grande variedade de fontes artificiais de radiação que podem ser utilizadas: luz negra, germicida, simuladores de luz solar, etc. As mais comuns nos processos fotocatalíticos são lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão e lâmpadas de xenon, para gerar radiação UV (PERA-TITUS, 2004 *apud* BAYARRI *et al.*, 2007).

A fotocatalise deve ser entendida como um processo para aplicação com radiação solar, pois a geração artificial dos fótons necessários à fotocatalise é a maior fonte de custos de um sistema para tratamento de efluentes. O Sol, com um fluxo UV próximo à superfície da terra de 20 a 30 W/m², irradia 0,2 a 0,3 mol_{fótons}/m²h na região de 300 a 400 nm (MALATO *et al.*, 2009), podendo ser a fonte de luz necessária ao processo fotocatalítico.

Como pode ser visto na Figura 3.16, o sol pode fornecer a energia necessária à ativação do TiO_2 , bem como de outros semicondutores, sendo uma fonte de radiação econômica e ambientalmente viável.

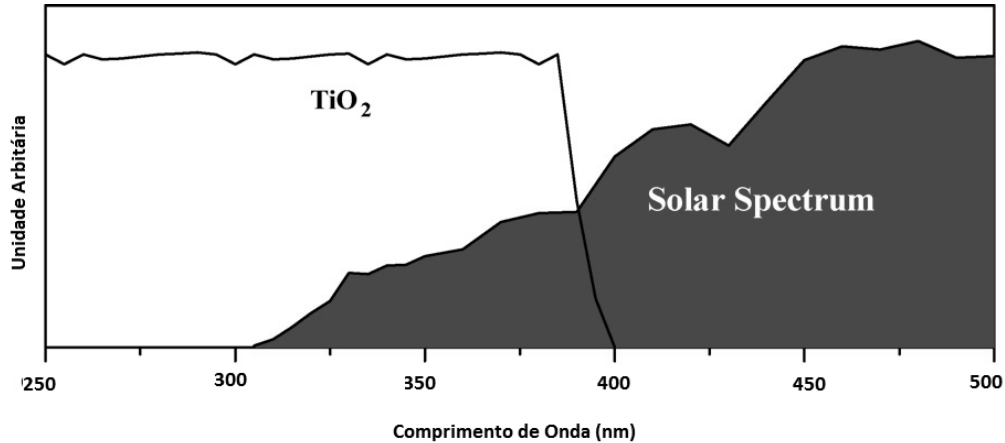


Figura 3.16 – Espectro do TiO_2 e espectro do Sol. Adaptado de Malato *et al.* (2009)

Apesar da atividade fotocatalítica ainda ser maior quando se utilizam fontes artificiais de radiação UV com catalisadores que absorvam nessa região (KHAN *et al.*, 2010), o desenvolvimento de catalisadores ativos sob radiação visível (maior parte da radiação emitida pelo Sol) tem permitido a obtenção de sistemas mais ativos sob a radiação natural do Sol do que sob fontes artificiais de radiação, como foi obtido por Shifu *et al.* (2009) na degradação de dicromato de potássio e do corante Metyl Orange utilizando fotocatalisadores de ZnO modificados com nitrogênio.

Malato *et al.* (2009) observaram que a cinética de uma reação fotocatalítica pode ser obtida relacionando a concentração do substrato com três diferentes variáveis: tempo de irradiação, incidência da radiação no reator e fluxo de fótons absorvido pelo catalisador. Para tanto, muitos parâmetros precisariam ser conhecidos (fótons incidentes atravessando o reator sem ser absorvidos pelo catalisador, direção do espalhamento da luz, distribuição de tamanho das partículas de catalisador, etc.), o que tornaria difícil a obtenção das constantes cinéticas. Portanto, a obtenção de expressões cinéticas tendo como única variável o tempo de irradiação deve ser feita com o conhecimento de que este procedimento pode levar a uma interpretação errônea dos resultados.

3.3 – TRATAMENTO COMBINADO DE EFLUENTES

O foco na redução do volume de efluente gerado e na racionalização do uso da água tem gerado efluentes mais concentrados e tóxicos (GOGATE e PANDIT, 2004). Neste sentido, os processos convencionais tem se tornado insuficientes no tratamento completo de águas residuárias, devido não somente ao aumento da carga poluidora presente nos efluentes industriais, mas também à diminuição dos limites toleráveis pela legislação ambiental para lançamento em corpos receptores.

Diversos estudos tem investigado a associação de técnicas convencionais com processos avançados como uma alternativa viável para a obtenção de água tratada de boa qualidade. Dentre os processos avançados que tem sido foco de estudos, a fotocatalise heterogênea tem ganhado espaço pela sua capacidade de mineralizar compostos tóxicos em condições brandas de temperatura e pressão (HERRMAN,1999; GOGATE e PANDIT, 2004; BAYARRI *et al.*, 2007).

A utilização de tratamentos convencionais, especialmente os físico-químicos, antes da submissão do efluente à fotocatalise heterogênea, tem se mostrado um artifício eficiente para a obtenção de um efluente com menores concentrações de poluentes, que por sua vez, tem demonstrado aumentar a eficiência do processo fotocatalítico. Estudos afirmam que valores de DQO menores que 800 mg/L no início da fotocatalise conferem ao sistema uma maior capacidade de degradação, pois a diminuição da quantidade de contaminates presentes permite um melhor fluxo da luz e maior facilidade de irradiação do catalisador (HERRMAN,1999; GOGATE e PANDIT, 2004; RODRIGUES *et al.*,2008; BOROSKI *et al.*, 2009; SOUZA, 2010).

O efeito de diferentes floclulantes e da concentração orgânica inicial do efluente na fotocatalise foi investigado por Shon *et al.* (2007). Foram utilizados os floclulantes Cloreto Férrico (FeCl_3), Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Durante a floclulação as amostras foram agitadas a 100 rpm por 1 min (mistura rápida) e a 30 rpm por 20 min (mistura lenta). Após a floclulação, o efluente foi submetido à fotocatalise heterogênea utilizando o catalisador TiO_2 P25 da Degussa, sob a irradiação UV de três lâmpadas de 8 W de potência cada. A eficiência do processo foi avaliada pela redução do Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

A redução do COD e variação do pH após floclulação com os três coagulantes é apresentada na Figura 3.17.

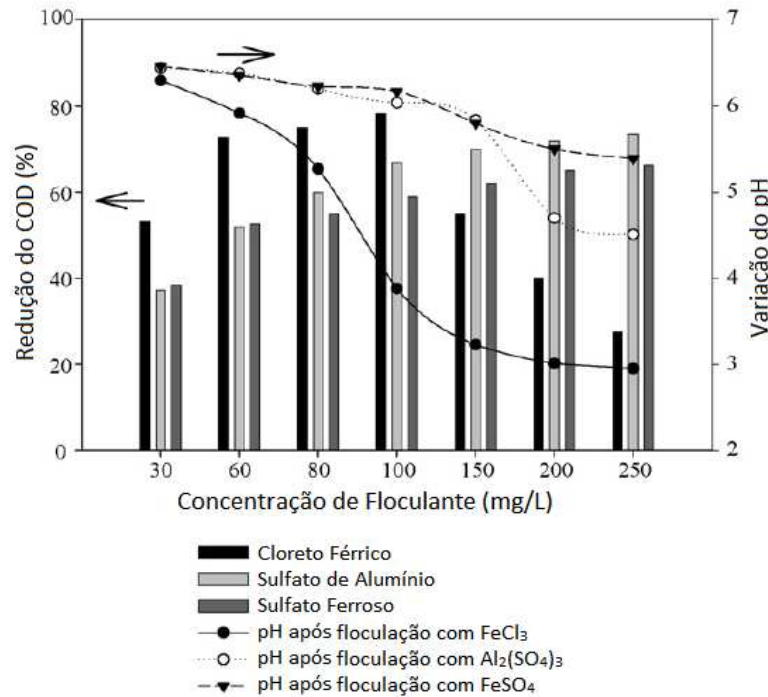


Figura 3.17 – Redução de COD e variação do pH após floculação com FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeSO_4 . COD inicial=10,58 mg/L. Adaptado de Shon *et al.* (2007)

As concentrações ótimas de FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram 60, 250 e 100 mg/L, respectivamente, equivalendo à concentração de aproximadamente 20 mg/L do íon metálico do sal correspondente (Fe^{3+} , Al^{3+} e Fe^{2+}). Observou-se uma grande diminuição do pH para o efluente floculado com FeCl_3 , sugerindo que a hidrólise do FeCl_3 libera íons de hidrogênio, esgotando a alcalinidade do sistema e reduzindo o pH.

Pode-se observar na Figura 3.18 a redução de COD para os diferentes sistemas avaliados. Foi possível alcançar uma redução de aproximadamente 92% de COD pela associação dos processos de floculação e de fotocatalise para os todos os flocoantes estudados. Tal fato indica que a floculação teve um efeito importante na redução da concentração inicial de matéria orgânica, resultando em uma redução final maior do que quando a fotocatalise foi empregada sem o pré-tratamento do efluente (neste caso a redução foi de 85%).

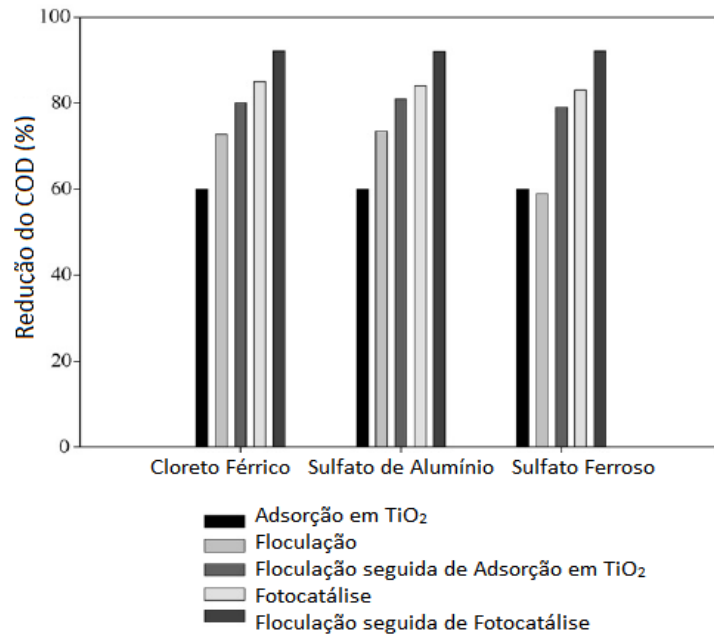


Figura 3.18 – Redução de COD com diferentes coagulante e diferentes sistemas.

Adaptado de Shon *et al.* (2007)

O tratamento combinado do efluente de uma indústria de papel e celulose foi estudado por Rodrigues *et al.* (2008). Foi empregado o processo de coagulação/floculação, utilizando FeCl_3 como coagulante e quitosana como auxiliar de floculação, seguido de decomposição fotocatalítica em um sistema $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. As reações foram acompanhadas pela determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e espectro de absorção UV-VIS nos comprimentos de onda de 254, 280, 310 e 500 nm, correspondentes às regiões dos grupos alifáticos, aromáticos, anéis aromáticos conjugados e moléculas absorventes de luz na região visível, respectivamente.

As melhores condições experimentais encontradas para a coagulação foram 80 mg/L de FeCl_3 , 50 mg/L de quitosana e pH 6,0. Para a fotocatalise as condições ótimas foram pH 3,0 em 0,50 g/L de TiO_2 , e 10 mmol/L de H_2O_2 . O estudo cinético da fotodegradação mostrou que a reação segue uma cinética de primeira ordem para a redução da absorbância nos comprimentos de onda monitorados na região UV. O ajuste linear dos dados cinéticos da reação pode ser visto na Figura 3.19.

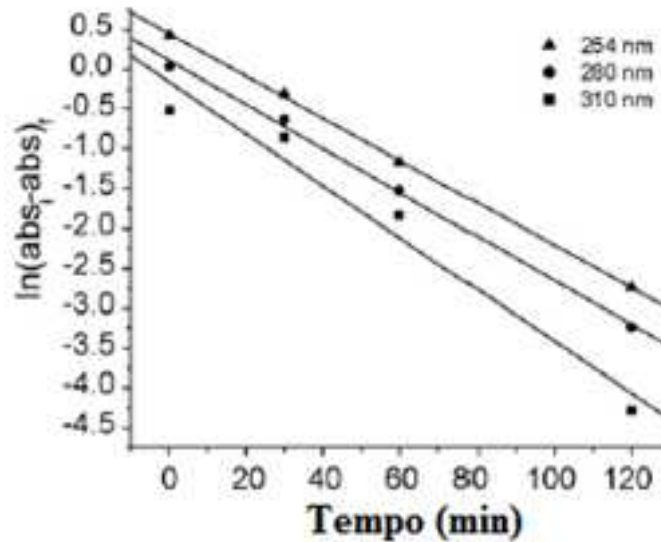


Figura 3.19 – Aplicação da lei cinética de primeira ordem aos dados da fotodegradação em pH 3,0 na presença de 0,5 g/L de TiO₂ e 10 mmol/L de H₂O₂. Adaptado de Rodrigues *et al.* (2008)

Os autores observaram uma redução maior que 98% da absorvância nos comprimentos de onda associados aos grupos alifáticos e aromáticos (254, 280 e 310 nm). O valor da DQO, inicialmente de 1303 mg/L, reduziu para 246 mg/L após o tratamento combinado.

A redução da toxicidade do efluente tratado foi acompanhada por ensaios de biotoxicidade com *Artemia salina* e a biodegradabilidade foi avaliada pela razão DBO/DQO. Ambos demonstraram que a qualidade do efluente é melhorada com o tratamento combinado de coagulação/floculação seguido de fotocatalise heterogênea.

Boroski *et al.* (2009) avaliaram o tratamento combinado do efluente de uma indústria farmacêutica e cosmética. Foram estudados os processos de eletrocoagulação e fotocatalise com TiO₂. O sistema de eletrocoagulação consistiu em um par de eletrodos de ferro conectados a uma fonte de energia de 5 A e 12 V, operando com uma densidade de corrente de 763 A/m². Nos ensaios fotocatalíticos foram avaliados parâmetros como pH, tempo de irradiação, concentração de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio (utilizado como catalisador auxiliar).

A eletrocoagulação reduziu a DQO do efluente de 1753 mg/L para 160 mg/L em 90 min, e a fotocatalise reduziu de 160 mg/L para 50 mg/L (97% de redução com relação ao efluente original).

Para a fotocatalise as condições otimizadas foram: pH 3,0; 4 h de irradiação; 0,25 mg/L de catalisador e 10 mmol/L de H_2O_2 . A maior degradação ocorreu para o sistema UV/ TiO_2 / H_2O_2 . Os resultados mostraram que a combinação dos dois processos (eletrocoagulação e foto-oxidação) melhorou a qualidade do efluente, sendo que a eletrocoagulação reduziu a maior parte das substâncias coloidais e materiais suspensos, e a fotocatalise heterogênea mineralizou boa parte dos compostos refratários.

Ho *et al.* (2009) avaliaram o sistema híbrido floculação/fotocatalise/membrana na remoção de matéria orgânica do esgoto tratado biologicamente em uma estação de recuperação de água. Após a floculação com $FeCl_3$ (50 mg/L), o efluente foi submetido ao tratamento por fotocatalise/membrana no sistema representado na Figura 3.20. Foi utilizado o catalisador TiO_2 P25 Degussa e a membrana de polietileno hidrofílica Mitsubishi-Rayon com tamanho nominal de poro de 0,1 μm e área superficial de 0,01 m^2 .

A floculação com $FeCl_3$, além de reduzir a matéria orgânica e coloidal, libera íons de ferro na solução, que uma vez presentes no efluente, contribuem com a eficiência do processo fotocatalítico. A idéia de associar fotocatalise e membrana foi estudada devido ao seu potencial de, além de separar o catalisador suspenso, melhorar a qualidade do efluente pela separação em nível molecular. Adicionalmente, a fotocatalise pode mineralizar compostos causadores de *fouling* na membrana, aumentando seu tempo de vida útil.

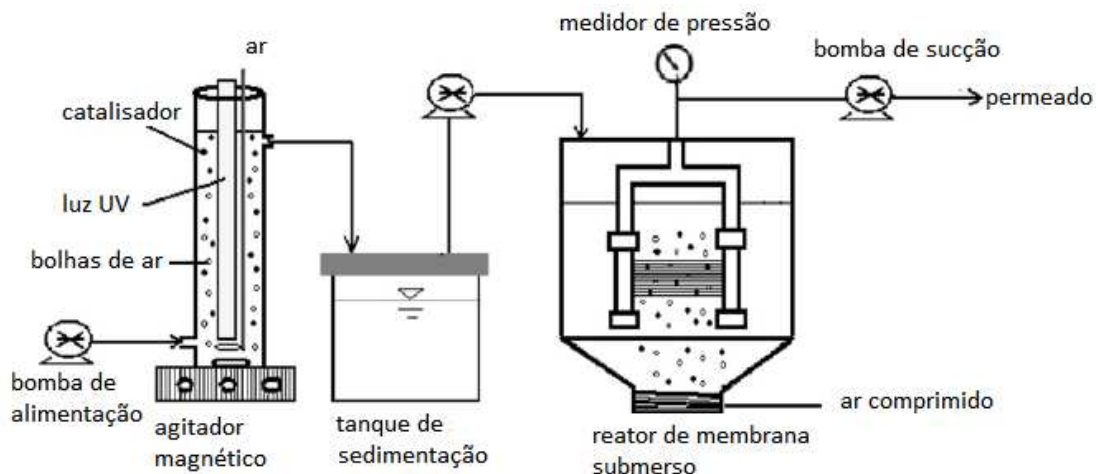


Figura 3.20 – Esquema do sistema de fotocatalise/membrana. Adaptado de Ho *et al.* (2009)

Após a fotocatalise e sedimentação, as soluções foram bombeadas para o reator de membrana. No sistema utilizado, o módulo de membranas foi submerso em um tanque de 6 L com um difusor de ar comprimido na base. O fluxo de ar foi de 19,2 $m^3/h.m^2$.

A pré-floculação reduziu em 20% o valor do COD, permitindo alcançar 60% de redução com o processo de fotocatalise. A redução do carbono orgânico total foi de 80% para o sistema híbrido floculação/fotocatalise/membrana, nas seguintes condições otimizadas: concentração de catalisador de 1 g/L, intensidade de iluminação de 46,61 mW/cm² e vazão de alimentação de 50 mL/min no fotorreator. O fluxo crítico da membrana aumentou de 25 para 40 L/m².h após a fotocatalise, quando comparado com o efluente sem pré-tratamento.

Poucos estudos sobre tratamento combinado de efluentes de terminais de combustíveis tem sido reportados na literatura. Teixeira (2003) observa a crescente necessidade da reciclagem da água de lavagem de veículos, chamando a atenção para os cuidados que devem ser tomados para garantir uma água tratada de boa qualidade.

Neste sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de sistemas eficientes de tratamento, que garantam não somente a remoção parcial da carga poluidora, mas especialmente a degradação de compostos tóxicos, como os hidrocarbonetos aromáticos, presentes em efluentes que contenham resíduos de combustíveis. Desta forma, a associação de tratamentos físico-químicos com processos oxidativos avançados se apresenta com um processo promissor na eliminação desses poluentes.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – EFLUENTE

4.1.1 – Coleta do Efluente

Os efluentes foram coletados no posto de combustível DIGO'S, localizado na cidade de Maringá-PR. O posto oferece serviços de abastecimento, lavagem de veículos, troca de óleo e loja de conveniências.

A coleta foi realizada após tratamento prévio em caixas separadoras de água-óleo, antes do lançamento na rede municipal de esgoto. Em cada coleta eram recolhidos aproximadamente 10 litros de efluente.

4.1.2 – Análises Físico-Químicas

Os efluentes foram caracterizados pela análise de Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Óleos e Graxas, Turbidez e pH.

Todas as determinações foram efetuadas conforme os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998), respeitando o tempo e forma de armazenamento descritos no procedimento técnico 01-PT-0172-DEA do Instituto Ambiental do Paraná (IAP).

A aferição do pH foi feita em potenciômetro para leitura de pH Digimed DM 2P, a Turbidez foi lida em turbidímetro nefelométrico da HACH 2100P, a determinação da DQO foi feita em espectrofotômetro HACH DR/2010, e o Carbono Orgânico Total foi determinado em medidor de COT Aurora modelo 1030 da OI Analytical.

4.2 – COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os ensaios de coagulação e floculação tiveram por objetivo investigar as melhores condições de clarificação para o pré-tratamento do efluente antes de submetê-lo aos testes fotocatalíticos.

4.2.1 – Coagulantes

Os coagulantes utilizados nos ensaios de coagulação/floculação foram os seguintes: Sulfato de Alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ PA da Labsynth, Cloreto Férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ PA da VETEC (ambos diluídos a 41% m/v) e o coagulante orgânico TANFLOC[®] SG sem diluição, cedido pela empresa TANAC S.A.

4.2.2 – Ensaio de Coagulação/Floculação

Os ensaios foram realizados em *jar-test* Milan, modelo JT 101 (Figura 4.1), localizado no Laboratório de Controle de Poluição Ambiental do DEQ/UEM. O equipamento é constituído por um sistema de agitação por paletas com ajuste de rotação (0 a 120 rpm), e foi operado utilizando seis béqueres para coagulação/floculação com volume útil de 250 mL. Para a realização dos ensaios, foi adicionado a cada béquer 200 mL do efluente em estudo com o pH previamente ajustado para o valor de interesse. Após a adição do coagulante, o efluente foi submetido à agitação rápida (100 rpm) durante 1 min e agitação lenta (50 rpm) durante 30 min, ficando em repouso durante duas horas antes da coleta das amostras para leitura de pH, turbidez e determinação de carbono orgânico total (COT).



Figura 4.1 – *Jar-test* utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.

Em uma primeira etapa, foram feitos ensaios exploratórios com cloreto férrico e sulfato de alumínio, para concentrações de coagulante no efluente variando de 100 a

4000 mg/L, e os valores ajustados para o pH no início do experimento foram: pH natural da amostra; pH 9,5 e pH 11,0. Para ajuste de pH foi utilizada solução de NaOH 5 mol/L. Após os ensaios preliminares (ANEXO 1), foi feito o planejamento composto central (CCD) para avaliar os efeitos da interação entre dosagem de coagulante e pH inicial da amostra na redução de turbidez e COT. Foram feitos quatro experimentos no planejamento fatorial, quatro experimentos nos pontos axiais e duplicatas no ponto central. Os resultados foram analisados através do método da superfície de resposta (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Para o coagulante TANFLOC[®] SG, as dosagens variaram de 50 a 2500 mg/L (densidade média = 1,15 g/cm³). Como o coagulante não consome alcalinidade do meio, não houve ajuste de pH nos ensaios. As faixas de concentração para os três coagulantes foram adotadas arbitrariamente e então ajustadas para os valores ótimos encontrados.

4.2.3 – Lodo

O lodo gerado na coagulação/floculação foi submetido às análises de sedimentabilidade, índice volumétrico de lodo e análises térmicas (TG/ATD). A separação do lodo e do sobrenadante foi feita por filtração a vácuo com papel filtro quantitativo Quanty[®] 25 µm, e o efluente foi recolhido para a realização dos ensaios de degradação fotocatalítica. O índice volumétrico de lodo foi determinado conforme metodologia descrita no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

4.3 – CATALISADORES

Foram empregados nos testes fotocatalíticos os seguintes catalisadores: TiO₂ comercial da Kronos na fase anatase; ZnO PA da Dinâmica; e Nb₂O₅ fornecido pela CBMM. Os catalisadores foram utilizados separadamente e em mistura mecânica (50%-50% TiO₂-ZnO, 50%-50% TiO₂-Nb₂O₅, 50%-50% Nb₂O₅-ZnO, em porcentagem mássica).

4.3.1 – Preparo dos Óxidos

Os catalisadores foram preparados com base no procedimento proposto por Marques (2005). TiO₂ foi lavado com água deionizada para remover as impurezas, filtrado a vácuo e seco em estufa por 24 h a 100 °C. Em seguida o material foi peletizado sob uma

pressão de $3,0 \times 10^3$ kgf/cm² em peletizador fabricado no DEQ/UEM, triturado e peneirado (foram utilizadas partículas com granulometria entre 0,150 e 0,300 mm). Após o peneiramento, o material foi calcinado a 500 °C por 5 h. O mesmo procedimento foi aplicado ao Nb₂O₅ e ao ZnO.

4.3.2 – Preparo dos catalisadores mistos: TiO₂-ZnO, TiO₂-Nb₂O₅ e Nb₂O₅-ZnO

Os óxidos puros foram lavados separadamente com água deionizada, filtrados a vácuo e secos em estufa por 24 h a 100 °C. Em seguida, os materiais foram pesados em balança analítica separadamente conforme a proporção desejada (50%) e misturados manualmente. Após a mistura mecânica, o material foi peletizado sob uma pressão de $3,0 \times 10^3$ kgf/cm² em peletizador fabricado no DEQ/UEM, triturado e peneirado (foram utilizadas partículas com granulometria entre 0,150 e 0,300 mm). Por fim, a mistura foi calcinada a 500 °C por 5 h. O mesmo procedimento foi aplicado aos catalisadores TiO₂-Nb₂O₅ e Nb₂O₅-ZnO.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização de catalisadores heterogêneos é de fundamental importância na compreensão de aspectos como atividade catalítica e seletividade. O comportamento de uma reação catalítica heterogênea é fortemente influenciado pelas características físico-químicas do catalisador empregado na reação.

Os catalisadores utilizados foram caracterizados por análise textural a partir de Isotermas de Adsorção de N₂, Difração de Raios-X (DRX), Ponto de Carga Nula, Espectroscopia de Absorção Fotoacústica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.4.1 – Análise Textural

A análise textural foi feita pela determinação da área superficial específica, volume total e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. Essas propriedades são importantes no entendimento do comportamento do catalisador e foram obtidas pela adsorção de moléculas de N₂ a 77 K em medidor de área superficial Quanta Chrome NOVA 1200 localizado no Departamento de Engenharia Química da UEM (DEQ/UEM).

4.4.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X permite identificar a estrutura cristalina dos componentes do catalisador. Para a realização desta análise, um feixe de raios X com comprimento de onda λ incide sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada formando um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos da rede, os quais apresentam uma distância interplanar d .

A identificação da estrutura cristalina é feita relacionando-se a distância interplanar d e o ângulo de incidência pela Lei de Bragg (Figueiredo e Ribeiro, 1989):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 4.1$$

Onde

λ é o comprimento de onda do raios-X;

n é um inteiro;

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração.

A análise de difratometria de raios-X foi feita em difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance com fonte de Cu 40 kV, 30 mA e filtro de Níquel, localizado no Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP/UEM). Os picos observados foram comparados com o banco de dados publicado pela JCPDS (1995).

4.4.3 – Ponto de Carga Nula

A determinação do ponto de carga nula (pH_{ZPC}) do catalisador permite prever o comportamento da superfície de acordo com as espécies presentes em solução. Se a solução em contato com o catalisador tiver pH maior que o pH_{ZPC} , a superfície estará carregada negativamente, e para valores de pH abaixo do pH_{ZPC} , a superfície estará carregada positivamente. Esta característica afeta diretamente o processo fotocatalítico pois determinará a adsorção das espécies na superfície do catalisador.

Para determinação do Ponto de Carga Nula, 1 g do catalisador foi mantido em agitação com 30 mL de água deionizada por 24 h, após esse período, o pH da suspensão foi medido em pHmetro TECNAL PH Meter TEC-2.

4.4.4 – Espectroscopia Fotoacústica

A análise por espectroscopia fotoacústica foi feita com o objetivo de identificar a energia de *band gap* dos catalisadores. A análise foi realizada em equipamento localizado no Departamento de Física da UEM (DFI/UEM). A luz monocromática foi fornecida por uma lâmpada de xenon de 1000 W de potência (Oriel Corporation 68820) e um monocromador (Oriel Instruments 77250). O feixe de luz foi modulado com um modulador mecânico Stanford Research Systems SR540. Foi utilizado um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel&Kjaer modelo 2639 e um amplificador lock-in EG&G 5110. O espectro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

4.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma análise que permite estudar características como porosidade, distribuição de tamanhos de grãos, morfologia e defeitos de superfícies. A análise de MEV é realizada pela incidência de um feixe de elétrons acelerados por tensões de 1 a 30 kV através de lentes eletromagnéticas em uma coluna mantida em alto vácuo. Ao atingir a superfície, o feixe interage com os átomos presentes na superfície da amostra, fazendo com que os elétrons sejam emitidos, gerando um sinal no detector que formará a imagem.

As micrografias foram obtidas em microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 do Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). As amostras foram cobertas por um filme de Au através do processo de “Sputtering”. Todas as micrografias foram obtidas com a aceleração de feixe de 30 kV através do detector de elétrons secundários

4.5 – TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em unidade experimental instalada no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM.

4.5.1 – Sistema Reacional

O sistema reacional foi formado por um béquer de vidro com capacidade de 500 mL, com sistema de agitação magnética, controle de temperatura e isolamento da radiação. Foi acoplada ao sistema uma lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 250 W (EMPALUX), cujo bulbo externo foi removido para que houvesse a emissão preferencial de radiação ultravioleta, ou mantido para que houvesse emissão preferencial de radiação visível. Os detalhes da unidade são mostrados na Figura 4.2.



Figura 4.2 – Reator Fotocatalítico. (1) Agitador Magnético; (2) Circulação de água; (3) Caixa Isolante de Radiação; (4) Lâmpada de Vapor de Mercúrio.

4.5.2 – Reações de Fotodegradação

Os testes foram realizados no sistema reacional, com controle de temperatura (aproximadamente 25 °C), sob agitação magnética e irradiação de luz ultravioleta ou visível. Os catalisadores foram testados na degradação do efluente *in natura* e após clarificação por coagulação/floculação. Foram adicionados 250 mL de efluente ao reator, com uma concentração de catalisador de 1 g/L. A reação ocorreu durante 5 horas, sendo coletadas alíquotas no início e no fim da reação e centrifugadas em centrífuga microprocessada QUIMIS, modelo Q222TM, a 3500 rpm por 15 min para separar o catalisador do efluente. As amostras foram submetidas a análises de espectrofotometria de absorção UV-VIS em espectrofotômetro HACH DR5000, DQO, turbidez, pH e toxicidade. Após a identificação do catalisador de melhor atividade, a reação foi repetida para esse

catalisador em um reator com igual configuração e capacidade para 2 L de efluente. Foram adicionados a esse sistema 500 mL de efluente, mantendo a concentração de catalisador em 1 g/L. A fotodegradação foi acompanhada pela coleta de alíquotas de 5 mL em intervalos de 30 min para avaliação da cinética reacional. As amostras foram analisadas por espectro de absorção UV-VIS e DQO. Os comprimentos de onda utilizados para leitura da absorbância foram 254, 280, 310 e 500 nm, que correspondem às regiões dos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, aromáticos conjugados e moléculas que absorvem na região visível, respectivamente (Rodrigues *et al.*, 2008).

4.6 – ENSAIOS DE TOXICIDADE

Os ensaios de biotoxicidade tem como objetivo avaliar a resposta de um bioindicador a um aumento gradual na concentração de determinado contaminante. Sua utilização no tratamento de efluente é interessante para verificar a redução na toxicidade do mesmo após determinado tratamento. Por meio de ensaios de toxicidade é possível calcular parâmetros como LD ou LC (“Lethal dose” e “Lethal concentration”) para determinado composto, por meio dos efeitos causados sobre um organismo vivo sob condições controladas.

As análises de toxicidade foram realizadas adotando como bioindicador o microcrustáceo *Artemia salina* (Figura 4.3), conhecido por sua tolerância a variações de salinidade (5 a 250 g/L), resistência à poluição e sobrevivência em ambiente com deficiência de oxigênio. Em condições naturais, artemias podem se alimentar de microalgas, bactérias e detritos.



Figura 4.3 – *Artemia salina*. (www.artemiaworld.com)

Para a realização dos ensaios, os cistos foram incubados por 24 h em solução salina (20 a 30 g/L) sob constante aeração e iluminação. A temperatura foi mantida entre 27 e

30 °C. Após a eclosão, os náuplios foram separados dos cistos que não eclodiram com o auxílio de um feixe de luz, visto que são fotoativos, e mantidos por mais 24 h sob as mesmas condições da incubação. Depois desse período, os náuplios foram transferidos para um béquer contendo solução salina (béquer de lavagem), de onde foram adicionados às placas multipoços. As placas foram preparadas com as seguintes soluções previamente ajustadas para pH 7,0:

- Controle: para o controle, foi preparada uma solução de dicromato de potássio (1g/L), que foi diluída em solução salina para as seguintes concentrações: 0, 10, 20, 40 e 60 µL/mL. Alíquotas de 2 mL dessas soluções foram adicionadas aos poços.
- Efluente: Alíquotas de 2 mL das soluções do efluente (antes e após tratamento) foram adicionadas aos poços nas seguintes diluições: 0, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 e 1/32 e 1, correspondentes às concentrações percentuais de 100; 50; 25; 12,5; 6,25; 3,12 e 0% de efluente.

Entre 7 e 15 náuplios foram adicionados a cada poço com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e incubados por 24 h sob iluminação. Após esse período, o número de náuplios que permaneceram vivos foi contado e a LC50 foi calculada para cada efluente pela análise Probit.

Os ensaios de toxicidade foram realizados para avaliar a toxicidade do efluente antes e após os testes fotocatalíticos, submetidos ou não à coagulação prévia.

