

FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE DIMETIL SULFETO EM FASE
GASOSA USANDO PLÁSTICO E VIDRO COMO SUPORTE PARA O
TiO₂

JULIANA ALVES CARVALHO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES
OUTUBRO DE 2008

FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE DIMETIL SULFETO EM FASE
GASOSA USANDO PLÁSTICO E VIDRO COMO SUPORTE PARA O
TiO₂

JULIANA ALVES CARVALHO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais (Área Concentração: Química e Física do Meio Ambiente).

Orientadora: Prof. Dra. Maria Cristina Canela

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES
OUTUBRO DE 2008

FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE DIMETIL SULFETO EM FASE
GASOSA USANDO PLÁSTICO E VIDRO COMO SUPORTE PARA O
TiO₂

JULIANA ALVES CARVALHO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais (Área Concentração: Química e Física do Meio Ambiente).

Orientadora: Prof. Dra. Maria Cristina Canela

Apresentada em ____/____/_____.

1º avaliador (a):

Prof. Dra. Rosana Maria Alberici - UNICAMP

2º avaliador:

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo - UENF

3º avaliador:

Prof. Dr. Luís César Passoni - UENF

Orientadora:

Prof. Dra. Maria Cristina Canela - UENF

“Toda a ciência, contraposta à realidade, é primitiva e infantil. E, apesar disso, é a coisa mais preciosa que temos”.

(Albert Einstein)

*A minha mãe Teresinha, e as minhas
irmãs Mônica e Simone pelo carinho e
incentivo demonstrados.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao Senhor Jesus Cristo que me deu a vida e vida em abundância. Senhor te louvo por tudo que tens feito em minha vida e por ter me sustentado em meios a tantos desafios durante a realização deste trabalho.

A prof.^a Maria Cristina, pela orientação, pelo grande incentivo à pesquisa e por confiar em minhas idéias e no meu trabalho. Agradeço pelas valiosas sugestões, pela sua amizade e a sua preocupação com a minha evolução científica.

Ao prof. Alexandre obrigado por ceder e confiar o espaço e os equipamentos do Laboratório de Catálise.

Aos colegas de trabalho do grupo de pesquisa em Química Ambiental, Tiago, Ronan, Eliabe, Ruth, Glaucia, obrigado pelo companheirismo e amizade.

As amigas Leticia Vitorazi, Thays Torquato e Leticia Barcelos pelo apoio e incentivo em dias difíceis.

A secretaria da pós-graduação, representada pelo Sr. Edson, muito obrigado pelo auxílios.

A todos os professores e coordenadores do Mestrado em Ciências Naturais, obrigado.

Obrigado ao Dr. Benigno Sanchez e a Dra. Raquel Portela do CIEMAT/Madrid pela colaboração neste projeto, ao Prof. Wilson Jardim e Mateus Paschoalino do Instituto de Química da UNICAMP pelas análises de MEV-EDS, ao técnico Ari do LCA/CBB-UENF pelos resultados de análises de ICP. Eu não teria os resultados das caracterizações se não fossem estas pessoas e instituições.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.	22
Figura 2: Posições das bandas de valência e condução dos semicondutores dos óxidos metálicos utilizado em fotocatalise selecionados em pH = 0 (Fonte: Gaya e Abdullah, 2008).	24
Figura 3: Formas alotrópicas do TiO ₂ : (a) anatásio; (b) rutilo Fonte: Candal, <i>et al</i> , 2001.	25
Figura 4: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por dip-coating (Nassar e Ciuff, 2003).	30
Figura 5: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>spin-coating</i> (Nassar e Ciuff, 2003).	31
Figura 6: Reator anular.	34
Figura 7: Reator monolítico (Fonte: Sánchez <i>et al.</i> , 1999)	35
Figura 8: Reator de leito fluidizado utilizado por Dibble e Raupp, (1992).	36
Figura 9: Representação do purificador de ar ICR por <i>Ecoquest</i>	40
Figura 10: Monolitos do tipo (a) PET, (b) cilindros de vidro e (c) tubo de vidro.	47
Figura 11: Reator preenchido com monolitos de plásticos (a) e com cilindros de vidro (b).	48
Figura 12: Curva de calibração - dimetil sulfeto.	50
Figura 13: Esquema experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) rotâmetro; (2) saturador contendo água destilada; (3) válvula milimétrica; (4) válvula de bypass; (5) fotorreator; (6) válvula de injeção de 6 vias termostatizada.	52
Figura 14: Reator tubular utilizado nos experimentos de fotodegradação catalítica.	52
Figura 15: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO ₂ P-25 impregnado no tubo de vidro com e sem umidade; V= 150 mL min ⁻¹ ; lâmpada luz negra; C ₀ = 300 ppmv e 87% UR.	58
Figura 16: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO ₂ impregnado no tubo de vidro; V= 150 mL min ⁻¹ ; lâmpada luz negra; C ₀ = 300 ppmv e 87% UR em ar sintético.	61

Figura 17: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO ₂ sol-gel e P-25 impregnado em PET e cilindros; V= 150 mL min ⁻¹ ; lâmpada luz negra; C ₀ = 300 ppmv e 87% UR.	62
Figura 18: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO ₂ sol-gel impregnado em PET; V= 150 mL min ⁻¹ ; lâmpada luz negra; C ₀ = 300 ppmv e 87% UR.....	65
Figura 19: Micrografias do PET com (a) TiO ₂ P-25 e (b) TiO ₂ sol-gel.	66
Figura 20: Mapeamento da superfície do filme de TiO ₂ P-25 por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, Si e O.....	67
Figura 21: Porcentagem atômica dos elementos na superfície do filme de TiO ₂ P-25.	67
Figura 22: Mapeamento da superfície do filme de TiO ₂ sol-gel por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, C e O.	68
Figura 23: Porcentagem atômica dos elementos na superfície do filme de TiO ₂ sol-gel.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Compostos orgânicos sulfurados utilizados na destruição fotocatalítica ..	38
Tabela 2: Aplicações e produtos fotocatalíticos utilizados.....	40
Tabela 3: Condições de preparação dos fotocatalisadores.....	48
Tabela 4: Parâmetros das condições cromatográficas de análise para a fotodegradação do dimetil sulfeto em fase gasosa, utilizando a lâmpada de luz negra.....	51
Tabela 5: Dados de massa Ti obtidas por análise no ICP.....	63
Tabela 6: Dados de massa Ti lixiviado obtidas por análise no ICP.....	66

ÍNDICE DE ESQUEMA

Esquema 1: Fluxograma representativo do método de preparação do sol-gel de TiO ₂ .	46
---	----

SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
AC	Acetato de Celulose
CG/ MS	Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
CG-DIC	Cromatografia em fase Gasosa acoplada ao Detector de Ionização em Chama
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVS	Compostos orgânicos voláteis sulfurados
DMS	Dimetil sulfeto
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
E_g	Energia de separação do <i>bandgap</i>
E°	Potencial de padrão de redução
EDS	Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectrometer</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infra red</i>)
h^+_{BV}	Lacunas deixadas na banda de valência
ICR	Ionizador Catalítico Radiante
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Induced coupled plasma-atomic emission spectrometer</i>)
PE	Poliéster
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ppb	Parte por bilhão
ppbv	Parte por bilhão por volume
ppmv	Parte por milhão por volume
PFR	Reator em fluxo contínuo (do ingles, <i>Plug Flow Reactor</i>)
PET	Polietileno tereftalato (do inglês <i>polyethylene terephthalate</i>)
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Cloreto de polivinila (do inglês, <i>polivinil chloride</i>)

SCE	Elétrodo de calomelano saturado (do inglês, <i>saturated calomelane electrode</i>)
TCE	Tricloroetileno
Ti(Oip) ₄	Isopropóxido de titânio
t_r	Tempo de residência
UR	Umidade relativa
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível
V	Volume
v	Vazão volumétrica
XPS	Espectrometria fotoelétrica de raio-X (do inglês, <i>X-ray photoelectron spectrometer</i>)

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE ESQUEMA.....	x
SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	xi

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Princípios da atividade fotocatalítica utilizando um semicondutor	20
2.2 Fotocatálise heterogênea em fase gasosa	26
2.3 Impregnação do TiO ₂ e reatores fotocatalíticos	28
2.3.1 Fundamentos da tecnologia sol-gel.....	28
2.3.2 Impregnação da fase ativa em suportes.....	29
2.3.3 Configuração do reator e material do suporte	31
2.4 Reatores fotocatalíticos.....	33
2.4.1 Reatores anulares	33
2.4.1 Reatores monolíticos.....	34
2.4.2 Reator fluidizado.....	35
2.5 Degradação de compostos contendo enxofre em fase gasosa utilizando a fotocatalise heterogênea.....	36
2.6 Aplicação comercial da fotocatalise heterogênea em fase gasosa	39
2.7 Escolha do Composto utilizado	41

CAPÍTULO II - OBJETIVOS E METODOLOGIA

3. OBJETIVOS	44
3.1 Objetivo principal	44
3.2 Objetivos específicos	44
4. REAGENTES E EQUIPAMENTOS	45
5. METODOLOGIA.....	45
5.1 Preparação dos catalisadores.....	45

5.1.1 Suspensão de TiO ₂	45
5.1.2 Síntese de TiO ₂ sol-gel.....	45
5.2 Impregnação de TiO ₂ nos suportes.....	46
5.3 Montagem dos reatores contendo TiO ₂ impregnado.....	48
5.4 Caracterização textural e estrutural dos materiais	49
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Fluorescência de Raio-X	49
5.4.2 Espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES).....	49
5.5 Calibração e monitoração do composto em fase gasosa.....	50
5.6 Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa	51
5.7 Determinação quantitativa de SO ₄ ²⁻ nos catalisadores após os testes de fotodegradação	52

CAPÍTULO III - RESULTADOS

6. RESULTADOS	55
6.1 Testes fotocatalíticos	55
6.2 Processo de adsorção	55
6.4 Destruição fotocatalítica do DMS utilizando TiO ₂ impregnado na superfície interna do reator.....	56

CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	71
7.1. Conclusão	71
7.2. Perspectivas futuras.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

RESUMO

Título: Fotodegradação Catalítica de Dimetil Sulfeto em Fase Gasosa usando Plástico e Vidro como Suporte para o TiO_2

Autor: Juliana Alves Carvalho

Orientadora: Maria Cristina Canela

Palavras chave: fotocatalise, PET, cilindro de vidro, dimetil sulfeto

A emissão para a atmosfera de compostos voláteis que contêm enxofre é um dos maiores problemas das estações de tratamento de esgoto (ETE) devido ao incômodo causado pelos odores e também pelos problemas de corrosão. Os compostos causadores de odor, mesmo em baixas concentrações, podem causar sérios danos à saúde humana. Com isto, têm-se sido investigado a eliminação destes voláteis, através da adsorção e destruição utilizando a fotocatalise heterogênea com $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$. Neste trabalho foram realizados testes fotocatalíticos utilizando dimetil sulfeto (DMS) através de estudos de degradação utilizando catalisadores preparados por impregnação do TiO_2 na forma sol-gel e P-25 sobre suportes de PET (polietileno tereftalato) e vidro. Os catalisadores foram impregnados em um reator anular de vidro, em monolitos de PET e pequenos cilindros de vidro. Os testes foram realizados utilizando um reator tubular em fluxo contínuo, com lâmpada de luz negra, em uma concentração de 300 ppmv de DMS, uma vazão de 150 mL min^{-1} e umidade relativa de 87%. A destruição do DMS foi monitorada por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (CG-DIC); análises na superfície do PET foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de fluorescência de raio-X por energia dispersiva (MEV-EDS); e a determinação de titânio no suporte foi feita através de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Os resultados obtidos com o reator anular de vidro suportado com P-25 mostraram uma diminuição do DMS em 60%, na ausência de oxigênio e umidade. A inclusão de oxigênio aumentou para 75% a degradação do DMS nos primeiros 56 minutos, decaindo para 20% com o tempo de irradiação. A inclusão de umidade elevou a degradação para 100%, nos primeiros 65 min e estabilizou em 30%. Testes utilizando TiO_2 sol-gel suportados em cilindros de vidro e monolitos de PET apresentaram alta diminuição na concentração de saída do DMS na primeira hora, decaindo para aproximadamente 35% após 800 min. Nos sistemas utilizando TiO_2 P-25, a diminuição do DMS, nos primeiros minutos, foi pequena, estabilizando em 75%. Quando se compara os dois suportes com os diferentes tipos de impregnação, não é observada diferença entre o PET e os cilindros de vidro. Os resultados de MEV-EDS e ICP-AES mostraram a presença de uma maior quantidade de TiO_2 sobre a superfície dos materiais com P-25, embora os estudos tenham mostrado que nem sempre a quantidade de catalisador é o fator limitante, pois nem todo ele pode estar sendo iluminado ou em contato com o poluente. Este fato pode ser observado nos estudos em que foi aumentado o leito do reator com PET contendo TiO_2 sol-gel. Mesmo com uma quantidade 4 vezes menor de catalisador, a eficiência fotocatalítica foi de 100% por 6 horas, estabilizando em 75%. Neste trabalho foi possível observar as diferenças significativas entre as duas formas de impregnação do TiO_2 no suporte e também que o modelo de reator, assim como o leito de reação são importantes para eliminação do composto estudado.

ABSTRACT

Title: Catalytic photodegradation of Dimethyl Sulfide in gaseous phase using plastic and glass as support for TiO₂

Author: Juliana Alves Carvalho

Advisor: Maria Cristina Canela

Keywords: photocatalysis, PET, glass, dimethyl sulfide

Atmospheric emissions of volatile compounds containing sulfur are one of the major problems associated to wastewater treatment plants because of the release of malodors and corrosive capabilities. Odor causing compounds can cause serious human health problems even at low concentrations. Therefore, remediation measures for these types of compounds have been investigated using adsorption and destruction by heterogeneous photocatalysis with TiO₂/UV-Vis. This study presents results of photocatalytic tests of dimethyl sulfide (DMS) degradation by TiO₂ impregnated with P-25 and sol gel on PET (polyethylene terephthalate) and glass. Catalysts were impregnated on an annular glass reactor, on PET monoliths and on small glass rings. Tests were performed in a tube-like reactor under continuous flow, black light lamp, at a 300 ppmv concentration of DMS, with a flow of 150 mL min⁻¹ and 87% air humidity level. DMS destruction was monitored by gas chromatography coupled to a flame ionization detector (GC-FID). Analysis on the PET surface was conducted using scanning electronic microscopy coupled with dispersive energy spectrometer (SEM-EDS). Titanium on the supports was determined by inductively coupled plasma ((ICP-AES). Results obtained by the annular glass reactor supported on P-25 showed a 60% decrease of DMS when oxygen and humidity were absent. However, DMS degradation increased to 75% after 56 minutes of irradiation and became stable at 20% after oxygen was added. The addition of humidity caused 100% of DMS degradation after 65 minutes of irradiation and stabilized at 30% with time. Tests with glass cylinders and PET monoliths supported by TiO₂ sol-gel showed a high decrease in the DMS outflow concentration in the first hour, and it leveled at 35% after 800 min. Meanwhile, in the systems using TiO₂ P-25, initial DMS decrease was very small but with time it reached a maximum value of 75%. When we compared results from the PET and glass rings supports under different types of impregnation, no meaningful difference was detected. SEM-EDS and ICP-AES showed the presence of a higher quantity of TiO₂ on the surface of materials containing P-25, whilst our experiments have shown that the amount of catalyst is not always a restricting factor because of differences in illumination or contact with the pollutant. This fact was observed directly in experiments in which the reactor bed was increased with PET covered with sol gel. Moreover, photocatalytic efficiency was 100% during 6 hours with a leveling value of 75%, even when a four-time smaller quantity of catalyser was added. Finally, the results of this work demonstrated that there are meaningful differences associated to the use of the two forms of TiO₂ impregnation in the support, and that reactor model and reaction bed are important factors in DMS elimination.

I

INTRODUÇÃO



O primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre emissão de compostos sulfurados e em seguida é realizado um histórico abordando a fotocatalise heterogênea em fase gasosa e alguns de seus aspectos.

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A emissão de compostos que contêm enxofre para a atmosfera, principalmente através de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), produzem odores que causam incômodo à população que vive ao seu redor e é um problema que vem sendo enfrentado já há algumas décadas (Hwang *et al.*, 1994; Sheng *et al.*, 2008). Geralmente, os compostos causadores de odor são uma mistura complexa de moléculas contendo enxofre (sulfetos orgânicos e inorgânicos, tais como mercaptanas, dissulfetos), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois e ácidos graxos. Os odores provenientes das estações de tratamento são gerados por vários compostos, porém os mais significantes são os sulfurados, nos quais se destacam os sulfetos orgânicos e as mercaptanas. (Burgess *et al.*, 2001).

A maioria dos compostos causadores de odor é encontrada em baixa concentração. Estes compostos são normalmente identificados e quantificados através da análise sensorial (Brownlee *et al.*, 1995; Frechen, 1994 e Kenefick *et al.*, 1995) ou métodos instrumentais com pré-concentração. Os métodos de pré-concentração utilizados incluem CLSA, (do inglês, *Closed Looping Sampling Analysis*) (Zander *et al.*, 1997), adsorção (carbono granular e Tenax) (Van *et al.*, 1985; Kok *et al.*, 1996 e Romero *et al.*, 1998, Canela e Jardim, 2008) e extração líquido-líquido (Khiari *et al.*, 1997 e Bao *et al.*, 1997; Canela e Jardim, 2008) seguida por análise com cromatografia gasosa, normalmente com o detector de espectrometria de massas. Do ponto de vista de qualidade da atmosfera, os compostos orgânicos sulfurados são, certamente, juntos com as poeiras, severos poluentes atmosféricos, mesmo em níveis de partes por bilhão (ppb). Longas exposições a estes compostos podem causar danos à saúde como: dificuldades crônicas de respiração, irritação nos olhos, dores de cabeça, náuseas, diarreias, etc. Os compostos com enxofre podem ser tóxicos e irritantes para os olhos e vias respiratórias, mesmo em baixas concentrações e podem levar à morte em altas concentrações se inalados diretamente. Além disso, estes compostos são muito corrosivos, causando danos às instalações das plantas de tratamento.

O processo de tratamento de esgoto começa quando o esgoto passa pelo processo de aeração, onde as bactérias existentes no próprio esgoto se alimentam

da matéria orgânica e consomem oxigênio. Para que essas bactérias se desenvolvam mais rapidamente e acelerem o processo de decomposição, os tanques são aerados. Em seguida, o lodo é tratado em lagoas anaeróbias, ou seja, sem a presença de oxigênio, sendo a degradação mediada por microrganismos anaeróbios. As altas concentrações de sulfato no esgoto bruto favorecem a transformação através dos microrganismos anaeróbios redutores de sulfato, a liberação de gás sulfídrico, principal responsável pelos odores desagradáveis emitidos pela ETE. Outros compostos importantes liberados pelas ETE são os sulfetos orgânicos e mercaptanas, que possuem um limite de odor muito baixo. O desenvolvimento excessivo destas bactérias inibe o aparecimento de outros microrganismos, mais eficientes na degradação e que, por utilizarem outras vias metabólicas, não emitem odores (Wu *et al.*, 2006). Outro trabalho desenvolvido por Sanchez *et al* (2008), o qual avalia os compostos voláteis de uma estação de tratamento de Madri, também mostrou que a quantidade emitida de H₂S ultrapassa o limite olfativo para seres humanos, além de ultrapassar o limite permitido para uma jornada de 8 horas de trabalho. Além disso, sulfetos orgânicos também foram identificados e quantificados em concentrações que ultrapassam os limites olfativos.

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.

Os processos envolvendo a transferência de fase são os processos não destrutivos que 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 (Amirhor *et al.*, 1995) e a adsorção usando carvão ativado, 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 o custo é baixo.

