

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Mayo 2008, Vol. 6, N°1, pp. 1165 - 1178

Utilización de la energía solar en la eliminación de la contaminación del agua por el diesel

G. Corro^a, M. Manríquez^a, G. Hernández-Cortez^b

^aBenemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 Sur 104,
72000 Puebla, Puebla, **México**

^bInstituto Mexicano del Petróleo, Eje central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col.
San Bartola **México D.F.**
Apartado Postal 14-BO5
e-mail: cs001380@siu.buap.mx

recibido: 05.01.08

revisado: 08.02.08

publicado: 31.05.08

Citation of the article: G. Corro, M. Manríquez, G. Hernández-Cortez. Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2008, Vol. 6, N° 1, pp 1165-1178

copyright ©BUAP 2008

Utilización de la energía solar en la eliminación de la contaminación del agua por el diesel

G. Corro^a, M. Manríquez^a, G. Hernández-Cortez^b

^aBenemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 Sur 104,
72000 Puebla, Puebla, **México**

^bInstituto Mexicano del Petróleo, Eje central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col.
San Bartola **México D.F.**
Apartado Postal 14-BO5
e-mail: cs001380@siu.buap.mx

recibido: 05.01.08

revisado: 08.02.08

publicado: 31.05.08

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., Vol. 6, N° 1, pp. 1119-1150

Resumen

En esta investigación se propone un proceso fotocatalítico para la eliminación del diesel en el agua utilizando la energía solar como fuente de radiaciones UV, y al aire como fuente de oxígeno. El proceso propuesto consiste en la utilización de los fotocatalizadores: 1%Cu/TiO₂ y 5%Cu/TiO₂ cuya preparación es fácil y de bajo costo. Los materiales utilizados en la preparación de dichos catalizadores se encuentran abundantemente en México. La eliminación del diesel en la mezcla diesel/agua fue estudiada siguiendo la evolución de los componentes del diesel en función del tiempo de exposición al sol en presencia de los fotocatalizadores. Las técnicas de análisis empleadas fueron las espectroscopias FTIR y UV-vis. Los resultados indican que la eliminación del diesel en la mezcla diesel/agua se lleva a cabo casi en su totalidad

en presencia del catalizador 5%Cu/TiO₂. Esta investigación demuestra que nuestro proceso puede realizarse a nivel industrial. La contaminación del agua por diesel u otros compuestos grasos es remediable por este método y evita la utilización de lámparas UV y agentes químicos como el H₂O₂ que producen contaminantes secundarios y elevan el costo de operación.

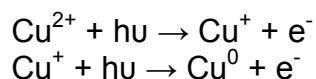
PALABRAS CLAVE: Eliminación contaminantes en agua, diesel en agua, fotocatalisis, oxidación, Cu/TiO₂.

1. Introducción.

Muchos de los contaminantes orgánicos contenidos en agua pueden ser removidos por oxidación biológica natural y por otros procesos conocidos, generalmente agentes químicos. En algunos casos la presencia de compuestos tóxicos y compuestos industriales, en el medio ambiente requieren la aplicación de nuevas tecnologías [1]. Una tecnología actual para la purificación del agua es el proceso de oxidación mediante fotoactividad de materiales sintetizados. El tratamiento de las aguas residuales es de interés mundial y preocupante, ya que es de vital importancia y relevancia la purificación y desinfección de la mismas provenientes tanto de la industrial como de los hogares [2]. La purificación fotocatalítica consiste en la eliminación de los contaminantes empleando un semiconductor y luz UV. Cuando un fotón con energía suficiente (3.2 eV) incide sobre la superficie del semiconductor puede generar un par de electrón-hueco que puede dar lugar a reacciones de oxidación-reducción. De los diferentes radicales generados, cabe destacar el radical hidroxilo ([•]OH) con alto poder oxidante. El semiconductor más usado es el TiO₂, que es un catalizador químicamente muy estable, barato, no tóxico y abundante. La modificación del semiconductor (dopaje, tratamiento térmico) puede aumentar la eficiencia fotocatalítica de éste [3]. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que incluye una gran variedad de reacciones: oxidación total o parcial, deshidrogenación, transferencia de hidrógenos en la purificación de aguas residuales y remoción de contaminantes gaseosos. La fotocatalisis es considerada como uno de los nuevos avances en la tecnología de oxidación para aire y, tratamiento y purificación de aguas [4-7].