4.7 – TESTE TUKEY

Os resultados obtidos para os valores do pH_{ZPC} e *band gap* dos catalisadores e toxicidade do efluente foram avaliados estatisticamente pelo teste Tukey para diferença das médias. Esse teste de comparação de médias usa a estatística studentizada dada pela Eq. 4.2:

$$q = \frac{\bar{Y}_{m\acute{a}x} - \bar{Y}_{m\acute{i}n}}{\sqrt{\frac{MS_E}{n}}} \quad 4.2$$

Onde

$\bar{Y}_{m\acute{a}x}$ é o valor máximo das médias;

$\bar{Y}_{\text{mín}}$ é o valor mínimo das médias;

MS_E é o erro médio quadrático;

n é o tamanho da amostra.

Para amostras de tamanhos iguais, o teste rejeita a hipótese nula ($H_0: \mu_i = \mu_j$) se:

$$|\bar{Y}_i - \bar{Y}_j| > T_\alpha = q_\alpha(p, f) \sqrt{\frac{MS_E}{n}}, i \neq j \quad 4.2$$

Onde α é o nível de significância, p é o número de tratamentos, f é o grau de liberdade e q é amplitude total studentizada, cujos valores são tabelados. Os testes foram calculados pelo programa de análise estatística SAS[®]9.1.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O desafio de trabalhar-se com efluentes reais é a grande variação das suas características ao longo da geração dos mesmos. Em alguns casos, é possível encontrar mais de 100% de variação nas características do efluente em menos de 24 horas, fato que exige o monitoramento constante dos padrões exigidos para lançamento em corpos receptores e redes coletoras.

A Tabela 5.1 apresenta dados relativos à caracterização do efluente coletado. São apresentados os valores máximos e mínimos encontrados nas diferentes coletas realizadas.

Tabela 5.1 – Caracterização do Efluente do Posto de Combustível DIGO'S.

Parâmetro	Unidade	Intervalo*	Média
pH	-	6,23-7,17	6,86
Turbidez	NTU	187-647	325,8
DQO	mg/L	1150-1737	1363,0
COT	mg/L	135-270	186,9
Sólidos Totais (ST)	mg/L	851-2340	1286,6
Sólidos Totais Fixos (STF)	mg/L	327-563	478,2
Sólidos Totais Voláteis (STV)	mg/L	323-1778	808,4
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg/L	151-500	283,4
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	mg/L	92-161	111,5
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	mg/L	59-433	171,8
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	mg/L	555-2112	1003,3
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)	mg/L	261-436	366,7
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)	mg/L	264-1676	636,5
Óleos e Graxas	mg/L	38,8-61,6	55,6

* coletas realizadas em 02/02/2010, 14/06/2010, 05/07/2010, 30/07/2010 e 11/08/2010.

Observou-se que todos os parâmetros avaliados variaram ao longo das cinco coletas realizadas durante a etapa de caracterização. Tal fato pode ser atribuído a diferenças de vazão, que acarretariam variações no tempo de retenção do efluente nas caixas

separadoras, influenciando a sua eficiência, visto que o mecanismo de operação das mesmas se baseia na diferença de densidade dos poluentes presentes no efluente e na velocidade de sedimentação ou ascensão destes. Outro fator que pode ocasionar essa variação é a constante mudança na composição do efluente gerado, que depende diretamente das atividades que estão sendo realizadas nos momentos que antecedem as coletas, por exemplo, lavagem das áreas de abastecimento, lavagem de veículos e limpeza da loja de conveniências.

Considerando um valor médio para os parâmetros da Tabela 5.1, observa-se que o efluente apresenta algumas características próximas às obtidas por Teixeira (2003) – Tabela 3.1. As maiores diferenças estão nos valores de DQO, sólidos dissolvidos e óleos e graxas. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o efluente do posto de combustível é proveniente não somente da lavagem de veículos, mas também da lavagem do pátio e do setor de conveniências, o que pode ter conferido ao efluente o maior valor observado para a DQO e os sólidos dissolvidos. O valor dos óleos e graxas observado foi relativamente baixo devido à existência das caixas separadoras água-óleo (SAO) antes do ponto de coleta do efluente.

A seguir é apresentada a distribuição dos Sólidos no efluente (Figura 5.1). Os valores correspondem as médias obtidas das diversas coletas realizadas.

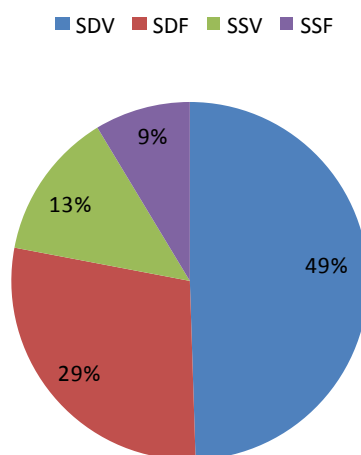


Figura 5.1 – Distribuição dos Sólidos Totais no Efluente *in natura*.

Observa-se que a maior fração dos sólidos totais corresponde aos sólidos dissolvidos voláteis (49%) e fixos (29%).

5.2 – ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

5.2.1 – Construção dos Diagramas de Coagulação

Os ensaios preliminares realizados com o Cloreto Férrico e o Sulfato de Alumínio são apresentados na forma de diagramas de coagulação, onde podemos identificar as regiões ótimas de redução da turbidez para o conjunto pH final de coagulação e concentração de coagulante. A Figura 5.2 traz o diagrama de coagulação para o Sulfato de Alumínio, e a Figura 5.3, para o Cloreto Férrico. O pH inicial da coagulação está indicado sobre os pontos experimentais no diagrama.

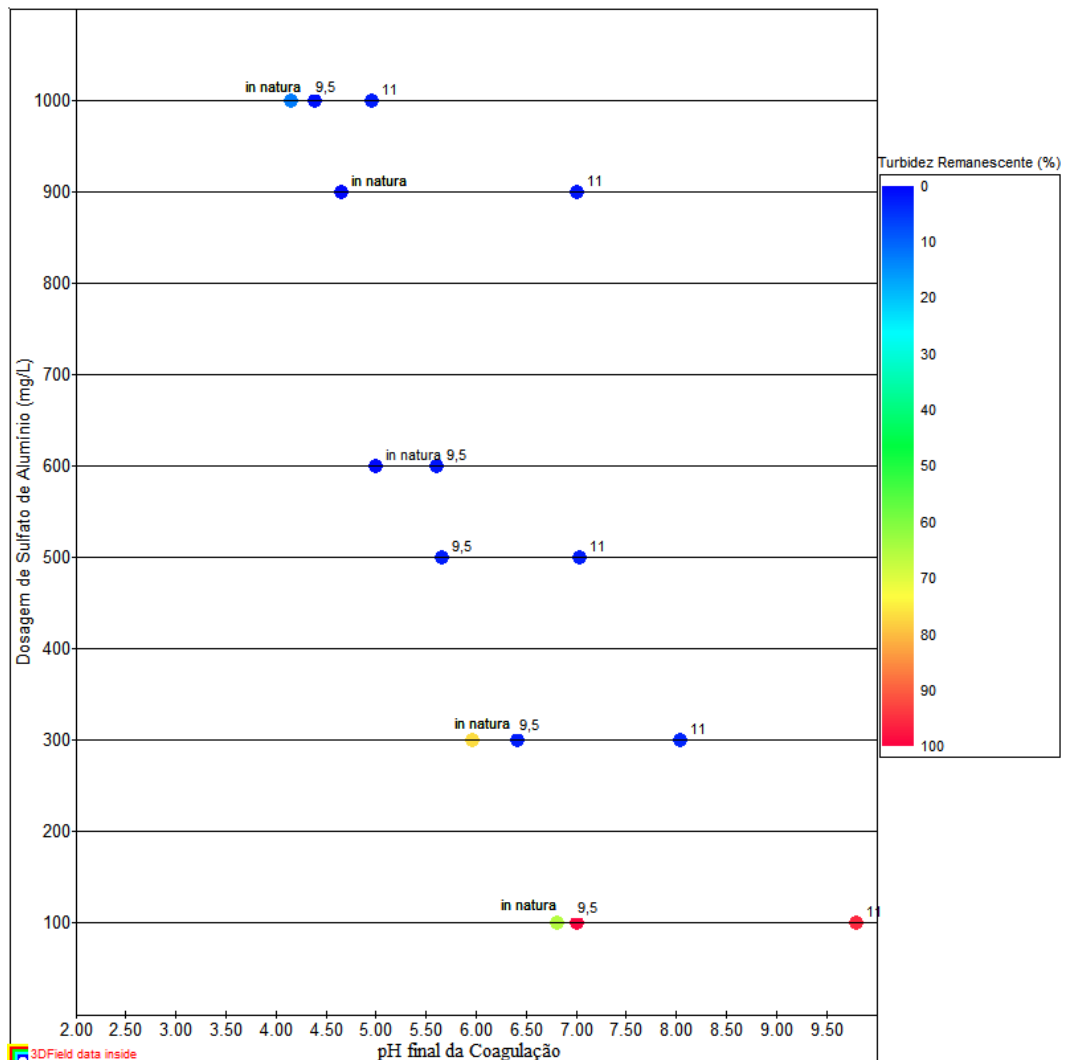


Figura 5.2 – Diagrama de Coagulação para efluente de posto de combustível – Turbidez remanescente em função do pH final e da dosagem de $Al_2(SO_4)_3$.

Observa-se uma região de remoção ótima da turbidez para dosagens a partir de 500 mg/L em diversos valores de pH, onde a turbidez remanescente foi menor que 20% do valor da turbidez inicial do efluente. Foram encontrados valores ótimos também na concentração de 300 mg/L de Sulfato de Alumínio em pH 6,5 e 8,0, cuja turbidez remanescente foi de 3% e 4%, respectivamente. É interessante observar como pequenas variações no pH influenciam consideravelmente a redução da turbidez do efluente.

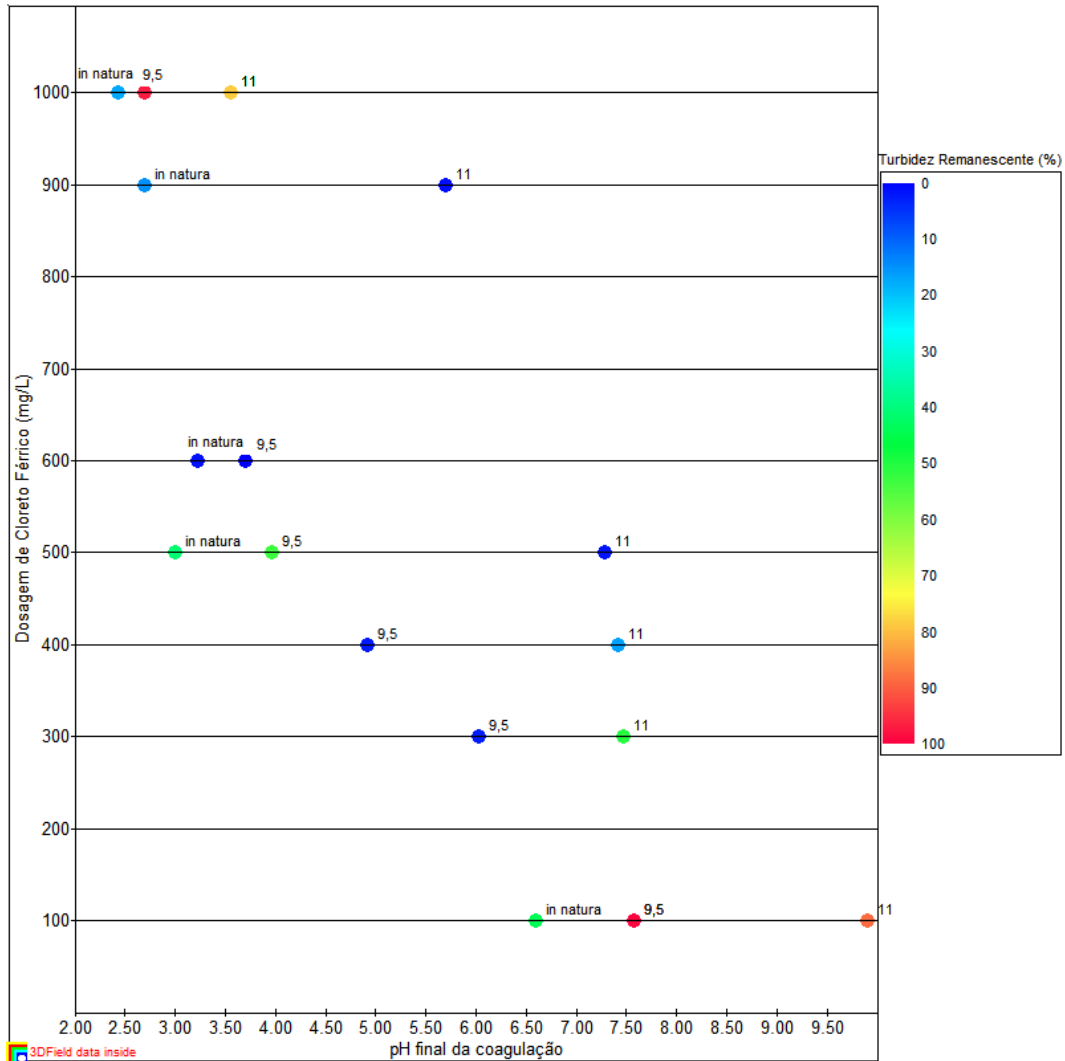


Figura 5.3 – Diagrama de Coagulação para efluente de posto de combustível – Turbidez remanescente em função do pH final e da dosagem de FeCl_3 .

Para o Cloreto Férrico, houve uma remoção ótima de turbidez para a concentração 300 mg/L, em pH 6,00 e para 500 mg/L em pH próximo a 7,0. A partir do diagrama de coagulação foi feito o planejamento composto central para as variáveis concentração de coagulante e pH.

5.2.2 – Planejamento Composto Central

Como o diagrama de coagulação foi construído com o valor do pH medido após a coagulação, e sabe-se que a adição dos coagulantes reduz o valor do pH, a região central adotada foi: concentração de coagulante igual a 600 mg/L e pH 9,0.

A Tabela 5.2 apresenta as variáveis e os níveis experimentais empregados no planejamento composto central para duas variáveis.

Tabela 5.2 – Níveis experimentais para o planejamento composto central.

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração de coagulante (mg/L)	176	300	600	900	1023
pH inicial	6,2	7,0	9,0	11,0	11,8

A seguir são apresentadas as superfícies de resposta e curvas de contorno para redução de turbidez e COT para o Sulfato de Alumínio e o Cloreto Férrico nas diferentes combinações de dosagem de coagulante e pH de coagulação fixadas no planejamento experimental. As planilhas de cálculo podem ser encontradas no Anexo 2. Foram consideradas regiões ótimas de remoção de COT aquelas cujo valor situou-se ente 0 e 50 mg/L, e de turbidez, entre 0 e 20 NTU.

A dosagem ótima de coagulante para redução de COT abrangeu uma área limitada em torno da região central (Figura 5.4), enquanto a redução de turbidez englobou uma ampla região, sendo que todas as dosagens de coagulante tiveram uma combinação ótima com algum valor de pH (Figura 5.5).

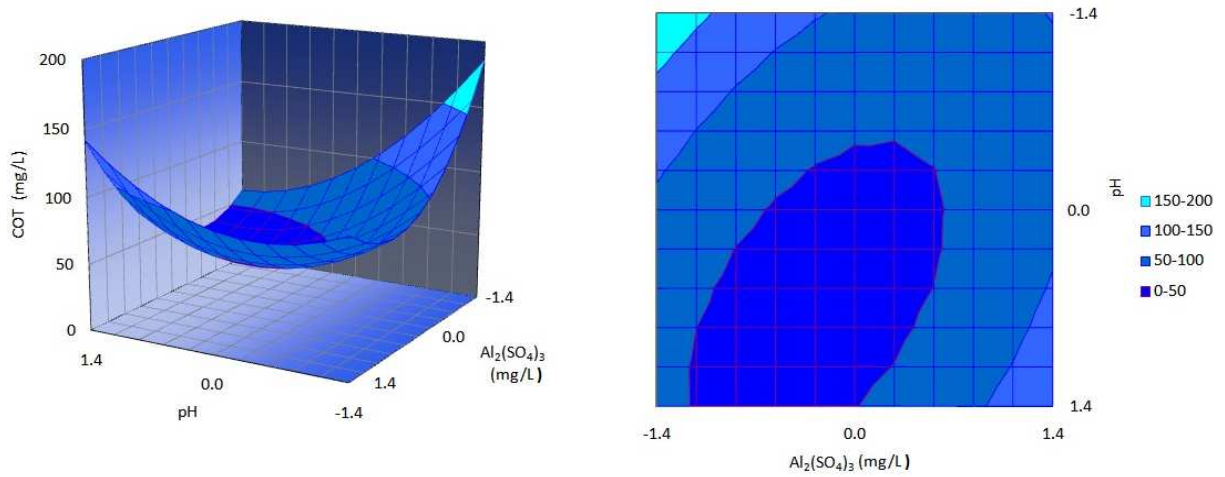


Figura 5.4 – Superfície de Resposta e curva de contorno para o Carbono Orgânico Total remanescente após coagulação/floculação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. COT inicial = 150 mg/L.

De uma maneira geral, observa-se que dosagens relativamente baixas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (menores que 600 mg/L) podem ser utilizadas com um pequeno aumento no pH natural do efluente para a obtenção de ótimas reduções no COT e na turbidez. Os resultados diferem dos obtidos por Teixeira (2003), que alcançou uma remoção ótima da turbidez com 50 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (45,7% m/m) em pH 7,0 e 150 mg/L em pH 4,0, provavelmente devido às características do efluente tratado, como já foi explanado no item 5.1.

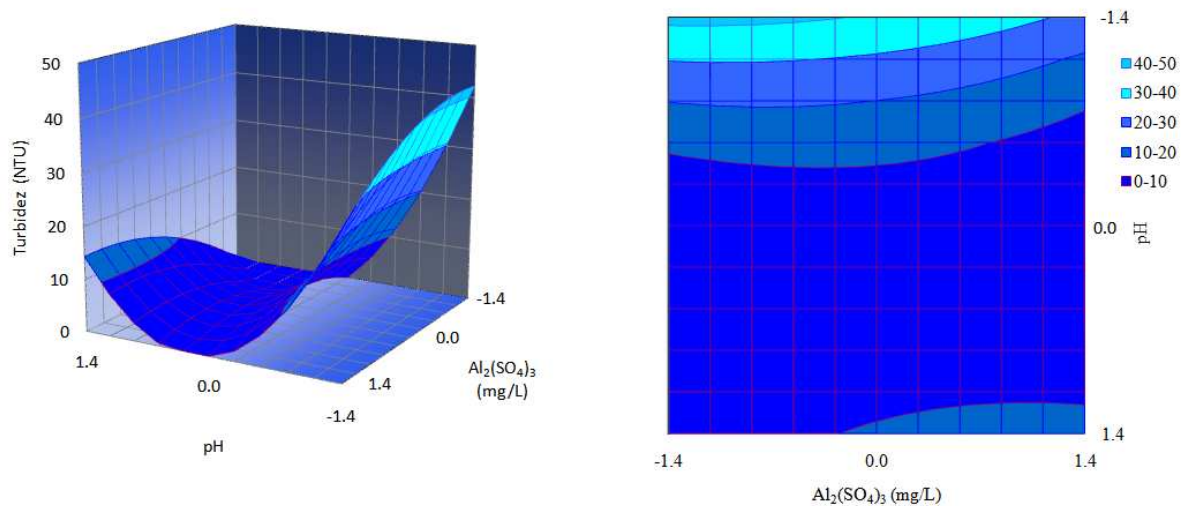


Figura 5.5 – Superfície de Resposta e curva de contorno para a Turbidez remanescente após coagulação/floculação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Turbidez inicial = 198 NTU.

Para o coagulante Cloreto Férrico o comportamento foi diferente do observado para o Sulfato de Alumínio. Para a redução do COT (Figura 5.6), houve um pH ótimo de coagulação para quase todas as dosagens testadas, com exceção da dosagem de 176 mg/L. A redução do COT foi máxima na região central para a maioria das dosagens de FeCl_3 , diminuindo apenas para as dosagens próximas aos níveis extremos, correspondentes às concentrações de 176 mg/L e 1023 mg/L, respectivamente. Para valores de pH próximos à 9,0 (região central), a redução na turbidez foi máxima para todas as dosagens testadas (Figura 5.7).

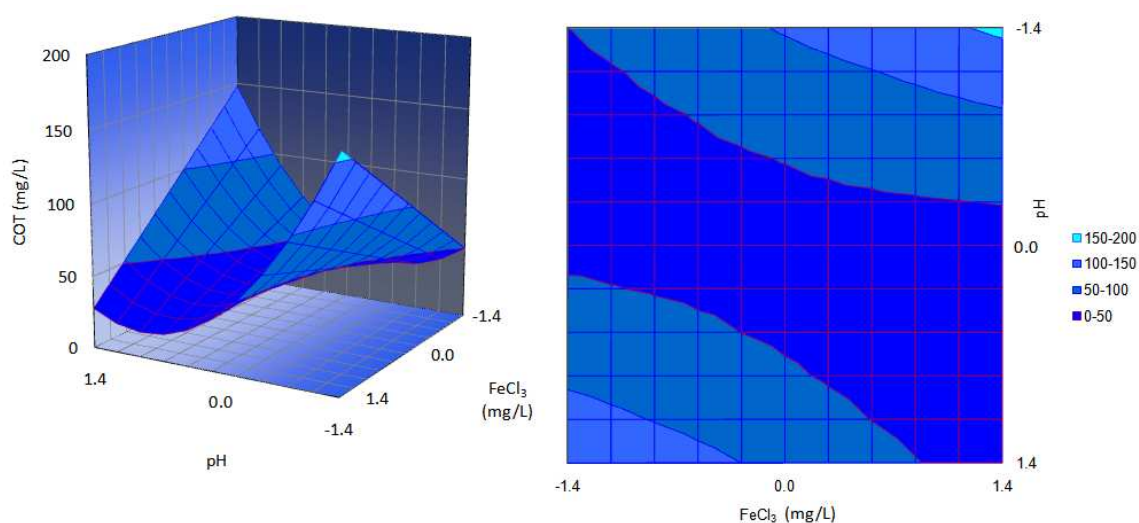


Figura 5.6 – Superfície de Resposta e curva de contorno para o Carbono Orgânico Total remanescente após coagulação/floculação com FeCl_3 . COT inicial = 150 mg/L.

Teixeira (2003) encontrou valores ótimos para o Cloreto Férrico (41% m/m) utilizando 50 mg/L e 70 mg/L em pH 7,0, novamente menores que no presente estudo. Comparando os resultados do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e do FeCl_3 , observa-se que ambos obtiveram boa redução de COT e turbidez para dosagens relativamente baixas de coagulante.

Nunes (2004) afirma que o pH ótimo de coagulação do Sulfato de Alumínio situa-se entre 5 e 8 e do Cloreto Férrico entre 5 e 11. Destaca-se o fato de que os dois coagulantes consomem alcalinidade do meio, reduzindo o pH do efluente. Tal fato ocorre porque, nos instantes iniciais após a adição do coagulante, manifesta-se uma supersaturação de H_2CO_3 com a consequente queda do pH (MENDES, 1989 *apud* TEIXEIRA, 2003). Neste sentido, vale observar que os valores do pH adotados no planejamento composto central não correspondem aos valores reais nos quais a coagulação ocorreu, mas ao pH inicial ajustado antes da adição do coagulante.

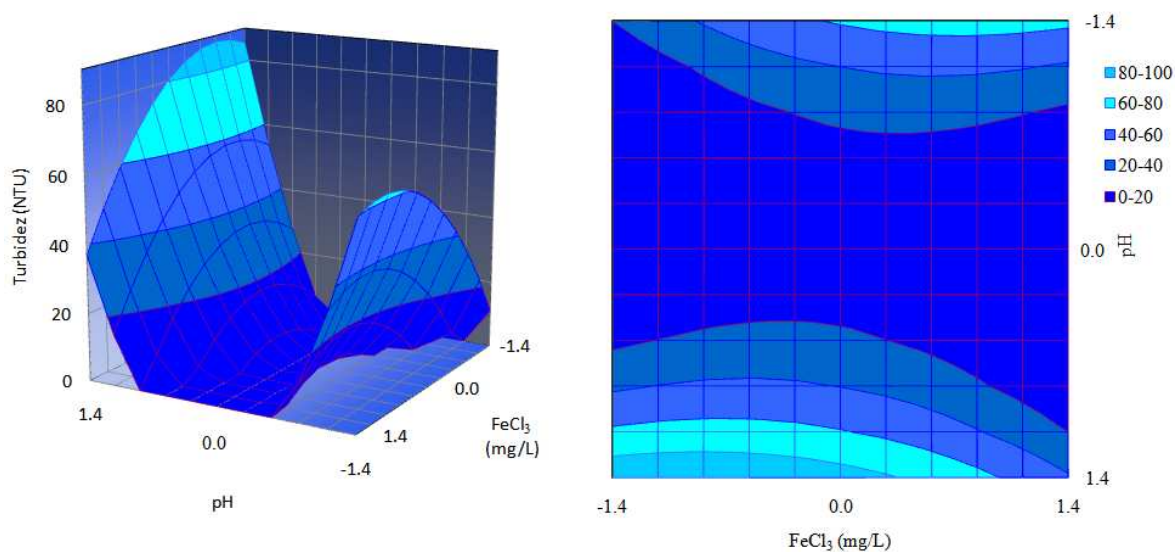


Figura 5.7 – Superfície de Resposta e curva de contorno para a Turbidez remanescente após coagulação/floculação com FeCl_3 . Turbidez inicial = 173 NTU.

O acompanhamento do pH após a coagulação permitiu observar que ambos os coagulantes apresentaram melhor desempenho dentro das suas respectivas faixa de pH ótimo. A Tabela 5.3 apresenta os ensaios realizados no planejamento composto central com os valores do pH inicial e final.

Tabela 5.3 – pH final da coagulação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 .

Ensaio	Concentração mg/L	pH _{in}	pH _f	
			$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	FeCl_3
1	300	7,0	6,26	4,23
2	900	7,0	4,65	2,72
3	300	11,0	10,20	10,28
4	900	11,0	7,15	5,71
5	176	9,0	6,91	6,65
6	1023	9,0	4,65	2,71
7	600	6,2	5,07	3,23
8	600	11,8	11,80	11,80
9	600	9,0	4,48	3,74
10	600	9,0	4,90	3,75

Observa-se que para dosagens maiores de coagulante a redução do pH foi maior, como poderia ser previsto. Em alguns casos a redução do pH foi bem acentuada, principalmente quando utilizado o FeCl_3 , fato que exigiria a adição de alcalinizantes ao efluente para elevar novamente o pH, visto que o lançamento em corpos receptores possui um limite estabelecido para esse parâmetro entre 5,0 e 9,0 (CONAMA, 2005).

5.2.3 – Coagulação com TANFLOC® SG

Foi avaliado o desempenho do coagulante orgânico TANFLOC® SG, que segundo os fabricantes não altera o pH da água por não consumir alcalinidade do meio. Na Figura 5.8 pode-se observar a eficiência do coagulante orgânico na redução das turbidez e do COT para as diferentes dosagens avaliadas.

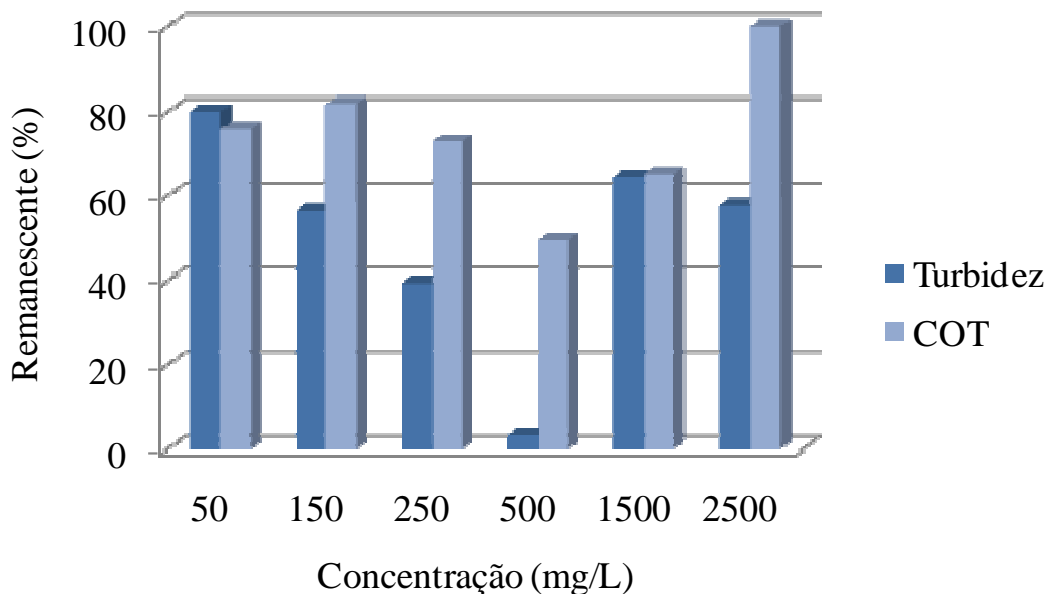


Figura 5.8 – COT e Turbidez remanescentes para o coagulante TANFLOC® SG.

Como pode ser visto, os melhores resultados foram obtidos para uma dosagem de 500 mg/L de coagulante, tanto para a redução de COT quanto da turbidez, que foram de 49% e 97%, respectivamente, com o pH natural da amostra. Ocorreu uma redução mínima no valor do pH, conforme é apresentado na Tabela 5.4. A redução na eficiência observada com o aumento da concentração de coagulante para valores acima de 500 mg/L pode ser associada ao aumento de matéria orgânica no meio pela adição do coagulante.

Tabela 5.4 – pH final da coagulação com TANFLOC[®] SG.

Concentração (mg/L)	50	150	250	500	1500	2500
pH final*	6,72	6,64	6,63	6,41	5,20	4,36

*pH inicial = 6,79.

Portanto, pode-se considerar o coagulante orgânico TANFLOC[®] SG uma boa alternativa aos coagulantes químicos $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$ para tratar o efluente de posto de combustível, visto que o coagulante não reduz drasticamente o pH do efluente. A Tabela 5.5 apresenta as dosagens de coagulante e os valores de pH ótimos encontrados na coagulação com os três coagulantes avaliados.

Tabela 5.5 – Dosagens ótimas de $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ e TANFLOC[®] SG.

Coagulante	Concentração (mg/L)	pH _{in}	pH _f	Redução da Turbidez (%)	Redução do COT (%)
$FeCl_3$	600	9,0	3,74	96	74
$Al_2(SO_4)_3$	600	9,0	4,69	98	74
TANFLOC [®] SG	500	6,79	6,41	97	49

A dosagem necessária para uma boa eficiência na redução de turbidez e COT é relativamente baixa e não há necessidade de ajustar o pH inicial do efluente para se obter bons resultados. Apesar da redução no valor do COT com o TANFLOC[®] SG ser menor do que com os outros coagulantes (diferença de 15%), a redução na turbidez foi semelhante. Adicionalmente, as vantagens associadas ao uso de coagulantes orgânicos podem superar essa diferença, dependendo do tipo de efluente tratado e dos limites a serem alcançados.

5.2.4 – Eficiência do Processo de Coagulação/Floculação

O efluente coagulado com TANFLOC[®] SG foi submetido às mesmas análises realizadas com o efluente bruto, os resultados são apresentados na Tabela 5.6, onde é possível se fazer uma comparação entre os parâmetros do efluente antes e após a coagulação/floculação com 500 mg/L de coagulante.

Tabela 5.6 – Caracterização do Efluente após Coagulação/Floculação.

Parâmetro	Unidade	Clarificado	Média	% Redução*
pH	-	6,45-7,11	6,77	-
Turbidez	NTU	12,6-71,4	33,6	90
DQO	mg/L	308-455	361,8	73
COT	mg/L	79-101	90,0	52
ST	mg/L	573-686	632,3	51
STF	mg/L	184-352	295,8	38
STV	mg/L	238-496	348,5	57
SST	mg/L	73-106	89,7	68
SSF	mg/L	53-66	59,5	47
SSV	mg/L	20-88	54,0	69
SDT	mg/L	500-580	540,0	46
SDF	mg/L	240-288	264,0	28
SDV	mg/L	260-292	276,0	57
Óleos e Graxas	mg/L	31-60	45,5	18

*calculado com relação aos valores médios observados para o efluente *in natura* e clarificado.

Observa-se uma redução de 90% no valor da turbidez, 73% na DQO e 52% no COT. Esses valores evidenciam a capacidade do coagulante TANFLOC® SG de remover matéria orgânica e coloidal do efluente.

A redução de sólidos totais foi de 51%, de sólidos em suspensão totais (SST), 68% e de sólidos dissolvidos totais (SDT), 46%. A Figura 5.9 apresenta a distribuição dos sólidos no efluente após a coagulação. Observa-se que não houve variação na proporção de sólidos em suspensão quando comparado ao efluente *in natura* (Figura 5.1), apenas uma mudança na proporção de sólidos dissolvidos, que reduziu de 49 para 40% para os SDV, mostrando a capacidade do TANFLOC® SG de remover esse tipo de sólidos. Weiner e Matthews (2003) afirmam que os sólidos dissolvidos estão associados ao material coloidal presente no efluente, e que os SDV são usualmente formados por compostos orgânicos.

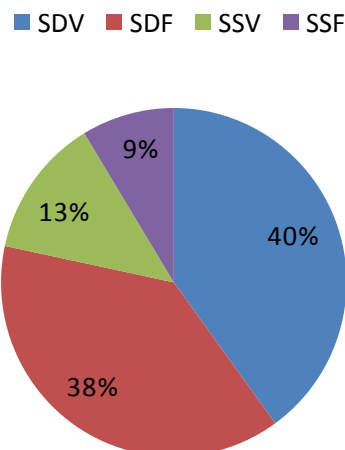


Figura 5.9 – Distribuição de Sólidos para o Efluente Clarificado com TANFLOC[®] SG.

