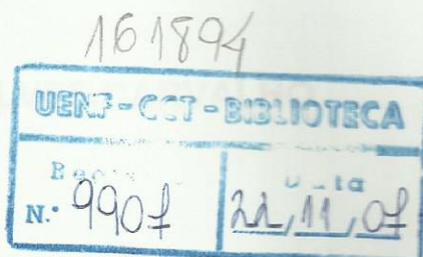


**OTIMIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS COM ÊNFASE AOS COMPOSTOS CAUSADORES DE
ODOR UTILIZANDO A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
EM FASE GASOSA**



JULIANA ALVES CARVALHO



01618940009907 - CCT
Otimização na degradação de co
628.53 C331o MON

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

628.53
C331o
MON

Orientadora: Prof^a Maria Cristina Canela

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO -2006

**OTIMIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS COM ÊNFASE AOS COMPOSTOS CAUSADORES DE
ODOR UTILIZANDO A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
EM FASE GASOSA**

JULIANA ALVES CARVALHO

Monografia aprovada em 27 de Julho de 2006, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciada em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela comissão examinadora, formada pelos professores:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

LCQUI-CCT-UENF



Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel

LCFIS-CCT-UENF



Prof^a Dra. Maria Cristina Canela

LCQUI-CCT-UENF

(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Deus, pela vida, força e saúde que me foram concedidos para que fosse possível a conclusão deste curso.
- ✓ A minha mãe, pelo estímulo em todos os momentos difíceis que me impulsionou a buscar vida nova a cada dia.
- ✓ Aos meus familiares, pela paciência em tolerar a minha ausência nas reuniões de família.
- ✓ À Professora Maria Cristina Canela, pela sua orientação precisa e engrandecedora, pela sua paciência, amizade e o constante auxílio para realização do desenvolvimento deste trabalho.
- ✓ Ao Magno, pelo companheirismo, paciência e motivação.
- ✓ Aos colegas de trabalho do grupo de pesquisa em Química Ambiental, Thiago, Silvio, Fabielle, Fábio e em especial a Isabela pelo companheirismo nas horas extras de trabalho e Angélica pela constante ajuda.
- ✓ Aos professores do LCQUI pelos ensinamentos.
- ✓ A todos os meus colegas de graduação pelo apoio, companheirismo nas horas difíceis e pela demonstração de amizade.
- ✓ Aos professores que fizeram parte da banca.
- ✓ À Universidade Estadual do Norte Fluminense, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.
- ✓ Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO	ix
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Poluição Atmosférica.....	10
1.2 Tecnologias de tratamento de poluentes atmosféricos	11
1.3 Princípio da atividade fotocatalítica utilizando um semicondutor.....	13
1.4 Fotocatálise heterogênea em fase gasosa.....	15
1.5 Destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor	16
1.6 Otimização de processos fotocatalíticos em fase gasosa	17
1.6.1 Incorporação de novos materiais ao catalisador TiO_2	18
1.6.2 Influência do vapor d' água e da presença de O_2 na degradação fotocatalítica	18
2 OBJETIVOS	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 Preparação dos fotocatalisadores de TiO_2 suportados em cerâmicas	20
3.1.1 Argila contendo 4,3% e 9,3% Fe e TiO_2 30%p/p.....	20
3.1.2 Argila com 4,3% Fe suportado com uma suspensão de TiO_2 1%p/v... 21	
3.2 Montagem dos reatores contendo TiO_2 depositado no vidro e em extrudados de cerâmica.....	21
3.3 Calibração dos compostos em fase gasosa e em fase líquida.....	22
3.3.1 Diclorometano em fase gasosa	22
3.3.2 Tiofeno em fase líquida	23
3.4 Experimentos de degradação para verificar eficiência fotocatalítica dos reatores.....	24
3.4.1 Degradação fotocatalítica de composto orgânico volátil utilizando fotocatalisadores de cerâmica.....	24
3.4.2 Degradação fotocatalítica de composto causador de odor utilizando o reator com TiO_2 depositado em vidro	25
3.5 Análise qualitativa e quantitativa para determinação de produtos da fotodegradação	27

3.5.1	Determinação de produtos e subprodutos através de análise qualitativa	27
3.5.2	Determinação quantitativa de SO_4^{2-} nos catalisadores após os testes de fotodegradação.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	Calibração dos compostos em fase gasosa e em fase líquida.....	28
4.1.1	Diclorometano em fase gasosa.....	28
4.1.2	Tiofeno em fase líquida.....	29
4.2	Degradação fotocatalítica de composto orgânico volátil utilizando fotocatalisadores de cerâmica.....	30
4.2.1	Fotodegradação do diclorometano com argila contendo 4,3% Fe e TiO_2	30
4.2.2	Fotodegradação do DCM com argila contendo 9,3% Fe e TiO_2	31
4.2.3	Fotodegradação do DCM com argila contendo 4,3% Fe com TiO_2 impregnado.....	33
4.3	Degradação fotocatalítica de composto causador de odor utilizando o reator com TiO_2 suportado em vidro.....	34
4.3.1	Fotodegradação do tiofeno apenas com a umidade do gás de arraste	34
4.3.2	Fotodegradação do tiofeno variando a umidade relativa do gás de arraste (64% e 75% umidade).....	35
4.3.3	Fotodegradação do tiofeno utilizando um oxidante (H_2O_2) na solução de borbulhamento do gás de arraste.....	37
4.3.4	Degradação fotocatalítica do tiofeno utilizando argônio (Ar) como gás de arraste e Ar/75% umidade.....	39
4.4	Determinação de íons SO_4^{2-} através de análise quantitativa.....	41
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

Figura 15 - Comparação da degradação do tiofeno utilizando diferentes gases de arraste..... 46

Figura 16 - Comparação de SO_4^{2-} recuperado dos experimentos de fotodegradação..... 42

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.....	14
Figura 2 - Extrudados de argila com TiO ₂	20
Figura 3 - Esquema de reator tubular depositados com TiO ₂ na parede interna do reator	21
Figura 4 - Equipamento experimental de degradação usando o reator contendo os extrudados de cerâmica	22
Figura 5 - Esquema do aparato experimental utilizado para degradação do diclorometano em fase gasosa.....	24
Figura 6 - Esquema do aparato experimental utilizado para degradação do tiofeno em fase gasosa	26
Figura 7 - Curva de calibração – diclorometano	28
Figura 8 - Curva de calibração - tiofeno.....	29
Figura 9 - Degradação de DCM no reator com extrudados de argila 4,3% Fe e TiO ₂	31
Figura 10 - Degradação de DCM no reator com extrudados de argila 9,3% Fe e TiO ₂	32
Figura 11 - Degradação do diclorometano no reator com extrudados de argila 4,3% Fe impregnado em TiO ₂	33
Figura 12 - Degradação do tiofeno no reator deTiO ₂ suportado em vidro	35
Figura 13 - Comparação da fotodegradação em diferentes umidades	37
Figura 14 - Comparação da fotodegradação do tiofeno para 75% umidade/oxidante	38
Figura 15 - Comparação da degradação do tiofeno utilizando diferentes gases de arraste	40
Figura 16 - Comparação de íons SO ₄ ²⁻ recuperado dos experimentos de fotodegradação.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos processos oxidativos avançados 12
Tabela 2 - Parâmetros das condições cromatográficas de análise 23

RESUMO

A contaminação ambiental é um dos problemas mais sérios e preocupantes do mundo moderno. A poluição atmosférica tem sido tratada como um problema sério do mundo moderno, principalmente devido às mudanças globais que têm ocorrido no ecossistema. O desenvolvimento de novos processos de tratamento de compostos que garantam um baixo nível de contaminante tem sido um ponto importante nas pesquisas de remediação ambiental. Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, encontram-se "Processos Oxidativos Avançados" (POA). A fotocatalise heterogênea usando $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ é um dos POA que vem se destacando devido ao seu potencial de aplicação no tratamento de atmosferas contaminadas, no qual ocorre a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie altamente oxidante, através da irradiação de um semicondutor, convertendo o poluente em espécies menos tóxicas ao ambiente.

Na busca por novos meios que aumentem a eficiência dos processos fotocatalíticos já investigados, foi realizado o estudo de diferentes catalisadores e diferentes condições de fotodegradação. Estas condições foram alteradas através da mudança de umidade da atmosfera contaminada e de sua composição, através da utilização do peróxido de hidrogênio como oxidante para minimizar a desativação, além de estudos na ausência de oxigênio. Os resultados com os catalisadores de argila mostraram que não houve um aumento na eficiência fotocatalítica devido à baixa disponibilidade de TiO_2 e limitações na irradiação dos extrudados de argila. A presença de ferro na argila mostrou um resultado positivo quanto ao aumento da degradação fotocatalítica. Os experimentos de umidade foram realizados com TiO_2 adsorvido nas paredes internas do reator gerando as seguintes umidades relativas: E1-48%; E2-64%; e E3-75%. O resultado obtido para o E1, a uma concentração de 76 ppmv de tiofeno foi de 100% de degradação durante os primeiros 10 min. No entanto, a taxa de degradação foi diminuindo gradativamente e após 180 min. de irradiação ocorreu a desativação do catalisador, mantendo uma degradação de 22%. Sob maior influência da umidade na fase gasosa (E2), com a mesma concentração, obteve-se 100% de degradação nos primeiros 105 min., uma faixa estável de 70-60% de conversão durante um período de 235 min. e uma estabilização após 350 min. (55%). O E3, (59 ppmv) também apresentou 100% de degradação durante os 120 min. iniciais. A taxa de degradação diminuiu apenas após 150 min. (79%) e com 1190 min. ocorreu uma estabilização em torno de 34%. Os resultados obtidos comprovam que a umidade na fase gasosa é um fator de alta influência, pois contribui para o aumento da taxa de degradação do composto. O processo combinado utilizando H_2O_2 obteve nos primeiros 105 minutos uma degradação de 100%, diminuindo gradativamente até 405 minutos. Após este tempo, o composto manteve uma faixa estável em torno de 57%. Através da análise de íons SO_4^{2-} pode-se comprovar que a umidade realmente é um fator que interfere no tempo de atividade do catalisador e na sua regeneração para utilizações por longos períodos. O experimento na ausência de oxigênio (Ar) apresentou 23% de degradação nos primeiros 10 minutos e uma faixa estável de 27% em torno de 60 minutos. Já na ausência de oxigênio e 75% umidade, nos primeiros 10 minutos obteve-se 25% de degradação, diminuindo para uma faixa estável de 20-17%. Os resultados deste trabalho permitem propor alternativas para o maior tempo de atividade do catalisador e sua regeneração para utilizações por longos períodos.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica é um dos problemas ambientais mais sérios e preocupantes do mundo moderno. O desenvolvimento incessante da sociedade moderna na busca da qualidade de vida tem ocasionado ao meio ambiente sérios problemas de difícil solução em curto prazo. A produção de poluentes lançados na atmosfera tem causado efeitos bastante danosos ao clima, ao ecossistema e à população (Mallhadas *et al.*, 2002).

Um dos problemas gerados ao meio ambiente é a deterioração da qualidade do ar, devido à emissão de poluentes químicos, principalmente compostos orgânicos voláteis (COV) e compostos causadores de odor.

As substâncias consideradas poluentes do ar podem ser: compostos de enxofre (SO_2 , SO_3 , H_2S , sulfatos), compostos de nitrogênio (NO , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , nitratos), compostos halogenados (HCl , HF , cloretos e fluoretos), monóxido e dióxido de carbono, materiais particulados e compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos) (Baird, 2003).

Os compostos orgânicos voláteis (COV) presentes na atmosfera podem ser emitidos por via direta, fugitiva ou por volatilização dos sistemas aquáticos e solos. Esta classe de compostos inclui os hidrocarbonetos (RH), que vêm da evaporação de solventes, de aldeídos e cetonas, da combustão incompleta de combustíveis como o álcool e o gás natural veicular, além das emissões industriais (Baird, 2003).