La foto eficiencia de un catalizador depende del método de preparación del mismo [8], de su composición, del tamaño de los cristales y de la distribución de los grupos hidroxilos en la superficie del catalizador [9]. Sin embargo de acuerdo a Wang et al, [10], la reacción de foto oxidación depende de los procesos de transferencia de carga que ocurren de los grupos O₂ a la superficie del catalizador. La presencia de los metales del grupo VIII en la foto catalisis es de gran importancia por el efecto que provocan en la transferencia electrónica del oxígeno, siendo benéfico para la ruta de foto-oxidación de compuestos orgánicos. En particular se reportado que el Pt genera gran actividad foto catalítica cuando está en TiO₂ [11]. El método sol-gel es una técnica que puede ser de mucha ayuda en la preparación de los materiales semiconductores, ya que estos presentan varias ventajas como tener una gran área superficial y homogeneidad con los aditivos metálicos y por tanto buenas propiedades electrónicas, las cuales generan la movilidad electrón-hueco [12]. Yu et al, [13] reportan que un catalizador de TiO₂ dopado con ZrO₂ presenta una gran foto-actividad. Estos autores explican la alta actividad en base a la alta área superficial del catalizador, a la fuerza de los enlaces oxidrilos en la superficie del catalizador o a los defectos estructurales que resultan de la adición del zirconio dentro de la matriz de la titanía [14]. Al incorporar Cu a este mismo sistema, la foto actividad se ve nuevamente

incrementada. Okamoto et al, [15] estudiaron el efecto de la adición de Cu^{2+} en la foto actividad de la descomposición de fenol sobre TiO_2 en fase anatasa, mostrando que la interacción de Cu^{+2} actuaba como aceptor y donador de electrones dependiendo de su concentración. A bajas concentraciones (0.1 mM Cu^{+2}), la descomposición del fenol se encuentra favorecida. La explicación de la actividad de Cu^{2+} se debe a que el cobre es un generador electrónico, pues produce un par de electrón-hueco y evita su recombinación. Esto resulta en una mayor producción de radicales $\cdot\text{HO}$. La generación del par electrón-hueco depende del estado de valencia del Cu, como lo muestran las ecuaciones siguientes:



Una explicación alternativa de la actividad de Cu^{2+} puede estar basada en el efecto catalítico de Cu^{+2} en la reacción Fenon, que se expresa en la ecuación siguiente:



El efecto fotocatalítico para la eliminación de la contaminación del petróleo crudo y fracciones de aceite en agua, es un fenómeno complejo que puede conducir a la producción de múltiples subproductos que en algunos casos pueden ser más tóxicos que los de origen. Payne and Philips [16-18] reportan la degradación de los diferentes componentes del aceite y del petróleo (alquenos, aromáticos, etc). El método empleado fue la fotodegradación de dichos componentes mediante una lámpara de radiación UV en presencia de agentes químicos como el H_2O_2 , ácidos y bases. Este proceso resultó ser muy complicado y producir subproductos de reacción contaminantes.

En este estudio, se propone un proceso para la eliminación del diesel en el agua que utiliza únicamente la energía solar como fuente de radiaciones UV. Este proceso se lleva a cabo en presencia de catalizadores de Cu/TiO_2 , preparados por el método de impregnación electrostática. Este proceso no requiere de la utilización de agentes químicos adicionales para llevarse a cabo. El proceso consiste en la exposición de la mezcla diesel-agua a la radiación solar y en presencia del fotocatalizador de Cu. Los resultados presentados muestran que el proceso propuesto conduce a la obtención del agua libre de residuos producidos por la presencia del diesel en al agua.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores.

El soporte: TiO_2 (Baker 99.99%), fue impregnado con cantidades necesarias de CuNO_3 (Aldrich 99.99%) para obtener los catalizadores de Cu/TiO_2 con 1%Cu y 5%Cu en peso. Las mezclas fueron secadas a 120°C por 2 horas. El polvo obtenido fue calcinado a 400°C durante 12 horas. Un catalizador sin cobre (TiO_2) fue preparado de la misma manera para efectuar los estudios del efecto del soporte en la foto reacción.

2.2. Análisis Textural

El área superficial y la distribución de volumen de poro de los catalizadores preparados Cu/TiO₂ fue determinada por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 75 K en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2000. Antes de realizar la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron desgasificadas para eliminar los compuestos volátiles adsorbidos en la superficie.

2.3. Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de rayos X de polvos, de los sólidos de Cu/TiO₂ calcinados a 400°C se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo Siemens, modelo D 500, adaptado con monocromador de haz secundario con radiación K_α (1.5406 Å) del Cu, el cual se operó con un voltaje de 35 kv, corriente de 25 mA, la constante de tiempo fue de 4 seg, intervalo angular de 4 a 70° y velocidad angular de 2°/min.

2.4. Análisis FTIR

La reacción de fotodegradación del diesel en agua fue seguida, por la evolución de los espectros de FTIR obtenidos de las muestras acuosas en función del tiempo de exposición solar. Para la obtención de los diferentes espectros, se empleó un espectrómetro Bruker (Vertex 70) en la región de 4000- 659 cm⁻¹.

