

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIMETIL DISSULFETO:
INFLUÊNCIA DO pH DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE
ORGÂNICO**

JONCIMAR REOLON

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL
ABRIL - 2007

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIMETIL DISSULFETO:
INFLUÊNCIA DO pH DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE
ORGÂNICO**

Joncimar Reolon

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Marco Di Luccio, D.Sc.
Orientador

Prof. Rogério Marcos Dallago, D.Sc.
Orientador

Prof. Irajá do Nascimento Filho, D.Sc.

Prof. Fernanda de Castilhos Corazza, D.Sc.

Erechim, 23 de abril de 2007.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Esta conquista tem a participação decisiva
da minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades de novas conquistas.

Aos meus orientadores Marco Di Luccio e Rogério Dallago, pelo apoio, amizade, competência e dedicação na orientação deste trabalho.

Às professoras Hellen Treichel e Débora Oliveira, pelas sugestões e pela troca de idéias.

Ao colega Fabrício Domenech, pelo incansável e dedicado trabalho realizado em horas intermináveis de laboratório.

A minha esposa Claci e ao meu filho João Pedro que foram decisivos em todos os momentos.

Ao amigo Luís Paulo Gomes Franken, pela amizade de longa data.

A professora Rosângela Ferigollo Binotto, pela indicação e incentivo pela busca do conhecimento.

A URI, Campus de Erechim, pela disponibilidade da estrutura física e pedagógica para a realização da pesquisa.

LISTA DE ABREVIATURAS

COSV – Compostos Orgânicos Semi-voláteis

DMDS – Dissulfeto de Dimetila

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

E° – Potencial de Oxidação

E_a – Energia de Ativação

m – ordem da dependência da concentração de Fe^{2+}

M – mol.L^{-1} (molar)

n – ordem da dependência da concentração de H_2O_2

POA – Processos Oxidativos Avançados

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

UV – Ultravioleta

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIMETIL DISSULFETO:
INFLUÊNCIA DO pH DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DO CONTAMINANTE
ORGÂNICO

Joncimar Reolon

Abril/2007

Orientadores: Marco Di Luccio

Rogério Marcos Dallago

Os odores gerados pelas indústrias de subprodutos de animais são resultantes da degradação de carboidratos e proteínas na ausência de quantidades suficientes de oxigênio (condições anaeróbias), que conduzem principalmente à formação de compostos sulfurados e nitrogenados. A exigência da população por um meio ambiente limpo e legislações ambientais mais rígidas têm motivado as indústrias a buscar processos cada vez mais eficientes para controlar a emissão de odores e outros poluentes. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação fotocatalítica de um composto odorífero modelo (dissulfeto de dimetila, DMDS), encontrado em efluentes líquidos e gasosos de indústrias de processamento de subprodutos de aves. O processo de fotocatalise heterogênea foi realizado utilizando TiO_2 , que tem sido empregado com sucesso em algumas aplicações na redução de odores industriais e de estações de tratamento de efluentes. Inicialmente foi realizado um estudo da adsorção do DMDS em TiO_2 , determinando-se as isotermas a 20 e 30°C. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em um reator de vidro encamisado, em ausência de luz, por um período de 24 horas, com agitação constante e pH livre. A concentração do contaminante foi variada de $2,5 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ g/mol/L. O efeito do pH e da temperatura na adsorção e na fotocatalise foi avaliado por um planejamento fatorial de experimentos 2^2 , seguido de um planejamento completo com dois pontos axiais para cada variável, do tipo composto central rotacional (PCCR). Os resultados obtidos no planejamento fatorial mostraram que somente os efeitos de segunda ordem foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e negativos, indicando a presença de uma região mais favorável à adsorção, localizada próxima à condição experimental do ponto central (45,0 °C e pH 4,0). Em relação aos ensaios fotocatalíticos, também se observou um ótimo de degradação para a região em trono do ponto central. Empregando uma temperatura de 45 °C e pH 4,0 obteve-se uma remoção de aproximadamente 99% após 60 minutos de irradiação com lâmpada de UV. Os ensaios cinéticos mostraram que mesmo para uma ampla faixa de concentração ($1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ou 9,4 a 94 mg.L⁻¹) foi possível degradar mais de 90% do DMDS presente na solução, após 16 h de irradiação. Os valores das constantes de taxa de reação e tempos de meia-vida, obtidos mediante linearização das curvas de degradação, considerando-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, mostraram que a taxa de remoção diminui com o aumento da concentração de DMDS, aumentando o tempo de meia vida. Para uma faixa de concentração inicial de DMDS de $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (9,4 a 94 mg.L⁻¹) foram obtido tempos de meia vida de 12 a 81 min, sendo que a após 4 horas de reação foi possível se eliminar até 90% do contaminante inicial.

Abstract of dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Food Engineering

**ASSESSMENT OF THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DIMETHYL
DISULFIDE: EFFECT OF pH, TEMPERATURE AND CONCENTRATION OF THE
ORGANIC CONTAMINANT**

Joncimar Reolon

April/2007

Advisors: Marco Di Luccio
 Rogério Marcos Dallago

The odors produced by plants for processing poultry byproducts are the result of the degradation of carbohydrates and proteins in the absence of enough amount of oxygen (anaerobic conditions). The demand for cleaner and healthier environment has forced all the industries to search for more effective methods of control of the emission of odors and toxic pollutants. This work aimed to assess the photocatalytic degradation of a model odor compound (dimethyl disulphide, DMDS), found in liquid and gaseous wastes of plants for processing poultry byproducts. The heterogeneous photocatalysis process using TiO_2 has been successfully used in some applications to reduce industry odors and wastewater treatment plants. A study of adsorption of DMDS in TiO_2 was carried out and adsorption isotherms at 20 and 30°C were determined. The adsorption experiments were performed in a special jacketed glass reactor in the absence of light, for 24 hours, with constant stirring and no pH control. The concentration of the contaminant varied from 2.5×10^{-4} to 1.0×10^{-3} gmol/L. The effect of pH and temperature on adsorption and photocatalytic degradation was evaluated through factorial experimental designs. The results showed that only second order effects were statistically significant ($p < 0.05$) and negative, suggesting the presence of an optimum region for adsorption, located around the experimental conditions of the central point (45.0 °C and pH 4.0). In the photocatalytic runs an optimum for temperature and pH was also observed. At 45 °C and pH 4.0 the removal of DMDS was 99% after 60 min of irradiation with a UV lamp. Kinetics of degradation was followed and showed that, even for a large range of concentration (1.0×10^{-4} to 1.0×10^{-3} mol.L⁻¹ or 9.4 to 94 mg.L⁻¹), it is possible to remove more than 90% of DMDS after 16 h of irradiation. The reaction rate constants and half-life times, obtained after linearization of kinetic curves considering a pseudo-first order model, showed that the degradation rate decreases with the increase in DMDS concentration, increasing the half-life time of DMDS. For a range of initial concentration of DMDS from 1.0×10^{-4} mol.L⁻¹ to 1.0×10^{-3} mol.L⁻¹ (9.4 to 94 mg.L⁻¹) half-life times varied from 12 to 81 min. After 4 h of reaction it was possible to remove up to 90% of the initial contaminant.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos causadores de odor originados de processos industriais.....	6
Tabela 2: Processos Oxidativos Avançados.....	11
Tabela 3: Potencial redox de alguns oxidantes.....	12
Tabela 4: Degradação de compostos orgânicos e inorgânicos por fotocatalise heterogênea.....	19
Tabela 5: Níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas no primeiro planejamento fatorial completo 2^2	27
Tabela 6: Níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas no segundo planejamento fatorial completo (PCCR).....	27
Tabela 7: Matriz do primeiro planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) com as respostas em termos da fração adsorvida após 6 e 24 h de contato.....	31
Tabela 8: Matriz do segundo planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) para avaliação da temperatura e pH ótimos, com as respostas em termos da fração adsorvida após 30 min e 14 h de contato.....	33
Tabela 9: Matriz do primeiro planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) com as respostas em termos da fração removida por fotocatalise após 10 min e 30 min de exposição à fonte de irradiação.....	34
Tabela 10: Análise de variância para a remoção fotocatalítica de DMDS em 60 min.....	36
Tabela 11: Matriz do segundo planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) com as respostas em termos da fração removida por fotocatalise após 10, 30 e 60 min de exposição à fonte de irradiação.....	38
Tabela 12: Análise de variância para a remoção fotocatalítica de DMDS em 30 min.....	38
Tabela 13: Constantes de taxas iniciais de reação e tempos de meia vida para degradação fotocatalítica do DMDS utilizando TiO_2	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor (MONTAGNER et al., 2005)	16
Figura 2: Fórmula estrutural do dimetil dissulfeto.....	25
Figura 3: Representação esquemática do aparato experimental	26
Figura 4: Espectro de absorbância de solução aquosa de DMDS ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	29
Figura 5: Isoterma de adsorção em de DMDS. Condições experimentais: pH livre, $[\text{TiO}_2] = 0,2\%$	30
Figura 6: Cinética de adsorção para os experimentos do primeiro planejamento completo 2^2	31
Figura 7: Gráfico de Pareto da fração adsorvida após 24 h de contato da solução de DMDS com o TiO_2 em função do pH e da temperatura.....	32
Figura 8: Gráfico de Pareto da fração adsorvida após 14 h de contato da solução de DMDS com o TiO_2 em função do pH e da temperatura.....	33
Figura 9: Cinética de degradação para os experimentos do primeiro planejamento completo 2^2 . (a) etapas de adsorção e degradação (b) detalhe da etapa de fotocatalise	35
Figura 10: Gráfico de Pareto da fração de DMDS removida por fotocatalise após 10 min de irradiação, em função do pH e da temperatura	36
Figura 11: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a fração de DMDS removida em função do pH e da temperatura em 60 min de exposição à fonte de irradiação.....	37
Figura 12: Cinética de degradação para os experimentos do segundo planejamento completo 2^2 com pontos axiais. (a) etapas de adsorção e degradação (b) detalhe da etapa de fotocatalise.....	40
Figura 13: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a fração de DMDS removida em função do pH e da temperatura em 30 min de exposição à fonte de irradiação.....	40
Figura 14: Cinética de degradação para diferentes concentrações de DMDS. Condições de operação: pH 4,0; $[\text{TiO}_2] = 0,2\%$, $T=25^\circ\text{C}$	42

ÍNDICE GERAL

1 INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Objetivos.....	3
1.2 Estrutura da dissertação.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Odor	4
2.1.1 Fontes e Principais Compostos Causadores de Odor.....	5
2.1.2 Estratégias de remoção de compostos odoríferos de efluentes gasosos.....	6
2.1.2.1 Sistemas biológicos	7
2.1.2.2 Processos Físicos.....	8
2.1.2.3 Sistemas químicos.....	10
2.2 Processos Oxidativos Avançados	10
2.3 Adsorção	12
2.3.1 Isoterma de Langmuir	13
2.3.2 Isoterma de Freundlich	13
2.3.3 Isoterma de BET	14
2.4 Fotocatálise	15
2.4.1 Princípio da Fotocatálise.....	15
2.4.2 Fotocatalisador	17
2.4.3 Fotocatálise Heterogênea com TiO_2	17
2.4.4 Aplicações da fotocatálise heterogênea.....	18
2.4.5 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise	20
2.4.5.1 Concentração do Contaminante Orgânico	20
2.4.5.2 Presença de Oxidantes Auxiliares.....	20
2.4.5.3 Forma cristalina, propriedades, concentração e dopagem do catalisador	21
2.4.5.4 Temperatura	22
2.4.5.5 pH.....	22
2.4.5.6 Forma do Reator.....	22
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 Fotocatalisador e composto odorífero modelo	25
3.2 Ensaios de adsorção e fotocatálise.....	25
3.2.1 Isoterma de adsorção	26
3.2.2 Efeito do pH e da temperatura na adsorção.....	26
3.2.3 Fotocatálise	28
4 RESULTADOS	29
4.1 Espectro de absorção	29
4.2 Isotermas de adsorção.....	29
4.3 Efeito do pH e da temperatura na adsorção.....	30
4.4 Fotocatálise	34
4.5 Efeito da concentração de DMDS na degradação fotocatalítica.....	42
5 CONCLUSÕES.....	44
5.1 Conclusões.....	44
5.2 Sugestões para continuidade do trabalho	45
6 REFERÊNCIAS	46
ANEXO A.....	50
ANEXO B.....	51

1 INTRODUÇÃO

A poluição tem sido um assunto de extremo interesse em todas as partes do mundo, tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento. Segundo Jardim (1993) nestas duas últimas décadas a preocupação com o meio ambiente tem como principal consequência normas e legislações cada vez mais restritivas quanto à disposição final e ao descarte de subprodutos na biosfera.

Para desenvolver operações industriais sem prejuízos para o meio ambiente é necessário integrar pesquisas que enfoquem técnicas analíticas modernas para controle da evolução dos odores e poluição, com o conhecimento fundamental de fatores que são as unidades básicas que contribuem para a produção destes poluentes. Sem o entendimento claro da natureza do odor, de como medi-lo e de onde é originado será difícil controlá-lo (RAPPERT e MÜLLER, 2005).

A caracterização da fonte de emissão de odores é fundamental e é a primeira prioridade no processo de controle (SUCKER *et al.*, 2001). Os produtos de decomposição, que são responsáveis pela geração de odor, são muito dependentes das condições ambientais, principalmente da temperatura e do oxigênio disponível (CHEREMISINOFF, 1993), além das interações dos microrganismos presentes e da biodegradabilidade do resíduo.

Uma variedade de compostos sulfurados voláteis como gás sulfídrico (H_2S), dimetil sulfeto (DMS, Me_2S), dimetil dissulfeto (DMDS, Me_2S_2), dimetil trissulfeto (DMTS, Me_2S_3), metanotiol ($MeSH$) e dissulfeto de carbono (CS_2), que podem ser tóxicos e são altamente distribuídos no meio ambiente. Esses voláteis foram identificados como odores predominantes na emissão de uma alta gama de atividades nas indústrias de madeira, alimentos e operações agrícolas. Esses compostos são produzidos por degradação biológica ou derivados por decomposição térmica. Por esses sulfurados possuírem um baixo limiar de odor (concentração mínima detectável pelo olfato humano), a ocorrência dessas substâncias em emissões industriais, pode causar sérios problemas de odores para tais indústrias. Para Zhang *et. al* (1991), a remoção destes compostos orgânicos por processos como os que utilizam biofiltros, muitas vezes é ineficiente devido à presença de vários componentes orgânicos voláteis presentes nos odores industriais e ao fato de os microrganismos consumirem preferencialmente alguns compostos, deixando que outros passem pelo processo sem se degradar.

Nos últimos anos os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido muito investigados. Estes processos são baseados na geração de radicais hidroxila, que promovem a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o

composto não apenas é transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador tem recebido grande atenção nos últimos anos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004; KARKMAZ *et al.*, 2004).

A grande vantagem da fotocatalise heterogênea sobre os métodos de tratamento convencionais é o fato de, na grande maioria das vezes, proporcionar a total mineralização de compostos orgânicos, evitando assim a transferência do poluente da fase aquosa para a sólida, aliando alta eficiência a baixos custos operacionais (POULIOS e TSACHPINIS, 1999).