Os processos destrutivos normalmente mineralizam os poluentes e não somente transferem de fase. Os mais utilizados são a incineração e o tratamento biológico, que são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos. No entanto, apresentam algumas desvantagens. A incineração possui alto custo e possibilidade de formação de dioxinas e furanos. No tratamento biológico, a

desvantagem é o tempo longo para que o efluente necessita para atingir os padrões exigidos, além de não ser válido para compostos altamente tóxicos (Nogueira e Jardim, 1997).

Entre as novas tecnologias de purificação de ar está a fotocatalise heterogênea em fase gasosa, onde são empregados semicondutores como o TiO_2 , irradiados por luz ultravioleta (UV). Com isto, a fotocatalise heterogênea tem se destacado dentre os Processos Oxidativos Avançados (POA) por ser complementar às técnicas convencionais, ser bastante eficiente em fase gasosa, promover a mineralização parcial ou total de compostos orgânicos e a oxidação de compostos inorgânicos (Canela *et al.*, 1999). Apesar de ser um processo eficiente, o uso de TiO_2 ativado por luz UV-Vis artificial ainda torna o processo fotocatalítico pouco aplicável para grandes instalações e também pouco estudado pelas limitações das aplicações em fase gasosa, como suporte do catalisador e desativação do mesmo. Compostos causadores de odor, como H_2S e dimetil dissulfeto, entre outros compostos orgânicos, foram identificados em amostras de esgoto por Canela e Jardim (2008). Em seguida, a fotodestruição destes compostos foi confirmada através da análise sensorial e cromatografia gasosa com a diminuição da intensidade dos odores e das áreas cromatográficas dos picos. Resultados obtidos mostraram que a destruição utilizando os dois processos ocorreu devido à transferência de massa que demonstrou uma conversão de 71% no início da fotodegradação e uma estabilização de 65%. Estes resultados já evidenciaram o potencial da fotocatalise heterogênea no tratamento de atmosferas contaminadas com compostos orgânicos contendo enxofre.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Princípios da atividade fotocatalítica utilizando um semicondutor

A fotocatalise heterogênea é um processo que se baseia na absorção direta ou indireta de energia radiante (visível ou ultravioleta) por um sólido (fotocatalisador heterogêneo, que normalmente é um semicondutor) que promove a destruição parcial ou total dos poluentes. Esta tecnologia tem se tornado uma opção

promissora na descontaminação de atmosferas contaminadas, por ser uma técnica complementar às tecnologias convencionais (Peral *et al.*, 1997). A fotocatalise heterogênea teve sua origem em 1970, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas, com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveu a oxi-redução da água em uma suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir deste trabalho, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a redução da água e íons inorgânicos.

Segundo Palmisano e Sclafani (1997), a fotocatalise heterogênea é um “processo catalítico, no qual uma ou mais etapas de reações ocorrem por meio do par elétron-lacuna, fotogerado na superfície do semicondutor iluminado por luz com energia suficiente para promover o elétron”. As lacunas geradas podem oxidar as moléculas adsorvidas diretamente ou através da formação de OH^* , espécie altamente oxidante e não seletiva.

O mecanismo do processo fotocatalítico dos semicondutores é baseado na condução eletrônica em um sólido e pode ser explicado pela teoria dos orbitais moleculares. Em átomos isolados, a energia dos elétrons é definida pelo orbital atômico em que eles se encontram. Em sólidos, são baseados na possibilidade de sobreposição entre n orbitais atômicos, os elétrons são distribuídos nos orbitais moleculares formados. Estes orbitais moleculares possuem pequenas diferenças nos níveis de energia que podem ser tratados como bandas discretas de energia. Em sólidos semicondutores, como TiO_2 , os elétrons ocupam estas bandas de acordo com sua energia. As bandas ocupadas são chamadas bandas de valência (BV) e as bandas totalmente vazias acima são denominadas de banda de condução (BC). Entre estas bandas há uma região proibida chamada de “bandgap”. O tamanho deste “bandgap” é usado para caracterizar materiais como semicondutores ou isolantes, porque agem como uma barreira para a mobilidade eletrônica. (Figura 1) (Gaya e Abdullah, 2008).

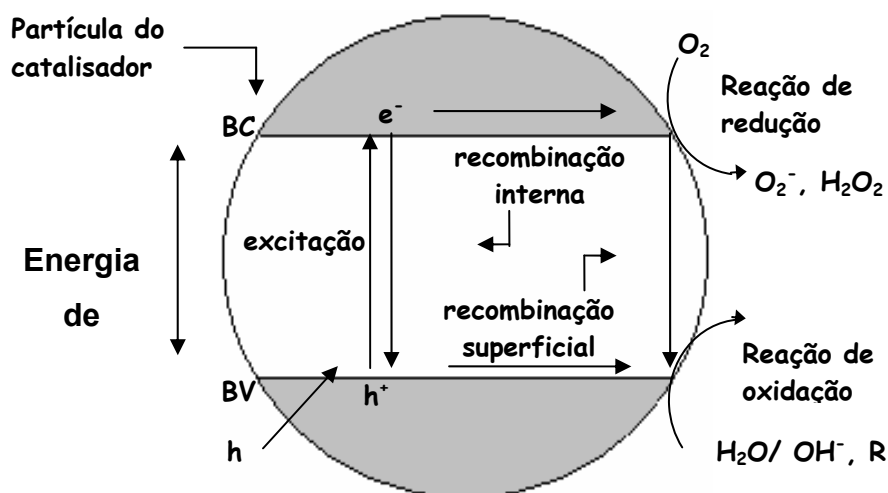


Figura 1: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.

Existem diversos materiais com propriedades ideais para atuar como catalisadores nos processos fotocatalíticos. Normalmente, os óxidos de metais de transição utilizados são os α -Fe₂O₃, ZnO e TiO₂ (Bahnemann, 2004) (Figura 2). O CdS também é estudado porém, apesar de absorver radiação na região do visível, este sal sofre fotocorrosão. Estes materiais são economicamente acessíveis e muitos deles participam de processos químicos na natureza.

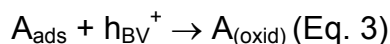
No caso do TiO₂, quando o semicondutor é iluminado, as partículas absorvem fótons com energia maior que seu “bandgap” (+3,2 eV, correspondendo ao comprimento de onda de 388 nm) e podem excitar os elétrons para uma banda de condução, gerando elétrons e lacunas.

Segundo o esquema mostrado na figura 1, as etapas que resultarão na atividade fotocatalítica do TiO₂. Mediante a absorção de um fóton com comprimento de onda menor que hc/E_g , um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, gerando conseqüentemente uma lacuna na BV:

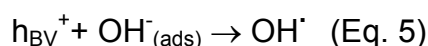
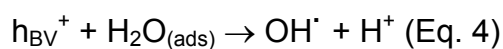


Para o TiO₂, a energia suficiente para formação do par e^-/h^+ está na região do UV-A ($\lambda < 390$ nm).

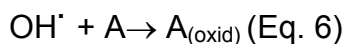
Em sistemas aquosos ou úmidos, os constituintes mais importantes são água, o oxigênio molecular e outras espécies dissolvidas e, eventualmente contaminantes a serem removidos do sistema. As lacunas podem reagir com espécies adsorvidas, que neste caso podem ser o poluente:



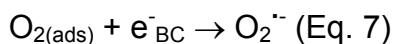
Porém, normalmente as lacunas são capturadas pela água ou por grupos OH-superficiais, podendo formar radicais OH^\cdot , adsorvidos na superfície do catalisador (Hoffmann *et al.*, 1995).



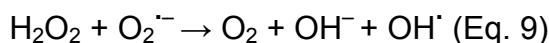
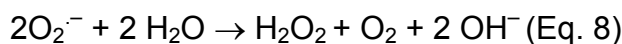
Estes radicais são, muitas vezes, responsáveis pela oxidação de muitas espécies orgânicas e inorgânicas:



Entretanto, os elétrons da banda de condução, livres ou ligados na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar radical superóxido:



Desta forma, reduz-se a probabilidade de recombinação do par lacuna/elétron. O radical superóxido pode então, reagir com diversas espécies adsorvidas ou gerar radicais OH^\cdot .



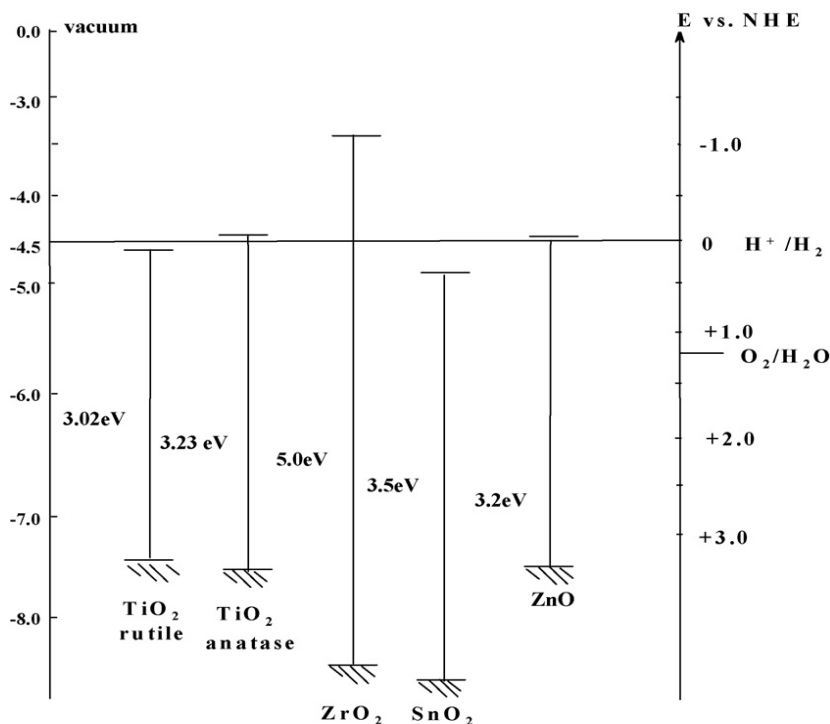


Figura 2: Posições das bandas de valência e condução dos semicondutores dos óxidos metálicos utilizado em fotocatalise selecionados em pH = 0 (Fonte: Gaya e Abdullah, 2008).

Como o TiO₂ é nanocristalino, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores. Estes sítios são capazes de oxidar e reduzir diversos compostos. As lacunas localizadas na BV mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 V a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Do ponto de vista termodinâmico, isto significa que muitos compostos podem ser oxidados quando expostos a este potencial. Os elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição de cargas negativas que podem migrar para a superfície do catalisador, onde elas apresentam potenciais que variam entre 0 a -1,0 V (SCE) (Nogueira e Jardim, 1997). O TiO₂ é um fotocatalisador usado em oxidações fotocatalíticas e é caracterizado por algumas atribuições, tais como fotoestabilidade, natureza química e biologicamente inerte, baixo custo, disponibilidade e capacidade para adsorver reagentes sob ativação fotônica eficiente ($h_{BV} > E_g$) (Matthews, 1991).

O TiO₂ possui três formas alotrópicas: anatásio, rutilo e brookita. O anatásio é a forma que apresenta maior fotoatividade, no entanto, está presente em alta quantidade apenas em algumas marcas comercializadas no mundo, como por exemplo, o TiO₂ P-25 da Degussa. O TiO₂ P-25 é constituído por 80% de anatásio e

20% rutilo, apresenta partículas muito pequenas e área específica alta ($\sim 50\text{m}^2/\text{g}$), para um óxido amorfo (Candal *et al.*, 2001) (Figura 3).

Pesquisas realizadas na área de fotoquímica e fotofísica do TiO_2 têm mostrado que a atividade fotocatalítica é influenciada pela fase cristalina, bem como pela área específica, tamanho de partícula, porosidade, densidade e superfície ácida para adsorção de água na superfície e grupos hidroxilas (Muggli e Ding, 2001; Ding, *et al.*, 2000; Almquist e Biswas, 2002; Bacsa e Kiwi, 1998; Jung *et al.*, 2002). A fase anatásio é geralmente considerada como a fase fotoativa, uma vez que o rutilo apresenta uma baixa atividade fotocatalítica ou é totalmente inativo (Agrios *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 1995). Entretanto, alguns trabalhos têm mostrado que em certas reações de TiO_2 na forma rutilo, ele é um fotocatalisador melhor que na forma anatásio, ou a atividade com quase a mesma área específica e o tamanho da partícula estão próximas (Hoffman *et al.*, 1995 e Deng *et al.*, 2002).

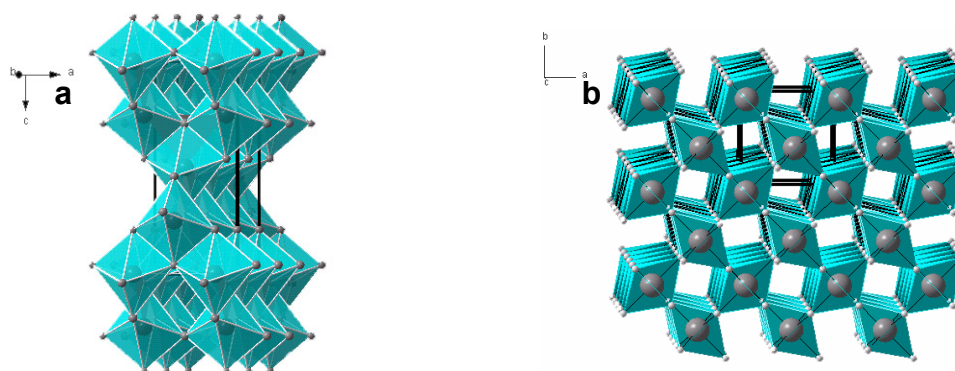


Figura 3: Formas alotrópicas do TiO_2 : (a) anatásio; (b) rutilo Fonte: Candal, *et al.*, 2001.

Wu e colaboradores (2004) comprovaram, através da degradação de metano e hexano, que há um efeito sinérgico entre a forma rutilo e a anatásio no processo de degradação fotocatalítica. Os autores atribuem este efeito à diferença entre os níveis de Fermi das duas formas alotrópicas, o que faz com que as lacunas e elétrons possam fluir de uma estrutura para outra, evitando uma maior recombinação de cargas. A atividade é baixa quando há uma maior quantidade de rutilo, os autores atribuem ao efeito maior tamanho da partícula do rutilo; o que diminui a superfície ativa do catalisador como um todo. Portanto, uma menor

proporção desta forma alotrópica apresenta uma maior atividade fotocatalítica (Wu *et al.*, 2004).

2.2 Fotocatálise heterogênea em fase gasosa

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-vis. 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 utilizando fotocatalise heterogênea 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. No entanto, os dados da literatura mostram problemas em sistemas que utilizam a fotocatalise heterogênea em fase gasosa, principalmente devido à baixa taxa de conversão, desativação do catalisador pela deposição de subprodutos na superfície do sólido, dificuldade de encontrar suportes de baixo custo e eficientes para o catalisador, e ainda, custo relativamente alto, já que utiliza uma fonte de irradiação de luz ultravioleta (Alberici *et al.*, 2001, Vorontsov *et al.*, 2003).

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, a fotocatalise na fase gasosa 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 TiO_2 (Alberici *et al.*, 2001; Portela *et al.*, 2007b). O baixo tempo de vida do catalisador pode ser atribuído à deposição de produtos e subprodutos da degradação de compostos na superfície dos catalisadores (Kozlov *et al.*, 2003).

Outros fatores que influenciam a fotodegradação são a área específica, a estrutura cristalina e a faixa espectral de atividade do semicondutor (Yu *et al.*, 2006; Kozlov *et al.*, 2003). A área específica do catalisador é um fator relevante a ser considerado na degradação fotocatalítica de compostos, pois uma área elevada pode levar a uma maior eficiência do catalisador, principalmente nos casos de aplicações em fase gasosa, como citado acima, onde produtos da degradação ficam adsorvidos no catalisador (Marques *et al.*, 2008). O TiO_2 anatásio em pó normalmente é utilizado como um fotocatalisador porque tem uma alta eficiência fotocatalítica, devido à sua grande área específica comparada a óxidos amorfos. Como normalmente em fase gasosa é necessária a imobilização do TiO_2 na forma de filmes e substratos sólidos, a área disponível do dióxido de titânio é reduzida, resultando em uma diminuição da atividade fotocatalítica. Yu e colaboradores (2006) compararam a atividade do filme de TiO_2 em aço inoxidável com a deposição de partícula de TiO_2 sobre fibras de vidro. A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela oxidação do monóxido de nitrogênio (NO) na concentração de 200 ppb em fase gasosa, utilizando como fonte de irradiação uma lâmpada de UV-vis. Como o sistema com fibras de vidro possui uma grande área, a atividade fotocatalítica se manteve alta por um longo período de tempo devido à maior área disponível para a deposição do HNO_3 (produto da degradação do NO) durante a degradação, retardando a desativação do sistema, o que não ocorreu com o filme de TiO_2 (Yu *et al.*, 2006).

Enfim, outro inconveniente do TiO_2 é a ativação somente na faixa do ultravioleta, uma vez que este semicondutor necessita de energia suficiente para ultrapassar a energia do “*bandgap*” ($E_g=3.2$ eV). Isto faz com que o processo se torne oneroso para aplicação industrial, pois requer instalação e utilização de fonte artificial de energia.

Por outro lado, quando comparamos a utilização da fotocatalise heterogênea frente a outras tecnologias utilizadas no tratamento de atmosferas contaminadas, a mesma possui algumas vantagens, como a de operar a temperatura ambiente e pressão atmosférica e possibilidade de aproveitamento da luz solar, o que torna o processo de custo mais baixo. O melhor desempenho em relação à eficiência e baixa desativação do catalisador dependem do tipo de partícula do semicondutor impregnado, tipo de reator e seu regime de funcionamento, assim como, das

condições de reação. Além disso, os processos variam enormemente com as classes de compostos que serão tratadas, podendo ter mecanismos diferentes de ação do catalisador.

2.3 Impregnação do TiO_2 e reatores fotocatalíticos

O TiO_2 pode ser utilizado como semicondutor em reações fotocatalíticas através de sua síntese na forma de sol-gel ou ainda em sua forma comercial. A marca comercial mais utilizada é a P-25 da Degussa, que como citado acima, possui uma boa atividade fotocatalítica. A síntese sol-gel também tem apresentado resultados muito promissores dentro desta área. Outra questão relevante é o tipo de suporte e a conformação do reator, a qual também influencia o desempenho geral do sistema fotocatalítico. Abaixo se encontram algumas considerações sobre estas variáveis e suas vantagens e desvantagens.

2.3.1 Fundamentos da tecnologia sol-gel

As suspensões preparadas pelo método sol-gel, normalmente são partículas geradas no meio dispersante. Normalmente, utiliza-se como precursores o alcóxido de titânio e, em menor medida, o $TiCl_4$. O processo de formação das películas envolve os seguintes passos:

1. Hidrólise do precursor com formação de grupos OH terminais.
2. Formação de silicatos M-O-M por condensação com perda de água.
3. Condensação cruzada com formação de polímeros ou partículas submicrométricas.
4. Gelificação com formação de uma estrutura tridimensional.
5. Desidratação por aquecimento (Bideau *et al.*, 1995).

O tamanho da partícula e as características das películas dependem das condições de síntese do sol, principalmente da estrutura e reatividade do precursor (Brinker *et al.*, 1991), do pH (Sugimoto *et al.*, 2002) e da velocidade relativa das reações de hidrólise e condensação. Quando se utiliza o alcóxido de titânio, zircônio e alumínio, as reações de hidrólise são muito rápidas. Normalmente quando a

síntese ocorre em meio aquoso, a hidrólise é descontrolada e podem produzir sóis particulados que dão lugar a películas mesoporosas, que proporcionam maior superfície específica e maior rugosidade de interesse na fotocatalise. A porosidade depende do grau de agregação das partículas do sol (Xu e Anderson, 1991; Bischoff *et al.*, 1995).