2.5. Análisis UV-vis

Los espectros de UV-vis fueron obtenidos empleando el espectrofotometro Cary-III equipado con un integrador esférico para los estudios de la reflectancia difusa. El MgO (100%) fue usado como referencia. Las muestras fueron estudiadas en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm.

2.6. Reacción fotocatalítica de la degradación del diesel en agua

La reacción fotocatalítica de la degradación del diesel en agua se llevó a cabo según el proceso propuesto en esta investigación. La mezcla diesel/agua (1/100) fue colocada en un vaso de precipitados Pyrex en presencia de 500 mg del catalizador. La mezcla se mantiene en agitación por medio de burbujeo de un flujo de aire (500mL·min⁻¹) generado por una bomba eléctrica. La mezcla así preparada, se expuso a la radiación solar durante 75 minutos (de 12:00 h a 13:15 h). Se tomaron alícuotas del líquido (1 mL) con el fin de estudiar la reacción por medio de las espectroscopias descritas en los párrafos anteriores. La temperatura medida durante el tiempo de reacción fue de 30°C.

3. Resultados y discusión

En esta investigación se propone un proceso nuevo que permite la eliminación del diesel en la mezcla diesel/agua. Este proceso se esquematiza en la Figura 1.

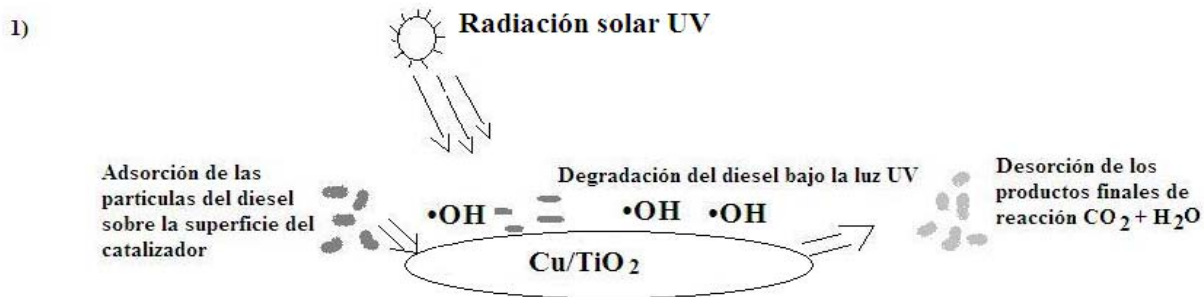


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico de la eliminación de diesel en la mezcla diesel/agua.

3.1. Análisis Textural

Las propiedades texturales de los catalizadores son mostradas en la Figura 2 y en la Tabla 1. En la Figura 2a se observan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y en la Figura 2b las distribuciones de los diámetros de poros. Las isotermas obtenidas son del tipo IV para 5%Cu/TiO₂ y 1%Cu/TiO₂, según la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming).

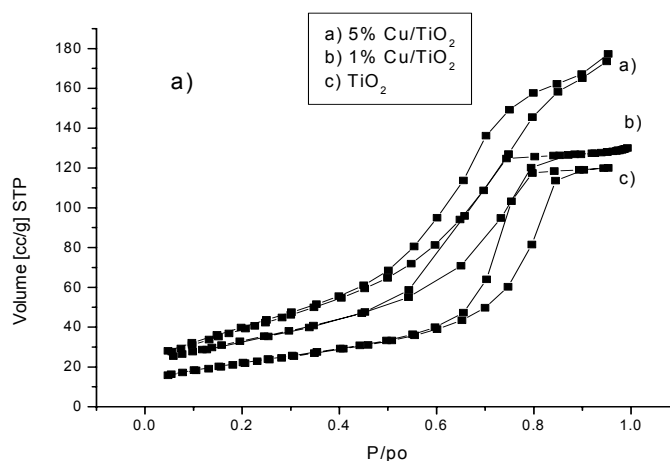


Fig. 2a. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 en los catalizadores.