A menor redução percentual ocorreu para os óleos e graxas, cujo valor médio diminuiu em 18%. Esse valor é pequeno quando comparado com a eficiência de remoção dos outros parâmetros. Tal fato pode ser associado ao seu valor inicial, que se mostrou relativamente baixo.

5.2.5 – Sedimentação e Disposição do Lodo

O lodo gerado no tratamento físico-químico de efluentes deve-se à quantidade de matéria orgânica e aos sólidos que são removidos, além dos compostos formados pelo próprio coagulante (AGUILAR *et al.*, 2002), do qual dependem a quantidade e as características do lodo. Weiner e Matheus (2003) observaram a necessidade de determinar as características principais do lodo a cada nova geração, pois devido à sua variabilidade associada às mudanças constantes nas características do efluente, não é possível generalizar o seu comportamento, por exemplo, obtendo valores médios para os parâmetros principais. Vale, portanto, ressaltar que as características obtidas para o lodo gerado na coagulação do efluente de posto de combustível correspondem ao lodo gerado por um ensaio em particular.

A Figura 5.10 apresenta a sedimentação do lodo gerado pelo coagulante TANFLOC[®] SG em termos da altura da interface lodo-sobrenadante em função do tempo de sedimentação.

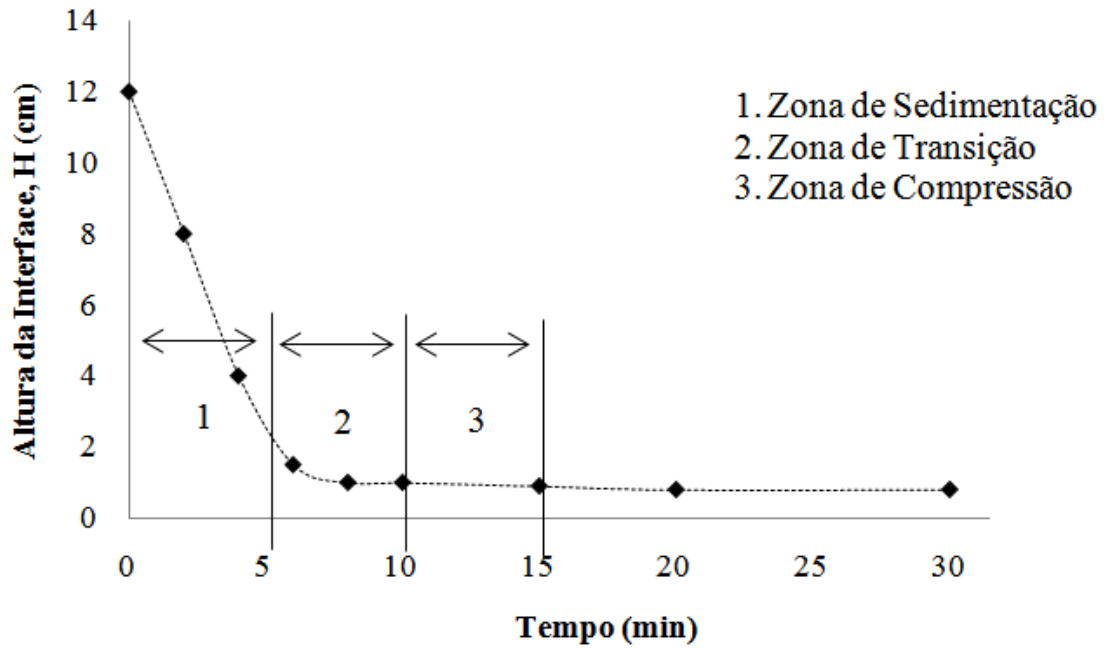


Figura 5.10 – Curva de Sedimentação do Lodo.

Durante os primeiros 5 min observa-se uma rápida diminuição na altura da interface a uma velocidade aproximadamente constante, caracterizando a zona de sedimentação do lodo. Após esse período, entre 5 e 10 min ocorre o regime da zona de transição, e a inclinação da curva muda continuamente com o tempo até atingir a zona de compressão, onde a sedimentação ocorre de forma muito mais lenta, atingindo o estado estacionário próximo ao tempo de 20 min.

O índice volumétrico do lodo (IVL) gerado pelo coagulante TANFLOC[®] SG foi de 98 mg/L. Lodos cujo IVL seja menor que 100 mg/L são considerados de boa sedimentabilidade (WEINER e MATTHEWS, 2003).

Um fator importante no tratamento de efluentes que se baseia na separação física dos contaminantes é a disposição do lodo gerado. Sistemas de adensamento, secagem, filtração e centrifugação podem ser utilizados para eliminar a água reduzindo assim o volume de lodo a ser disposto. Estudos tem sido realizados para avaliar a possibilidade de utilizar o lodo seco como combustível ou incorporá-lo na produção de tijolos para uso na construção civil (KUSHWAHA *et al*, 2010; SENGUPTA *et al*, 2002).

Para avaliar a decomposição térmica do lodo, o mesmo foi seco a 100 °C e submetido à análise termogravimetria e análise diferencial térmica (TG/ATD). As curvas TG/ATD obtidas para uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min são apresentadas na Figura 5.11.

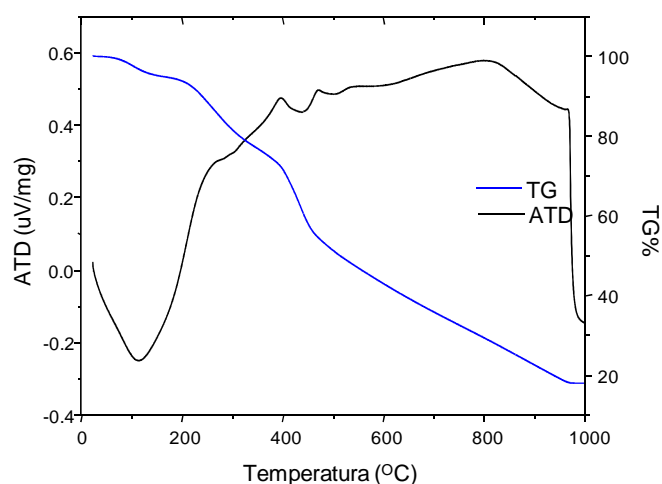


Figura 5.11 – Análise Termogravimétrica e Termodiferencial do lodo gerado após tratamento com TANFLOC® SG.

Observa-se uma perda de matéria volátil entre 40 e 200 °C, havendo uma rápida perda de massa entre 200 e 450 °C, correspondendo a 35,5%. A partir de 450 °C a perda de massa passa a ocorrer a uma velocidade constante até 980 °C, a partir da qual torna-se desprezível. A perda total de massa foi de 82,2%, valor muito próximo ao encontrado por Cruz *et al.* (2005) para o lodo gerado no tratamento por coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial.

O termograma demonstra que o lodo pode ser submetido à decomposição térmica, pois foi identificada uma grande região de degradação exotérmica, entretanto, é necessário o estudo da composição das espécies que estão sendo volatilizadas.

5.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.3.1 – Análise Textural

A seguir são apresentadas as isotermas de adsorção dos seis catalisadores sintetizados antes e após a calcinação. Na Figura 5.12 podemos ver a isoterma do dióxido de titânio antes e após a calcinação. Para o catalisador TiO₂ sem calcinar observa-se isoterma do tipo II, típica de sólidos macroporosos ou não porosos, onde a quantidade adsorvida tende a infinito quando P/Po tende a 1 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Com

a calcinação, observa-se a diminuição do volume e diminuição do diâmetro dos poros (Tabela 5.7), sem alterar o tipo da isoterma.

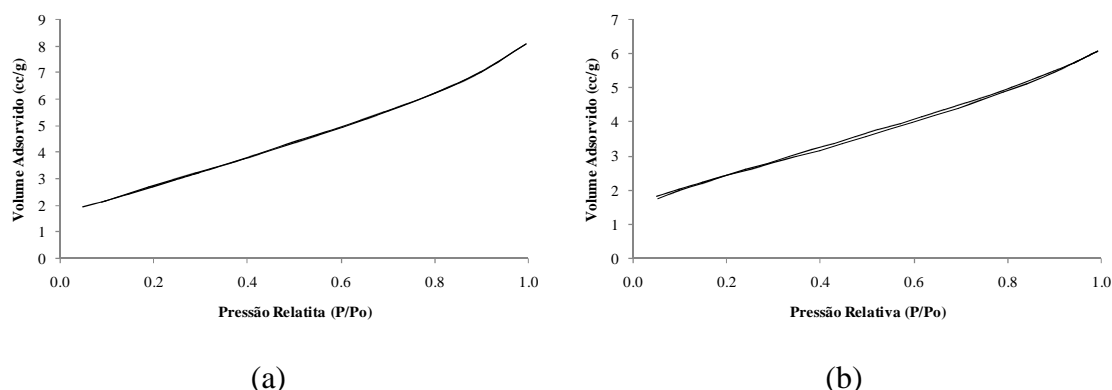


Figura 5.12 – Isotherma do catalisador TiO_2 (a) sem calcinar (b) calcinado.

O catalisador ZnO sem calcinar, como pode ser visto na Figura 5.13 (a), apresentou isotermas do tipo IV com pequena histerese, indicando discreta presença de mesoporos. Com a calcinação do catalisador a histerese praticamente desapareceu (Figura 5.13 b), havendo redução do diâmetro e da quantidade de mesoporos durante a calcinação. Na Tabela 5.7 observa-se a formação de microporos com a calcinação do ZnO .

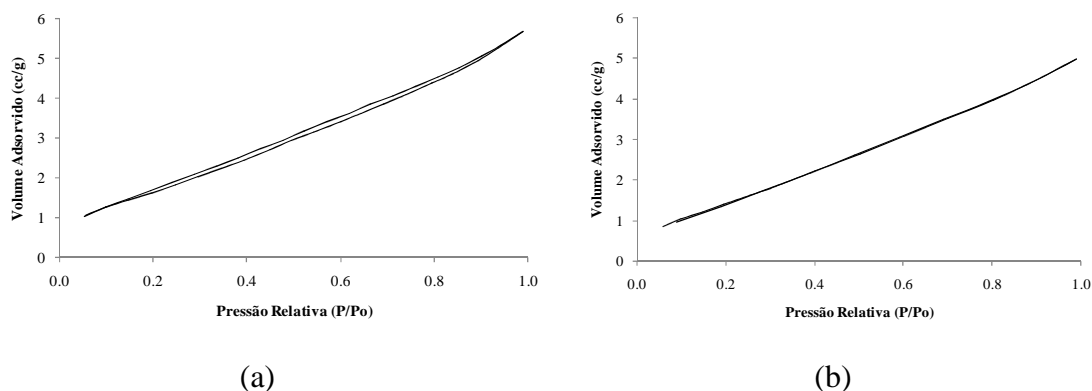


Figura 5.13 – Isotherma do catalisador ZnO (a) sem calcinar (b) calcinado.

Na Figura 5.14 observa-se a isoterma obtida para o Nb_2O_5 antes e após a calcinação. O catalisador sem calcinar apresentou isoterma do tipo IV com histerese, ou seja, o sólido é formado basicamente por mesoporos. Com a calcinação, houve formação de isoterma IV com histerese tipo H_3 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989), associada à presença de poros em fenda.

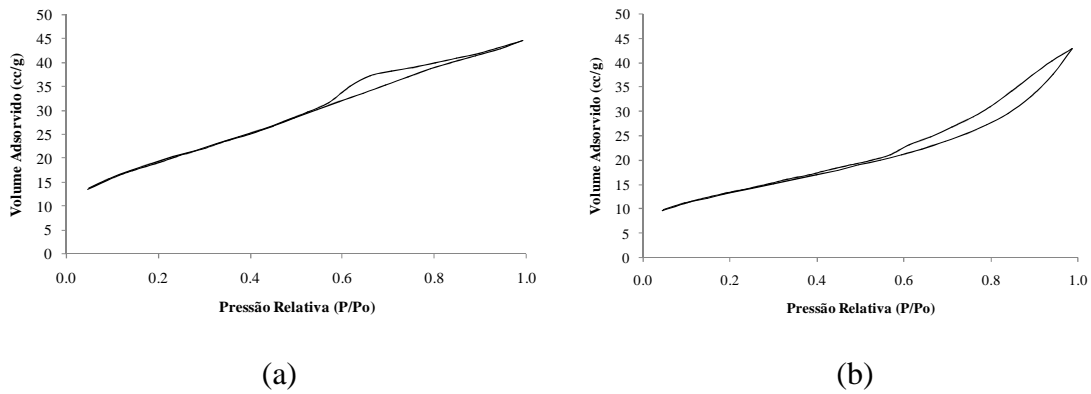


Figura 5.14 – Isotherma do catalisador Nb_2O_5 (a) sem calcinar (b) calcinado.

O catalisador $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ apresentou isoterma tipo II antes e após a calcinação, indicando a presença de macroporos, como pode ser visto na Figura 5.15, resultado coerente com as isothermas obtidas para os dois catalisadores isolados.

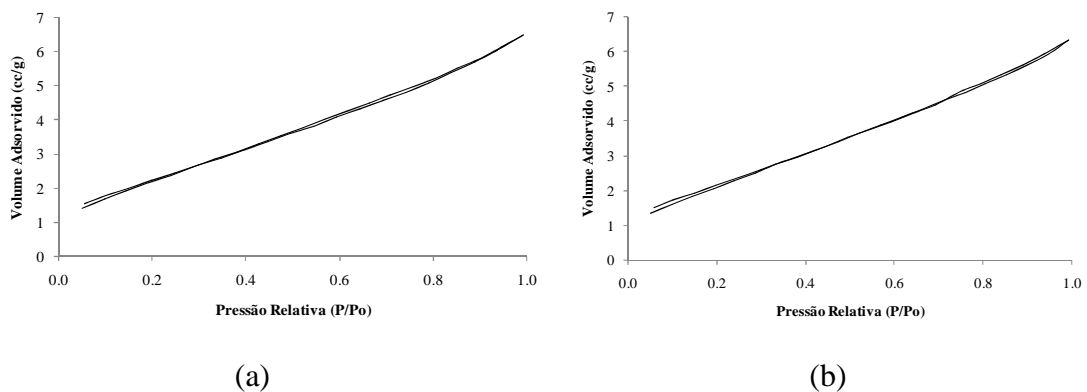


Figura 5.15 – Isotherma do catalisador $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (a) sem calcinar (b) calcinado.

Com a mistura do Nb_2O_5 ao ZnO (Figura 5.16) e ao TiO_2 (Figura 5.17), foram mantidas as características do Nb_2O_5 : isoterma tipo IV antes da calcinação e tipo II após calcinação, ambas com histerese. Entretanto observa-se a diminuição da quantidade de N_2 adsorvida, consequência da menor área superficial do ZnO e TiO_2 . Portanto, a mistura dos óxidos conferiu um comportamento intermediário aos catalisadores.

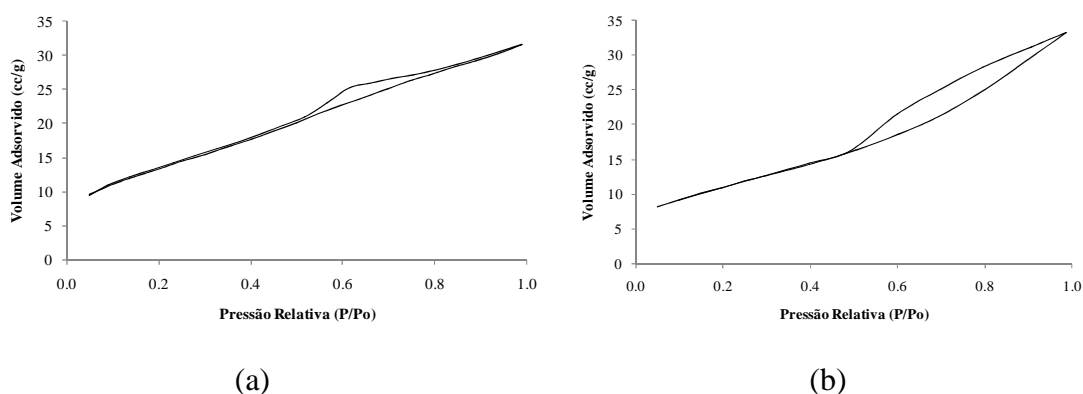


Figura 5.16 – Isotherma do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ (a) sem calcinar (b) calcinado.

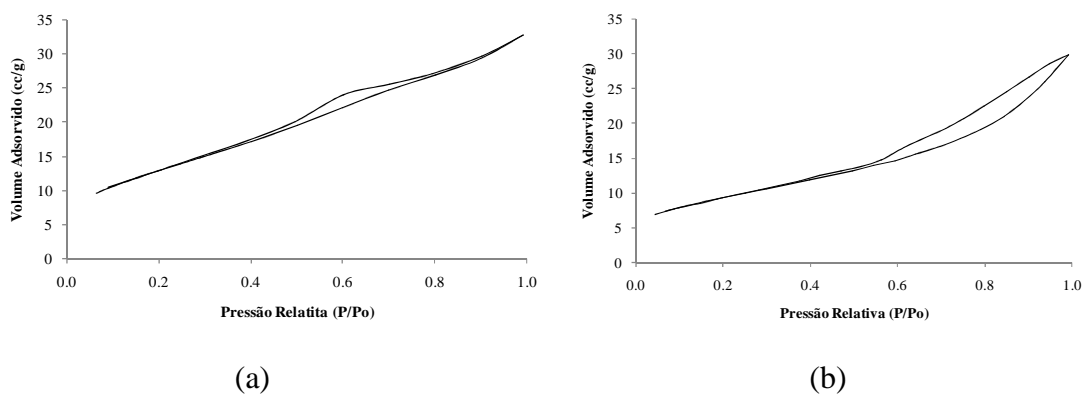


Figura 5.17 – Isotherma do catalisador $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (a) sem calcinar (b) calcinado.

Analisando-se a Tabela 5.7, pode-se observar que a calcinação ocasionou uma redução na área de todos os catalisadores, sendo mais acentuada para aqueles contendo Nb_2O_5 , provavelmente devido ao fato do mesmo ser um sólido amorfo sem tratamento térmico (MARQUES, 2005). Para os catalisadores mistos, observa-se que a área dos catalisadores se aproximou da média ponderada entre as áreas dos óxidos puros.

Tabela 5.7 – Caracterização Textural dos Catalisadores.

Catalisador	Área Superficial BET (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Área Microporos (m ² /g)	Diâm. de Poro (Å)	Vol. de Poros (cm ³ /g) x10 ³	Vol. de Micro poros (cm ³ /g) x10 ³
TiO ₂	10,6	10,6	0,0	24,0	9,2	0,0
TiO ₂ calc.	8,8	8,7	0,1	21,4	6,4	0,0
ZnO	6,8	6,8	0,0	26,0	7,0	0,0
ZnO calc.	6,5	4,4	2,2	24,0	6,1	0,3
Nb ₂ O ₅	69,6	69,6	0,0	19,8	48	0,0
Nb ₂ O ₅ calc.	47,8	38,0	9,8	28,0	53	4,8
TiO ₂ -ZnO	8,7	8,7	0,0	23,0	7,5	0,0
TiO ₂ -ZnO calc.	8,5	8,5	0,0	23,0	7,4	0,0
Nb ₂ O ₅ -ZnO	49,0	49,0	0,0	20,0	34	0,0
Nb ₂ O ₅ -ZnO calc.	39,6	39,5	0,1	26,0	42	0,0
TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	47,5	47,5	0,0	21,3	35	0,0
TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ calc.	33,0	27,3	5,7	28,0	38	2,8

5.3.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Os catalisadores calcinados foram submetidos à análise de difração de raios-X. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados JCPDS, e podem ser visualizados nas figuras 5.18 a 5.23. Na amostra do catalisador TiO₂ (Figura 5.18) foi identificada apenas a fase anatase, e os picos estão de acordo com os encontrados por MARQUES (2005) para 2θ de 20 a 60°.

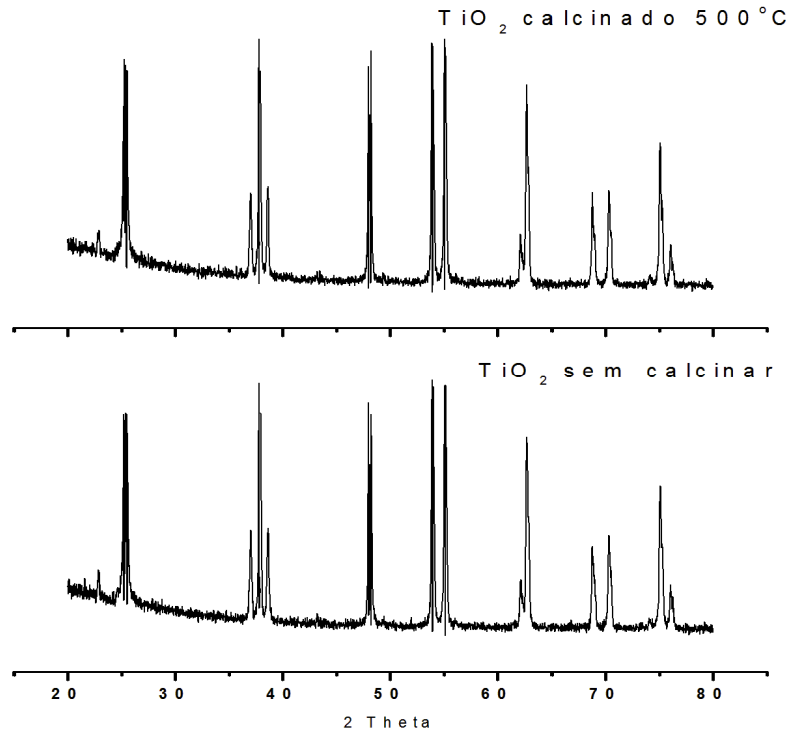


Figura 5.18 – Difratoograma TiO₂.

Na Figura 5.19 observamos o difratograma do ZnO, onde foi identificada a fase wurtzita com estrutura hexagonal, estando de acordo com o obtido por Anandan (2010).

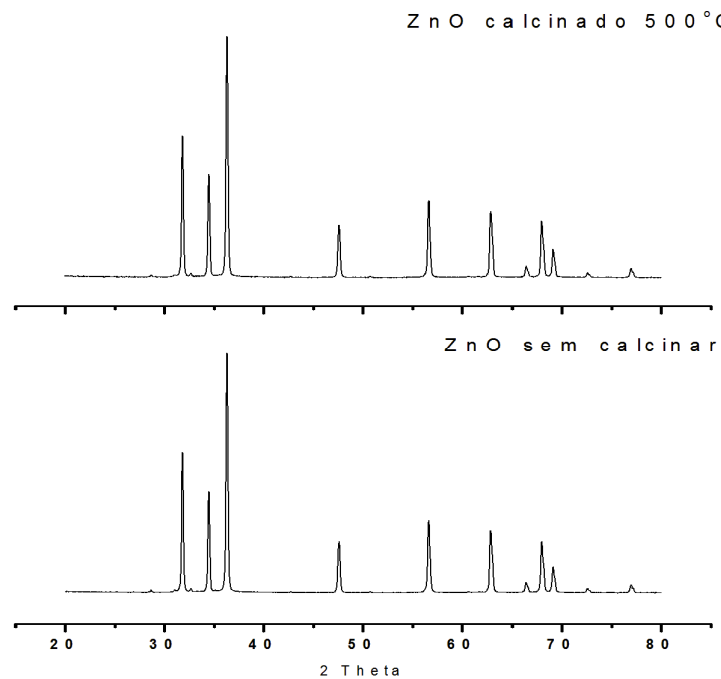


Figura 5.19 – Difratoograma ZnO.

Os picos obtidos para o Nb_2O_5 foram os mesmos obtidos por Marques (2005), indicando a estrutura hexagonal do catalisador (Figura 5.20). Observa-se que o Nb_2O_5 foi o catalisador que apresentou maior mudança no padrão de difração após a calcinação. A amostra não calcinada apresentou-se totalmente amorfa.

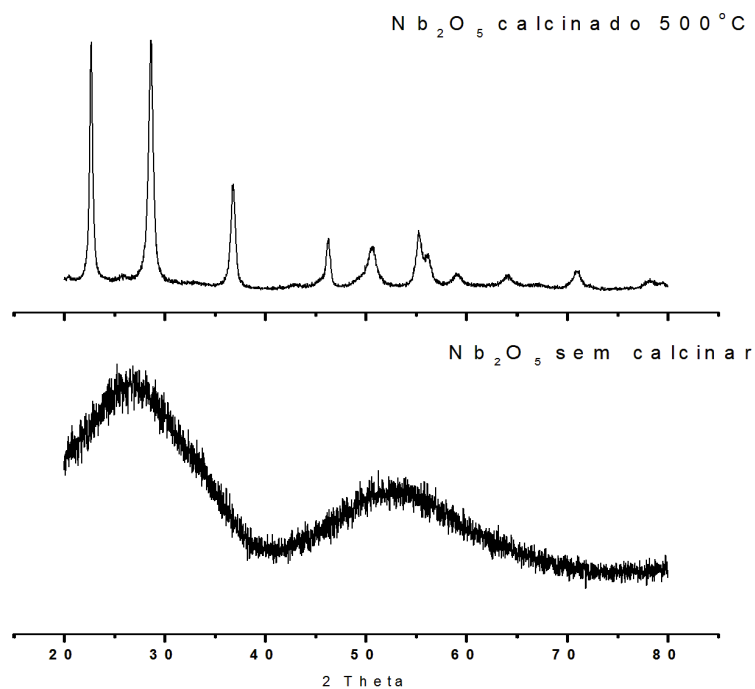


Figura 5.20 – Difratograma Nb_2O_5 .

Nas figuras 5.21 a 5.23, podemos observar os difratogramas dos óxidos mistos $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ e $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Os catalisadores mistos apresentaram picos característicos dos dois óxidos, não sendo evidenciada interação entre eles pela formação de novas fases.

A intensidade dos picos correspondentes ao Nb_2O_5 no catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ foi bem menor que a do ZnO , como pode ser visto na Figura 5.22, indicando que a relação mássica entre os óxidos pode não ser 50%. Tal fato pode ser atribuído a erros experimentais durante o preparo do catalisador ou mesmo à redução da cristalinidade gerada durante a calcinação das espécies em mistura mecânica.

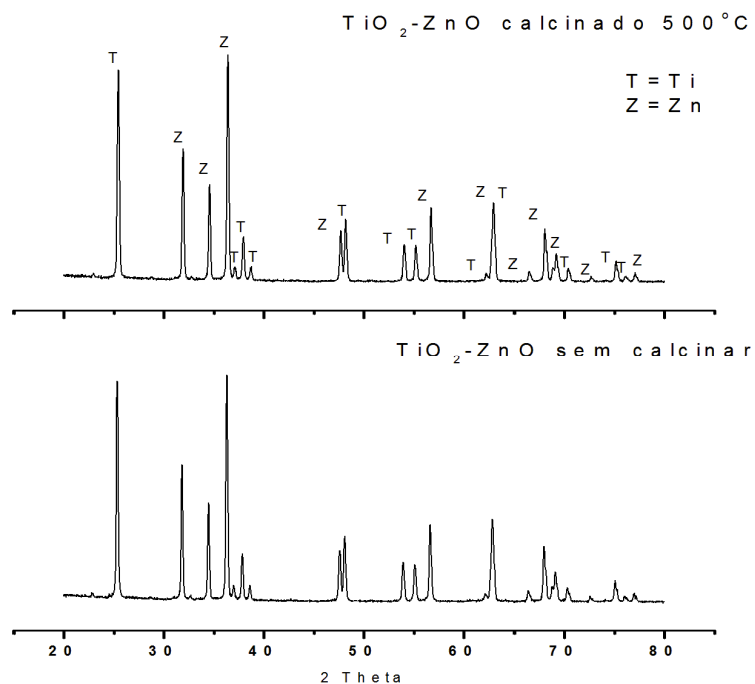


Figura 5.21 – Difratoograma $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

Os valores de 2θ , da distância interplanar (d), da intensidade relativa (I/I_0), dos índices de Miller (da família de planos hkl) e as atribuições dos principais picos obtidos com a difração de raios-X encontram-se no Anexo 3.

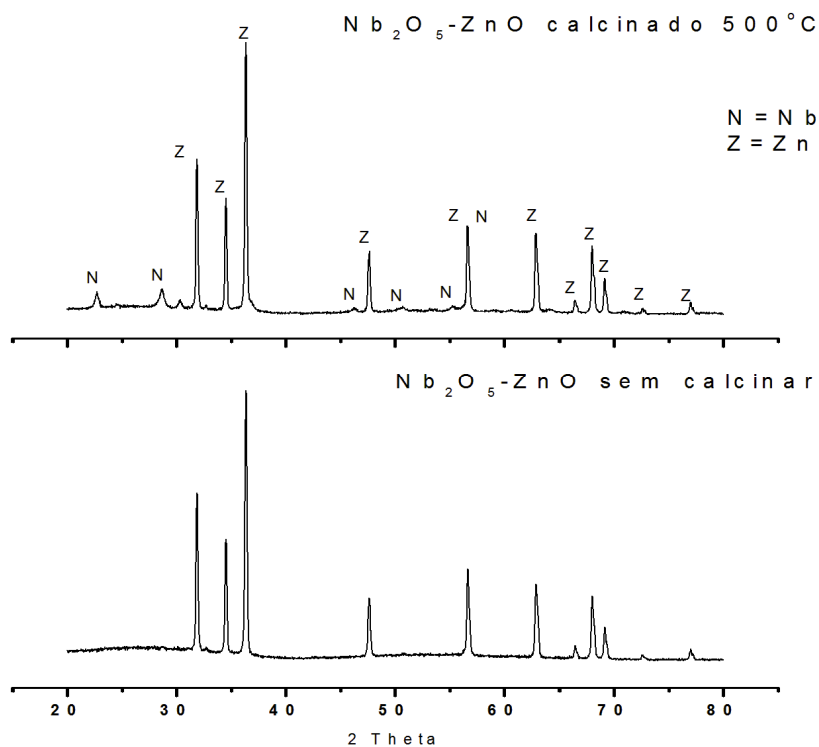


Figura 5.22 – Difratoograma $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

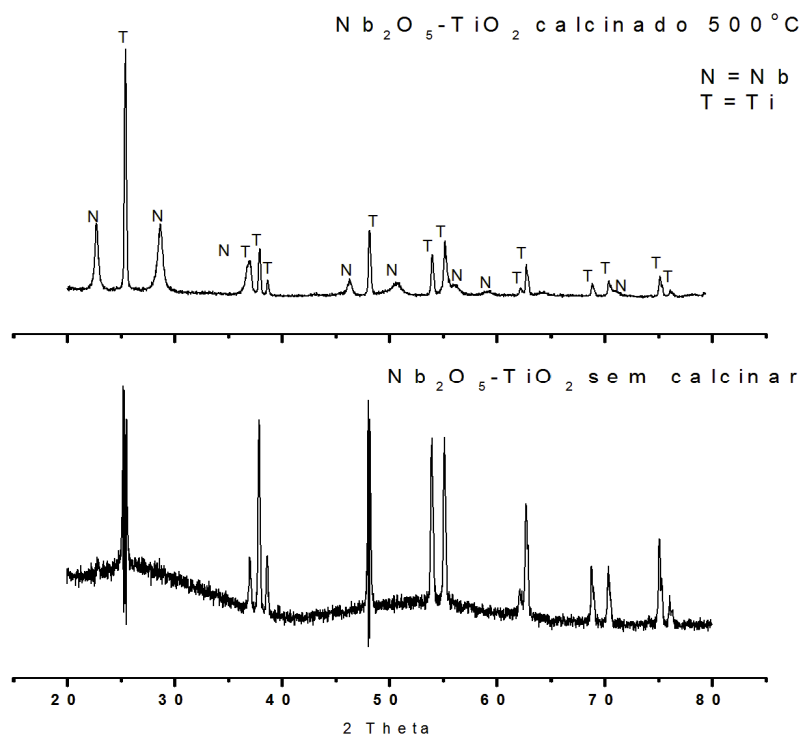


Figura 5.23 – Difratoograma $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

5.3.3 – Ponto de Carga Nula

O pH do meio reacional tem um efeito complexo sobre a atividade fotocatalítica, e geralmente esse efeito depende dos poluentes presentes e do ponto de carga nula do semicondutor (pH_{ZPC}), mais especificamente da interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente (GOGATE e PANDIT, 2004). Fatores como o tamanho dos agregados formados na superfície do catalisador, a posição das bandas de valência e condução e a carga das partículas são afetados pelo pH da solução aquosa (MALATO *et al.*, 2009).

Os valores do pH_{ZPC} encontrados para os catalisadores calcinados são apresentados na Tabela 5.8. Os valores foram testados quanto a diferenças nas médias pelo teste Tukey com 5% de significância ($n=3$).

Tabela 5.8 – Ponto de Carga Nula dos Catalisadores.

Catalisador	pH _{ZPC}
TiO ₂	6,79 ± 0,31
ZnO	7,30 ± 0,06
Nb ₂ O ₅	6,90 ± 0,25
TiO ₂ -ZnO	6,93 ± 0,07
Nb ₂ O ₅ -ZnO	7,02 ± 0,13
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	6,86 ± 0,19

Observa-se que os seis catalisadores apresentaram valores próximos de pH_{ZPC}, não tendo sido encontradas diferenças significativas entre eles. Da mesma forma, não foram encontradas diferenças significativas entre os valores do pH_{ZPC} dos seis catalisadores e o valor do pH do efluente antes e após a coagulação (teste Tukey com 5% de significância).

