

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes

Tese de Doutorado

Maria Cristina Canela

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas, outubro de 1999

0675000-8

UNIDADE	I. Q.
N.º CHAMADA:	T/Unicamp
	C1621
V.	Ex.
TOMBO BC/	40912
PROC.	278100
C	☐
D	☒
PREÇO	\$11,00
DATA	12/04/00
N.º CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

CM-00138992-9

C1621

Canela, Maria Cristina

Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes / Maria Cristina Canela. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Fotocatálise. 2. TiO_2 . 3. Análise Sensorial.

I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**À Deus, aos meus pais, Nair e
Claudio, e à toda a minha
família que sempre me
amaram e me protegeram.**

**Ao Toy, meu amor e companheiro,
que vive, sonha e sorri ao
meu lado.**

Agradecimentos

Ao Wilson, por tantos anos de orientação, aprendizado, confiança e amizade.

A todas os colegas que fizeram ou fazem parte do Painel Olfativo (Airton, Claudia, Carminha, Emerson, Fernanda, Jarbas, Ivo, Martha, Márcia, Pilar, Pedro, Raquel Nogueira, Raquel Sofia, Roberta, Rosana e Soraya) pela paciência, cooperação e seriedade nas análises sensoriais.

Ao prof. Dr. Ulf F. Schuchardt pela oportunidade de usar o GC-MS, sem o qual esta tese não teria o mesmo valor.

Ao Axé e ao Guerreiro pela ajuda na utilização do GC-MS.

À Valquíria pela paciência e colaboração durante os trabalhos de identificação

À Rosana pela grande colaboração, motivação e co-orientação nos trabalhos de fotocatalise e principalmente pela amizade.

Ao prof. Dr. Marcos Eberlim pela utilização de seu laboratório e pelas discussões de massas e mecanismos.

Ao prof. Dr. Irving H. Suffet (Mel) e à Karina Wiesenthal, pela acolhida e ensinamentos durante a minha estadia na Universidade da Califórnia (UCLA).

Aos amigos do LQA/GIA: Pedro, Fernanda, Cláudia, Edna, Carlos, Roberta, Patrícia, Raquel Sofia, Raquel Nogueira, Tuca, Vera, Martha, Andrea, Ivo, Célio, Jarbas, Soraya, Pina, Henrique, Emerson, Carminha, Renato, Saliba, Pilar, Jeferson, Ismael, Ileana, Gianni, Bitão, Fernando, Shaolin e Angelo.

A todos os meus amigos da Unicamp, à Mancha Magenta e aos meus amigos de Jacutinga.

À Fapesp pela concessão da bolsa e do estágio no exterior e ao assessor da Fapesp pelas críticas, sugestões e incentivos.

Ao Instituto de Química da UNICAMP.

Resumo

Título: Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluente

Autor: Maria Cristina Canela

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Palavras-chave: Fotocatálise, odor, análise sensorial, TiO_2

Os compostos causadores de odor têm sido um dos principais incômodos às populações sob a ação das fontes de emissão. Dentre os principais compostos causadores de odor estão os que contêm enxofre, nitrogênio ou grupos cetona, aldeído e ácido, que possuem um limite olfativo extremamente baixo. Neste trabalho foram identificados alguns destes compostos usando pré-concentração em coluna de adsorção (Tenax®) e extração líquido-líquido, além da análise sensorial em três amostras de efluentes: esgoto doméstico (ESD), efluente bruto de uma fábrica de gelatina antes (Gel1) e após o tratamento físico-químico (Gel2). Para a amostra ESD foram identificados alguns compostos contendo enxofre e nitrogênio, hidrocarbonetos, benzenos substituídos, além de componentes de óleos essenciais e aldeídos. Estes compostos foram responsáveis pelo odor séptico e grama/terra descrito pelo painel sensorial. Para as amostras Gel1 e Gel2, compostos como dissulfeto e trissulfeto de dimetila foram identificados em grande intensidade, assim como os compostos fenólicos (fenol e *p*-cresol) e indol. Estes compostos foram responsabilizados pelos odores desagradáveis detectados pelos provadores. O H_2S foi detectado em todas as amostras e NH_3 foi detectada nas amostras da fábrica de gelatina. Após a identificação foram feitos estudos de destruição fotocatalítica dos compostos voláteis usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ e, dentre todos os compostos estudados, tais como o H_2S , compostos orgânicos contendo enxofre e contendo nitrogênio, a taxa de degradação foi de aproximadamente 100%. Os principais produtos da degradação dos compostos de enxofre foram íons SO_4^{2-} e CO_2 , e para os compostos de nitrogênio, íons NH_4^+ , NO_3^- e CO_2 . Estudos sobre a fotodestruição dos compostos causadores de odor nas amostras ESD, Gel1 e Gel2, mostraram que a maior parte dos compostos foi destruída, uma vez que verificou-se sensorial e cromatograficamente uma diminuição significativa tanto na intensidade do odor como na área dos picos cromatográficos. A fotocatalise é bastante promissora na degradação de poluentes em fase gasosa, sendo muito eficiente quando estes compostos se encontram em baixas concentrações.

Abstract

Title: Identification and Gas Phase Photocatalytic Destruction of Malodorous Compounds in Wastewater.

Author: Maria Cristina Canela

Advisor: Wilson de Figueiredo Jardim

Key words: Fotocatalysis, odor, sensory analysis, TiO_2

Malodorous compounds have been a nuisance in any neighborhood under the influence of emission sources. The odors are caused mainly by sulfurous and nitrogen compounds, ketones, aldehydes and acids, which show an extremely low odor threshold. In this work, malodorous compounds were identified using pre-concentration onto adsorbent column (Tenax®), liquid-liquid extraction, and sensory analysis in three different wastewater samples: sewage (ESD), raw wastewater of a jelly factory before (Gel1) and after the physico-chemical treatment (Gel2). For the ESD some sulfur and nitrogen containing compounds, hydrocarbons, substituted benzenes, beside components of essential oils and aldehydes were identified. These compounds were considered as the main responsible for the septic and grass/earth odor described by the panel. For Gel1 and Gel2, compounds such as dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide were present in high concentration. Phenolic compounds (phenol and *p*-cresol) and indol, were also detected. H_2S was detected in all samples and NH_3 was detected in both Gel1 and Gel2. Photocatalytic destruction of volatile compounds such as H_2S , sulfur and nitrogen-containing compounds was achieved using TiO_2 /UV-VIS, with rates of degradation around 100%. The main products detected in the degradation of sulfur-containing compounds were SO_4^{2-} ions and CO_2 , whereas for nitrogen-containing compounds, NH_4^+ and NO_3^- ions, and CO_2 were the major products. Studies about photodestruction of malodorous compounds in the ESD, Gel1 and Gel2 samples showed that the main compounds were destructed, which was observed by both sensory analysis and GC through an abatement in the intensity of odor and in the chromatograms peak areas. Photocatalysis seems to be a promising technology in the degradation of pollutants in the gas phase, mainly at low concentrations.

Curriculum

FORMAÇÃO ACADÊMICA

⇒ Bacharel em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1993.

⇒ Mestre em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995.

PUBLICAÇÕES

Jardim, W.F. e Canela, M.C., Aspectos ecotoxicológicos do uso do mercúrio nos garimpos, *Revista de Química Industrial*, 690, 14 (1992).

Jardim, W.F., Gimenez, S.M.N., Canela, M.C. e Moraes S.G., Acute Toxicity of Hg^0 and Hg^{2+} Ions to *Escherichia coli*. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 5 (3), 97-100, (1993).

Canela, M.C., Jardim, W.F. e Rohwedder, J.J.R., (1996) Automatic Determination of Mercury in Samples of Environmental Interest. *J. Autom. Chem.*, 18 (6): 193-198.

Canela, M.C. e Jardim W.F., (1997) The Fate of Hg^0 in Natural Waters. *J. Braz. Chem. Soc.*, 8 (4): 1-6.

Canela, M.C., Alberici, R.M. e Jardim, W.F., (1997) Gas Phase Destruction of H_2S using $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$. *J. Photochem. Photob.: Chemistry*, 112: 73-80.

Canela, M.C.; Alberici, R.M.; Sofia, R.C.R.; Eberlin, M.N. and Jardim, W.F. (1999), Destruction of Malodorous Compounds Using Heterogeneous Photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2788-2792.

PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

Canela, M.C. e Jardim, W.F., " Propriedades sensoriais em Química Ambiental: determinação olfativa de H_2S em água" - 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, Resumo-IC -55, (1992).

Canela, M.C. e Jardim, W.F., "Adsorção das espécies de Hg^{2+} e Hg^0 no material particulado" - 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, Resumo-QA- 129, (1992).

Canela, M.C. e Jardim, W.F., "Estudo da solubilidade de mercúrio e sua adsorção ao material particulado em suspensão", XXXII Congresso Brasileiro de Química e V Jornada Brasileira de Iniciação Científica em Química, Belém-PA (1992).