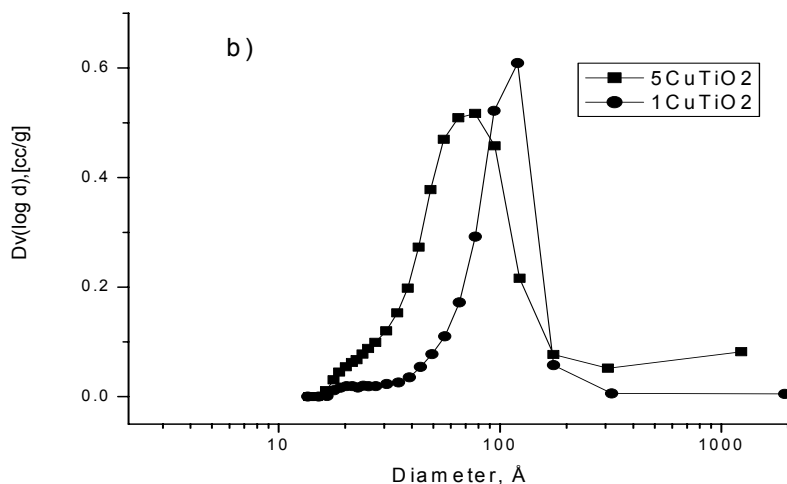


Fig. 2b. Distribución del tamaño de poro de los catalizadores.

Las histéresis presentadas por las isothermas son del tipo H2 y H1 respectivamente según la clasificación de la IUPAC. Estos resultados muestran que los catalizadores preparados son materiales meso porosos [19]. Es importante notar que el catalizador 5%Cu/TiO₂ presenta un área superficial mayor que el catalizador 1%Cu/TiO₂. Este resultado muestra que el catalizador 5%Cu/TiO₂ presenta una concentración mayor de sitios superficiales de Cu que el catalizador 1%Cu/TiO₂.

Tabla 1. Valores texturales de los catalizadores preparados.

Catalizador	Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro (Å)
TiO ₂	110	71
1%Cu/TiO ₂	79	120
5%Cu/TiO ₂	147	77

3.2. Difracción de Rayos-X

En la Figura 3 se presentan los difractogramas de los catalizadores preparados, obtenidos por DRX.

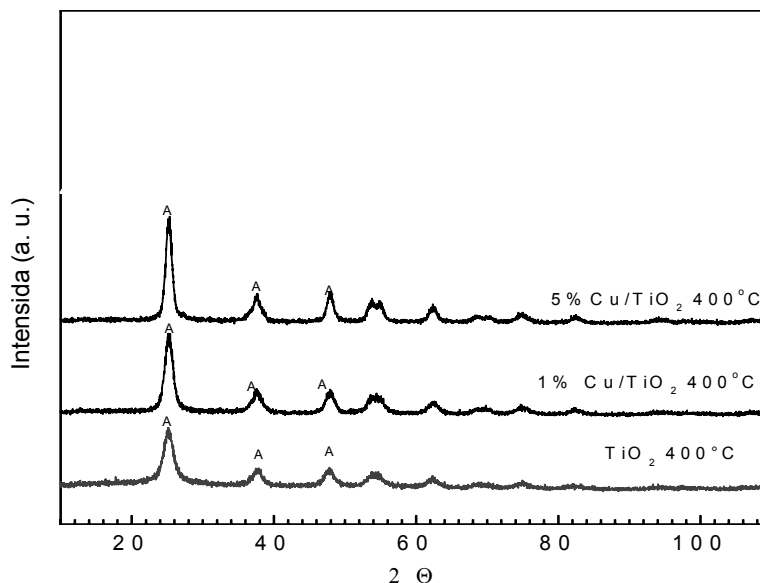


Fig 3. Espectros de DRX de los catalizadores 5%Cu/TiO₂, 1%Cu/TiO₂ y TiO₂ calcinados a 400°C.

Los picos de la intensidad en función del ángulo de difracción mostrados en esta figura, (25.26°, 38.16°, 54.03, 55.12° y 64.69°) son característicos de la fase anatasa del óxido de titanio [20]. Debido al alto grado de dispersión del Cu en la superficie de TiO₂ en los catalizadores, las señales características de dicho metal, no fueron detectadas por el método DRX. Es posible que el cobre se encuentre dentro de la estructura tetraédrica de la anatasa como se ha reportado en la literatura [21].

3.3. Análisis FTIR

La evolución de los espectros de absorbancia FTIR normalizados del diesel en función del tiempo de la reacción, se muestran en las Figuras 4a y 4b. Y en la Tabla 2 se han agrupado los valores de las longitudes de onda del espectro de absorbancia características de los componentes del diesel [22-23].

Tabla 2. Longitudes de onda del espectro de absorbancia FTIR del diesel.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asignado
2980	Enlace C-H alquenos
2967	Enlace C-H saturado

2850	Enlace C-H carbonos alifáticos
1670	Acidos grasos
1455	Acidos grasos
1342	Acidos grasos

Es importante mencionar que los espectros FTIR obtenidos de la degradación del diesel en la mezcla diesel/agua en presencia el TiO_2 no presentaron cambio alguno de las intensidades ni de las longitudes de onda de las bandas características del diesel aún después de 6 horas de exposición solar (no reportados en este trabajo).