Outra classe de poluente atmosférico muito pouco discutida é a classe dos compostos causadores de odor. Em ambientes naturais, os compostos causadores de odor são os que contêm enxofre, nitrogênio ou moléculas orgânicas contendo grupos cetonas, aldeídos e ácidos. Os responsáveis pela geração destes compostos são, na maioria das vezes, microorganismos aquáticos, como bactérias, fungos, actinomicetos, cianobactérias e algas eucariontes (Ginzburg *et al.*, 1998). Estes compostos podem liberar odores de diferentes características (fecal, peixe, rançosos, etc), de acordo com a classe de compostos a qual pertencem (Bonnin *et al.*, 1990; Hwang *et al.*, 1995) e podem causar incômodos e danos à saúde humana.

1.2 Tecnologias de tratamento de poluentes atmosféricos

Um dos métodos mais tradicionais existentes no tratamento de atmosferas contaminadas é o uso das tecnologias convencionais, que podem ser divididas basicamente em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase ou processos destrutivos, que são baseados na destruição do poluente.

Os processos envolvendo a transferência de fase reduzem significativamente o volume do meio contaminado. Entretanto, baseiam-se na transferência de fase do contaminante, sem que ele de fato seja destruído. Entre esses processos, pode-se citar: a biofiltração, que tem sido largamente utilizada no controle de odor, com uma remoção média de 94% de H₂S (Amirhor *et al*, 1995; Lutz *et al*, 1995) e a adsorção usando carbono ativado granular (CAG), onde os voláteis não são destruídos, mas simplesmente concentrados na fase aquosa ou sólida. No entanto, a eficiência de remoção é de até 95% e possui baixo custo.

Os processos destrutivos têm a vantagem de destruir os poluentes e não somente transferi-los de fase. Algumas vezes estes processos podem, sob condições estáveis, provocar a formação de subprodutos mais perigosos que os originais. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos e químicos. Entre os mais utilizados pode-se citar a incineração e o tratamento biológico, que são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos. No entanto, apresentam também desvantagens como o alto custo da incineração. O tratamento biológico requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos, além de não ser válido para compostos altamente tóxicos ou recalcitrantes (Nogueira e Jardim, 1997).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$) radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO₂ e água.

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos, os sistemas homogêneos que envolvem reações utilizando H_2O_2 e O_3 com ou sem luz e os heterogêneos que empregam catalisadores como o TiO_2 (tabela 1):

Tabela 1- Classificação dos processos oxidativos avançados

Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	O_3/OH^-	O_3/UV
	O_3/H_2O_2	H_2O_2/UV
	H_2O_2/Fe^{2+}	$H_2O_2/ O_3/UV$ UV/ vácuo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$
Heterogêneos	Elétron-Fenton	TiO_2/UV $TiO_2/ H_2O_2/ UV$

Os princípios e aplicações dos processos mostrados na tabela acima foram detalhadamente revisados por Legrini e colaboradores (1993) e Huang e colaboradores (1993).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea usando $TiO_2/UV-Vis$ tem sido amplamente estudada, principalmente nas últimas duas décadas, devido a uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos serem passíveis de fotooxidação (Hoffmann *et al.*, 1995; Mills e Hunter, 1997; Peral *et al.*, 1997). A fotocatalise heterogênea consiste em uma série de reações catalíticas, utilizando um semicondutor (TiO_2) na presença de luz UV-Vis, que promovem a destruição parcial ou total dos poluentes. Para a maior parte dos poluentes orgânicos, a fotodegradação leva à total mineralização, gerando CO_2 e H_2O e íons do heteroátomo presente.

1.3 Princípio da atividade fotocatalítica utilizando um semicondutor

A utilização da fotocatalise heterogênea na descontaminação de poluentes, através da irradiação de uma superfície fotossensível (semicondutor), é uma técnica relativamente nova, porém já bastante difundida no tratamento de poluentes, por ser complementar às técnicas convencionais e promover a mineralização parcial ou total do poluente (Alberici e Jardim, 1997; Peral *et al*, 1997).

Vários catalisadores têm sido utilizados como semicondutores nos processos fotocatalíticos. Normalmente, os óxidos de metais de transição utilizados são os α - Fe_2O_3 , ZnO e TiO_2 (Bahnmann, 2004). Entre estes, o mais utilizado é o dióxido de titânio devido a algumas propriedades, como: (a) TiO_2 é relativamente barato e não é tóxico; (b) possui boa estabilidade química em larga faixa de pH; (c) é normalmente empregado em temperatura e pressão ambientes; (d) valor de "band-gap" ideal para utilização com radiação ultravioleta, inclusive luz solar; (e) pode ser facilmente suportado como filme em suportes sólidos; (f) insolúvel em água; e (g) alta fotossensibilidade.

Os fenômenos associados ao processo fotocatalítico dos semicondutores podem ser explicados pela teoria dos orbitais moleculares e já foram descritos por vários autores (Ellis *et al.*, 1993; Hoffman, 1988; Smart e Moore, 1995; Cox, 1987; Lewis e Rosenbluth, 1989). O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de "bandgap". Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 1. A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eq 1-3), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron

é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (eq.4):

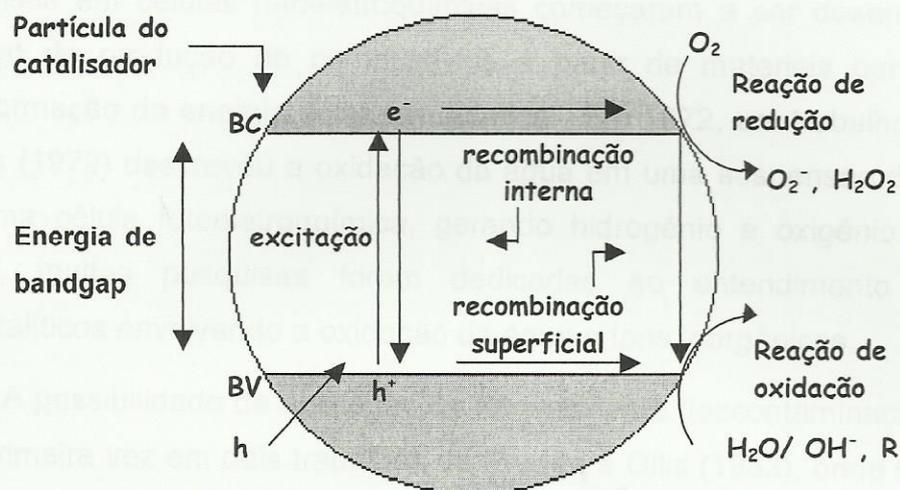
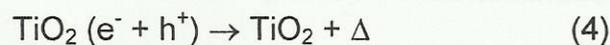
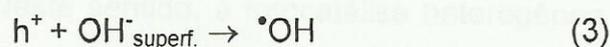
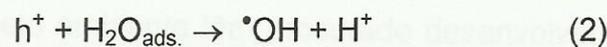
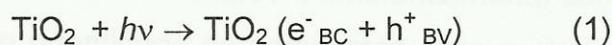


Figura 1 - Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semiconductor



O TiO_2 possui três formas alotrópicas: anatásio, rutilo e brookita. O anatásio é a forma que apresenta maior fotoestabilidade, sendo a componente principal do material empregado em fotocatalise heterogênea, o TiO_2 P-25 da Degussa. Constituído principalmente de 70% anatásio e 30% rutilo, apresenta partículas muito pequenas e área superficial alta ($\sim 50\text{m}^2/\text{g}$), para um óxido amorfo (Candal, 2001).

1.4 Fotocatálise heterogênea em fase gasosa

A fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas, com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveu a oxidação da água em uma suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983), onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante a iluminação de uma suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo, devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

Na busca por processos mais limpos e ambientalmente corretos, as indústrias que emitem uma grande quantidade de compostos para a atmosfera e que muitas vezes são tóxicos ao meio ambiente têm procurado desenvolver novas técnicas de controle e tratamento. Neste sentido, a fotocatalise heterogênea surgiu como uma nova tecnologia para o tratamento de ar, água e solo contaminado.

A fotocatalise heterogênea em fase gasosa foi primeiramente investigada por Dibble e Raupp (1990 e 1992). Os autores observaram altos níveis de destruição de tricloroetileno (TCE) quando na presença de TiO_2 iluminado por radiação UV. Além do TCE, Alberici e Jardim (1997) utilizaram a fotocatalise em fase gasosa para destruir também uma larga variedade de compostos orgânicos voláteis (COV), incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes.

A destruição de contaminantes em fase gasosa possui algumas vantagens sobre o sistema em fase aquosa, tais como: 1) melhor difusão na fase gasosa; 2) não interferência de seqüestradores de radicais hidroxilas; 3) menor absorção de fótons pelos solventes; e 4) presença de aceptores de elétrons, tais como oxigênio.

1.5 Destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor

A fotodestruição de compostos contendo heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, direcionada para o controle de odor utilizando a fotocatalise heterogênea começou a ser explorada em 1991 por Suzuki e colaboradores. Mais recentemente, Peral e Ollis (1997), Canela *et al.* (1997), Canela *et al.* (1999) e Alberici *et al.* (2001) publicaram estudos com outros compostos.

No trabalho apresentado por Suzuki *et al.* (1991), os autores construíram um sistema que consiste em uma caixa de cerâmica com várias divisões, como uma colméia, cobertas com TiO_2 , onde o ar contaminado recircula, enquanto é irradiado com luz UV. Foi estudada a destruição dos seguintes compostos: acetaldeído, ácido isobutírico, tolueno, metil-mercaptana, ácido sulfídrico e trimetilamina.

Canela *et al.* (1999) realizaram um estudo preliminar da possível aplicação do processo fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ para destruição de compostos odorosos como o sulfeto de trimetileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$), o sulfeto de propileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$), o tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) e o dissulfeto de metileno ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$) sem reciclo, num reator anular com TiO_2 suportado em vidro com uma lâmpada de luz negra. Os resultados indicaram a mineralização quase completa (99%) do sulfeto de propileno a baixas concentrações (20 e 86 ppmv em ar sintético com 23% de umidade relativa), com geração de CO_2 e SO_4^{2-} .

Alberici *et al.* (2001), estudaram o processo fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ para destruição de compostos nitrogenados responsáveis por odores (piridina, propilamina e dietilamina), com ou sem oxigênio. Os autores confirmaram sua degradação por um balanço de massa que inclui o acompanhamento de NH_4^+ e NO_3^- adsorvidos na superfície do TiO_2 . As concentrações medidas com CG/DIC antes e depois do fotorreator indicaram degradações de 90% para a piridina (63 ppmv), 90% para a dietilamina (253 ppmv) e 89% para a propilamina (99 ppmv). O odor da propilamina diminuiu depois da irradiação. No entanto, a dietilamina produziu um odor desagradável depois de 30 min de irradiação. Os experimentos foram executados em um único passo por um reator de fluxo entre 180 e 250 mL/min, utilizando ar sintético ou nitrogênio (0,8% de umidade relativa) como gás de arraste à temperatura ambiente. Em todos os casos observou-se a desativação do catalisador, atribuída a subprodutos adsorvidos na superfície do sólido.

1.6 Otimização de processos fotocatalíticos em fase gasosa

Estudos sobre a fotocatalise heterogênea em fase gasosa normalmente são voltados para a mineralização dos compostos. No entanto, apesar de ser eficiente na remoção de poluentes na fase gasosa, a fotocatalise apresenta alguns problemas. A atividade fotocatalítica por longos períodos, por exemplo, é um fator desejável dentro de qualquer processo. No entanto, a literatura registra que para diversos compostos ocorre a desativação do catalisador TiO_2 . Sendo assim, alguns meios são investigados para obter um maior tempo de atividade fotocatalítica. Outro fator de influência na fotodegradação é a área de contato do TiO_2 e a densidade de recobrimento do catalisador, prolongando o tempo de degradação do composto. (Alberici *et al*, 2001).

A desativação fotocatalítica é uma das grandes limitações encontradas para remoção de poluentes em fase gasosa utilizando a fotocatalise heterogênea. O baixo tempo de vida do catalisador pode ser atribuído a produtos e subprodutos da degradação de compostos que aderem à superfície dos catalisadores.