Valente, A.L.P., Augusto, F., Sugisaki, C.H., Passoni, L.C., Canela, M.C., Angelo, R.S., e Gazotti JR, W.A.; "Identificação e Caracterização de Óleos Essenciais por Cromatografia Gasosa", 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, Resumo QA-65, (1993).

Susizaki, C.H., Passoni, L.C., Canela, M.C., Angelo, R.S., Gazotti JR., W.A. e Rohwedder, J.J.; "Estudo Comparativo entre Espécies de Feijões Ricos em Urease na Determinação de Uréia por Análise em Fluxo", 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, Resumo IC-74, (1993).

Gimenez, S.M.N., Canela, M.C., Moraes, S.G. e Jardim, W.F.; "Ensaio de Toxicidade Aguda das Espécies Hg^0 e Hg^{2+} utilizando *E. coli* como organismo teste", 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, Resumo AB-32, (1993).

Canela, M.C., Rohwedder, J.J.R. e Jardim, W.F.; "Sistema automático para determinação de mercúrio por Absorção Atômica do Vapor Frio", 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, Resumo AB-63, (1995).

Canela, M.C., Alberici, R.M. e Jardim, W.F., "Destruição de H_2S em fase gasosa utilizando TiO_2/UV ". 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, Resumo AB-55, (1996).

Alberici, R.M., Canela, M.C. e Jardim, W.F., "Aplicação Fotocatalítica para Destruição de Fumaça de Cigarro usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ ". 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, Resumo AB-24, (1997).

Jardim, W.F. e Canela, M.C., "The Fate and Toxicity of Hg⁰ in Tropical Waters". International Conference on Human Health Effects of Mercury Exposure, Tórshavn-Faroe Islands, Finlândia, pg. 65, (1997).

Canela, M.C., Alberici, R.M. e Jardim, W.F., "Heterogeneous Photocatalysis"an Emerging Technology for Remediation of Atmospheres Contaminated by Volatile Organic and Inorganic Compounds". *Green Chemistry: Challenging Perspectives*. Veneza, Itália, P14, (1997).

Canela, M.C., Alberici, R.M. Sofia, R.C. e Jardim, W.F., "Malodorous Compounds Control by Heterogeneous Photocatalysis". *XI Chemrawn Meeting on Environmental Chemistry, Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry*. Montevideo, Uruguai, (1998)

Canela, M.C., Alberici, R.M., Sofia, R.C., Eberlin, M.N. e Jardim, W.F., "Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de odor". da 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, Resumo AB-45, (1998).

Alberici, R.M.; Nogueira, R.P.; Canela, M.C.; Guimarães, J.R. e Jardim, W.F., "Advanced Oxidation Processes Applied to the Treatment of Organic and Inorganic Contaminants". *XXVI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental*. Lima, Peru. (1998).

Canela, M.C., Jardim, W.F., "Identificação dos Principais Compostos Causadores de Odor em uma Estação de Tratamento de Efluente. 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, Resumo AB-083, (1999).

Canela, M.C., Alberici, R.M. Eberlin, M.N. e Jardim, W.F., "Photocatalytic Degradation of Malodorous Compounds Containing Nitrogen Atoms". *The Fouth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Albuquerque, EUA, pg. 157 (1999).

Índice

Abreviaturas e Símbolos	01
Considerações Iniciais e Objetivos	03
1. Análise Sensorial	
1.1.Introdução	06
1.2.Parte Experimental	09
1.2.1.Treinamento do Painel	09
1.2.2.Classificação de atributos e treinamento sensorial de intensidade	12
1.3.Resultados e Discussão	13
1.3.1.Métodos sensorial aplicado	13
1.3.2.Treinamento do Painel	14
1.3.3.Levantamento de atributos em uma amostra de esgoto doméstico	18
1.3.4.Levantamento de atributos da amostra da estação de tratamento da fábrica de gelatina	18
1.3.5.Treinamento do painel para classificar intensidade dos atributos para o esgoto doméstico	19
1.4.Conclusões	20
2. Estudos de Transferência de Massa	
2.1.Introdução	23
2.2.Parte Experimental	27
2.2.1.Transferência de massa para compostos orgânicos	27
2.2.2.Transferência de massa do oxigênio	29
2.2.3.Transferência de massa de compostos orgânicos do esgoto	29
2.2.4.Análises utilizando GC-FID	29
2.2.5.Análise de carbono orgânico total (TOC)	30
2.3.Resultados e Discussão	31
2.3.1.Calibração no GC-FID e extração	31
2.3.2.Transferência de massa dos compostos orgânicos e do oxigênio	31
2.3.3.Transferência de massa de compostos orgânicos do esgoto	38

2.3.4. Transferência de massa e análise sensorial	39
2.4. Conclusões	42
3. Identificação de Compostos Causadores de Odor	
3.1. Introdução	45
3.1.1. Fontes e principais compostos causadores de odor	45
3.1.2. Métodos usados para identificação de compostos causadores de odor	47
3.2. Parte Experimental	49
3.2.1. Determinação de COT e pH nas amostras de efluentes	49
3.2.2. Identificação de H ₂ S e NH ₃	49
3.2.3. Identificação dos compostos causadores de odor usando pré-concentração através do P&T	50
3.2.4. Pré-concentração em diclorometano	53
3.2.5. Coinjeção de compostos padrões	53
3.3. Resultados e Discussão	54
3.3.1. Resultados de TOC e pH nas amostras de efluentes	54
3.3.1. Identificação dos compostos causadores de odor em efluentes	54
3.4. Conclusões	67
4. Fotocatálise Heterogênea de Compostos Causadores de Odor	
4.1. Introdução	69
4.1.1. Tecnologias convencionais para controle de odor	69
4.1.2. Processos oxidativos avançados	70
4.1.3. Fotocatálise heterogênea usando TiO ₂ /UV-VIS em fase gasosa	70
4.2. Parte Experimental	74
4.2.1. Aparelhagem utilizada nos experimentos de fotocatálise	74
4.2.2. Destruição fotocatalítica de H ₂ S	75
4.2.3. Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo enxofre	77

4.2.4.Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo nitrogênio	80
4.2.5.Destruição fotocatalítica de compostos causadores de odor presente nas amostras de efluentes	81
4.3.Resultados e Discussão	82
4.3.1.Destruição fotocatalítica de H ₂ S	82
4.3.2.Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo enxofre	91
4.3.3.Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo nitrogênio	99
4.3.4. Destruição fotocatalítica de compostos causadores de odor presente nas amostras de efluentes	105
4.4.Conclusões	113
5.Considerações finais	
5.1.Conclusões gerais	116
5.2. Perspectivas futuras	117
5.3. Referências	118
6.Apêndice	135

Abreviaturas e símbolos

A_B	Área superficial das bolhas de ar
a	Área interfacial por unidade de volume de líquido.
ADQ	Análise Descritiva Quantitativa
ANOVA	Análise de Variância
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
$C_{g,y}$	Concentração da substância y na fase gasosa.
$C_{L,y}$	Concentração do composto y no interior do líquido.
$C_{L,y}^*$	Concentração líquida do composto y em equilíbrio com a concentração da fase gasosa.
CAG	Carvão Ativo Granular
CLSA	Closed Looping Stripping Analysis
CI	Ionização Química (do inglês, Chemical Ionization)
CID	Dissociação Induzida por Colisão (do inglês, Collision Induced Dissociation)
D	Difusividade em água à diluição infinita.
DCM	Diclorometano
EI	Impacto de Elétrons (do inglês, Electron Impact)
ESD	Esgoto Doméstico
F_y	Taxa de transferência de massa do composto y de um sistema de aeração
FIA	Análise por Injeção em Fluxo (do inglês, Flow Injection Analysis)
FPA	Flavour Profile Analysis
FTIR	Infra-vermelho com Transformada de Fourier
Gel1	Efluente bruto da fábrica de gelatina
Gel2	Efluente bruto da fábrica de gelatina após tratamento físico-químico com sulfato de alumínio.
GC-FID	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Ionização em Chama
GC-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
GC-O	Cromatografia Gasosa Olfatométrica
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
H_y	Constante de Henry para o composto y.