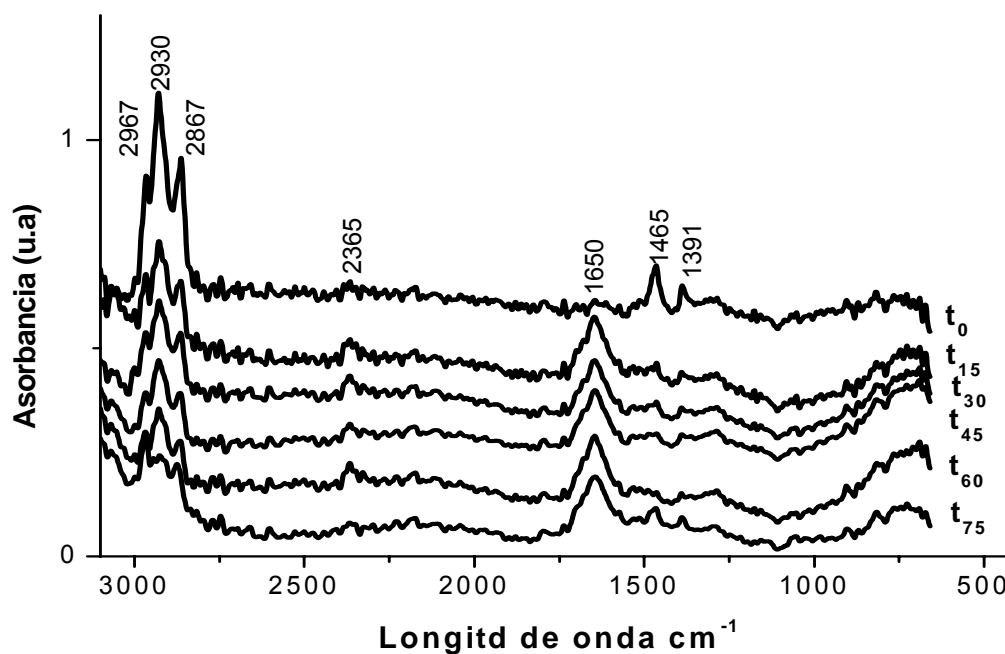


Figura 4a. Espectros de absorbanca FTIR del diesel en la mezcla diesel/agua en función del tiempo de reacción en el catalizador: 1%Cu/TiO₂.

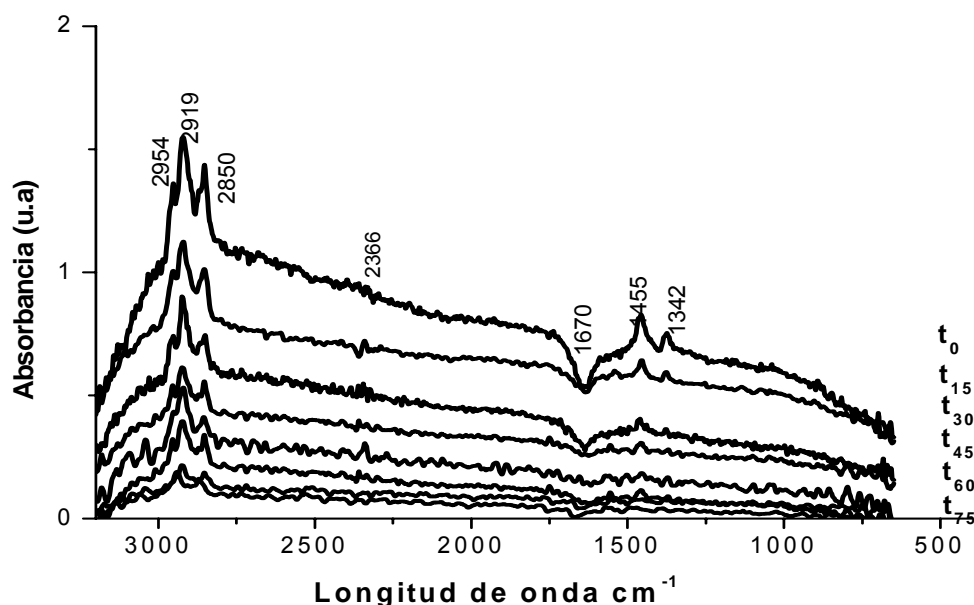


Figura 4b. Espectros de absorbanza FTIR del diesel en la mezcla diesel/agua en función del tiempo de reacción en el catalizador: 5%Cu/TiO₂.