Segundo Gogate e Pandit (2004), a adsorção dos poluentes e a velocidade de degradação são máximas próximo ao pH_{ZPC} do catalisador. Entretanto, Malato *et al.* (2009) afirmam que, para valores de pH da solução próximos ao pH_{ZPC}, a carga nula superficial anula o potencial eletrostático da superfície, impedindo que haja a rejeição interativa necessária para separar as partículas em suspensão, induzindo à agregação das partículas do catalisador levando à formação de *clusters*. Este efeito pode facilitar a separação do catalisador da solução, mas é importante considerar a sua influência na capacidade da suspensão de absorver e transmitir a luz.

Uma vez que o efeito do pH_{ZPC} sobre a eficiência do processo fotocatalítico não pode ser generalizado, devido especialmente à composição variada dos poluentes presentes na solução, são necessários estudos para estabelecer as melhores condições operacionais de pH. No caso dos catalisadores estudados, como não houve variação significativa nos valores do pH_{ZPC}, as diferentes atividades catalíticas encontradas não são devidas ao pH_{ZPC} dos mesmos.

5.3.4 – Espectroscopia Fotoacústica

O entendimento das propriedades estruturais do fotocatalisador é de fundamental importância para descrever o comportamento do mesmo em uma reação. A absorção de radiação cuja energia seja igual ou superior à energia de *band gap* do catalisador é uma

necessidade intrínseca ao processo fotocatalítico, pois é essa absorção que promoverá o elétron da banda de condução para a banda de valência do semiconductor, permitindo a geração de pares elétron-lacuna que conduzirão à formação dos radicais oxidantes.

Neste sentido, conhecer o valor da energia de *band gap* de um fotocatalisador permite mensurar a energia que precisa ser fornecida, além de permitir que a investigação da atividade de catalisadores semelhantes seja realizada em busca de alternativas mais eficientes ou até modificações na própria estrutura do catalisador, para modificar o valor dessa energia (Por exemplo, para obter fotocatalisadores ativos sob irradiação visível, permitindo seu uso sob luz solar).

Os espectros de absorção UV-VIS obtidos para os catalisadores calcinados são apresentados na Figura 5.24.

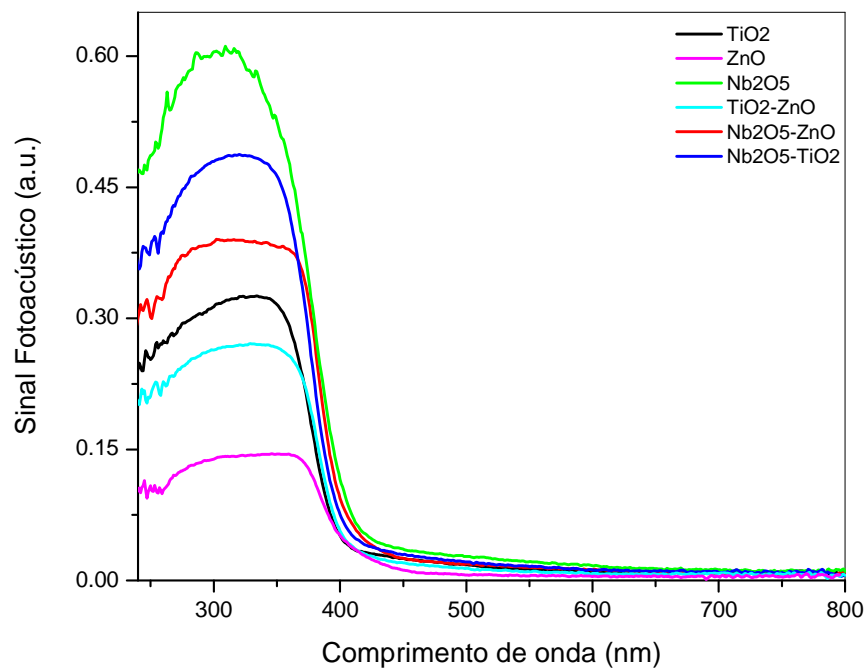


Figura 5.24 – Espectro de Absorção Fotoacústica UV-VIS dos catalisadores.

A partir dos espectros de absorção, foram construídos os gráficos para a obtenção da energia de *band gap* (Figura 5.25 a Figura 5.30).

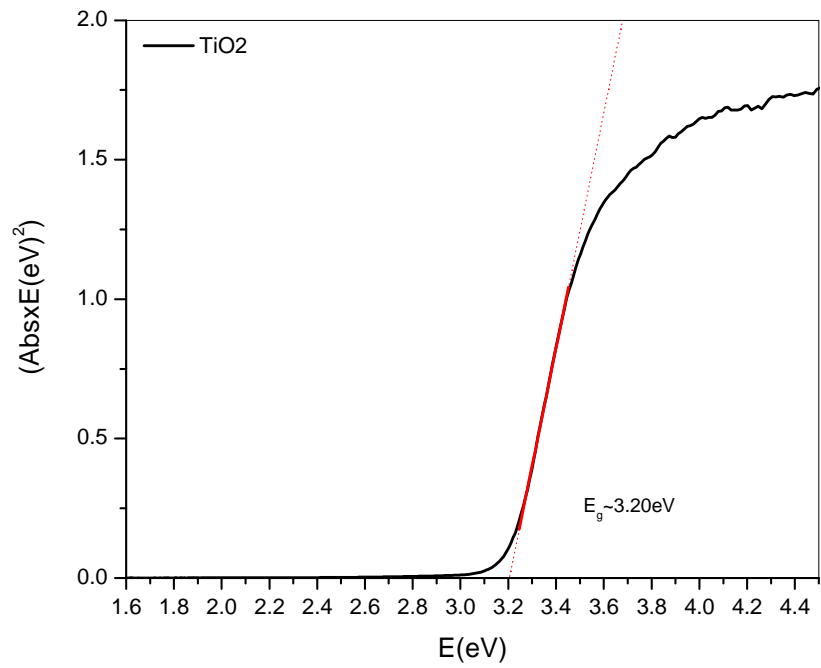


Figura 5.25 – Energia de *Band gap* do TiO_2 .

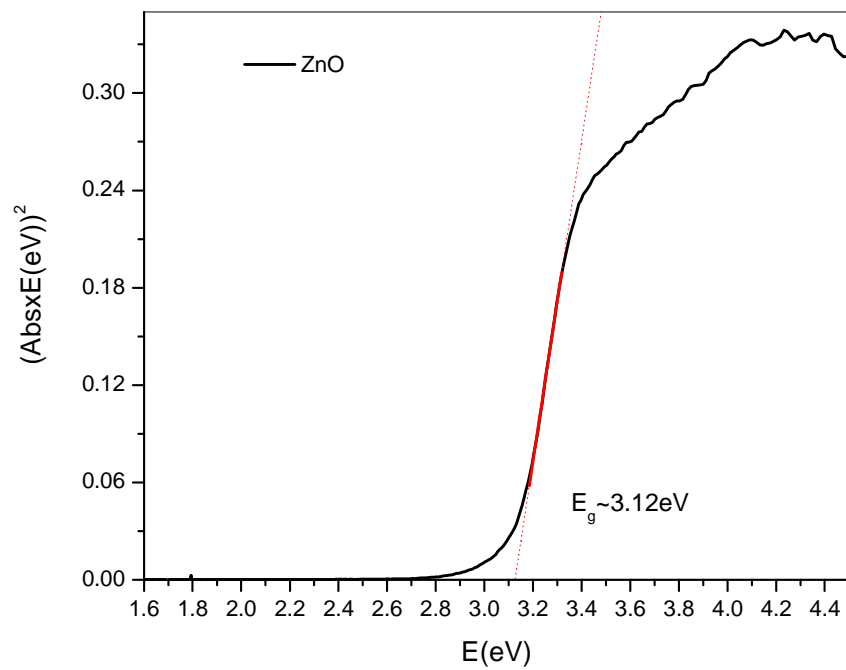


Figura 5.26 – Energia de *Band gap* do ZnO .

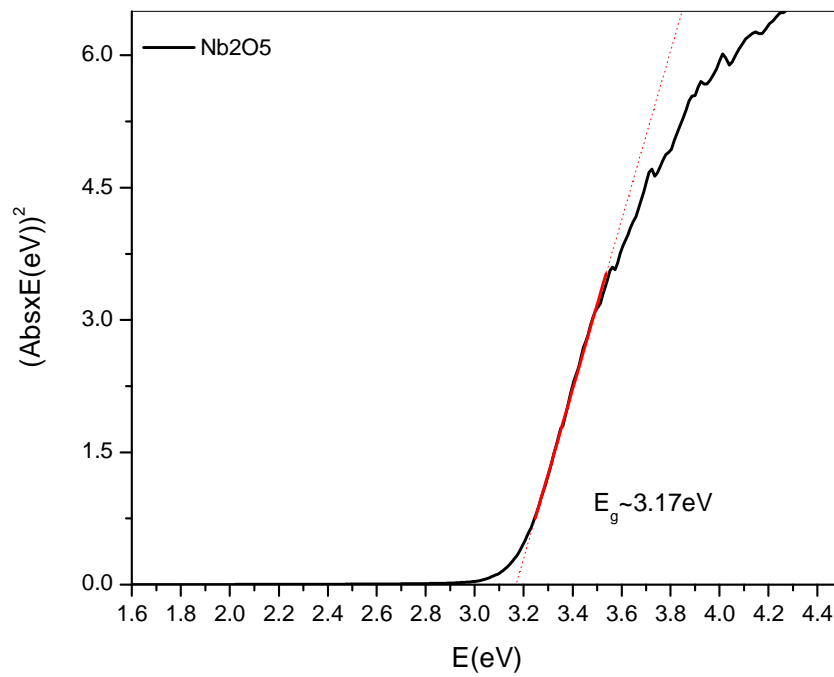


Figura 5.27 – Energia de *Band gap* do Nb_2O_5 .

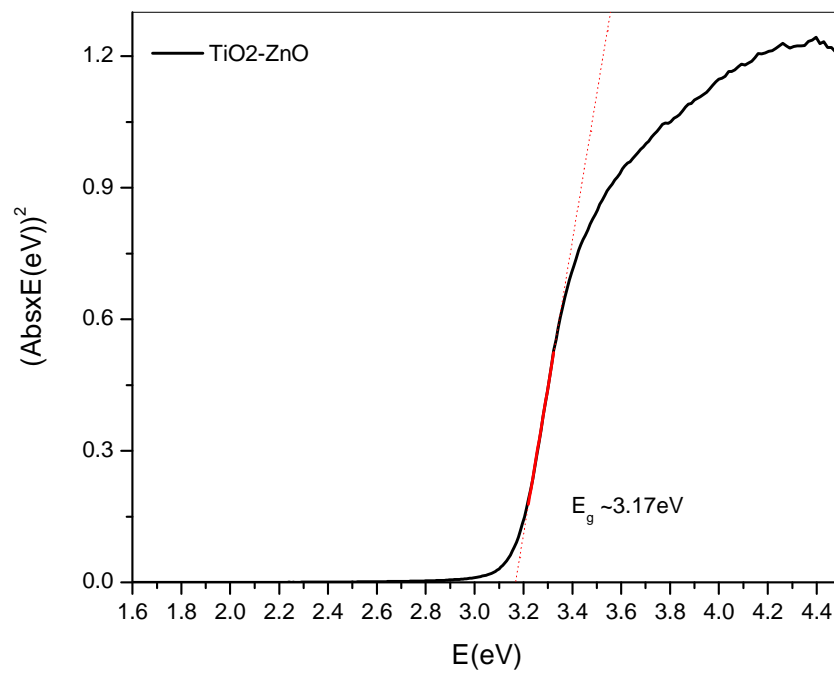


Figura 5.28 – Energia de *Band gap* do $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

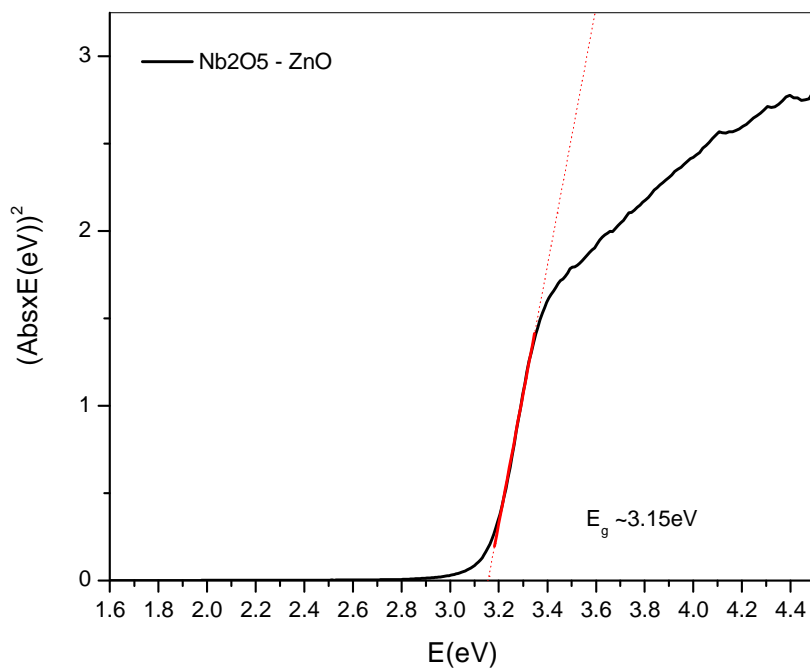


Figura 5.29 – Energia de *Band gap* do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

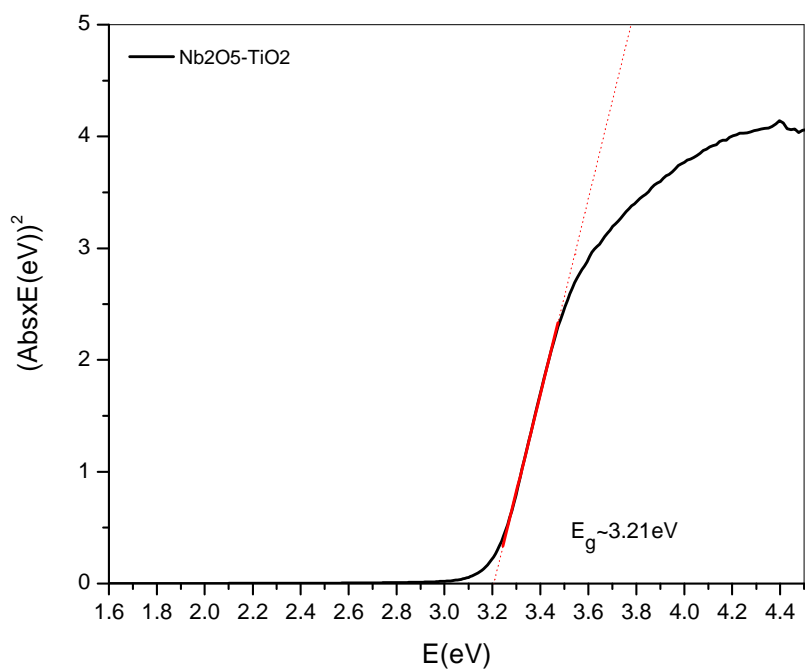


Figura 5.30 – Energia de *Band gap* do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

O comprimento de onda correspondente à energia da *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Eq 5.1.

$$\lambda = \frac{hc}{E_c} = \frac{1240}{E_c} \quad 5.1$$

Onde

λ é o comprimento de onda em nm;

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s);

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

E_c é a energia em eV.

Os valores são apresentados na Tabela 5.9. Não foram encontradas diferenças significativas entre os valores da energia de *band gap* e o comprimento de onda de máxima absorção dos seis catalisadores, confirmando a semelhança entre eles (teste Tukey, $P < 0,05$). Portanto, a energia requerida para promover o elétron pode ser considerada a mesma para todos os catalisadores.

Tabela 5.9 – *Band gaps* UV-VIS.

Catalisador	<i>Band gaps</i> (eV)	λ (nm)
TiO ₂	3,20	388
ZnO	3,12	397
Nb ₂ O ₅	3,17	391
TiO ₂ -ZnO	3,17	391
Nb ₂ O ₅ -ZnO	3,15	394
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	3,21	386

Os valores encontrados para os óxidos puros (TiO₂, ZnO e Nb₂O₅) foram muito próximos aos encontrados na literatura (PRADO *et al.*, 2008). Observa-se que os comprimentos de onda correspondentes as energias de *band gap* dos catalisadores localizam-se na região do ultravioleta.

Herrman (1999) observa a necessidade de verificar se os reagentes, no caso os contaminantes, não absorvem luz no comprimento de onda da radiação incidente, para que seja garantida a exclusividade da fotoativação do catalisador e seja mantido um regime puramente fotocatalítico (e não fotoquímico). Tal fato pode ser verificado pela irradiação do efluente sem a presença do catalisador.

O espectro da radiação emitida pelas lâmpadas utilizadas pode ser visto na Figura 5.31.

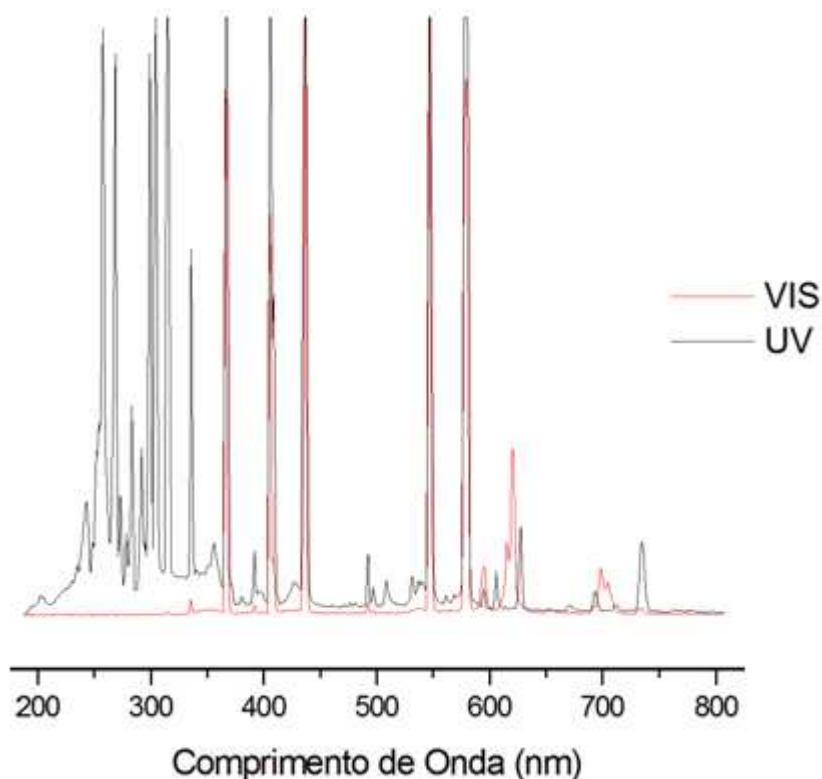


Figura 5.31 – Espectro de Emissão das lâmpadas UV e VIS 250W.

Pode-se observar que as duas lâmpadas apresentaram pico em comprimentos de onda próximos aos comprimentos referentes à *band gap* dos catalisadores (próximo a 400 nm), indicando que esse é o pico responsável pela ativação do catalisador. Vale observar que o espectro de emissão não foi normalizado, portanto, a Figura 5.31 fornece apenas uma avaliação qualitativa da radiação que está sendo emitida pelas lâmpadas. A intensidade da radiação emitida pela lâmpada UV foi maior na região ultravioleta do espectro, em comprimentos de onda menores que 400 nm. A intensidade dos picos encontrados para essa lâmpada foram maiores que para a lâmpada VIS, chegando a ultrapassar o limite de detecção.

5.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos catalisadores calcinados são apresentadas nas Figuras 5.31 a 5.36. Observa-se que todos os catalisadores possuem morfologia semelhante, sendo

formados por partículas esféricas bem distribuídas. A existência de aglomerados de partículas encontrados nos seis catalisadores pode ser associada ao tratamento térmico ao qual os óxidos foram submetidos. O TiO_2 e o ZnO (Figura 5.32 e Figura 5.33) apresentaram superfícies com morfologias semelhantes, salvo o tamanho das partículas, que mostrou-se ligeiramente maior para o ZnO .

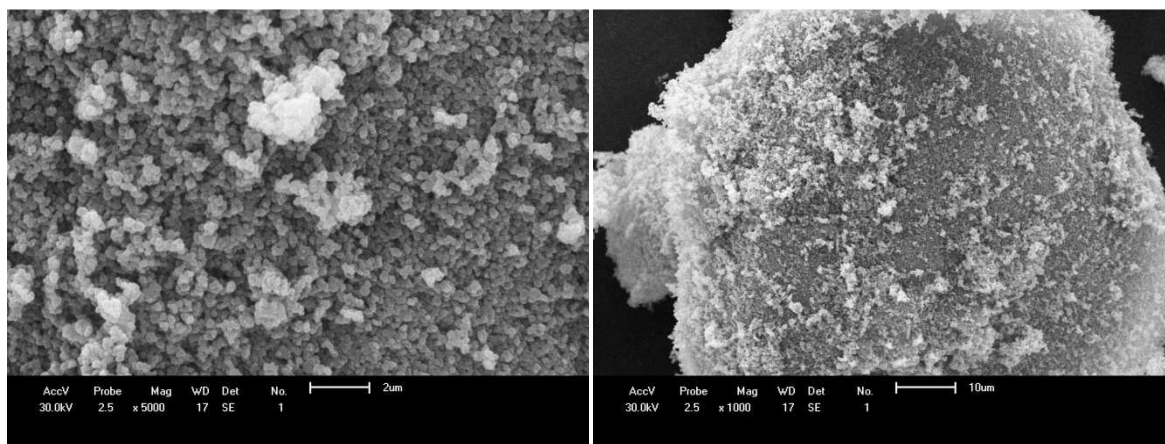


Figura 5.32 – Micrografia do TiO_2 calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).

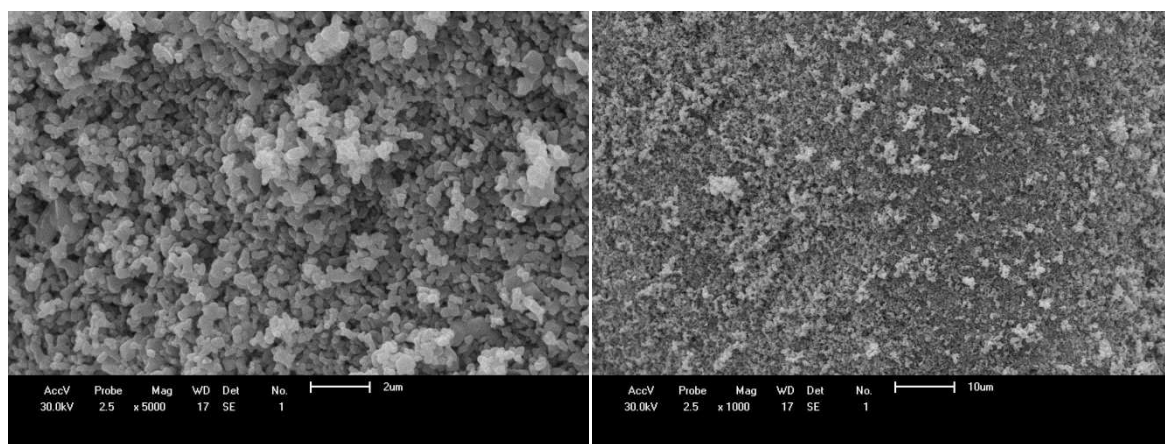


Figura 5.33 – Micrografia do ZnO calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).

O catalisador Nb_2O_5 (Figura 5.34) apresentou uma superfície menos rugosa e com aglomerados de partícula maiores do que os encontrados nos outros óxidos. O catalisador TiO_2 - ZnO (Figura 5.35) mostrou morfologia semelhante à dos seus óxidos puros.

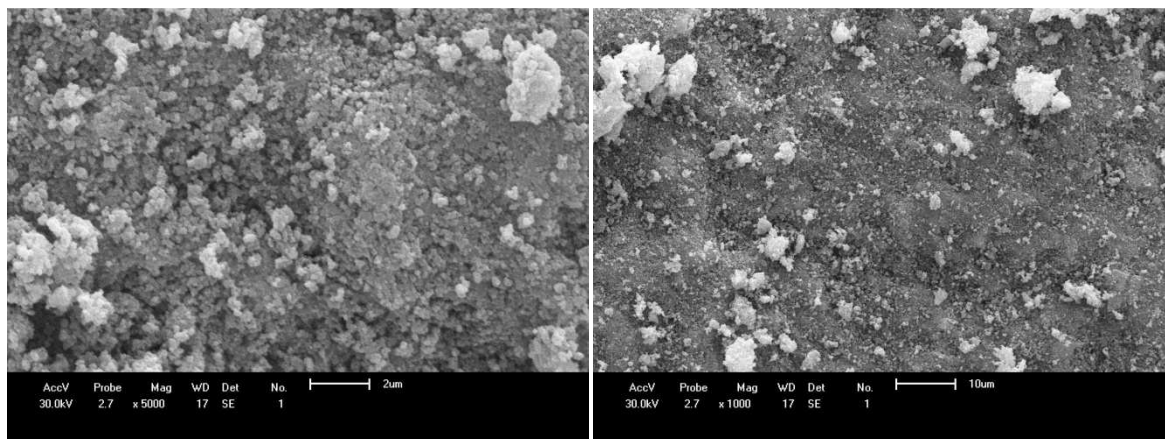


Figura 5.34 – Micrografia do Nb₂O₅ calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).

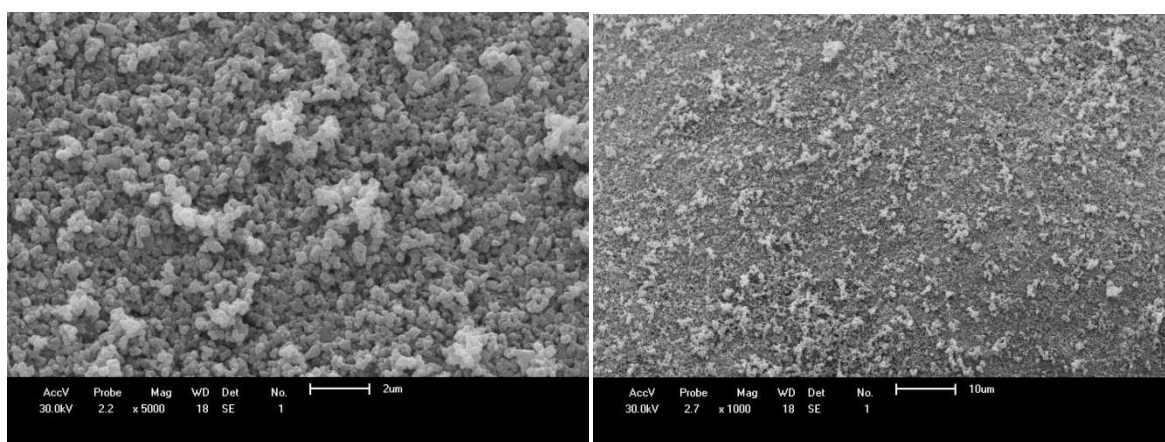


Figura 5.35 – Micrografia do TiO₂-ZnO calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).

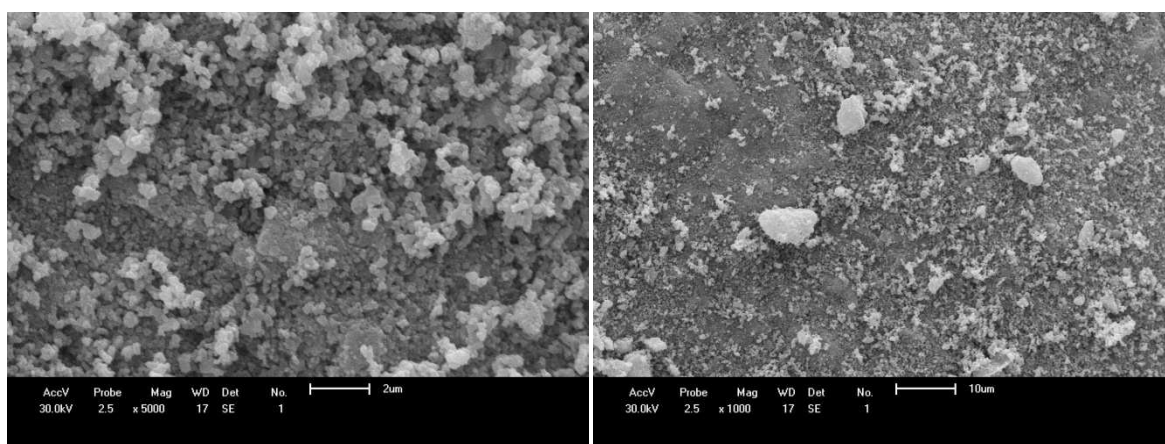


Figura 5.36 – Micrografia do Nb₂O₅-ZnO calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).

Com a mistura do TiO₂ e do ZnO ao Nb₂O₅ (Figura 5.36 e Figura 5.37) a rugosidade do catalisador aumentou quando comparado ao Nb₂O₅ e o tamanho e volume

dos aglomerados diminuiu. Ainda assim, os catalisadores contendo Nb_2O_5 ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$) mostraram-se menos rugosos que os demais.

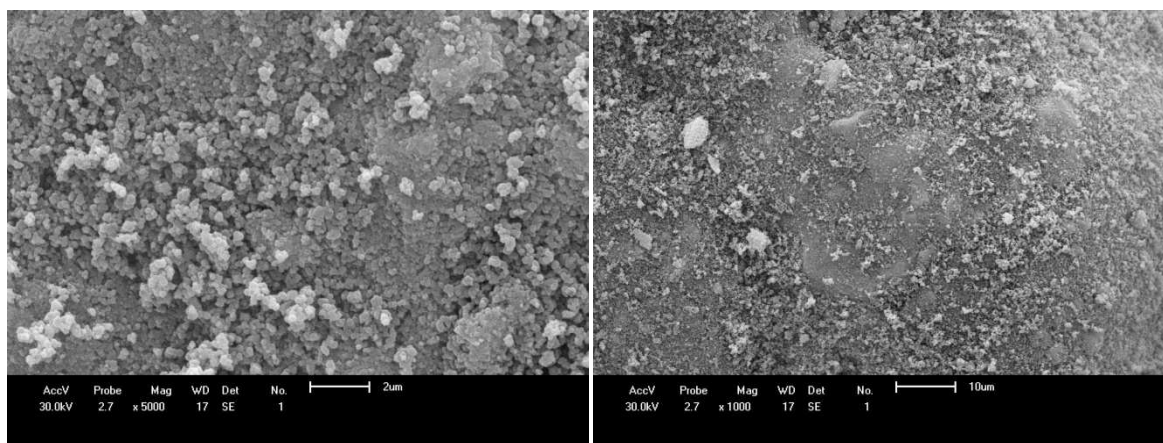


Figura 5.37 – Micrografia do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ calcinado a 500 °C (ampliação de 5000x e 1000x).

A Tabela 5.10 apresenta o intervalo de tamanho das partículas e dos aglomerados encontrados nos catalisadores. O intervalo foi obtido medindo-se cerca de 30 partículas na superfície do catalisador e os aglomerados observados.

Tabela 5.10 – Tamanho de Partícula dos Catalisadores.

Catalisador	Partículas (μm)	Aglomerados (μm)
TiO_2	0,13-0,45	2,1-3,7
ZnO	0,15-0,78	1,7-3,5
Nb_2O_5	0,12-0,58	1,9-2,7
$\text{TiO}_2\text{-ZnO}$	0,12-0,43	1,5-4,5
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$	0,10-0,48	1,3-4,0
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	0,10-0,30	1,3-3,2

Os intervalos de tamanho das partículas dos seis catalisadores foram parecidos, sendo que o ZnO foi o catalisador que apresentou as partículas de tamanhos maiores, chegando a 0,78 μm . Superfícies semelhantes foram reportadas por Santana (2006) e Marques (2005).

Deve-se ressaltar que as caracterizações realizadas não apontaram grandes diferenças entre os catalisadores estudados. Portanto, diferenças na atividade dos

catalisadores não podem ser atribuídas às características avaliadas. Um estudo mais aprofundado faz-se necessário para correlacionar a atividade catalítica com as propriedades do catalisador.

5.4 – TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o efluente *in natura* coletado no posto de combustível e com o efluente clarificado por coagulação/floculação com o coagulante orgânico TANFLOC[®] SG (500 mg/L). Os dois efluentes foram submetidos às radiações visível e ultravioleta (250 W) durante 5 horas. Os seis catalisadores sintetizados foram avaliados na redução da absorvância (254, 280, 310 e 500 nm), da turbidez e da DQO do efluente. Após os testes fotocatalíticos, o efluente tratado foi submetido à análise de redução da toxicidade através de bioensaios com *Artemia salina*.

5.4.1 – Fotodegradação do Efluente *in natura*

O efluente *in natura* foi submetido aos testes fotocatalíticos sob irradiação visível e ultravioleta (250 W). As amostras foram coletadas no início e no final da reação e avaliadas quanto à redução na turbidez, absorvância (254, 280, 310 e 500 nm) e DQO. O gráfico com a absorvância residual após o teste fotocatalítico do efluente *in natura* sob irradiação visível é apresentado na Figura 5.38. Houve redução significativa da absorvância para todos os comprimentos de onda avaliados quando o efluente foi submetido à fotocatalise com o catalisador TiO₂ e radiação VIS, o qual apresentou também maior redução da turbidez e da DQO (38 e 43%, respectivamente), como pode ser visto na Figura 5.39. Foi alcançada uma redução de 34,7% dos hidrocarbonetos alifáticos (254 nm), 36,6% dos aromáticos (280 nm), 38,8% dos aromáticos conjugados (310 nm) e 54,6% dos compostos que absorvem na região visível (500 nm).