I_0, I	Intensidade de odor no tempo 0 e no tempo x
IR	Infra-vermelho
$K_{oL,y}$	Coefficiente de transferência total de massa.
$k_{L,y}$	Coefficiente de transferência de massa da fase líquida.
k_{Gy}	Coefficiente de transferência de massa da fase gasosa.
$N_{o,y}$	Taxa de transferência de massa total do composto y da água para o ar.
NOT	Número de Odor Total
ON/D	Outras Notas/Descrição
P&T	Purge & Trap
POA	Processos Oxidativos Avançados
Q_G	Vazão do gás
SIM	Monitoramento de Íon Seletivo (do inglês, Selective Ion Monitoring)
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês, Solid Phase Extraction)
SPME	Micro-extração em Fase Sólida (do inglês, Solid Phase Microextraction)
TIC	Corrente Total de Íon (do inglês, Total Ion Current)
TOC	Carbono Orgânico Total (do inglês, Total Organic Carbon)
t_R	Tempo de Retenção
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
V_B	Volume das bolhas de ar
V_G	Volume total de todo o gás no sistema
V_L	Volume total do líquido.
VIS	Visível
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
WHO	World Health Organisation
Ω	Expoente de difusividade
ψ	Coefficiente de proporcionalidade para o composto y
τ_G	Tempo de contato das bolhas de ar através do líquido

Considerações Iniciais e Objetivos

A emissão de compostos causadores de odor das mais diversas fontes tem sido motivo de desconforto da população sob a ação das fontes de emissão. Dentre estas fontes estão as indústrias químicas e petroquímicas, de papel e celulose, pinturas e fabricação de tintas, criação de animais e estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais. Nos diferentes processos usados rotineiramente nas estações de tratamento, o efluente pode estar em contato com o ar. Durante este contato, compostos voláteis (orgânicos e inorgânicos) podem ser transferidos do efluente para a atmosfera. Os problemas com odores desagradáveis próximos às estações de tratamento de efluentes já têm sido tema de pesquisa por muitos anos em países como Estados Unidos, Japão e Alemanha (Anderson, 1997; Frechen e Köster, 1998; Islam *et alii*, 1998). Do ponto de vista de qualidade do ar, a emissão de compostos causadores de odor é o incômodo mais fortemente e imediatamente percebido pelo público. De acordo com Lutz *et alii* (1995), a planta de tratamento de efluentes Littleton-Englewood (localizada no Colorado-EUA) recebeu reclamações da população vizinha durante mais de 10 anos devido à liberação de odores desagradáveis. Apenas em 1989 é que se iniciou nesta planta um programa para eliminar estes compostos voláteis.

No Brasil, embora já ocorram muitas reclamações da população quanto aos fortes odores próximo às estações de tratamento de efluentes industriais e domésticos, pouco é feito para controlar, evitar ou identificar este problema. A Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) já vem participando de congressos internacionais que discutem o problema de odores em água potável (Sakagami e Mautone, 1997) e o problema com odores em estações de tratamento de efluentes foi avaliado por Belli Filho e Lisboa (1998), que utilizaram a análise olfatométrica como ferramenta instrumental.

Dentre estes compostos, alguns são bem conhecidos devido ao seu odor peculiar. Os principais compostos causadores de odor são os que contêm enxofre, nitrogênio ou grupos cetona, aldeído e ácido (Campbell *et alii*, 1994; Hwang *et alii*, 1995; Van Langenhove *et alii*, 1985). Outros compostos considerados causadores de odor também foram identificados em estações de tratamento de efluentes, como hidrocarbonetos halogenados (Van Langenhove *et alii*, 1985) e amina, (Hwang *et alii*, 1995). Estes

compostos podem liberar odores de diferentes características (fecal, peixe podre, rançoso, etc.), de acordo com a classe de compostos a qual pertencem (Bonnin *et alii*, 1990; Hwang *et alii*, 1995). Devido à baixa concentração destes compostos na atmosfera, as técnicas mais utilizadas para análises dos mesmos são métodos cromatográficos após pré-concentração, análise sensorial, e mais recentemente os sensores eletrônicos.

As tecnologias convencionais para remover compostos orgânicos e inorgânicos causadores de odor ou não, presentes em efluentes, podem ser classificadas em duas categorias: destrutivas e não-destrutivas (transferência de fase). Algumas vezes, ambos os processos podem ser combinados em uma operação, onde a transferência de fase é seguida por destruição do poluente.

A utilização da fotocatalise heterogênea em fase gasosa para destruição de compostos causadores de odor é uma tecnologia emergente, principalmente quando utiliza semicondutores como o TiO_2 e luz UV-VIS. A grande vantagem deste tratamento sobre os convencionais é o fato de proporcionar, na maioria dos casos, a total mineralização de compostos orgânicos, produzindo CO_2 , H_2O e íons inorgânicos oxidados ou reduzidos de heteroátomos. Também alia alta eficiência com baixos custos operacionais.

Tendo em vista os problemas de qualidade de odor nas proximidades de estações de tratamento de efluentes, o presente trabalho de doutorado tem como objetivo principal a identificação de compostos causadores de odor provenientes de efluente doméstico e industrial, e posterior destruição destes compostos através da oxidação fotocatalítica.

Como objetivo específico, este estudo busca treinar um grupo de pessoas para realizar análises sensoriais. Pretende-se também elucidar alguns aspectos referentes à transferência de massa da fase líquida para a gasosa para se conhecer melhor a emissão dos odores, principalmente, em um reator em batelada com aeração. Como objetivo específico tem-se também a identificação de compostos inorgânicos e orgânicos voláteis por análise sensorial (olfato) balizada pela análise química (GC-MS).

Finalmente, no tocante ao processo destrutivo busca-se a utilização de um reator fotocatalítico heterogêneo para fase gasosa utilizando o semicondutor TiO_2 para destruição de compostos voláteis causadores de odor, avaliando a eficiência deste processo através de análises sensorial e química, após a exposição dos voláteis ao catalisador iluminado com radiação UV-VIS.

Análise sensorial

O primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre análise sensorial, o treinamento realizado com o painel olfativo e as descrições de odor para as amostras de efluentes.



1.1.Introdução

Nos seres humanos, o sentido do olfato é centrado em um conjunto de células nervosas específicas chamadas neurônios olfativos. Estas células são cobertas por uma fina camada de mucosa (10-100 μm de espessura) contendo entre 50×10^6 e 100×10^6 receptores (Callan, 1992; Rossiter, 1996). A explicação para o mecanismo de resposta aos estímulos de odor destes receptores é especulativa. A maioria das teorias se baseiam em mudanças na camada fosfolipídica e nos ciclos enzimáticos. Uma das teorias clássicas de recepção de odor é o modelo chave-fechadura que assume que receptores de odor têm uma configuração tridimensional que se liga precisamente a moléculas específicas. Quando a molécula encontra o receptor, um pulso transmite uma mensagem para o cérebro (Herman, 1992; Hook, 1995; Mills, 1995). A sensação de odor é produzida quando o indivíduo recebe um estímulo de intensidade maior que o seu limite mínimo de percepção. Este limite mínimo ou limite olfativo é definido como a mais baixa concentração que pode ser detectada em 50% de incidências do odor. Um exemplo da sensibilidade do olfato humano é o limite olfativo para as mercaptanas, compostos com odor típico de esgoto, o qual pode chegar a 30 partes por trilhão (ppt) (Mills, 1995).

A quantificação de compostos causadores de odor somente é possível quando os compostos estão presentes em uma quantidade dentro do limite de detecção de um método analítico, os quais são frequentemente maiores que os limites olfativos. O mais sensível instrumento para medir odor é o sistema olfativo humano. Os métodos sensoriais podem ser classificados em (Piggott *et alii*, 1998):

- 1- Métodos de diferença (discriminativos) – verificam se há diferença sensorial entre amostras que possuem composições diferentes provenientes de diferentes lotes, condições de armazenamento, etc.
- 2- Métodos descritivos (analíticos) – descrevem e avaliam a intensidade das características sensoriais das amostras.
- 3- Métodos afetivos – avaliam a preferência e/ou aceitação de um ou mais produtos junto ao mercado consumidor.

O método de diferença é aplicado para análises ambientais quando se utiliza a olfatometria dinâmica. Neste procedimento, os provadores são alternadamente expostos ao ar livre de odor e a uma amostra diluída de ar odoroso. Uma dada vazão de ar contendo um composto odoroso é diluído gradativamente até que o mesmo não seja mais detectado

olfatometricamente. O número de diluições requerido para cada limite é expresso como o Número de Odor Total (NOT) e é usualmente expresso em unidade de odor por m³ (UO m⁻³) (Jones *et alii*, 1994; Mills, 1995; Belli Filho e Lisboa, 1998).

O método descritivo mais utilizado é o FPA (do inglês, Flavour Profile Analysis), que tem sido usado para descrever a intensidade e característica do sabor e odor em amostras de águas. Este método foi desenvolvido pela indústria de alimentos (Caimcross e Sjöström, 1950) e a primeira vez que foi usado em estações de tratamento de águas foi em 1981, pelo Metropolitan Water District of Southern Califórnia (Krasner *et alii*, 1985). Desde 1984, o FPA tem sido usado em outras grandes estações de tratamento de água para descrever a qualidade organoléptica de águas residuárias e potáveis (Bartels *et alii*, 1986).

O FPA é um método baseado na união de resultados de quatro ou mais provadores que trabalham para descrever características sensoriais de amostras de água. Estes resultados incluem a descrição de cada sabor ou odor e de suas respectivas intensidades. Resultados individuais são compilados pelo líder do painel, o qual não é permitido fazer interferências na maneira com que os provadores fazem suas decisões sobre descrições e intensidades. No entanto, há uma oportunidade para os provadores discutirem os resultados para uma maior coerência. Como a análise sensorial é a única forma de fornecer informações necessárias sobre o sabor e o odor em águas potáveis, este método vem sendo bastante utilizado, pois tem fornecido resultados reprodutíveis nas descrições e intensidades de sabor e odor destas amostras (Hargesheimer e Watson, 1996; Khiari *et alii*, 1995; Krasner *et alii*, 1989; Meng *et alii*, 1992; Young *et alii*, 1996). A utilização deste método para análise de odor em estações de tratamento ainda é recente e pouco discutida na literatura, embora alguns trabalhos tragam resultados parciais de análises descritivas (Brownlee *et alii*, 1995; Frechen, 1994; Kenefick *et alii*, 1995).