En la Figura 4a se presenta la degradación del diesel en la mezcla diesel/agua en el catalizador de 1%Cu/TiO₂. En esta figura se observa una disminución de las intensidades de todas las bandas del espectro FTIR. Después de 75 minutos de reacción, las bandas del espectro del diesel no desaparecieron completamente. Este resultado sugiere que el catalizador 1%Cu/TiO₂ es poco activo en la degradación fotocatalítica del diesel en agua.

En la Figura 4b, se muestran los espectros FTIR obtenidos de la mezcla diesel/agua en presencia del catalizador 5%Cu/TiO₂ en función del tiempo de reacción. En esta figura se observa que después de 75 minutos de reacción, todas las bandas del espectro de absorción FTIR características del diesel desaparecen totalmente. De las Figuras 4a y 4b, emergen los siguientes hechos:

- La actividad de los catalizadores Cu/TiO₂ en la fotodegradación del diesel en la mezcla diesel/agua, aumenta con el contenido de Cu.
- Solo en el espectro de absorción FTIR de la evolución de los compuestos del diesel en el catalizador 5%Cu/TiO₂ aparece la banda en 2377 cm⁻¹. Esta banda es característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO₂ disuelto en agua, el cual se produciría por la oxidación fotocatalítica de los compuestos hidrocarbonados del diesel.

3.4. Análisis UV-vis.

Los espectros UV-vis obtenidos de la degradación del diesel en la mezcla diesel/agua en presencia el TiO_2 no presentaron cambio notable de las intensidades ni de las longitudes de onda de las señales características del diesel en la mezcla diesel/agua aún después de 6 horas de exposición solar (no reportados en este trabajo).

La evolución de los espectros de absorbancia UV-vis del diesel en la mezcla diesel/agua en función del tiempo de la reacción, se muestran en las Figuras 5a ($1\% \text{Cu}/\text{TiO}_2$) y 5b ($5\% \text{Cu}/\text{TiO}_2$).

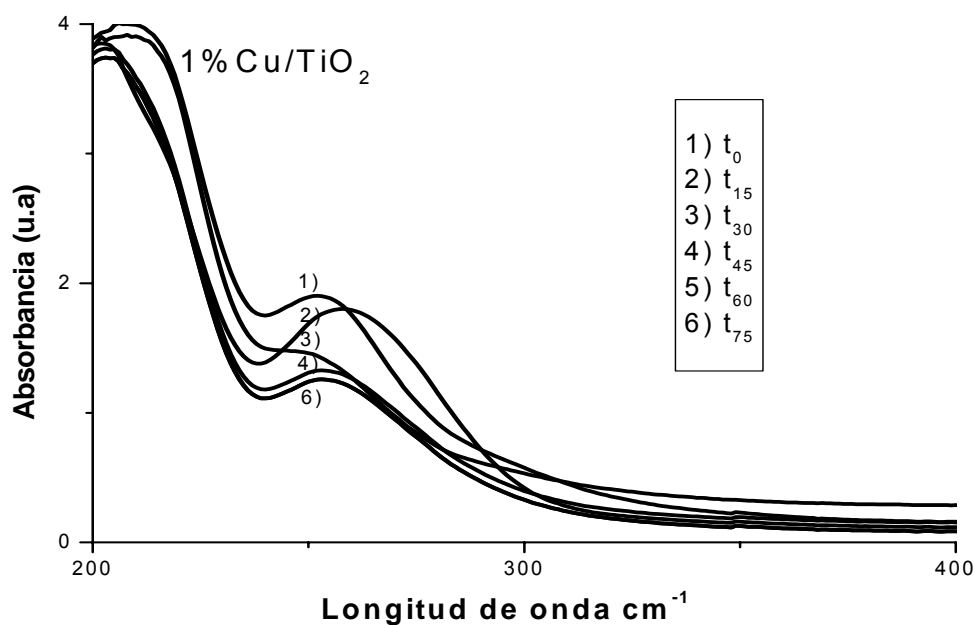


Figura 5a. Espectros de absorbancia en la región UV-vis de la mezcla diesel/agua en función del tiempo de reacción en el catalizador $1\% \text{Cu}/\text{TiO}_2$.