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação de um composto odorífero modelo (dissulfeto de dimetila, DMDS) utilizando o dióxido de titânio como fotocatalisador, em reator em batelada. O dissulfeto de dimetila foi escolhido como composto odorífero modelo baseado em trabalhos anteriores (KRÜGER, 2006), onde se identificou este composto como um dos presentes nos efluentes gasosos e águas de lavagem de gases geradas em fábrica de subprodutos de processamento de carne de aves.

Os objetivos específicos do trabalho envolveram a obtenção de isotermas de adsorção do DMDS em TiO_2 , avaliação da influencia da temperatura e do pH na adsorção e fotocatalise, bem como o estudo do efeito da concentração do DMDS no desempenho da fotocatalise.

1.2 Estrutura da Dissertação

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura com respeito à geração de odores em indústrias, processos de tratamento convencionais e o estado da arte dos processos oxidativos avançados, focando-se no processo de fotocatalise. No Capítulo 3 são apresentados os materiais empregados e as técnicas utilizadas nos ensaios de adsorção e de fotocatalise, procedimentos analíticos e estatístico para análise dos resultados. No Capítulo 4 são apresentados os resultados de adsorção e degradação fotocatalítica e sua discussão. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para futuros desdobramentos deste estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos autores já caracterizaram emissão de odores de diversos processos e definiram limiares de detecção para vários compostos componentes de odor. Além disso, já são conhecidos vários processos para controle de odores, que podem ser considerados clássicos e utilizados na indústria. No entanto, cada um tem suas vantagens e desvantagens e não há entre eles processos que possuam boa eficiência para todos os compostos responsáveis pela geração dos odores industriais.

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio, para tratamento de águas e efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho foi utilizada a combinação entre ozônio e a radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972 Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio. Em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto na fase gasosa quanto aquosa (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

Dentro deste contexto, este capítulo abordará os aspectos relevantes sobre a geração de odores, bem como os processos de oxidação avançada que podem ser utilizados para a eliminação de odores de efluentes líquidos e gasosos.

2.1 Odor

Um odor é simplesmente um aroma que pode ser agradável ou desagradável, embora esta palavra esteja mais relacionada com fatores desagradáveis. A antipatia a aromas desagradáveis é um mecanismo de defesa humana, pois o nariz humano possui milhões de células receptoras que são excepcionalmente sensíveis a odores, podendo detectar estes em concentrações muito baixas no ar (MILLS, 1995). Para a maioria dos compostos voláteis, estas concentrações são muito menores que as concentrações que podem tornar-se um risco para a saúde humana (RAPPERT e MÜLLER, 2005).

Embora, em geral, eles não sejam tóxicos em baixas concentrações, os odores podem causar náusea, tensão e desconforto. A população que é exposta a odores desagradáveis fica mais sensível a estes, e pessoas que trabalham em áreas que freqüentemente contém odores desagradáveis podem tornar-se insensibilizadas. Isto conduz a problemas quando, por exemplo, os responsáveis pela empresa geradora de

odores visitam residências onde há queixas sobre odores, resultando em visões amplamente contraditórias sobre o que é um incômodo causado por odor. Por consequência, problemas relacionados a odores podem parecer um pouco confusos (MILLS, 1995).

Os desconfortos causados por odores trazem efeitos negativos para a imagem da indústria e para a qualidade de vida da população vizinha. O efeito de um odor é geralmente definido pelos fatores frequência, intensidade, duração e gravidade. A frequência refere-se ao número de vezes que um odor ocorreu, a intensidade refere-se à concentração de um odor, a duração refere-se ao período de tempo que um odor é percebido e gravidade refere-se ao caráter do odor (quanto agradável ou desagradável ele é, quanto tóxico ele é). A intensidade do odor tem recebido a maior atenção por ser considerada a variável primária no controle do odor (RAPPERT e MÜLLER, 2005).

2.1.1 Fontes e Principais Compostos Causadores de Odor

Nas indústrias de processamento de alimentos os odores gerados são geralmente uma mistura de vários compostos orgânicos e inorgânicos em baixas concentrações. A maior parte destes compostos são formas reduzidas de carbono, nitrogênio e/ou enxofre, tais como, aldeídos, cetonas, álcoois, amônia, aminas, sulfetos, mercaptanas e sulfeto de hidrogênio, os quais são facilmente biodegradados. Os odores alvos na indústria de alimentos são geralmente o resultado do processamento físico de alimentos nos quais as reações biológicas e químicas formam COV. Estas reações estão geralmente associadas com etapas de processamento térmico (tais como cozimento, condensação por evaporação, aquecimento, secagem ou alimentos defumados) ou etapas de processamento em vasos abertos (RAPPERT e MULLER, 2005).

Os compostos de odor podem ser produzidos por substâncias estocadas, como por exemplo, matérias-primas, alimentos e produtos residuais. Os compostos de odor também podem ser produzidos durante a degradação microbiana dos compostos orgânicos (ÓLAFSDÓTTIR *et al.*, 2000).

Os produtos de decomposição de qualquer substância ou classe de compostos são muito dependentes das condições ambientais, principalmente da temperatura e do oxigênio disponível (CHEREMISINOFF, 1993).

A Tabela 1 apresenta a maioria dos compostos causadores de odor originados de indústrias em geral e suas características odoríferas.

Tabela 1: Principais compostos causadores de odor originados de processos industriais

Composto	Descrição do Odor	Composto	Descrição do Odor
Acetaldeído	Pungente*	Dimetilamina	Peixe*
Ácido acético	Vinagre**, ranço**	Dimetilsulfeto	Repolho deteriorado*
Ácido butírico	Ranço*, vômito**	Dióxido de enxofre	Pungente*
Ácido propiônico	Odor corporal**	Dissulfeto de alila	Alho*
Ácido valérico	Odor corporal*, sujeira**	Dissulfeto de carbono	Podre*
		Escatóis	Matéria fecal*
Alil mercaptana	Alho*	Etil mercaptana	Repolho deteriorado*
Aminas	Peixe*	Etilseleno mercaptana	Sujeira*
Amônia	Amoniacal*	Fenol	Pungente*, floral**
Benzil mercaptana	Desagradável*	Formaldeído	Pungente*
Cânfora	Aromático*	Hexanal	Grama**
Cloreto de Benzila	Aromático*	Metil mercaptana	Repolho deteriorado*
Cloro	Pungente*	Propil mercaptana	Desagradável*
Diacetil	Manteiga**	Tricloroetileno	Aromático*
Dietilsulfeto	Alho*	Trimetilamina	Peixe*

Fonte: * CHEREMISINOFF, 1993, ** WRIGHT *et al.*, 2005.

Os odores gerados pelas indústrias de subprodutos de animais são resultantes da degradação de carboidratos e proteínas na ausência de quantidades suficientes de oxigênio. Quando carboidratos sofrem degradação anaeróbia, um forte odor ácido é produzido. Proteínas contêm nitrogênio e enxofre e, sob condições anaeróbias, são formadas mercaptanas, aminas e muitas outras substâncias odoríferas. Gorduras podem produzir odores desagradáveis sob condições aeróbias e anaeróbias por hidrólises e reações de oxidação que resultam na formação de ácidos carboxílicos e aldeídos. Os odores são formados principalmente por compostos de enxofre na forma de sulfetos que ocorrem em condições anaeróbias, na decomposição das proteínas. Entre os produtos formados em decomposições anaeróbicas encontramos a amônia, aminas, CO₂, ácidos orgânicos, mercaptanas e o gás sulfídrico (H₂S) (CHEREMISINOFF, 1993).

2.1.2 Estratégias de remoção de compostos odoríferos de efluentes gasosos

Para reduzir os incômodos sobre os odores gerados pelas indústrias, vários tipos de tratamento podem ser adotados, como (BURGESS *et al.*, 2001):

- Biológicos (biofiltro, lodo ativado ou “bioscrubbers”);
- Físicos (condensação, adsorção (carvão ativado), ou absorção (“scrubbers”

molhado);

- Químicos (“scrubbers” químicos, oxidação térmica, oxidação catalítica).

Para aumentar a eficiência dos tratamentos pode ser necessária a substituição de matérias-primas e/ou uma modificação no processo ou, ainda, um equipamento adicional, aumentando a complexidade da operação industrial. Em muitas aplicações pode ser requerida uma combinação de dois ou mais métodos para o controle adequado (CHEREMISINOFF, 1993).

A prevenção é a melhor estratégia, se puder ser implementada. Pode valer mais que algumas das técnicas de tratamento, pois, além de melhorar os processos operacionais, torna o ambiente de trabalho mais agradável, trazendo benefícios ao produto final.

2.1.2.1 Sistemas biológicos

Sistemas de remoções biológicas baseiam-se em uma dispersão média dos contaminantes em um adsorvente em um ambiente úmido. Bactérias selecionadas decompõem os compostos orgânicos usando-os como alimento. As bactérias são estimuladas a crescer em suportes contidos em uma caixa grande ou em uma torre recheada (MILLS, 1995).

A) Biofiltros

Os biofiltros são formados por grandes leitos de meios naturais que fornecem grandes áreas superficiais e excelentes condições de cultivo para as bactérias. Os microorganismos degradam aerobicamente os compostos odoríferos em vários produtos finais e/ou os incorporam na biomassa (BUSCA e PISTARINO, 2003).

Quando alimentadas com certa dieta de compostos orgânicos as bactérias tornam-se aclimatadas a estes compostos em uma dada concentração, mas uma mudança súbita na concentração, composição ou vazão pode paralisar o trabalho das bactérias. Produtos de decomposição são normalmente ácidos, requerendo nos filtros jatos de água em períodos regulares para manter as condições ambientais no leito próximas à neutralidade. Esta água de lavagem se torna então um efluente que requer tratamento, apesar dos volumes pequenos. As velocidades de processamento estão na faixa de 0,01 a 0,03 m/s, resultando na necessidade de grandes áreas (MILLS, 1995).

Alguns fatores são fundamentais para o bom desempenho de um biofiltro, como alta presença de oxigênio, controle da umidade, controle da temperatura (em torno de 37°C), controle do pH (deve ser mantido próximo a neutro), tempo de residência dos

gases (mínimo de 30 s) e monitoramento da queda de pressão. Os biofiltros têm como vantagens possuir um projeto simples que consegue tratar grandes volumes e pode remover 99% de aldeídos, ácidos orgânicos, dióxido de enxofre, óxidos nitrosos e sulfeto de hidrogênio. Por outro lado, os critérios de projeto estão ainda em desenvolvimento, uma grande área é requerida, os meios requerem substituição regular e ainda podem ser necessários longos tempos de residência (BURGESS *et al.*, 2001).

B) Lodo ativado

No processo de lodo ativado para o tratamento de gases residuais, o ar contaminado é coletado da fonte e transferido por sopradores para bocais submersos no tanque de aeração de lodo ativado. O gás borbulha difundindo-se numa mistura onde os microrganismos promovem a biodegradação dos compostos odorantes. A técnica do lodo ativado permite o contato da matéria orgânica com os microrganismos por várias horas, em farta presença de oxigênio e agitação. Cada efluente gera um diferente grupo de microrganismos que se adapta ao meio e ao substrato disponível (BURGESS *et al.*, 2001).

O tratamento com lodo ativado é um processo concorrente com a grande maioria dos processos de tratamento biológicos usados para águas residuais domésticas e industriais. Este método emprega simplicidade, pode tratar grandes volumes e é eficiente no tratamento de uma enorme variedade de resíduos (BURGESS e STUETZ, 2002). Por outro lado, requer grande manutenção dos sopradores, uso intensivo de energia elétrica e dificuldade de controlar as águas residuais do processo. A taxa de dissolução do gás é ainda a etapa limitante deste processo. É útil só onde o lodo é aeróbio e o seu desempenho é questionado por alguns autores (BURGESS *et al.*, 2001).

2.1.2.2 Processos Físicos

O uso de um processo físico depende das propriedades físico-químicas dos contaminantes tais como, tamanho de partícula, massa específica, viscosidade, estrutura química, carga isoeletrônica, etc. Alguns exemplos dos processos físicos-químicos mais utilizados são a adsorção por carvão ativado, absorção dos compostos em água com o uso de torres de lavagem, filtração e processos com membranas.

A) Adsorção por carvão ativado

A adsorção em sólidos como o carvão ativado é uma tecnologia comum para recuperar compostos voláteis de gases ou ar contaminado por solventes, compostos orgânicos voláteis ou odores. Porém, este normalmente é um meio de concentrar o poluente. Geralmente o leito de carvão ativado tem que ser recuperado e tratado mais adiante com altas temperaturas ou lavagem com um solvente ou gás apropriado (geralmente vapor de água ou nitrogênio) (BUSCA e PISTARINO, 2003, MILLS, 1995).

O carvão ativado consiste em partículas de carvão que foram tratadas de modo a aumentar a sua superfície de contato e a capacidade de adsorver uma vasta gama de contaminantes. Possui grande área superficial cuja estrutura é uma rede de micro, médio e macroporos. Sua granulometria bem distribuída permite que gases residuais circulem com vazões eficientes. No entanto, a carga (composição e vazão de efluente) deve ser controlada para se prolongar a vida útil do adsorvente (BUSCA e PISTARINO, 2003).

B) Absorção por torres de lavagem

Lavadores de ar empregam uma ou mais seqüências de bocais de spray de alta-pressão que cobrem completamente a vazão de gás. Geralmente, o dispositivo inclui um difusor de entrada que cria um fluxo de ar uniforme na primeira câmara, promovendo o contato entre o gás e o líquido. As torres podem ser recheadas ou de pratos, com fluxo contra-corrente ou com fluxo cruzado. As unidades podem ser projetadas de acordo com o espaço disponível. As torres de lavagem são satisfatórias para remoção de odor e a eficiência pode chegar a 95 % (Disponível em: www.famsys.co.za, 2004).

As torres de lavagem são consideradas uma opção mais simples e mais barata para a absorção de poluentes em correntes gasosas, uma vez que utiliza, na maioria dos casos, a água como absorvente. Porém, uma vez absorvidos o problema é transferido para outra fase, neste caso, a água de lavagem.

Outro problema é a escassez de água que vem crescendo à medida que a população, a indústria e a agricultura se expandem. Desta forma, a economia é uma necessidade, bem como a reciclagem e a reutilização são alternativas para o uso racional da água (RIGO, 2004). Assim, na maioria dos casos os poluentes devem ser destruídos através de reações químicas com uma variedade de agentes oxidantes, como hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio (MILLS, 1995). Deste modo, a água pode ser reutilizada para a absorção.

2.1.2.3 Sistemas químicos

A oxidação química de compostos orgânicos é a parcial ou completa conversão destes compostos em dióxido de carbono e água sem a presença de microrganismos. No caso de uma oxidação parcial, os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias mais biodegradáveis como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (FERREIRA, 2005).

A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento, aumentando a biodegradabilidade de certos efluentes, sendo estes então encaminhados para outros tratamentos, como tratamento biológico, por exemplo, ou ainda como um pós-tratamento (BRESSAN *et al.*, 2004).

Os processos químicos utilizam a oxidação química através de fortes agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, permanganato de potássio e cloro (os quais têm sua aplicação através da adição direta ao efluente ou em conjunção com processos de tratamento de fase gasosa, como os lavadores) além da fotocatalise e do ozônio para destruir compostos orgânicos (CANELA, 1999).