O FPA difere da olfatosmetria porque, nesse caso, a amostra não é diluída e cada sabor e/ou odor atribuído é individualmente caracterizado e avaliado na sua própria intensidade. A diluição da amostra pode causar modificações nas características sensoriais e, portanto, seus valores podem ser questionados (Bartels *et alii*, 1986; Krasner *et alii*, 1985). Além disso, este tipo de análise sensorial é considerada, por muitos grupos de pesquisa do mundo, como sendo uma análise muito versátil, facilmente adaptável às reais necessidades ou circunstâncias de onde vai ser aplicada (Bartels *et alii*, 1987). No entanto, a seleção e treinamento dos provadores é um importante aspecto que deve ser

considerado para a formação e confiabilidade de um painel (Mallevialle e Suffet, 1987; Krasner *et alii*, 1985; Meng e Suffet, 1997).

Outro método descritivo que se assemelha muito ao FPA é a análise descritiva quantitativa (ADQ), que têm sido bastante utilizada na indústria de alimentos (Damásio e Costell, 1991, Silva *et alii*, 1994). O principal objetivo da ADQ é descrever as características sensoriais de uma amostra e suas intensidades de odor. Existem diferentes métodos para gerar os termos que descrevem as distintas características de uma amostra. Dentre os mais comuns estão a discussão aberta com moderador e o método "Grid". No primeiro caso, os provadores avaliam diversas amostras e comunicam os termos que consideram mais adequados para descrevê-las. Em uma discussão aberta entre eles e o moderador, elegem os termos que melhor definem as amostras. No método "Grid" são apresentados 3 pares de amostras (3 amostras combinadas 2 a 2), solicitando aos provadores que anotem as similaridades e diferenças em cada par. Após reuniões com provadores, nas quais são discutidos os significados dos termos e eliminados os sinônimos e os termos menos freqüentes, consegue-se a lista de características a serem avaliadas na amostra.

A partir da lista de atributos, os provadores são treinados para utilizar escalas para a quantificação destas características. A quantificação é realizada usando escalas de intensidade de odor. As escalas podem ser de dois tipos:

não estruturada (ou gráfica) - linha simples com marcação apenas nos extremos. Por exemplo, extremos como fraco e forte (ver abaixo no próximo item). As vantagens deste tipo de escala são a ausência de valores numéricos rotulados e o mínimo de palavras;

estruturada - os intervalos são rotulados: a) Verbal: série de termos descritivos; b) Numérica: série de números; e c) Mista: números e termos descritivos (ex. 0-nenhum odor; 1-muito fraco; 2-fraco; etc) (Damásio e Costell 1991).

A ADQ pode ser considerada um método bastante confiável para realizar testes de análise sensorial desde que os provadores sejam bem treinados, considerando conjuntamente três características: capacidade discriminatória, reprodutibilidade e concordância (Damásio e Costell, 1991). Os resultados normalmente são tratados utilizando-se análise de variância (ANOVA) tendo-se como causas de variação amostras e provadores. Os provadores são selecionados com base em sua capacidade discriminatória ($p_{amostra} < 0,50$), reprodutibilidade ($p_{repetições} \geq 0,05$) e consenso com o restante da equipe sensorial, conforme sugerido pela ASTM (1976).

Comparando-se o FPA com a ADQ, observa-se que existe pouca diferença entre um método e outro, embora no caso do FPA não exista uma descrição prévia da amostra e a quantificação é feita primeiro individualmente e depois por consenso de grupo. O princípio é o mesmo, mudando apenas a metodologia de aplicação e interpretação dos resultados.

Embora ocorra algum questionamento sobre o risco da aplicação da análise sensorial para determinados compostos, toda a extensa literatura sobre este procedimento, praticamente ignora que os provadores estejam sendo expostos a riscos. O único trabalho encontrado enfocando este aspecto foi de Schweitzer e Suffet (1997), publicado no 5^o International Symposium on Off-Flavors in the Aquatic Environment, onde os autores estudaram o risco de exposição dos provadores durante o treinamento do painel utilizando os compostos sugeridos pelo método FPA apresentado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW). Os autores concluíram que o procedimento envolve uma pequena inalação dos compostos presentes em baixas concentrações na água. Além disso, os provadores abrem o frascos e analisam o odor rapidamente ficando apenas alguns segundos em contato com a amostra. Portanto, as concentrações de exposição são em muitos casos muito menores que o limite de exposição legal, mesmo que os provadores fiquem expostos por 20 minutos. O limite legal leva em consideração um longo tempo de exposição, sem interrupção. Por outro lado, os autores advertem que estas sessões devem ser conduzidas com cautela, tendo em vista que alguns compostos usados são potencialmente cancerígenos.

1.2. Parte Experimental

1.2.1. Treinamento do Painel

Para o treinamento durante o decorrer do trabalho foram escolhidas 16 pessoas do laboratório de Química Ambiental e do laboratório de Instrumentação do Instituto de Química da Unicamp. Estas pessoas foram instruídas a não usar perfume e/ou loções de barbear no dia da análise, bem como não comer ou fumar 15 minutos antes da mesma. Iniciou-se o treinamento com a análise descritiva de soluções pré-determinadas pelo SMEWW (Flavour Profile Analysis – FPA-2170), com algumas modificações (tabela 1.1).

As soluções foram preparadas de acordo com a tabela 1.1, em frascos de vidro de boca larga de 500 mL, com tampas de vidro. Os frascos foram lavados com água e sabão, água destilada e água desionizada fervente, e secos em estufa a 100 °C, a fim de que nenhum composto causador de odor estivesse presente. As soluções foram classificadas por códigos para que os provadores não pudessem identificá-las. Duas soluções foram apresentadas para os provadores, uma contendo água desionizada e outra contendo o composto com odor. Os provadores foram conduzidos a identificar entre as duas soluções qual continha o odor e descrevê-lo (Apêndice-ficha nº 1). Inicialmente, as análises foram feitas individualmente ao longo de três dias para que não ocorresse fadiga do provador. Após a descrição individual de todas as soluções, foi realizada uma discussão com todos os provadores para que eles pudessem examinar as soluções e discutir suas impressões, chegando a um consenso. As descrições usadas por menos de 50% dos provadores foram chamadas de "outras notas" e listadas separadamente.

Tabela 1.1 - Soluções referência para treinamento do painel na análise descritiva.

Compostos	Preparação e Concentração estoque*	Concentração Teste
Benzaldeído (Vetec)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 200 µL estoque/200 mL	1 mg L ⁻¹
Cloro (livre)	200 mL de água de torneira	Aproxim. 2 mg L ⁻¹
Cumeno (Rhodia)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 20 µL estoque/200 mL	100 µg L ⁻¹
o-xileno (Riedel de Hæen)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 40 µL estoque/200 mL	200 µg L ⁻¹
Metil Metacrilato (Reagen)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 300 µL estoque/200 mL	1,5 mg L ⁻¹
Grama	2 g de gramas colocada em 200 mL de água e deixados por 3 dias para degradação vegetal.	-
Mangueira de Borracha (Latéx)	10 pedaços de 1 cm de mangueira de borracha fervidos em 200 mL de água e deixados de um dia para outro	-
Cravo da Índia	Adição de 2 cravos em 200 mL de água deixados de um dia para outro	

d-Limoneno (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ 400 µL estoque/200 mL	2 mg L ⁻¹
Dodecil Mercaptana (Pennwalt)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 20 µL estoque/200 mL	1 mg L ⁻¹
1-Dodecanol (Reagen)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ (dissolução em 2 mL de metanol) 200 µL estoque /200 mL	2.5 mg L ⁻¹
Sabão (Ipê)	Adição de 5 g de raspas de sabão em pedra em 200 mL de água.	
2-Heptanona (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 100 µL estoque/200 mL	500 µg L ⁻¹
Eucaliptol (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 40 µL estoque/200 mL	200 µg L ⁻¹
Difenil Éter (Reagen)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ (dissolução em 2 mL de metanol) 20 µL estoque /200 mL	100 µg L ⁻¹
Estireno (Sardi)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 100 µL estoque/200 mL	500 µg L ⁻¹
Heptanal (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 20 µL estoque/200 mL	100 µg L ⁻¹
Hexanal (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 40 µL estoque/200 mL	200 µg L ⁻¹
cis-3-Hexen-1-ol (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 100 µL estoque/200 mL	500 µg L ⁻¹
trans-2-Nonenal (Aldrich)	solução estoque 1000 mg L ⁻¹ ; 40 µL estoque/200 mL	200 µg L ⁻¹

* Todas as diluições foram feitas com água desionizada livre de odor.