Os demais catalisadores apresentaram atividade muito inferior à encontrada para o catalisador TiO₂, e, apesar do Nb₂O₅ ter apresentado uma redução da DQO estatisticamente igual à alcançada pelo TiO₂, a redução da turbidez e da absorvância foi consideravelmente inferior para esse catalisador.

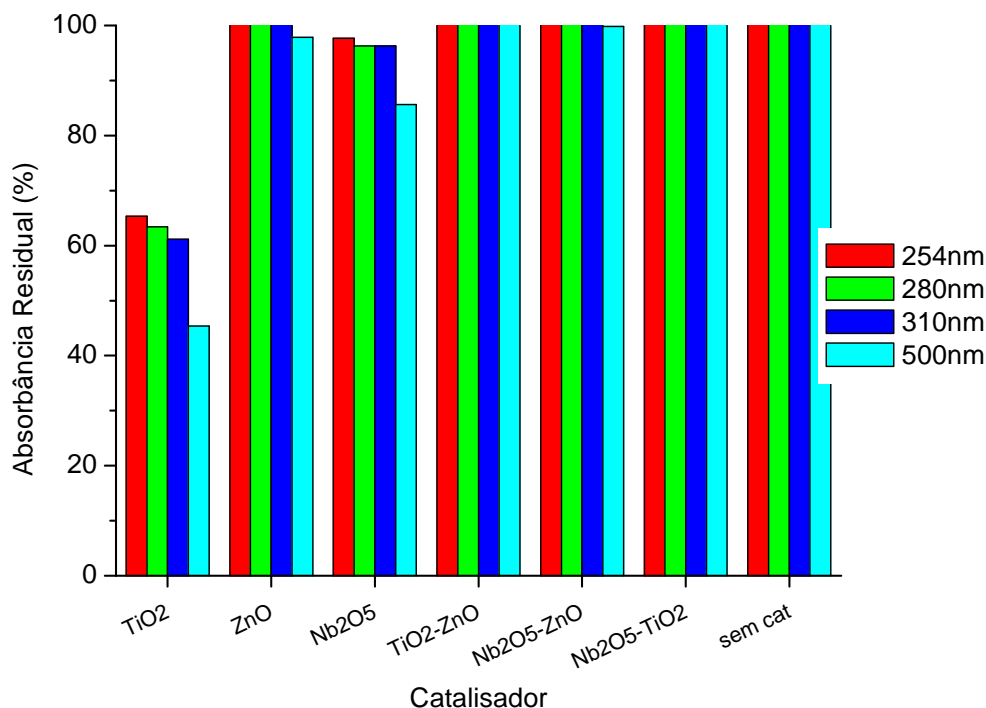


Figura 5.38 – Absorbância Residual do Efluente *in natura* após 5h de irradiação VIS.

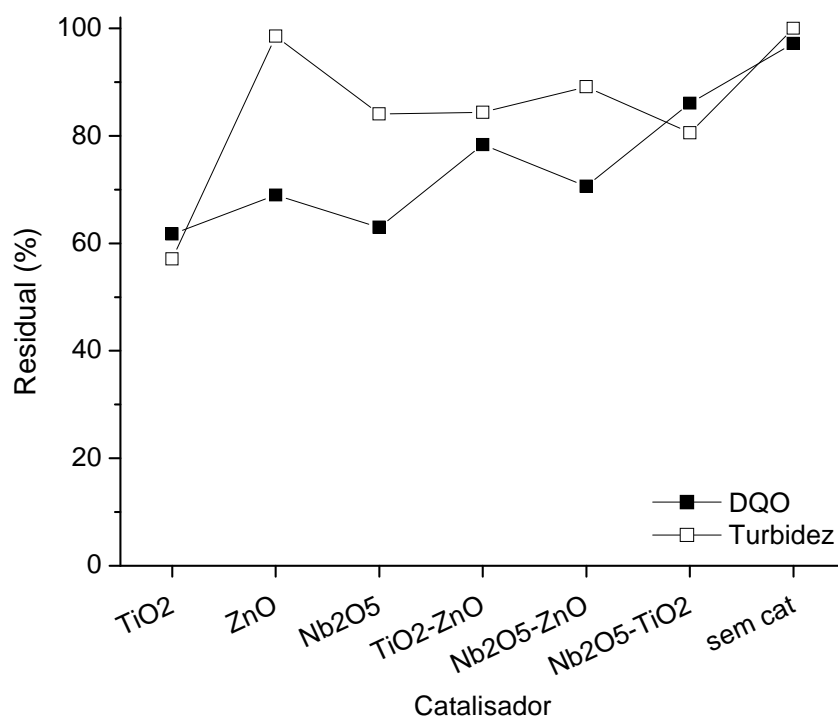


Figura 5.39 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente *in natura* após 5h de irradiação VIS.

A Figura 5.40 apresenta a absorbância residual do efluente *in natura* submetido à radiação UV. Pode-se observar que a maior redução na absorbância ocorreu para o comprimento de onda de 500 nm, correspondente aos compostos que absorvem na região

visível. O catalisador que demonstrou melhor atividade sob irradiação UV foi o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, causando uma redução de 32,1% dos hidrocarbonetos alifáticos, 38,1% dos aromáticos, 44,2% dos aromáticos conjugados e 71,7% dos compostos que absorvem na região visível. Os outros cinco catalisadores apresentaram comportamento semelhante na redução da absorbância, sendo cerca de 5% para os hidrocarbonetos aromáticos, 10% para os alifáticos, 15% para os anéis conjugados e 37 a 40% para os compostos absorventes na região VIS.

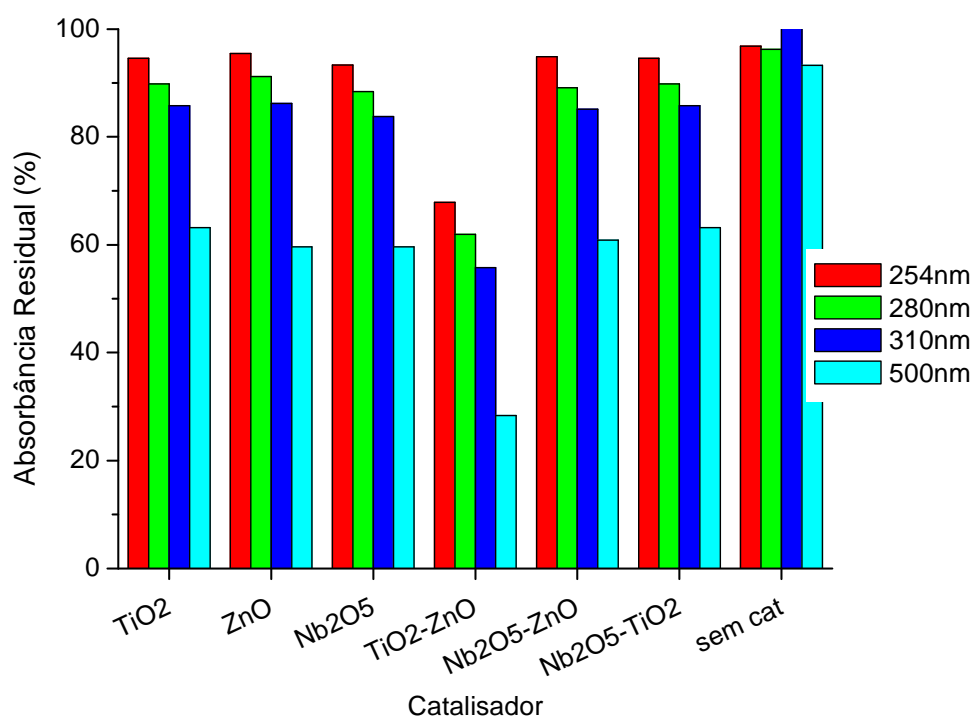


Figura 5.40 – Absorbância Residual do Efluente *in natura*, após 5h de irradiação UV.

A DQO e a turbidez residuais para o efluente *in natura* submetido à radiação UV podem ser vistas na Figura 5.41. Observa-se que os menores valores de DQO e turbidez residuais ocorreram para o catalisador $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, concordando com o obtido para a absorbância residual. A redução foi de 45,3% para a DQO e de 58,4% para a turbidez utilizando o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, tendo sido as maiores reduções observadas. Esse resultado mostra que há algum tipo de sinergia entre os óxidos TiO_2 e ZnO que favorece o desempenho fotocatalítico. No entanto, essa sinergia não foi observada nas técnicas de caracterização estudadas.

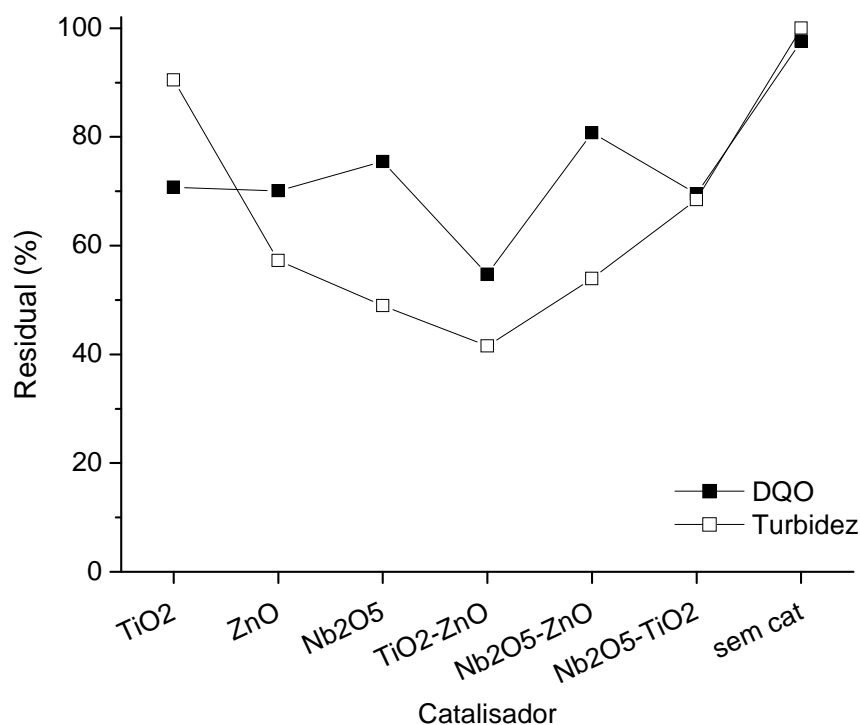


Figura 5.41 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente *in natura* após 5h de irradiação UV.

Não foram observadas reduções consideráveis dos parâmetros avaliados quando o efluente *in natura* foi submetido à fotólise (irradiação sem catalisador), mostrando que o processo fotocatalítico predomina sobre o fotoquímico na reação, evidenciando a necessidade do catalisador.

5.4.2 – Redução da Toxicidade do Efluente *in natura*

A toxicidade dos efluentes *in natura*, clarificado com TANFLOC[®] SG e submetido à fotocatalise heterogênea utilizando os seis catalisadores foi avaliada por ensaios de biotoxicidade utilizando o microcrustáceo *Artemia salina*.

Os resultados foram avaliados pela análise Probit, que é uma ferramenta utilizada na análise de dados de ensaios biológicos, cujas variáveis de resposta sejam binárias (por exemplo, sim ou não, vivos ou mortos). Os gráficos foram construídos plontando-se a probabilidade de morte dos náuplios como uma função da concentração percentual de efluente.

Por meio do gráfico de Probits é possível encontrar a LC50, que corresponde à concentração na qual ocorre a morte de 50% dos náuplios. Foram utilizadas as seguintes

diluições para os testes: 100% (água pura), 50% (1/2); 25% (1/4); 12,5% (1/8); 6,25% (1/16); 3,12% (1/32) e 0% (efluente puro).

Os gráficos da toxicidade do efluente bruto e após fotocatalise sob irradiação VIS são apresentados nas Figuras 5.41 a 5.48. A linha tracejada corresponde ao intervalo de confiança da curva de probabilidades.

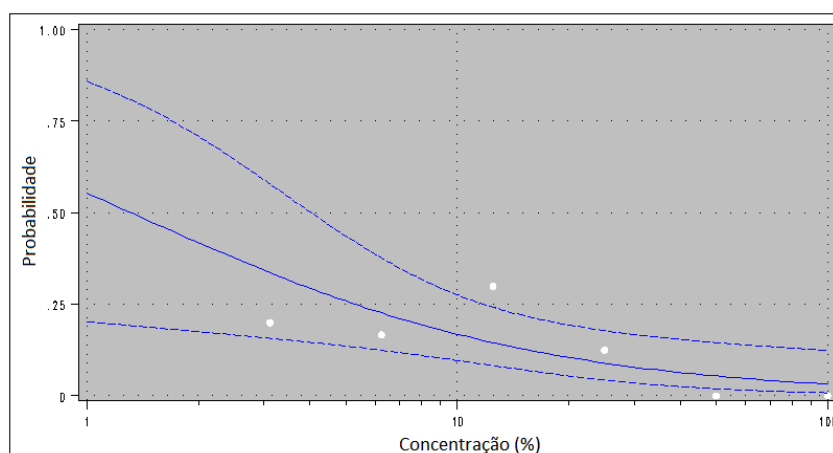


Figura 5.42 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura*.

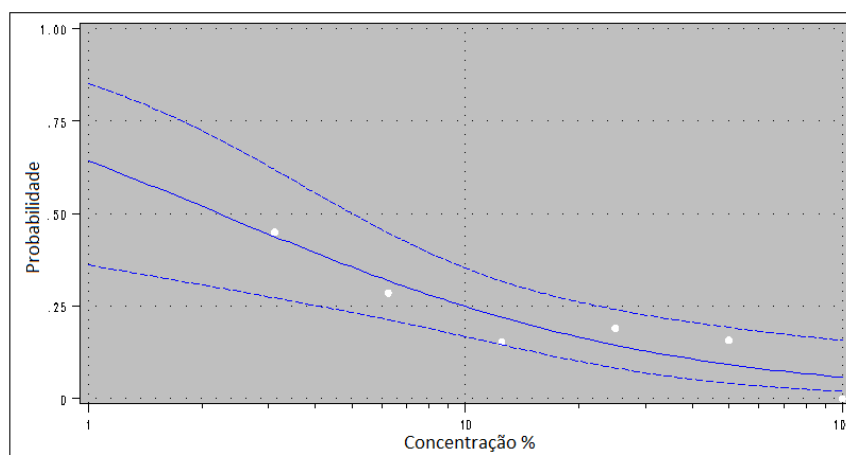


Figura 5.43 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS com o catalisador TiO_2 .

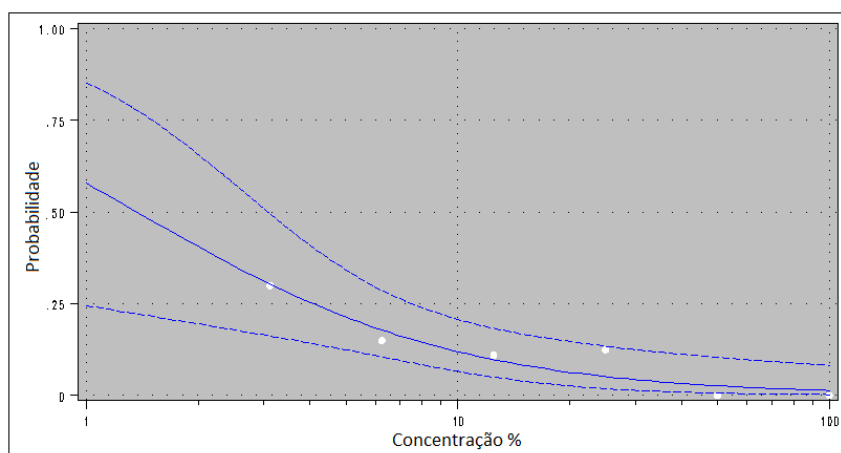


Figura 5.44 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS com o catalisador ZnO.

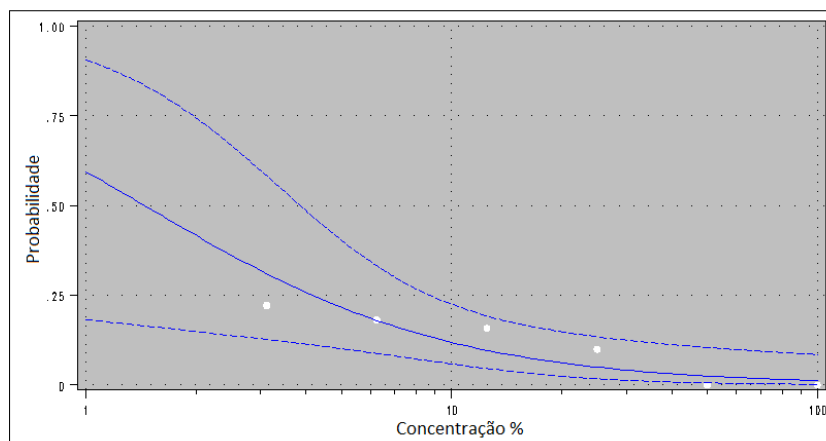


Figura 5.45 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS com o catalisador Nb₂O₅.

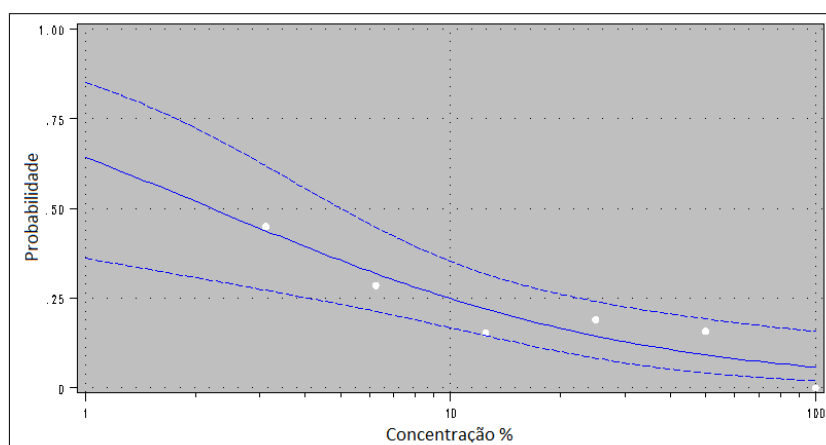


Figura 5.46 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS com o catalisador TiO₂-ZnO.

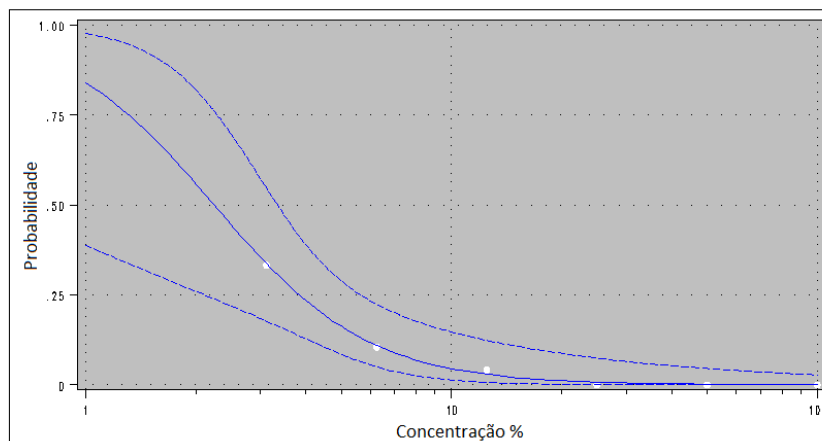


Figura 5.47 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS com o catalisador Nb_2O_5-ZnO .

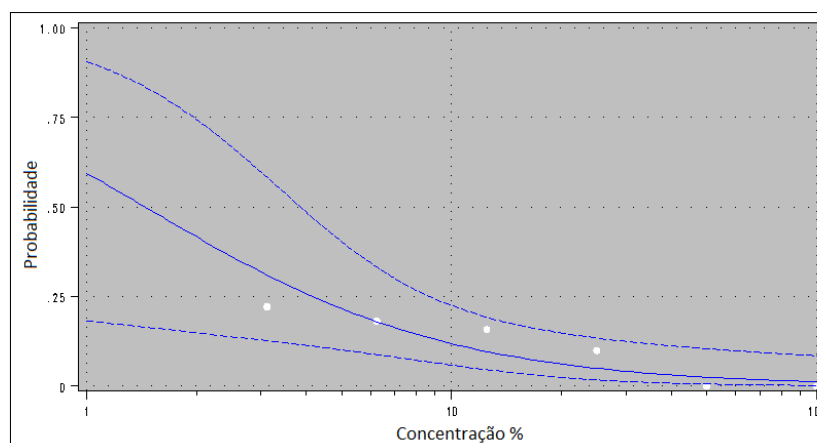


Figura 5.48 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS com o catalisador $Nb_2O_5-TiO_2$.

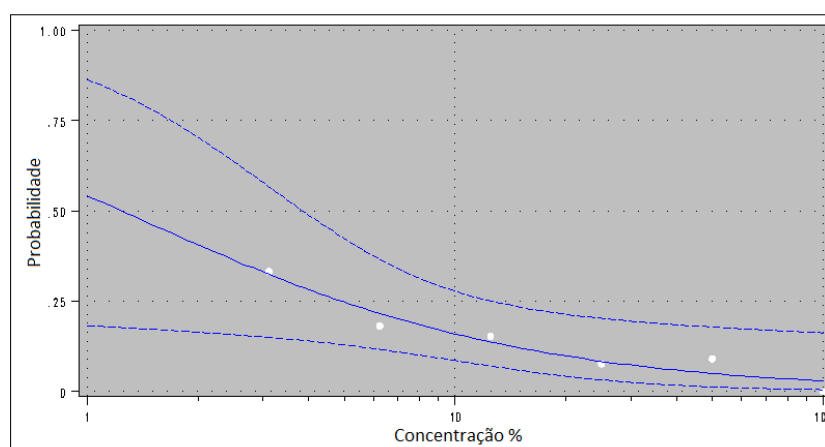


Figura 5.49 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação VIS sem catalisador.

A Tabela 5.11 apresenta a LC50 encontrada para o efluente *in natura* submetido à radiação visível. Um maior valor corresponde a uma toxicidade menor, ou seja, se a toxicidade diminui, é necessária uma concentração maior de efluente para que ocorra a morte de 50% dos náuplios.

Tabela 5.11 – LC50 do Efluente *in natura* sob irradiação VIS.

Teste	LC50 (%)*
<i>in natura</i>	1,31a
TiO ₂	2,12b
ZnO	1,37ac
Nb ₂ O ₅	1,30a
TiO ₂ -ZnO	2,05b
Nb ₂ O ₅ -ZnO	1,55c
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	1,57c
Sem cat	0,96d

*letras diferentes indicam valores estatisticamente diferentes (P<0,05 pelo teste Tukey, n=3).

Não foram observadas reduções significativas na toxicidade do efluente quando foram utilizados os catalisadores ZnO e Nb₂O₅. A maior LC50 foi encontrada para os catalisadores TiO₂ e TiO₂-ZnO (2,12 e 2,05 %, respectivamente). Associando a redução da toxicidade com a redução dos demais parâmetros avaliados (absorbância, turbidez e DQO), pode-se afirmar que o catalisador TiO₂ foi o catalisador de melhor atividade na fotodegradação de efluentes de posto de combustível quando submetido à radiação visível. Observa-se um pequeno aumento na toxicidade do efluente *in natura* quando submetido à radiação sem a presença de catalisador, provavelmente a absorção de radiação pelos contaminantes do efluente gerou compostos mais tóxicos pelo processo de fotólise.

As Figuras 5.49 a 5.55 apresentam os gráficos de probits do efluente *in natura* submetido à fotocatalise sob irradiação UV.

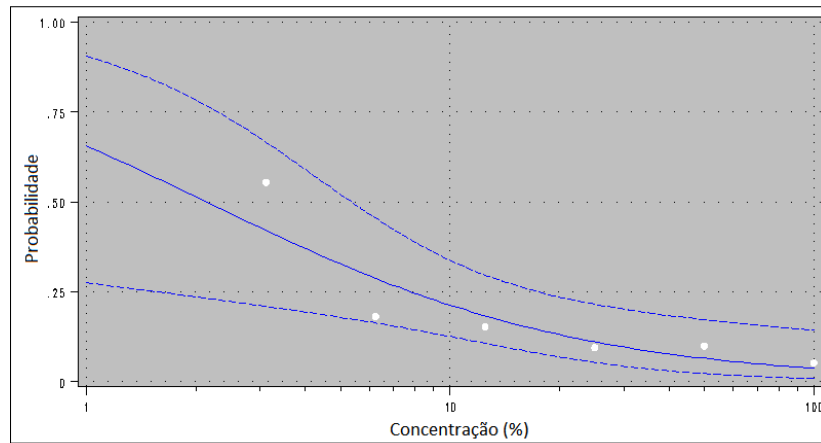


Figura 5.50 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV com o catalisador TiO_2 .

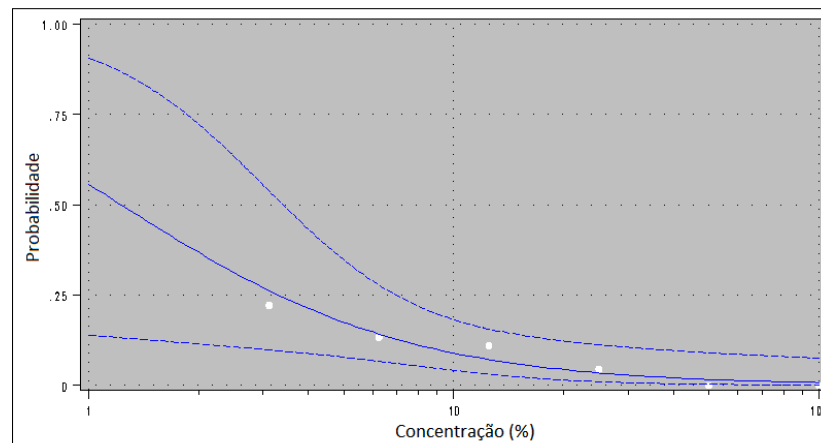


Figura 5.51 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV com o catalisador ZnO .

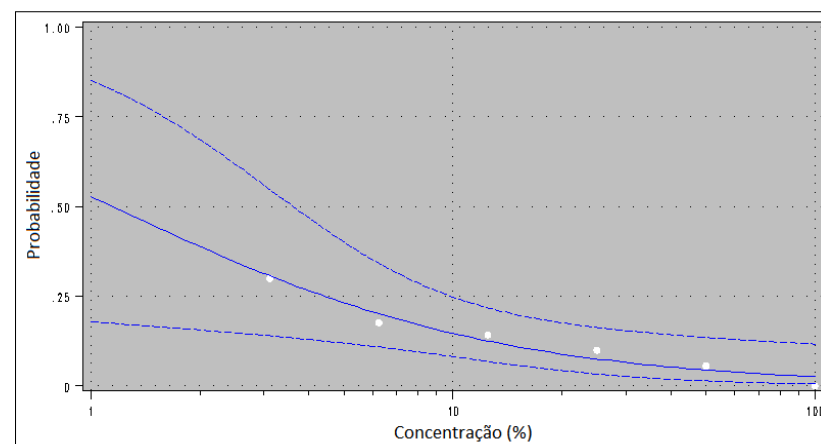


Figura 5.52 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV com o catalisador Nb_2O_5 .

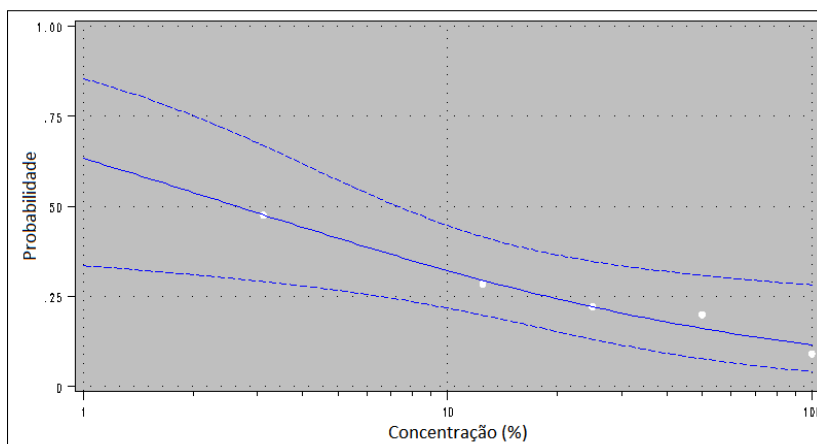


Figura 5.53 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV com o catalisador $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

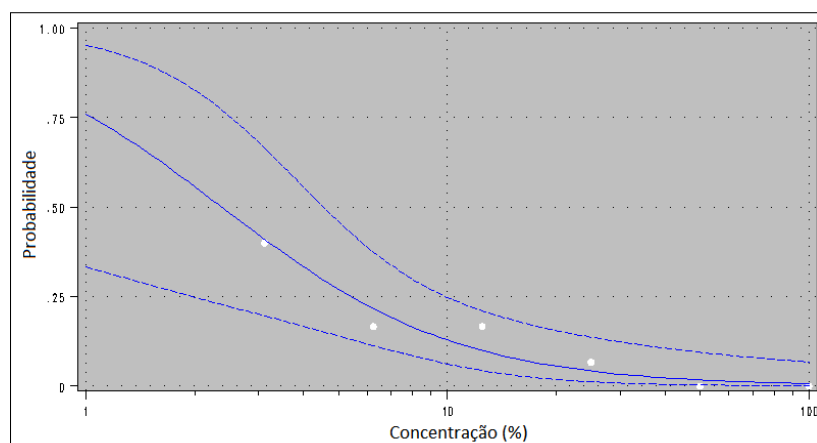


Figura 5.54 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

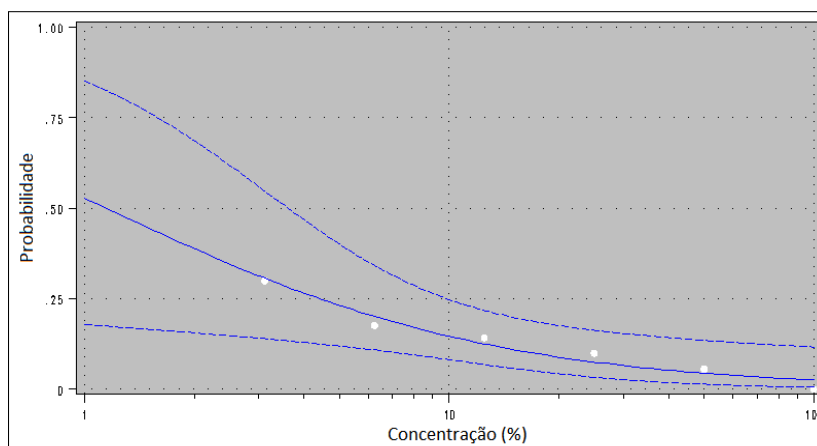


Figura 5.55 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

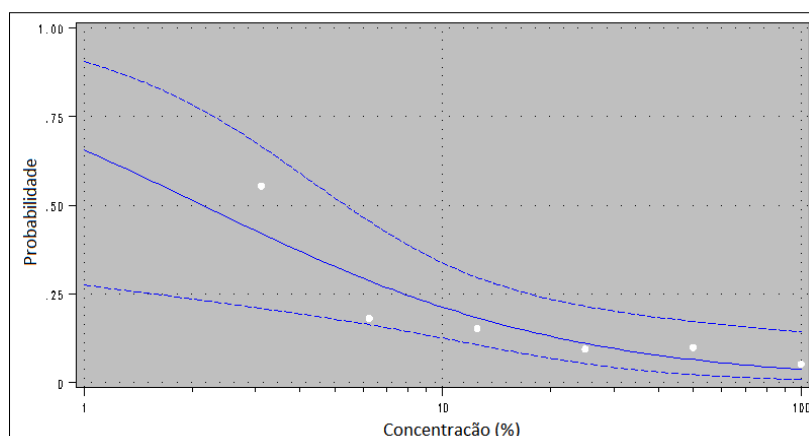


Figura 5.56 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente *in natura* sob irradiação UV sem catalisador.

As LC50 para o efluente *in natura* submetido à radiação UV com os diferentes catalisadores são apresentadas na Tabela 5.12. Observa-se que não houve redução significativa na toxicidade para os catalisadores ZnO e Nb₂O₅, fato observado também para a radiação VIS (Tabela 5.11). A maior redução da toxicidade ocorreu para o catalisador TiO₂-ZnO, cuja LC50 aumentou para 2,64%.

Observa-se que para a radiação UV, todos os catalisadores mistos apresentaram melhor desempenho do que os óxidos puros, novamente evidenciando a sinergia entre os óxidos. Note-se que o catalisador TiO₂ foi mais efetivo na redução da toxicidade quando submetido à radiação VIS do que à radiação UV, fato incomum, pois a sua região de absorção de radiação ocorre preferencialmente na região ultravioleta.

Tabela 5.12 – LC50 do Efluente *in natura* sob irradiação UV.

Teste	LC50 (%)*
<i>in natura</i>	1,31a
TiO ₂	1,76b
ZnO	1,23a
Nb ₂ O ₅	1,15a
TiO ₂ -ZnO	2,64c
Nb ₂ O ₅ -ZnO	2,38d
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	2,15d
Sem cat	1,08a

*letras diferentes indicam valores estatisticamente diferentes (P<0,05 pelo teste Tukey, n=3).

Também foi observado o aumento da toxicidade para o efluente submetido apenas à fotólise (o mesmo ocorreu para a radiação VIS), possivelmente devido à geração de intermediários mais tóxicos durante a reação.

5.4.3 – Fotodegradação do Efluente Clarificado

Após a coagulação com TANFLOC[®] SG, o efluente clarificado foi separado do lodo e submetido à fotocatalise sob irradiação VIS e UV, avaliando a atividade dos seis catalisadores sintetizados na redução da absorbância, DQO, turbidez e toxicidade. A Figura 5.57 mostra a absorbância residual para o efluente clarificado submetido à radiação VIS. Pode-se observar que, para o efluente clarificado a redução na absorbância ocorreu de forma mais acentuada, indicando a influência da concentração inicial do efluente no processo.