A) Ozônio

O ozônio (O_3) é um forte oxidante ($E^\circ = +2,07 \text{ V}$) que reage com a maioria das espécies contendo múltiplas ligações, tal como $C=C$, $C=N$ e $N=N$, mas não com ligações simples, tais como $C-C$, $C-O$, $O-H$ em altas taxas. Entretanto, o ozônio reage com íons oxidáveis simples, tal como S^{2-} , para formar oxianions, tais como SO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Estas oxidações são simples e os mecanismos só requerem contato do ozônio com o íon. Conseqüentemente, a oxidação destes íons ocorre rapidamente (GOGATE e PANDIT, 2004).

É um sistema recomendado para efluentes tóxicos e de difícil remoção. Pode ser usado como um pré-tratamento, anterior ao processo biológico ou como um tratamento de polimento, após o processo biológico.

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Durante os últimos anos têm sido desenvolvidas novas tecnologias de tratamentos energéticos, como os processos oxidativos avançados, que permitem degradar compostos presentes em rejeitos industriais até então não degradados pelos sistemas convencionais.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E^\circ=2,8$ eV), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização para compostos como CO_2 e água (ALBERICI, 1996; JARDIM e NOGUEIRA, 1998).

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos, conforme Tabela 2, a saber: sistemas homogêneos e heterogêneos. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea).

O crescente interesse por estes tipos de tratamento se deve principalmente aos seguintes fatores: (1) mineralizam o poluente e não simplesmente transferem-no de fase; (2) são muito usados para degradação de compostos refratários a outros tratamentos; (3) podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); (4) tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; (5) geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final (6) tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; (7) geralmente melhoram as qualidades sensoriais da água tratada; (8) em muitos casos consomem menos energia, acarretando menor custo; (9) os produtos finais da oxidação são espécies inócuas ao ambiente, tais como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes do heteroátomo; (10) possibilitam tratamento *in situ* (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 2: Processos Oxidativos Avançados

Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/UV
	$\text{O}_3/\text{OH}^\bullet$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (fenton)	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		UV/vácuo
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$
Heterogêneos	Eletro-Fenton	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
		$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Fonte: (ALBERICI, 1996; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Em geral estas tecnologias podem ser consideradas como limpas devido à não introdução de produtos químicos que precisam ser retirados posteriormente, ou serem introduzidos à níveis de concentração muito baixos.

A Tabela 3 mostra o potencial de redução de vários oxidantes utilizados comumente no tratamento químico oxidativo de águas.

Tabela 3: Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial em eV
F_2	3,0
$HO^\bullet$	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
$KMnO_4$	1,7
$HClO$	1,5
ClO_2	1,5
Cl_2	1,4
O_2	1,2

Fonte: (JARDIM, 1996).

Observa-se na Tabela 3 que o radical hidroxila é um dos oxidantes com maior potencial redox conhecido e somente inferior ao flúor, elemento do topo da série eletroquímica.

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nos últimos anos. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes aborda a aplicação do processo à descontaminação ambiental. Uma breve descrição do termo fotocatalise, princípio do processo bem como de sua aplicação ambiental e influência de diversos parâmetros como pH, concentração do catalisador, temperatura entre outros serão apresentados a seguir.

2.3 Adsorção

A importância da adsorção de poluentes na superfície do semiconductor é um importante parâmetro na fotocatalise heterogênea. Os experimentos de adsorção têm sido realizados com o intuito de avaliar a constante de equilíbrio na adsorção.

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato. As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou da concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett e Teller (BET). Somente as isotermas de Langmuir, Freundlich e BET serão discutidas uma vez que são as mais utilizadas na modelagem de adsorção (BARROS e ARROYO, 2005).

O equilíbrio de adsorção é atingido quando as taxas de adsorção e dessorção das espécies contaminantes são iguais, e assim, não há variação aparente na concentração residual na solução. Os dados podem ser obtidos em testes de laboratório, os quais podem também ser utilizados para determinar os efeitos do pH, temperatura e de outros parâmetros sobre o processo de adsorção.

Considerando que a recombinação dos elétrons fotogerados e lacunas é muito rápida, a transferência de elétrons interfacial é cineticamente competitiva apenas quando o doador ou aceptor é pré-adsorvido antes da fotólise. A literatura sugere que a adsorção é um pré-requisito para que ocorra a alta eficiência no processo de oxidação (FOX e DULAY, 1993).

2.3.1 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que: (a) o sistema é ideal; (b) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; (c) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida e (d) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (BARROS e ARROYO, 2005).

Com essas suposições, a fração da superfície coberta W , está relacionada com a concentração do substrato C através da Eq. 1 sendo k a constante do equilíbrio de adsorção:

$$W = \frac{k * C}{1 + (k * C)}$$

Eq. 1

2.3. 2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo é representado pela Eq. 2 (RAMALHO, 1983):

$$q = bC^m$$

Eq. 2

Em que $m < 1$, esta isoterma muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção de líquidos. q e C têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isoterma de Langmuir sendo que b e m são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (BARROS e ARROYO, 2005).

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma relação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por APPEL (1973), admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (BARROS e ARROYO, 2005).

2.3.3 Isoterma de BET

Esse tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma de BET é expressa de acordo com a Eq. 3 (RAMALHO, 1983):

$$W = \frac{k * K * C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]}$$

Eq. 3

Onde: **W** e **k** têm o mesmo significado que a de Langmuir, **K** está relacionado com a saturação em todas as camadas, **C_e** é a concentração de equilíbrio e **C_s** é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de S.

A adequação dos dados a esta equação pode ser verificada rearranjando os termos como mostra a Eq. 4 (RAMALHO, 1983):

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) * W} = \frac{1}{Kk} + \frac{(K - 1)}{Kk} * \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$$

Eq. 4

Quando o termo $\frac{C_e}{(C_s - C_e) * W}$ é plotado versus $\left(\frac{C_e}{C_s} \right)$ os dados apresentam uma reta de coeficiente linear $K*k^{-1}$ e angular $\frac{(K - 1)}{Kk}$, sendo portanto fácil de obter os dados de **K** e **k**. O valor de **C_s**, inicialmente estimado como o máximo valor de **C_e** pode então ser reajustado através da linearização.

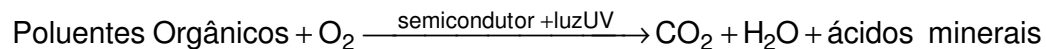
2.4 Fotocatálise

O termo fotocatalise foi introduzido na literatura científica em 1930. Desde então representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise (SAUER, 2002).

Não existe uma definição única do termo fotocatalise. É possível definir como fotoativação de catalisadores, catálise das reações da fotoquímica, ativação fotoquímica de processos catalíticos. A IUPAC (União Internacional da Química Pura) define a fotocatalise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato (PARMONN, 1997).

2.4.1 Princípio da Fotocatálise

Um semicondutor, como por exemplo, o TiO_2 , em seu estado normal apresenta níveis de energia não contínuos. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia do *bandgap*, ocorre uma excitação eletrônica resultando na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o que leva à formação de pares elétrons/lacuna (e^-/h^+). Estas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando seqüência às reações redox. Estas lacunas localizadas na banda de valência têm potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Isto significa que do ponto de vista termodinâmico, praticamente qualquer composto orgânico pode ser oxidado quando exposto a este potencial. Elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais que variam entre 0 e -1,0 V, sendo portanto bons sítios oxidantes e redutores (ALBERICI, 1996; POULIUS e AETOPOULOU, 1999; e TEIXEIRA e JARDIM 2004). Uma representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor é mostrada na Figura 1. Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. O processo global pode ser sumarizado pela Eq. 5 (SAUER, 2002):



Eq. 5

A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação e^-/h^+ . Devido à recombinação de e^-/h^+ ser muito rápida, cerca de pico segundos, a transferência de elétrons na interface é cineticamente competitiva quando doadores ou receptores de elétrons estão pré-adsorvidos antes da fotólise. Segundo FOX e DULAY (1993) e MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN (2006), a adsorção dos poluentes na superfície do catalisador é um pré-requisito para a eficiência das reações fotocatalíticas. Portanto, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer através de dois processos: (a) transferência direta de elétron do composto adsorvido, ou (b) transferência do elétron de outro composto, radical ou íon.

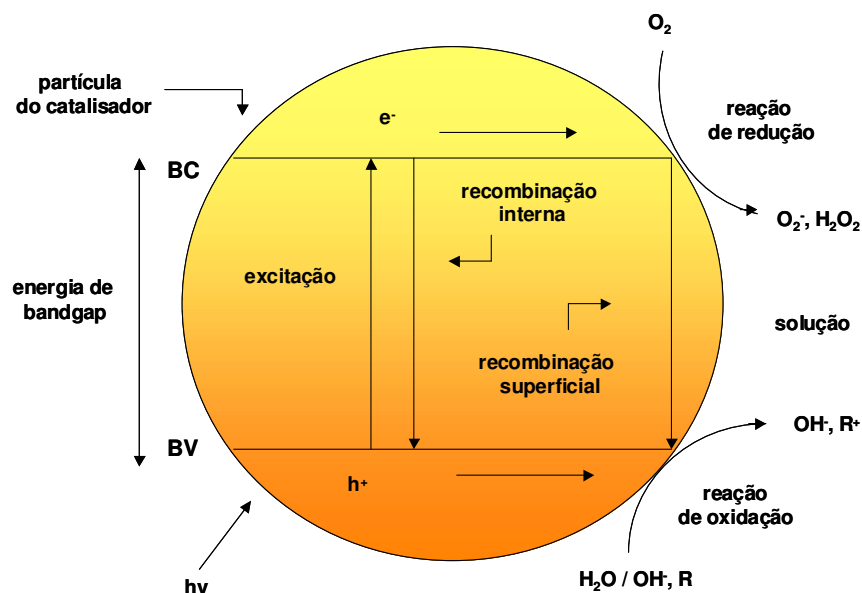


Figura 1: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor (MONTAGNER et al., 2005)

Quando o fotocatalisador (semicondutor) da reação recebe iluminação, seja por radiação UV ou radiação solar, os elétrons são excitados e passam da banda de valência para a banda de condução. Com a mudança do nível energético do elétron formam-se pólos (elétron/lacuna) de redução e oxidação simultâneas (HERRMANN, 1999). Nestes pólos, podem ser oxidados e reduzidos uma série de compostos. Muitos semicondutores podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação/redução mediados pela luz, como: TiO_2 , CeO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 e outros. Dentre estes, o TiO_2 anatásio tem sido o mais estudado devido à sua fotossensibilidade, largo *bandgap* (3,2 eV), natureza não tóxica e estabilidade em ampla faixa de pH (LITTER, 1999).

2.4.2 Fotocatalisador

Em geral o fotocatalisador é um semicondutor que necessita de uma alta foto-atividade para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador, ocasionando a reação de substâncias. Muitas variáveis podem afetar a foto-atividade do catalisador como tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (SHOURONG et al., 1997).

Dentre os fotocatalisadores mais usados o TiO_2 é o mais empregado freqüentemente por ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos (LAKSHMI et al., 1995). O ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH. O WO_3 , apesar de ser adequado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO_2 . Outros catalisadores como CdS , ZnS e Fe_2O_3 também têm sido testados. Contudo, sem nenhuma dúvida, o TiO_2 é o material mais útil para processos fotocatalíticos devido a excepcional propriedade óptica e eletrônica. (LITTER, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O TiO_2 é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C . Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais. Apresenta três espécies de estruturas cristalinas: anatásio, rutilo e broquita, sendo que apenas as estruturas anatásio e rutilo são produzidas comercialmente.

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 P25 da Degussa, é mais comumente utilizado, sua composição é de aproximadamente 75% anatásio e 25% rutilo com uma área superficial específica BET de cerca de $50\text{m}^2/\text{g}$ (BLAKE et al., 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A energia *bandgap* da forma anatásio (3,23 eV, 384nm) é maior que a forma rutilo (3,02 eV, 411nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior freqüência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatásio (LITTER, 1999).

2.4.3 Fotocatálise Heterogênea com TiO_2

Atualmente a degradação fotocatalítica com semicondutor é vista como um método promissor para a remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos (FERNÁNDEZ et al., 2004; SUBRAMANIAN et al., 2003; KARKMAZ et al., 2004; KIRIAKIDOU, 1999).

A fotocatálise heterogênea com TiO_2 em especial, já tem sido aplicada com

sucesso na degradação de inúmeras classes de compostos em função de representar algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais. Estas incluem: (1) ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; (2) elimina a adição de oxidantes químicos; (3) permite o reuso do catalisador ou uso do mesmo imobilizado; (4) emprego de radiação solar para ativação do catalisador e (5) processo de baixo custo (JARDIM e NOGUEIRA, 1998; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.4.4 Aplicações da fotocatalise heterogênea

Várias classes de compostos orgânicos tóxicos são passíveis de degradação por fotocatalise heterogênea. Algumas dessas classes são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A Tabela 4 mostra vários exemplos de compostos orgânicos e inorgânicos que foram degradados por fotocatalise heterogênea. Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H₂S são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais.

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração da luz.

Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na degradação de várias classes de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação na remediação de solos e desodorização de ambientes.

Além das classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais hidroxila gerados durante a irradiação de TiO₂, são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida. O poder bactericida do TiO₂ foi comprovado na inativação de microorganismos patogênicos como a *Escherichia coli* (FUJISHIMA et al., 2000).

Tabela 4: Degradação de compostos orgânicos e inorgânicos por fotocatalise heterogênea.

Classes dos Compostos Orgânicos	Exemplos
Hidrocarbonetos	1,3-butadieno; hexano; ciclohexeno
Cloroaromáticos	clorobenzeno; benzeno; tolueno
Cloroalifáticos	Ácido dicloroacético; clorofórmio; tricloroetileno
Álcoois	álcool terc-butílico; 2-propanol; metanol; etanol
Fenóis e Clorofenóis	fenol; 4-clorofenol; 2-4-diclorofenol; pentaclorofenol
Ácidos Carboxílicos	ácido acético; ácido fórmico; ácido salicílico; ácido benzóico
Herbicidas	atrazina; carbetamida; diuren; diquat
Surfactantes	dodecilbenzenosulfonato de sódio; cloreto de benzil-dodecil-dimetil amônio
Corantes	azul de metileno; alaranjado de metila; rhodamina;
Dioxinas	2,7-diclorodibenzeno-p-dioxina
Inorgânicos	HCN; H ₂ S

Fonte: (NOGUEIRA e JARDIM,1998).

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começaram a ser industrializadas como: (a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com TiO₂, sob iluminação; (b) tintas fotocatalíticas para revestimentos antibactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos; (c) vidros e espelhos anti-embaçantes, onde a característica super-hidrofílica do TiO₂ quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso a água espalha-se rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície evitando o embaçamento; (d) vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise. E, finalmente, um dos tópicos mais importantes associados à fotocatalise: o tratamento do câncer de pele. Ratos portadores da doença foram submetidos à injeção de soluções contendo finas partículas de TiO₂ e posteriormente expostos à irradiação. Este tipo de tratamento inibiu claramente o crescimento do tumor sendo que após alguns dias foi observado também um efeito anti-neoplásico (FUJISHIMA et al., 2000).