A etapa seguinte do treinamento foi quanto à intensidade de odor. Foram feitas soluções de várias concentrações de 1-butanol de acordo com Callan (1992), utilizando os mesmos frascos descritos acima e o mesmo procedimento de lavagem. Inicialmente preparou-se uma solução usando 4 mL de 1-butanol (Fluka) em 200 mL de água desionizada e a partir desta foram feitas diluições utilizando 100 mL da solução mais concentrada e diluindo para 200 mL de água desionizada. As concentrações finais foram de 9,4; 18,8; 37,5; 75,0; 150; 300; 600; 1200; 2500; 5000; 10000; e 20000 mg L⁻¹. Os provadores analisaram as soluções em ordem crescente de intensidade e relacionaram esta intensidade com as seguintes classificações: 0 - sem odor perceptível; 1 - odor pouco perceptível; 2 - fracamente perceptível; 3 - claramente perceptível; 4 - forte; 5 - muito forte;

6 - mais forte do que o 5; 7 - mais forte que o 6; 8 - mais forte que o 7 e subseqüentemente (Apêndice -ficha nº 2). Foi possível determinar o limite olfativo de cada provador diluindo-se as soluções até que o mesmo não pudesse mais detectar odor de 1-butanol. O limite olfativo foi calculado para cada provador. Em uma outra sessão, as mesmas soluções de 1-butanol foram refeitas e colocadas de forma aleatória e os provadores foram instruídos a colocar em ordem crescente de intensidade.

1.2.2. Classificação de atributos e treinamento sensorial de intensidade

Para obter as melhores condições para a aplicação da análise sensorial na destruição dos compostos causadores de odor, optou-se por utilizar em conjunção com a FPA, a ADQ. Foram escolhidas três amostras de efluentes para serem trabalhadas ao longo do projeto. Uma amostra de esgoto doméstico (ESD), a qual foi coletada antes da grade de separação na estação de tratamento de esgoto doméstico. As outras duas amostras foram coletadas em uma fábrica de gelatina e cola no interior de São Paulo. As amostras correspondem ao efluente bruto da fábrica antes (Gel1) e após o tratamento físico-químico (Gel2).

Através das amostras ESD, Gel1 e Gel2, foram estabelecidas descrições de consenso do painel. Para a amostra de esgoto doméstico fez-se vários tratamentos dando origem a três outras amostras (A, B, C). A amostra A que corresponde ao esgoto aerado por 8 horas; a amostra B que corresponde ao esgoto estocado por 10 dias a 4 °C; e a amostra C que corresponde ao esgoto recém-coletado. As amostras foram apresentadas três vezes para cada provador em pares (Ex. A e B; A e C e B e C) devidamente codificadas e de forma aleatória. Foi pedido aos provadores que registrassem as similaridades e diferenças de cada par com relação ao odor das mesmas (Método "Grid") (Apêndice -ficha nº 3). Após apresentar uma lista com todos os atributos levantados pelos provadores, foi realizada uma discussão com a equipe.

Para realizar um treinamento de intensidade de odor e verificar a capacidade discriminatória, a reprodutibilidade e a concordância deste painel, as amostras A, B e C foram apresentadas aos provadores em diferentes diluições (25%, 50% e 75%), em duas sessões (1 e 2) (tabela 1.2). As amostras foram diluídas com água desionizada e colocadas em béqueres de cor âmbar, com um volume final de solução de 100 mL. Os provadores utilizaram uma escala não-estruturada (Apêndice - ficha nº 4), onde a

intensidade de odor nas amostras podia ser assinalada utilizando padrões de comparação, onde um dos extremos da escala era forte (amostra pura) e o outro fraco (água desionizada). O valor de intensidade foi marcado na escala e medido com régua; em seguida, os resultados foram tratados por ANOVA utilizando o programa Origin 4.5.

Tabela 1.2– Porcentagem das amostras A, B e C usadas em cada sessão.

Sessão	A	B	C	A	B	C
1	50%	25%	75%	75%	-	50%
2	75%	50%	25%	-	75%	25%

Foi realizado um exercício com figuras para familiarização dos provadores com a escala não-estruturada. O exercício consiste de figuras parcialmente preenchidas de preto e uma escala com extremos denominados "nenhum preenchimento" e "totalmente preenchido". Os provadores analisam a figura e colocam na escala qual proporção da figura está preenchida. No exemplo abaixo, metade da figura está preenchida de preto, portanto a marcação correta é o no centro da escala.

Ex.:



1.3. Resultados e Discussão

1.3.1. Método sensorial aplicado

A escolha de um método sensorial que se adequasse às necessidades de aplicação da análise sensorial foi baseado nas informações colhidas na literatura e nos tipos de experimentos que seriam realizados. Muitos trabalhos ressaltam que tanto o FPA quanto a ADQ podem sofrer algumas modificações nos procedimentos de aplicação, de acordo com o seu emprego (Bartels *et alii*, 1986). Portanto, optou-se por unir alguns procedimentos do FPA e da ADQ, dando mais ênfase à última. Isto foi feito baseando-se

na facilidade de aplicação e possibilidade de colher resultados mais completos que a mesma oferece. O início do treinamento, a maneira de descrever os compostos causadores de odor, e a discussão destes resultados com todo o grupo foi escolhida baseando-se no método FPA. Para quantificar a intensidade de odor na entrada e saída do reator durante a fotodestruição dos compostos causadores de odor preferiu-se utilizar a escala sugerida pelo método ADQ.

1.3.2.Treinamento do Painei

Devido às diferenças individuais e a falta de hábito das pessoas em detectar e descrever odores, foi necessário realizar um treinamento prévio dos provadores antes de iniciar o trabalho com análise sensorial. Este grupo é chamado de "painel olfativo". Como recomendado pela literatura, foi treinado um número grande de pessoas para assegurar que no mínimo quatro poderiam estar disponíveis durante as sessões de análise sensorial. A reprodutibilidade dos resultados dependem do treinamento e experiência dos provadores. Foram treinadas neste trabalho 16 pessoas em uma faixa etária de 22-36 anos, sendo que 18% eram fumantes. A faixa etária é importante, uma vez que em idade mais elevada a propriedade olfativa pode ser prejudicada. Segundo alguns autores, o fato dos provadores fumarem também poderia prejudicar esta propriedade (Bartels *et alii*, 1986). No entanto, foi observado que um dos fumantes apresentava uma sensibilidade muito alta aos compostos causadores de odor mesmo sendo fumante, o que concorda com Amoore (1986), que não observou nenhuma diferença entre fumantes e não-fumantes.

A primeira parte do treinamento foi feita com relação às descrições qualitativas do odor dos padrões referência descritos pelo método FPA. Em uma primeira descrição destes compostos, observou-se uma grande dificuldade dos provadores em expressar suas impressões com relação aos odores detectados. Como as análises descritivas foram realizadas em 3 dias, observou-se uma melhora na descrição dos odores na segunda e terceira sessão. Na discussão onde estavam todos os provadores presentes, eles puderam reexaminar a amostra e discutir com seus colegas, chegando a um consenso. No entanto, observa-se através da tabela 1.3 que houve muitas definições para um mesmo odor em que menos de 50% do painel concordavam. Estas diferentes descrições individuais para um mesmo composto também foram notadas por Young *et alii* (1996)

onde, para um único composto, os autores obtiveram sete diferentes descrições. Para verificar a coerência de um painel, Meng e Suffet (1992) definem um termo que é a razão entre o número de outras notas pelo número de descrições iguais (ON/D). Esta razão mostra a familiaridade dos membros do painel com o termo descrito, isto é, um alto valor de ON/D indica que os provadores não possuem um vocabulário comum e um baixo valor indica que os mesmos concordam entre si na descrição de uma determinada amostra. Os resultados obtidos durante este treinamento mostraram que o painel foi bastante coerente com amostras que apresentavam odores mais conhecidos, como cloro, cravo, limoneno, decomposição vegetal, eucalipto, sabão e estireno, sendo que a razão ON/D foi menor que 1 para todos os casos. Por outro lado, para os outros compostos testados este número foi maior que 1, indicando muitas descrições para um mesmo odor. As diferentes descrições para um mesmo odor geralmente se deve à falta de experiência dos provadores. Conforme o painel ganha experiência, estas diferenças vão diminuindo (Meng *et alli*, 1992). Gou *et alli* (1998) compararam o número de descrições para um grupo de provadores treinados e para um não treinado e observaram que o grupo não treinado apresentou um número de descrições muito maior do que o treinado.

Os resultados para descrições dos odores após a discussão entre os provadores estão apresentados na tabela 1.3 em comparação com as descrições do SMEWW. Observou-se que para alguns compostos, a descrição do painel olfativo é bastante diferente do que a dada pelo SMEWW. No entanto, o objetivo do treinamento não era obter as mesmas descrições da literatura, mas sim um consenso entre os provadores sobre um determinado odor. Os sinônimos aparecem devido à uma heterogeneidade de linguagem entre os provadores ou não-familiaridade com um odor específico, que pode ser mudada através deste tipo de treinamento e discussão com os provadores e o moderador (Damasio e Costell, 1991; Meng e Suffet, 1992).