A área de contato em uma suspensão de TiO_2 pode levar a uma maior eficiência do catalisador. O TiO_2 anatásio em pó normalmente é utilizado como um fotocatalisador porque tem uma alta eficiência fotocatalítica, devido à sua grande área superficial. Quando o TiO_2 é imobilizado na forma de filmes e substratos sólidos, a área específica do dióxido de titânio é reduzida, resultando em uma diminuição da atividade fotocatalítica.

Yu e colaboradores compararam a atividade do filme de TiO_2 com uma fibra de vidro com partículas de TiO_2 depositadas uniforme e dispersamente sobre as mesmas. Como o fotocatalisador preparado possui uma grande área, manteve alta atividade fotocatalítica por um longo período de tempo, evitando algumas desvantagens da utilização do filme deste semiconductor (Yu *et al.*, 2006).

A densidade de recobrimento do catalisador é outro fator importante, devido à área de contato do catalisador com o composto alvo, sendo que quanto maior a área de contato, maior o tempo de atividade do TiO_2 .

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de poluentes em fase gasosa que garantam um baixo nível de contaminantes, aliado à alta eficiência fotocatalítica, não desativação do catalisador por um longo período, alta eficiência energética e geração de produtos inócuos.

Dentro desta perspectiva, tem-se uma busca por novos materiais para aplicação em processos fotocatalíticos utilizando a fotocatalise heterogênea.

1.6.1 Incorporação de novos materiais ao catalisador TiO_2

Em função das dificuldades impostas pela necessidade de remover o fotocatalisador no final do processo ou de criar um reator com leito fluidizado em fase gasosa, vários estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver sistemas que operem com semicondutores imobilizados. A imobilização em materiais cerâmicos diversos tem sido reportada, geralmente no processo sol-gel.

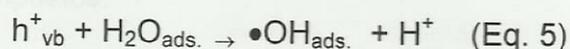
O suporte de fotocatalisadores em diversos tipos de matrizes tem otimizado e facilitado a utilização tanto no tratamento em fase gasosa como em fase aquosa (Xu e Langford, 1995). A incorporação de fotocatalisadores em suportes cerâmicos é uma excelente alternativa aos materiais normalmente utilizados, como sílica e alumina, principalmente em função de seu baixo custo, alta área superficial, forte adesão, porosidade e permeabilidade. Além disso, estes materiais são de fácil moldagem e possibilitam a formação de diversas estruturas em função das necessidades de aplicação.

A incorporação de novas matrizes através da síntese de peneiras moleculares MCM-41 com Cr incorporado e impregnado com TiO_2 mostrou que a área superficial destes materiais é um fator relevante na degradação do tiofeno, pois nos testes com lâmpada de UV observou-se 100% de conversão, enquanto que a degradação deste mesmo composto frente ao TiO_2 puro, nas mesmas condições, foi de 60% (Marques, 2006).

1.6.2 Influência do vapor d' água e da presença de O_2 na degradação fotocatalítica

Estudos sobre os efeitos do vapor do água e a presença de O_2 na eficiência de degradação fotocatalítica são importantes para estudar a cinética do processo de fotodegradação.

A umidade relativa pode ser um fator de grande influência nos testes fotocatalíticos, alterando a eficiência e atividade do catalisador por longos períodos. A alta umidade pode aumentar a taxa de degradação, devido ao arraste de produtos que poderiam ficar adsorvidos no catalisador, e também pode aumentar a degradação, devido à contribuição da água na formação de radicais hidroxilas (Eq. 5) (Demeestere *et al.*, 2005):



Por outro lado, a influência do vapor de água na fotooxidação é complexa, pois as moléculas de água em excesso podem bloquear os sítios ativos e atuar de forma competitiva com o composto na superfície do catalisador. A água tem um papel importante na formação das espécies ativas ($\bullet OH$ - Eq. (1)). Quando a água está adsorvida na superfície do catalisador, ocorre uma recombinação de elétron/lacuna efetiva que conduz a uma menor fotoatividade, interferindo na eficiência de oxidação de compostos orgânicos (Linsebigler *et al.*, 1995).

O oxigênio na fotodegradação de compostos desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da reação e, sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do oxigênio (Mills *et al.*, 1993). Na maioria dos casos, o oxigênio molecular é considerado um eficiente seqüestrador de elétrons da banda de condução do semicondutor, evitando desta forma o processo de 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 $\bullet OH$ (Vohra e Davis, 1993).

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é fotodegradar compostos orgânicos voláteis causadores de odor ou não em fase gasosa, usando fotocatalise heterogênea, visando à otimização da degradação de compostos já estudados anteriormente, com base na utilização do TiO_2 .

Os objetivos específicos são relacionados a seguir:

- 1) Preparação dos fotocatalisadores de TiO_2 suportados em cerâmicas e em vidro e estudo da sua eficiência relativa e tempo de atividade em reatores tubulares;

2) Variação de condições de umidade e processo combinado ($H_2O_2/TiO_2/UV-Vis$) na fotodegradação, objetivando a otimização da eficiência fotocatalítica e tempo de atividade.

3) Verificação da atividade fotocatalítica do TiO_2 na ausência de oxigênio.

4) Análise qualitativa e quantitativa para determinação de produtos da fotodegradação dos compostos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos fotocatalisadores de TiO_2 suportados em cerâmicas

3.1.1 Argila contendo 4,3% e 9,3% Fe e TiO_2 30% p/p

As argilas que foram utilizadas para fazer o suporte de cerâmica possuem como características a presença de pouca areia fina, sendo que uma possui 4,3% de Fe e outra 9,3% Fe e foram coletadas no distrito de Donana, no município de Campos dos Goytacazes-RJ. Para a preparação dos fotocatalisadores foi utilizada uma peneira com poros de 200,74 μm para peneirar a argila siltosa. Após a etapa de peneiramento foi feita uma massa de argila siltosa e dióxido de titânio (P25-Degussa) a uma concentração de 30% p/p de TiO_2 .

Em seguida foram modulados extrudados cilíndricos com a mistura obtida acima, utilizando o método de extrusão, através de uma seringa de plástico com um orifício de 3 mm de diâmetro. Deste modo pode-se moldar os extrudados com tamanhos aproximadamente de 0,5 cm, onde estes foram levados a estufa à 110 °C para secagem. Os fotocatalisadores (figura 2) foram calcinados em uma mufla a 400 °C por 3 horas.

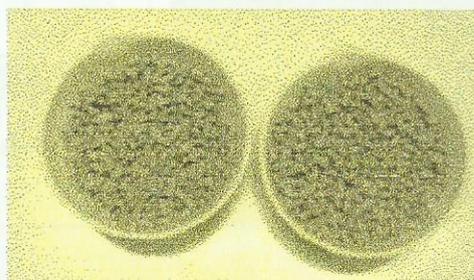


Figura 2 - Extrudados de argila com TiO_2

3.1.2 Argila com 4,3% Fe suportado com uma suspensão de TiO_2 1%p/v

Os extrudados de argila (4,3% Fe) foram preparados somente com a argila, sem a adição de TiO_2 na mistura e foram modulados e calcinados em uma mufla a $400^\circ C$ por 3 horas. Em seguida os extrudados foram impregnados através de um banho com uma suspensão de 1% p/v de TiO_2 P-25 Degussa em pH 3,0 (HNO_3) seguida por secagem a ar quente. Este procedimento foi repetido três vezes.

3.2 Montagem dos reatores contendo TiO_2 depositado no vidro e em extrudados de cerâmica

O fotoreator tubular foi montado utilizando-se um cilindro de vidro de 313 mm de comprimento, com um diâmetro interno de 34 mm, onde foram feitos orifícios, um em cada extremidade, para entrada e saída dos gases, conforme a figura 3. A lâmpada foi inserida no centro do cilindro. Foram construídos dois tipos de reatores:

(1) Reator com TiO_2 depositado no vidro - O catalisador foi adsorvido na superfície interna do cilindro de vidro descrito acima pela passagem de uma suspensão de 1% p/v de TiO_2 P-25 Degussa em pH 3,0 (HNO_3) seguida por secagem com ar quente. Este procedimento foi repetido várias vezes até tornar o tubo opaco (figura 3). Com este processo foi obtida uma densidade de recobrimento superficial de $3,44 \cdot 10^{-2} g \cdot cm^{-3}$, que foi determinada pesando-se o reator antes e após o processo.

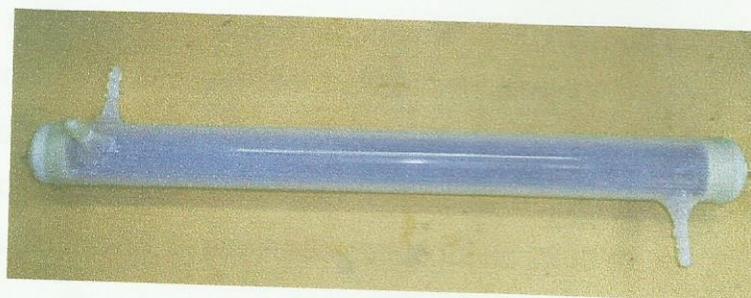
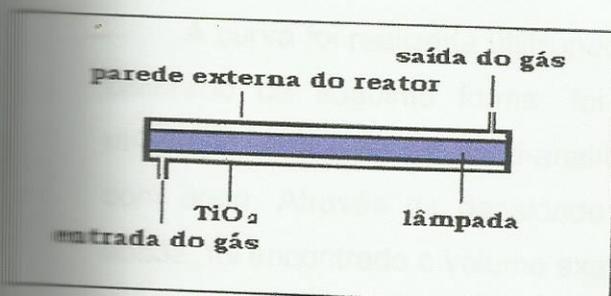


Figura 3 - Esquema de reator tubular depositados com TiO_2 na parede interna do reator

(2) Reator de TiO_2 suportado em cerâmica – o reator de vidro foi preenchido com os extrudados de TiO_2 suportado em cerâmica (figura 4).

A lâmpada utilizada para os reatores como fonte de irradiação foi a de luz negra (15W) que emite principalmente na faixa de 365 nm.

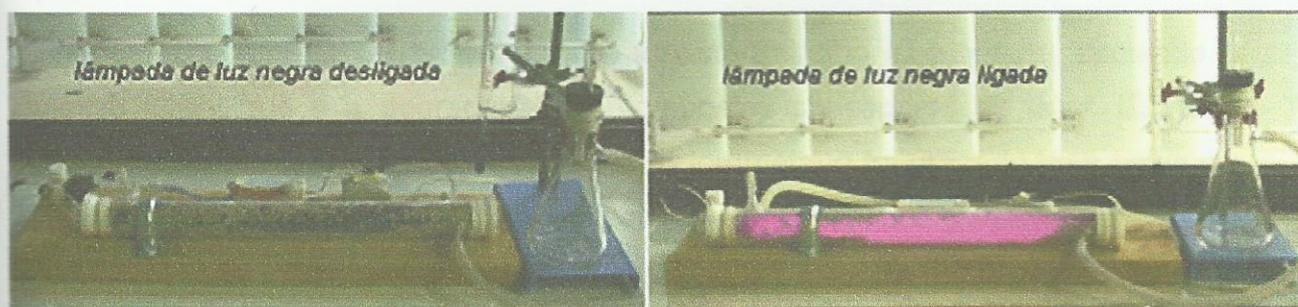


Figura 4 - Equipamento experimental de degradação usando o reator contendo os extrudados de cerâmica

3.3 Calibração dos compostos em fase gasosa e em fase líquida

Para testar a eficiência de degradação dos fotocatalisadores e do dióxido de titânio foi necessário construir curvas de calibração dos compostos utilizando o Cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC).

3.3.1 Diclorometano em fase gasosa

A curva foi realizada utilizando um frasco de aproximadamente 2000 mL que foi calibrado da seguinte forma: foi obtida a massa do frasco inicialmente vazio utilizando uma balança semi-analítica e posteriormente preenchido completamente com água. Através da densidade da água, na temperatura medida e da massa obtida, foi encontrado o volume exato do frasco. O resultado obtido foi de 2230 mL.