O método sol-gel apresenta-se como uma importante alternativa para aumentar a dispersão partindo-se de uma mistura homogênea dos precursores líquidos. Ao mesmo tempo em que maximiza a interação entre a fase ativa e o suporte, permite introduzir dopantes em altas concentrações e modificar as propriedades do conjunto fase ativa/suporte através de um melhor controle da morfologia, homogeneidade e das propriedades texturais e estruturais. (Carp *et al.*, 2004).

O processo sol-gel, apesar de originar superfícies catalíticas muito eficientes, também apresenta alguns inconvenientes, como: (a) os géis formados geralmente são descritos como instáveis, (b) para haver reprodutibilidade na produção destes, as condições de síntese devem ser muito precisas e reprodutíveis (Airoldi e Farias, 2000) e (c) o preparo geralmente é realizado a partir de alcóxidos de titânio, cuja principal dificuldade é a rápida hidrólise sofrida quando em contato com a umidade atmosférica, praticamente obrigando o uso de agentes estabilizantes, o que encarece o processo (Nassar e Ciuffi, 2003).

2.3.2 Impregnação da fase ativa em suportes

Em busca de uma melhor eficiência fotocatalítica em fase gasosa para a degradação de compostos tem-se impregnado os catalisadores à base de titânio de diversas formas. Assim, diferentes técnicas de aplicação dos componentes ativos (na maioria dos casos, TiO_2) em uma variedade de suportes têm sido desenvolvidos (Cardona *et al.*, 2004) para realizar a impregnação do catalisador de maneira uniforme e controlada.

Para gerar a película aderida no substrato, existem várias técnicas que permitem fazê-la de forma controlada, regulando a espessura da película. Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de

funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma (figura 4). O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução antes de sua retirada também é um fator de controle importante. Isto significa que para se obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc.), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações (Oliveira e Zarbin, 2005).

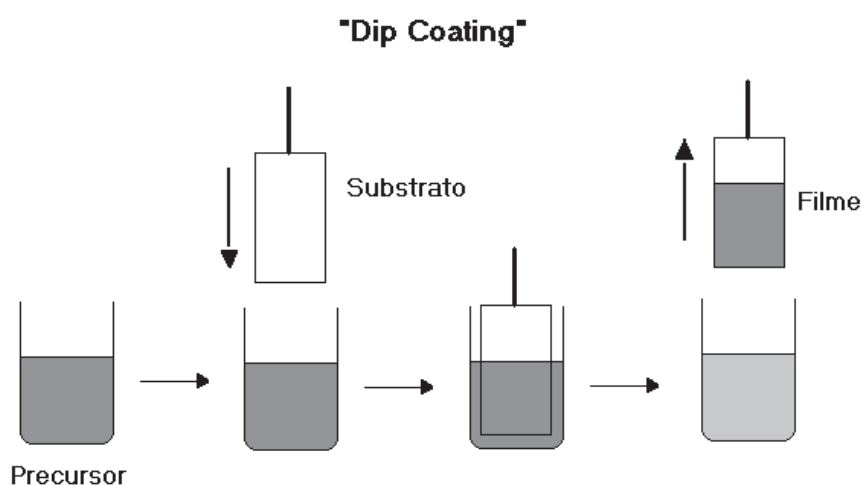


Figura 4: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por dip-coating (Nassar e Ciuff, 2003).

Na técnica de *spin-coating* o processo consiste em depositar gotas da solução inicial do alcóxido sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação (figura 5). A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato com a umidade do ar (Nassar e Ciuffi, 2003). A espessura da película depende da altura a qual se dividem as correntes. Esta altura depende do balanço de pelo menos três forças, a viscosidade de arraste, a gravidade e a tensão superficial no menisco côncavo (Brinker *et al.*, 1991).

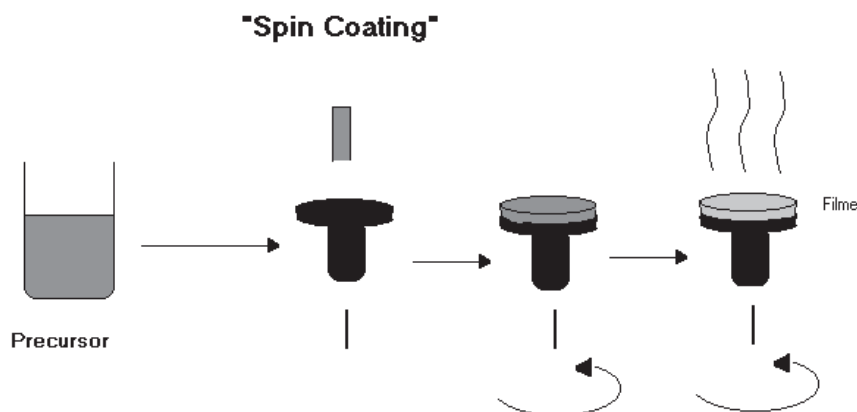


Figura 5: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin-coating* (Nassar e Ciuff, 2003).

2.3.3 Configuração do reator e material do suporte

Os materiais utilizados como suporte para o TiO_2 podem ser vários. O mais comum e mais utilizado é o vidro, porém materiais cerâmicos (Cardona *et al.*, 2004), metais (Kato *et al.*, 2005) e plásticos (Sánchez *et al.*, 2006) também são muito utilizados.

Tubo anular de vidro - O TiO_2 pode ser suportado na parte interior de um tubo anular de vidro; a lâmpada é colocada no centro deste tubo, irradiando todo o catalisador e o fluxo de gás que deverá ser tratado.

Cilindros ou esferas de vidro borossilicato - São estruturas cilíndricas de poucos centímetros que têm uma relação área/volume elevada e sua disposição aleatória ou ordenada no reator favorece o fluxo turbulento proporcionando uma maior interação entre o catalisador e o poluente. As principais desvantagens são: a elevada perda de carga e a possibilidade de ocorrer volumes mortos dentro do reator, além de não garantir total iluminação de todo o catalisador.

Estruturas monolíticas – São estruturas sólidas perfuradas com canais paralelos que permitem a redução da queda de pressão produzida pela passagem do gás pelos catalisadores por até várias ordens de magnitude comparada com catalisadores convencionalmente moldados. Além disso, este tipo de estrutura aumenta significativamente a superfície de contato entre os compostos químicos e o catalisador (Ávila *et al.*, 2002). Estas configurações são obtidas tanto com materiais opacos, como, por exemplo, os materiais cerâmicos ou metálicos, quanto com os

materiais transparentes, como o polietileno tereftalato (PET) e acetato de celulose (AC).

No trabalho apresentado por Sánchez *et al.* (2006), os autores estudaram o desempenho da degradação fotocatalítica de TCE utilizando catalisadores monolíticos de PET com uma camada protetora de SiO₂ para prevenir a oxidação do substrato e subseqüentemente uma camada do filme fino de TiO₂ preparado pela técnica sol-gel. Os resultados mostraram que os monolitos PET transparente-UV podem ser efetivamente empregados como suportes fotocatalíticos. Estes materiais apresentam uma alta atividade fotocatalítica para a degradação de TCE.

A utilização de configurações monolíticas nos processos fotocatalíticos tem sido aplicada em sistemas comerciais, uma vez que permitem o tratamento de volumes relativamente grandes de gases, com valores baixos de pressão e que atingem alta eficiência. A desvantagem é que muitas vezes os sistemas são cerâmicos e, portanto, a luz não necessariamente atinge todas as partes internas do monolito (Ávila *et al.*, 2002).

Ávila e colaboradores (2002) comentaram três diferentes métodos de impregnação de TiO₂ em um monolito à base de silicato de magnésio natural. Os métodos utilizados foram os de extrusão, *wash-coating* e sol-gel. Os testes de oxidação com hidrocarbonetos clorados, tricloroetileno e uma mistura com percloroetileno foram efetuados com fotocatalisadores monolíticos. Os resultados mostraram que o uso do monolito de titânio extrudado possui significantes vantagens devido a melhor estabilidade do anatásio, aplicação porosa, porém o método *coating* ainda pode ser melhorado.

Vários materiais têm sido investigados na literatura desde materiais transparentes como o polietileno tereftalato (PET), vidro ou quartzo, materiais opacos e materiais adsorventes, como as cerâmicas porosas.

O material mais utilizado tem sido o vidro de borossilicato, porque este material caracteriza-se por sua elevada resistência química e seu baixo coeficiente de dilatação e, conseqüentemente, sua elevada resistência ao choque térmico. Normalmente o vidro borossilicato possui transparência à radiação ultravioleta superior ao vidro convencional, não contém ferro e é muito mais barato que o quartzo (Fernandez *et al.*, 1995).

Os plásticos são materiais baratos e fáceis de serem recobertos com TiO_2 para diversos usos e têm atraído recentemente a atenção de muitos pesquisadores. A maioria dos polímeros é transparente à luz visível. Alguns polímeros têm a vantagem de transmitir radiação UVA, como poliéster (PE) (Ding, *et al.*, 2000), acetato de celulose e PET.

2.4 Reatores fotocatalíticos

Uma grande variedade de configurações de reatores fotocatalíticos tem sido empregada no estudo de fotodegradação de compostos em fase gasosa. Os reatores descritos na literatura incluem reatores de leito fluidizado, anulares e monolíticos. Vale ressaltar que, para qualquer configuração empregada, a quantidade de gás tratado irá definir o tempo de residência (t_r), o regime de fluxo e os processos de transferência de massa, importantes na eficiência fotocatalítica.

2.4.1 Reatores anulares

Os reatores anulares ou de leito fixo consistem de um cilindro em cujo centro é inserida uma lâmpada. Este reator é bastante utilizado para impregnar um filme fino de catalisador sobre a superfície interna do reator (Zhao *et al.*, 2003). Vários trabalhos utilizaram um reator anular concêntrico com um filme fino do catalisador TiO_2 P-25 na superfície interna para degradar vários compostos orgânicos voláteis (Lim *et al.*, 2004, Alberici e Jardim, 1997, Canela *et al.*, 1999). No trabalho de Lim (2004) e colaboradores foi observado através da espectrometria de massas (MS) uma diminuição da concentração de TCE, porém com a formação de alguns intermediários que foram identificados, tais como fosfogênio e CO_2 , através dos fragmentos de $m/z = 44$ (CO_2) e $m/z = 63$ e 65 (COCl_2). Resultados semelhantes foram obtidos por Alberici e Jardim (1997) para o mesmo composto. A dificuldade em se comparar alguns trabalhos está no fato que a degradação e formação de intermediários dependem muito do tempo de residência e da quantidade de catalisador no reator. Nos reatores anulares, a desvantagem quando o catalisador é impregnado como um filme nas paredes internas é a ocorrência de fluxo laminar e, portanto, limitação na transferência de massa do catalisador no reator, a qual pode ser minimizada com o aumento do leito. Diferentes grupos de pesquisa usam o

reator anular com diferentes estruturas. Larson *et al.* (1995) usou um reator anular com filme de TiO_2 para estudar os processos fotocatalíticos do 2-propanol em temperatura ambiente. A figura 6 mostra um tipo de reator anular usado por Alberici e Jardim (1997).

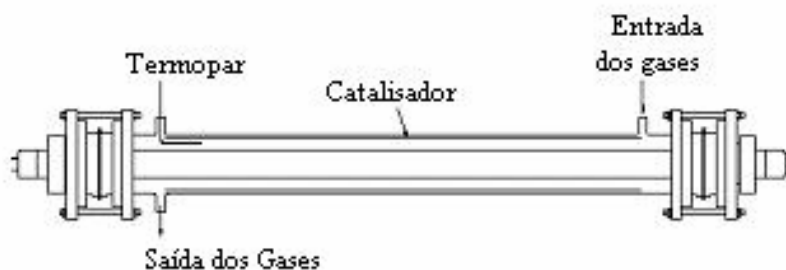


Figura 6: Reator anular

2.4.1 Reatores monolíticos

Os reatores do tipo monolíticos normalmente são utilizados para o controle de emissão de exaustão de automóveis e redução de NO_x , porém estes reatores vêm sendo aplicados com a imobilização do catalisador em sua superfície para fotodegradar compostos em fase gasosa. Os fotoreatores monolíticos contêm um determinado número de canaletes (como uma colméia de abelha) que são revestidas com o catalisador e são inseridas em um reator de modo que a fonte de irradiação é inserida no centro do reator. A vantagem desta configuração de reator é que possui uma baixa resistência ao fluxo e alta área superficial, atingindo alta eficiência (Zhao *et al.*, 2004). Por outro lado, existe a limitação de iluminação de todo o catalisador em todos os orifícios. A figura 7 mostra um exemplo de reator monolítico usado por Sanchez *et al.* (1999), o qual foi impregnado com TiO_2 para oxidação fotocatalítica do tolueno, chegando a uma conversão de 33%.

Blanco e colaboradores (1996) estudaram a oxidação fotocatalítica do xileno e tolueno usando monolitos cerâmicos revestidos com TiO_2 como catalisador e alcançaram taxas de degradação de 96% para o tolueno e 99% para o xileno onde se tem uma maior turbulência dos gases passando pelo catalisador e maior área de contato.

Sauer e Ollis (1994) trabalharam na oxidação da acetona (70-400 ppmv) usando uma lâmpada na região do UV-próximo para iluminar monolitos cerâmicos

cobertos com TiO_2 . Eles usaram um sistema reticular para mostrar que o reator tipo monolítico pode tratar um ou vários níveis de contaminantes de alimentação do ar.

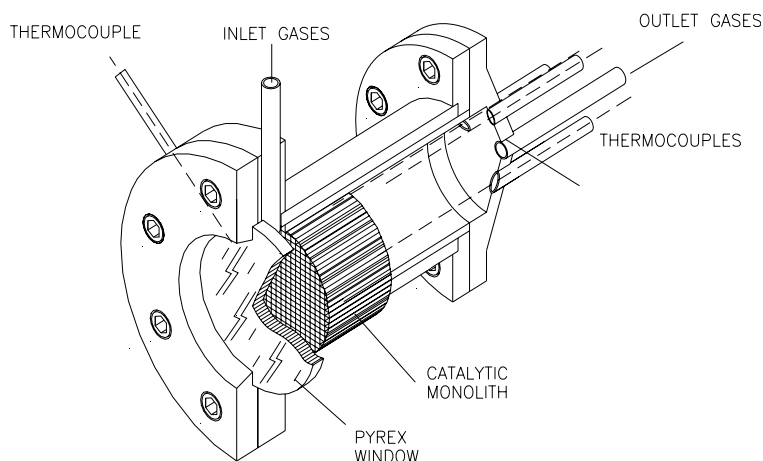


Figura 7: Reator monolítico (Fonte: Sánchez *et al.*, 1999)

2.4.2 Reator fluidizado

Os reatores de leito fluidizado são capazes de tratar volumes elevados de gases, em que o fluxo de gás passa diretamente pela camada do catalisador. A configuração deste reator normalmente fornece baixa queda de pressão e um contato eficiente dos fótons com o catalisador sólido e o gás a ser tratado (Zhao *et al.*, 2004). Um exemplo de reator de leito fluidizado usado por Dibble e Raupp (1992) é mostrado na figura 8, preenchido com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ utilizado na fotodegradação de tricloroetileno.

Lim e colaboradores (2000) combinaram características de um reator anular com um reator de leito fluidizado para projetar um reator de leito fluidizado modificado, onde o catalisador assume a forma de um leito anular com uma lâmpada UV-vis no centro. A fim de fornecer uma fluidização uniforme para o catalisador, um filtro de quartzo foi usado como um distribuidor. Ao mesmo tempo, uma caixa com espelho quadrado cercou o reator para minimizar a perda da luz irradiada e para melhorar a utilização da luz refletida e defletida. O reator de leito fluidizado combinado mostrou-se uma ferramenta eficaz na degradação de NO, pois obteve um maior contato entre o catalisador e o gás com boa transmissão de luz UV, aumentando a eficiência de decomposição do NO.

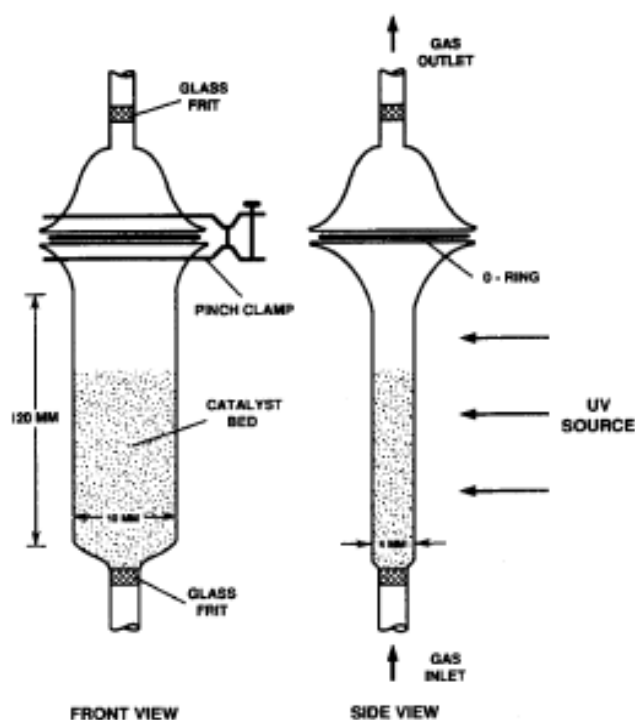


Figura 8: Reator de leito fluidizado utilizado por Dibble e Raupp, (1992).

2.5 Degradação de compostos contendo enxofre em fase gasosa utilizando a fotocatalise heterogênea

A eliminação de compostos orgânicos voláteis contendo enxofre através da utilização da fotocatalise heterogênea tem atraído grande parte da comunidade científica, uma vez que as reações catalíticas ocorrem em velocidades muito rápidas e o processo é eficiente para tratar compostos presentes em baixas concentrações. Dentre as principais classes de compostos que estão sendo investigadas, estão os compostos orgânicos e inorgânicos com enxofre.

A aplicação da fotocatalise heterogênea em fase gasosa para eliminação de sulfurados foi primeiramente investigada por Suzuki *et al.* (1991) e Peral e Ollis, (1997) sendo que algumas revisões foram feitas por Hoffman *et al.* (1995), Mills e Hunte (1997). Em seguida, Canela *et al.* (1998), Canela *et al.* (1999), Alberici *et al.* (1997), Demeestere *et al.* (2005), Kataoka *et al.* (2005) publicaram estudos com diferentes compostos contendo enxofre.

No trabalho apresentado por Suzuki (1991), o autor utilizou um reator multicamada, tipo monolito, com as paredes recobertas de TiO_2 , para estudar a destruição de compostos orgânicos que contêm nitrogênio e enxofre e que são causadores de odores em diversos setores da indústria automobilística e demonstraram que a técnica é altamente eficiente para este tipo de aplicação.

Canela *et al.* (1999) analisaram a decomposição de H_2S usando TiO_2 com luz UV-vis e um reator com fluxo contínuo (vazão do fluxo: $164\text{-}1500\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, tempo de residência: 16-148 s). Os resultados obtidos mostraram a presença de sulfato (SO_4^{2-}) no TiO_2 , sem nenhuma desativação do catalisador para a concentração de 250-600ppmv, com uma mineralização de cerca de 95% em direção à formação de ânions sulfato.