Juntamente com as descrições qualitativas, os provadores foram instruídos a detectar odor entre dois frascos, sendo que apenas um continha composto causador de odor. Para algumas substâncias em que o odor era bastante intenso não houve problema de detecção entre os provadores. Por outro lado, houve maior dificuldade na detecção de substâncias que possuíam intensidade de odor menor. No entanto, os resultados obtidos foram muitos bons, uma vez que em 231 análises realizadas, em apenas 9 (4 %), os provadores não puderam diferenciar entre o frasco com composto causador de odor e o frasco com água desionizada livre de odor. Estas respostas incorretas foram dadas por

apenas 3 dos participantes. Estes resultados são importantes porque mostram que em uma primeira análise, as pessoas escolhidas para participarem do painel possuíam uma sensibilidade normal para detecção de odores.

Tabela 1.3- Descrições de odores durante o treinamento dos provadores.

Compostos	Descrição dos odores		
	(SMEWW)	(50-100% do painel)	Outras notas (< 50%)
Benzaldeído	amêndoas doces	adocicado	solvente orgânico, tinta de impressora
Cloro livre	cloro	cloro*	-
Cumeno	graxa de sapato	cola, solvente orgânico	adocicado
o-Xileno	composto orgânico doce	naftaleno, querosene, gasolina	-
Metil Metacrilato	plástico	cola Super Bonder	tinta de tecido, éter, acetona
Grama Degradada	séptico	séptico	borracha
Mangueira de Borracha (látex)	mangueira de borracha	borracha	chá, sabão
Cravo	cravo	cravo	material odontológico
d-Limoneno	cítrico	cítrico	aniz, hortelã
Dodecil Mercaptana	enxofre	mercaptana, solvente orgânico	inseticida
Sabão	sabão	sabão*	-
1-Dodecanol	detergente líquido	detergente	plástico
2-Heptanona	doce de banana	doce, éster	terpenol, eucalipto
Eucaliptol	Vick-Vapo Rub	Vick-VapoRub, eucalipto	mentol
Difenil Éter	gerânio	carpete novo	flor, inseticida
Estireno	cola de modelo de avião	cola (não especificada)	plástico
Heptanal	óleo de nozes rançoso	grama cortada	tangerina, madeira
Hexanal	miolo de alface	grama	aloe, nozes, fruta
cis-3-Hexen-ol	grama fresca	grama*	-
trans-2-nonenal	pepino	inseto Maria fedida	tinta, cítrico

* 100% de concordância

Na primeira etapa do treinamento do painel, quanto à intensidade de odor, foi utilizado o 1-butanol como composto teste. O 1-butanol é muito utilizado neste tipo de teste devido a sua função psicofísica (relação entre estímulo físico e o efeito que eles produzem em um organismo), ser estável e possuir odor neutro. A correlação entre uma resposta sensorial e uma concentração química em água é descrita pela Lei de Weber-Fechner. Esta lei determina que a intensidade de odor de uma descrição sensorial é proporcional ao logaritmo da concentração do composto químico, o qual foi associado ao odor (Mallevialle e Suffet, 1987; Krasner *et alii*, 1989). Embora muitos trabalhos mencionem que esta Lei é chamada de Lei de Stevens (Belli Filho e Lisboa, 1998; Rossiter, 1996), foi Fechner, em 1859, determinou a existência desta relação entre uma sensação específica e a concentração de um composto químico (Mallevialle e Suffet, 1987).

Neste treinamento, os provadores foram expostos a soluções de diferentes concentrações, conhecendo a ordem e classificando-as quanto à intensidade. As respostas obtidas foram proporcionais à concentração do composto. No entanto, esta correlação de odor foi melhor observada quando soluções de diferentes concentrações foram entregues aos provadores de maneira desordenada para que eles colocassem em ordem crescente de intensidade. Neste exercício, 8 (73%) de 11 provadores ordenaram de maneira correta as soluções.

Nesta etapa do treinamento foi possível observar também diferenças entre os provadores com respeito à sensibilidade. Alguns provadores, por exemplo, consideraram forte um odor que para outros era pouco perceptível. Através do cálculo do limite olfativo para cada provador pode-se visualizar melhor estas diferenças.

O limite olfativo foi calculado a partir da seguinte equação:

$$\text{NOT} = (A + B)/A \quad (1.1)$$

onde: NOT é o número de odor total (conforme descrito anteriormente), A é o volume de 1-butanol e B é o volume de água desionizada. O provador com maior sensibilidade detectou odor em uma solução contendo 4,1 mg L⁻¹ de 1-butanol, enquanto que para aquele com menor sensibilidade esta concentração foi de 300 mg L⁻¹.

1.3.3. Levantamento de atributos (principais odores) em uma amostra de esgoto doméstico

Os provadores apresentaram um total de 34 descrições para a amostra ESD que, após discussão, foi possível eliminar os sinônimos chegando a dois atributos principais: odor de esgoto e grama/terra. A amostra A (item 1.2.2) foi melhor relacionada com o odor de grama/terra. A amostra B (item 1.2.2), por sua vez, mostrou ser mais difícil de ser descrita, gerando uma maior discussão. No entanto, concluiu-se que a mesma possuía odor de esgoto, com uma intensidade mais atenuada. Alguns provadores relacionaram este odor com mofo, mas foi difícil obter uma referência de mofo para fazer comparações. Finalmente, a amostra C (item 1.2.2) foi relacionada com o odor de esgoto. Estas amostras foram usadas para as análises com o objetivo de familiarizar os provadores com os tipos de compostos que iriam encontrar quando o processo de destruição fotocatalítica estivesse em andamento.

1.3.4. Levantamento de atributos (principais odores) da amostra da estação de tratamento da fábrica de gelatina

A fábrica de gelatina foi escolhida para a coleta de efluentes devido ao grande incômodo causado na vizinhança, fruto da emissão de odores desagradáveis. Nesta fábrica embora o tratamento do efluente seja feito por uma lagoa de aeração, a qual deveria eliminar grande parte deste odor, o próprio efluente já possui um odor extremamente desagradável, o qual é transferido para a atmosfera durante o tratamento. Além disso, a matéria-prima utilizada na fabricação da gelatina e da cola é a parte não aproveitada do couro de boi proveniente de um curtume, possuindo um odor característico. O efluente da fábrica é tratado com sulfato de alumínio e carbonato de cálcio para promover uma precipitação química e transportado para a lagoa de aeração, onde a turbulência criada pela aeração faz com que os compostos presentes no efluente sejam emitidos para a atmosfera. Em seguida, o efluente da lagoa escoar para um decantador secundário antes de ser lançado no corpo receptor. Segundo as investigações realizadas por Islam *et alii* (1998), as reclamações na vizinhança de plantas de tratamento devido a problemas com odores nem sempre são consequência do tipo de tratamento

utilizado, mas dos compostos causadores de odor do próprio efluente ou do substrato do efluente.

Na descrição das amostras da fábrica de gelatina, observou-se uma maior facilidade dos provadores, uma vez que as diferenças foram menores do que para a amostra ESD. Através das amostras de Gel1 e Gel2, foram estabelecidas descrições de consenso do painel, onde a descrição foi de "peixe podre" para a primeira e "carniça" para a última.

1.3.5. Treinamento do painel para classificar intensidade dos atributos para o esgoto doméstico.

A apresentação de diversas amostras, em diferentes concentrações, foi usada para treinar e verificar a capacidade discriminatória ($p_{amostra} < 0,50$), a reprodutibilidade ($p_{repetições} \geq 0,05$) e a concordância entre os provadores. Para avaliar estes resultados foi aplicada a ANOVA. Com relação à intensidade, os resultados mostraram que os provadores foram capazes de avaliar as diferenças nas intensidades de odor com relação à concentração para as amostras A e C, uma vez que foi observado que existe uma diferença significativa ($p_{amostra} < 0,50$) nos resultados produzidos pelo painel para as diferentes concentrações das amostras (amostra A $p=0,185$; amostra C $p=0,00395$).

Para avaliar a capacidade discriminatória dos provadores, o método mais comum é avaliar cada atributo em uma série de amostras. A capacidade discriminatória dos provadores foi mostrada nas amostras A, B e C em diferentes concentrações. Na amostra A (principal atributo, grama/terra), a maior parte dos provadores detectaram apenas o atributo grama/terra, sendo que apenas dois detectaram o atributo esgoto, embora em pequena proporção. A detecção de odor de esgoto pode ser atribuída a dois fatores: a alta sensibilidade dos provadores em perceber traços dos compostos causadores do odor de esgoto ou de erro psicológico, vindo da obrigatoriedade de detectar este outro atributo na amostra. Para a amostra C, o mesmo resultado foi obtido, ou seja, a maior parte dos provadores detectaram o odor de esgoto como principal odor da amostra. No entanto, os mesmos dois provadores, citados anteriormente, detectaram o odor de grama/terra nas amostras apresentadas. No caso da amostra B, os dois atributos foram identificados, sendo que o atributo esgoto foi apresentado sempre com maior intensidade. Enfim, após aplicar a análise de variância nos resultados obtidos para uma mesma diluição para as

amostras, concluiu-se que os provadores foram capazes de discriminar entre uma amostra e outra, uma vez que os resultados diferem significativamente para os dois atributos ($p_{amostra} < 0,50$).