A curva de calibração gasosa foi construída utilizando o frasco calibrado (2230 mL) e fechado com um septo de borracha. Neste frasco foram injetados volumes crescentes de diclorometano (1-20 μL). Imediatamente após a injeção, o composto volátil vaporiza-se, gerando assim a atmosfera de concentração requerida,

as amostras foram coletadas utilizando microseringa Gastight de 250 μ L e analisada por Cromatografia Gasosa (CG-DIC), obtendo as áreas dos picos. Foi montado um gráfico de concentração (ppmv) vs área do pico.

3.3.2 Tiofeno em fase líquida

Outro composto utilizado como teste neste trabalho foi o tiofeno, seguindo o objetivo inicial que é a degradação de compostos causadores de odor. Como o tiofeno apresenta menor volatilidade que o diclorometano foi utilizada uma curva de calibração em fase líquida. Com isto foram preparados cinco padrões de Tiofeno (Fluka) nas seguintes concentrações: 1,28; 12,8; 31,9; 53,2; 106,4 ppmv utilizando como solvente o n-dodecano (Sigma). Os padrões com concentrações conhecidas foram analisados por Cromatografia Gasosa, obtendo a áreas dos picos. Foi montado um gráfico de concentração (ppm) vs área do pico.

Condições cromatográficas de análise que foram utilizadas nos experimentos de fotocatalise:

Tabela 2 - Parâmetros das condições cromatográficas de análise

Cromatografia Gasosa- CG-DIC 17A Shimadzu (coluna DB-1)	
Temperatura do injetor	230°C
Temperatura do detector	230°C
Gás de arraste	H ₂
Pressão de H ₂ na coluna	Inicial — 61KPa Taxa 0,7 — 68 KPa
Fluxo da coluna	1,17639 mL/min
Detector	DIC
Razão de split	1:5
Temperatura programada	100°C(0.3 min) → (15°C min ⁻¹) → 250°C (5min)

3.4 Experimentos de degradação para verificar eficiência fotocatalítica dos reatores

3.4.1 Degradação fotocatalítica de composto orgânico volátil utilizando fotocatalisadores de cerâmica

O ar contaminado com o composto orgânico volátil (diclorometano) foi passado através do fotorreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido (figura 5). O processo de equilíbrio proporciona uma indicação qualitativa da afinidade de adsorção entre o catalisador e o composto, além de dar condições de avaliar, após o início da irradiação, a contribuição da fotocatalise na degradação do composto alvo. Após o equilíbrio ter sido estabelecido, dependendo da afinidade de adsorção entre o composto orgânico e o catalisador, que pode ser indicado pela concentração idêntica do composto na entrada e na saída do reator, a lâmpada de UV foi ligada e amostras gasosas foram coletadas na entrada e na saída do reator e analisadas imediatamente por cromatografia gasosa em função do tempo. As amostras foram coletadas utilizando microseringa Gastight de 250 μ L (figura 5).

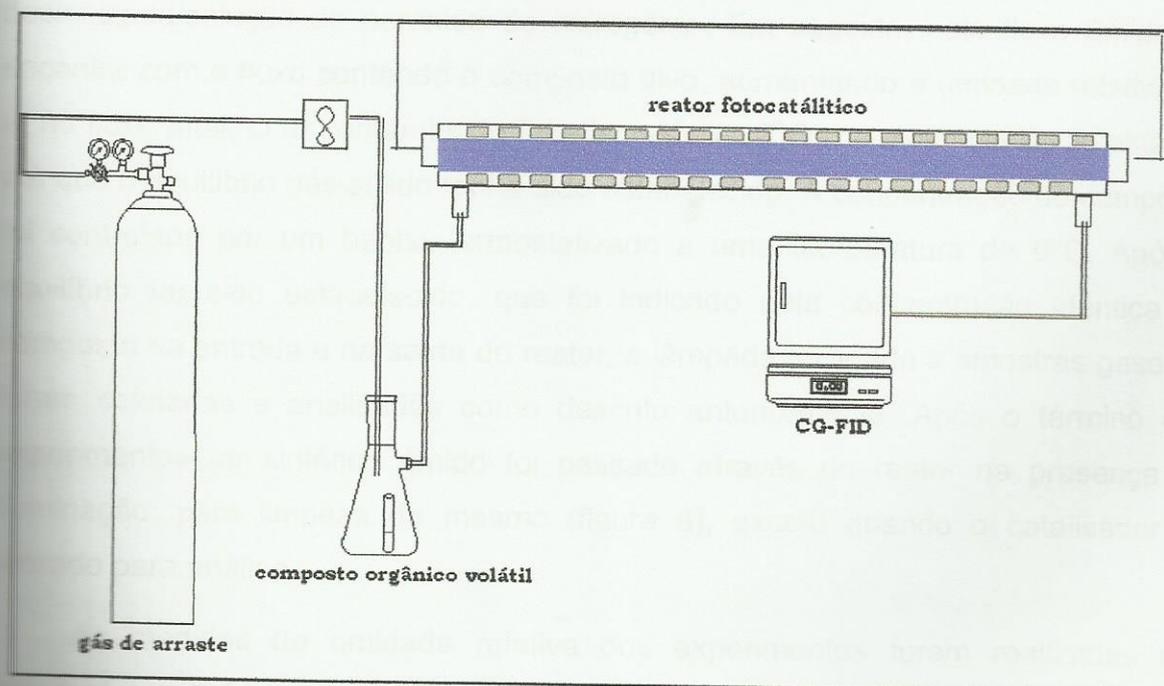


Figura 5 - Esquema do aparato experimental utilizado para degradação do diclorometano em fase gasosa

Experimentos realizados com fotocatalisadores de argila com diferentes teores de ferro:

- ✓ Fotodegradação do diclorometano (DCM) com argila contendo 4,3% Fe e TiO_2
- ✓ Fotodegradação do diclorometano com argila contendo 9,3% Fe e TiO_2
- ✓ Fotodegradação do diclorometano com argila contendo 4,3% Fe com TiO_2 impregnado

3.4.2 Degradação fotocatalítica de composto causador de odor utilizando o reator com TiO_2 depositado em vidro

Os experimentos de degradação foram realizados através da passagem de um fluxo de gás carregador (ar sintético ou argônio) contaminado com tiofeno a uma baixa concentração através de um fotorreator contendo TiO_2 P25-Degussa em suas paredes internas e uma lâmpada de luz negra inserida no centro do reator. Outra linha de gás de arraste foi passada por um kitassato contendo água desionizada/solução de peróxido de hidrogênio. Em seguida, este fluxo úmido se encontra com o fluxo contendo o composto alvo, aumentando a umidade relativa do ar no fluxo total. O ar contaminado foi adsorvido no TiO_2 na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido tenha sido estabelecido. A concentração do composto foi controlada por um banho termostatizado a uma temperatura de 6°C. Após o equilíbrio ter sido estabelecido, que foi indicado pela concentração idêntica do composto na entrada e na saída do reator, a lâmpada foi ligada e amostras gasosas foram coletadas e analisadas como descrito anteriormente. Após o término dos experimentos, ar sintético úmido foi passado através do reator na presença de iluminação, para limpeza do mesmo (figura 6), exceto quando o catalisador foi retirado para análise.

As medidas de umidade relativa dos experimentos foram realizadas nas mesmas condições experimentais de cada experimento, sendo que foi colocado o medidor portátil Watchdog Data Logger dentro do reator sem a lâmpada.

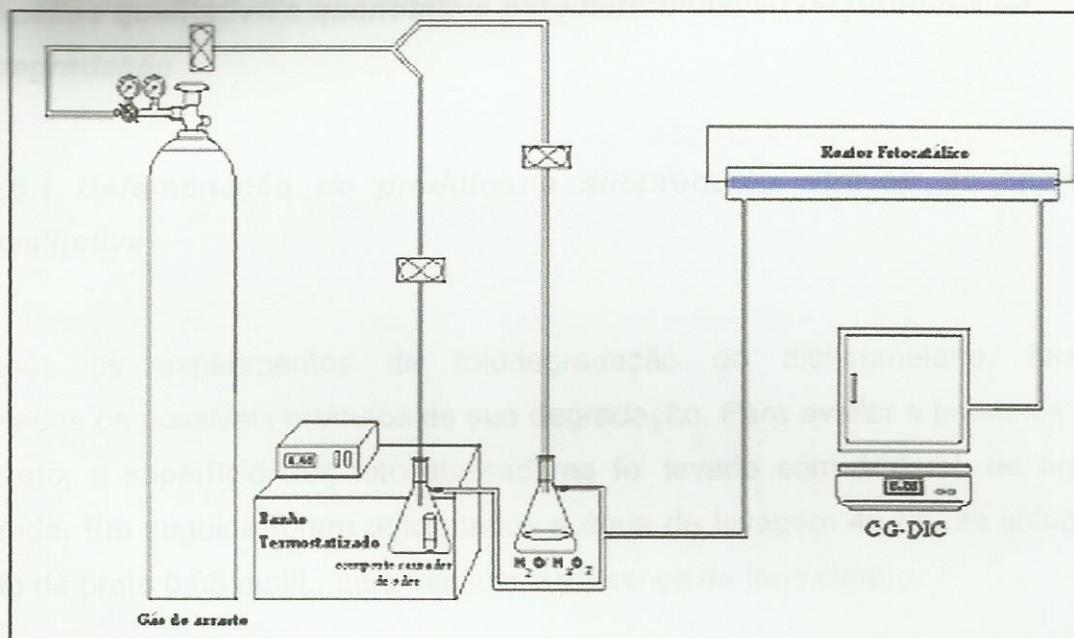


Figura 6 - Esquema do aparato experimental utilizado para degradação do tiofeno em fase gasosa

Os experimentos realizados para otimização do sistema foram os seguintes:

- ✓ E1- Fotodegradação do tiofeno apenas com a umidade do gás de arraste.
- ✓ E2- Fotodegradação do tiofeno através da passagem do gás de arraste sobre a superfície de um sistema contendo água.
- ✓ E3- Fotodegradação do tiofeno através do borbulhamento do gás de arraste por um sistema contendo água.
- ✓ E4- Fotodegradação do tiofeno utilizando um oxidante (H_2O_2) na solução de borbulhamento do gás de arraste.
- ✓ E5- Degradação fotocatalítica do tiofeno utilizando argônio (Ar) com gás de arraste.
- ✓ E6- Degradação do tiofeno borbulhando argônio em um sistema contendo água.

3.5 Análise qualitativa e quantitativa para determinação de produtos da fotodegradação

3.5.1 Determinação de produtos e subprodutos através de análise qualitativa

Após os experimentos de fotodegradação do diclorometano, foram determinados os possíveis produtos de sua degradação. Para avaliar a presença de íons cloreto, a superfície dos fotocatalisadores foi lavada com 100 mL de água desionizada. Em seguida foram adicionados a água de lavagem 40 mL de solução de nitrato de prata 0,05 mol/L, para verificar a presença de íons cloreto.

Também foi realizada uma investigação dos compostos orgânicos, produtos da fotodegradação do tiofeno. As amostras foram coletadas através da passagem do solvente n-dodecano sobre a superfície do catalisador depois da realização dos experimentos e analisadas por Cromatografia Gasosa, usando um cromatógrafo a gás Shimadzu 17-A acoplado a um espectrômetro de massas (QP-5050).