Demeestere e colaboradores (2005) demonstraram o mecanismo de destruição fotocatalítica de DMS, utilizando o sistema $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$. Variáveis importantes, como umidade relativa (UR), concentração de entrada e tempo de residência do gás foram avaliadas neste estudo. Os autores concluíram que para $\text{UR}=22\%$, alta atividade fotocatalítica foi alcançada para baixas concentrações de entrada, em alto tempo de residência. A degradação máxima foi 90% para uma concentração <10 ppmv do DMS, e o incremento da concentração de entrada favoreceu a desativação, resultado do acúmulo de subprodutos da reação na superfície do TiO_2 . No que diz respeito à degradação de compostos sulfurados e à presença de umidade, Carvalho (2006) também estudou a degradação de tiofeno usando $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$, variando a umidade relativa no fluxo de gás, e observou que esta umidade contribui de alguma maneira para um maior tempo da atividade do catalisador. Carvalho (2006) também observou a eficiência de se usar um processo combinado com o H_2O_2 na degradação em fase gasosa de poluentes sulfurados e capazes de desativar o TiO_2 .

González *et al.* (2004) observaram uma desativação fotocatalítica na destruição de DMS, utilizando o sistema $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$. A atividade fotocatalítica foi observada pela total mineralização do DMS com formação de CO_2 . No entanto, esta diminuiu após várias horas de teste, sendo observada a formação de vários intermediários de reação, como CH_3OH , $\text{H}_3\text{CS}(\text{O})\text{CH}_3$ e $\text{H}_3\text{CS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ (e provavelmente CH_4 , HCHO , H_3CSSCH_3 , e SO_4^{2-}), os quais foram atribuídos a causa

da desativação do catalisador. O caminho reacional proposto, baseado na distribuição de subprodutos detectados, consistiu na oxidação do DMS via lacuna ou radicais OH[•]. A oxidação se deu ou pela quebra da ligação C—S ou pela oxidação do enxofre e carbono. A tentativa de recuperar a atividade fotocatalítica do catalisador foi mal sucedida, indicando um caráter irreversível do fenômeno de desativação.

Kataoka *et al.* (2005) investigaram a oxidação fotocatalítica do sulfeto de hidrogênio (H₂S) em fase gasosa utilizando TiO₂ como catalisador. As amostras gasosas foram analisadas por CG-EM e com a análise de XPS na superfície do TiO₂ e os resultados mostraram que o H₂S foi oxidado a SO₄²⁻ sem a produção de intermediários. Além disso, utilizou-se a reflexão difusa *in situ* e espectroscopia de infravermelho (FTIR) para obter mais detalhes sobre a reação. Em primeiro lugar, identificou-se íons sulfatos na superfície do TiO₂ durante a reação e, segundo, SO₂ como intermediários.

Vários estudos têm sido feitos sobre TiO₂ modificado com metais ou com heteroátomos, tais como N, C, S, para fotosensibilizar o semicondutor ou diminuir a recombinação elétron-lacuna. Embora a modificação do TiO₂ apresente resultados promissores, poucos trabalhos trazem resultados conclusivos e ainda há um grande campo de atuação no desenvolvimento de novos materiais.

Kato e colaboradores (2005) utilizaram prata fotodepositada sobre uma rede de alumina coberta com TiO₂ para investigar a degradação de compostos sulfurados em fase gasosa, como CH₃SH e H₂S. Os resultados mostraram que a prata fotossensibilizou o TiO₂, aumentando a sua atividade fotocatalítica. Neste caso, também foi observada a deposição de sulfato na superfície da rede fotocatalítica, o que retardou a desativação.

Na tabela 1 estão apresentados alguns compostos orgânicos sulfurados cuja a destruição fotocatalítica em fase gasosa foi investigada.

Tabela 1: Compostos orgânicos sulfurados utilizados na destruição fotocatalítica

COVS	Fotocatalisador	[COVS] _{gás} (ppmv)	Conversão (%)	Referências
CH ₃ —S—CH ₃	TiO ₂ P-25	39	10	Peral and Ollis (1997)
CH ₃ —S—CH ₃	TiO ₂ P-25	3-545	5-97	Demeestere <i>et al.</i> (2005)

$\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$	TiO_2 P-25	45	100	González-Garcia <i>et al.</i> (2004)
$\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$	TiO_2 -sílica	400	100	Cantau <i>et al.</i> (2006)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—S—CH}_3$	TiO_2 P-25	61	99	Canela <i>et al.</i> (1999)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—S—S—CH}_3$	TiO_2 P-25	54	99	Canela <i>et al.</i> (1999)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—S—S—CH}_3$	TiO_2 P-25	77	100	Guillard <i>et al.</i> (2007)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—S—S—CH}_3$	TiO_2 P-25	150	100	Kozlov <i>et al.</i> (2003)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—S—S—CH}_3$	TiO_2 P-25	34	99	Canela <i>et al.</i> (1999)
H_2S	TiO_2 P-25	34	99	Canela <i>et al.</i> (1998)
H_2S	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	15	100	Portela <i>et al.</i> (2007a)
H_2S	Ag/TiO_2	0,75	80	Kato <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{—SH}$	Ag/TiO_2	0,75	69	Kato <i>et al.</i> (2005)

2.6 Aplicação comercial da fotocatalise heterogênea em fase gasosa

Embora a fotocatalise heterogênea seja uma tecnologia para tratamento de gás que tenha surgido recentemente em nível de bancada, alguns sistemas comerciais, principalmente para purificação de ar, já estão sendo utilizados. Normalmente, os compostos alvos são compostos causadores de odor e compostos orgânicos voláteis presentes em ambientes fechados. Estes sistemas funcionam com a iluminação através de uma lâmpada ultravioleta de uma superfície contendo um metal depositado sobre uma matriz (Figura 9). Um exemplo é o purificador de ar Ecoquest utilizado em recintos fechados, o qual é denominado pelo fabricante de Ionizador Catalítico Radiante (ICR). Segundo, o *site* e o manual do aparelho, o seu princípio é baseado na geração de radicais hidroxilas, os chamados Processos Oxidativos Avançados (http://www.ecoquestintl.com/RCI_Technology/index_home.asp). Os fabricantes não mencionam qual é o metal depositado nesta superfície, porém existem evidências que seja o TiO_2 .

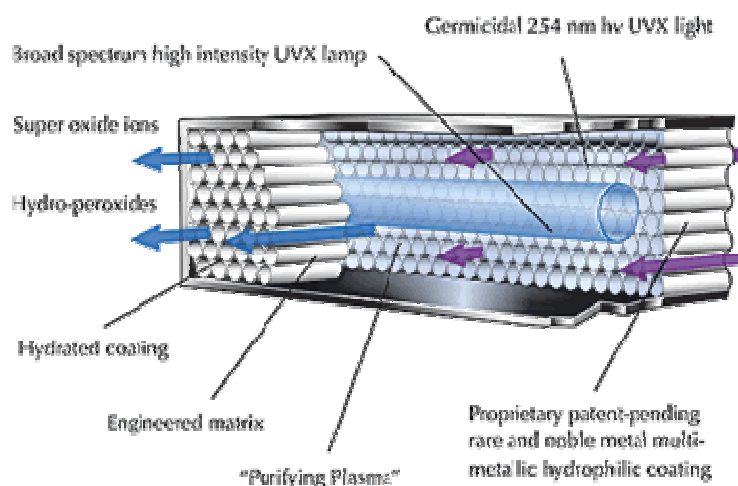


Figura 9: Representação do purificador de ar ICR por *Ecoquest*

Outros produtos fotocatalíticos baseados em TiO_2 estão sendo utilizados comercialmente para limpeza de atmosferas contaminadas. Na última década, grandes empresas japonesas, como a Ahlstrom Mitsubishi Materials Corp. (www.mmc.co.jp/english/index.html) e a Pinkilton Activ (www.activclass.com/Pages/aboutframe.html) têm investido no setor de purificação de atmosferas contaminadas e comercializado produtos de diferentes tipos. A tabela abaixo mostra a aplicação e os produtos que algumas empresas têm utilizado.

Tabela 2: Aplicações e produtos fotocatalíticos utilizados.

Aplicação	Produto	Propriedades
Exteriores, materiais de construção.	Cimento, vidro, plástico, alumínio, pintura.	Autolimpeza, desintoxicação.
Exteriores, estrada.	Paredes de túneis, refletores, luminárias.	Autolimpeza, desintoxicação.
Interiores	Cerâmica, papel, ventanas.	Desintoxicação, desinfecção.
Purificação (ar, água)	Equipamentos de purificação e condicionamento.	Desinfecção, desintoxicação.
Objetos de lavar	Roupas, objetos, spray.	Autolimpeza e desinfecção.

2.7 Escolha do Composto utilizado

Os COVS estão entre os principais contaminantes ambientais, sendo caracterizados por sua alta toxicidade, potencial de corrosão e uma alta percepção humana de odor em concentrações muito baixas. O dimetil sulfeto (CH_3SCH_3), por exemplo, é um composto que está presente em muitos ambientes fechados em um nível que pode variar de menos de 1-10 ppmv e é percebido em concentrações de 0,1–20 ppbv (Sanchez *et al.*, 2008).

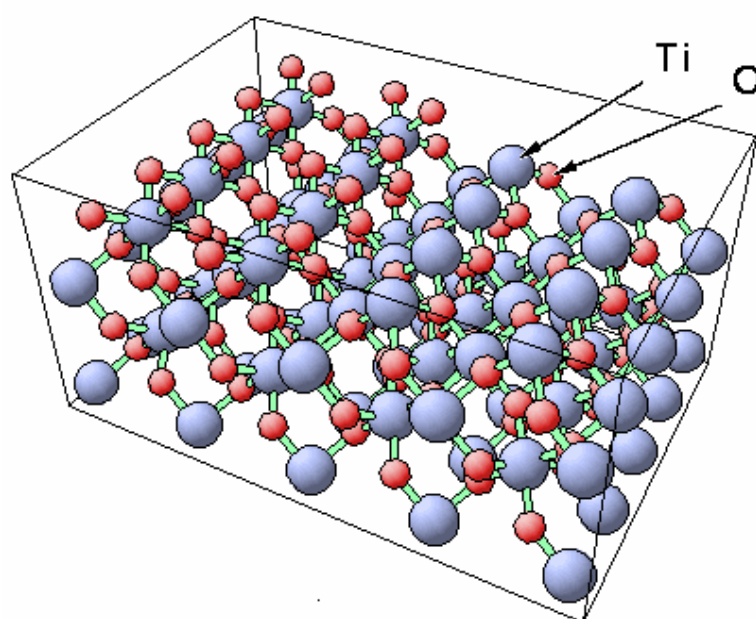
Os COVS são uma importante e problemática classe de compostos emitidos a partir de águas residuais de estações de tratamento. Geralmente, esses compostos têm um valor endógeno muito negativo e contribuem para a poluição atmosférica, mesmo quando emitidos em quantidades pequenas. Devido ao seu limite olfativo muito baixo, sua alta toxicidade e o seu potencial efeito corrosivo, a presença dos COVS merece grande atenção (Smet e Langenhove, 1998; Smet *et al.*, 1998). Outros estudos investigaram os COVS dissolvidos em água doce e sistema de águas ribeiras altamente poluídas (Hu *et al.*, 2007; Muezzinoglu, 2003). A principal preocupação acerca desses compostos de enxofre é o seu odor, o qual tem causado um grande incômodo para a população. Muitos estudos têm apresentado resultados sobre os odores em fase gasosa produzidos pelas ETE, como o H_2S e sulfetos orgânicos (Al-Shammiri, 2004; Parsons *et al.*, 2000; Stuetz *et al.*, 1999; Canela e Jardim, 2008; Sanchez *et al.*, 2008), onde se detecta uma concentração alta desses compostos. O projeto DETOX- H_2S ¹, no qual tem-se como objetivo identificar e eliminar compostos causadores de odor e tóxicos de estações de tratamento da Espanha identificou concentrações de 10 a 160 ppmv de H_2S , 0,027 ppmv de dimetil sulfeto e 0,077 ppmv de dimetil dissulfeto, sendo que todos estes valores estão acima do limite olfativo (Canela e Jardim, 2008).

¹ Projeto intitulado “Desarrollo de un Nuevo Sistema de Eliminación de Compuestos Tóxicos y Corrosivos en Aire, Generados en Depuradoras de Aguas Residuales”, da Comunidad de Madrid com o CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas) – Espanha, a qual este trabalho está vinculado (<http://www.ciemat.es/portal.do?TR=C&IDR=1165>).

Finalmente, para os testes fotocatalíticos em fase gasosa neste trabalho, escolheu-se o dimetil sulfeto, que por ser gerado em estações de tratamento de esgoto e, portanto é um dos compostos estudados no projeto DETOX-H₂S. Este projeto está sendo realizado através de uma parceria entre a UENF e o CIEMAT-Madrid, onde estão sendo estudadas tecnologias de destruição e adsorção de compostos como H₂S e mercaptanas, entre outros.

II

OBJETIVOS E METODOLOGIA



Este capítulo descreve o objetivo deste trabalho e a metodologia empregada para a síntese e impregnação do TiO₂ e atividade fotocatalítica do catalisador.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

- ✓ Estudar a fotodegradação catalítica do dimetil sulfeto empregando-se o TiO_2 na forma sol-gel e P-25 sobre suportes de PET e vidro para avaliar melhor eficiência e modelo de reator e aplicar na fotodestruição de compostos causadores de odor.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Suportar o TiO_2 na forma sol-gel e P-25 em materiais de baixo custo como, por exemplo, plásticos do tipo PET e cilindros de vidro.
- ✓ Caracterizar a superfície dos catalisadores sobre o polietileno tereftalato.
- ✓ Montar os reatores anular e monolítico para destruição do dimetil sulfeto em fase gasosa.
- ✓ Verificar a atividade fotocatalítica dos catalisadores do TiO_2 impregnado na forma sol-gel e TiO_2 comercial em diferentes suportes.

4. REAGENTES E EQUIPAMENTOS

- Ácido nítrico [HNO₃] – Vetec
- Ácido acético [CH₃-COOH] - Vetec
- Dióxido de titânio [TiO₂ – Anatase] P-25 Degussa
- Isopropóxido de titânio [Ti(iOPr)₄] Aldrich 97%
- Mufla - Quimis, modelo D-24
- Agitador magnético - Furlab
- Cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC) - Shimadzu, modelo 17A
- Espectrofotômetro UV-Vis 1601 PC Shimadzu
- Espectrômetro atômico de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES) - Liberty Series 2/Varian
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM-660 LV acoplada à Fluorescência de Raio-X (FTIR) por energia dispersiva (EDS) NORAN System SIX

5. METODOLOGIA

5.1 Preparação dos catalisadores

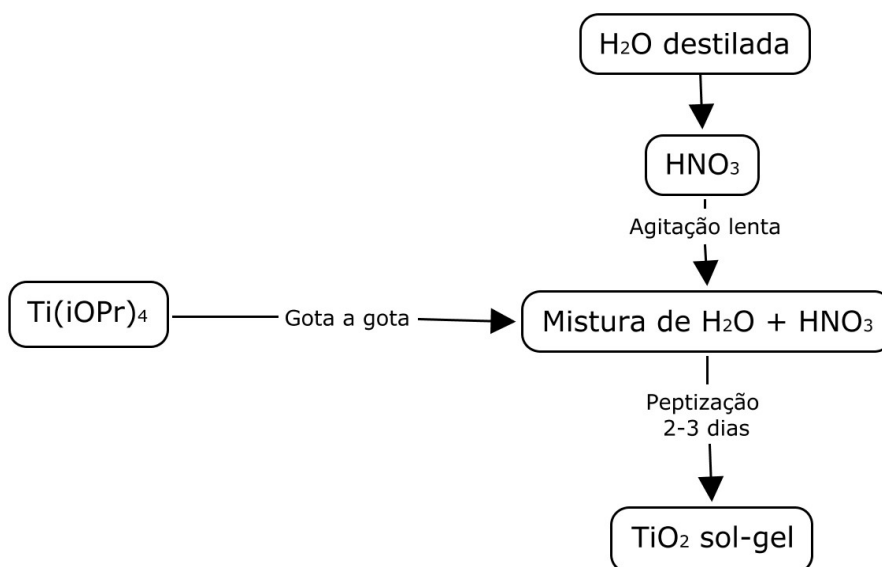
5.1.1 Suspensão de TiO₂

A suspensão de TiO₂ P-25 foi preparada utilizando 1% p/v do óxido e posterior acidificação com ácido nítrico até ser obtido um pH de 3,0.

5.1.2 Síntese de TiO₂ sol-gel

A suspensão do sol de TiO₂ foi preparada segundo o procedimento de Candal *et al.*, (2002) em meio aquoso, adicionando gota a gota o precursor isopropóxido de titânio sob agitação lenta e temperatura ambiente. A proporção do volume de H₂O:HNO₃:Ti(iOPr)₄ utilizado foi de 900:6,5:74. Durante a etapa de peptização, houve a formação de flóculos brancos que pouco a pouco foram se desfazendo. A solução foi deixada sob agitação por 2-3 dias até tornar-se translúcida. O sol obtido foi dializado em uma membrana de celulose que foi imersa em um béquer contendo

água destilada sob agitação suave e de forma constante. A diálise foi finalizada ao alcançar um pH de 3,5 na suspensão. O esquema 1 ilustrado abaixo mostra os passos realizados na síntese.



Esquema 1: Fluxograma representativo do método de preparação do sol-gel de TiO_2 .

5.2 Impregnação de TiO_2 nos suportes

Para a impregnação de TiO_2 foram empregados dois diferentes materiais como suporte em três diferentes configurações:

1. Estrutura de polietileno tereftalato (PET) de 20 mm x 10 mm de seção e 2 cm de profundidade da marca Wacotech GmbH & Co., fornecidas pelo CIEMAT-Madrid. (Figura 10 a)
2. Cilindros de vidro de borosilicato ($L = 13,7$ mm, $d_{\text{ext}} = 4$ mm, $d_{\text{int}} = 2$ mm) (figura 10 b)
3. Tubo de vidro de borosilicato ($L = 30$ cm $d_{\text{ext}} = 44$ mm, $d_{\text{int}} = 40$ mm) (figura 10 c)

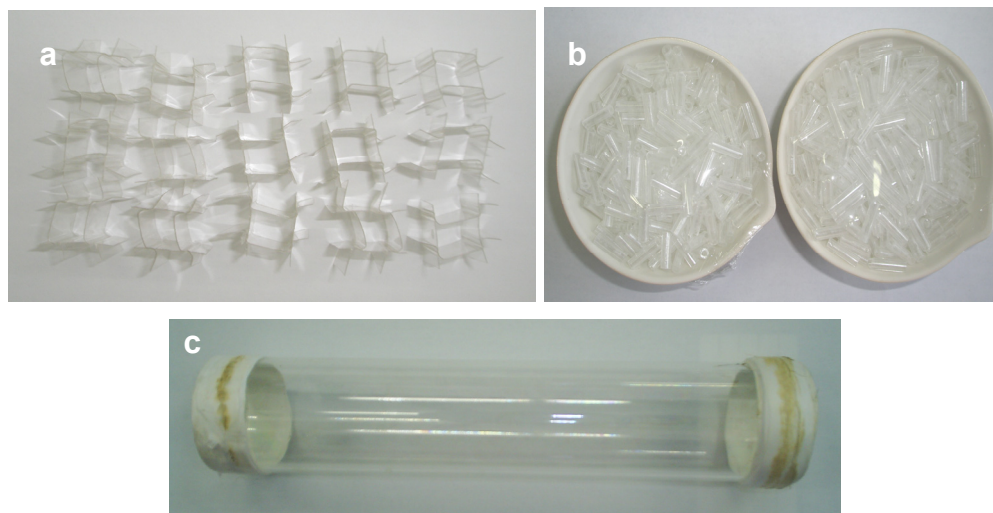


Figura 10: Monolitos do tipo (a) PET, (b) cilindros de vidro e (c) tubo de vidro.

Os suportes utilizados passaram por uma limpeza antes de serem impregnados com as suspensões. Primeiramente, os materiais de vidro foram lavados com água destilada e detergente e em seguida somente com água destilada e secados na estufa. A limpeza dos suportes plásticos realizou-se de modo similar, porém a temperatura ambiente.