2.4.5 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e a concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), as propriedades e a concentração do catalisador. Além disso, ainda podem influenciar a forma de utilização do catalisador, a adsorção, temperatura, pH, geometria e fonte luminosa do reator e presença de ânions, entre outros (TEIXEIRA e JARDIM 2004). Maiores informações sobre alguns destes efeitos são apresentadas a seguir.

2.4.5.1 Concentração do Contaminante Orgânico

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente ela aumenta com o aumento da concentração de substrato; entretanto após atingir certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de foto-oxidação depende da substância presente e dos parâmetros operacionais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do TiO_2 . Nota-se também que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética de fotocatálise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele vai recobrir a superfície do TiO_2 significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006). Com isso, a cinética de fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa de degradação com o aumento da concentração de poluente. Para a maioria dos poluentes orgânicos, as cinéticas de reação são descritas pela equação de Langmuir-Hinshelwood (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; LACHEB et al., 2002; SHOURONG et al., 1997).

2.4.5.2 Presença de Oxidantes Auxiliares

Nos POA podem ser utilizados inúmeros oxidantes auxiliares, além do fotocatalisador e da luz UV, como por exemplo, O_3 , H_2O_2 , sais de ferro (HU et al, 2003; FERNÁNDEZ et al., 2004). Outros oxidantes, como S_2O_8 e Ag^+ (SANTOS et al., 2003) também têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas não tanto quanto os primeiros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O oxigênio é o oxidante mais empregado, pois é barato e não compete com o substrato no processo de adsorção. Ele desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação, e sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do mesmo (MILLS et al., 1993 apud TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Além disso, o oxigênio é empregado como um receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas, e conseqüentemente dos radicais $\text{HO}^\bullet$ (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O uso de H_2O_2 , o segundo oxidante auxiliar mais utilizado, também apresenta algumas vantagens: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais $\text{HO}^\bullet$ por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e, na fotocatalise heterogênea, é capaz de gerar radicais hidroxila tanto com lacunas, quanto com os elétrons. Entretanto existem algumas desvantagens: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H_2O_2 funciona como um receptor de radicais hidroxila assim, diminuindo a eficiência da reação fotocatalítica quando presente em excesso (LEGRINI et al., 1993).

2.4.5.3 Forma cristalina, propriedades, concentração e dopagem do catalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc.

O TiO_2 pode ser usado na forma de suspensão na solução (HABIBI et al., 2005; MURUNGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006; HU et al., 2003) ou aderido à superfície do reator (suportado) (DIJKSTRA et al., 2001; SUBRAMANIAN et al., 2003; FERNÁNDEZ et al., 2004).

Em sistemas comerciais é mais vantajoso utilizar reatores onde o TiO_2 esteja suportado, pois assim elimina-se a necessidade de sua separação, o que é um sério problema devido ao pequeno tamanho dessas partículas. Entretanto, os sistemas em suspensão são mais eficientes quando comparados aos suportados, pois, como as partículas do catalisador estão dispersas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais $\text{HO}^\bullet$ e os compostos orgânicos diminui. Nesses casos, um aumento da concentração do catalisador aumenta a taxa de fotomineralização, até atingir

um valor limite (MILLS et al., 1993 apud TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Entretanto, acima deste limite, um aumento na concentração do TiO_2 pode criar uma turbidez, causando bloqueamento na passagem da luz interferindo na eficiência do processo (WEI e WAN, 1991).

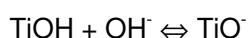
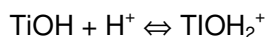
2.4.5.4 Temperatura

Segundo GÁLVES *et al.* (2001), a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons.

O comportamento de Arrhenius foi observado na fotodegradação do fenol e ácido salicílico, embora uma dependência linear da velocidade da reação e da temperatura foi observada na decomposição fotocatalisada do clorofórmio, segundo foi reportado por FOX e DULAY (1993).

2.4.5.5 pH

O pH pode ser um dos parâmetros mais importantes para o processo fotocatalítico. Uma vez que a foto-oxidação é acompanhada pela liberação de prótons, a eficiência da foto-oxidação pode mudar com o pH, devido a protonação reversível da superfície do TiO_2 (POULIUS e TSACHPINIS, 1999; HABIBI, 2005):



O efeito do pH na reação fotocatalítica pode ser explicado principalmente pela carga da superfície do TiO_2 (ponto de carga zero do TiO_2 P-25, $\text{pH}_{\text{pcz}} \sim 6$) e pela constante de dissociação do composto orgânico, uma vez que alterações no pH modificam a carga superficial do TiO_2 , bem como a da molécula e, conseqüentemente, a adsorção desta na superfície do catalisador (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006). Além disso, a separação do par elétron/lacuna e a formação de espécies oxidantes pode também afetar significativamente o valor do pH (POULIUS e AETOPOULOU, 1999).

2.4.5.6 Forma do Reator

A utilização de reatores fotocatalíticos ainda é um assunto muito complexo de se abordar em função de uma quantidade muito grande de reatores que são utilizados na literatura (ALFANO et al., 2000; POULIUS e TSCHASPINIS, 1999; MUNEER et al., 1999;

SAUER, 2002). Os parâmetros derivados da forma e do tipo do reator, como geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, entre outros, exercem papel importante nas reações de degradação envolvidas.

Uma variedade de configurações de reatores fotoquímicos tem sido empregada no estudo da fotodegradação. Com muita frequência em experimentos em escala laboratorial, reatores em batelada são empregados. Em reatores de lama, as partículas do semicondutor podem ser separadas da fase fluida depois do tratamento, através de filtração, centrifugação ou floculação. Configurações alternativas de reatores incluem o leito fluidizado e o leito fixo. Em muitas aplicações práticas da fotocatalise com semicondutor, configurações de reatores de leito fixo com partículas imobilizadas ou membranas cerâmicas com semicondutores podem ser utilizadas (HOFFMANN et al., 1995; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Um sistema com reator de leito fixo permite o uso contínuo do fotocatalisador para o processamento de efluentes na fase líquida ou gasosa eliminando a necessidade do processo de filtração associado à recuperação da partícula e regeneração do catalisador. Em reatores fotocatalíticos típicos de leito fixo, a parede do reator é revestida com o fotocatalisador em um suporte sólido ou sobre a proteção da fonte de luz. Contudo, esses reatores têm várias desvantagens, a mais considerável é a pequena proporção área/volume e ineficiência na absorção e espalhamento de luz (HOFFMANN et al., 1995; SAUER, 2002). Entretanto, tem sido frequentemente relatado que na fotodegradação em sistemas imobilizados, ocorrem limitações na cinética de degradação por transferência de massa (DIJKSTRA et al., 2001).

Algumas empresas vêm comercializando unidades piloto para testes aplicados tanto a tratamento de águas de abastecimento quanto no tratamento de efluentes. Uma das principais características é a aplicação do catalisador imobilizado sobre superfícies sólidas de modo a eliminar a operação adicional de separação sólido-fluido. Entretanto, tem sido frequentemente publicado que a eficiência do processo é reduzida quando o catalisador é imobilizado (ALFANO et al., 2000; SAUER, 2002).

Nos sistemas onde é utilizada a luz solar como fonte de irradiação, se utiliza superfície refletora que tem a vantagem de aumentar a incidência de radiação solar, possibilitando a redução do volume do reator (SAUER, 2002).

Várias outras configurações têm sido desenvolvidas e patenteadas, com a utilização do catalisador imobilizado ou reator de lama. Alfano et al. (2000) concluem que os custos para tratamentos de efluentes aquosos pelo sistema fotocatalítico se aproximam aos custos com tratamento de carvão ativado. Segundo Goswami et al. (1995) apud Sauer (2002), o custo para o tratamento utilizando reator solar é de US\$ 0,53/m³ sendo a principal parcela do custo a do próprio reator.

Em estudos de bancada, dificilmente as configurações dos reatores são tratadas com relação aos resultados de degradação obtidos. As variações estão relacionadas à disparidade existente entre a geometria, capacidade do reator e as potências das lâmpadas utilizadas. Em alguns trabalhos lâmpadas UV de 125 a 400 watts são usadas em reatores com capacidade de 200 a 750 mL (KARKMAZ et al., 2004; HABIBI et al., 2005), ou ainda reatores com capacidade para 25 mL de solução são iluminados com uma lâmpada de 500 watts (TANAKA et al., 2000).

Não é de surpreender o fato de resultados conflitantes serem freqüentemente obtidos. Entretanto, esse assunto ainda não tem sido estudado e deverá ser um dos aspectos fundamentais a serem desenvolvidos para a aplicação eficiente e econômica da fotocatalise no tratamento de efluentes industriais (SAUER, 2002).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Fotocatalisador e composto odorífero modelo

O TiO_2 comercialmente disponível (Degussa P-25) foi utilizado como fotocatalisador sem qualquer tratamento adicional. Este se apresenta principalmente na forma anatásio (80% anatásio e 20% rutilo em massa), possui área superficial BET de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm.

Para a realização dos experimentos foi utilizado, no lugar da amostra real do efluente gasoso, um padrão comercial do composto dissulfeto de dimetila 99% (DMDS, Aldrich, Figura 2). Este padrão foi escolhido baseado em trabalhos anteriores (Krüger, 2006), onde se identificou a presença deste composto sulfurado em efluentes gasosos e águas de lavagem de gases provenientes de fábricas de subprodutos de aves.

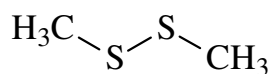


Figura 2: Fórmula estrutural do dimetil dissulfeto

3.2 Ensaios de adsorção e fotocatalise

Os experimentos de adsorção e fotocatalise foram conduzidos em reator de vidro encamisado sem tampa, acoplado a um banho termostático ajustado para manter a temperatura constante. A agitação constante foi assegurada por um agitador magnético. O diâmetro e altura internos do reator são, respectivamente 4,5 cm e 9,5 cm, com volume útil de 100 mL. No estudo fotocatalítico, a irradiação na faixa do ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, marca Phillips sem bulbo de vidro, posicionada a 50 cm da superfície do líquido, conforme desenho esquemático demonstrado pela Figura 3. Os ensaios de adsorção foram conduzidos no mesmo sistema com a lâmpada apagada. Este sistema foi montado no interior de uma caixa de madeira com dimensões internas de 85 x 42,5 x 42,5 cm com paredes internas revestidas em papel alumínio.

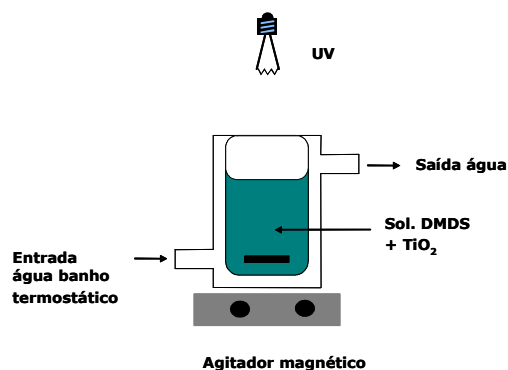


Figura 3: Representação esquemática do aparato experimental.

3.2.1 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção do DMDS foi determinada utilizando 100 mL de solução aquosa do DMDS em uma faixa de concentração variando de $1 \times 10^{-6} \text{ g mol}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$, com 0,2 % (m/v) de TiO_2 e temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ em ausência de luz por um período de 24 h. O número de moles de DMDS adsorvido foi determinado pela Eq. 6:

$$n = \frac{\Delta C \cdot V}{m}$$

Eq. 6

onde: **n** é o número de moles adsorvido por grama de catalisador (g mol^{-1}); **ΔC** é a variação na concentração do DMDS (g mol^{-1}); **m** é a massa do catalisador e **V** é o volume reacional (L).

Foram elaboradas curvas de calibração, relacionando a absorbância à concentração do DMDS. Antes dos testes de adsorção e fotocatalise, foi preparada uma solução teste, com concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$, com o objetivo de obter o espectro de absorção máxima do DMDS.

3.2.2 Efeito do pH e da temperatura na adsorção

Para o estudo da adsorção, a influência de algumas variáveis foi investigada utilizando-se a técnica do planejamento de experimentos (BARROS NETO et al., 1996; RODRIGUES e IEMMA, 2005). A faixa de estudo das variáveis foi escolhida com base em estudos anteriores (RIGONI, 2006; KRÜGER, 2006). Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 com três pontos centrais, para avaliação dos efeitos do pH e da temperatura na adsorção do DMDS em TiO_2 (Tabela 5). Baseado nos resultados

do primeiro planejamento elaborou-se um segundo planejamento fatorial 2^2 com triplicata do ponto central e dois pontos axiais para cada variável independente (planejamento composto central rotacional – PCCR, Tabela 6), avaliando-se os efeitos do pH e temperatura, fixando-se a concentração do DMDS ($2,5 \times 10^{-4}$ g mol.L⁻¹). A faixa de estudo das variáveis foi determinada com base em ensaios anteriores (KRÜGER, 2006).

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, em ambiente isento de luz, por 24h. As soluções foram mantidas sob agitação para promover uma completa homogeneização do catalisador. Periodicamente foram retiradas alíquotas de 2 mL do meio reacional, as quais foram centrifugadas e filtradas em membrana de éster de celulose (0,22 µm, Millipore). A concentração do DMDS remanescente em solução foi determinada em espectrofotômetro UV/Vis (Agilent 8453) em um comprimento de onda de 205 nm utilizando cubeta de quartzo. As quantidades de substrato orgânico adsorvido no sólido foram determinadas por balanço de massa.

Os dados foram tratados utilizando o programa Statistica 6.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA, www.statsoft.com). Foram realizadas réplicas de todos os experimentos sendo que o erro experimental não ultrapassou 10%.

Tabela 5: Níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas no primeiro planejamento fatorial completo 2^2

<i>Níveis</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
-1	22,6	3,4
0	33,8	7,0
+1	45,0	10,5

Tabela 6: Níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas no segundo planejamento fatorial completo 2^2 (PCCR)

<i>Níveis</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
-1,41	25,0	1,5
-1	31,0	2,2
0	45,0	4,0
+1	59,0	5,8
1,41	65,0	6,5

3.2.3 Fotocatálise

Efeito do pH e da temperatura

Para o estudo da fotocatálise também se utilizou a técnica do planejamento de experimentos, investigando-se as mesmas variáveis, faixas e planejamentos do estudo da adsorção.

Efeito da concentração

Após a realização dos planejamentos foi definida a melhor condição de pH e temperatura para a degradação fotocatalítica do DMDS. A partir das condições otimizadas avaliou-se o efeito da concentração de DMDS, na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Fotólise

Experimentos sem a utilização de TiO_2 foram realizados para se avaliar a fotodegradação e a evaporação do DMDS, uma vez que a fotólise conduz a um aumento da temperatura do sistema reacional. Os resultados são apresentados no Anexo B.