3.5.2 Determinação quantitativa de SO_4^{2-} nos catalisadores após os testes de fotodegradação

Após o experimento de fotodestruição do composto causador de odor contendo enxofre, o reator foi lavado com uma alíquota de 200mL e outra de 100mL de água desionizada. A presença de íons sulfato foi determinada nas duas alíquotas. Através da análise turbidimétrica das amostras, pode ser comprovada a presença desse produto. Cada amostra foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL e foi adicionado 20 mL de solução tampão de ácido acético. Com auxílio de um agitador magnético (Furlab) em velocidade constante, sob agitação adicionou-se uma espátula de cristais de cloreto de bário e cronometrou-se até 60 segundos. Depois da agitação, a amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo (1cm) e após 5 minutos foi medida a turbidez com o espectrofotômetro UV-Vis 1601 PC Shimadzu ajustado em 420nm. Através dos resultados obtidos com a leitura no Espectrofotômetro e cálculos a partir de uma equação da reta determinada através

de uma curva de calibração, foi possível determinar a concentração de íons sulfato formados na superfície do catalisador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Calibração dos compostos em fase gasosa e em fase líquida

A construção da curva de calibração foi necessária para relacionar o sinal analítico obtido no cromatógrafo (área do pico) com a concentração do composto. Deste modo, pode-se obter a concentração exata do composto alvo através do modelo empregado.

4.1.1 Diclorometano em fase gasosa

A curva de calibração em fase gasosa foi obtida para o composto orgânico volátil DCM utilizando um frasco calibrado para que se pudesse saber exatamente a concentração do composto naquele ambiente. Neste tipo de curva, a área do pico aumenta conforme aumenta a concentração do composto, obtendo-se, portanto uma relação linear quando é construído o gráfico (figura 7). O coeficiente de correlação próximo de 1 indica que o aumento da área do pico é diretamente proporcional ao aumento da concentração do diclorometano em fase gasosa.

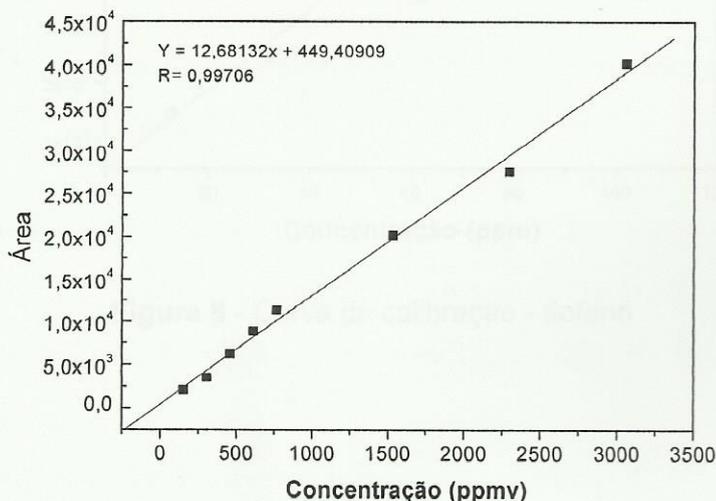


Figura 7 - Curva de calibração – diclorometano

4.1.2 Tiofeno em fase líquida

A curva de calibração do tiofeno teve que ser construída em fase líquida (figura 8), pois este composto não é tão volátil quanto o diclorometano, e acaba se adsorvendo nas paredes do frasco calibrado. Assim, se fosse construída uma curva em fase gasosa deste composto não se teria uma relação linear entre a área do pico e a concentração do composto de valores confiáveis. A relação obtida na curva líquida foi significativa e a utilização de n-dodecano foi para que o composto não saísse no mesmo tempo de retenção do composto alvo. A escolha do n-dodecano foi feita após várias tentativas com outros solventes como o acetato de etila e hexano. No entanto, os tempos de retenção dos solventes eram muito próximos aos do tiofeno (1,76 min), pois este composto não interage com a coluna disponível e, portanto, tem sua eluição no tempo morto. A curva de calibração, mesmo em fase líquida, permite que a quantidade de massa do tiofeno injetada seja relacionada com a resposta do detector.

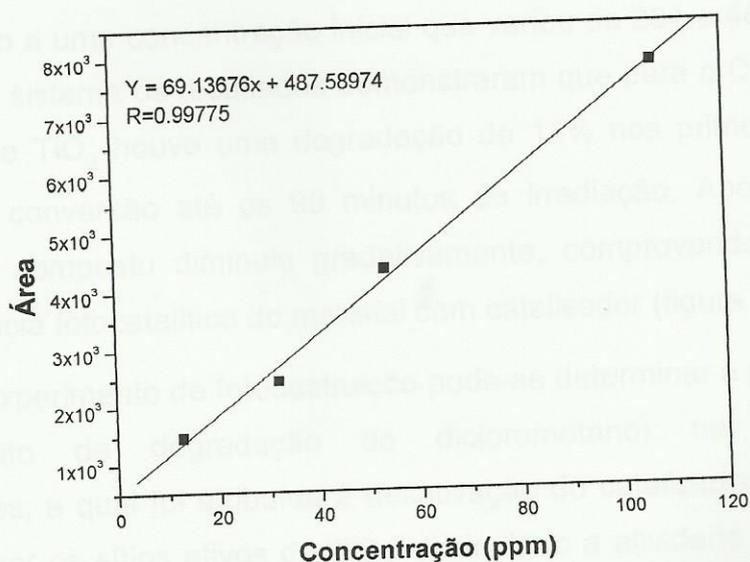


Figura 8 - Curva de calibração - tiofeno

4.2 Degradação fotocatalítica de composto orgânico volátil utilizando fotocatalisadores de cerâmica

Nos experimentos de fotodestruição do composto orgânico volátil (diclorometano) testado com argila 4,3% Fe, 9,3% Fe e TiO_2 e com TiO_2 impregnado em argila 4,3% Fe, teve-se inicialmente a adsorção do composto nos extrudados de argila. Após a estabilização da concentração no sistema (média de 24 horas para completa adsorção), os fotocatalisadores começaram a ser irradiados e em todos os casos houve dessorção do composto nos primeiros minutos. Esta dessorção ocorreu devido ao aumento de temperatura, ou seja, o aquecimento do sistema provocou um aumento da concentração de diclorometano na saída do reator.

4.2.1 Fotodegradação do diclorometano com argila contendo 4,3% Fe e TiO_2

O experimento de degradação de DCM utilizando o reator com argila 4,3% e TiO_2 foi realizado a uma concentração inicial que variou de 394 a 468 ppmv. Com a estabilização do sistema os resultados demonstraram que para o COV testado com argila 4,3% Fe e TiO_2 houve uma degradação de 11% nos primeiros 30 minutos mantendo esta conversão até os 90 minutos de irradiação. Após este tempo a degradação do composto diminuiu gradativamente, comprovando deste modo a perda da eficiência fotocatalítica do material com catalisador (figura 9).

Após o experimento de fotodestruição pode-se determinar a presença de íons cloreto (produto de degradação do diclorometano) na superfície dos fotocatalisadores, a qual foi atribuída à desativação do catalisador. Os íons cloreto passam a ocupar os sítios ativos do TiO_2 , diminuindo a atividade do catalisador. A perda da atividade fotocatalítica ocorreu em um tempo de irradiação curto, devido à destruição de grande quantidade de diclorometano em um intervalo pequeno de tempo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Alberici *et al.*(1997) que, através de análise qualitativa de cloreto comprovaram a mineralização do tricloroetileno. Os autores observaram uma queda na degradação de TCE, que foi associada à

presença de íons cloreto adsorvidos na superfície do catalisador, inibindo as reações fotocatalíticas.

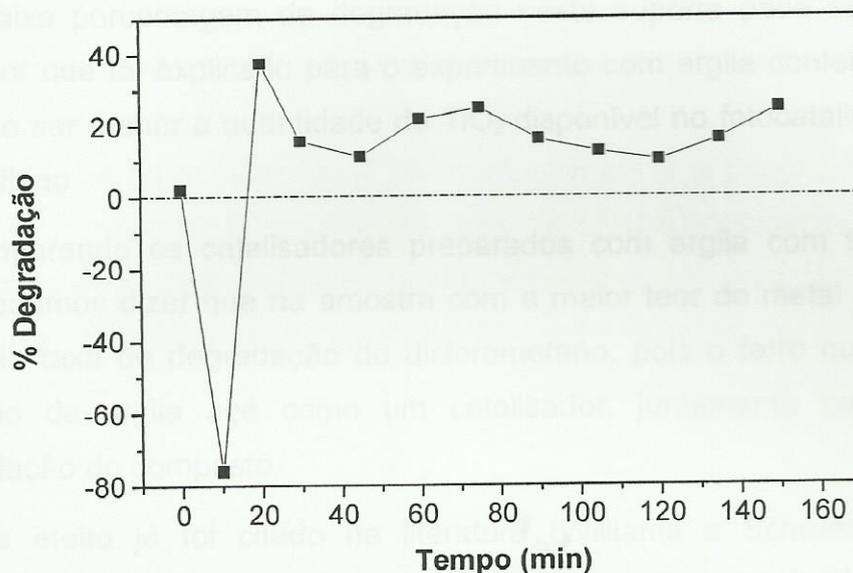


Figura 9 - Degradação de DCM no reator com extrudados de argila 4,3% Fe e TiO_2

A baixa taxa de degradação do diclorometano neste tipo de material em comparação a trabalhos de Borisch *et al.* (2004), que utilizam apenas o filme de titânio, pode ser atribuída à menor quantidade de fase ativa que está sendo irradiada, pois a mistura da argila com o TiO_2 não garante que a superfície possua uma quantidade expressiva de TiO_2 exposto. Além disso, os extrudados não sofrem irradiação em todos os lados, fazendo com que parte do TiO_2 presente em sua superfície também não seja irradiado.

4.2.2 Fotodegradação do DCM com argila contendo 9,3% Fe e TiO_2

A faixa de concentração inicial do composto testado no reator com argila 9,3% Fe e TiO_2 , variou entre 282 ppmv e 483 ppmv. A condição de equilíbrio foi alcançada em 2h e 30 min após a luz ter sido ligada. Experimentos demonstraram que para o composto testado houve uma degradação de 37,4% após 20 minutos. A partir de 90 minutos de irradiação do composto observou-se que íons cloreto, que são produtos da degradação do diclorometano, desativaram o catalisador como descrito acima (figura 10). A presença de íons cloreto na superfície do catalisador foi comprovada

através da análise qualitativa com AgNO_3 , formando um precipitado de AgCl . Este resultado comprova a mineralização do composto orgânico volátil.

A baixa porcentagem de degradação neste suporte pode ser atribuída ao mesmo fator que foi explicado para o experimento com argila contendo 4,3% Fe e TiO_2 , devido ser menor a quantidade de TiO_2 disponível no fotocatalisador que está sendo irradiado.

Comparando os catalisadores preparados com argila com 9,3%Fe e com 4,3%Fe podemos dizer que na amostra com a maior teor do metal observa-se um aumento da taxa de degradação do diclorometano, pois o ferro que faz parte da composição da argila age como um catalisador, juntamente com o TiO_2 , na fotodegradação do composto.

Este efeito já foi citado na literatura (Williams e Scherer, 2004). Lu e colaboradores (2004) revelaram que o efeito benéfico do Fe(III) foi atribuído principalmente ao trapeamento dos elétrons na superfície do semiconductor, permitindo assim a separação eficiente e a utilização do par elétron-lacuna emparelhado, evitando a sua recombinação.