A deposição do TiO_2 sobre os suportes foi feita através da técnica de recobrimento *dip-coating*, porém sem ajuste de velocidade de emersão. Os cilindros de vidro foram colocados em um fio passado entre os cilindros e com o auxílio de um pinça. Este material foi imerso três vezes nas suspensões descritas anteriormente (suspensão de TiO_2 e TiO_2 sol-gel) e colocados para secar em temperatura ambiente. Os monolitos de plástico foram imersos três vezes, individualmente, com auxílio de uma pinça nas suspensões de TiO_2 e colocados para secar em temperatura ambiente e por 1 hora, a 60°C .

No tubo de vidro, o TiO_2 foi adsorvido na superfície interna do mesmo pela passagem de uma suspensão de 1% p/v de TiO_2 P-25 ou suspensão coloidal de TiO_2 sol-gel, seguida por secagem com ar quente. Este procedimento foi repetido três vezes. Com este processo foi determinada a densidade de recobrimento superficial através da pesagem do reator antes e após o processo.

Na tabela 3 são resumidas as condições utilizadas na preparação dos fotocalisadores utilizados nos experimentos de degradação do composto alvo.

Tabela 3: Condições de preparação dos fotocatalisadores.

Amostra	Nº camadas	Temp.secagem (°C)
PET	3	50
cilindros de vidro	3	50
Tubo de vidro	3	100

5.3 Montagem dos reatores contendo TiO_2 impregnado

Os reatores foram montados de acordo com cada tipo de suporte, como descrito abaixo, sendo que em cada extremidade foram feitos orifícios, um para entrada e outro para saída dos gases. O reator foi feito de tubo PVC (cloreto de polivinila) e com as seguintes dimensões: ($L=32$ cm, $d_{ext} = 58$ mm, $d_{int} = 47$ mm). A lâmpada de luz negra Phillips (8 W, $\lambda_{m\acute{a}x.} = 365$ nm) foi inserida no centro do cilindro de vidro. Os reatores foram montados de três maneiras:

(1) Reator com TiO_2 depositado no tubo de vidro: O tubo de vidro foi recoberto com as suspensões TiO_2 P-25 e TiO_2 sol-gel, cobrindo toda a parede interna do reator.

(2) Reator monolítico: Os monolitos de plásticos impregnados com TiO_2 P-25 e TiO_2 sol-gel foram inseridos no interior do tubo de vidro em três ou cinco anéis com 5 monolitos e colocadas no centro do reator. Anéis de teflon com furos foram inseridas antes e depois dos monolitos para apoiá-los no centro do reator (Figura 11a).

(3) Reator com cilindros de vidro: Os cilindros de vidro impregnados com as suspensões de TiO_2 foram inseridos em três anéis no centro do reator e em torno da lâmpada, formando um total de 119 cilindros de vidro (Figura 11b). Para sustentar os cilindros de vidro, anéis de teflon foram utilizadas como base.

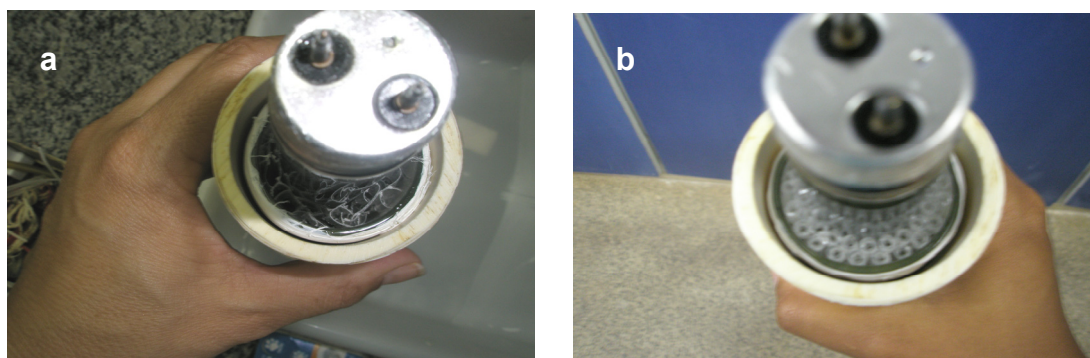


Figura 11: Reator preenchido com monolitos de plásticos (a) e com cilindros de vidro (b)

5.4 Caracterização textural e estrutural dos materiais

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Fluorescência de Raio-X

Os filmes de TiO₂ foram analisados através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS), com o qual pode ser estimada sua espessura e a distribuição dos elementos na superfície usando mapeamento por Raio-X. Estas análises foram realizadas na UNICAMP em colaboração com o prof. Wilson Jardim.

5.4.2 Espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES)

As análises de titânio total impregnado nos suportes foram realizadas adicionando-se cerca de 3 mL de ácido nítrico concentrado aos seguintes suportes em duplicata: dois cilindros de vidro impregnados com TiO₂ sol-gel e dois com TiO₂ P-25, um PET impregnado com P-25 e outro com TiO₂ sol-gel, os quais se encontravam dentro de tubos de ensaio separadamente. As soluções ácidas contendo o titânio nos suportes foram diluídas respectivamente para 50 mL (PET) e 25 mL (cilindros). As análises foram feitas em um ICP-AES (LCA-UENF).

Já as análises de titânio lixiviado foram realizadas através da lavagem do material com 50 mL de água destilada e em seguida adicionou-se 200 µL de solução de 1 mol L⁻¹ ácido nítrico para que o material ficasse em suspensão. Esta análise foi realizada para medir a presença de titânio lixiviado para se ter uma base de comparação entre a impregnação realizada pelo método sol-gel e a impregnação dos materiais através da técnica *dip-coating* com catalisador comercial (P-25 Degussa) através do ICP-AES (LCA-UENF).

5.5 Calibração e monitoração do composto em fase gasosa

Para testar a eficiência de degradação de dimetil sulfeto nos catalisadores impregnados nos diferentes suportes foi necessário construir uma curva de calibração do composto para quantificá-lo. A curva gasosa foi monitorada através da Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização em chama (CG-DIC) acoplada a uma coluna DB-5 (tabela 4). O dimetil sulfeto foi utilizado a partir de um cilindro de mistura de 500 ppm, em nitrogênio (White Martins).

A curva foi realizada utilizando um frasco de Schlenk, preenchido com o composto alvo e fechado com um septo de borracha. Foram coletados diferentes volumes da mistura do gás com as massas (0,07; 0,14; 0,28; 0,42; 0,56 e 0,70 μg) utilizando uma microseringa Gastight de 500 μL e injetado no CG-DIC, obtendo as áreas dos picos (figura 12).

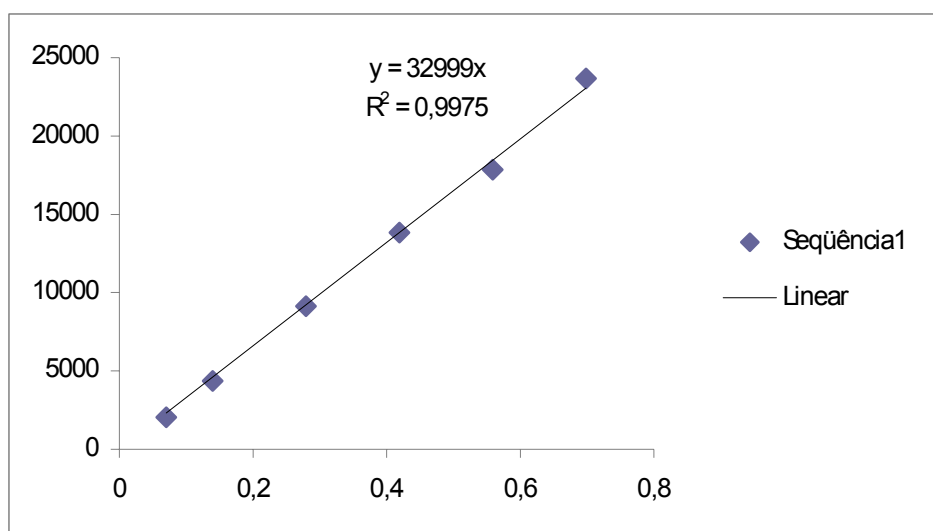


Figura 12: Curva de calibração - dimetil sulfeto

A massa do dimetil sulfeto foi obtida através da variação do volume injetado no cromatógrafo. Deste modo, pode-se montar um gráfico de massa (μg) vs área do pico. Condições cromatográficas de análise que foram utilizadas para monitorar os experimentos de fotocatalise que são mostrados na tabela 4:

Tabela 4: Parâmetros das condições cromatográficas de análise para a fotodegradação do dimetil sulfeto em fase gasosa, utilizando a lâmpada de luz negra.

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

5.6 Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa

Os experimentos de degradação foram realizados através da passagem de um fluxo contínuo do gás pelo reator anular. O reator foi alimentado por duas correntes de ar: a primeira corrente foi a de ar sintético (O₂=20 ± 0,5%; N₂ = 80% e H₂O<3 ppm – White Martins) que foi passado por um frasco saturador (borbulhador) contendo água destilada gerando uma corrente de ar úmido e a segunda corrente foi de dimetil sulfeto (CH₃SCH₃/N₂, 500ppm/White Martins). Em seguida, o fluxo úmido se encontra com o fluxo contendo o composto, aumentando a umidade relativa do ar no fluxo total e diluindo o composto a aproximadamente 300 ppmv (figura 13).

O ar contaminado com dimetil sulfeto foi passado através do fotoreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido (figura 14). O processo de equilíbrio proporciona uma indicação qualitativa da afinidade de adsorção entre o catalisador e o composto. 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 injetadas através da válvula de injeção de 6 vias automatizada e controlada eletronicamente para realizar injeções a cada 13 minutos através do software do CG-DIC.

Foi realizado um experimento inicial para medir a umidade relativa e a intensidade luminosa que foi utilizado nos experimentos. Foi utilizada a mesma condição experimental, sendo que foi colocado o medidor portátil Watchdog Data Logger dentro do reator sem a lâmpada.

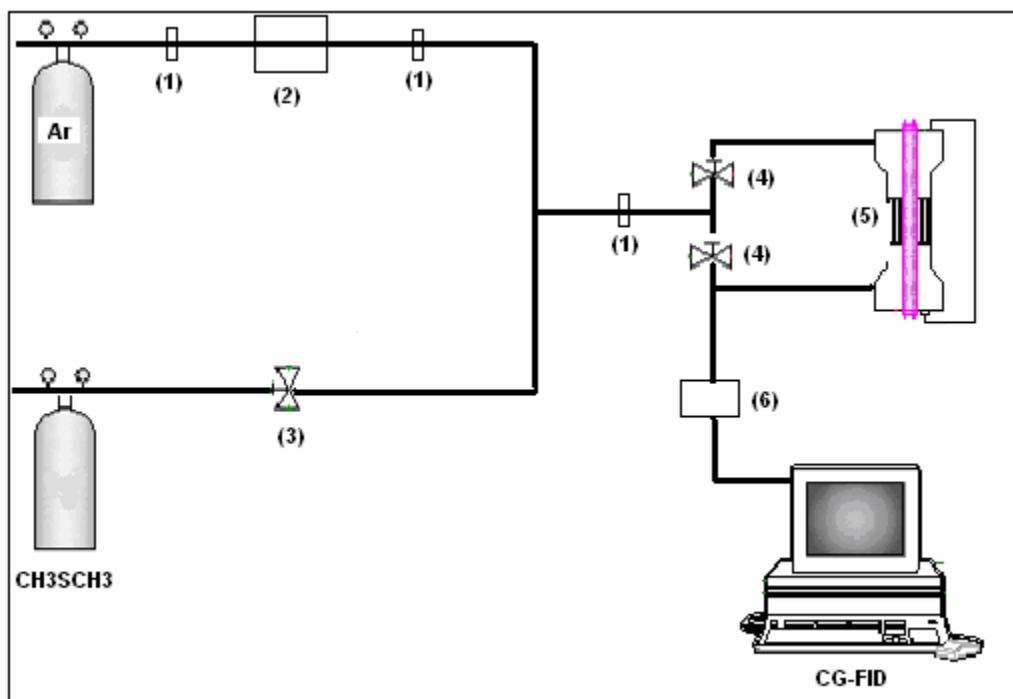


Figura 13: Esquema experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) rotômetro; (2) saturador contendo água destilada; (3) válvula milimétrica; (4) válvula de by-pass; (5) fotoreator; (6) válvula de injeção de 6 vias termostaticada.



Figura 14: Reator tubular utilizado nos experimentos de fotodegradação catalítica

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

Após os experimentos de fotodestruição de dimetil sulfeto, o reator foi lavado com uma alíquota de 200 mL e outra de 100 mL 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 erlemmeyer de 250 mL, ao qual adicionou-se 20 mL de solução tampão de ácido acético. Com auxílio de um agitador magnético 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 (1 cm) e após 5 minutos foi medida a turbidez com o espectrofotômetro UV-Vis ajustado em 420 nm. 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.

III

RESULTADOS



Finalmente, este capítulo descreve os testes fotocatalíticos usando $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$ em fase gasosa e caracterizações de superfície dos catalisadores.

6. RESULTADOS

6.1 Testes fotocatalíticos

Com o objetivo de avaliar a eficiência de degradação fotocatalítica do dimetil sulfeto (C_2H_6S) foram efetuados estudos verificando-se a fotoatividade do TiO_2 P-25 e sol-gel impregnados em diferentes suportes. Os catalisadores foram impregnados nos suportes PET, cilindros de vidro e tubo do reator de vidro, com a finalidade de variar a turbulência nos reatores e evitar a geração de elevadas perdas de cargas, aumentar a área de contato do catalisador com o poluente e propor um diferente material com custo e eficiência mais viável para implementação em plantas de tratamento de esgoto e ambientes fechados.

6.2 Processo de adsorção

A adsorção de compostos orgânicos sulfurados no catalisador depende fundamentalmente do poder de adsorção do composto, da superfície de contato e de sua composição. Neste trabalho, para uma concentração de entrada do dimetil sulfeto de aproximadamente 300 ppmv e o monitoramento de sua concentração na saída do reator, durante o processo de adsorção sobre o TiO_2 P-25 Degussa, mostrou uma diminuição brusca no início, retornando ao valor inicial em aproximadamente 8 horas, nos diversos experimentos. Já nos experimentos utilizando o TiO_2 sol-gel, o processo de adsorção foi de aproximadamente 5 horas. O processo de pré-adsorção nos processos fotocatalíticos já é bem estabelecido; uma vez que a recombinação do par e/h^+ foto gerado se desenvolve em nanosegundos, a transferência do elétron na superfície do catalisador só é possível se doadores ou receptores estão pré-adsorvidos. Em suspensões aquosas, grupos hidroxila e moléculas de água podem trapear as lacunas, formando radicais hidroxila, os quais acredita-se que são os responsáveis pela oxidação da molécula orgânica na etapa inicial da decomposição oxidativa. Em fase gasosa, no entanto, o próprio composto orgânico pode reagir diretamente com a lacuna, uma vez que moléculas de água não são as espécies predominantes em contato com o catalisador, como é o caso de testes efetuados em fase aquosa. O potencial de oxidação da lacuna é termodinamicamente favorável para a decomposição de vários compostos orgânicos. Muitos pesquisadores têm assumido que a cinética de oxidação de vários

compostos orgânicos apresenta como etapa primária a adsorção e oxidação direta do substrato (Fox e Dulay, 1993, Alberici *et al.*, 2001). Dessa forma, a capacidade de adsorção de uma molécula orgânica na superfície do fotocatalisador é um importante fator na cinética de fotodecomposição (Ziulli e Jardim, 1998).

A adsorção de compostos de enxofre em TiO_2 tem sido pouco estudada pela comunidade científica e normalmente os estudos levam em consideração também a diferença de umidade e, portanto, a adsorção de moléculas de água, não havendo, uma consideração final a respeito da cinética de adsorção destes compostos. A superfície de TiO_2 tem sítios ácidos (Ti^{4+}) e básicos (O^{2-}). De acordo com Beck *et al.* (1986), tanto para a H_2O como para o H_2S , a adsorção é molecular, enquanto Morterra (1988) sugere que o mecanismo pode mudar dependendo da espécie de superfície e sugere uma adsorção mista, molecular e dissociativa. Lindan *et al.* (1998) sugerem que a adsorção de água no rutilo também ocorre de forma mista. Há uma convicção generalizada de que a adsorção molecular da água ocorre em sítios ácidos, enquanto a dissociativa implica também na formação de ligação hidrogênio, ou seja, captação de um próton dos sítios básicos.

Vorontsov *et al.* (2003) sugeriram que a destruição do DMS em fase gasosa pode se desenvolver pela adsorção em sítios de Ti(IV) e posteriormente por uma reação com a lacuna foto gerada. Como consequência, tem-se aceito que a adsorção preliminar do composto orgânico é um pré-requisito para o incremento nas taxas de fotodegradação (Alberici e Jardim, 1997).

6.4 Destruição fotocatalítica do DMS utilizando TiO_2 impregnado na superfície interna do reator

Os primeiros testes com DMS foram realizados em reatores tubulares contendo TiO_2 impregnado na superfície interna do mesmo. Este modelo de reator tem sido muito utilizado, apresentando resultados positivos ou negativos, dependendo do composto, leito de catalisador e tipo de catalisador. Neste trabalho, decidiu-se iniciar os testes com o DMS, para verificar inicialmente o seu comportamento e comparar com trabalhos anteriores com outros compostos (Alberici e Jardim, 1997; Canela *et al.*, 1998; Canela *et al.*, 1999; Alberici *et al.*, 2001).

Na figura 15, são apresentadas as atividades fotocatalíticas dos experimentos utilizando TiO₂ P-25 e a fotodestruição do composto orgânico sulfurado com ou sem umidade. Nota-se que o teste fotocatalítico sem umidade e com o dimetil sulfeto diluído em N₂, apresentou um aumento da porcentagem de degradação com o decorrer do tempo. Após 120 minutos de fotodegradação, observou-se uma conversão de 30% e com cerca de 5 horas de irradiação houve um aumento para 60% de degradação e finalmente uma estabilização do sistema. Na mesma figura, sem umidade, mas na presença de oxigênio, observa-se que nos primeiros 56 minutos ocorreu uma degradação de 75%. A diminuição na degradação ocorreu gradativamente, chegando a 20%.

A presença de moléculas de oxigênio adsorvidas sobre a superfície do catalisador desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois geralmente a reação do oxigênio com os elétrons foto gerados evita a recombinação elétron-lacuna e forma o radical superóxido O₂^{•-}, formando assim novas espécies radicais OH[•] na superfície do catalisador, todas elas ativas na oxidação do contaminante. Estes radicais são considerados os oxidantes primários em fotocatalise heterogênea. (Alberici *et al.*, 1997 e Schwitzgebel *et al.*, 1995).

No experimento de fotodegradação de dimetil sulfeto utilizando umidade relativa de 87%, observou-se uma degradação de 100% durante os 65 minutos iniciais. Esta taxa diminuiu após 78 minutos para 87% de degradação. Após 500 minutos, ocorreu estabilização em torno de 30% (figura 15). Esta diminuição na porcentagem de degradação em função do tempo demonstra a perda da eficiência fotocatalítica do catalisador utilizado, a qual pode ser atribuída à presença de íons sulfato no catalisador. O íon sulfato fica adsorvido na superfície do catalisador, impedindo que o composto seja adsorvido e destruído pelo mesmo.