Como pode ser visto, tanto o TiO₂ quanto o TiO₂-ZnO apresentaram bom desempenho na redução da absorbância, entretanto o TiO₂ continua demonstrando melhor atividade sob radiação VIS. Utilizando o TiO₂, a redução da absorbância foi de 43, 47, 60 e 73% para os comprimentos de onda de 254, 280, 310 e 500 nm, respectivamente. Para o TiO₂-ZnO, a redução da absorbância nos mesmos comprimentos de onda foi de 41, 44, 52 e 56%.

A redução da DQO e da turbidez do efluente clarificado submetido à radiação VIS pode ser vista na Figura 5.58. O melhor resultado foi obtido para o TiO₂ (68% de redução da turbidez e 53% de redução da DQO).

Observa-se que na ausência de catalisador houve uma redução de 30% da DQO (mesma alcançada pelo Nb₂O₅-ZnO), indicando que, a medida que a concentração inicial diminui, reações fotoquímicas começam a ganhar espaço no processo.

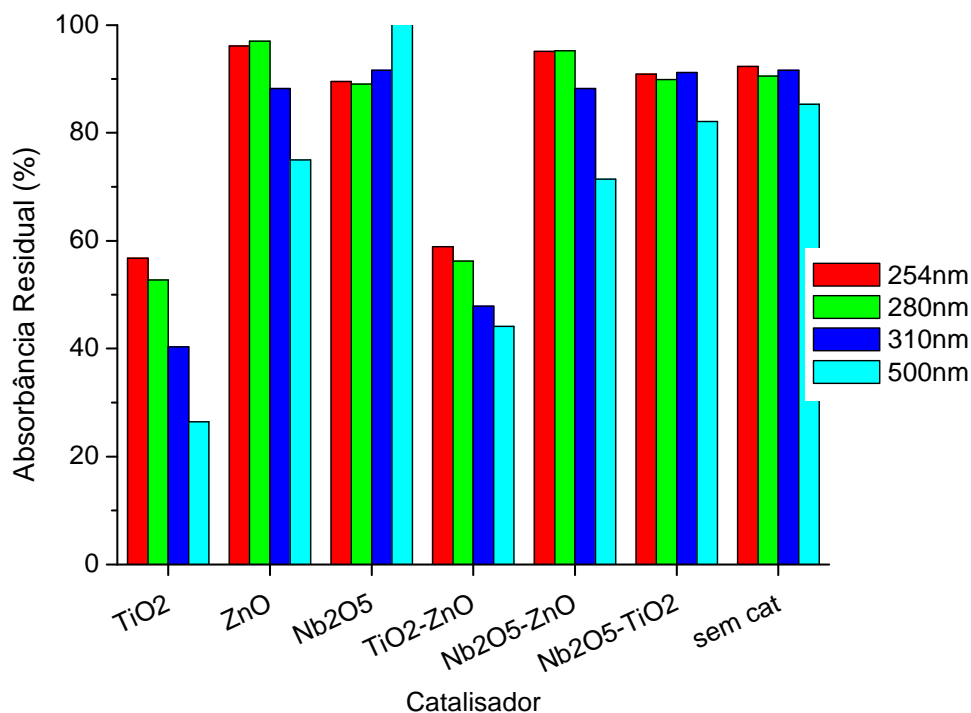


Figura 5.57 – Absorbância Residual do Efluente Clarificado após 5h de irradiação VIS.

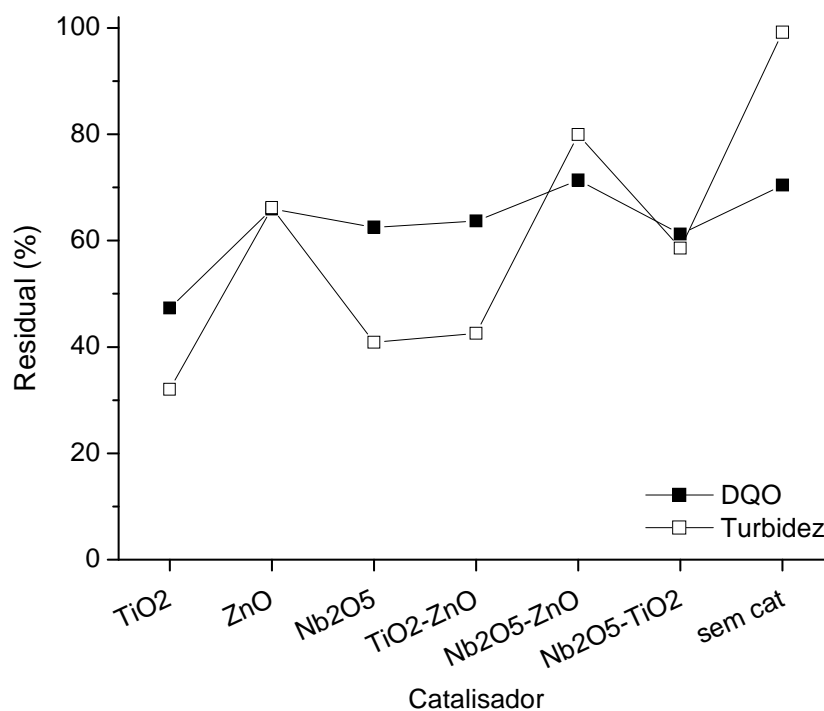


Figura 5.58 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente Clarificado após 5h de irradiação VIS.

A absorbância residual após a fotodegradação do efluente clarificado sob irradiação UV são apresentados na Figura 5.59, e a DQO e turbidez residuais na Figura 5.60.

Observa-se que o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ continua apresentando melhores resultados sob irradiação UV, causando uma redução de 76, 79, 81 e 89% na absorbância em 254, 280, 310 e 500 nm, respectivamente.

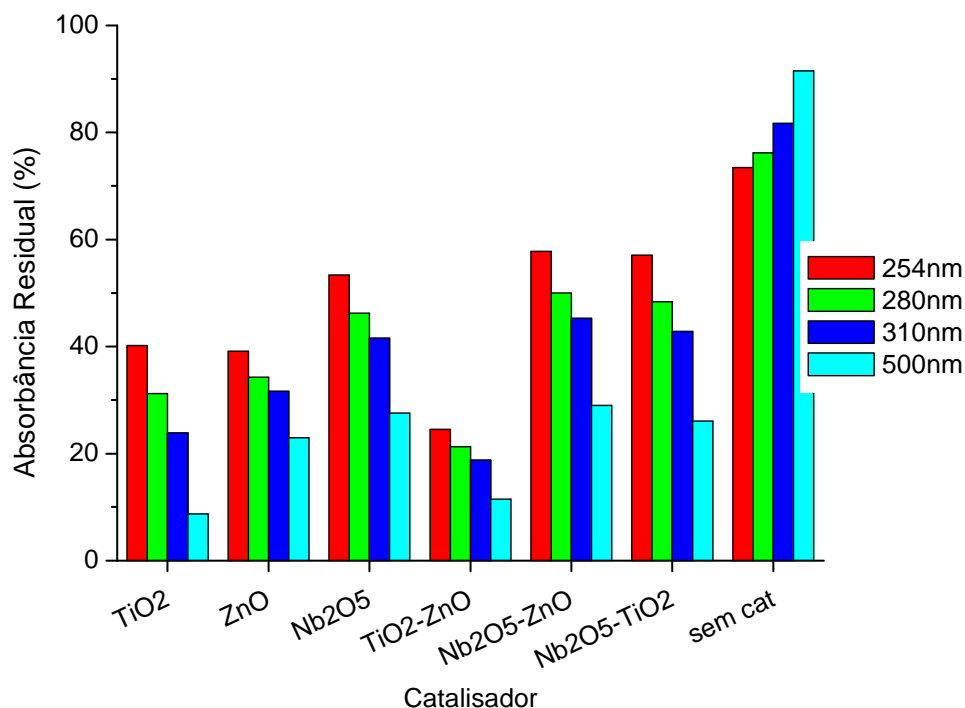


Figura 5.59 – Absorbância Residual Efluente Clarificado após 5h de irradiação UV.

Observa-se que na ausência de catalisador, houve uma redução de 26% dos hidrocarbonetos alifáticos, 24% dos aromáticos e 18% dos anéis conjugados. Essa redução pode ser associada à absorção desses hidrocarbonetos da radiação emitida pela lâmpada UV. Bayarri *et al.* (2007) observam que, quando existem substâncias que absorvem radiação na mesma região do espectro ao qual a solução está sendo submetida, esses compostos competem com o catalisador e tanto a fotocatalise quanto a fotólise podem ocorrer.

Apesar de o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ter apresentado maior atividade na redução da absorbância, a redução na DQO foi semelhante à obtida pelo TiO_2 (Figura 5.60), e a redução da turbidez foi muito maior para o TiO_2 do que para o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, demonstrando que o catalisador utilizado pode influenciar na seletividade da reação a determinados compostos.

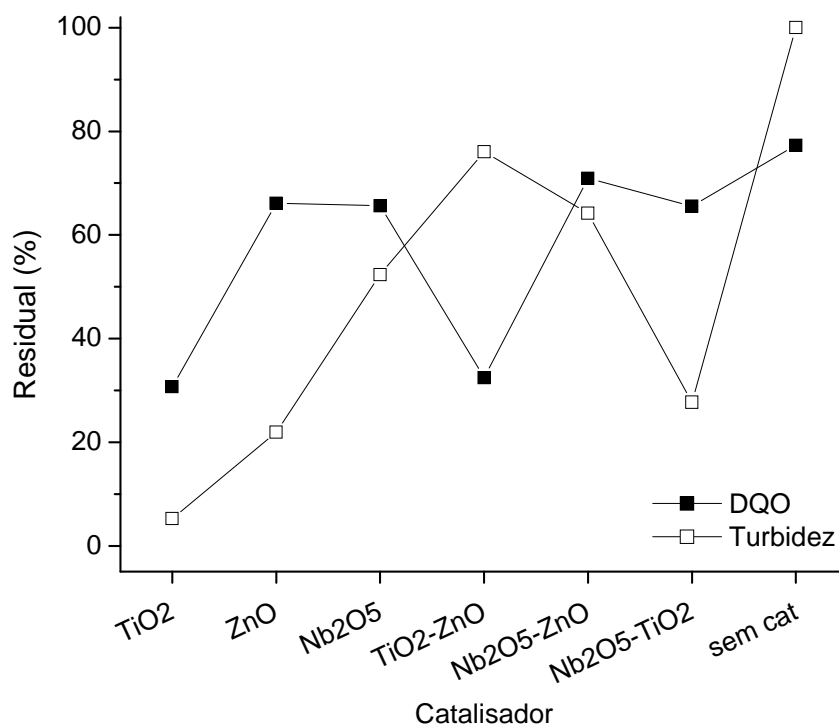


Figura 5.60 – DQO e Turbidez Residuais do Efluente Clarificado após 5h de irradiação UV.

De maneira geral, nota-se que tanto para o efluente *in natura* quanto para o clarificado submetidos às duas radiações (VIS e UV), a redução da absorvância ocorreu na seguinte ordem: 500nm>310nm>280nm>254nm. Tal fato ocorre pois, a medida que os hidrocarbonetos aromáticos são degradados, os anéis aromáticos se quebram em compostos menores (anéis simples ou grupos alifáticos), aumentando a absorvância nos comprimentos de onda referentes a esses compostos.

Herrmann (1999) destaca que os aromáticos são facilmente desaromatizados, e que, se houver grupos alifáticos ligados aos anéis, essa ligação é rapidamente quebrada. Desta forma, a menor redução na absorvância observada para os grupos alifáticos e aromáticos não indica que a sua degradação está sendo menor, mas sim, que moléculas maiores estão sendo desaromatizadas e, conseqüentemente, passam a absorver nos comprimentos de onda correspondentes aos novos compostos formados. Adicionalmente, a redução da absorvância observada mesmo para os comprimentos de onda menores, indica que está ocorrendo a mineralização dos contaminantes presentes no efluente.

Rodrigues *et al.* (2008) afirmam ainda que os compostos com alta densidade eletrônica, que absorvem em comprimentos de onda maiores, são mais suscetíveis ao

ataque rápido pelos radicais foto-gerados, portanto, são degradados a uma velocidade maior.

5.4.4 – Redução da Toxicidade do Efluente Clarificado

Os gráficos de Probits do efluente clarificado submetido à radiação VIS são apresentados nas Figuras 5.60 a 5.67.

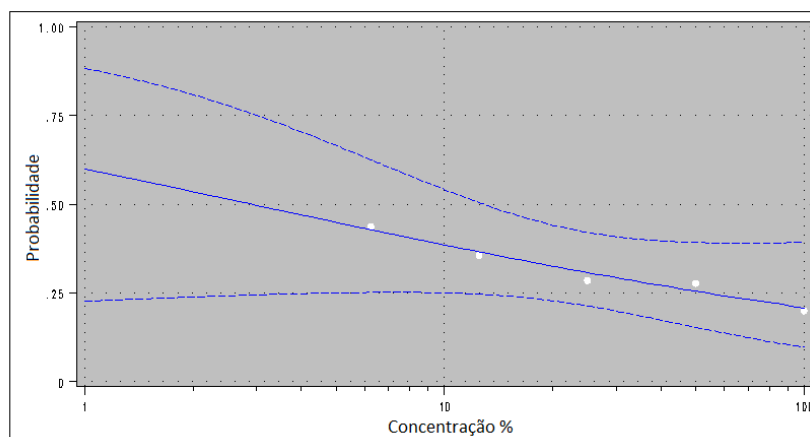


Figura 5.61 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado com TANFLOC® SG.

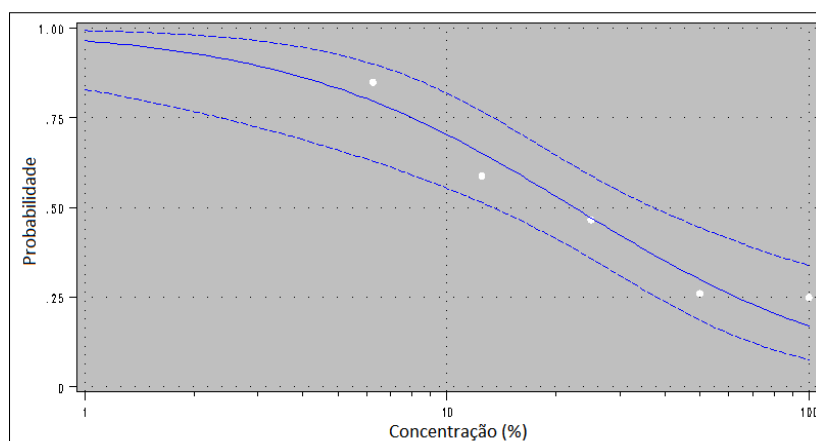


Figura 5.62 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador TiO₂.

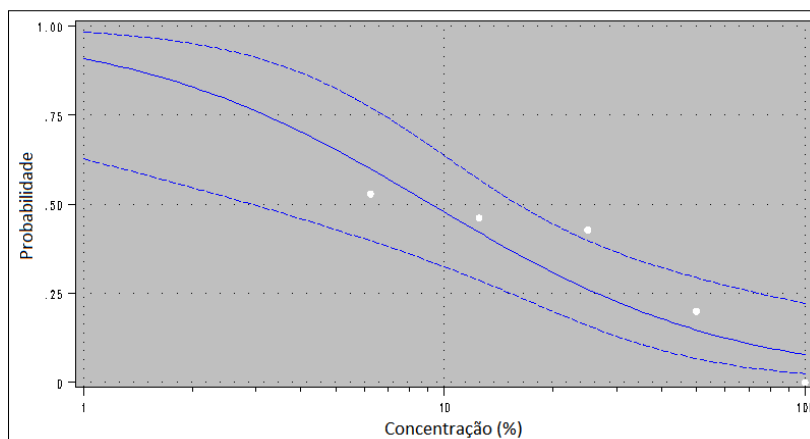


Figura 5.63 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador ZnO.

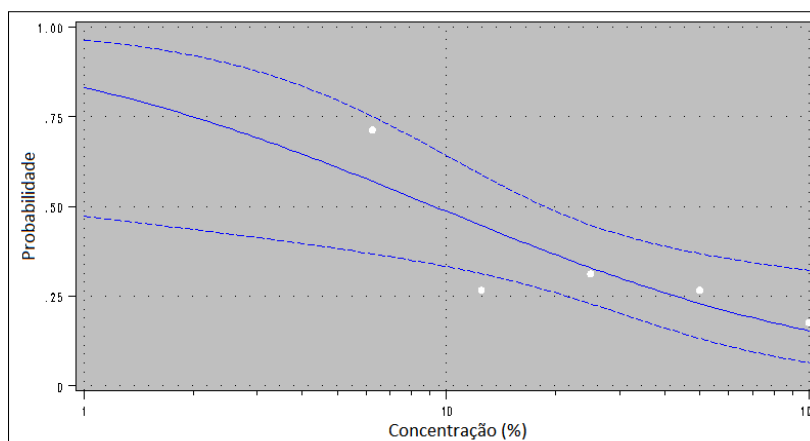


Figura 5.64 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador Nb₂O₅.

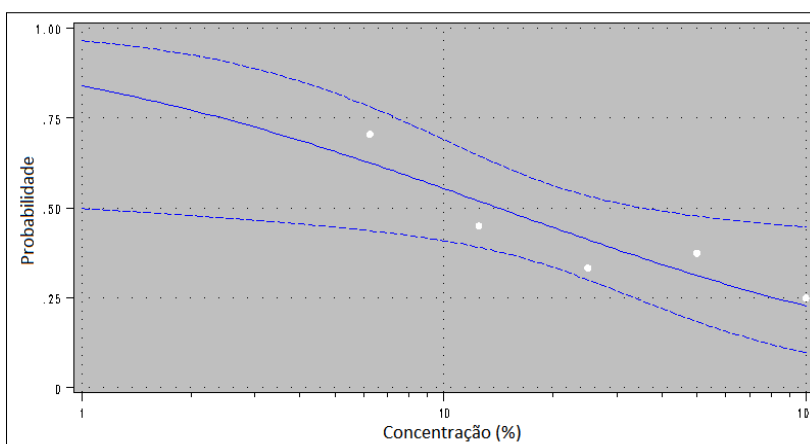


Figura 5.65 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador TiO₂-ZnO.

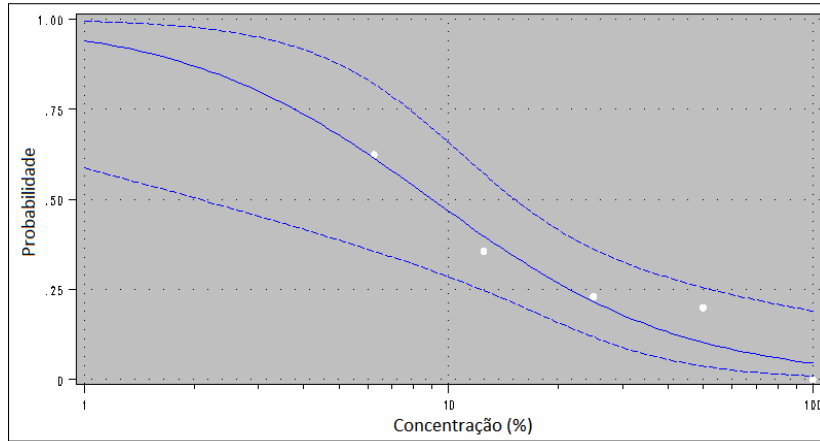


Figura 5.66 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

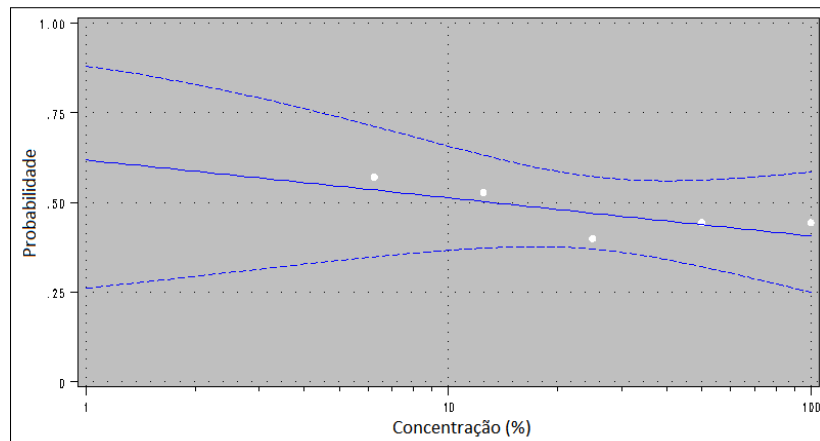


Figura 5.67 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

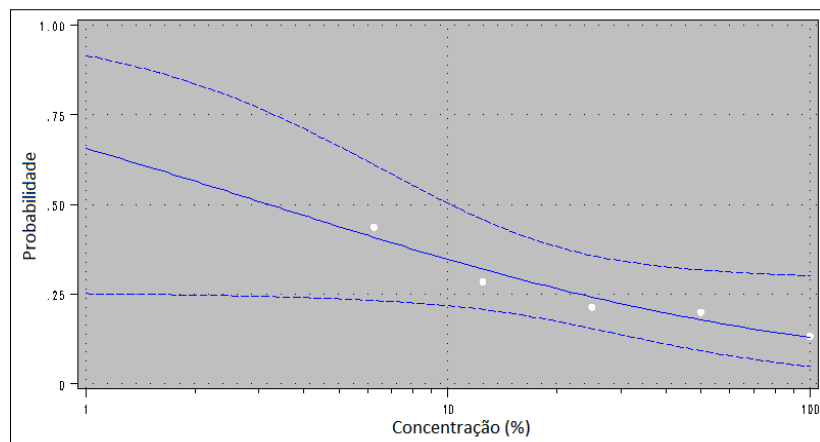


Figura 5.68 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação VIS sem catalisador.

As LC50 obtidas são apresentadas na Tabela 5.13. Observa-se que a coagulação/floculação aumentou a LC50 do efluente *in natura* de 1,31% para 2,91%, ou seja, apesar de reduzir em 73% a DQO e 52% o COT, a redução na toxicidade foi muito pequena, devido possivelmente à presença de hidrocarbonetos solubilizados que não são removidos pela coagulação, evidenciando a necessidade de um tratamento complementar.

Tabela 5.13 – LC50 do Efluente Clarificado sob irradiação VIS.

Teste	LC50 (%)*
Clarificado	2,91a
TiO ₂	22,69b
ZnO	9,30c
Nb ₂ O ₅	9,20c
TiO ₂ -ZnO	14,22d
Nb ₂ O ₅ -ZnO	9,01c
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	13,23d
Sem cat	2,97a

*letras diferentes indicam valores estatisticamente diferentes ($P < 0,05$ pelo teste Tukey, $n=3$).

A maior LC50 foi observada para o TiO₂ (22,69%), seguido do TiO₂-ZnO e Nb₂O₅-TiO₂, que apresentaram valores estatisticamente iguais (14,22 e 13,23%).

As figuras 5.69 a 5.75 mostram os gráficos obtidos para a toxicidade do efluente clarificado submetido à fotocatalise sob irradiação UV.

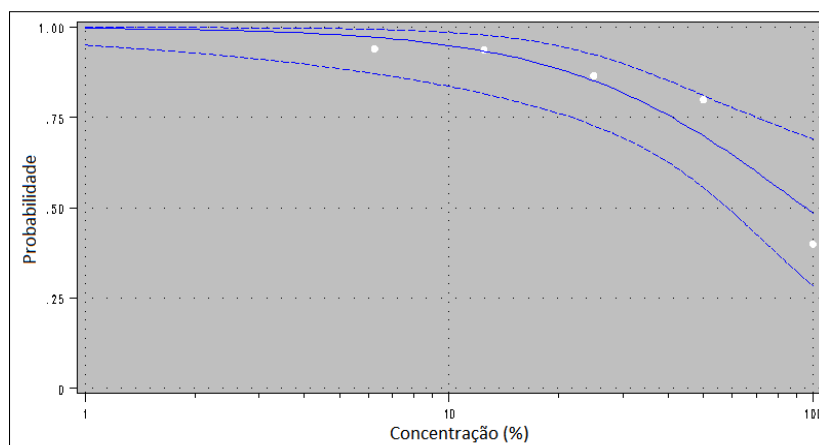


Figura 5.69 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador TiO₂.

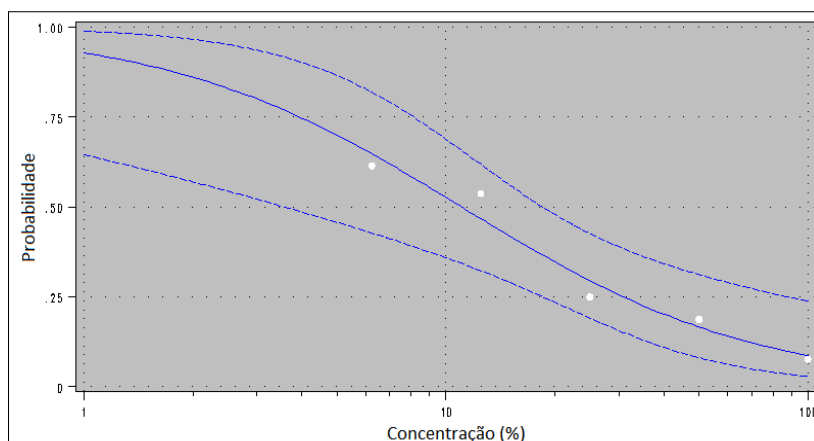


Figura 5.70 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador ZnO.

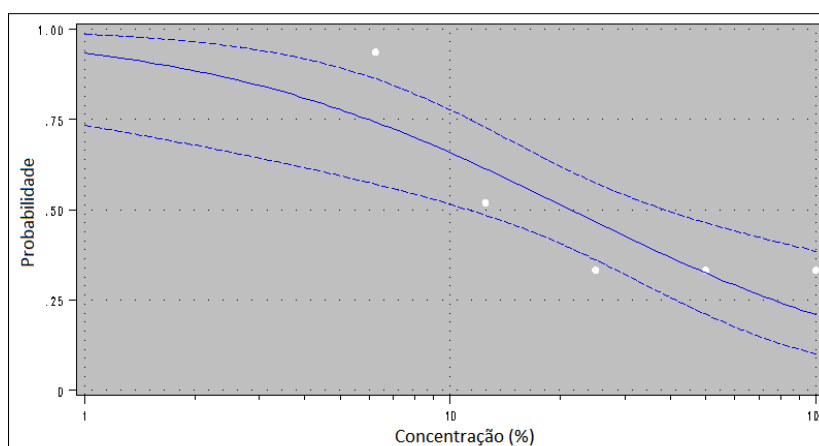


Figura 5.71 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador Nb₂O₅.

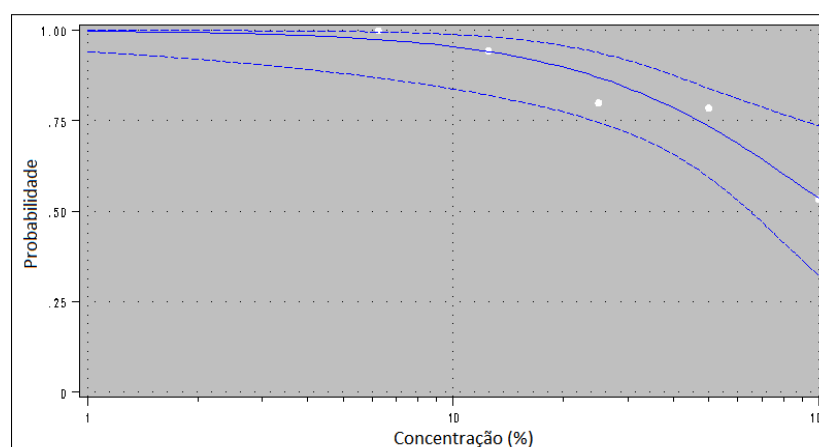


Figura 5.72 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador TiO₂-ZnO.

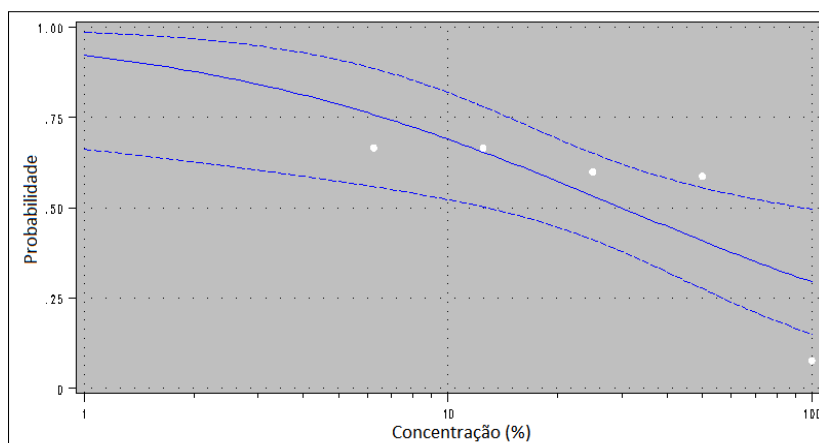


Figura 5.73 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

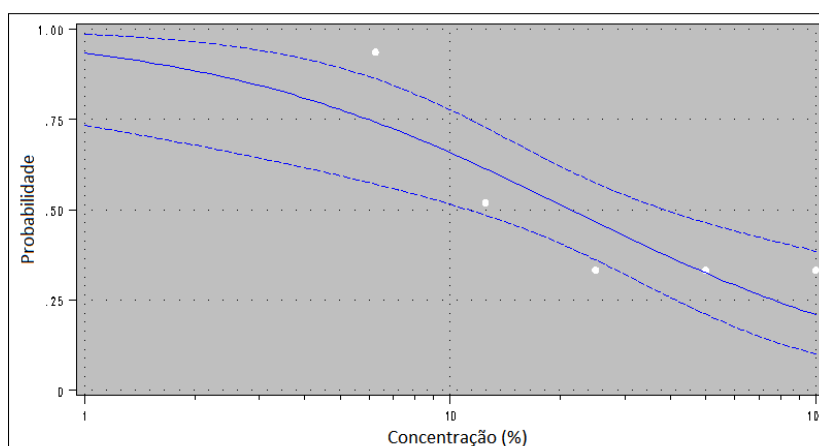


Figura 5.74 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

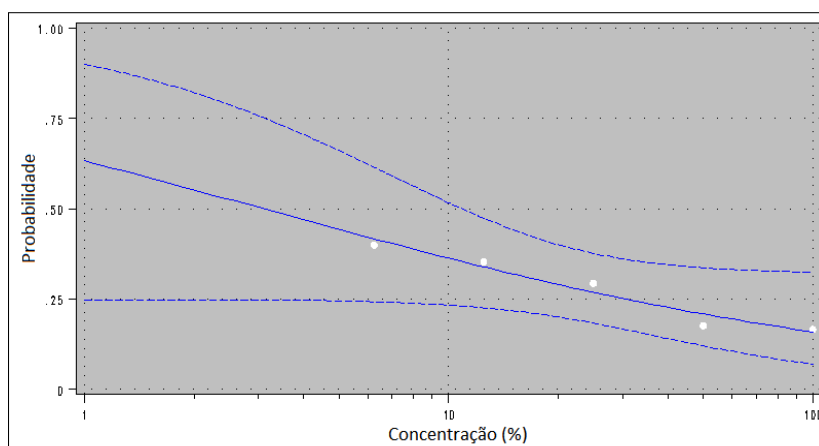


Figura 5.75 – Gráfico de Probit -Toxicidade do Efluente Clarificado sob irradiação UV sem catalisador.

A Tabela 5.14 apresenta a LC50 obtida para o efluente clarificado submetido à radiação UV com os catalisadores avaliados.

Tabela 5.14 – LC50 do Efluente Clarificado sob irradiação UV.

Teste	LC50 (%)*
Clarificado	2,91a
TiO ₂	102,08b
ZnO	11,04c
Nb ₂ O ₅	21,38d
TiO ₂ -ZnO	115,1e
Nb ₂ O ₅ -ZnO	29,55d
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	60,37f
Sem cat	2,94a

*letras diferentes indicam valores estatisticamente diferentes (P<0,05 pelo teste Tukey, n=3).

Observa-se que, sob radiação UV, a redução da toxicidade é consideravelmente maior do que a obtida para radiação VIS. Nos casos dos catalisadores TiO₂ e TiO₂-ZnO a concentração percentual encontrada para a LC50 foi maior que 100%. Tal fato indica que quando os náuplios foram submetidos aos efluentes tratados com esses catalisadores, a porcentagem de morte foi menor que 50% para o efluente puro (sem diluição), ou seja, pode-se considerar que a toxicidade do efluente foi eliminada.

5.5 – CINÉTICA DA FOTODEGRADAÇÃO

Após a avaliação dos catalisadores mais ativos na fotodegradação do efluente de posto de combustível, foram selecionados dois catalisadores para avaliar a cinética da fotodegradação: TiO₂ e TiO₂-ZnO. As reações foram conduzidas em um reator com capacidade para 2 L de solução, ao qual foram adicionados 500 mL de efluente e 0,5 g de catalisador. As amostras foram coletadas em intervalos de 30 min e caracterizadas quanto à redução de absorbância e DQO.