De acordo com Damasio e Costell (1991), a capacidade discriminatória e a reprodutibilidade são características interrelacionadas, e um provador com dificuldades para discriminar, terá mais dificuldade de ser reprodutível. Portanto, foi verificada a reprodutibilidade, onde observou-se que quando uma mesma amostra foi analisada pelos provadores em diferentes ocasiões, não houve diferença significativa quando aplicado o ANOVA nos resultados apresentados pelos mesmos ($p_{repetições} \geq 0,05$). A reprodutibilidade nos resultados foi observada para os atributos esgoto e grama/terra, em concentrações variadas. A discriminabilidade e a reprodutibilidade são critérios individuais de cada provador e como a análise descritiva é realizada em equipe, outro critério importante é a concordância entre a equipe. Para as amostras analisadas foi aplicado o teste ANOVA e observou-se que não houve diferença significativa entre os provadores ($p \geq 0,05$), mostrando que os resultados entre eles eram concordantes.

1.4. Conclusões

Primeiramente pode-se concluir que os resultados obtidos com o treinamento do painel sensorial geraram uma grande expectativa em sua utilização como instrumento analítico para amostras ambientais com problemas de odor. Além dos provadores adquirirem uma linguagem mais uniforme na descrição dos odores, eles puderam avaliar quantitativamente a intensidade de odor das amostras e gerar resultados confiáveis.

Os provadores foram capazes de avaliar as diferenças nas intensidades de odor com relação à concentração, uma vez que foi observado uma diferença significativa ($p_{amostra} < 0,50$) nos resultados produzidos pelo painel para as diferentes concentrações de uma mesma amostra, esta mesma diferença foi observada quando os provadores analisaram amostras similares, mas não iguais. Além da capacidade discriminatória do painel, a reprodutibilidade também foi uma característica importante. Para uma mesma amostra apresentada mais de uma vez para os provadores, não se observou diferença significativa ($p_{repetições} \geq 0,05$) nos resultados obtidos. E, finalmente, não foi observada

diferença significativa para uma mesma amostra, entre os provadores, mostrando a concordância do painel.

As descrições atribuídas pelo painel para a amostra de esgoto doméstico foi "esgoto" e "grama/terra" e para as amostras da fábrica de gelatina, Gel1 e Gel2, foi "carniça" e "peixe podre", respectivamente.

É importante ressaltar que apesar de serem treinadas 16 pessoas para o painel, durante o trabalho, utilizam-se apenas 4 a 5 provadores que estiverem disponíveis no dia da análise. Este procedimento é adotado porque, segundo Koe e Tan (1985) e Jones *et alii* (1994), não há necessidade de um maior número, o que facilita também quanto à disponibilidade dos provadores e à fadiga dos mesmos em relação aos odores.

Estudos de transferência de massa



Este capítulo descreve os princípios que regem a transferência de um composto causador de odor para a atmosfera. São apresentados os estudos de transferência realizados para alguns compostos voláteis em um reator tipo batelada com aeração.

2.1.Introdução

Modelos de transferência de um composto da fase líquida para a atmosfera ajudam a entender os mecanismos de evasão destes compostos na interface água/atmosfera, bem como sua dispersão, fenômenos estes que são os principais responsáveis pela chegada dos compostos causadores de odor até o nariz humano. Segundo Melcer (1994), os principais mecanismos de remoção dos poluentes em estações de tratamento são: perda para a atmosfera, sorção e biodegradação, sendo que o primeiro deles tem sido considerado o mais importante (Melcer, 1994; Namkung e Rittmann, 1987). É devido à perda para a atmosfera que as estações de tratamento de efluente têm sido a maior causa de reclamações sobre odores, uma vez que uma variedade de voláteis orgânicos e inorgânicos odorosos são emitidos durante o tratamento, principalmente através de processos de aeração na superfície ou através de difusores, ou mesmo do fluxo do efluente dentro da estação de tratamento (Koe e Tan, 1990).

No entanto, a emissão de um determinado composto para a atmosfera é dependente de uma série de fatores, tais como: solubilidade do composto na fase líquida, volatilidade do composto, nível de turbulência e temperatura. Para a solubilidade, quanto maior a interação do composto com a fase líquida, menor será a transferência deste composto para a atmosfera e vice-versa. O mesmo acontece com a volatilidade, compostos com altos valores das constantes de Henry são transferidos com maior facilidade e rapidez da fase líquida para a atmosfera. Com relação ao nível de turbulência, mudança na vazão do gás de aeração ou mudança na potência de agitação da solução são fatores que interferem substancialmente na transferência de massa.

Na ausência de mecanismos de competição na fase aquosa, a transferência de massa para atmosfera pode resultar da volatilização através da superfície aberta, feita através do borbulhamento de um fluxo de ar difuso na amostra de efluente ou por agitação mecânica (Melcer, 1994). O processo com arraste de gás é chamado de aeração, que pode ser responsável pela transferência de massa de uma substância da fase líquida para a fase gasosa (Koe e Tan, 1990; Mihelcic *et alii*, 1993).

A transferência de um composto qualquer da fase líquida para a fase gasosa é explicada pela teoria dos dois filmes. Esta teoria descreve o transporte de um composto

do interior de um líquido através de uma interface constituída por um filme líquido e um filme de gás e é transferido para a fase gasosa (figura 2.1) (Matter-Müller *et alii*, 1981; Metcalf e Eddy, 1991; Mihelcic *et alii* 1993; Sadek *et alii*, 1996).

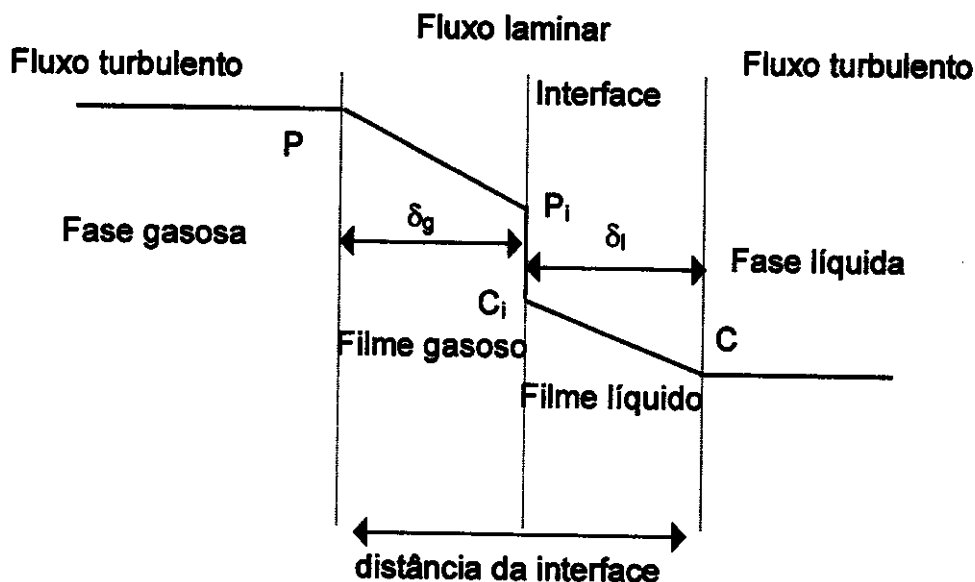


Figura 2.1- Modelo esquemático da teoria dos dois filmes (Metcalf e Eddy, 1991)

Usando esta teoria, a taxa de transferência pode ser expressa em termos de um coeficiente de transferência total e em função de um gradiente de concentração total, como na equação (2.1):

$$N_{o,y} = - K_{oL,y} a V_L (C_{L,y} - C_{L,y}^*) \quad (2.1)$$

$N_{o,y}$ é a taxa de transferência de massa total do composto y da água para o ar (mg min^{-1});
 $K_{oL,y}$ é o coeficiente de transferência total de massa (m min^{-1});
 a é a área interfacial por unidade de volume de líquido (m^{-1});
 V_L é o volume total do líquido (L);
 $C_{L,y}$ é a concentração do composto y no interior do líquido (mg L^{-1});
 $C_{L,y}^*$ é a concentração do composto y no interior do líquido em equilíbrio com a concentração na fase gasosa (mg L^{-1}) e pode ser relacionada com a concentração na fase gasosa e a constante de Henry:

$$C_{L,y}^* = C_{G,y} / H_y \quad (2.2)$$

$C_{G,y}$ é a concentração da substância y na fase gasosa (mg L^{-1});

H_y é a constante de Henry para o composto y (adimensional).