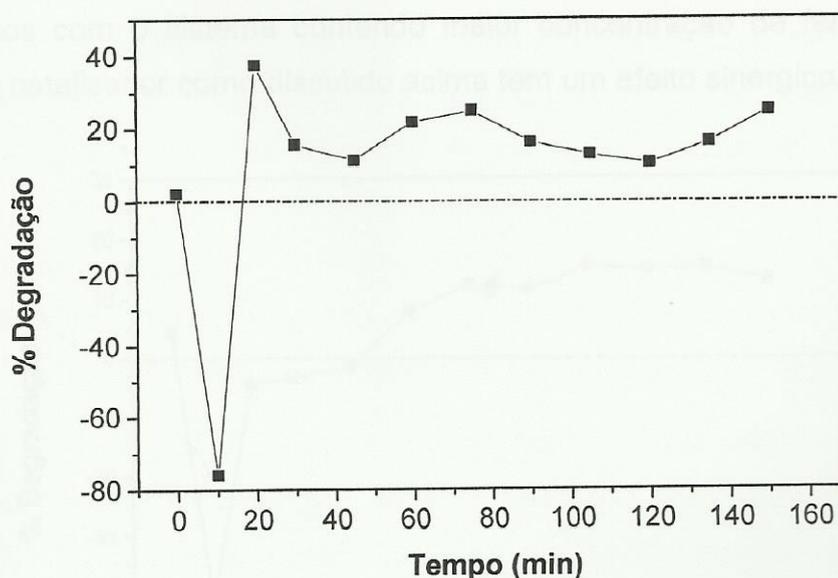


Figura 10 - Degradação de DCM no reator com extrudados de argila 9,3% Fe e TiO_2

4.2.3 Fotodegradação do DCM com argila contendo 4,3% Fe com TiO_2 impregnado

A uma concentração inicial de diclorometano que variou de 306 a 376 ppmv os resultados obtidos para fotodegradação com TiO_2 adsorvido sobre a superfície dos extrudados de argila contendo 4,3% Fe mostraram uma degradação de 15% em 105 minutos (Figura 11). Com 135 minutos de irradiação ocorreu à desativação fotocatalisador. A análise de cloreto provou a presença de uma pequena formação de íons cloreto, comparado aos fotocatalisadores com 9,3%Fe e TiO_2 . A concentração menor era esperada porque a degradação foi menor, gerando menor quantidade de produto.

Mesmo com a presença de uma maior quantidade de TiO_2 adsorvido na superfície da argila, ou seja, mais semicondutor diretamente exposto à irradiação da lâmpada de luz negra, não foi possível saber exatamente a disponibilidade exata obtida deste óxido na superfície dos extrudados de argila. Os resultados mostraram, portanto, que a degradação do diclorometano foi menor do que nos extrudados com mesma porcentagem de ferro e TiO_2 incorporado junto à matriz. Por outro lado, se compararmos com o sistema contendo maior concentração de ferro, a presença deste outro catalisador como discutido acima tem um efeito sinérgico.

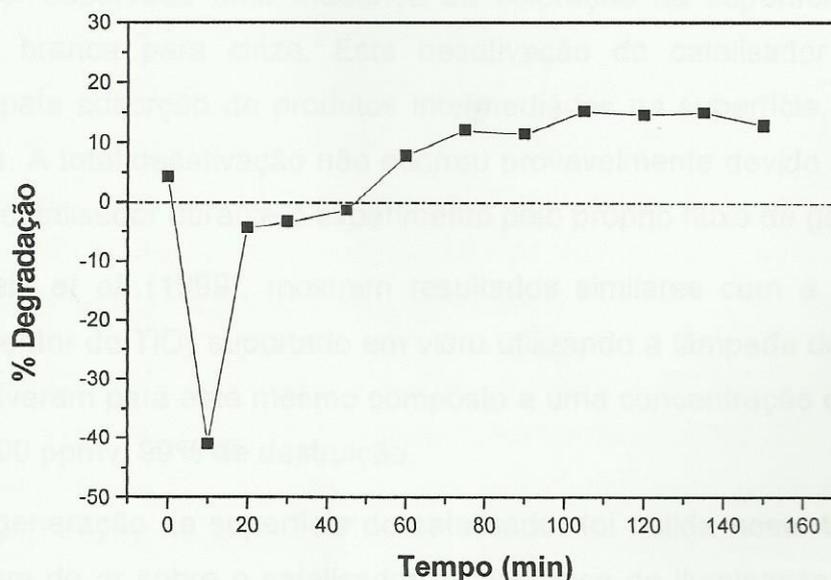


Figura 11 - Degradação do diclorometano no reator com extrudados de argila 4,3% Fe impregnado em TiO_2

4.3 Degradação fotocatalítica de composto causador de odor utilizando o reator com TiO₂ suportado em vidro

4.3.1 Fotodegradação do tiofeno apenas com a umidade do gás de arraste

A faixa de concentração inicial estudada variou de 53 ppmv a 80,5 ppmv, a uma vazão de 246 mL min⁻¹. O composto alvo foi adsorvido no catalisador por um período de 7 horas com a passagem do gás contaminado, antes da lâmpada de luz negra ser ligada. O experimento utilizando apenas a umidade do gás de arraste (ar sintético) apresentou uma umidade relativa de 48%.

Para verificar a eficiência de degradação de catalisador utilizou-se um composto causador de odor, tiofeno (C₄H₄S). Através da figura 12, podemos observar que, nos 10 minutos iniciais de fotodestruição, o composto a uma baixa concentração apresentou 100% de degradação e, com o decorrer da passagem do gás poluente pelo fotorreator, esta taxa foi decrescendo proporcionalmente de acordo com o tempo de irradiação, chegando a 23,8% após 180 minutos.

No entanto, a partir deste tempo observou-se que a taxa de degradação se manteve constante, o que demonstra a perda da eficiência fotocatalítica do suporte utilizado. Foi observada uma mudança da coloração na superfície do TiO₂, que passou de branca para cinza. Esta desativação do catalisador pode ter sido provocada pela adsorção de produtos intermediários na superfície, que não foram degradados. A total desativação não ocorreu provavelmente devido a uma pequena limpeza do catalisador durante o experimento pelo próprio fluxo de gás.

Canela *et al.* (1999), mostram resultados similares com a degradação do tiofeno no reator de TiO₂ suportado em vidro utilizando a lâmpada de luz negra. Os autores obtiveram para este mesmo composto a uma concentração que variou entre 20 ppmv e 90 ppmv, 99% de destruição.

A regeneração da superfície do catalisador foi obtida neste trabalho através da passagem de ar sobre o catalisador na presença de iluminação ultravioleta por algumas horas. Após este tratamento, foi restabelecida a atividade fotocatalítica, assim com a cor branca da superfície do TiO₂, o que comprova que algumas espécies fortemente adsorvidas foram degradadas.

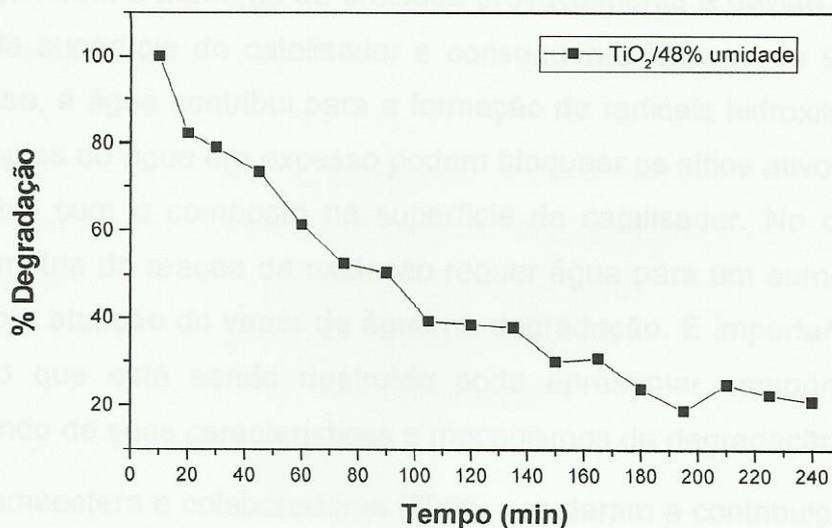


Figura 12 - Degradação do tiofeno no reator de TiO_2 suportado em vidro

4.3.2 Fotodegradação do tiofeno variando a umidade relativa do gás de arraste (64% e 75% umidade)

No experimento de fotodegradação do tiofeno através da passagem do gás de arraste sobre a superfície de um sistema contendo água gerando uma umidade de 64%, a uma concentração inicial que variou de 37 ppmv a 48 ppmv, a uma vazão de 269 mL min^{-1} , pode-se observar na figura 13 que até os 105 minutos iniciais, o composto alvo apresentou 100% de degradação. Após 150 minutos de fotodegradação tem-se uma faixa estável de 70-60% de conversão durante um período de 235 minutos e com cerca de 6 horas de irradiação a uma taxa de 57,5% de degradação ocorreu a estabilização do sistema.

No experimento borbulhando o gás no sistema contendo água, a umidade relativa gerada foi de 75%. Após o estabelecimento do equilíbrio gás-sólido, com uma concentração de 57 ppmv e uma vazão de 230 mL min^{-1} , iniciou-se a irradiação do catalisador nestas condições e observou-se uma degradação de 100% durante os 120 minutos iniciais. Esta taxa diminuiu após 150 minutos com 79% de degradação. Após 1190 minutos ocorreu estabilização em torno de 34% (figura 13). Esta diminuição na porcentagem de degradação em função do tempo demonstra a perda da eficiência fotocatalítica do catalisador utilizado.

A alta umidade pode influenciar de duas maneiras. A maior taxa de degradação com o aumento da umidade provavelmente é devido ao arraste de íons sulfato da superfície do catalisador e conseqüente limpeza da superfície do TiO_2 . Além disso, a água contribui para a formação de radicais hidroxilas. Por outro lado, as moléculas de água em excesso podem bloquear os sítios ativos e atuar de forma competitiva com o composto na superfície do catalisador. No caso do tiofeno, a estequiometria da reação de oxidação requer água para um aumento da eficiência, provando a atuação do vapor de água na degradação. É importante ressaltar que o composto que está sendo destruído pode apresentar comportamento diferente dependendo de suas características e mecanismos de degradação.

Demeestere e colaboradores (2005) estudaram a contribuição da umidade na degradação do sulfeto de dimetila (9,2 ppmv) a 1,7; 18,9; 52,9% de umidade. Nesta concentração e a 1,7 e 18,9% de umidade obteve-se cerca 95% de degradação durante 160 minutos de irradiação. Comparando-se com os resultados obtidos neste trabalho, observa-se que o longo período de alta taxa de degradação obtida em baixa umidade deve-se à menor concentração inicial do composto alvo, o que gera menores quantidades de íons sulfato, principal produto não volátil da degradação de compostos contendo enxofre. Não foi observado no trabalho de Demeestere *et al.* (2005) diferença significativa entre os experimentos utilizando as umidades de 18,9 e 52,9%. Estes resultados mostram que o aumento da quantidade de água adsorvida não interferiu na formação de radicais hidroxilas e na competição entre água e o composto alvo pelo sítios ativos do catalisador. Também não foi observada este tipo de competição e conseqüente perda de eficiência fotocatalítica. Portanto, outro fator importante em tratamentos de compostos em fase gasosa é a taxa de formação e remoção de subprodutos ou produtos no reator.

Após os experimentos, notou-se que a coloração do catalisador, que era um filme opaco branco, mudou para cinza. No caso das diferentes umidades relativas testadas, a desativação do TiO_2 pode ter sido provocada pela adsorção de produtos intermediários na superfície do catalisador que não foram degradados, ou por produtos não voláteis que ficaram adsorvidos no catalisador. A perda total da eficiência fotocatalítica não ocorreu, devido a uma pequena limpeza do catalisador durante o experimento através do arraste de produtos e subprodutos para fora do reator. A geração de íons sulfatos na degradação do tiofeno foi comprovada através da determinação da quantidade de sulfato nesta amostra.

Comparando o experimento utilizando 64% de umidade com o de 75% podemos dizer que a maior porcentagem de água contribui para o aumento da atividade fotocatalítica, pois arrasta produtos e subprodutos da degradação do composto para fora do reator, prolongando deste modo o tempo de vida do catalisador. Os resultados de análise de produto da degradação serão discutidos em outro item abaixo. Se realizarmos ainda uma comparação com o sistema onde a umidade relativa provém apenas do cilindro de ar sintético, podemos reforçar esta teoria. No caso do experimento apenas com ar sintético, temos uma umidade relativa de 48% e uma porcentagem de degradação de 100% apenas nos primeiros 10 minutos de irradiação (figura 13).