4 RESULTADOS

4.1 Espectro de absorção

A quantificação do composto modelo (dimetil dissulfeto - DMDS) foi realizada por espectrofotometria. Antes da elaboração da curva de calibração foi obtido um espectro de varredura UV-VIS (190 a 400 nm), apresentado na Figura 4. Nesta figura pode-se observar que a região de máxima absorção encontra-se entre 200 e 210 nm. Desta forma, optou-se por utilizar o comprimento de onda de 205 nm para a quantificação de DMDS. A curva de calibração obtida é apresentada no Anexo A.

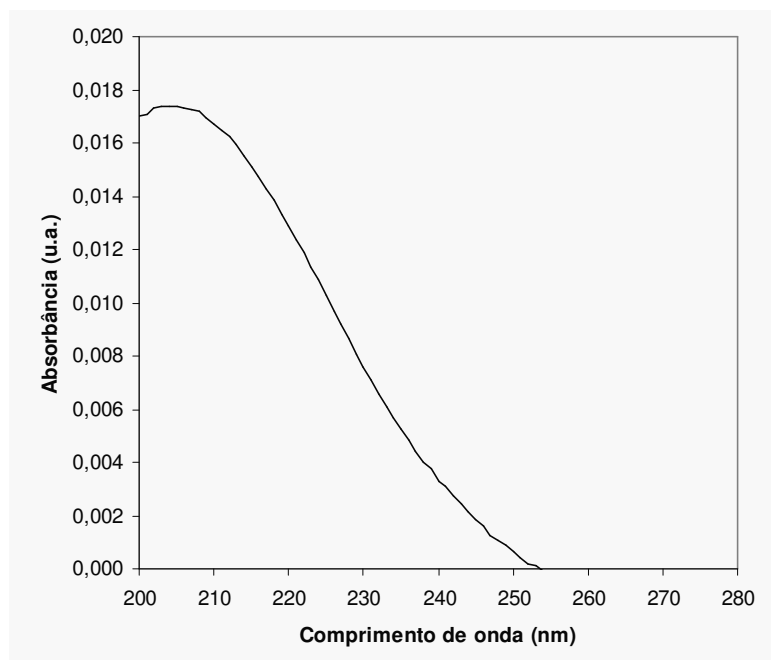


Figura 4: Espectro de absorbância de solução aquosa de DMDS ($1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹)

4.2 Isotermas de adsorção

A etapa de adsorção de poluentes na superfície do semiconductor é um importante parâmetro na fotocatalise heterogênea. O substrato (DMDS) adsorvido na superfície das partículas do catalisador atua como um doador de elétrons, fornecendo elétrons para a banda do semiconductor sob irradiação ultravioleta. As relações de equilíbrio das isotermas de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato são descritas pelas isotermas de adsorção (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As isotermas de adsorção do DMDS em TiO₂ foram determinadas na faixa de concentração de $2,5 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L (23,5 a 94 mg.L⁻¹) e são apresentadas na Figura 5. Dentro da faixa investigada não se observa com clareza o comportamento típico

esperado, do tipo Langmuir. Concentrações maiores de DMDS em água não foram investigadas, pois estariam muito acima dos valores encontrados em efluentes de lavagem de gases de fábricas de subprodutos de aves ($<100 \text{ mg.L}^{-1}$) (KRÜGER, 2006).

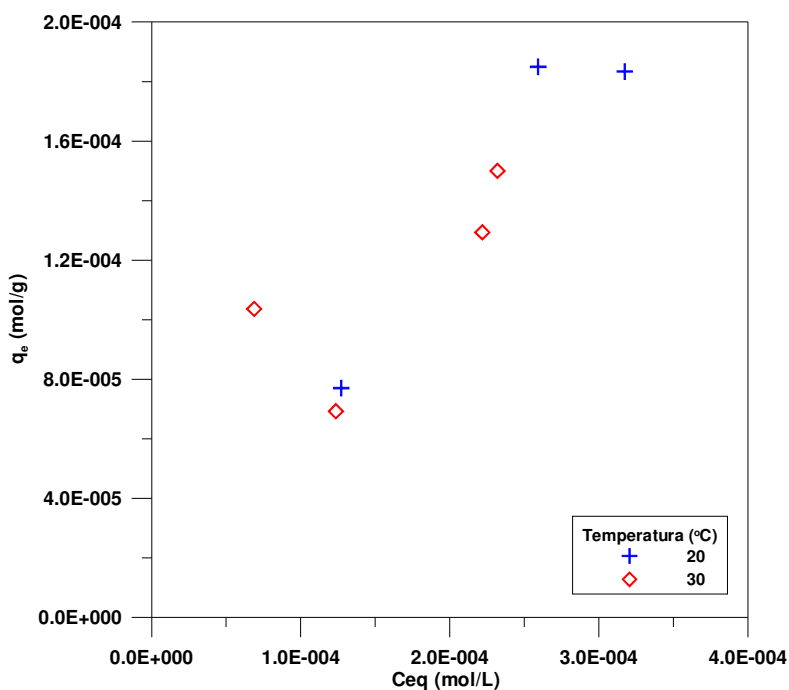


Figura 5: Isoterma de adsorção em de DMDS. Condições experimentais: pH livre, $[\text{TiO}_2] = 0,2\%$.

4.3 Efeito do pH e da temperatura na adsorção

A Figura 6 apresenta as cinéticas da adsorção do dimetil dissulfeto (DMDS) nas diferentes condições de pH inicial e temperatura estudadas conforme a Tabela 7. Pode-se observar que, independentemente das condições experimentais avaliadas, todos os ensaios apresentaram o mesmo comportamento, isto é, uma queda progressiva da concentração do DMDS na solução, sugerindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Considerando a pouca variação na fração adsorvida entre 6 e 24 h de contato, os resultados apontam para um possível equilíbrio em aproximadamente 14 h de contato.

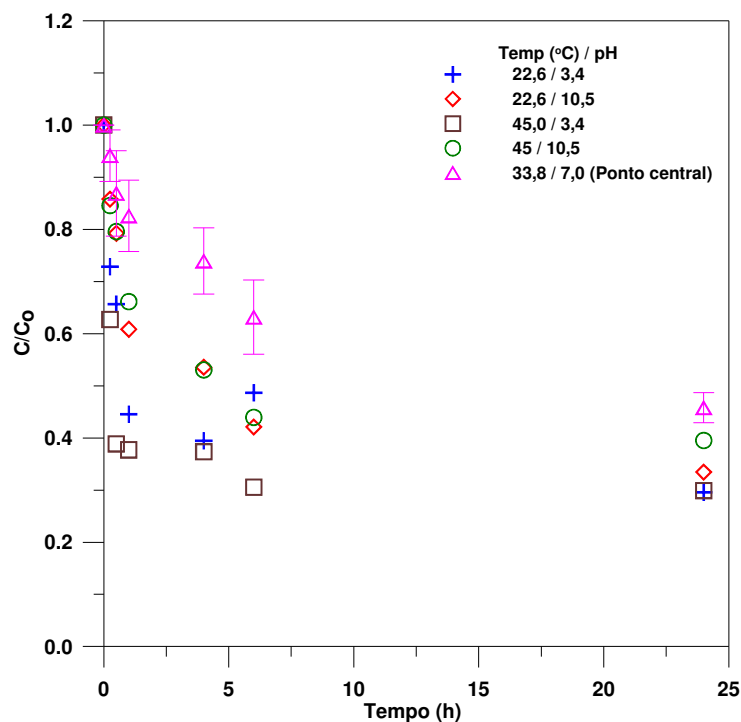


Figura 6: Cinética de adsorção para os experimentos do primeiro planejamento completo 2^2 .

A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento completo 2^2 e as respectivas respostas em termos de fração adsorvida do DMDS. As maiores frações adsorvidas ocorreram nos ensaios 1 e 3, que correspondem ao mesmo pH (3,4) e diferentes níveis de temperatura.

Tabela 7: Matriz do primeiro planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) com as respostas em termos da fração adsorvida após 6 e 24 h de contato.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Fração adsorvida 6h	Fração adsorvida 24h
1	-1 (22,6)	-1 (3,4)	0,513	0,704
2	-1 (22,6)	1 (10,5)	0,579	0,665
3	1 (45,0)	-1 (3,4)	0,694	0,701
4	1 (45,0)	1 (10,5)	0,560	0,605
5	0 (33,8)	0 (7,0)	0,378	0,559
6	0 (33,8)	0 (7,0)	0,434	0,558

Com o auxílio do software Statistica 6.0 os resultados dos experimentos foram analisados a fim de avaliar o comportamento das variáveis estudadas sobre a adsorção. O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 7, possibilita visualizar o efeito absoluto (aquele que leva em consideração o desvio padrão) de cada variável manipulada sobre a fração de DMDS adsorvida, com um nível de 95% de confiança. Cabe salientar que na

avaliação estatística da fração adsorvida em 6 h nenhuma das variáveis apresentou efeito significativo.

O gráfico de Pareto mostra que todas as variáveis tem efeito negativo significativo ($p < 0,05$) sobre o processo adsorativo em 24 h de contato.

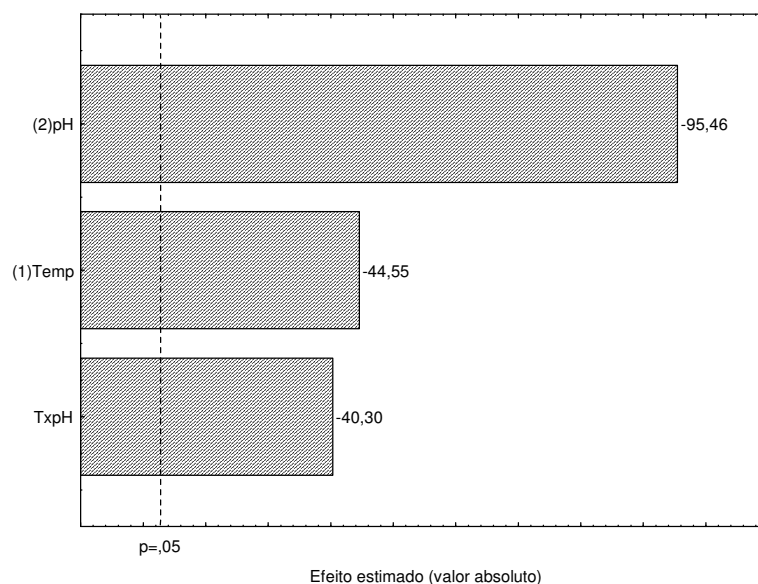


Figura 7: Gráfico de Pareto da fração adsorvida após 24 h de contato da solução de DMDS com o TiO_2 em função do pH e da temperatura.

A partir dos resultados obtidos para este delineamento experimental, optou-se por ajustar e ampliar as faixas de temperatura e pH, utilizando-se um planejamento completo com triplicata do ponto central e dois pontos axiais para cada variável independente (planejamento composto central rotacional – PCCR) (Tabela 8). O limite inferior do pH foi diminuído e o limite inferior da temperatura, mesmo apresentando efeito negativo, foi mantido à temperatura ambiente (25°C) por questões de economia e praticidade, visando a aplicação deste processo em escala industrial.

Como no caso anterior, foi realizada a análise estatística dos resultados do planejamento apresentado na Tabela 8, que forneceu o gráfico de Pareto representado pela Figura 8.

De acordo com a Figura 8, somente os efeitos de segunda ordem foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e negativos. Isto é um indicativo de que há um ponto de ótimo para estas duas variáveis, o qual encontra-se próximo à condição experimental do ponto central ($45,0^\circ\text{C}$ e pH 4,0). No entanto, não foi possível se obter um modelo empírico válido (ANOVA) para estes resultados ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$). As mesmas tendências em relação ao pH e temperatura foram obtidas para a análise estatística dos dados referentes à fração adsorvida em 30 min.

Tabela 8: Matriz do segundo planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) para avaliação da temperatura e pH ótimos, com as respostas em termos da fração adsorvida após 30 min e 14 h de contato.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Fração adsorvida 30min	Fração adsorvida 14h
1	-1 (31,0)	1 (5,8)	0,500	0,638
2	1 (59,0)	1 (5,8)	0,522	0,678
3	-1 (31,0)	-1 (2,2)	0,490	0,647
4	1 (59,0)	-1 (2,2)	0,502	0,664
5	0 (45,0)	1,41 (6,5)	0,190	0,626
6	0 (45,0)	-1,41 (1,5)	0,200	0,606
7	1,41 (65,0)	0 (4,0)	0,200	0,556
8	-1,41 (25,0)	0 (4,0)	0,190	0,679
9	0 (45,0)	0 (4,0)	0,520	0,728
10	0 (45,0)	0 (4,0)	0,530	0,717
11	0 (45,0)	0 (4,0)	0,510	0,679
12	0 (45,0)	0 (4,0)	0,500	0,684

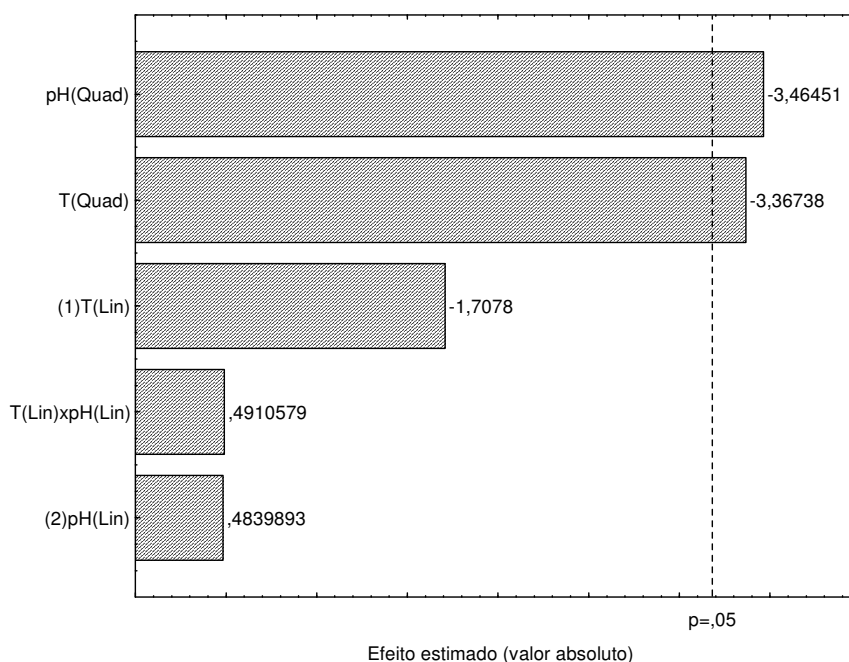


Figura 8: Gráfico de Pareto da fração adsorvida após 14 h de contato da solução de DMDS com o TiO_2 em função do pH e da temperatura.

4.4 Fotocatálise

A adsorção dos poluentes na superfície do fotocatalisador é um dos principais pré-requisitos para a eficiência das reações fotocatalíticas (FOX e DULAY, 1993 e MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006). Sendo assim, a quantidade de DMDS adsorvido, previamente à etapa de fotocatálise, a qual demonstrou-se dependente das condições experimentais (pH e temperatura) empregadas (item 4.2), pode interferir nos resultados referentes à fotocatálise.