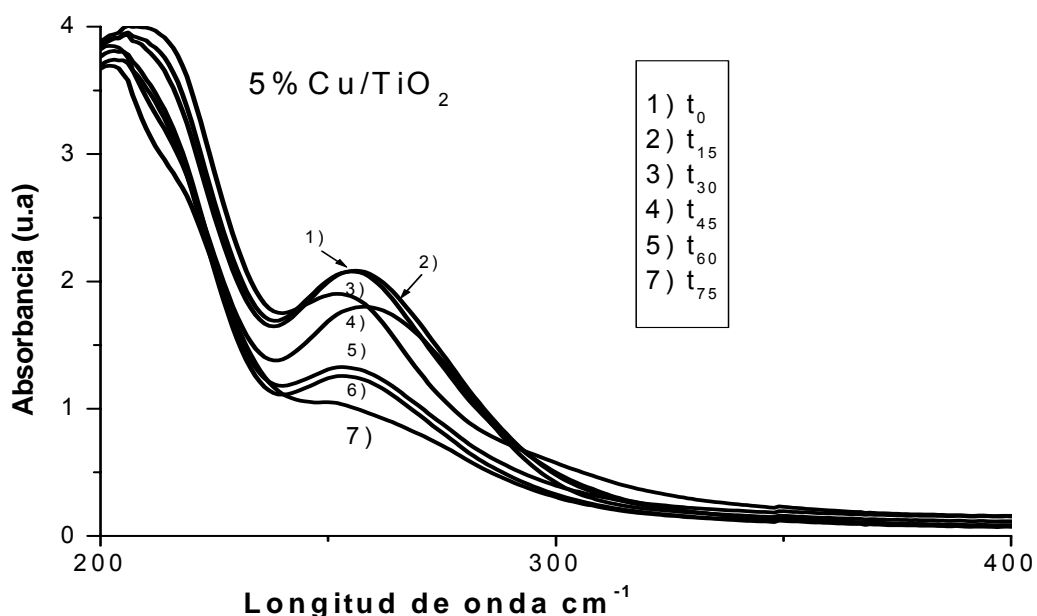


Figura 5b. Espectros de absorción en la región UV-vis de la mezcla diesel/agua en función del tiempo de reacción en el catalizador 5%Cu/TiO₂.

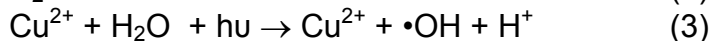
La evolución de los espectros UV-vis en función del tiempo de reacción presenta un comportamiento similar para ambos catalizadores: se observa una disminución de la banda en 255 nm al aumentar el tiempo de reacción. Esta banda corresponde a la absorción UV-vis de enlaces C=O, los cuales conforman los ácidos grasos RCOOH presentes en el diesel [21-23]. Sin embargo, la Figura 4b correspondiente al catalizador 5%Cu/TiO₂ muestra que después de 75 minutos de reacción, la banda en 255 nm disminuyó fuertemente. Este resultado sugiere que los ácidos grasos en la mezcla diesel/agua han disminuido casi en su totalidad. En el caso del catalizador 1%Cu/TiO₂, después de 75 minutos de reacción, la banda en 255nm es aún muy pronunciada, lo que indica que los ácidos grasos aún están presentes. Estos resultados muestran que la degradación de los compuestos de diesel en la mezcla diesel/agua depende esencialmente del contenido de Cu en los catalizadores Cu/TiO₂.

Ahora bien, la Figura 4b muestra que la disminución de la señal en 255 nm no disminuye de una manera proporcional al tiempo de reacción. Durante 45 minutos, la intensidad de dicha señal varía poco. Este resultado puede ser explicado en base al mecanismo de reacción siguiente:

- Formación de los pares electrón (e⁻)-hueco (h⁺) en TiO₂:



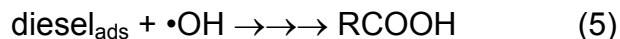
- Producción de los radicales •OH:



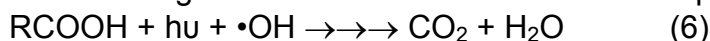
- Adsorción de compuestos del diesel en el catalizador:



- Reacción del $\text{diesel}_{\text{ads}}$ con los iones $\bullet\text{OH}$ presentes en el agua para producir ácidos orgánicos:



- Reacción de los ácidos orgánicos RCOOH con los iones $\bullet\text{OH}$ presentes en el agua:



La producción de los radicales $\bullet\text{OH}$ estaría en función del número de sitios Cu^{2+} en la superficie del catalizador. Dado que el catalizador $5\%\text{Cu/TiO}_2$ presenta un mayor número de estos sitios, (como se muestra en la Tabla 1), la velocidad de producción de grupos $\bullet\text{OH}$ es mayor y por lo tanto, la oxidación de los grupos $\text{C}=\text{O}$ del ácido RCOOH se lleva a cabo a velocidades mayores que en el catalizador $1\%\text{Cu/TiO}_2$.