Os seguintes sistemas foram avaliados: Efluente *in natura*/TiO₂/VIS, efluente clarificado/TiO₂/VIS, efluente *in natura*/TiO₂/UV, efluente clarificado/TiO₂/UV, efluente *in natura*/TiO₂-ZnO/UV e efluente clarificado/TiO₂-ZnO/UV. Os dados se ajustaram ao modelo cinético de Lagmuir-Hinshelwood para reações de ordem zero nos primeiros

minutos e primeira ordem aparente no tempo restante, conforme as equações 3.12 e 3.14. Valente *et al.* (2006) também encontraram cinética de degradação de ordem zero nos minutos iniciais da reação de fotodegradação de hidrogenoftalato de potássio e primeira ordem nos minutos seguintes. Ensaio fotocatalítico realizado por Marques (2005) apresentaram cinética de degradação de primeira ordem aparente para o efluente sintético gasolina em água.

Para o ajuste cinético da redução da absorvância foi construída a curva de diluição do efluente, onde a absorvância foi lida nos quatro comprimentos de onda (254, 280, 310 e 500 nm) para diversas diluições, simulando uma redução equivalente à concentração do efluente. A curva de diluição obtida para o efluente *in natura* é apresentada na Figura 5.76 e as equações do ajuste linear na Tabela 5.15.

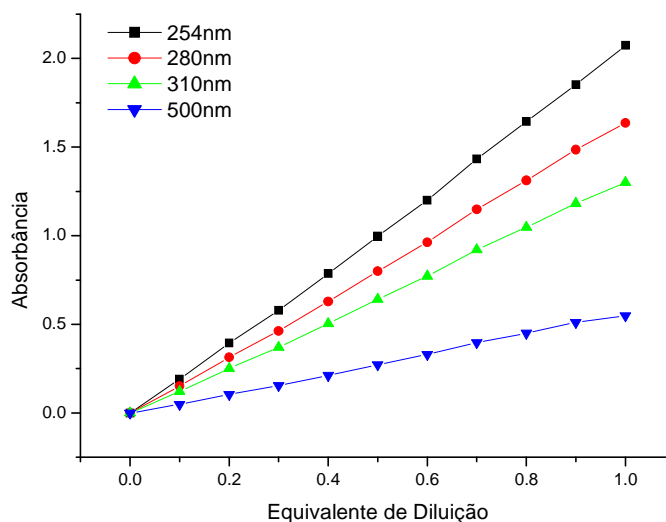


Figura 5.76 – Curva da absorvância em função da diluição do efluente *in natura*.

Tabela 5.15 – Correlação linear entre a absorvância e a diluição do efluente.

Comprimento de Onda (nm)	Equação Correspondente	R ²
254	Abs = 2,0799x – 0,0265	0,9994
280	Abs = 1,6553x – 0,0185	0,9995
310	Abs = 1,3184x – 0,0125	0,9996
500	Abs = 0,5665x – 0,0078	0,9987

As Figuras 5.77 e 5.78 apresentam o ajuste cinético dos sistemas Efluente *in natura*/TiO₂/VIS e efluente clarificado/TiO₂/VIS, respectivamente.

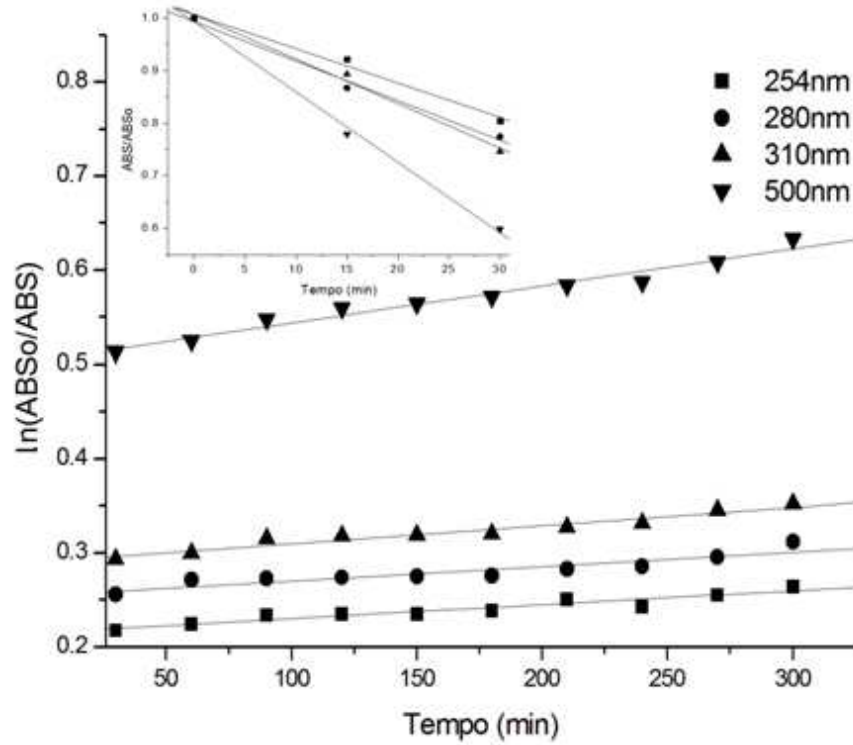


Figura 5.77 – Ajuste Cinético do sistema efluente *in natura*/TiO₂/VIS.

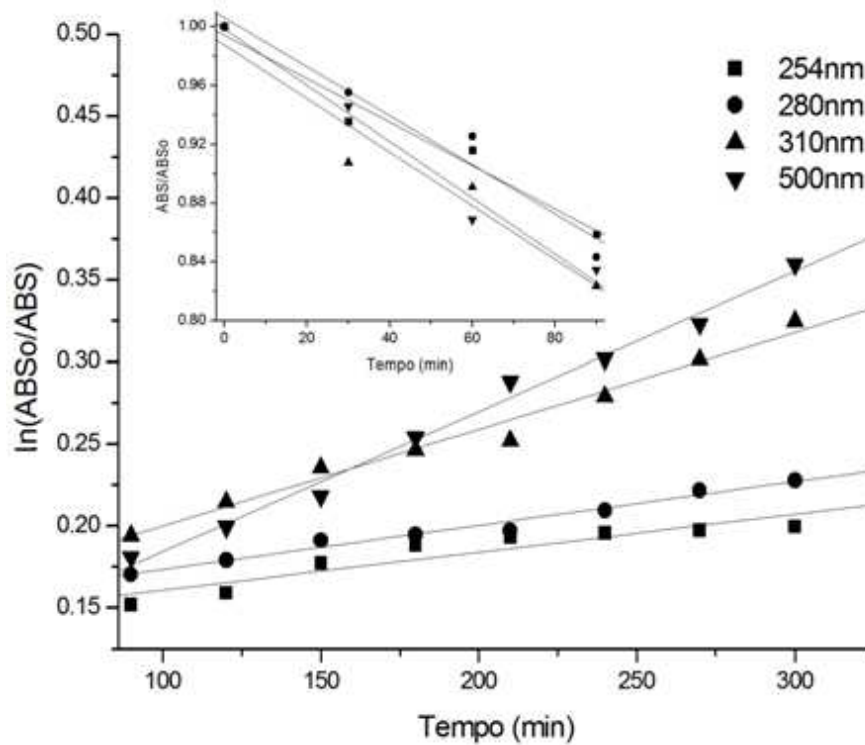


Figura 5.78 – Ajuste Cinético do sistema efluente clarificado/TiO₂/VIS.

A velocidades específicas aparentes para o dois sistemas são apresentadas na Tabela 5.16, onde k_0 é a constante de velocidade de ordem zero e k_1 é a constante de velocidade de primeira ordem.

Tabela 5.16 – Ajuste cinético para o efluente submetido à radiação VIS e TiO₂.

	<i>In natura</i> /TiO ₂ /VIS			
	254nm	280nm	310nm	500nm
$k_0 \times 10^4$ (Abs.min ⁻¹) (0 a 30min)	65,2	75,2	84,7	133,8
R ²	0,9931	0,9948	0,9959	0,9984
$k_1 \times 10^4$ (min ⁻¹) (30 a 300min)	1,48	1,54	1,94	3,94
R ²	0,9545	0,9206	0,9682	0,9815
	Clarificado/TiO ₂ /VIS			
	254nm	280nm	310nm	500nm
$k_0 \times 10^4$ (Abs.min ⁻¹) (0 a 90min)	14,8	16,7	18,2	19,1
R ²	0,9825	0,9778	0,9695	0,9905
$k_1 \times 10^4$ (min ⁻¹) (90 a 300min)	2,32	2,67	5,89	8,54
R ²	0,9318	0,9886	0,9896	0,9951

Observa-se que a constante de velocidade específica de ordem zero é maior que a de primeira ordem para os dois sistemas, fato associado à maior concentração do substrato no início da reação. À medida que a reação ocorre, a concentração diminui, ocorre a mudança na ordem de reação e ela se torna mais lenta. Para o sistema efluente *In natura*/TiO₂/VIS, a reação é de ordem zero nos primeiros 30 min, e para o sistema efluente clarificado/ TiO₂/VIS, a reação é de ordem zero nos primeiros 90 min.

As Figuras 5.79 e 5.80 apresentam o ajuste cinético para os sistemas efluente *in natura*/TiO₂/UV, efluente clarificado/TiO₂/UV, cujas constantes de velocidade específica são apresentadas na Tabela 5.17.

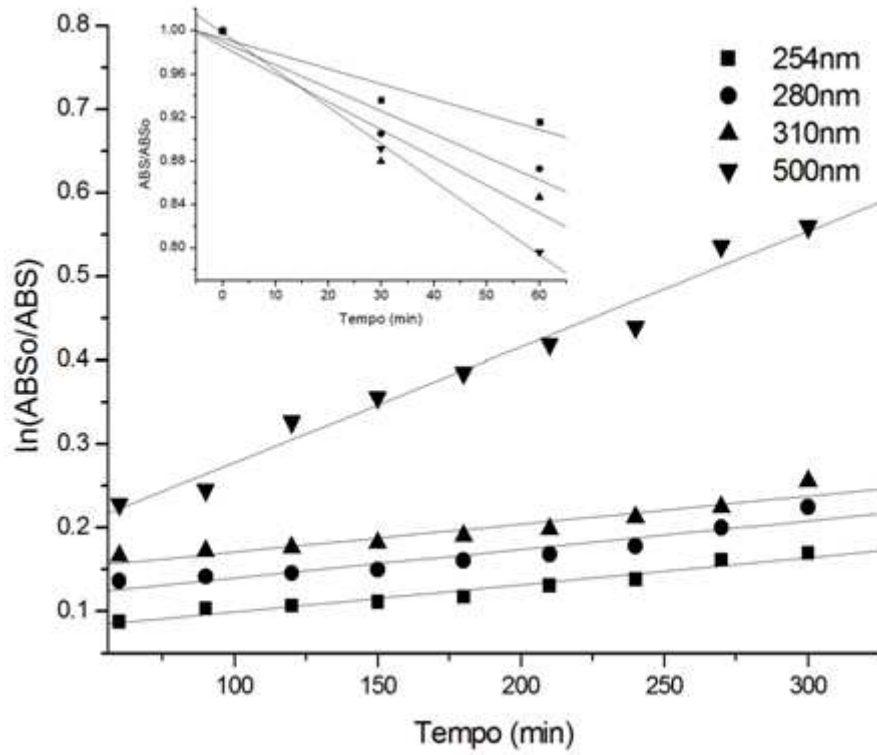


Figura 5.79 – Ajuste Cinético do sistema efluente *in natura*/TiO₂/UV.

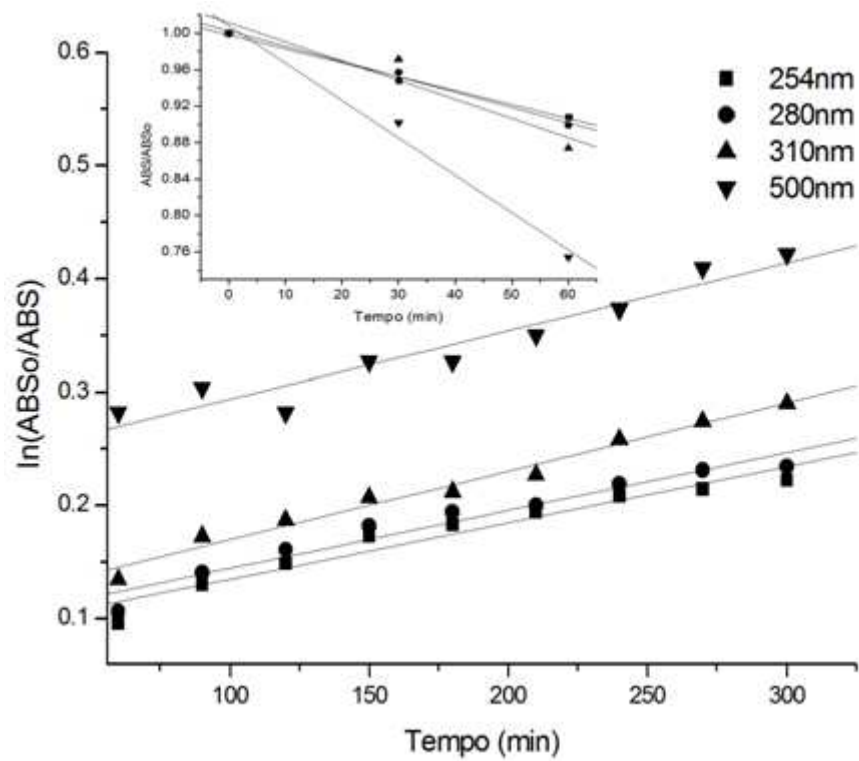


Figura 5.80 – Ajuste Cinético do sistema efluente clarificado/TiO₂/UV.

Tabela 5.17 – Ajuste cinético para o efluente submetido à radiação UV e TiO₂.

	<i>In natura</i> /TiO ₂ /UV			
	254nm	280nm	310nm	500nm
$k_0 \times 10^4$ (Abs.min ⁻¹) (0 a 60min)	14,0	21,2	25,6	34,0
R ²	0,9584	0,9622	0,9499	0,9993
$k_1 \times 10^4$ (min ⁻¹) (60 a 300min)	3,25	3,42	3,35	13,80
R ²	0,9765	0,9501	0,9500	0,9875
	Clarificado/TiO ₂ /UV			
	254nm	280nm	310nm	500nm
$k_0 \times 10^4$ (Abs.min ⁻¹) (0 a 60min)	153,0	168,0	210,0	410,0
R ²	0,9975	0,9963	0,9534	0,9934
$k_1 \times 10^4$ (min ⁻¹) (60 a 300min)	4,98	5,11	5,05	6,10
R ²	0,9702	0,9752	0,9897	0,9613

O dois sistemas apresentaram cinética de ordem zero nos primeiros 60 min de reação e cinética de primeira ordem no tempo restante. Ao contrário do que ocorreu nos sistemas TiO₂/VIS (Tabela 5.16), as velocidades específicas de reação para o efluente clarificado foram maiores que para o efluente *in natura* (exceto k_1 para $\lambda=500$ nm), indicando que o tipo de radiação empregada pode influenciar o comportamento da reação. Observa-se também que o tempo em que ocorre a mudança na ordem da reação varia com a mudança da radiação.

A seguir (Figuras 5.81 e 5.82), observam-se os ajustes cinéticos para os sistemas efluente *in natura*/TiO₂-ZnO/UV e efluente clarificado/TiO₂-ZnO/UV.

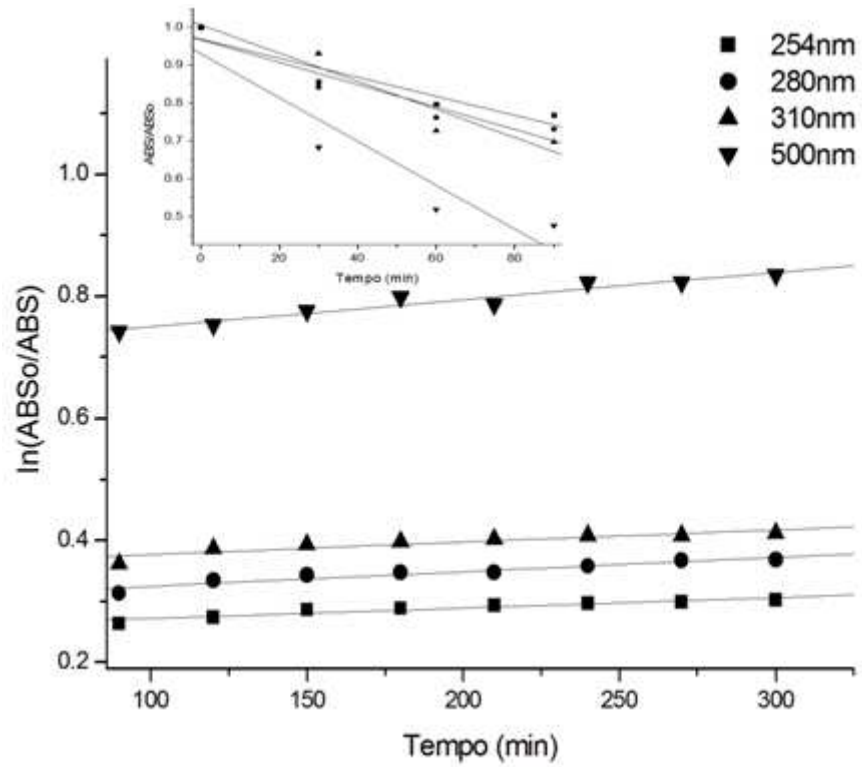


Figura 5.81 – Ajuste Cinético do sistema efluente *in natura*/TiO₂-ZnO/UV.

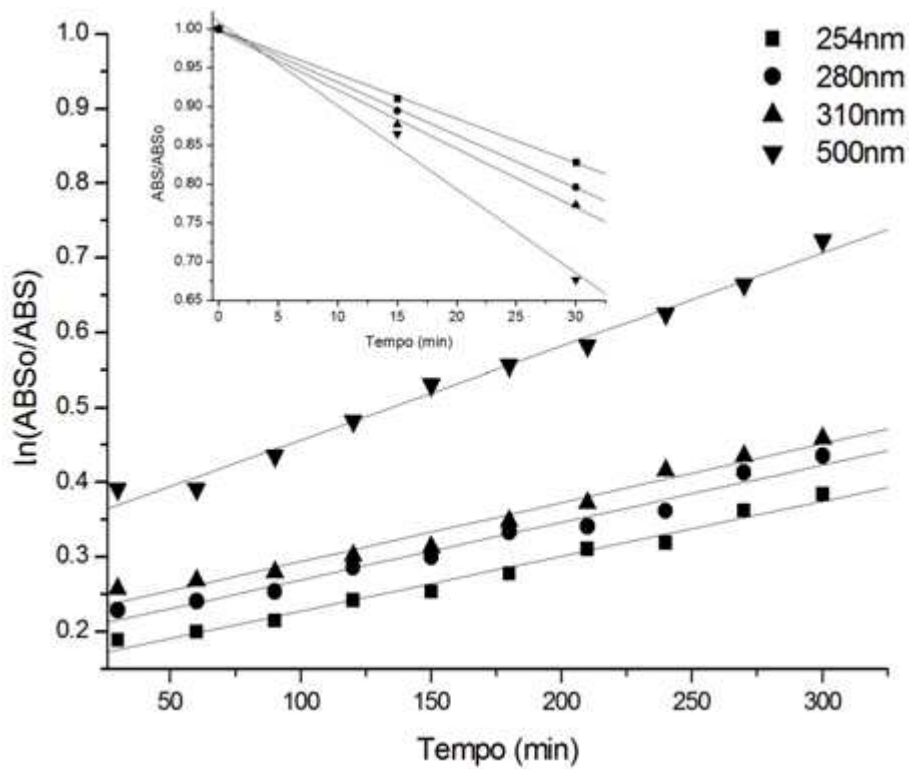


Figura 5.82 – Ajuste Cinético do sistema efluente clarificado/TiO₂-ZnO/UV.

A Tabela 5.18 apresenta a velocidade específica dos sistemas submetidos à radiação UV com o catalisador TiO₂-ZnO.

Tabela 5.18 – Ajuste cinético para o efluente submetido à radiação UV e TiO₂-ZnO.

	<i>In natura</i> /TiO ₂ -ZnO/UV			
	254nm	280nm	310nm	500nm
$k_0 \times 10^4$ (Abs.min ⁻¹) (0 a 90min)	25,2	29,6	37,2	57,8
R ²	0,9440	0,9515	0,9609	0,9424
$k_1 \times 10^4$ (min ⁻¹) (90 a 300min)	1,73	2,37	2,03	4,48
R ²	0,9509	0,9601	0,9128	0,9680
	Clarificado/TiO ₂ -ZnO/UV			
	254nm	280nm	310nm	500nm
$k_0 \times 10^4$ (Abs.min ⁻¹) (0 a 30min)	57,3	68,0	75,6	107,8
R ²	0,9997	0,9998	0,9987	0,9997
$k_1 \times 10^4$ (min ⁻¹) (30 a 300min)	7,37	7,70	7,89	12,5
R ²	0,9939	0,9865	0,9886	0,9914

Utilizando o catalisador TiO₂-ZnO, o tempo em que ocorre a mudança de ordem é de 90 min para o efluente *in natura* e 30 min para o efluente clarificado, sendo que as constantes de velocidade específica de ordem zero e de primeira ordem foram maiores em todos os comprimentos de onda para o efluente clarificado.

Novamente observa-se que a velocidade de degradação dos hidrocarbonetos ocorreu na seguinte ordem para a maioria dos sistemas: 500nm>310nm>280nm>254nm. As únicas exceções ocorreram para os sistemas TiO₂/UV (Tabela 5.17), onde a velocidade de degradação a 310 nm foi aproximadamente igual à velocidade de degradação a 280 nm (3,35 e 3,42x10⁻⁴ min⁻¹ para o efluente *in natura*, e 5,05 e 5,11x10⁻⁴ min⁻¹ para o efluente clarificado a 310 e 280 nm, respectivamente). Segundo Boroski *et al.* (2009), o processo de fotooxidação ocorre preferencialmente em compostos de maior densidade eletrônica, que por sua vez, absorvem em comprimentos de onda maiores.

5.6 – EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO COMBINADO

A caracterização do efluente após o tratamento por coagulação/floculação seguido de degradação fotocatalítica é apresentada na Tabela 5.19. Foram caracterizados os efluente submetidos ao tratamento fotocatalítico sob radiação VIS (com o catalisador TiO_2) e sob radiação UV (com o catalisador $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$). O efluente foi analisado quanto ao pH, turbidez, DQO e LC50. Observa-se uma grande redução de todos os parâmetros, demonstrando a eficiência do tratamento e a contribuição da clarificação na qualidade final do efluente tratado.

A DQO do efluente *in natura* reduziu de 1363 para 362 mg/L após a coagulação/floculação e para 152 e 104 mg/L após fotocátalise com os sistemas TiO_2 /VIS e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ /UV, respectivamente. Como já foi discutido anteriormente, a redução na toxicidade alcançada pelo sistema coagulação/ $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ /UV foi tal que o índice de sobrevivência dos náuplios no efluente tratado puro (sem diluição) foi maior que 50%, demonstrando a capacidade do processo combinado eliminar a toxicidade do efluente.

Tabela 5.19 – Eficiência do Tratamento Combinado.

Parâmetro	Efluente <i>in natura</i>	Efluente Clarificado	Após Fotocatálise	
			TiO_2 /VIS	$\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ /UV
pH	6,77	6,77	7,17	7,24
Turbidez (NTU)	325,7	33,5	3,78	9,58
DQO (mg/L)	1363	362	152	104
LC50 (%)	1,31	2,91	23	115*

*porcentagem de morte <50% para o efluente tratado puro.

Os bons resultados encontrados para a fotodegradação do efluente clarificado sob irradiação VIS demonstram o potencial da aplicação da radiação solar no tratamento fotocatalítico desse tipo de efluente. Apesar dos resultados ainda se mostrarem melhores para a radiação UV, mudanças estruturais nos catalisadores podem permitir alcançar resultados semelhantes e até superiores ao obtidos para esta radiação.

A Figura 5.83 mostra o efluente *in natura*, após coagulação/floculação e após a fotocátalise. A coagulação reduziu parcialmente a cor do efluente *in natura*, que se tornou incolor após a fotocátalise. Foi possível obter um efluente tratado límpido, sem toxicidade e com baixa concentração de matéria orgânica.

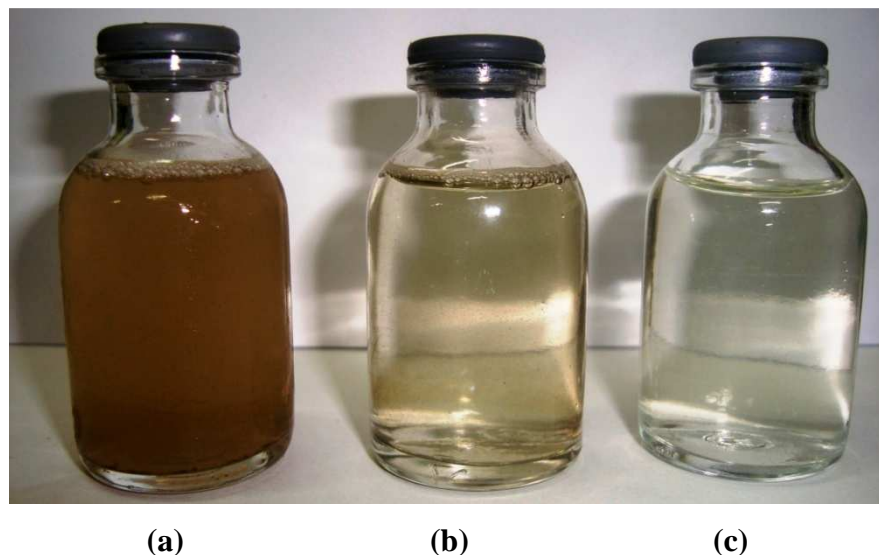


Figura 5.83 – (a) Efluente *in natura*; (b) Efluente Clarificado com TANFLOC[®] SG; (c) Efluente Após Fotocatálise (TiO₂-ZnO/UV).

Os espectros de absorção (Figura 5.84) mostram uma redução considerável dos poluentes do efluente, demonstrando que foi possível remover boa parte dos hidrocarbonetos presentes.

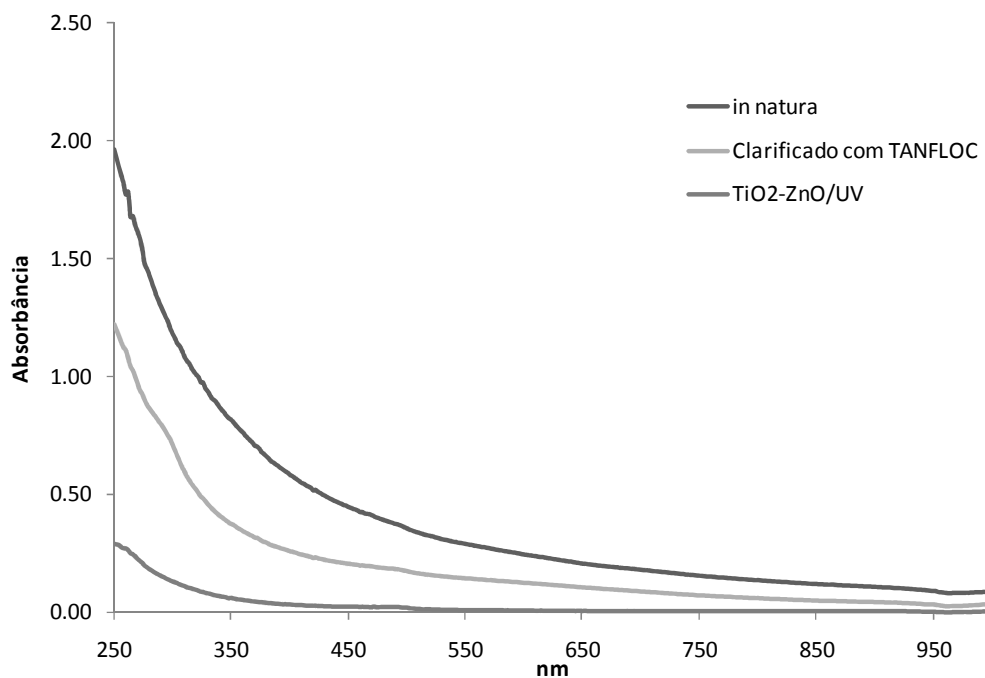


Figura 5.84 – Espectros de Absorção UV-VIS para o efluente tratado.

A redução média na absorbância ao longo do comprimento de onda avaliado foi de 54% após a coagulação/floculação, alcançando 95% após a fotocatalise com relação ao

efluente *in natura*. Tais resultados demonstram que o tratamento combinado de efluentes de posto de combustível por coagulação/floculação/fotocatálise pode ser utilizado para reduzir os poluentes presentes no efluente, eliminando sua toxicidade.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Os coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 foram eficientes na redução de turbidez e carbono orgânico total do efluente de posto de combustível, entretanto, houve uma redução acentuada no pH do efluente devido à formação de íons H^+ no meio com a adição dos coagulantes.

O coagulante orgânico TANFLOC[®] SG mostrou-se uma boa alternativa aos coagulantes químicos, pois, além de alcançar uma boa redução de COT, DQO e turbidez (51,8; 73,4 e 89,7%, respectivamente) com uma dosagem de 500 mg/L, não consumiu alcalinidade do meio.

O lodo gerado pela coagulação com o coagulante TANFLOC[®] SG apresentou boa sedimentabilidade e IVL de 98 mg/L. O termograma demonstrou que o lodo possui uma ampla região de degradação exotérmica, podendo ser submetido à decomposição térmica mediante avaliação das espécies que estão sendo volatilizadas.

A calcinação dos catalisadores provocou a diminuição da sua área superficial específica, e o catalisador que apresentou maior área, mesmo depois de calcinado foi o Nb_2O_5 . As análises de espectroscopia fotoacústica e MEV permitiram observar que os seis catalisadores possuem valores de *band gap* muito próximos e morfologia semelhante.

A mistura dos óxidos na síntese dos catalisadores mistos não causou interação entre eles que pudesse ser observada pela análise textural e de DRX. As áreas superficiais dos óxidos mistos corresponderam à média ponderada das áreas de cada óxido puro e os picos encontrados nos difratogramas foram os correspondentes a cada óxido na sua formação estrutural original. Entretanto, os resultados dos testes fotocatalíticos demonstraram que há sinergia entre eles, pois com o catalisador $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ foram alcançados melhores resultados do que com os respectivos óxidos puros sob radiação UV.

Os ensaios fotocatalíticos indicaram que o tratamento combinado de efluentes de postos de combustíveis por coagulação/floculação seguido de decomposição fotocatalítica permite a redução da carga poluente dos mesmos, mostrando-se um processo promissor na remoção de compostos tóxicos. Sob irradiação VIS, o catalisador que apresentou maior atividade foi o TiO_2 , enquanto sob irradiação UV, o melhor catalisador foi o $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

Para o sistema efluente *in natura*/ TiO_2 /VIS, houve redução de 34,7% dos hidrocarbonetos alifáticos (254 nm) e 36,6% dos aromáticos (280 nm) e 42,9% da DQO,

enquanto para o sistema efluente *in natura*/TiO₂-ZnO/UV a redução dos alifáticos foi de 32,1% e dos aromáticos de 38,1% e da DQO foi de 45,3%.

Quando o efluente clarificado foi submetido à fotocatálise, observou-se um comportamento semelhante ao do efluente *in natura* com relação aos catalisadores mais ativos (TiO₂/VIS e TiO₂-ZnO/UV). A redução na absorbância e na DQO foram maiores para a fotodegradação do efluente clarificado, fato que evidencia a influência da carga contaminante inicial no desempenho do processo de fotocatálise.

Para o sistema efluente clarificado/TiO₂/VIS a redução da DQO foi de 52,7% e para o sistema efluente clarificado/TiO₂-ZnO/UV foi de 76,5%, com relação ao efluente clarificado. Houve uma grande redução da toxicidade para os dois sistemas, sendo que para o sistema efluente clarificado/TiO₂-ZnO/UV o índice de sobrevivência dos náuplios no efluente tratado puro (sem diluição) foi maior que 50%, indicando que a toxicidade do efluente foi eliminada.

As análises de caracterização realizadas para os catalisadores não foram suficientes para justificar a melhor atividade do TiO₂ e do TiO₂-ZnO na fotodegradação do efluente de postos de combustível, visto que as características avaliadas mostraram-se semelhantes para os seis catalisadores. Desta forma, mais análises de caracterização se fazem necessárias para investigar possíveis diferenças que estejam conferindo maior atividade catalítica ao TiO₂ e ao TiO₂-ZnO na degradação do efluente de posto de combustível.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS

AGUILAR, M. I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J. F. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. **Water Research**, v. 36, pp. 2910–2919, 2002.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB; M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, pp. 311-330, 2011.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in Water Environments using Artificial and Solar Light. **Catalysis Today**, v. 58, pp. 199–230, 2000.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C.; 1998.

AN, Y.-J.,. Toxicity of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) mixtures to sorghum bicolor and Cucumis sativus. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 72, n. 5, pp. 1006–1011, 2004.

ANA, Agência Nacional de Águas; CEBDS, Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. **Água: Fatos e Tendências**. 2 ed. Brasília, 2009.

ANANDAN, S.; OHASHI, N.; MIYAUCHI, M.; ZnO-based visible-light photocatalyst: Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, pp. 502–509, 2010.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2010.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N. GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS S.; Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, pp. 231–239, 2007.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, pp. 448–454, 2009.

BORSATO, F. H.; **Caracterização Física das Bacias de Drenagem do Município de Maringá e os Postos de Combustíveis como Potenciais Poluidores**. Dissertação de Mestrado, UEM, Maringá-PR. 2005.

BRASIL, NBR 13786 ABNT – Seleção de equipamentos e sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis. 2001.

BRASIL, Constituição Federal. Art 225.

CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M. Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors. **Catalysis Today**, v. 58, pp. 167–197, 2000.

CHEN, P. H.; JENQ, C. H.; Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Trace Organic Compounds Over Titanium Dioxide. **Environment International**, v. 24, n. 8, pp. 871-879, 1998.