Como pode ser observado na figura 15, os resultados comprovaram que na ausência de oxigênio, utilizando N₂ como gás de arraste, a degradação fotocatalítica promovida pelo TiO₂ aumentou com o tempo de irradiação e apresentou uma estabilização em 75%. Na presença de O₂, o DMS é degradado a uma alta taxa no início da irradiação e em seguida, começa a apresentar desativação. Este resultado, mostra que está ocorrendo uma oxidação do DMS e formação de íons sulfato, que podem estar envenenando o catalisador e fazendo com que ele perca eficiência fotocatalítica. Já na presença de O₂ e umidade, 100% de degradação do dimetil sulfeto foi obtida nos primeiros 65 minutos e, em seguida, também observou-se uma

diminuição da atividade fotocatalítica, a qual também é justificada pela formação de íons sulfatos no catalisador. 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, oxidando o composto a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, principalmente quando a água está presente. Já na presença de oxigênio e ausência de umidade, as reações de oxidações ficam restritas a uma menor possibilidade de oxidação através de radicais hidroxilas.

A diferença entre a curva de fotólise do composto e dos sistemas utilizando catalisador mostra que esta ocorrendo uma fotodegradação catalítica.

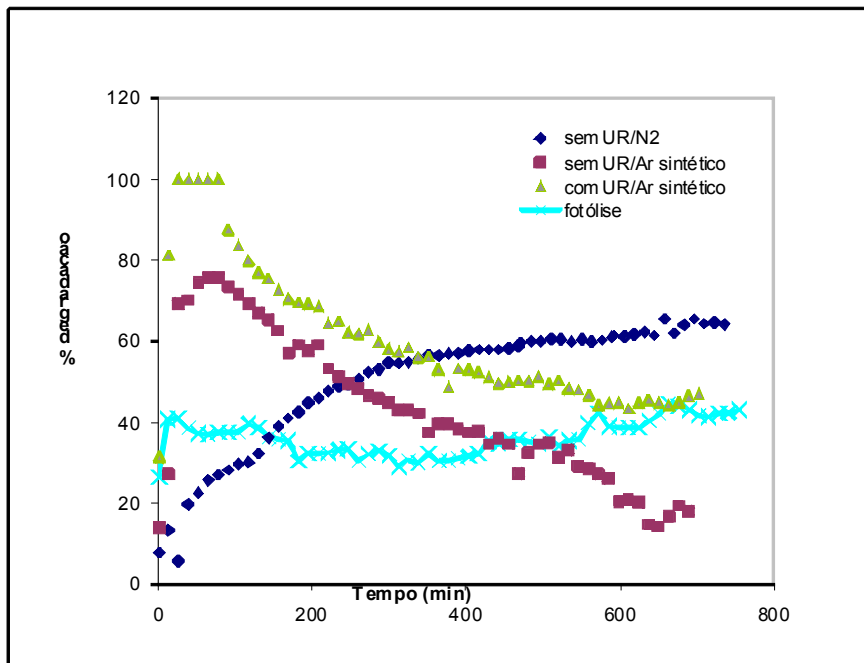


Figura 15: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO_2 P-25 impregnado no tubo de vidro com e sem umidade; $V = 150 \text{ mL min}^{-1}$; lâmpada luz negra; $C_0 = 300 \text{ ppmv}$ e 87% UR.

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 à contribuição da água na formação de radicais hidroxilas (Eq. 1) (Demeestere *et al.*, 2005) e também

devido ao arraste de produtos que poderiam ficar adsorvidos no catalisador, aumentando o tempo de atividade do catalisador (Carvalho, 2006):



Demeestere e colaboradores (2005) estudaram a contribuição da umidade na degradação do dimetil sulfeto (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 e colaboradores (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 pelos sítios ativos do catalisador. Neste trabalho de dissertação foi realizada a análise da quantidade de íons sulfato na superfície do catalisador no final destes experimentos, pode-se observar que o sistema sem umidade e sem oxigênio, não foi detectado a presença de íons sulfatos através do método utilizado para sua análise. Este resultado é coerente no sentido que devido à ausência de O₂ e radicais hidroxilas, a etapa de oxidação do composto alvo não ocorre. Sendo assim, a diminuição do DMS com o tempo mostra que pode estar havendo uma transformação deste composto para outro intermediário ou para geração de SO₂, o qual não foi possível ser detectado na saída do reator. Quando comparamos o sistema onde houve a diluição com o oxigênio, observa-se a presença de uma quantidade de sulfato de 1,08 mg, que aumenta ainda mais quando realizamos a análise de sulfato no reator onde houve a entrada também de umidade, a qual foi de 2,16 mg, após 700 minutos de irradiação.

Canela e colaboradores (1998) observaram que na degradação de compostos contendo enxofre utilizando N₂ como gás de arraste foi obtida uma conversão em torno de 17%. Este valor pareceu insignificante quando se substituiu N₂ por O₂. Neste último, a degradação observada alcançou 99%. 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 fotogerada, inibindo o processo de recombinação de e^-/h^+ , reagindo com a lacuna. Nos experimentos aqui demonstrados, pode haver a presença de umidade residual que fez com que houvesse degradação parcial do composto somada a uma oxidação do mesmo com a lacuna.

Na figura 16, são comparadas as atividades dos catalisadores na forma sol-gel e comercial impregnado no tubo de vidro utilizando o reator tubular. Os resultados mostram que ocorre uma fotodestruição total do DMS nos primeiros 65 minutos de irradiação quando utilizamos o TiO_2 P-25. A diminuição da degradação em função do tempo demonstra a perda da eficiência fotocatalítica do catalisador, atingido uma degradação correspondente à própria fotólise do composto.

Na mesma figura, nota-se que o experimento utilizando TiO_2 sol-gel, apresentou um perfil de degradação diferente, uma vez que ao ser iniciada a irradiação do catalisador, após 170 minutos, manteve-se uma degradação de aproximadamente 80%, o que demonstra que não houve perda da eficiência fotocatalítica do suporte utilizado. Este comportamento revela que o catalisador na forma sol-gel possui uma maior eficiência catalítica sob luz UV em relação ao TiO_2 comercial, para eliminação ao menos do composto alvo, uma vez que os intermediários da reação não foram medidos. A desativação do catalisador pode ter sido provocada pela adsorção de SO_4^{2-} , que foram produzidos com a degradação do composto em maior quantidade do que no sistema sol gel.

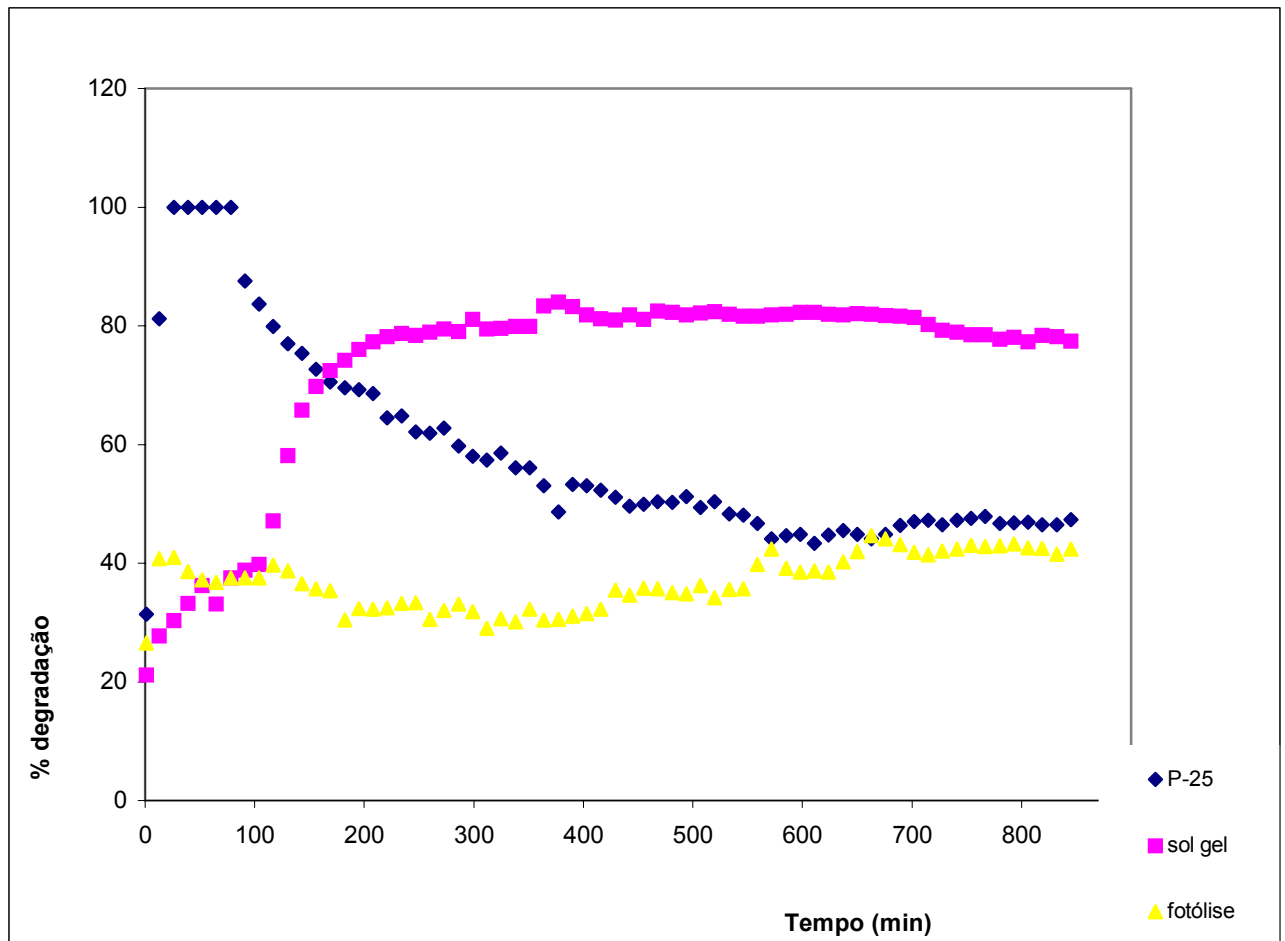


Figura 16: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO_2 impregnado no tubo de vidro; $V = 150 \text{ mL min}^{-1}$; lâmpada luz negra; $C_0 = 300 \text{ ppmv}$ e 87% UR em ar sintético.

6.5 Destruição fotocatalítica do DMS utilizando reator monolítico com plástico e vidro

Nestes experimentos testou-se eficiência fotocatalítica utilizando outros suportes e reatores com maior turbulência. Os resultados obtidos aqui mostram que a maneira como o leito do catalisador está distribuída no reator, influencia nos resultados obtidos. A figura 17 compara a atividade fotocatalítica do TiO_2 sol-gel e P-25 impregnados no tereftalato polietileno (PET) e em cilindros de vidro colocados em um reator anular, sob irradiação UV-Vis. O TiO_2 sol-gel impregnado no PET apresentou 100% de degradação até os 52 minutos iniciais e esta conversão diminuiu, mantendo-se numa faixa estável de 20%. Na ausência de catalisador, não foi observado nenhum processo de fotólise direta do DMS e/ou interação ou

absorção do dimetil sulfeto com o plástico utilizado e, portanto, o processo que está ocorrendo é o de fotodegradação catalítica.

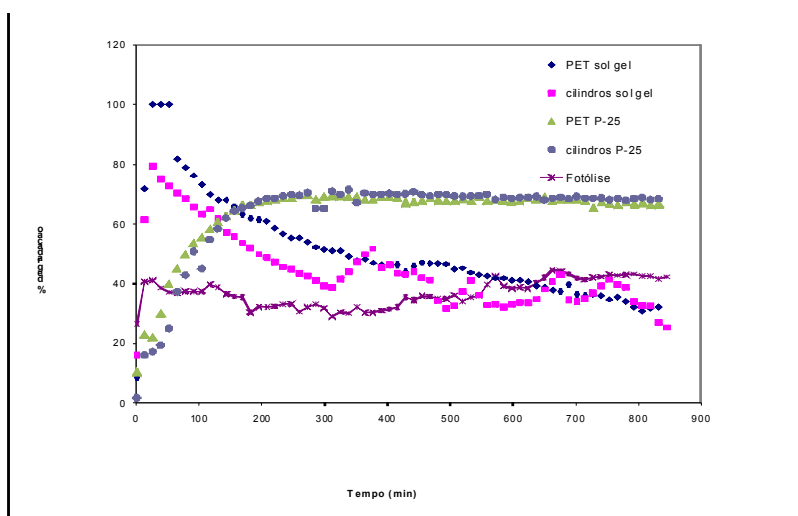


Figura 17: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO₂ sol-gel e P-25 impregnado em PET e cilindros; V= 150 mL min⁻¹; lâmpada luz negra; C₀= 300 ppmv e 87% UR.

Sánchez *et al.* (2006) realizaram ensaios para verificar o desempenho de monolitos de polietileno tereftalato (PET) impregnado com TiO₂ sol-gel para degradação de tricloroetileno. Os resultados mostraram que esses materiais possuem alta atividade fotocatalítica para degradação de TCE e os monolitos PET transparentes podem ser efetivamente empregados como suportes fotocatalíticos.

Testes fotocatalíticos também foram realizados utilizando TiO₂ P-25 sobre o PET e um perfil de degradação diferente foi observado para a fotodecomposição do dimetil sulfeto. Quando foi iniciada a irradiação, a quantidade de composto alvo saindo do reator ainda era alta, não apresentando a mesma porcentagem de degradação que com o TiO₂ sol-gel. Após aproximadamente 200 minutos, houve uma estabilização da fotodegradação em 75%. A baixa degradação inicial pode ser atribuída a uma desorção do composto alvo no início do experimento que se deve ao aquecimento do reator com a iluminação. Como o TiO₂ apresenta maior adsorção de dimetil sulfeto, o processo de desorção é maior do que no sistema com sol-gel.

Quando são comparados os dois suportes com os dois diferentes tipos de impregnação, não foi observada diferença entre o monolito de plástico e os cilindros de vidro. Este resultado também pode ser observado na figura 17. Os experimentos utilizando TiO_2 sol-gel impregnado no PET e cilindros de vidro apresentou em torno 100% de degradação nos primeiros minutos, porém esta taxa foi diminuindo chegando a 25%. A total desativação não ocorreu provavelmente devido a uma pequena limpeza do catalisador durante o experimento pelo próprio fluxo de gás (figura 15). Como pode ser visto, os suportes que foram impregnados com TiO_2 P-25 obtiveram uma maior eficiência fotocatalítica, pois o TiO_2 P-25 está presente em maior quantidade.

Para comprovar se os responsáveis pela desativação do catalisador são realmente os íons sulfatos, comparou-se os experimentos utilizando o TiO_2 P-25 e sol-gel impregnados sobre o PET. Os resultados mostraram que a quantidade de sulfato foi de 0,62 mg (5,9% recuperado) para o primeiro caso e de 0,72 mg (8,4% recuperado), para o segundo. Estes resultados indicam que a produção de íons sulfato presentes no catalisador é similar para os dois casos e o motivo da desativação apenas no sistema sol-gel é explicado pela pequena quantidade de catalisador disponível para contaminação em relação ao P-25, já que este último está presente em maior quantidade (Tabela 5). Em ambos os casos, pode-se observar que deve estar havendo a formação de intermediários ou os íons sulfatos estão sendo arrastados para fora do reator.

Tabela 5: Dados de massa Ti obtidas por análise no ICP-AES

Suporte	Massa (μg)	Área (cm^2)	Área total Sulfato (cm^2)	Sulfato	Massa total de Ti (μg)	Conversão
Cilindro P-25	49,26848	0,258	18,68*	11,3%	5862,95	75%
PET P-25	55,70527	16,81	252,15**	5,9%	835,58	75%
Cilindro sol-gel	26,72078	0,258	18,68*	22,2%	3179,77	30%
PET sol-gel	10,27187	16,81	252,15**	8,4%	154,08	30%
PET sol-gel	10,27187	16,81	420,25***	44,4%	256,80	80%

* 119 cilindros de vidro ** 15 unidades de PET *** 25 unidades de PET

No caso dos cilindros de vidro impregnados com TiO_2 P-25, o resultado para sulfato foi de 1,02 mg (11,3%) e 1,8 mg (22,2%) quando impregnado com sol-gel. Embora estes resultados não concordem com a afirmação acima, a partir da tabela 5 é possível observar que mesmo que o cilindro com P-25 tenha maior quantidade de

TiO₂, o fato do vidro fixar muito melhor o TiO₂ faz com que a diferença entre a quantidade de TiO₂ na forma de sol-gel não seja tão menor, como ocorre no caso do PET, quando comparamos a impregnação com P-25 e sol-gel.

Se for comparado o perfil da curva de degradação (Figura 18) e analisado resultados encontrados para a quantidade de TiO₂ na superfície dos materiais, conseqüentemente a massa de material por área total de suporte no reator e a massa pela área, pode visto que no caso do sistema com P-25, a área total de catalisador/suporte não interfere no resultado final, pois a quantidade de TiO₂ já é grande suficiente para o tempo de residência utilizado (3,29 minutos). Quando se utilizou os suportes com catalisador impregnado com sol-gel, observou-se que a área de contato do poluente tem uma maior importância no processo final, uma vez que o sistema com PET apresenta uma maior taxa de degradação inicial do DMS. Estes resultados são comprovados quando se estudou a eficiência fotocatalítica do TiO₂ impregnado no PET com um reator totalmente preenchido com este material recoberto com TiO₂ sol-gel (Figura 18). Primeiramente, foi realizada uma comparação entre a atividade fotocatalítica do TiO₂ sol-gel e TiO₂ P-25 impregnado no polietileno tereftalato (PET) preenchido em um reator anular, sob irradiação UV. O reator com 3 anéis PET impregnado com TiO₂ sol-gel apresentou 100% de degradação até os 52 minutos iniciais e esta conversão diminuiu, mantendo-se numa faixa estável de 20%. Entretanto o reator com 3 anéis de TiO₂ P-25 após os primeiros 200 minutos, apresentou uma estabilização da fotodegradação em 75%. A fotodegradação do dimetil sulfeto utilizando o reator com 5 anéis de PET impregnado com TiO₂ sol-gel apresentou uma degradação de 100% nos primeiros 400 minutos. Após este tempo, o composto manteve uma faixa estável em torno de 75% de degradação. Este resultado mostra que a influência do leito do reator é muito importante no processo de degradação e que não depende da quantidade de catalisador e sim de como ele está distribuído, pois mesmo com uma quantidade de quase 4 vezes a menos de TiO₂ (Tabela 5), o processo com 5 anéis de PET apresentou melhor desempenho na degradação do DMS.

A fotólise direta sobre os monolitos de plásticos mostrou que não há interação ou absorção do dimetil sulfeto com o plástico utilizado e, portanto, o processo que está ocorrendo é o de fotodegradação catalítica.

Analisando os resultados de íons sulfato no reator, obteve-se 0,72 mg (8,4%) para o reator com 3 anéis e 6,0 mg (44,4%) para o reator com 5 anéis. O aumento

significativo da quantidade de sulfato pode ser explicado pelo maior contato dos intermediários no reator e maior mineralização dos mesmos, tendo acumulada uma maior quantidade destes íons sobre o catalisador.