Visando contornar esta possível interferência, todos os ensaios fotocatalíticos foram inicialmente submetidos a uma etapa de adsorção, empregando as mesmas condições experimentais para todos (25°C, sem controle de pH, por um período de 14 horas de contato solução/fotocatalisador). Posteriormente a este período, necessário para atingir o equilíbrio, as condições experimentais (pH e temperatura), descritas no planejamento completo 2^2 (Tabela 9), foram ajustadas, dando início à etapa de fotocatálise (Figura 9a).

Mesmo empregando condições experimentais idênticas para a etapa de adsorção, os ensaios apresentaram variações referentes a quantidade de DMDS presente na solução após 14 horas de contato (Figura 9a).

Para uma melhor visualização e interpretação dos resultados, a quantidade de DMDS presente na solução após 14 horas de contato foi considerada como referente ao tempo zero, ou seja, sem conversão de DMDS para o ensaio fotocatalítico (Figura 9b).

Para a etapa de fotocatálise (Figura 9b) pode-se observar que, independente das condições experimentais empregadas, todos os ensaios apresentaram uma mesma tendência de degradação, tendo em 20 horas degradado aproximadamente 100% do DMDS presente na solução problema.

Tabela 9: Matriz do primeiro planejamento experimental 2^2 completo (valores codificados e reais) com as respostas em termos da fração removida por fotocatálise após 10 min e 30 min de exposição à fonte de irradiação.

Ensaio	Temp. (°C)	pH	Fração removida 10 min	Fração removida 30 min	Fração removida 60 min
1	-1 (22,6)	-1 (3,4)	0,7008	0,828	0,884
2	-1 (22,6)	1 (10,5)	0,5990	0,709	0,820
3	1 (45,0)	-1 (3,4)	0,7738	0,883	0,966
4	1 (45,0)	1 (10,5)	0,6923	0,802	0,913
5	0 (33,8)	0 (7,0)	0,5853	0,716	0,850
6	0 (33,8)	0 (7,0)	0,6226	0,743	0,866
7	0 (33,8)	0 (7,0)	0,6251	0,713	0,843
8	0 (33,8)	0 (7,0)	0,6110	0,725	0,848

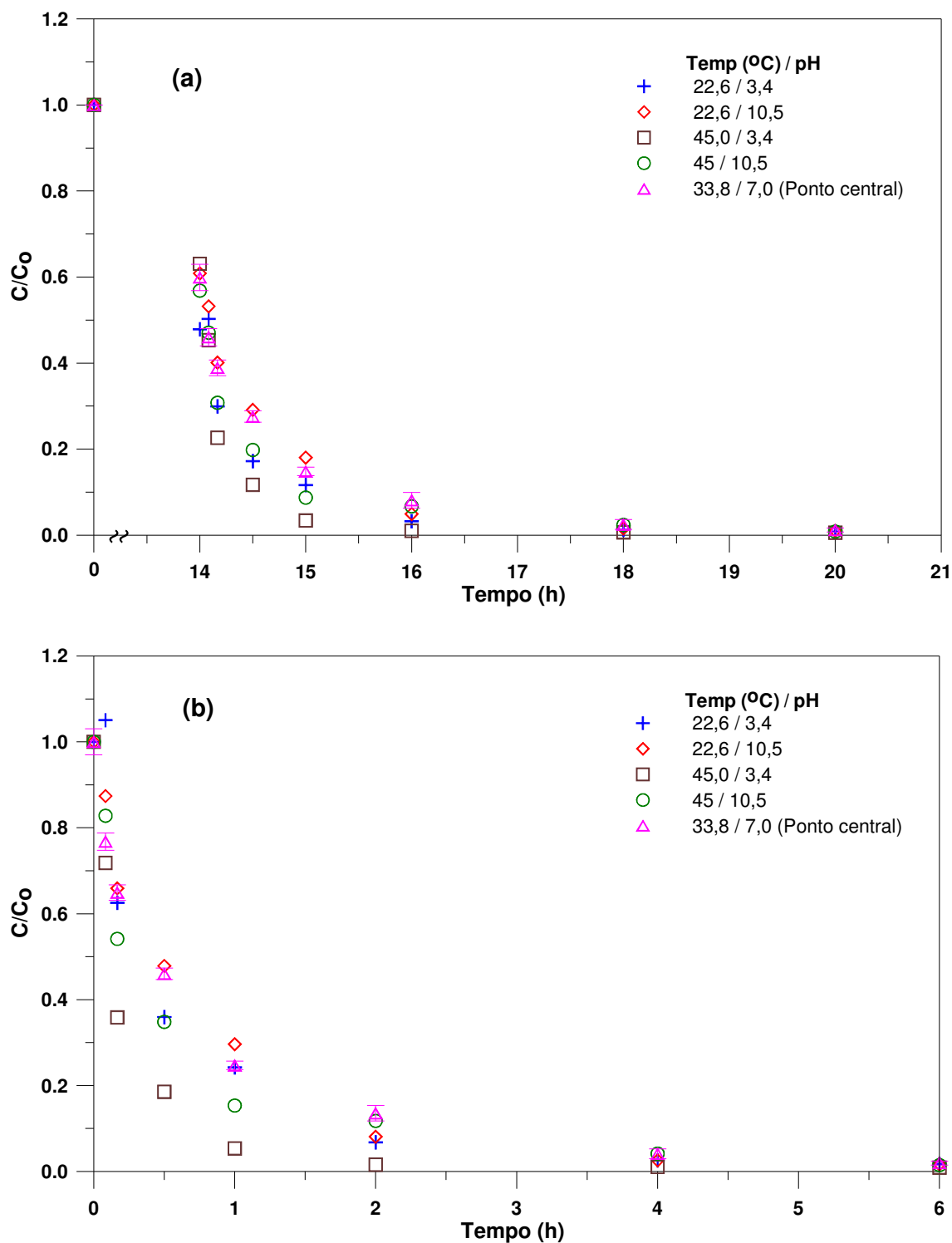


Figura 9: Cinética de degradação para os experimentos do primeiro planejamento completo 2^2 . (a) etapas de adsorção e degradação (b) detalhe da etapa de fotocatalise.

Com o auxílio do software Statistica 6.0 os resultados dos experimentos foram analisados a fim de avaliar o comportamento das variáveis estudadas sobre a

fotocatálise. O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 10, mostra que as duas variáveis têm efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a velocidade de degradação fotocatalítica. Cabe ressaltar que o efeito do pH é negativo, enquanto o da temperatura é positivo.

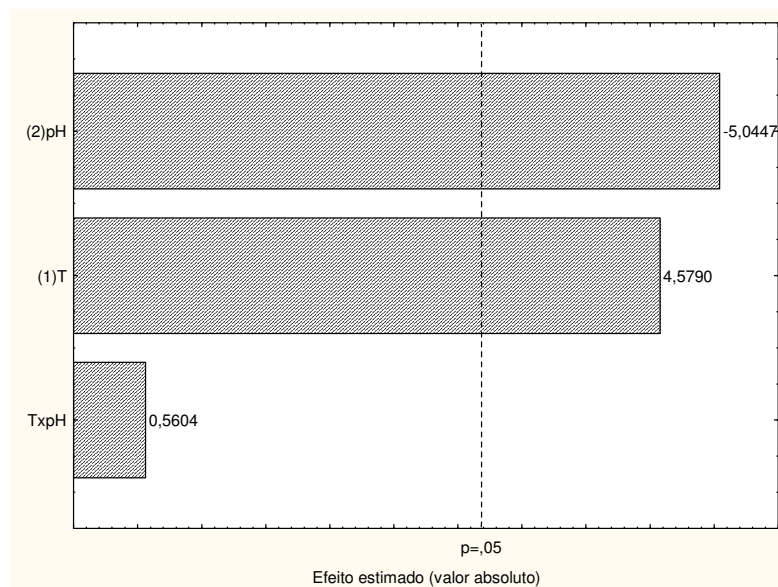


Figura 10: Gráfico de Pareto da fração de DMDS removida por fotocatalise após 10 min de irradiação, em função do pH e da temperatura.

Os mesmos efeitos foram observados para a avaliação estatística dos resultados de degradação obtidos para 30 e 60 minutos de degradação fotocatalítica.

Para o tempo de 60 minutos foi possível validar o modelo empírico (Eq. 7) pela análise de variância apresentada na Tabela 10. Observa-se que o coeficiente de correlação obtido ($R = 0,85$) e o teste F (1,2 vezes o valor tabelado) foram validos a 95% de confiança. Com o modelo validado foi possível construir a superfície de resposta apresentada na Figura 11.

Tabela 10: Análise de variância para a remoção fotocatalítica de DMDS em 60 min.

Fontes de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado
Regressão	0,011115	2	0,005557	6,72
Resíduos	0,004133	5	0,000827	
Falta de ajuste	0,003832	2		
Erro puro	0,000301	3		
Total	0,015248	7		

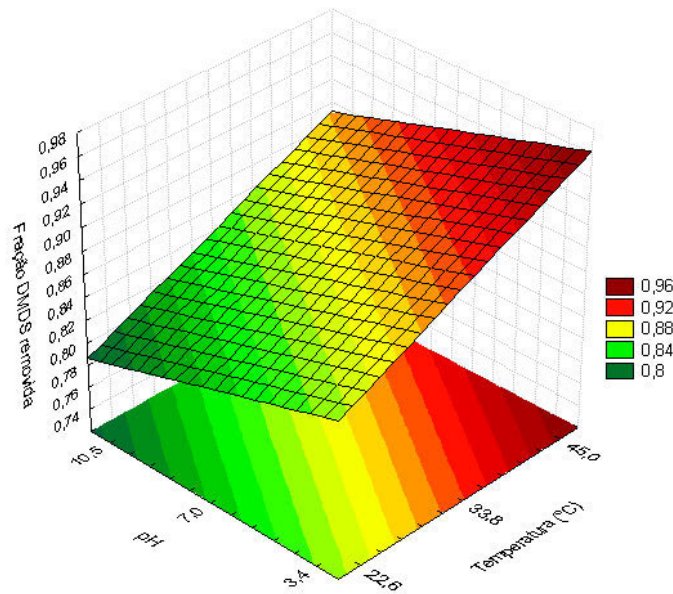
Resíduos = Falta de ajuste + erro puro

$F_{0,95;2;5} = 5,79$

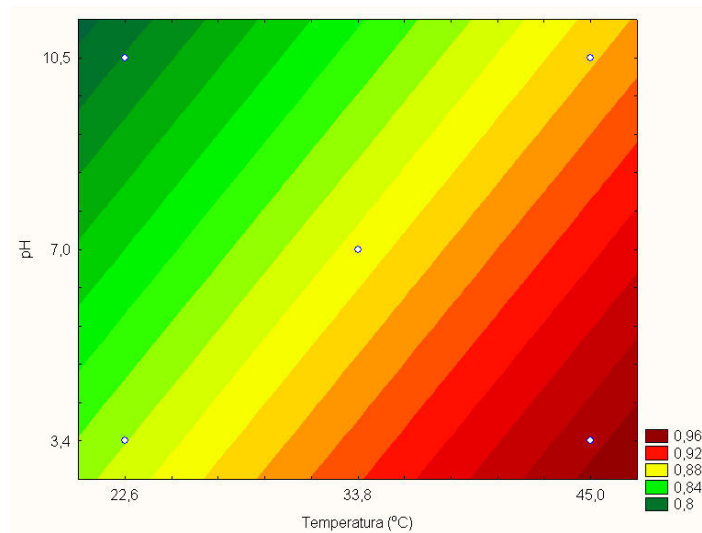
Coeficiente de correlação: $R = 0,85$

$$\text{RemoçãoDMDS} = 0,874 + 0,0438 \cdot \text{Temperatura} - 0,0293 \cdot \text{pH}$$

Eq. 7



(a)



(b)

Figura 11: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a fração de DMDS removida em função do pH e da temperatura em 60 min de exposição à fonte de irradiação.

Baseado nestes resultados foi realizado o segundo planejamento fatorial (PCCR) ajustando-se as faixas de temperatura e pH, visando a otimização da degradação fotocatalítica do DMDS. A matriz deste segundo planejamento com as respectivas respostas em termos de fração de DMDS removida (10, 30 e 60 min.) são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Matriz do segundo planejamento experimental 2² completo (valores codificados e reais) com as respostas em termos da fração removida por fotocatalise após 10, 30 e 60 min de exposição à fonte de irradiação.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Fração removida 10 min	Fração removida 30 min	Fração removida 60 min
1	-1 (31,0)	1 (5,8)	0,740	0,775	0,834
2	1 (59,0)	1 (5,8)	0,907	0,928	0,962
3	-1 (31,0)	-1 (2,2)	0,873	0,884	0,933
4	1 (59,0)	-1 (2,2)	0,817	0,854	0,909
5	0 (45,0)	1,41 (6,5)	0,749	0,771	0,873
6	0 (45,0)	-1,41 (1,5)	0,781	0,848	0,936
7	1,41 (65,0)	0 (4,0)	0,790	0,822	0,892
8	-1,41 (25,0)	0 (4,0)	0,857	0,907	0,958
9	0 (45,0)	0 (4,0)	0,945	0,964	0,993
10	0 (45,0)	0 (4,0)	0,937	0,959	0,987
11	0 (45,0)	0 (4,0)	0,952	0,980	0,990
12	0 (45,0)	0 (4,0)	0,949	0,969	0,993

As cinéticas de adsorção/fotocatálise para os ensaios referentes a este planejamento encontram-se na Figura 12. Para este planejamento também observa-se que, independente das condições experimentais empregadas, todos os ensaios apresentaram uma mesma tendência de degradação, sugerindo uma cinética de primeira ordem, tendo em 20 horas degradado aproximadamente 100% do DMDS presente na solução.

A análise estatística foi efetuada para os 3 tempos (10, 30 e 60 min.) fornecendo os mesmos resultados. Neste sentido optou-se por apresentar somente os valores obtidos para o tempo de 30 minutos. A Eq. 8 apresenta o modelo codificado otimizado para a degradação fotocatalítica do DMDS, o qual foi validado pela análise de variância apresentada na Tabela 12. Verifica-se que o coeficiente de correlação obtido ($R = 0,92$) e o teste F (2,3 vezes maior que o valor tabelado) validaram estatisticamente o modelo ($p < 0,05$) e permitiram a construção da superfície de resposta e curva de contorno (Figura 13).

Tabela 12: Análise de variância para a remoção fotocatalítica de DMDS em 30 min.