CHO, I.-H.; KIM, L.-H.; ZOH, K.-D.; PARK, J.-H.; KIM, H.-Y. Solar Photocatalytic Degradation of Groundwater Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. **Environmental Progress**, v. 25, n.2 (Jul), pp. 99-109, 2006.

CONAMA; Resolução CONAMA n°273 de 29 de novembro de 2000.

CONAMA; Resolução CONAMA n°357 de 17 de março de 2005.

CORSEUIL, H. X.; MARTINS, M. D. M.; Efeitos Causados pela Mistura de Gasolina e Álcool em Contaminações de Águas Subterrâneas. **Boletim técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v.41, n.3/4, p.133-138, jul./dez. 1998.

CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J.; Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil, **Water Science Technology**, v. 35, pp. 9–16, 1996.

CRUZ, J. G. H.; MENEZES, J. C. S. S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H. Aplicação De Coagulante Vegetal À Base De Tanino No Tratamento Por Coagulação/Floculação E Adsorção/Coagulação/Floculação do Efluente de uma Lavanderia Industrial. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, II-042, Campo Grande-MS, 2005.

DELATORRE JUNIOR, I.; MORITA, D. M. Avaliação da Eficácia dos Critérios de Recebimento de Efluentes não Domésticos em Sistemas de Coleta e Transporte de Esgotos Sanitários em São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 1 (jan/mar), pp. 62-70, 2007.

DIMOGLO, A.; AKBULUT, H. Y.; CIHAN, F.; KARPUZCU, M. Petrochemical Wastewater Treatment by Means of Clean Electrochemical Technologies. **Clean Technology Environmental Policy**, v. 6, pp. 288–295, 2004.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de Água Subterrânea Contaminada com BTEX Utilizando Fotocatálise Heterogênea**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas-SP. 2007.

DUAN, J., GREGORY, J., Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, n. 102, pp. 475-502, 2003.

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, pp. 330–332, 2008.

ESTEVE-TURRILLAS, F.A.; ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. Headspace–mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n 1, pp. 89-96, 2007.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados do Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n.2, pp. 29-46, 2001.

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

HAYAT, K; GONDAL, M.A.; KHALED, M. M.; AHMED, S.; SHEMSI; A. M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, pp. 122–129, 2011.

HERRMANN, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, pp. 115–129, 1999.

HO, D. P.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. Photocatalysis-membrane hybrid system for organic removal from biologically treated sewage effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 68, pp. 145–152, 2009.

HUANG, Y., ZHANG Y., HU, X. Structural, morphological and electrochromic properties of Nb₂O₅ films deposited by reactive sputtering, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, pp. 155-162, 2003

IAP, Instituto Ambiental do Paraná. Procedimento Técnico 01-PT-0172-DEA.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: < <http://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em 04/11/2010.

JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA, (CDROM), 1995.

JEHNG, J-M; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemical Materials**, v. 3, pp. 100-107, 1991.

KHAN, U.; BENABDERRAZIK, N.; BOURDELAIS, A. J.; BADEN, D. G.; REIN, K.; GARDINALI, P. R.; ARROYO, L.; O`SHEA, K. E. UV and solar TiO₂ photocatalysis of brevetoxins (PbTx_s). **Toxicon**, v. 55, pp 1008–1016, 2010.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D; Treatment of Dairy Wastewater by Inorganic Coagulants: Parametric and Disposal Studies. **Water Research**, v.44, pp. 5867-5874. 2010.

Lei 6.938/81 – Política nacional do meio ambiente.

Lei 9.433/1997 – Política Nacional de Recursos Hídricos.

LI, D.; HANEDA, H.; Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v. 51, pp. 129–137 , 2003.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR.; Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**,v.95, 735-758, 1995.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO; J. GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, pp.1–59, 2009.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R.;Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Constantes Elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, n. 4, 810-815, 2010.

MARQUES, R. G. Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial. Dissertação de Mestrado. UEM, Maringá-PR, 2005.

MATAR, S.; HATCH, L. F. **Chemistry of Petrochemical Processes**. 2ed. Gulf Professional Publishing, 2001.

MATTHEWS, R. W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. **Pure &Applied Chemistry**, v. 64, n. 9, pp. 1285-1290, 1992.

MIRANDA-GARCÍA, N., MALDONADO, M. I.; CORONADO, J.M.; MALATO, S.; Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. **Catalysis Today**., v.151, pp. 107-113, 2010.

MOISA, R. E.; **Avaliação Qualitativa de Passivos Ambientais em Postos de Serviço Através do Método de Análise Hierárquica de Processo**. Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba – PR, 2005.

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

NUNES, J. A.;**Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 4 edição revisada e ampliada. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade LTDA.2004.

OCHUMA, I. J.; OSIBO, O. O.; FISHWICK, R. P.; POLLINGTON, S.; WAGLAND, A.; WOOD, J.; WINTERBOTTOM, J. M.. Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. **Catalysis Today**, v. 128, pp. 100–107, 2007.

OLIVEIRA-MARTINS, C. R.; Avaliação da estrutura dos postos de revenda de combustíveis do Distrito Federal quanto à citotoxicidade e genotoxicidade. Tese de Doutorado. Unb, Brasília – DF, 2007.

OLIVEIRA-MARTINS, C. R.; GRISOLIA, C. K.; Toxicity and genotoxicity of wastewater from gasoline stations. **Genetics and Molecular Biology**, v.32, n. 4, pp. 853-856, 2009.

OLIVEIRA, R. P.; GHILARDI, J. A.; RATUSZNEI; RODRIGUES, J. A. D; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: Volumetric loading rate and feed strategy effects. **Chemical Engineering and Processing**, v.47, pp. 1374–1383, 2008.

ONU, Organização das Nações Unidas – Departamento de Economia e Relações Sociais das Nações Unidas. **World Urbanizations Prospects: 2003 Revision**.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, pp. 236–240, 2010.

PATIL, A. B.; PATIL, K. R.; PARDESHIA, S. K.; Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, pp. 315–323, 2010.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S. A.; Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ Gasolina Comum. 2010.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S. A.; Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ Óleo Diesel Geração Tipo B . 2010.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L.; Nb2O5 as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 82, pp. 219-224, 2008.

RAHIMPOUR, A.; RAJAEIAN, B.; HOSIENZADEH, A.; MADAENI, S. S.; GHOREISHI, F. Treatment of oily wastewater produced by washing of gasoline reserving tanks using self-made and commercial nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 265, pp. 190–198, 2011.

RODRIGUES, A. C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N. S.; GARCIA, J. C.; NOZAKIM, J.; HIOKA, N.; Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 194, pp. 1-10, 2008.

SANTANA, V. S. **Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação Vis, UV e solar**. Tese de Doutorado, UEM, Maringá-PR, 2006.

SCOENHALS, M.; Avaliação da Eficiência do Processo de Flotação Aplicado ao Tratamento Primário de Efluentes de Abatedouro Avícola. Dissertação de Mestrado. UFSC, Florianópolis – SC. 2006.

SENGUPTA, P.; SAIKIA, N.; BORTHAKUR, P. C. Bricks from Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge: Properties and Environmental Characteristics. **Journal of Environmental Engineering**. v. 128, n. 11, pp. 1090-1094, (nov) 2002.

SHIFU, C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z.; WEI, L.; Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, pp. 263–269, 2009.

SHON, H.K.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; KIM, J.-H.; KANDASAMY, J. Effect of flocculation as a pretreatment to photocatalysis in the removal of organic matter from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 56, pp. 388–391, 2007.

SILVA, S. P. **Degradação Anaeróbia de BTEX em Reatores Alimentados com Água Contaminada por Gasolina**. Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife-PE, 2008.

SOUZA, E. E. S., **Degradação Fotocatalítica de Derivados de Petróleo em Águas Subterrâneas**: Estudo da Influência do Etanol. Dissertação de Mestrado. UNIT, Aracaju-SE, 2009.

SOUZA, R. P., **Redução da Toxicidade da Vinhaça**: Tratamento Combinado Coagulação/Floculação/Fotocatálise. Dissertação de Mestrado. UEM, Maringá-PR, 2010.

SOUZA, R. P.; SANTANA, V. S.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; Influência da Composição das Fases Anatase/Rutile na Degradação Fotocatalítica da Vinhaça. **Anais do XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise**. Chile. 2010.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte : Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental , 1996.

STEPHENSON, R. J., DUFF, S. J. B., Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Research**, v. 30, n. 4, pp. 781-792, 1996.

TANABE, K.; Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, pp. 65–77, 2003.

TANAC S.A.; Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ TANFLOC SG. 1999.

TEIXEIRA, P. C. **Emprego da Flotação por Ar Dissolvido no Tratamento de Efluentes de Lavagem de Veículos Visando a Reciclagem da Água**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas-SP, 2003.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, pp. 338-350, 2006.

TIBURTIUS, E. R. L. , **Remediação de Solos e Águas Contaminadas por Compostos Orgânicos Voláteis (BTX), Utilizando Processos Fenton e Lavagem com Biosurfactantes**. Tese de Doutorado. UFPR, Curitiba-PR, 2008.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; Contaminação de Águas por BTXs e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, 441-446, 2004.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂. **Chemosphere.**, v. 64, pp. 1128–1133, 2006.

VIEIRA, P.A. VIEIRA, R.B.; FRANÇA F.P.; CARDOSO, V.L.; Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline, **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, pp. 52–59, 2007.

WANG, R.; XIN, J. H.; YANG, Y.; LIU, H.; XU, L.; HU, J.; The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites. **Applied Surface Science**, v. 227, pp. 312–317, 2004.

WEINER, R. F.; MATTHEWS, R.; **Environmental Engineering**. 4 ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2003.

YAO, T.; **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, pp. 9883-9887, 2008.

YAP, P.-S.; LIM, T.-T.; LIM, M., SRINIVASAN, M.; Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂/AC composite for the adsorption–photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light. **Catalysis Today**, v. 151, pp. 8-13, 2010.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

<http://www.br.com.br>, acesso em 14/10/2010.

<http://www.mdic.gov.br>, acesso em 21/10/2010.

<http://www.biodieselbr.com/proalcool>, acesso em 21/10/2010.

<http://goldbook.iupac.org/P04580.html>, acesso em 04/11/2010.

<http://www.artemiaworld.com>, acesso em 05/04/2011.

<http://www.tratamentodeagua.com.br>, acesso em 08/04/2011.

ANEXOS

ANEXO 1 – Ensaios exploratórios de coagulação/floculação

Tub in	212					
COT in (mg/l)	179,6					
pH in	6,26		17.06.2010			
coagulante	Cloreto Férrico					
concentração (mg/l)	500	1000	1500	2000		
Tubidez (NTU)	88,4	37,6	20,9	14,4		
COT (mg/l)	111,4	95,5	58,1	54,4		
pH final	2,96	2,43	2,24	2,12		
Tubidez remanescente (%)	41,70	17,74	9,86	6,79		
COT remanescente (%)	62,03	53,17	32,35	30,29		
Tub in	196					
COT in (mg/l)	167					
pH in	6,06		22.06.2010			
coagulante	Cloreto Férrico					
concentração (mg/l)	2000	2500	3000	3500	4000	
Tubidez (NTU)	28,5	23,2	15	17,7	18,8	
COT (mg/l)	101,1	85,1	87,1	79,5	78,6	
pH final	2,02	1,97	1,94	1,93	1,88	
Tubidez remanescente (%)	14,54	11,84	7,65	9,03	9,59	
COT remanescente (%)	60,54	50,96	52,16	47,60	47,07	
Tub in	196					
COT in (mg/l)	167					
pH in	9,5		23.06.2010			
coagulante	Cloreto Férrico					
concentração (mg/l)	500	1000	1500	2000	3000	4000
Tubidez (NTU)	8,86	32,2	47	48,5	26,8	15,4
COT (mg/l)	87,8	84,2	85,9	81,3	83	84,3
pH final	3,27	2,53	2,42	2,34	2,24	2,15
Tubidez remanescente (%)	4,52	16,43	23,98	24,74	13,67	7,86
COT remanescente (%)	52,57	50,42	51,44	48,68	49,70	50,48
Tub in	196					
COT in (mg/l)	167					
pH in	9,5		24.06.2010			
coagulante	Cloreto Férrico					
concentração (mg/l)	500	1000	1500	2000	3000	4000
Tubidez (NTU)	2,35	4,83	10,10	6,53	6,10	8,27
COT (mg/l)	89,20	83,30	85,80	85,10	86,20	139,80
pH final	3,96	2,83	2,60	2,50	2,36	2,20
Tubidez remanescente (%)	1,20	2,46	5,15	3,33	3,11	4,22
COT remanescente (%)	53,41	49,88	51,38	50,96	51,62	83,71
Tub in	187					
COT in (mg/l)	140,6					
pH in	9,5		06.07.2010			
coagulante	Cloreto Férrico					
concentração (mg/l)	100	200	300	400	500	
Tubidez (NTU)	203	142	6,02	4,92	4,2	
COT (mg/l)	143,91	119,43	82,10	76,10	78,13	
pH final	7,57	6,9	6,02	4,92	4,2	
Tubidez remanescente (%)	108,56	75,94	3,22	2,63	2,25	
COT remanescente (%)	102,36	84,94	58,39	54,13	55,57	
Tub in	201					
COT in (mg/l)	155,9					
pH in	11		06.07.2010			
coagulante	Cloreto Férrico					
concentração (mg/l)	100	200	300	400	500	1000
Tubidez (NTU)	180	163	102	33,6	4,58	158
COT (mg/l)	149,85	136,40	118,02	93,69	79,80	70,20
pH final	9,9	9,01	7,47	7,41	7,28	3,56
Tubidez remanescente (%)	89,55	81,09	50,75	16,72	2,28	78,61
COT remanescente (%)	96,12	87,49	75,70	60,09	51,19	45,03

Tub in	212					
COT in (mg/l)	179,6					
pH in	6,26		15.06.2010			
coagulante	Sulfato de Alumínio					
concentração (mg/l)	100	300	500	1000	1500	
Tubidez (NTU)	139	163	203	26,7	20,8	
COT (mg/l)	199	187,8	183,1	120,1	113,2	
pH final	6,85	5,96	5,05	4,15	4,05	
Tubidez remanescente (%)	65,57	76,89	95,75	12,59	9,81	
COT remanescente (%)	110,80	104,57	101,95	66,87	63,03	
Tub in	185					
COT in (mg/l)	135,052					
pH in	9,5		07.07.2010			
coagulante	Sulfato de Alumínio					
concentração (mg/L)	100	300	500	1000	1500	2000
Tubidez	190	143	5,43	2,87	2,86	3,7
COT (mg/l)	142,52	96,18	78,83	78,88	74,63	73,68
pH final	6,95	6,41	5,66	4,39	4,09	3,94
Tubidez remanescente (%)	102,70	77,30	2,94	1,55	1,55	2,00
COT remanescente (%)	105,53	71,21	58,37	58,41	55,26	54,56
Tub in	174					
COT in (mg/l)	269,358					
pH in	11		23.07.2010			
coagulante	Sulfato de Alumínio					
concentração (mg/L)	100	300	500	1000	1500	2000
Tubidez	167	116	5,42	4,53	4,43	9,41
COT (mg/l)	162,78	150,69	76,37	100,22	124,01	78,03
pH final	9,80	8,04	7,03	4,96	4,35	4,14
Tubidez remanescente (%)	95,98	66,67	3,11	2,60	2,55	5,41
COT remanescente (%)	60,43	55,94	28,35	37,21	46,04	28,97

ANEXO 2 – Planilhas de Cálculo do Planejamento Composto Central



Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático Duas Variáveis



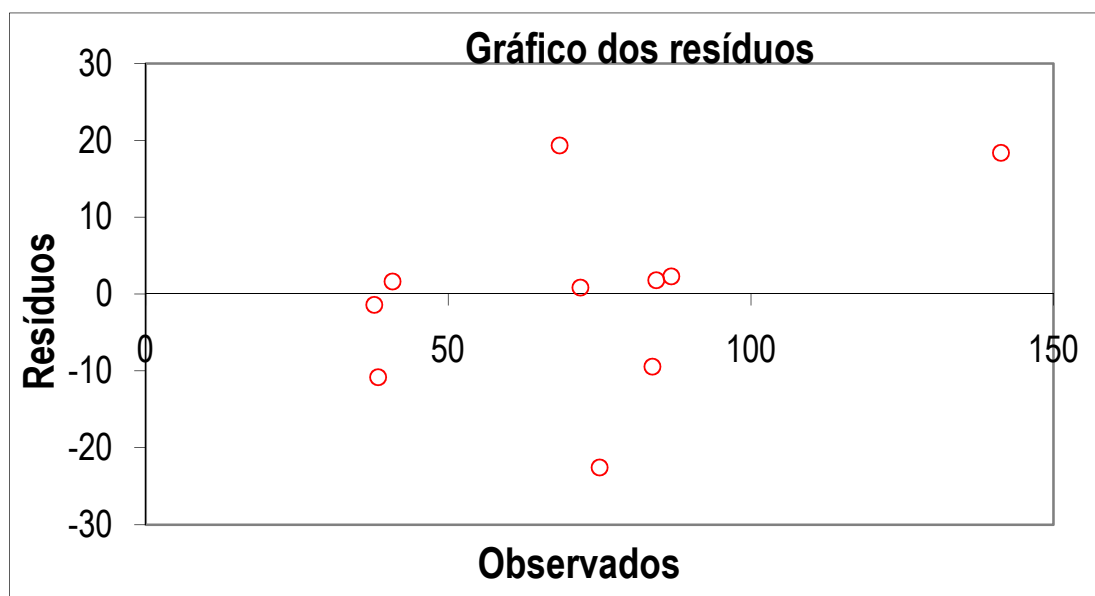
Identificaç. **COT AI2(SO4)3** Data: **11/13/2010**

Planejamento			Respostas Estimadas		Coeficientes	Erro	t (1)	p
Ensaio	X ₁	X ₂	y	ŷ				
1	-1	-1	141.31	122.95	SG b ₀	39.2 ± 1.521972899	25.73621102	0.0247
2	1	-1	68.40	49.076	SG b ₁	-16 ± 0.76213452	20.43709332	0.0311
3	-1	1	71.84	71.004	b ₂	-4.6 ± 0.76213452	6.050612608	0.1043
4	1	1	84.37	82.571	SG b ₁₁	16.1 ± 1.010560543	15.95704354	0.0398
5	-1.41	0	83.73	93.191	SG b ₂₂	26.1 ± 1.010560543	25.8310146	0.0246
6	1.41	0	38.44	49.267	SG b ₁₂	21.4 ± 1.076216521	19.84649425	0.0321
7	0	-1.41	75.00	97.569	Nível de significância: α 0.05 $\frac{\pm}{\pm}$			
8	0	1.41	86.85	84.565	Parâmetros para a ANOVA			
9	0	0	40.81	39.17	n° de parâmetros (p)	6		
10	0	0	37.77	39.17	n° total de observações (n)	10		
11					n° de níveis (m)	9		
12					nível de significância (α)	0.05 $\frac{\pm}{\pm}$		
13								

Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão	7160	5	1432	3.9765	0.1028
Resíduos	1440	4	360		
F. Ajuste	1436	3	479	103.3	0.0722
Erro Puro	4.633	1	4.63		
Total	8600	9			

% variação explicada 83.251
 % máx. de variação explicável 93.946





Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático
Duas Variáveis

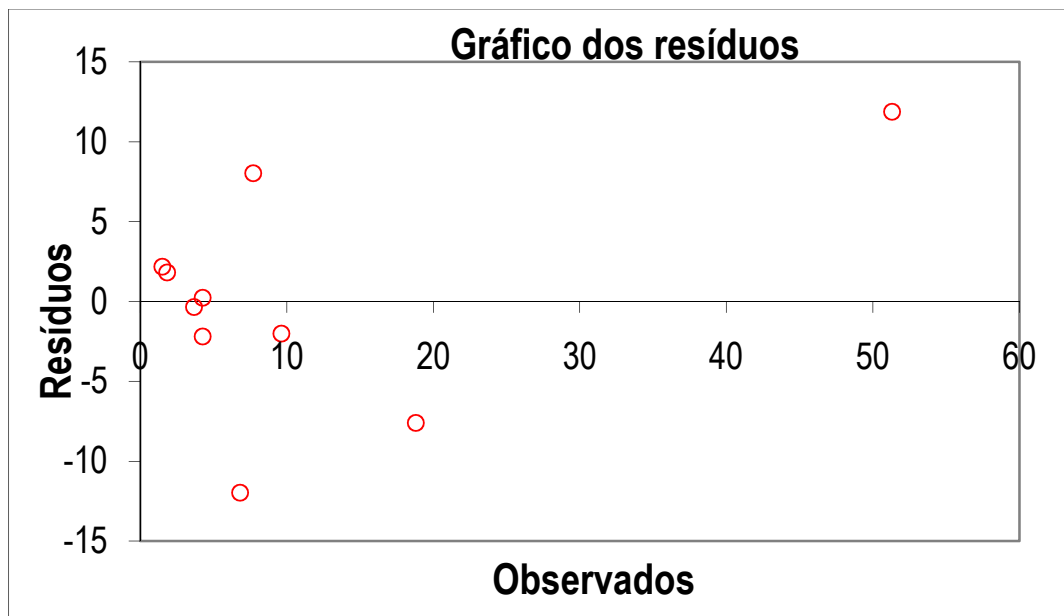


Identificação: **TURBIDEZ AI2(SO4)3** Data: **11/13/2010**

Planejamento			Respostas	Estimadas	Coefficientes	Erro	t (1)	p
Ensaio	X ₁	X ₂	y	ŷ				
1	-1	-1	18.80	26.4	SG b ₀	4.028644254 ± 0.3	13.4290533	0.0473
2	1	-1	1.50	-0.6827	SG b ₁	-3.856159575 ± 0.15	65.60991745	0.0097
3	-1	1	6.82	18.8	b ₂	-0.114728818 ± 0.15	0.763720213	0.5848
4	1	1	4.26	6.4579	SG b ₁₁	10.81850369 ± 0.2	54.31230793	0.0117
5	-1.41	0	51.30	39.434	b ₂₂	-2.103381523 ± 0.2	10.55964006	0.0601
6	1.41	0	9.63	11.64	SG b ₁₂	3.685 ± 0.21	17.37125659	0.0366
7	0	-1.41	1.83	0.0087	Nível de significância: α 0.05 $\frac{\alpha}{2}$			
8	0	1.41	7.72	-0.3149	Parâmetros para a ANOVA			
9	0	0	3.67	4.0286	n° de parâmetros (p)	6		
10	0	0	4.27	4.0286	n° total de observações (n)	10		
11					n° de níveis (m)	9		
12					nível de significância (α)	0.05 $\frac{\alpha}{2}$		
13								

Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão	1610	5	322	3.0394	0.152
Resíduos	423.8	4	106		
F. Ajuste	423.6	3	141	784.44	SG 0.0262
Erro Puro	0.18	1	0.18		
Total	2034	9			
% variação explicada				79.164	
% máx. de variação explicável				99.991	





Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático
Duas Variáveis



Identificaç: COT FeCl3 **Data:** 11/13/2010

Planejamento			Respostas Estimadas		Coeficientes		Erro	t (1)	ρ
Ensaio	X ₁	X ₂	y	\hat{y}	SG	b ₀			
1	-1	-1	59.03	58.291		38.76688951	± 3.03	12.79669246	0.0496
2	1	-1	128.82	105.1		b ₁	± 1.52	3.782417961	0.1645
3	-1	1	108.94	112.34		b ₂	± 1.52	1.397149952	0.3955
4	1	1	62.15	42.576	SG	b ₁₁	± 2.01	14.48043293	0.0439
5	-1.41	0	110.84	104.77		b ₂₂	± 2.01	5.807748828	0.1086
6	1.41	0	62.07	88.584	SG	b ₁₂	± 2.14	13.60436569	0.0467
7	0	-1.41	51.83	64.981		Nível de significância: α 0.05			
8	0	1.41	51.72	59.004		Parâmetros para a ANOVA			
9	0	0	35.86	38.767		n° de parâmetros (p)	6		
10	0	0	41.92	38.767		n° total de observações (n)	10		
11						n° de níveis (m)	9		
12						nível de significância (α)	0.05		
13									

Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	ρ
Regressão	7548	5	1510	3.1088	0.1472
Resíduos	1942	4	486		
F. Ajuste	1924	3	641	34.937	0.1236
Erro Puro	18.36	1	18.4		
Total	9490	9			

% variação explicada 79.533
 % máx. de variação explicável 99.807





Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático
Duas Variáveis

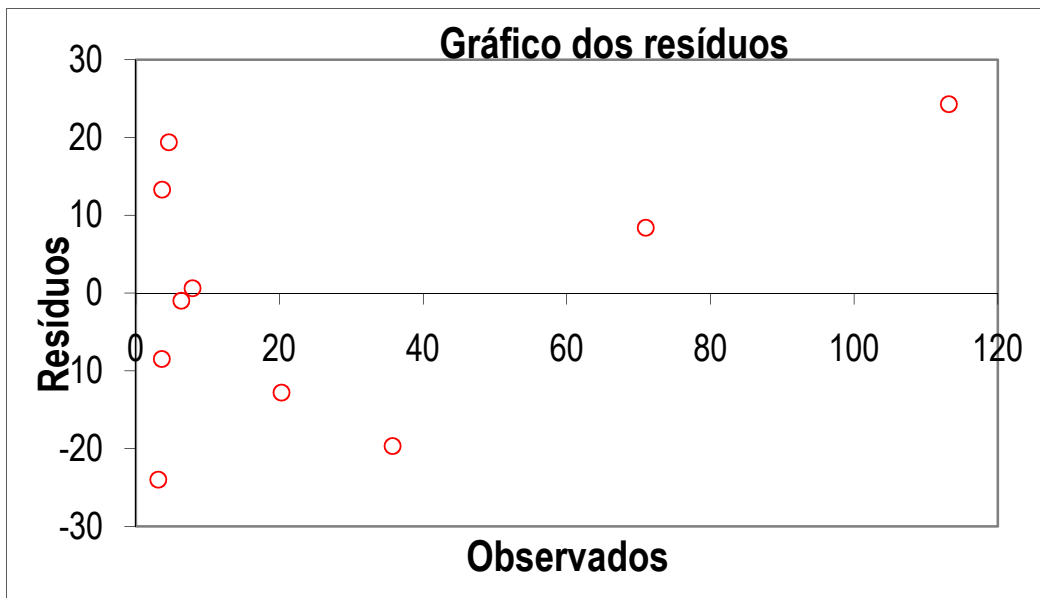


Identificaç. TURBIDEZ FeCl3 Data: 11/13/2010

Planejamento			Respostas	Estimadas	Coeficientes	Erro	t (1)	p
Ensaio	X ₁	X ₂	y	ŷ				
1	-1	-1	3.63	12.109	SG b ₀	7.29 ± 0.79	9.233461757	0.0687
2	1	-1	35.74	55.404	b ₁	9.33 ± 0.4	23.58917941	0.027
3	-1	1	20.29	33.081	b ₂	-1.8 ± 0.4	4.625624244	0.1355
4	1	1	3.13	27.113	SG b ₁₁	34.4 ± 0.52	65.66233902	0.0097
5	-1.41	0	71.00	62.611	SG b ₂₂	-9.8 ± 0.52	18.70148627	0.034
6	1.41	0	113.19	88.926	SG b ₁₂	-12 ± 0.56	22.04730765	0.0289
7	0	-1.41	3.64	-9.6281	nível de significância: 0.05			
8	0	1.41	4.60	-14.788	Parâmetros para a ANOVA			
9	0	0	6.31	7.2943	n° de parâmetros (p) 6			
10	0	0	7.89	7.2943	n° total de observaç 10			
11					n° de níveis (m) 9			
12					nível de significânci 0.05			
13								

Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão	10033	5	2007	3.3305	0.1335
Resíduos	2410	4	603		
F. Ajuste	2409	3	803	643.26 SG	0.029
Erro Puro	1.248	1	1.25		
Total	12443	9			
% variação explicada				80.632	
% máx. de variação explicável				99.99	



ANEXO 3 - Distância interplanar (d), intensidade relativa (I/I₀), e índices de Miller (hkl)
os catalisadores

Tabela A1 - Distância interplanar (d), intensidade relativa (I/I₀), e índices de Miller TiO₂

pico	2θ	I/I₀(%)	d (nm)	fase	hkl
1	25,20	92,45	3,53	anatase	101
2	36,98	38,33	2,43	anatase	103
3	37,80	100,00	2,38	anatase	004
4	38,58	40,57	2,33	anatase	112
5	48,10	71,04	1,89	anatase	200
6	53,88	93,88	1,70	anatase	105
7	55,14	96,74	1,66	anatase	211
8	62,12	25,69	1,49	anatase	213
9	62,70	82,67	1,48	anatase	204
10	68,80	37,31	1,36	anatase	116
11	70,30	42,20	1,34	anatase	220
12	75,00	77,37	1,27	anatase	215
13	76,08	21,61	1,25	anatase	301

Tabela A2 - Distância interplanar (d), intensidade relativa (I/I₀), e índices de Miller ZnO

pico	2θ	I/I₀(%)	d (nm)	fase	hkl
1	31,82	58,95	2,81	hexagonal	100
2	34,46	43,28	2,60	hexagonal	002
3	36,28	99,38	2,47	hexagonal	101
4	47,56	22,28	1,91	hexagonal	102
5	56,58	30,41	1,63	hexagonal	110
6	62,84	28,00	1,48	hexagonal	103
7	66,38	5,32	1,41	hexagonal	200
8	67,94	23,99	1,38	hexagonal	112
9	69,06	11,90	1,36	hexagonal	201
10	72,34	1,07	1,31	hexagonal	004
11	76,84	2,69	1,24	hexagonal	202

Tabela A3 - Distância interplanar (d), intensidade relativa (I/I₀), e índices de Miller Nb₂O₅

pico	2θ	I/I₀(%)	d (nm)	fase	hkl
1	22,68	98,15	3,92	hexagonal	001
2	28,62	100,00	3,12	hexagonal	100
3	36,84	44,04	2,44	hexagonal	101
4	46,22	21,92	1,96	hexagonal	002
5	50,66	19,55	1,80	hexagonal	110
6	55,18	23,50	1,66	hexagonal	102
7	56,10	16,66	1,64	hexagonal	111
8	58,86	8,42	1,57	hexagonal	200
9	63,80	7,73	1,46	hexagonal	201
10	70,98	9,80	1,33	hexagonal	112

Tabela A4 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do ZnO-Nb₂O₅

pico	2θ	I/I₀(%)	d (nm)	Composto
1	22,60	8,17	3,93	Nb ₂ O ₅
2	28,62	10,12	3,12	Nb ₂ O ₅
3	31,82	53,97	2,81	ZnO
4	34,46	37,41	2,60	ZnO
5	36,40	100,00	2,47	ZnO
6	46,02	3,17	1,97	Nb ₂ O ₅
8	47,56	21,53	1,91	ZnO
9	50,28	3,41	1,81	Nb ₂ O ₅
10	54,86	3,51	1,67	Nb ₂ O ₅
11	56,58	30,38	1,63	ZnO
12	62,84	25,28	1,48	ZnO
13	66,38	6,59	1,41	ZnO
14	67,94	24,16	1,38	ZnO
15	69,06	11,57	1,36	ZnO
16	72,18	2,17	1,31	ZnO
17	76,84	3,10	1,24	ZnO

Tabela A5 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do TiO₂-ZnO

pico	2 θ	I/I ₀ (%)	d (nm)	Composto
1	25,46	93,36	3,50	TiO ₂
2	31,90	59,31	2,80	ZnO
3	34,58	43,72	2,59	ZnO
4	36,40	100,00	2,47	ZnO
5	36,64	8,72	2,45	TiO ₂
6	37,92	20,76	2,37	TiO ₂
7	38,66	7,79	2,33	TiO ₂
8	47,64	23,21	1,91	ZnO
9	48,16	28,64	1,89	TiO ₂
10	53,98	16,70	1,70	TiO ₂
11	55,14	16,19	1,66	TiO ₂
12	56,68	32,59	1,62	ZnO
13	62,16	4,44	1,49	TiO ₂
14	62,92	34,36	1,48	TiO ₂ /ZnO
15	66,40	4,87	1,41	ZnO
16	68,02	23,68	1,38	ZnO
17	69,12	13,38	1,36	ZnO
18	70,30	6,50	1,34	TiO ₂
19	72,54	2,49	1,30	ZnO
20	75,10	9,75	1,26	TiO ₂
21	76,00	3,24	1,25	TiO ₂
22	76,94	3,65	1,24	ZnO

Tabela A6 - Distância interplanar (d) e intensidade relativa (I/I₀) do TiO₂-Nb₂O₅

pico	2θ	I/I₀(%)	d (nm)	Composto
1	22,68	30,26	3,82	Nb ₂ O ₅
2	25,42	100,00	3,42	TiO ₂
3	28,62	30,56	3,04	Nb ₂ O ₅
4	36,82	14,73	2,38	Nb ₂ O ₅
5	37,86	18,79	2,32	TiO ₂
6	38,58	6,06	2,28	TiO ₂
7	46,20	8,01	1,92	Nb ₂ O ₅
8	48,12	27,95	1,84	TiO ₂
9	50,50	6,95	1,76	Nb ₂ O ₅
10	53,92	16,64	1,66	TiO ₂
11	55,14	23,64	1,62	TiO ₂
12	55,92	6,42	1,60	Nb ₂ O ₅
13	58,86	4,13	1,53	Nb ₂ O ₅
14	62,12	4,46	1,46	TiO ₂
15	62,72	13,16	1,45	TiO ₂
16	68,78	6,09	1,33	TiO ₂
17	70,28	7,13	1,31	TiO ₂
18	70,90	4,26	1,30	Nb ₂ O ₅
19	75,04	8,19	1,23	TiO ₂
20	76,02	4,26	1,22	TiO ₂