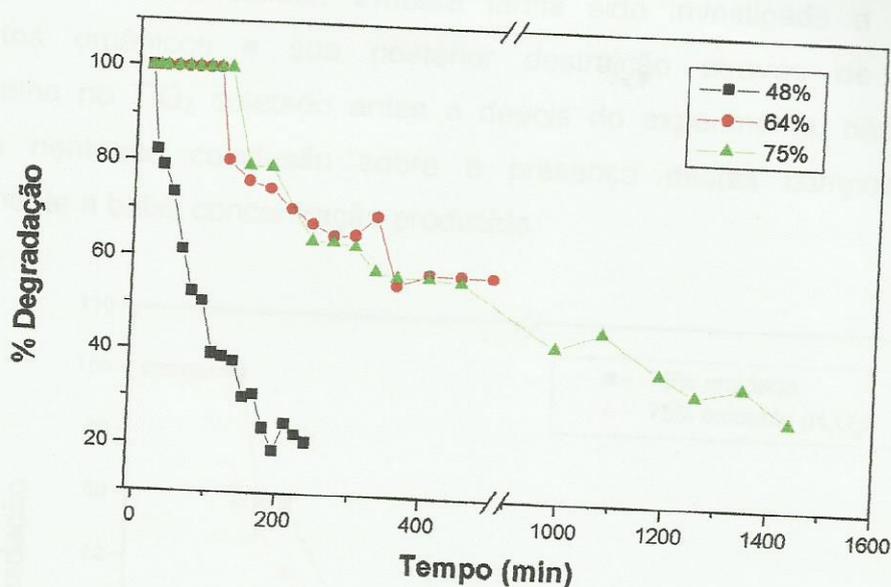


Figura 13 - Comparação da fotodegradação em diferentes umidades

4.3.3 Fotodegradação do tiofeno utilizando um oxidante (H_2O_2) na solução de borbulhamento do gás de arraste

Com o objetivo de verificar o aumento ainda maior do tempo de atividade do catalisador durante o tratamento de compostos causadores de odor contendo enxofre em fase gasosa, foram estudados os processos combinados de degradação. Neste caso, procurou-se adicionar à atmosfera de degradação, o peróxido de hidrogênio.

Os resultados obtidos para a fotodegradação de tiofeno a uma concentração inicial de 49 ppmv e uma vazão de 229 mL min^{-1} mostraram que nos primeiros 105 minutos ocorreu uma degradação de 100%. A diminuição na degradação ocorreu após 405 minutos. Após este tempo, o composto manteve uma faixa estável em torno de 57% (figura 14). A utilização do oxidante (H_2O_2) na fase gasosa teve uma contribuição significativa, uma vez que os resultados desejados na degradação fotocatalítica de compostos é que tenha uma alta porcentagem de degradação na etapa de estabilização do sistema. No entanto, como será mostrado no item abaixo, o peróxido de hidrogênio pareceu contribuir principalmente para a degradação de alguns subprodutos da destruição do composto alvo, pois foi apresentada uma maior concentração de íons sulfato. Embora tenha sido investigada a formação de subprodutos orgânicos e sua posterior destruição através de análises de Infravermelho no TiO_2 coletado antes e depois do experimento, não foi possível chegar a nenhuma conclusão sobre a presença destes compostos, devido, provavelmente a baixa concentração produzida.

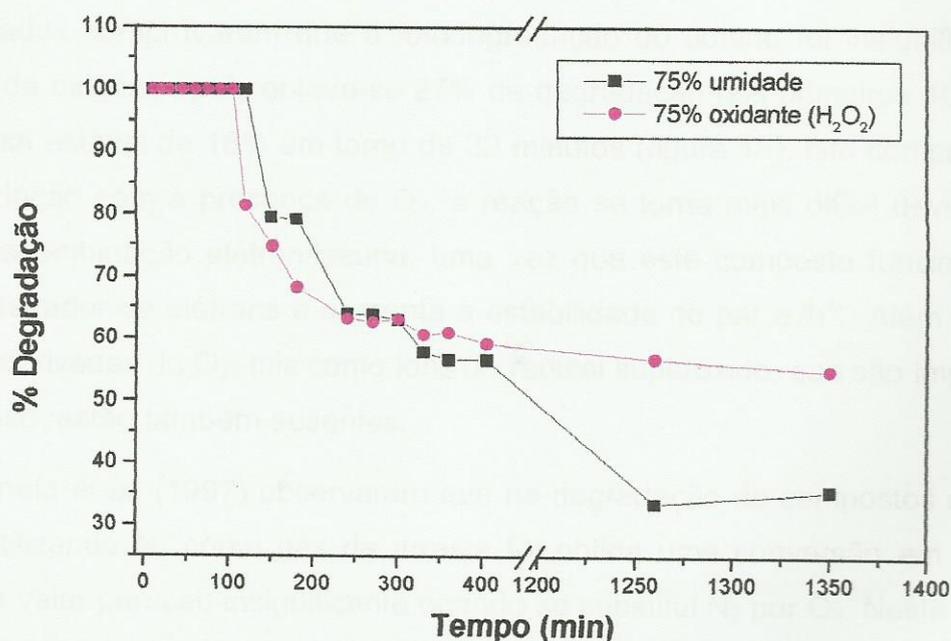


Figura 14 - Comparação da fotodegradação do tiofeno para 75% umidade/oxidante

A maior porcentagem de umidade, como foi mostrado nos resultados acima, contribui no aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 , pois arrasta produtos e subprodutos da degradação do composto para fora do reator, prolongando o tempo de vida do catalisador. Já a utilização do oxidante (H_2O_2) na fase gasosa contribuiu

na estabilização da fotodegradação do tiofeno, que ficou em torno de 57%. No entanto, quando foi utilizada apenas umidade gerada pelo borbulhamento do gás de arraste, o composto manteve uma degradação constante em torno de 34%. Em termos de prolongar a degradação do composto causador de odor, o experimento de fotodestruição usando 75% umidade obteve 100% nos primeiros 120 minutos, resultando em uma melhor eficiência fotocatalítica. Enquanto no experimento utilizando 75% H_2O_2 na fase gasosa os resultados mostraram que nos 105 minutos iniciais ocorreu uma degradação de 100%.

4.3.4 Degradação fotocatalítica do tiofeno utilizando argônio (Ar) como gás de arraste e Ar/75% umidade

Outro fator importante nos processos fotocatalíticos é a presença de oxigênio. Assim, existem dados na literatura que demonstram as diferenças entre a degradação para vários produtos em função da presença ou ausência de oxigênio. Os resultados comprovaram que a fotodegradação do tiofeno foi insignificante na ausência de oxigênio, pois obteve-se 27% de degradação nos primeiros 10 minutos e uma faixa estável de 18% em torno de 30 minutos (figura 15). Isto comprova que, na degradação sem a presença de O_2 , a reação se torna mais difícil devido à alta taxa de recombinação elétron/lacuna, uma vez que este composto funciona como um seqüestrador de elétrons e aumenta a estabilidade do par e^-/h^+ . Além disso, as espécies derivadas do O_2 , tais como íons do radical superóxido, que são importantes no processo, estão também ausentes.

Canela *et al.* (1997) observaram que na degradação de compostos contendo enxofre utilizando N_2 como gás de arraste foi obtida uma conversão em torno de 17%. Este valor pareceu insignificante quando se substituiu N_2 por O_2 . Neste último, a degradação observada alcançou 99%.

Estudos realizados por Alberici *et al.* (1997) comprovam que na ausência de oxigênio, utilizando N_2 como gás de arraste, a reação de tricloroetileno (TCE) promovida pelo TiO_2 é insignificante. A conversão de aproximadamente 20% obtida neste caso corresponde à fotólise direta (na ausência de catalisador) do TCE.

Por outro lado, Alberici *et al.* (2001) mostraram uma conversão de 80-90% na degradação da dietilamina e a propilamina na ausência de oxigênio. O que

demonstra que o potencial de oxidação para aminas alifáticas primárias e secundárias se encontra em potenciais mais positivos do que a banda de valência do TiO_2 . A amina adsorvida pode ocupar a lacuna fotoegerada, inibindo o processo de recombinação de e/h^+ .

Para verificar se a presença de água poderia melhorar o sistema, mesmo com ausência de oxigênio, foram realizados experimentos de degradação borbulhando o argônio em um sistema contendo água. O experimento de fotodegradação foi realizado a uma concentração de 56 ppmv do composto causador de odor e uma umidade de 75%. Nos primeiros 10 minutos obteve-se 24% de degradação. Esta conversão diminuiu, mantendo-se numa faixa estável de 20-15% (figura 15).

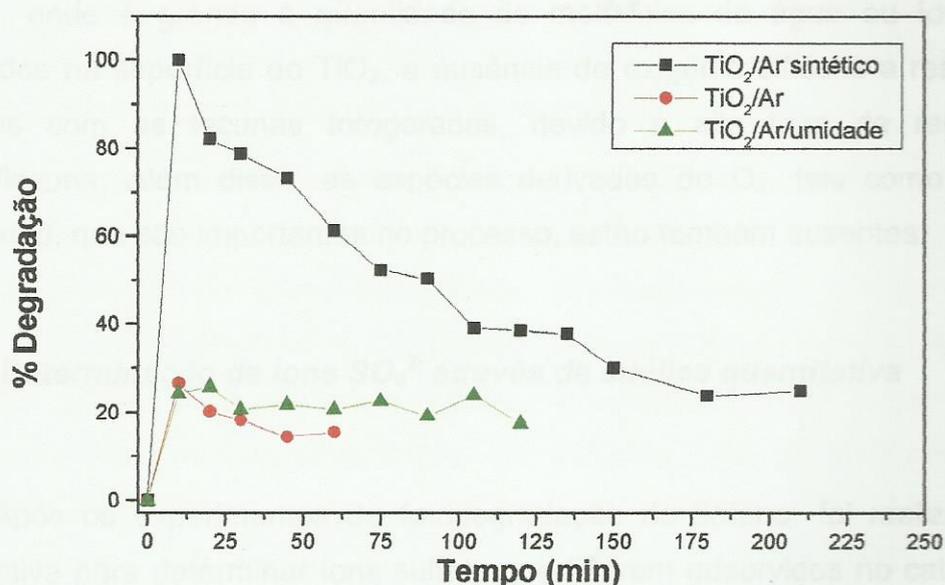


Figura 15 - Comparação da degradação do tiofeno utilizando diferentes gases de arraste

Os resultados obtidos comprovam que com o aumento da umidade ocorre um aumento do tempo de atividade fotocatalítica do TiO_2 . Sendo que na ausência do O_2 as reações de oxidações ficam restritas, não contribuindo assim para a degradação fotocatalítica do composto.

Como pode ser observado na figura 15, foi feita uma comparação dos três experimentos realizados, como já foram mencionados acima. Os resultados comprovaram que na ausência de oxigênio, utilizando Ar como gás de arraste, a reação fotocatalítica promovida pelo TiO_2 obteve uma baixa porcentagem de

degradação (27%). Na ausência de oxigênio e presença de umidade pode-se observar que ocorreu uma degradação em torno de 21% e um prolongamento da atividade fotocatalítica do TiO_2 . Já na presença de O_2 , 100% de degradação do tiofeno foi obtida nos primeiros 10 minutos. Isto comprova que a presença de oxigênio nas reações fotocatalíticas é essencial, devido à participação deste na estequiometria da reação, contribuindo para a formação de radicais hidroxila, que são espécies altamente oxidantes, mineralizando o composto a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Já na ausência de oxigênio, a reação é dificultada, devido ao oxigênio funcionar como seqüestrador de elétrons, fazendo com que ocorra uma estabilização do sistema.

Os resultados apresentados neste trabalho estão em concordância com Jacoby e colaboradores (1995), que afirmam a hipótese que mesmo em atmosferas úmidas, onde é grande a quantidade de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do TiO_2 , a ausência de oxigênio dificulta a reação destas espécies com as lacunas fotogeradas, devido à alta taxa de recombinação elétron/lacuna. Além disso, as espécies derivadas do O_2 , tais como íon radical superóxido, que são importantes no processo, estão também ausentes.