Fontes de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado
Regressão	0,0518	4	0,0130	9,48
Resíduos	0,00957	7	0,00137	
Falta de ajuste	0,00934	4		
Erro puro	0,000235	3		
Total	0,0614	11		

Resíduos = Falta de ajuste + erro puro

$F_{0,95;4;7} = 4,12$

Coeficiente de correlação: $R = 0,92$

$$\text{RemoçãoDMS} = 0,968 - 0,0458 \cdot T^2 - 0,018 \cdot \text{pH} - 0,0735 \cdot \text{pH}^2 + 0,0459 \cdot T \cdot \text{pH}$$

Eq. 8

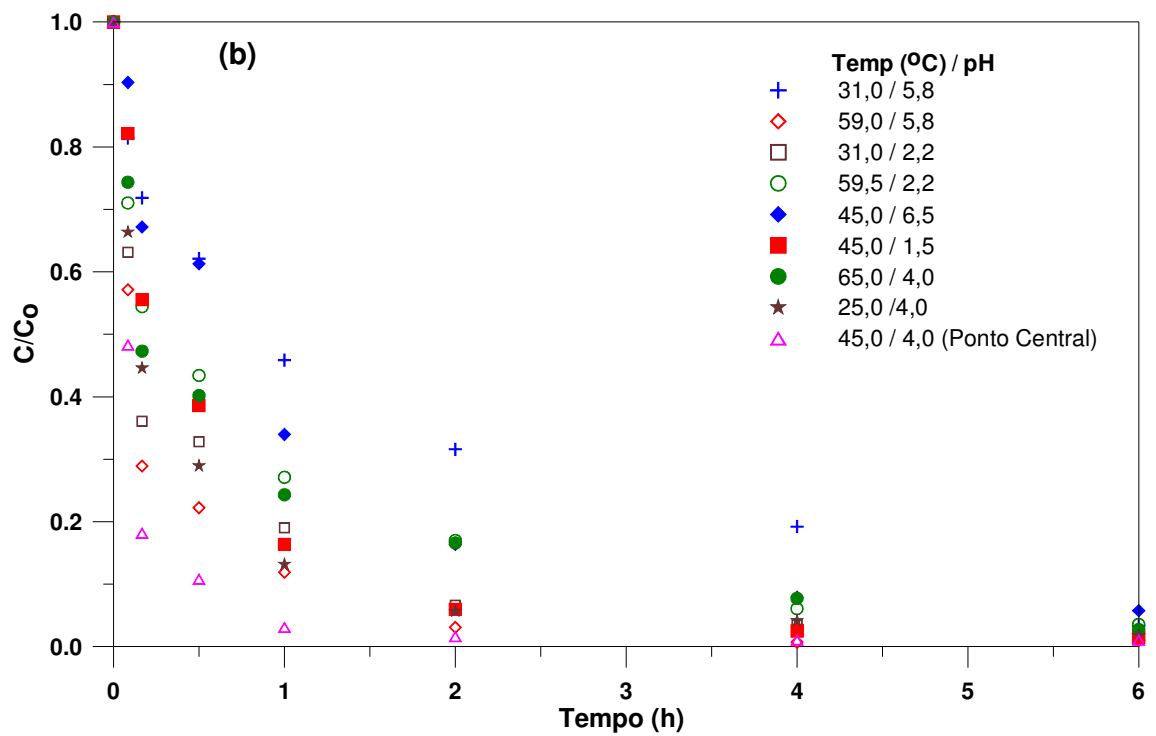
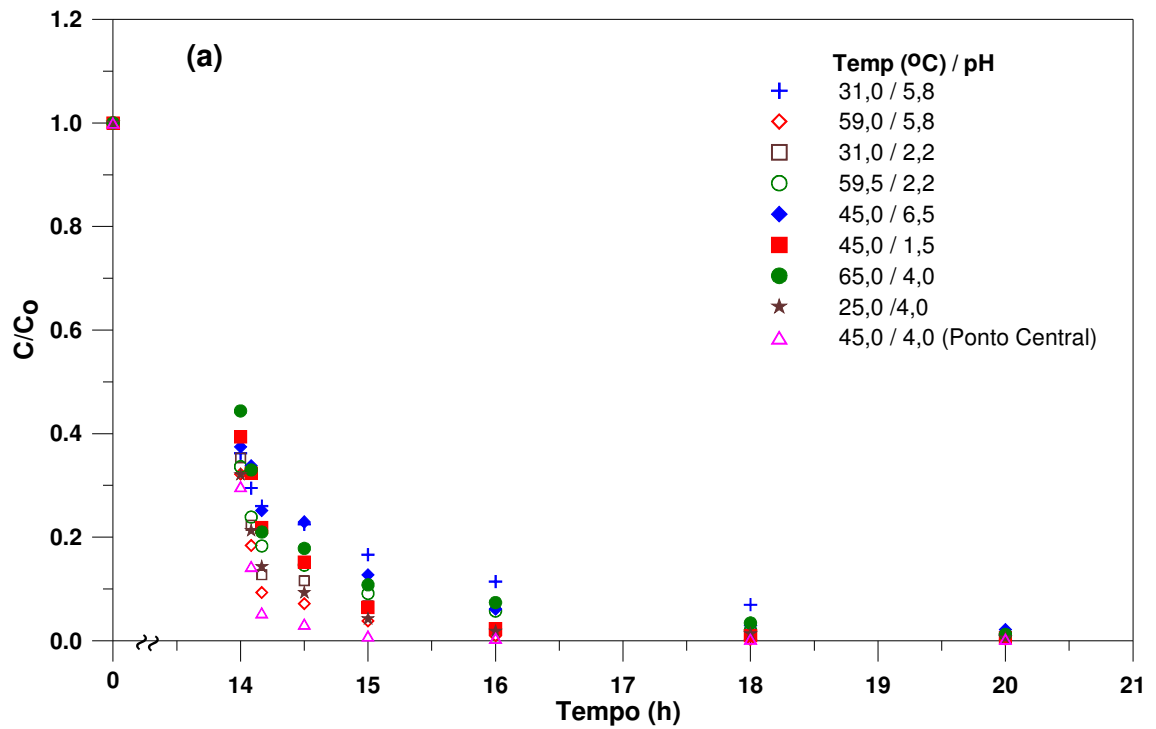
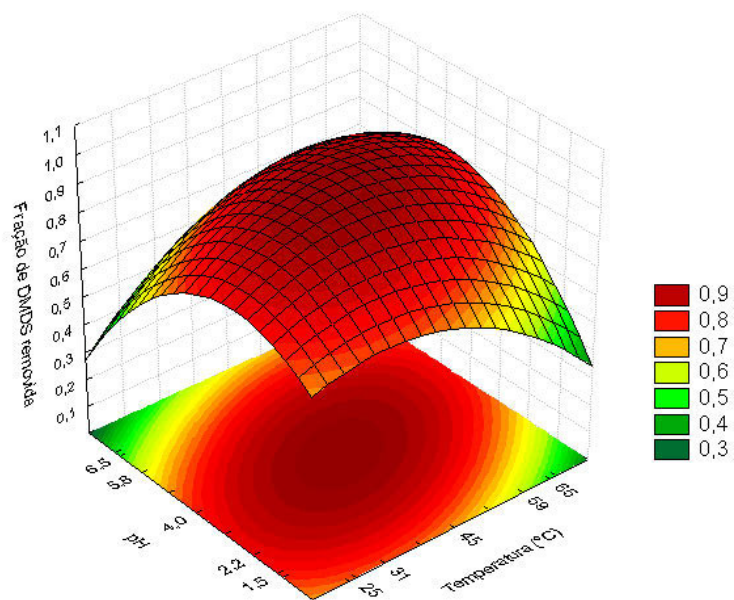
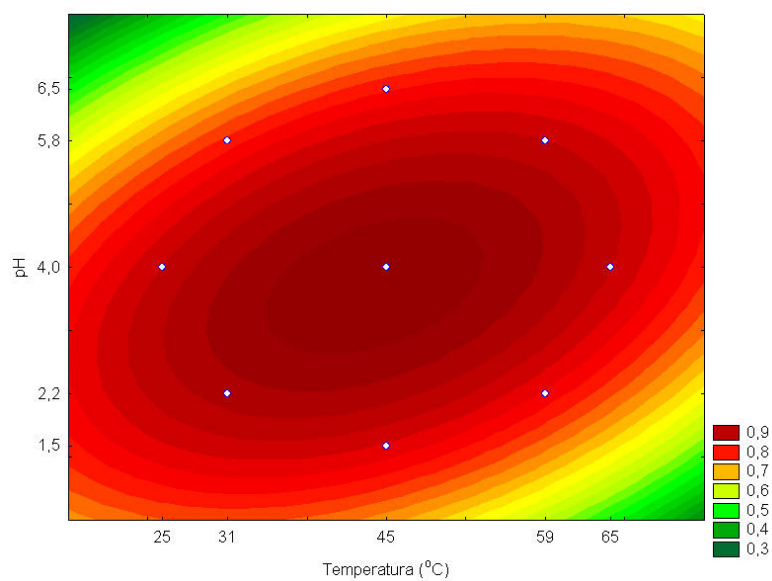


Figura 12: Cinética de degradação para os experimentos do segundo planejamento completo 2^2 com pontos axiais. (a) etapas de adsorção e degradação (b) detalhe da etapa de fotocatalíse.



(a)



(b)

Figura 13: Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a fração de DMDS removida em função do pH e da temperatura em 30 min de exposição à fonte de irradiação.

Observa-se que na faixa de estudo, ambas variáveis independentes apresentaram efeito significativo sobre a degradação do DMDS. Verifica-se a presença de uma região

de ótimo localizada em torno do ponto central ($\text{pH} = 4$ e 45°C). O efeito do pH pode ser relacionado ao ponto de carga zero do TiO_2 , que é aproximadamente 6,0 (FERNÁNDEZ et al., 2002, KOMULSKI, 2002; MURUGANANDHAM e SWAMINANTHAN, 2006) e às características do DMDS, como sua elevada densidade eletrônica vinculada aos pares de elétrons livres dos átomos de enxofre. Em pH maior que o ponto de carga zero (PCZ), o catalisador está com predominância de cargas negativas em sua superfície, desfavorecendo a adsorção e degradação do DMDS. Por outro lado, pH excessivamente baixo leva à redução da taxa de degradação, uma vez que a adsorção completa do DMDS pode ocorrer, bloqueando os sítios ativos do TiO_2 para a degradação fotocatalítica. Ainda, o pH baixo pode levar à aglomeração das partículas de TiO_2 , diminuindo a área superficial para adsorção e absorção de fótons. O pH baixo pode por outro lado favorecer a degradação do DMDS por formação de radicais de metil mercaptanas.

O pH pode também afetar o mecanismo de degradação. Enquanto em baixo pH as lacunas (h^+) desempenham um papel predominante na oxidação, em pH neutro a alcalino os radicais hidroxila são as espécies oxidantes predominantes, pela facilidade na sua geração devido à maior presença de íons hidróxido disponíveis na superfície do catalisador. No entanto, pH elevado pode levar à repulsão entre a superfície do catalisador e a molécula de DMDS, por exclusão de cargas, e entre a superfície do catalisador e os íons hidroxila, diminuindo a taxa de formação dos radicais hidroxila (HABIBI et al., 2005). O efeito do pH dependerá então da importância que cada um destes mecanismos possui em cada sistema estudado, sugerindo a existência de um pH ótimo para a fotodegradação, como observado.

As variações de temperatura e pH na região de máxima conversão sugerem que o efeito da temperatura foi menos pronunciado do que o do pH (Figura 13b).

Gálves et al. (2001) mostraram que a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, o que é um comportamento típico das reações iniciadas por absorção de fótons. Rigoni (2006) estudando a degradação fotocatalítica de corante alimentício observou também um efeito pouco pronunciado da temperatura.

A ocorrência de uma faixa ótima de temperatura sugere um efeito competidor entre o aumento das taxas de reação químicas e a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. Processos de adsorção baseados em interações eletrostáticas são comumente desfavorecidos pelo aumento da temperatura.

4.5 Efeito da concentração de DMDS na degradação fotocatalítica

Após a determinação das condições otimizadas de pH e temperatura foi realizada a avaliação do efeito da concentração de DMDS na cinética de degradação. Esta variável não foi incluída no planejamento de experimentos, uma vez que poderia mascarar o efeito das outras variáveis independentes, pois o efeito de concentração em cinéticas de degradação normalmente é negativo (RIGONI, 2006).

A Figura 14 apresenta os resultados referentes a este estudo. Pode-se notar que mesmo em uma ampla faixa de concentração ($1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ou 9,4 a 94 mg.L⁻¹) é possível degradar mais de 90% da concentração inicial de DMDS após 16 h de irradiação. Como esperado, o aumento da concentração de DMDS, mantendo a quantidade de catalisador fixa, leva a uma menor taxa de degradação. Este efeito é comum em processos com catálise heterogênea, pois como o mecanismo envolve a adsorção dos compostos a serem degradados sobre a superfície do catalisador, em concentrações mais elevadas é possível que todos os sítios catalíticos estejam ocupados, limitando o processo de adsorção/degradação.

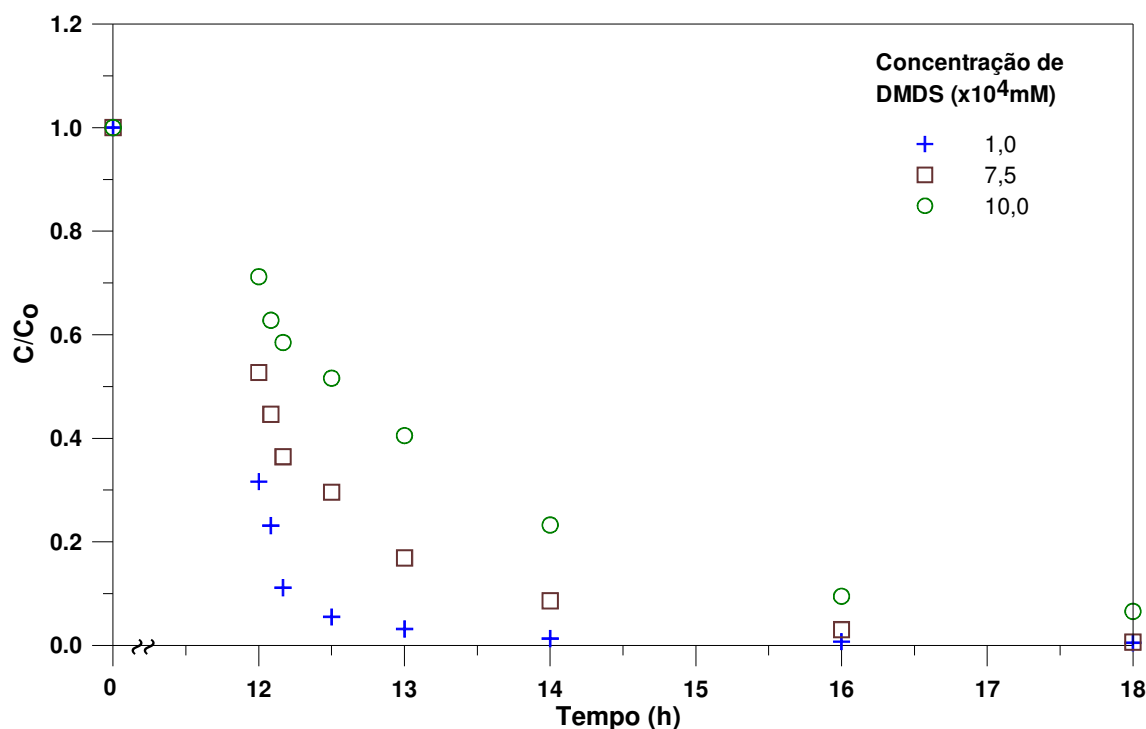


Figura 14: Cinética de degradação para diferentes concentrações de DMDS. Condições de operação: pH 4,0; [TiO₂] = 0,2%, T=25°C.