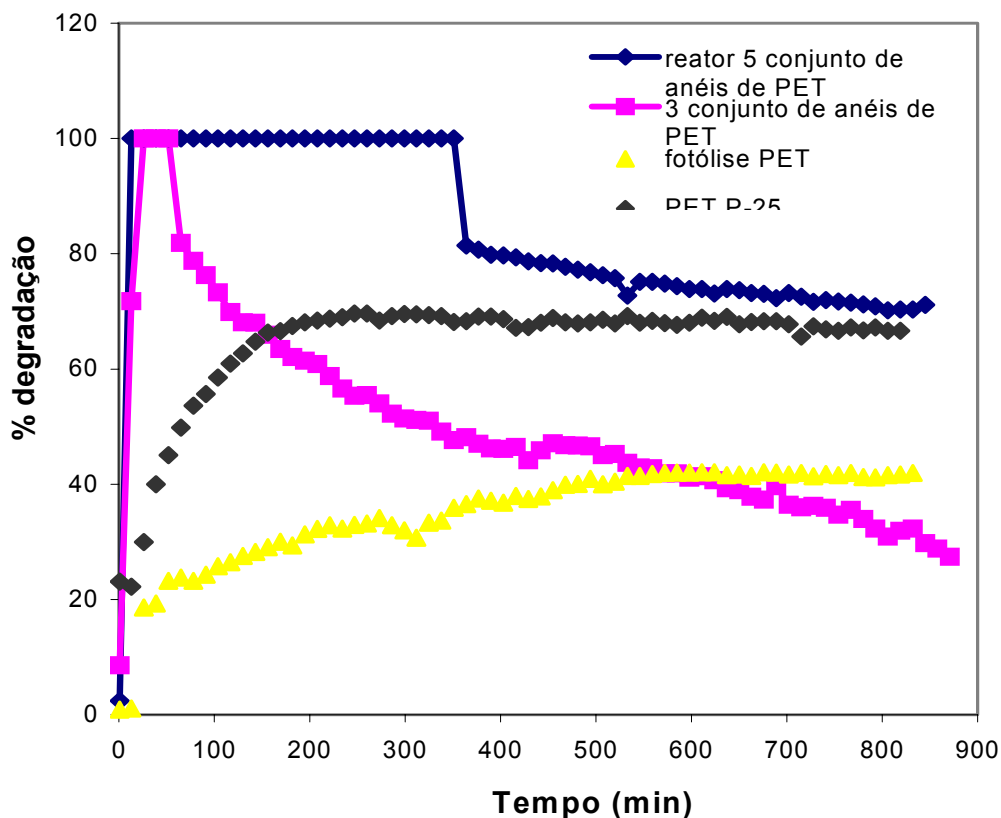


Figura 18: Degradação do dimetil sulfeto no reator de TiO_2 sol-gel impregnado em PET; $V = 150 \text{ mL min}^{-1}$; lâmpada luz negra; $C_0 = 300 \text{ ppmv}$ e 87% UR.

A desativação na presença de COVS já foi descrita na literatura, porém, ainda são escassos os estudos sobre os mecanismos de fotodegradação que levam à desativação dos fotocatalisadores, quando são utilizados estes compostos. Alguns trabalhos concluíram que a fotooxidação de compostos sulfurados pode levar à mineralização com formação de íons sulfatos, que se deposita de forma reversível sobre a superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos temporariamente (Canela *et al.*, 1998; Portela *et al.*, 2007a e Portela *et al.*, 2007b).

Canela e colaboradores (1998) verificaram a presença de SO_4^{2-} no estudo de fotodegradação do H_2S , em amostras de TiO_2 após a iluminação por lâmpada UV-vis, utilizando FTIR. A desativação para concentrações de H_2S acima de 600 ppmv foi atribuída à crescente deposição de sulfato nos sítios ativos de TiO_2 . Em outro estudo, Koslov *et al.* (2003) detectaram por FTIR a presença de carboxilatos, carbonatos e sulfatos na superfície do TiO_2 após iluminação UV-vis na oxidação

fotocatalítica do dietil sulfeto. Estes produtos de oxidação se acumularam na superfície do material e ocasionaram a desativação do catalisador. A desativação pode ser revertida, como demonstrado por Canela *et al.* (1998), através da lavagem do catalisador. Um estudo da lixiviação do TiO_2 no plástico e no vidro foi realizado e observou-se que, embora a quantidade de Ti obtida da água de lavagem tenha sido do plástico, uma comparação entre a tabela 5 e 6, mostra que pouco Ti foi despreendido da superfície do filme.

Tabela 6: Dados de massa Ti lixiviado obtidas por análise no ICP-AES.

Suporte	Massa (μg)/unidade
Cilindro P-25	4,36
PET P-25	29,8
Cilindro sol-gel	0,91
PET sol-gel	24,5
PET sol-gel	24,5

As micrografias obtidas para os filmes de PET com TiO_2 P-25 e sol-gel estão apresentadas na figura 19. É possível observar que a quantidade de partículas de catalisador no filme com P-25 é muito maior do que no caso do sol-gel, o que já era esperado. Também é possível observar que no filme com P-25 há alguns conglomerados do TiO_2 , que no caso do sol-gel está um pouco mais disperso.

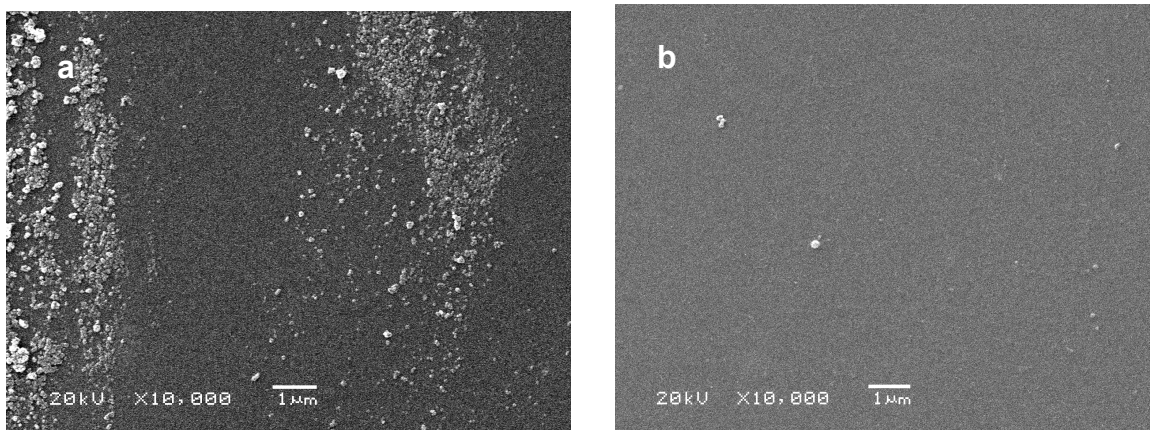


Figura 19: Micrografias do PET com (a) TiO_2 P-25 e (b) TiO_2 sol-gel.

Quando são comparadas as análises de EDS, através do mapeamento dos filmes por Raio-X em porcentagem atômica, verifica-se que no filme de TiO_2 P-25 obteve-se o Ti como o 4º elemento mais abundante, com 4,47% (Figura 20). Na

figura 21 está representada a distribuição quantitativa dos elementos na superfície do material analisado.

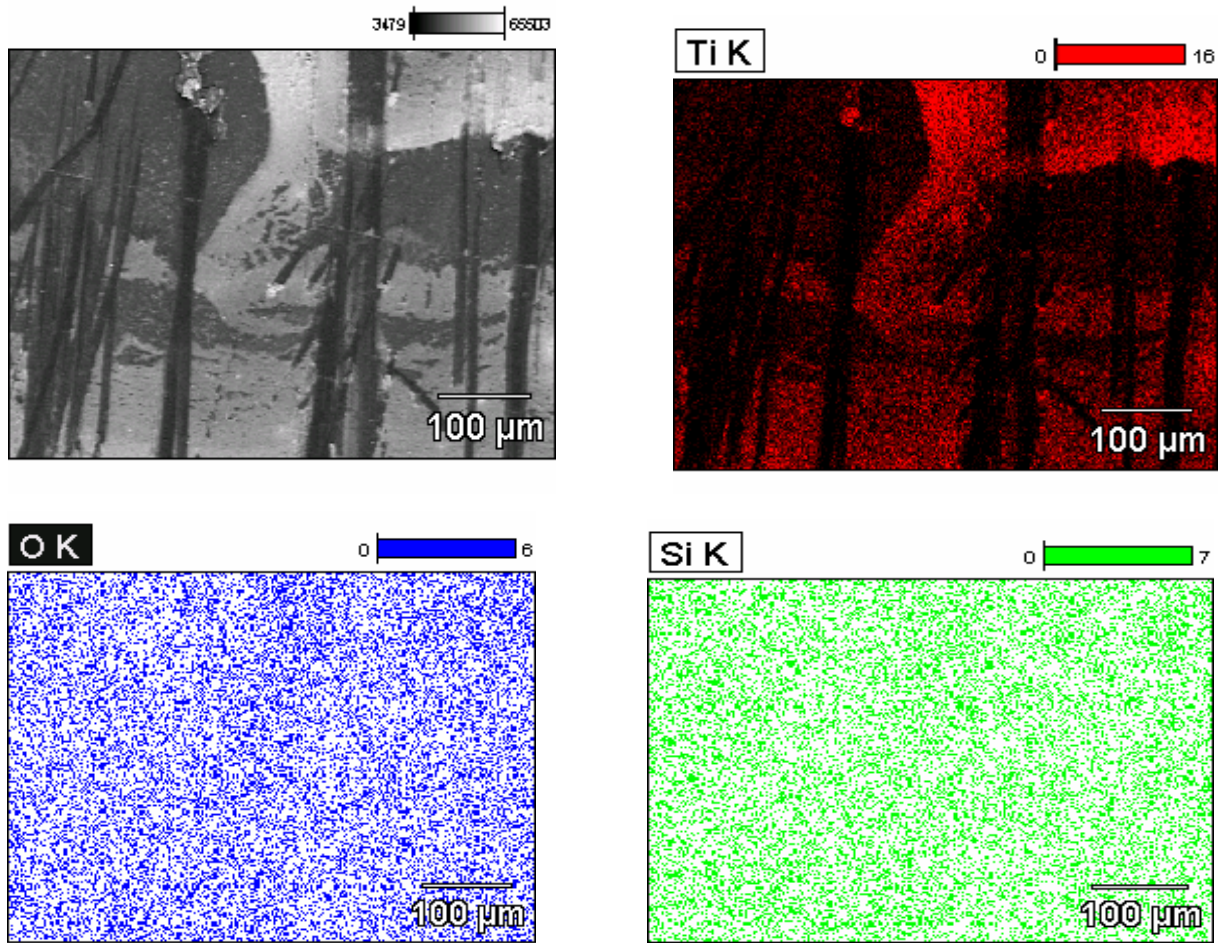


Figura 20: Mapeamento da superfície do filme de TiO_2 P-25 por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, Si e O.

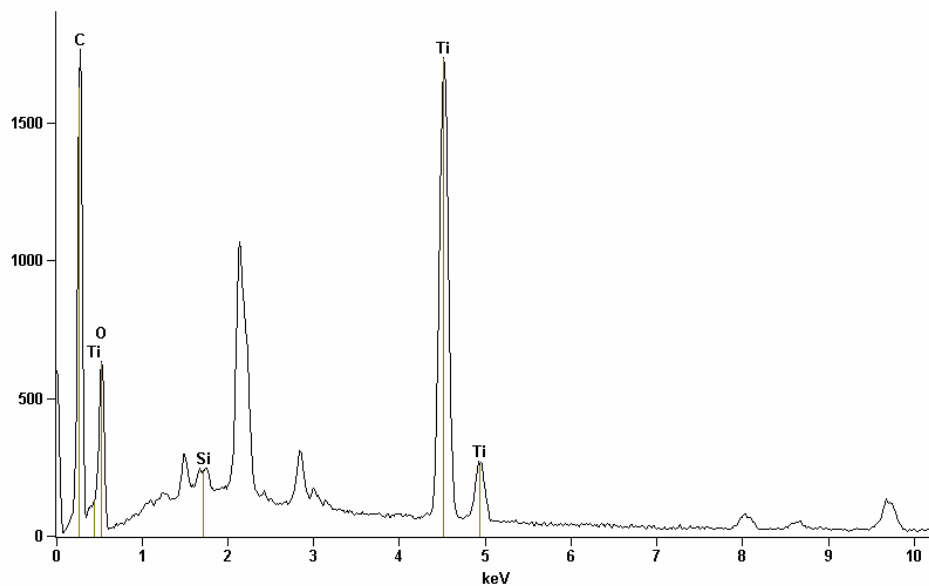


Figura 21: Porcentagem atômica dos elementos na superfície do filme de TiO_2 P-25.

No caso do TiO_2 sol-gel, devido à presença de poucas partículas no filme analisado, não foi possível quantificar em termos de porcentagem atômica do Ti. Na figura 23 têm-se os resultados do mapeamento obtidos com o EDS. Apesar de não ter sido possível quantificar o Ti, pode-se observar que o elemento é encontrado na superfície do suporte utilizado.

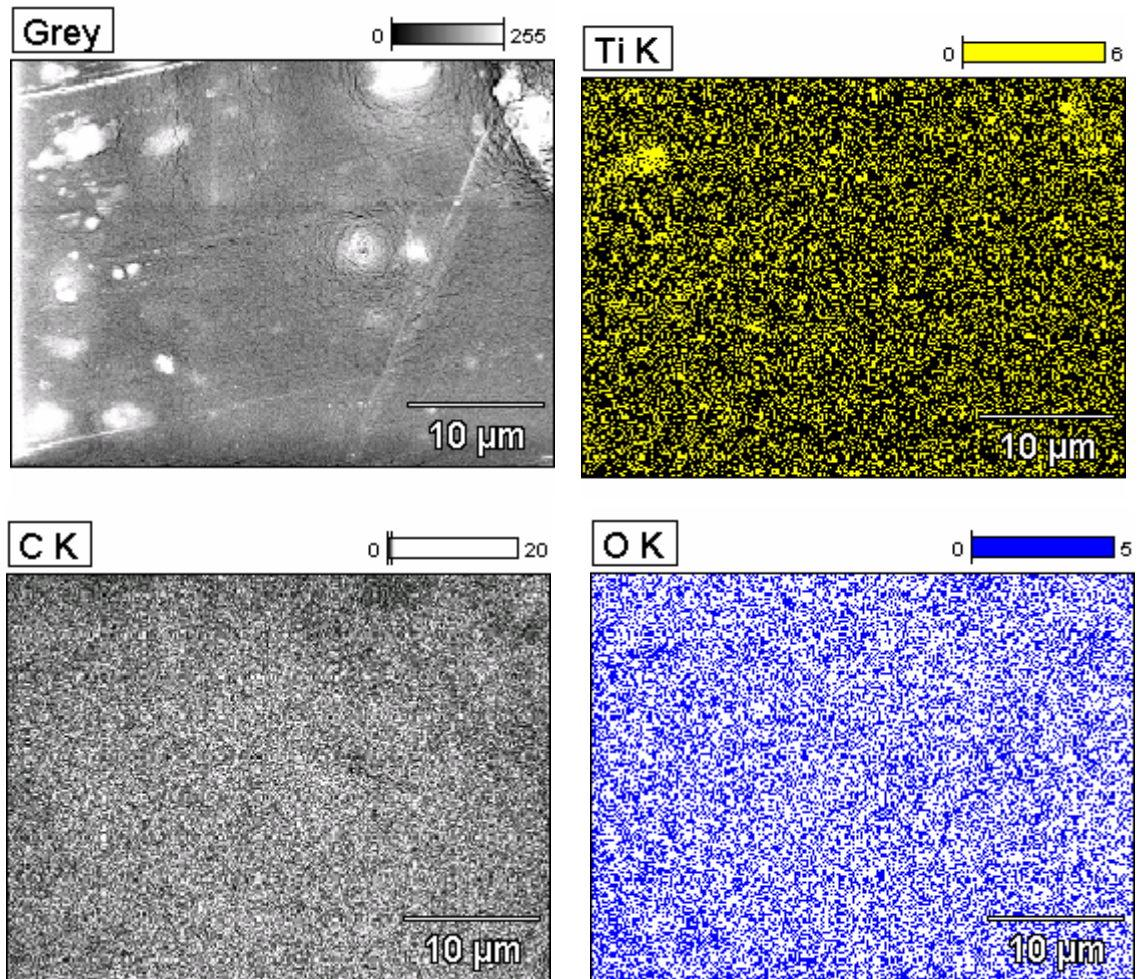


Figura 22: Mapeamento da superfície do filme de TiO_2 sol-gel por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, C e O.

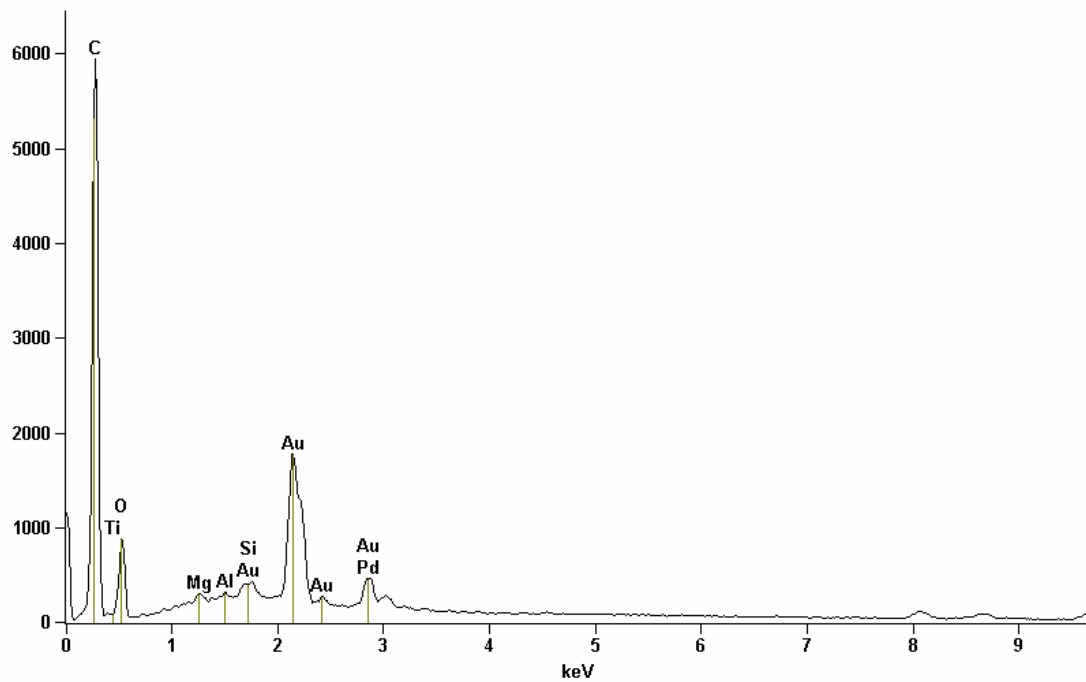


Figura 23: Porcentagem atômica dos elementos na superfície do filme de TiO₂ sol-gel.

Os resultados obtidos através das micrografias e quantificação do Ti na superfície do filme comprovam tanto os resultados obtidos a partir da quantificação do Ti através de análises por ICP, quanto através dos resultados fotocatalíticos. No caso dos resultados fotocatalíticos, deve-se considerar que a quantidade de TiO₂ no reator é importante, porém se este catalisador não está disponível para receber fótons ou ter contato com o composto a ser degradado, não vai apresentar atividade fotocatalítica proporcional à quantidade do catalisador.

IV

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS



O capítulo 4 traz as conclusões gerais e as perspectivas futuras, além de todas as referências bibliográficas citadas no capítulo anterior.

7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1. Conclusão

Neste estudo foram realizados vários ensaios fotocatalíticos e pode-se observar que os principais fatores que influenciam a fotodegradação do dimetil sulfeto em fase gasosa são similares aos observados para outros compostos, como por exemplo, a umidade relativa, presença de oxigênio, quantidade de catalisador, leito de irradiação e modelo de reator.

Embora não se tenha realizado um estudo sistemático sobre o efeito da umidade na degradação do dimetil sulfeto, sabe-se que existe um valor de umidade que maximiza a atividade fotocatalítica em fase gasosa. A influência da umidade pode ser observada neste trabalho, quando se realizaram estudos com e sem umidade e obteve-se resultados melhores para o primeiro caso. A dificuldade de realizar variações sistemáticas da umidade relativa e a necessidade de realizar testes com alta umidade (no caso de tratamento de atmosferas em uma ETE) fez com que este trabalho fosse realizado à umidade de 87%.