4.4 Determinação de íons SO_4^{2-} através de análise quantitativa

Após os experimentos de fotodegradação do tiofeno, foi realizada análise quantitativa para determinar íons sulfato que ficaram adsorvidos no catalisador. As análises de sulfato foram realizadas nos seguintes experimentos: E1, E2, E3 e E4. Os resultados mostraram que o aumento da porcentagem de umidade gerada para dentro do reator aumentou o arraste de íons sulfato provenientes da degradação do tiofeno pelo vapor de água, aumentando assim o tempo de atividade fotocatalítica (figura 16), evitando que os mesmos fossem depositados na superfície do TiO_2 . No entanto, para o E4 ocorreu um aumento da porcentagem de íons SO_4^{2-} recuperados comparando-se com o E3. Este fato pode ter ocorrido devido à presença de peróxido, que contribuiu para oxidação de alguns produtos e subprodutos da fotodegradação do tiofeno, sejam eles sulfeto, orgânicos ou gases como o SO e SO_2 .

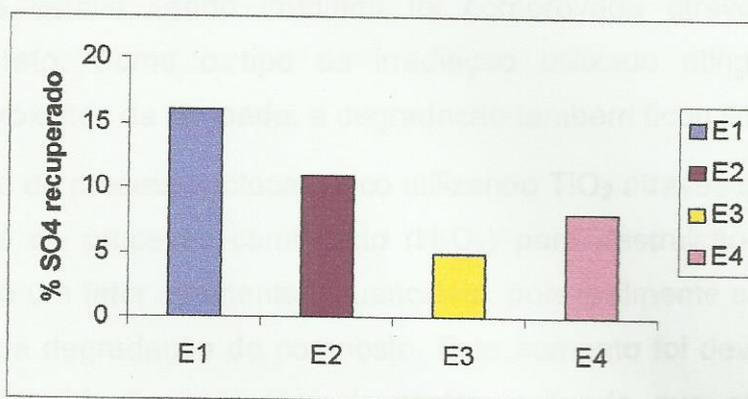


Figura 16 - Comparação de íons SO_4^{2-} recuperado dos experimentos de fotodegradação

Não foi realizada a análise turbidimétrica para os experimentos utilizando argônio como gás de arraste, devido à baixa porcentagem de degradação obtida nos experimentos, ou seja, o composto alvo não foi totalmente degradado e não gerou produtos e subprodutos como nos experimentos na presença de O_2 .

Em relação à investigação de produtos e subprodutos da degradação do tiofeno utilizando o CG-EM, não foi detectado nenhum produto orgânico, devido à baixa concentração do composto utilizado nos experimentos. Além do mais, acredita-se que o n-dodecano não extraiu os compostos adsorvidos na superfície do catalisador. Outros solventes como metanol e o acetato de etila foram utilizados, porém, como eram mais voláteis, tinham um tempo de retenção bem menor que o tiofeno, e deste modo os possíveis produtos e subprodutos da fotodegradação do tiofeno poderiam sair em um tempo de retenção próximo ao do solvente. Já utilizando o n-dodecano isto não iria ocorrer, pois este solvente apresenta um tempo de retenção maior que os solventes que foram testados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudos envolvendo os processos fotocatalíticos utilizando TiO_2 e os suportes testados para destruição de compostos orgânicos voláteis demonstraram que apesar dos reatores com extrudados de argila 4,3%, 9,3% Fe e TiO_2 e com TiO_2 suportado em argila contendo 4,3% Fe, apresentarem atividade para degradação de diclorometano e os extrudados serem fáceis de utilizar em reatores, a desativação ocorreu muito rápida e a degradação também foi limitada. A presença de íons cloreto

na superfície que estava sendo irradiada foi comprovada através da análise qualitativa de cloreto. Como o tipo de irradiação utilizado atinge apenas os extrudados mais próximos da lâmpada, a degradação também ficou limitada.

A otimização do processo fotocatalítico utilizando TiO_2 através do aumento da umidade relativa e do processo combinado (H_2O_2) para destruição de composto causador de odor é um fator altamente influenciável, pois realmente contribui para o aumento da taxa de degradação do composto. Este aumento foi devido ao arraste de produtos da degradação para fora do reator, evitando que os mesmos se depositem na superfície do catalisador, aumentando o tempo de vida do mesmo. Além disso, o vapor de água pode contribuir para a formação de radicais hidroxilas, que contribuem para o aumento da degradação fotocatalítica.

Outro fator que se mostrou relevante na eficiência da destruição fotocatalítica do tiofeno foi a presença de oxigênio, uma vez que os experimentos com argônio não apresentaram uma boa porcentagem de degradação.

Através da análise de íons SO_4^{2-} pode-se comprovar que a umidade realmente é um fator que interfere no tempo de atividade do catalisador e na sua regeneração para utilizações por longos períodos, pois carrega íons sulfato para fora do reator, renovando a superfície do catalisador.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERICI, R.M. e Jardim, W.F. (1997), Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, 335: 1-19.
- ALBERICI, R.M., Canela, M.C., Eberlin, M.N. e Jardim, W.F. (2001) Catalyst Deactivation in the Gas-Phase Destruction of Nitrogen-containing Organic Compounds Using $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$. *Appl. Catal. B: Environ.*, 30: 389-397.
- AMIRHOR, P., Kuter G. A. e Andrade, M. D. (1995), Biofilters and Biosolids, *Water Environ. Technol.*, 3: 44-48
- BAHNEMANN, D. (2004). *Solar Energy*. 77:445-459.
- BAIRD, C.I (2003) "Química Ambiental", 2ª Edição, Bookman, São Paulo.

- BONIN, C., Labrie, A e Paillard H. (1990), Odor Nuisances Created by Sludge Treatment: Problems and Solutions. *Wat. Sci. Technol.*, 22 (12): 65-74.
- BORISCH, J., Pilkenton S., Miller M. L., Raftery D., Francisco J. S. (2004) TiO₂ Photocatalytic Degradation of Dichloromethane: An FTIR and Solid-State NMR Study *J. Phys. Chem. B*, 108: 5640-5646
- CANDAL, R. J., Rodríguez J.; Colón, G. Gelover, S. Santos, E.V., Bleza M. (2001) Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, ed. *RED CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 7 (ISBN: 987-43-3809-1)
- CANELA, M.C., Alberici, R.M. e Jardim, W.F. (1997) Gas Phase Destruction of H₂S using TiO₂/UV-Vis. *J. Photochem. Photob.: Chemistry*, 112: 73-80.
- CANELA, M.C., Alberici, R.M., Sofia, R.C.R., Eberlin, M.N. and Jardim, W.F. (1999) Destruction of Malodorous Compounds using Heterogeneous Photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2788-2792.
- COX, P.A., (1987) *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*; Ed.; Oxford Univ. Press., Oxford.
- DEMEESTERE, K., Dewulf J., Witte B., Langenhove H. V. (2005) Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways. *Appl. Catal. B: Environ.*, 60: 93-106
- DIBBLE, L.A. e Raupp, G.B. (1990) Kinetics of Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by Near UV Illuminated Titanium Dioxide. *Catal. Lett.*, 4: 345-354.
- DIBBLE, L.A. e Raupp, G.B. (1992), Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 492-495.
- ELLIS, A. B. (1993) *General Chemistry, A Material Science Companion*; Ed.; American Chemical Society, Washington DC.
- FUJISHIMA, A., Honda, K., (1972) *Nature* (London), 238, 37.
- HWANG, Y., Matsuo, T., Hanaki, K. e Suzuki, N. (1995), Identification and Quantification of Sulfur and Nitrogen Containing Odorous Compounds in Wastewater. *Wat. Res.*, 29 (2): 711-718.

- GINZURG, B., Chalifa, I., Zohary, T., Hadas, O., Dor, I. e Lev, O. (1998), identification of Oligosulfide Odorous Compounds and Their Source in the Lake of Galilee. *Wat. Res.*, 32 (6): 1789-1800.
- HOFFMAN, M.R., Martin, S.T., Choi, W. e Bahnemann, D.W. (1995), Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69-96.
- HOFFMAN, M.R., (1988) *Solids and Surfaces*, Ed.; VCH Publishers
- HUANG, W.Y.; Beach, E.D., Cornejo, F.J. e Uri, N.D. (1994), An assessment of the potential risks of groundwater and surface water contamination by agricultural chemicals used in vegetable production. *Sci. Total Environ.*, 153: 151-167.
- JACOBY, W. A., Nilmlos M. R., Blake D. M. (1994) *Environ. Sci. Technol.* 28:1661
- LEGRINI, O., Oliveros, E. e Braun, A.M. (1993), Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93: 671-698.
- LEWIS, N. S., Rosenbluth, M. L. (1989) *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti, cap. 3 e 4, Eds; John Wiley, New York.
- LINSEBIGLER, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis onTiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemistry. Rev.* 95: 735-758.
- LU, X. J., Xu, Y. M., Wang Z., Zhao J. C., Wu Y. D. (2004) Reaction mechanism of Fe(III) participated photocatalytic degradation of X3B over TiO₂, *Acta Chimica Sinica*, 62: 1455-1459.
- LUTZ, M., Davidson, S. e Stowe, D. (1995), Making Less Scents with Good Reason. *Water Environ. Technol.*, 06: 52-57.
- MALHADAS Z. Z., Kunz A., Guimarães R. O., Alquini Y. (2002) *A poluição atmosférica das grandes cidades enfocada através da química ambiental*. Revista eletrônica do mestrado em Educação Ambiental. 9:57-69
- MATTOS, I. L., Shiraishi, K. A., Braz, A. D., Fernandes, J. R. (2003) Peróxido de Hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, 26:373-380.
- MARQUES C. F.(2006) *Utilização da peneira molecular TiO₂/Cr-MCM-41 irradiada por luz visível no estudo da degradação do tiofeno em fase gasosa*. Dissertação de Mestrado – UENF, Campos dos Goytacazes.
- MILLS, A. e Hunter, S.L. (1997), An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol.: A: Chem.*, 108: 1-35.

- NOGUEIRA, R. F. P., Jardim, W. F. (1997) Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental, *Química Nova*.
- PERAL, J., Domènech, X. e Ollis, D.F. (1997) Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70:117-140.
- PHILLIPS, L. A E Raupp, G. B. (1992) Infrared Spectroscopic Investigation of Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene. *J. Mol. Catal.*, 77: 297-311
- PRUDEN, A. L., Ollis, D. F., (1983) Photoassisted Heterogeneous Catalysis – The Degradation of Trichloroethylene in Water. *J. Catal.*, 83:404.
- PRUDEN, A. L., Ollis, D. F., (1983) Degradation Of Chloroform By Photoassisted Heterogeneous Catalysis In Dilute Aqueous Suspensions Of Titanium-Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 628-631.
- SMART, L.; Moore, Y. E. A.; (1995) *Química del estado Sólido: Una introducción*; Ed., Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA.
- SUZUKI, K., Stoh, S. and Yoshida, T. (1991) Photocatalytic Deodorization on TiO₂ Coated Honeycomb Ceramics. *Denki Kagaku*, 59 (6): 521-523.
- TEIXEIRA, S. C. G., Mathias, L., Canela, M. C. (2003) Recuperação sílica-gel utilizando Processos Oxidativos Avançados. Uma alternativa simples e de baixo custo. *Química Nova*, 26:931-933.
- TURCH C. S. e Ollis D. F., (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, 122: 178-192.
- VOHRA, M.S., Davis, A.P. (1993) Photocatalytic oxidation: the process and practical application. *Proceedings of-the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*. Edited by Allen P. Davis-University of Maryland.
- YU, H., Lee S.C, Yu J., Ao C.H. (2006) Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246: 206–211

XU Y., M., Langford, C. H. (1995), Enhanced photoactivity of a titanium (iv) oxide-supported on zsm 5 and zeolite-a at low-coverage. *Journal of Phys.Chem.* 99:11501-11507.

WILLIAMS A. G. B., Scherer M. M., (2004) Spectroscopic evidence for Fe(II)-Fe(III) electron transfer at the iron oxide-water interface, *Environ. Sci. Tchenol.*, 38: 4782-4790.