Para melhor quantificação do efeito da concentração, os resultados da Figura 14 foram linearizados considerando-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os resultados do ajuste encontram-se na Tabela 13. Nesta tabela podem-se observar os valores das constantes de taxa de reação e tempos de meia-vida correspondentes às diferentes concentrações de DMDS estudadas. Não existe nenhum estudo na literatura sobre a degradação deste composto por fotocatalise. No entanto, os resultados encontrados neste trabalho são comparáveis aos obtidos por Demeestere *et al.* (2005) para a degradação de dimetil sulfeto (DMS) por fotocatalise em fase gasosa utilizando TiO_2 dopado com enxofre. No trabalho destes autores, o menor tempo de meia-vida obtido foi de 10 min para uma concentração de DMS de 109 mg.L^{-1} , enquanto que o maior foi de 74 min para uma concentração de equilíbrio de 539 mg.L^{-1} , utilizando uma fonte de irradiação na faixa do espectro visível.

Tabela 13 – Constantes de taxas iniciais de reação e tempos de meia vida para degradação fotocatalítica do DMDS utilizando TiO_2

$C_o (x10^4 \text{ mol.L}^{-1})$	$C_{eq} (x10^4 \text{ mol.L}^{-1})$	$k (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2
1,0	0,618	0,0570	12,2	0,96
7,5	4,42	0,0177	39,1	0,97
10	8,05	0,00857	81,0	0,92

5 CONCLUSÕES

5.1 Conclusões

Os ensaios de adsorção mostraram que em 14 horas de contato o sistema adsorvente/adsorvato atinge o equilíbrio.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial mostraram que somente os efeitos de segunda ordem foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e negativos, indicando a presença de uma região mais favorável à adsorção localizada próxima à condição experimental do ponto central (45,0 °C e pH 4,0).

Em relação aos ensaios fotocatalíticos, também se observou um ótimo de degradação para a região em torno do ponto central. Empregando uma temperatura de 45 °C e pH 4,0 obteve-se uma remoção de DMDS da solução de aproximadamente 99% após 60 minutos de irradiação. O efeito do pH foi vinculado a alterações da carga na superfície do catalisador, bem como da densidade eletrônica do DMDS. Além disto, o pH baixo pode favorecer a degradação do DMDS por formação de radicais de metil mercaptanas.

Os ensaios cinéticos mostraram que mesmo para uma ampla faixa de concentração ($1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ou 9,4 a 94 mg.L⁻¹) foi possível degradar mais de 90% do DMDS presente na solução, após 16 h de irradiação.

Os valores das constantes de taxa de reação e tempos de meia-vida, obtidos mediante linearização das curvas de degradação, considerando-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, mostraram que a taxa de remoção diminui com o aumento da concentração de DMDS, aumentando o tempo de meia vida. Este efeito foi vinculado ao mecanismo envolvido no processo de adsorção do DMDS sobre a superfície do catalisador, onde em concentrações mais elevadas a saturação dos sítios catalíticos limita o processo de adsorção/degradação. Para uma faixa de concentração inicial de DMDS de $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (9,4 a 94 mg.L⁻¹) foram obtido tempos de meia vida de 12 a 81 min, sendo que a após 4 horas de reação foi possível se eliminar até 90% do contaminante inicial.

5.2 Sugestões para continuidade do trabalho

- Realização de estudos de adsorção/degradação com efluentes reais;
- Utilização da luz solar como fonte de irradiação;
- Avaliação da influência de oxigênio;
- Avaliação do fluxo total da intensidade de luz;
- Avaliação do efeito da concentração de TiO_2 ;
- Estudo de outros fotocatalisadores;
- Avaliação da eficiência fotônica efetiva.

6 REFERÊNCIAS

- ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F., 1996. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Tese de Doutorado em Química Analítica. Curso de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R.; 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v. 58, p.199-230.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., 1996. Planejamento e otimização de experimentos. 2. ed. Campinas: Unicamp.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A., 2005. Capítulo V – Métodos de remoção de cromo de águas residuais. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografiasteneria/capituloV.pdf> Acessado em: 20 jan. 2005.
- BLAKE, D. M., 2005. Bibliography of work on heterogeneous photocatalytic. Removal of hazardous compounds from water and air. <http://www.ott.doe.gov/coolcar/pdfs/waterair2.pdf>. Acesso em: 20 jul 2005.
- BRESSAN, M.; LIBERATORE, L.; D'ALESSANDRO, N.; TONUCCI, L.; BELL, C.; RANALLI, G., 2004. Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52 (5), pp. 1228-1233.
- BURGESS, J. E.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M., 2001. Developments in Odour Control and Waste Gas Treatment Biotechnology: a review. *Biotechnology Advances*, v.19(1), pp.35-63.
- BURGESS, J. E.; STUETZ, R. M. 2002. Activated Sludge for the Treatment of Sulphur-Rich Wastewater. *Minerals Engineering*, v.15(11), pp. 839-846.
- BUSCA, G.; PISTARINO, C. 2003. Technologies for the Abatement of Sulphide Compounds from Gaseous Streams: A Comparative Overview. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v.16 (5), pp. 363-371.
- CANELA, M. C. 1999. Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes, Tese de Doutorado – UNICAMP – Instituto de Química.
- CHEREMISINOFF, P. N. 1993. Air Pollution Control and Design for Industry, MARCEL DEKKER, New York, USA.
- DEMEESTERE, K., DEWULF, J. WITTE, B. D., LANGENHOVE, H. V. Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter Study and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.60(1-2), pp.93-106.
- DIJKSTRA, M. F. J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAU, H. J.; WILKELMAN, J. G. M.; BEENACKERS, A. A. C. M., 2001. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, v. 66, p. 487-494.
- DOS SANTOS, O. A. A.; BARNABÉ, E. C.; COLPINI, L. M. S.; PAULA, S. L., 2003. Degradação de corantes têxteis na presença de TiO₂ e de Ag/TiO₂. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis – Rio de Janeiro. 16 a 19 de Janeiro 2003.
- FAMSYSTEMS, 2005 – Odor control., 2004. <http://www.famsvs.co.za/odor/control.html>. Acesso em: 24 set 2005.

- FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA C.; MANSILLA, H. D., 2004. Orange II photocatalysis on immobilized TiO₂. Effect of the pH and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48(3), pp. 205-211.
- FERREIRA, E. C., 2005. Tratamento de água e efluentes líquidos – breve introdução ao processo. Disponível em: <<http://www.biologica.eng.uminho.pt/tael1/Fenton/Introd.htm>>. Acesso em: 15 nov 2005.
- FOX, M.; DULAY, M. T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, v.93(1), pp. 341-357.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1(1), pp. 1-21.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T., 2001. Purificación de águas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., 2004. A Review of Imperative for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), pp. 501-551.
- HABIBI, M. H.; HASSANZADEH, A.; MAHDAVI, S., 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 172 (1), pp.89-96.
- HERRMANN, J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamental and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53(1), pp. 115-129.
- HOFFMANN, M. R.; MARTINS, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W., 1995. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews*, v. 95(1), 69-96.
- HU, C.; YU, J. C.; ZHENGPING, H.; WONG, P. K., 2003. Photocatalytic degradation of triazine containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42 (1), pp. 47-55.
- JARDIM, W.F., 1996. Fotocatálise: aplicações ambientais, Instituto de Química, UNICAMP.
- KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, J.; HERRMANN, J. M., 2004. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth, mineralization of the azo-group to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, pp.181-192.
- KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E., 1999. The effect operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo dyes. *Catalysis Today*, v. 54, pp. 119-130.
- KONSTANTINO, I. M.; ALBANIS, T. A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, pp. 11-14.
- KRÜGER, R. L. 2006. Identificação e degradação de compostos odoríferos originados no processamento de subprodutos de aves. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim, Mestrado de Engenharia de Alimentos.
- LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M., 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, pp. 75-90.

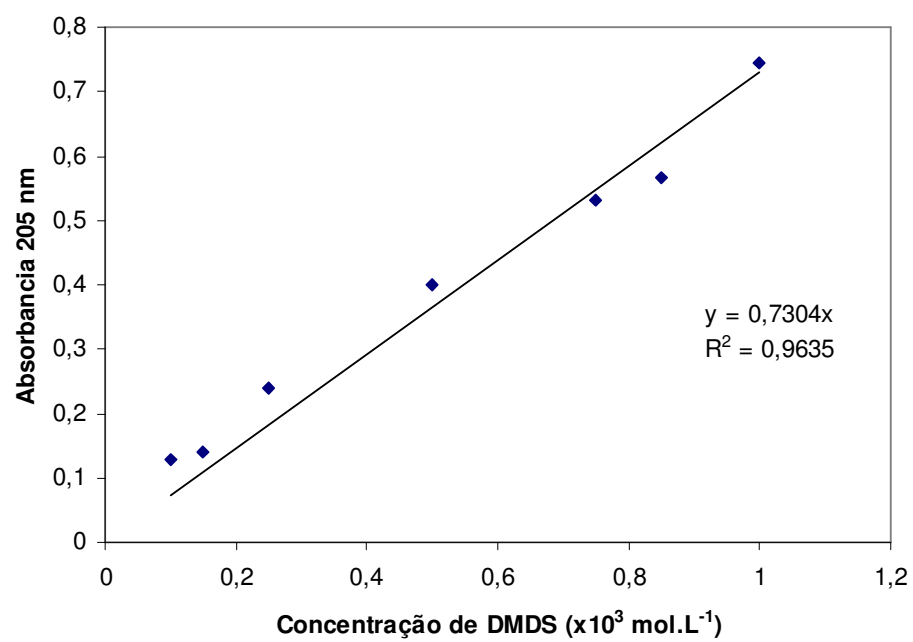
- LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R.; FUJITA, S., 1995. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 88, pp. 163-167.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, pp. 671-698.
- LITTER, M., 1999. Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, pp. 89-114.
- MILLIS B., 1995. Review of Methods of Odour Control. *Filtration & Separation*, DO15.18 82/95. Elsevier Science Ltd, p. 146-152.
- MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D., 1993. Water purification by semiconductor photocatalysis. Chemical Society, p.417-425.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W.F., 2005. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. Caderno temático. v. 4. Instituto de Química UNICAMP, Campinas.
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M., 2006. Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 of TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments*, v.68, pp. 133-142.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F., 1998. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21(1), pp. 69-72.
- ÓLAFSDÓTTIR, G.; HÖGNADÓTTIR, Á.; MARTINSDÓTTIR, E.; JÓNSDÓTTIR, H., 2000. Application of an Electronic Nose to Predict Total Volatile Bases in Capelin (*Mollotus villosus*) for Fishmeal Production, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.48, pp.2353-2359.
- PARMON, V. N., 1997. Photocatalysis as a phenomenon: aspects of terminology. *Catalysis Today*, v. 39(3), pp. 137-144..
- POULIOS, I.; AETOPOULOU, I., 1999. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. *Environmental Technology*, v. 20, p. 479-487.
- POULIOS, I.; TSACHPINIS, I., 1999. Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, pp. 349-357.
- RAMALHO, R. S., 1983. Introduction wastewater treatment processes. 2. ed., Academic Press, USA.
- RAPPERT, S.; MÜLLER., 2005. Odor compounds in waste gas emissions from Agricultural Operations and Food Industries. *Waste Management*, v. 25, pp. 887-907.
- RIGO, E., 2004. Aplicação de Lipases como auxiliary no Pré-tratamento de Efluentes de Frigoríficos de Suínos e Bovinos, Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim, Mestrado de Engenharia de Alimentos.
- RIGONI, R. E., 2006. Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise, Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim, Mestrado de Engenharia de Alimentos.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F., 2005. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamento. Ed. Casa do Pão, 2005. Campinas – SP.

- SAUER, T., 2002. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina.
- SHOURONG, Z.; HUANG, Q.; ZHOU, J.; WANG, B., 1997. A study on dye photoremoval in TiO_2 suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.108, pp. 235-238.
- SUBRAMANIAN, V.; KAMAT, P.V.; WOLF E. E., 2003. Mass-transfer and kinetic studies during the photocatalytic. Degradation of on azo dye on optically transparent electrode thin film. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 42, pp. 2131-2138.
- SUCKER, K.; BOTA, R.; WINNEKE, G., 2001. Adverse effects of environmental odours: reviewing studies on annoyance responses and symptom reporting. *Water Science Technology* (44-9), pp. 43-51.
- TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, v. 34(1), pp. 237-333.
- TEIXEIRA, C. P., B., DE ALMEIDA; JARDIM, W., F., 2004. Processos oxidativos avançados. Caderno temático. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas.
- WEI, T. Y.; WAN, C. C., 1991. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30(6), pp.1293-1300.
- WRIGHT, D. W.; EATON, D. K.; NIELSEN, F. W. K.; KOZIEL, J. A.; SPINHIRNE, J. P.; PARKER, D. B., 2005. Multidimensional Gas Chromatography-Olfactometry for the Identification and Priorization of Molodors from Confined Animal Feeding Operations. *Journal of Agricultural and Foods Chemistry*, v.53, pp. 8663-8672.
- ZHANG, L., HIRAI, M., SHODA, M., 1991. "Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen-sulfide by *Hyphomicrobium* sp 155 isolated from peat biofilter. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.72(5), pp. 392-396.

Anexo A

Curva de calibração para análise de soluções aquosas de dimetil dissulfeto (DMS).

$\lambda=205\text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.



Anexo B - Fotólise

Para avaliação do efeito da degradação devido somente à irradiação foram realizados alguns ensaios sem o TiO_2 . A Figura 15 apresenta os resultados obtidos em ensaios com o reator com e sem tampa de vidro, para avaliação de possíveis perdas por evaporação. A taxa de degradação com o reator tampado foi menor. Possivelmente por uma interferência da tampa de vidro (alta absorção de radiação na faixa de ultravioleta, 190-300 nm) na radiação incidente sobre a solução ou ainda pela menor volatilização do DMDS da solução.

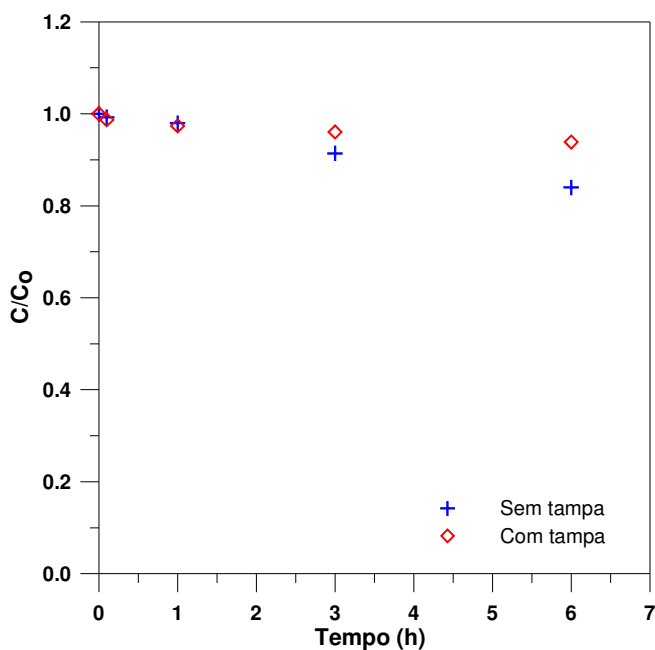


Figura 15: Cinética de fotólise para o sistema em estudo. Condições de operação: pH livre, $[\text{DMDS}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 0$, $T = 25^\circ\text{C}$.