A quantidade de catalisador e a maneira como ele está distribuído no reator é importante no processo de adsorção do poluente, na absorção de fótons, no tempo de contato dos intermediários durante a degradação e na área disponível para deposição de produtos não voláteis da reação, durante o processo de degradação. Os resultados com P-25 demonstram que com o processo de adsorção e tempo de funcionamento do reator é possível obter uma taxa de degradação constante quando o reator entra em regime de operação. Este comportamento pode ser explicado pela espessura da camada com TiO_2 e maior quantidade de catalisador disponível. Por outro lado, quando temos o sistema com sol-gel, ocorre uma alta taxa de degradação, que decai com o tempo de irradiação, mas que se mantém alta quando é aumentado o leito de reação.

Comparando-se a impregnação do TiO_2 em PET e cilindros de vidro, não há diferença na atividade fotocatalítica para os diferentes suportes, embora o vidro tenha a capacidade de aderir uma maior quantidade de catalisador, conforme demonstrado pelas análises de Ti nos materiais utilizados. Por outro lado, a vantagem em se utilizar o PET está no fato de ser um plástico de baixo custo, que

pode ser moldado, inclusive na forma de monolitos, aumentando a turbulência no reator e a área de exposição, principalmente porque o plástico é transparente à radiação UV-Visível. Esta transparência também torna o filme com sol-gel mais atrativo para utilizações em fotocatalise por formar filmes transparentes e não opacos como é o caso do P-25. Além disso, o PET é mais leve e difícil de romper com impactos ou pressões, sendo, portanto, mais fácil de ser manuseado.

Finalmente, neste trabalho observou-se as diferenças significativas que existem entre as duas formas de impregnação do TiO_2 no suporte e como o modelo de reator, assim como o leito da reação, são importantes para eliminação do composto estudado.

7.2. Perspectivas futuras

Diante dos resultados obtidos neste trabalho e devido à demanda por novas formas de aplicação da fotocatalise heterogênea, muitas são as perspectivas para sua continuidade. Como sugestões para continuidade deste trabalho são enumeradas abaixo as seguintes propostas:

- Verificar e monitorar a formação de subprodutos da degradação através da adsorção em coluna de Tenax seguida da análise através de termodesorção e injeção em um cromatógrafo com detector de espectrometria de massas (trabalho a ser realizado em colaboração com o CIEMAT-Madrid).
- Variar parâmetros importantes, tais como vazão (tempo de residência), variação no leito do reator e concentração de entrada do composto utilizado.
- Construir novos fotoreatores com maior autonomia de funcionamento e maior absorção de luz para serem aplicados em grande escala.
- Testar novos catalisadores com TiO_2 sensibilizados e impregná-los nos suportes utilizados neste trabalho.
- Testar novos suportes de plástico com maior absorção no visível e incorporação do TiO_2 de uma maneira em que seja melhor fixado no suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRIOS A. G., Gray K A, Welt E. Photocatalytic transformation of 2,4,5-trichlorophenol on TiO₂ under sub-band-gap illumination. **Langmuir**, v. 19, p. 1402, 2003.
- AHLSTROM Mitsubishi Materials Corp. Disponível em: <www.mmc.co.jp/english/index.html>. Acesso em: 01 de setembro de 2008.
- AIROLDI, C., Farias, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, p.84-88, 2000.
- ALBERICI, R.M., Canela, M.C., Eberlin, M.N. e Jardim, W.F. Catalyst Deactivation in the Gas-Phase Destruction of Nitrogen-containing Organic. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 30 p.389-39, 2001.
- ALBERICI, R.M. e Jardim, W.F. Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 335, p. 1-19, 1997.
- ALMQUIST, C. B., Biswas P. Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity. **Journal Catalysis**, v. 212, n. 2, p.145-168, 2002.
- AL-SHAMMIRI, M. Hydrogen Sulfide Emission from the Ardiyah Sewage Treatment Plant in Kuwait. **Desalination**, v. 170, p.1-13, 2004.
- AMIRHOR, P., Kuter G. A. e Andrade, M. D. (1995), Biofilters and Biosolids, **Water Environmental Technology**, v.3,p. 44-48.
- ÁVILA, P., Sánchez B., Cardona A.I., Rebollar M., Candal R. Influence of the methods of TiO₂ incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase. **Catalysis today**, v.76, p. 271-278, 2002.
- BACSA, R. R., Kiwi J., Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid **Applied Catalysis B: Environmental**. v.16, n. 1, p. 18-28, 1998.
- BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v.77, p.445-459, 2004.
- BAO M. L., Barbieri K., Burrini D., Griffini O. and Pantani F. Determination of trace levels of taste and odour compounds in water by microextraction and gas chromatography-ion-trap detection-mass spectrometry. **Water Research**. v. 31, p.1719–1727, 1997.
- BECK, D.D., J.M. White, and C.T. Ratcliffe. Catalytic reduction of carbon monoxide with hydrogen sulfide. 2. Adsorption of water and hydrogen sulfide on anatase and rutile. **Journal Physical Chemistry**. v. 90, n. 14, p. 3123-3131, 1986.

- BIDEAU, M., Claudel, B. Dubien, C., *et al.* On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.91, p.137-144. 1995.
- BISCHOFF, B. L., Anderson M. A. Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂) **Chemistry Materials**. v. 7, n.1772-1778, 1995.
- BLANCO J., Avila P., Bahamonde, A., Alvarez E., Sfinchez, B, Romero M. Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. **Catalysis Today**. v.29, p.437-442, 1996.
- BRINKER, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., *et al.* Fundamentals of sol-gel dip-coating. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97-108. 1991.
- BROWNLEE B. G., Kenefick S. L., MacInnis G. A. and Hruday S. E., Characterization of odorous compounds from bleached Kraft pulp mill effluent. **Water Science Technology**, v. 31, p. 35–40, 1995.
- BURGESS, J. E., Parsons S. A., Stuetz R. M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. **Biotechnology Advances**. v.19, p. 35-63, 2001.
- CANDAL, R. J., Rodríguez J.; Colón, G. Gelover, S. Santos, E.V., Bleza M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, ed. **RED CYTED VIII-G**, Argentina, cap. 7 (ISBN: 987-43-3809-1), 2001.
- CANELA, M.C., Alberici, R.M. e Jardim, W. F. Gas Phase Destruction of H₂S using TiO₂/UV-Vis. **Journal Photochemistry Photobiology: Chemistry**. 112: 73-80. 1998.
- CANELA, M.C., Alberici, R.M., Sofia, R.C.R., Eberlin, M.N. and Jardim, W.F. Destruction of Malodorous Compounds using Heterogeneous Photocatalysis. **Environmental Science Technology**. v. 33, p. 2788-2792, 1999.
- CANELA M. C., Jardim W. F. (2008) Identification and photocatalytic destruction of malodorous compounds in sewage. **Environmental Technology**. v. 29, p. 673-679, 2008.
- CARDONA, A. I., Candal, R., Sánchez B., Ávila P. Rebollar M. TiO₂ on magnesium silicate monolith: effects of different preparation techniques on the photocatalysis oxidation of chlorinated hydrocarbons. **Energy**. v. 29, p. 845-852. 2004.
- CARVALHO, J. A., Canela M. C., Desativação fotocatalítica: influência da umidade na fase gasosa de compostos com enxofre In: III Encontro de Química Ambiental, Cabo Frio, 2006.
- CARP, O.; Huisman C. L.; Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.
- CANDAL, R.J., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes. **Journal of Environmental Engineering**. v.1999, p. 906-912, 1999.

- CANTAU, C., Pigot T., Brown R., Mocho P., Maurette M.T., Benoit-Marque F., Lacombe S., Photooxidation of dimethylsulfide in the gas phase: A comparison between TiO₂-silica and photosensitizer-silica based materials, **Applied Catalysis B: Environmental** v. 65, p. 77-85, 2006.
- CHAMBERS, C.; Hill C. L. Comparative Study of Polyoxometalates and Semiconductor Metal Oxides as Catalysts Photochemical Oxidative Degradation of Thioethers **Inorganic Chemistry** v. 30, p. 2776-781, 1991.
- CHENG S., Tsai S.J., lee Y. F. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures **Catalysis Today**, v. 26, p.87, 1995.
- DEMEESTERE, K., Dewulf J., Witte B., Langenhove H. V. Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 60, p. 93-106, 2005.
- DIBBLE, L.A. e Raupp, G.B. Kinetics of Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by Near UV Illuminated Titanium Dioxide. **Catalysis Letter**, v.4, p. 345-354, 1990.
- DENG, X. Y., Yue Y. H., Gao Z., **Applied Catalysis B**. v. 39, p.135, 2002.
- DIBBLE, L. A. e Raupp, G. B. Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. **Environmental Science Technology**. v. 26 p. 492-495. 1992.
- DING, X. *et al* Reactive ion beam assisted deposition of a titanium dioxide film on a transparent polyester sheet. **Thin Solid Films**, v. 368, n. 2, p. 257-260, 2000.
- ECOQUESTINTL. Disponível em http://www.ecoquestintl.com/RCI_Technology/index_home.asp. Acesso em: 02 de Março de 2008.
- FERNANDEZ, A *et al*. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysis supported on various rigid supported (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalysis activity in water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 7, n.1-2, p. 49-63, 1995.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemistry Review**. v. 93, p. 342-357, 1993.
- FUJISHIMA, A., Honda, K., **Nature** (London), v. 238, p.37, 1972.
- FRECHEN F. B., Odour Emissions of wastewater treatment plants - recent German experiences. **Water Science Technology**. v. 30, p. 35-46, 1994.
- FUJISHIMA, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**. v. 238, n. 37, 1972.
- GAYA U. I., Abdullah A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and

- problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** v. 9, p. 1–12. 2008.
- GONZÁLEZ, G. N.; Ayllón J. A.; Doménech X.; Peral O. TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 52, p. 69–77, 2004.
- HWANG, Y.; Matsuo T., Hanaki K., Suzuki N. Identification and Quantification of Sulfur and nitrogen containing odorous compounds in wastewater. **Water Research** v. 29, p. 711-718, 1994.
- HOFFMAN, M.R., Martin, S.T., Choi, W. e Bahnemann, D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Review**., v. 95, p. 69-96, 1995.
- HOSSAIN M. M., Raupp G.B., Hay S.O., Obee T.N. Three-dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactor. **AIChE Journal**. v. 45, p. 1309–21, 1999.
- HU, H. Y., Mylon, S. E., Gaboury, B. Volatile Organic Sulfur Compounds in a Stratified Lake. **Chemosphere**, v. 67, p. 911-919, 2007.
- JUNG K. Y., Park S. B., Ihm S. K. **Applied Catalysis A** 224:229, 2002.
- LARSON S. A., Widegren J. A, Falconer J. L. Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania. **Journal of Catalysis**. v.157, p. 611–25, 1995.
- LI, X. Z.; Hou, M. F.; Li F. B.; Chua H. Photocatalytic Oxidation of Methyl Mercaptan in Foul Gas for Odor Control. **Ind. Engineer Chemistry Research** v. 45, p. 487-494, 2006.
- LIM T. H.; Jeong S. M.; Kim S. D.; Gyenis J. Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 34 p.209-217, 2000.
- LIM, T.H.; Kim S. D. Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. **Chemosphere** v. 54, p. 305–312. 2004.
- LINDAN, P.J.D., N.M. Harrison, and M.J. Gillan, Mixed Dissociative and Molecular Adsorption of Water on the Rutile (110) Surface. **Physical Review Letters**. v. 80, n. 4, p. 762. 1998.
- MATTHEWS, R. W. Degradation of or organic compounds. In: Photochemical conversation and storage of solar energy. **Environmental: photochemical and photocatalytic process**. Kluwer Academic Publishers Netherlands p. 427-449. 1991.
- MAIRA, A.J., *et al.*, Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B**. v. 29 p. 327-336, 2001.

- MARQUES, C. F., Canela M. C., Stumbo A. M. Use of $\text{TiO}_2/\text{Cr-MCM-41}$ molecular sieve irradiated with visible light for the degradation of thiophene in the gas phase. **Catalysis Today**, v.133–135, p. 594–599, 2008.
- MILLS, A. e Hunter, S.L. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. **Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry**. v.108, p. 1-35, 1997.
- MORTERRA, C., An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6 Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations. **Journal Chemistry Society**. Faraday Trans. v. 84: p. 1617 - 1637. 1988.
- MUEZZINOGLU, A. A Study of Volatile Organic Sulfur Emissions Causing Urban Odors. **Chemosphere**, v.51, p. 245-252, 2003.
- MUGGLI, D. S., Ding L. **Applied Catalysis B**, v. 32, p. 181, 2001.
- NASSAR, E. J., Ciuffi, K. J., Gonçalves, R. R., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, v. 26, p. 674-677, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P., Jardim, W. F. Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental, **Química Nova**.1997.
- NOGUEIRA, A. F.; Longo C.; De Paoli M. A. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 248, p. 1455-1468, 2004.
- OLIVEIRA A. R. M e Zarbin A. J. G., Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 141-144, 2005.
- KATO, S.; Hirano Y.; Iwata M.; Sano T.; Takeuchi K.; Matsuzawa S. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 57, p.109–115, 2005.
- KATAOKA S., Lee E., Tejedor-Tejedor M. I., Anderson M. A. Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental** v. 61, p. 159–163, 2005.
- KENEFICK S. L., Brownlee B. G., Perley T. R. and Hrudey S. E. A chemical and sensory study of odour compounds in the Athabasca River, Alberta, Canada. **Water Science Technology**. v. 31, p. 15–22, 1995.
- KHIARI D., Barret S. E. and Suffet I. H., Sensory GC analysis of decaying vegetation and septic odours. **Journal American Water Works Associety** v. 89, p. 150–161, 1997.
- KOK G. L., Cisper M. E. and Hemberger P. H., Air analysis using Tenax collection jet-separator enrichment and ion trap mass spectrometric analysis. **Journal American Society Mass Spectrometry**. v. 7, p. 1172–1176, 1996.

- KOZLOV, D. V.; Vorontsov, A. V.; Smirniotis, P. G.; Savinov E. N. Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO₂: kinetic investigations and catalyst deactivation. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 42, p. 77-87, 2003.
- PARSONS, S. A.; Smith, N.; Gostelow, P.; Wishart, J. Hydrogen Sulfide Dispersion Modeling-Urban and Rural Case Studies. **Water Science Technology**, v. 41, n. 6, p. 117-126, 2000.
- PALMISANO L., and Sclafani A. Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes. In: Schiavello, M. (ed.), **Heterogeneous photocatalyst sW. Iley & Sons**, Chichester, p. 109-132, 1997.
- PERAL, J., Domènech, X. e Ollis, D.F. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. **Journal Chemistry Tecology Biotechnology**, v. 70, p. 117-140, 1997.
- PINKILTON Activ. Disponível em: <www.activclass.com/Pages/aboutframe.html>. Acesso em: 01 de setembro de 2008.
- PORTELA, R., Sánchez B., Coronado J. Photocatalytic oxidation of H₂S on TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films. **Science & Technology Network, Inc. Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 10, n. 2, 2007a.
- PORTELA, R., Coronado J., Sánchez B., Candal, R., Suárez, S. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. **Catalysis today**, v. 129, p. 223-230, 2007b.
- RODRIGUES, S.; Uma, S.; Martyanov, I.N.; Klabunde, K.J. Visible light induced PHOTOCATALYTIC activity for degradation of acetaldehyde using transition metal incorporated Al-MCM-41 (aluminum doped silica zeolitic material). **Journal Photochemistry Photobiology A**. v. 165, p. 51-58, 2004.
- ROMERO J., Ventura F., Caixach J., Rivera J., Godé L. X. and Niñerola, J. M. Identification of 1,3-dioxanes and 1,3-dioxolanes as malodourous compounds at trace levels in river water, groundwater, and tap. **Water Environmental. Science Technology**. v. 32, p. 206–216, 1998.
- SÁNCHEZ, B., Canela M. C., Suárez S., Portela R., Coronado J., Identification of malodorous compounds produced in different locations of one wastewater treatment plant in Madrid, Spain. In: **Indoor Air**, Copenhagen, 2008.
- SÁNCHEZ B.; Coronado J.M.; Candal R.; Portela R.; Tejedor I.; Anderson M. A.; Tompkins D.; Lee T. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloethylene in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 66, p. 295-291, 2006.
- SÁNCHEZ B.; Portela R, Coronado J.M.; Candal R; Suarez S. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. **Catalysis Today**, v.129, p. 223–230, 2007.

- SAUER M. L.; Ollis D. F. Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor. **Journal of Catalysis**. v.149, p. 81-91,1994.
- SHENG Y., Chen F., Wang X., Sheng G., Fu J. Odorous Volatile Organic Sulfides in Wastewater Treatment Plants in Guangzhou, China. **Water Environment Research**, v.80, n.4, p. 324, 2008.
- SMET, E., Langenhove, H. V. Abatement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Odorous Emissions from the Bio-Industry. **Biodegradation**, v. 9, p. 273-284, 1998.
- SMET, E., Lens, P., Langenhove, H. V. Treatment of Waste Gases Contaminated with Odorous Sulfur Compounds. Crit. Rev. **Environmental Science Technology**. v. 28 n. 1, p. 89-117, 1998.
- SONG L.; Qui R.; Mo Y.; Zhang D.; Wei H.; Xiong Y. Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO₂ semiconductor particulate system under the irradiation of visible light. **Catalysis Communications**. v. 8, p. 429-433, 2007.
- SUNGIMOTO, T., Zhou X., Muramatsu A, Synthesis of uniform anatase TiO₂ anatase nanoparticles by sol sol-gel method: 1. Solution chemistry of Ti(OH)_n (4-n)⁺ complexes. **Journal of colloid and interface science**. v. 252, n. 2, p. 339-346, 2002.
- SUZUKI, K., Stoh, S. and Yoshida, T. Photocatalytic Deodorization on TiO₂ Coated Honeycomb Ceramics. **Denki Kagaku**, v. 59, n. 6, p. 521-523, 1991.
- STUETZ, R. M., Fenner, R. A., Engin, G. Assessment of Odorous from Sewage Treatment Works by an Electronic Nose, H₂S Analysis and Olfactometry. **Water Research**, v. 33 n. 2, p. 453-461, 1999.
- SCHWITZGEBEL, J., et al., Role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO₂-photocatalyzed air oxidation reactions. v. 99, p. 5633-5638, 1995.
- VAN, Langenhove H. V., Roelstaete K., Shamp N. and Houtmeyers J., GC-MS identification of odourous volatiles in wastewater. **Water Research**. v. 19, p. 597-603. 1985.
- VORONTSOV, A V.; Savinov, E. N.; Lion, C.; Smirniotis, P. G. **Applied Catalysis B. Environmental**. v. 44, p. 25-40, 2003.
- YU, H., Lee S.C, Yu J., Ao C.H. Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 246, p. 206-211. 2006.
- ZHAO J.; Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**, v. 38, p. 645 -654, 2003.
- ZANDER A. K. and Pingert P. Membrane-based extraction for detection of tastes and odours in water. *Water Research*. v. 31, p. 301-309, 1997.

ZIOLLI, R. L., Jardim, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n. 3, p. 319-325. 1998.

XU, Q., Anderson M A, Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. **Journal Materials Research**. v. 6, n. 5, p. 1073-1081, 1991.

WU, C., Yue, Y., Deng X., Hua W., Gao Z., Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations **Catalysis Today**. v. 93-95, p. 863-869, 2004.

WU, B. Z.; Feng, T. Z.; Sree, U.; Chiu, K. H.; Lo, J. G. Sampling and Analysis of Volatile Organics Emitted from Wastewater Treatment Plant and Drain System of an Industrial Science Park. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, n. 1, p. 100-111, 2006.