Después del tiempo de producción de los radicales $\bullet\text{OH}$ (reacciones 2 y 3) se establece un estado estacionario en el cual la velocidad de de producción de los ácidos orgánicos RCOOH (reacción 5) es similar a la velocidad de oxidación (eliminación) de estos mismos ácidos (reacción 6). Por lo tanto la concentración de RCOOH en el agua es casi constante durante 45 minutos y en consecuencia, la señal UV-vis en 255 nm de los grupos $\text{C}=\text{O}$ varía poco. Después de 60 minutos de reacción, debido a la disminución de diesel en la mezcla diesel/agua, la velocidad de la producción de ácidos orgánicos RCOOH disminuye (reacción 5). Esta disminución de la concentración de ácidos en el agua genera una disminución de la intensidad de la banda 255 nm, como se muestra en la Figura 5b.

4. Conclusiones

El proceso propuesto en este estudio para la eliminación del diesel en la mezcla diesel/agua por medio de fotocatalizadores de Cu/TiO_2 es una probable solución para la purificación de aguas contaminadas por diesel y otros contaminantes grasos a nivel industrial. El proceso es amigable al medio ambiente, pues utiliza la energía solar como fuente de energía y aire como fuente de oxígeno, evitando la utilización de lámparas UV y H_2O_2 .

Se demuestra que la actividad fotocatalítica de los catalizadores de Cu/TiO_2 par la eliminación del diesel en el agua, depende del número de sitios de Cu en la superficie del catalizador. El mecanismo de reacción deducido a partir de los resultados obtenidos determina las condiciones óptimas para la realización de la reacción fotocatalítica propuesta. Este mecanismo demuestra que el catalizador $5\%\text{Cu/TiO}_2$ presenta una alta actividad para la eliminación total del diesel en agua y por lo tanto, puede ser usado durante múltiples ciclos de reacción sin ser desactivado por los residuos de diesel no oxidado.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al CONACYT (proyecto RET: 060004 Consolidación Institucional-Retención) y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP por su valioso apoyo.

Referencias

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martín, W. Choi. D. W. Bahnemann, *Chem Rev.* 95 (1995) 69.
- [2] S.J. Teichner, M. Formenti y. M. Schiavello, *Reidel Publishing Company*, 457-489 (1985).
- [3] A.J. Bard, *J. Photochem.* 10(1979) 59
- [4] Ollis. E. Pellizzetti. N. Serpone. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1523
- [5] C.S. Turchi. V.D.F. Ollis. *J. Catal.* 122 (1990) 9178.
- [6] A. Sclafani. L. Palmisano and Schiavello. *J. Phys. Chem.* 94. 829 (1990).
- [7] Y. Oosawa and M. Grätzel., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 84 197 (1988)
- [8] R. Campostrini. G. Carturan. L. Palmisano M. Schiavello and A. Sclafani. *Mat. Chem Phys.* 38, 277 (1994).
- [9] A.M. Boonstra and C.A.H.A. Mutsaers, *J. phys. Chem.* 79.1694 (1975)
- [10] C.M. Wang, A. Heller, and Gerischer, *J Am. Chem. Soc.* 114, 5230 (1992).
- [11] A. Sclafani and J. M. Herrmann, *J. Photochem, Photobiol. A: Chem* 113, 181 (1998)
- [13] J.C. Yu, J. Lin, R.W. M. Kwok, *J. Phys. Chem. B:* 102 (1998) 5094
- [14] G. Facchin, G. Carturan. R. Campostrini, S. Gialavella, L. Lutterotti L. Armelao, G. Marci, L. Palmisano and A. Sclafani *J. Sol-gel Sci. Technol.* 18, 29 (2000).
- [15] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang. M.A. Anderson *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647.
- [16] J.R. Payne, C.R. Phillips, *Environ. Sci. Technol.* 19 (7) (1985) 569–579.
- [17] National Research Council, *Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects*, National Academy of Science, Washington D.C., 1985.
- [18] Environment Canada: *Photolysis of Petroleum*, Environmental Protection Directorate, River Road Environmental Technology Centre, Ottawa, unpublished report, 1992.
- [19] R.J. Watkinson, D. Griffiths, *Biodegradation and photooxidation of crude oils in a tropical marine environment*, in: J. Kuiper, W.J. Van der Brink (Eds.), *Fate and Effects of Oil in Marine Ecosystems*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1987.
- [20] P. Litherathy, S. Haider, O. Samhan, G. Morel, *Water Sci. Technol.* 21 (8– 9) (1989) 845–856.
- [21] Hyung- Joo Chaoi, Misook Kang *Journal of Hydrogen Energy in impression*
- [22] S. Nagata, G. Kondo, *Photo-oxidation of crude oils*, in: 1977 Oil Spill Conference, API publication, (1977), pp. 617–629.
- [23] Daniela G. Lima, Valerio C.D. Soares, Eric B. Ribeiro, Daniel A. Carvalho, Érika C.V. Cardoso, Flávia C. Rassi, Kleber C. Mundima, Joel C. Rubima, Paulo A.Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 987–996.