A relação entre o coeficiente de transferência de massa total e o coeficiente de transferência de massa das fases líquida e gasosa é dada pela equação (2.3):

$$1/ K_{oL,y}a = 1/ k_{L,y} + 1/ k_{G,y} H_y \quad (2.3)$$

$k_{L,y}$ é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (m min^{-1})

$k_{G,y}$ é o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa (m min^{-1})

Os termos k_L e k_G dependem da turbulência, da temperatura, e das propriedades do soluto, tais como difusividade ou volume molar (Mackay e Yeun, 1983). Quando os processos de difusão molecular de oxigênio e de compostos orgânicos não polares são muito mais rápidos no ar do que na água, diz-se que a transferência é controlada pelo filme líquido. Portanto, a velocidade de transferência de compostos orgânicos voláteis com altos valores de H_y ($H_y > 0,1$) é controlada pelo filme líquido, e neste caso, a razão $k_L/(H_y k_G)$ é significativamente menor que uma unidade. Se esta razão é maior que uma unidade, o processo é controlado pelo filme gasoso, e se ela está próxima de uma unidade, ambos os filmes são importantes (Jensen, 1995; Matter-Müller *et alii*, 1981; Mihelcic *et alii*, 1993).

Quando a transferência é controlada pela fase líquida, a equação (2.3) é reduzida para:

$$K_{oL,y} = k_{L,y} \quad (2.4)$$

Os valores de k_L e k_G são obtidos através do estudo de compostos que são unicamente controlados pelo filme líquido ou gasoso. Jensen (1995) obteve estes valores para alguns compostos e comparando com a constante de Henry, foi possível prever se o controle na transferência de massa era feito pelo filme líquido ou gasoso. O autor observou que para O_2 , N_2 , CO_2 e CH_4 , a transferência era controlada pelo filme líquido. No entanto, para alguns compostos (hidrocarbonetos halogenados e bifenilas policloradas (PCBs)), o controle podia estar em uma faixa intermediária. Para a

transferência de massa de compostos com alta solubilidade e/ou alta reatividade na água o seu controle estava na fase gasosa (SO₂ e NH₃) (Jensen, 1995).

Quando a transferência de um composto é controlada pela fase líquida, a expressão para a taxa de transferência de massa pode ser escrita como se segue:

$$dC_{L,y}/dt = K_{oL,y}a C_{L,y} \quad (2.5)$$

Muitas investigações têm mostrado que os coeficientes de transferência para solutos orgânicos são aproximadamente proporcionais ao do oxigênio. Esta proporcionalidade é expressa como:

$$(K_{oL,y}a) = \psi (K_{oL,O_2}a) \quad (2.6)$$

onde $K_{oL,y}a$ e $K_{oL,O_2}a$, são as constantes de transferência de massa total para o composto y e para o oxigênio, respectivamente, e ψ é o coeficiente de proporcionalidade para o composto y (Hsieh *et alii*, 1993; Roberts e Dändliker, 1983). É evidente também que os valores de $K_{oL,y}a$ para os compostos orgânicos se relacionem entre si e que o $K_{oL,y}a$ é consistentemente menor para os compostos estudados do que para o oxigênio. Estas similaridades e diferenças poderiam ser previstas através da relativa magnitude da difusividade dos compostos em água:

$$(K_{oL,y}a)/(K_{oL,O_2}a) = (D_y/D_{O_2})^\Omega \quad (2.7)$$

onde D é difusividade em água à diluição infinita (m² min⁻¹). A maior resistência para transferência de massa na interface gás-líquido é a resistência difusional em cada fase. O modelo da difusividade é baseado na Lei de Fick, e prediz que o coeficiente de transferência de massa é proporcional à difusividade molecular elevada a um expoente Ω , o qual pode variar entre 0,5-1,0 pela alteração da intensidade da turbulência. O máximo de uma unidade é correspondente a difusão do filme sob condições laminares, e o mínimo de 0,5 correspondente a um mecanismo de superfície renovável sob condições de extrema turbulência (Hsieh *et alii*, 1993; Roberts e Dändliker, 1983).

A literatura é muito extensa no que diz respeito aos estudos de transferência de massa. Embora todos os trabalhos explorem uma teoria básica como a apresentada acima, existe uma série de diferenças entre os sistemas onde ocorre a transferência de massa. Estas diferenças devem ser consideradas e, portanto, os modelos devem sofrer modificações. Um exemplo são os reatores em fluxo contínuo, onde existe um fluxo do líquido através do reservatório, que é descarregado na mesma seqüência em que ele entra. Isto é mais comum para estudos de estações de tratamento de efluente, onde o fluxo hidráulico e o tempo de residência devem ser considerados (Jensen, 1995; Parker e Monteith, 1996; Sadek *et alii*, 1996). Outro tipo de reator é o de batelada, o qual é operado ciclicamente e cada ciclo é dividido em estágios: abastecimento, aeração, tempo de residência e descarte. Durante o tempo de residência não há alimentação ou descarte no reator; o conteúdo líquido está completamente homogeneizado (Hsieh *et alii*, 1994; Liao e Lee, 1997; Matter-Müller *et alii*, 1981).

O estudo de transferência de massa, neste trabalho, vem ao encontro da necessidade de conhecer melhor o processo de transferência dos compostos causadores de odor de um reator tipo batelada com aeração, uma vez que este sistema é usado como fonte de alimentação do reator fotocatalítico, onde ocorre a destruição dos compostos voláteis carregados pela corrente de ar que passa pelo efluente.

2.2. Parte Experimental

2.2.1. Transferência de massa para compostos orgânicos

Os experimentos realizados para estudar o processo de transferência de massa de alguns compostos orgânicos foram feitos em reatores tipo batelada e difusor de gás, promovendo a aeração com ar comprimido (figura 2.2). A escolha deste tipo de reator deve-se à melhor adaptação ao sistema fotocatalítico e a simplicidade para estudá-lo, com relação aos outros modelos de transferência de massa. Quanto à aeração, esta escolha foi feita para que houvesse uma maior quantidade de compostos causadores de odor alimentando o reator fotocatalítico. Foram estudados os compostos: 1-butanol (Aldrich), 2-pentanona (Riedel de Hæn AG) e tolueno (Ecibra) em concentrações próximas de 500 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹. A solução de tolueno em água foi preparada

através da dissolução prévia de 577 μL de tolueno em 329 μL de metanol (Ecibra) e em seguida completada com água destilada, com um volume final de 1 L. Foi realizado também um experimento com metanol para verificar a transferência deste composto. A concentração destes compostos na fase líquida e gasosa foi monitorada por períodos que variaram entre 4 e 7 horas através de cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (GC-FID) e análise de carbono orgânico total (TOC), conforme descrito nos itens abaixo.

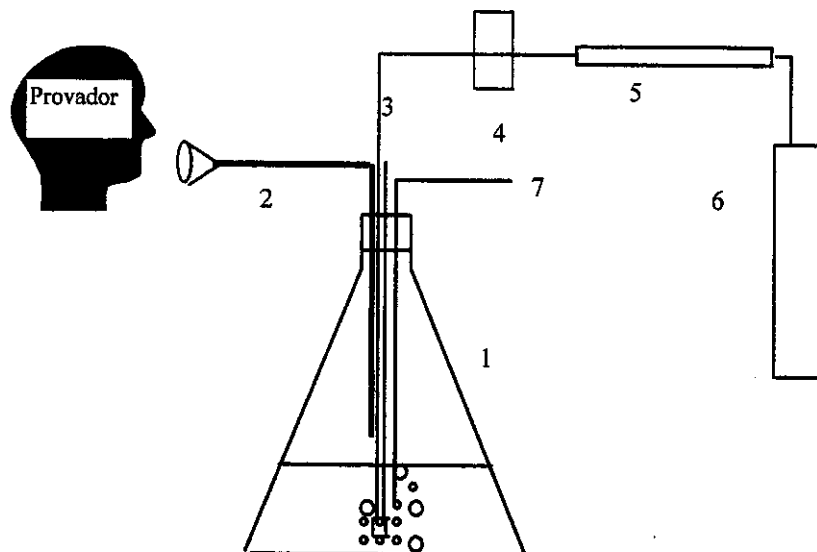


Figura 2.2- Diagrama esquemático dos experimentos de transferência de massa. 1- Elenmeyer contendo a solução; 2- saída para análise sensorial; 3- entrada de ar; 4- controlador de vazão; 5- coluna com carvão ativado; 6- reservatório de ar comprimido, e 7- acesso para amostragem da fase líquida.

Foram realizados também estudos de transferência de massa utilizando análise sensorial (figura 2.2). Para tanto, os mesmos compostos (1-butanol, 2-pentanona e tolueno) foram estudados a uma concentração de 500 mg L^{-1} e uma vazão de 1000 mL min^{-1} . Antes de iniciar os experimentos com os provadores, um sistema foi montado e o gás de saída foi coletado em um “Tedlar bag” com um volume total de 8 L. O “Tedlar bag” foi utilizado como referência dos compostos em alta concentração (máximo de escala). Os provadores analisaram a saída do gás durante 4 e 7 horas em intervalos de 30 min comparando a intensidade com o padrão coletado no “Tedlar bag”.

Simultaneamente foram feitas medidas de TOC. O tempo de exposição total de cada provador à atmosfera contendo os compostos voláteis foi de no máximo 2 minutos.

2.2.2.Transferência de massa do oxigênio.

A transferência de oxigênio foi determinada através de medidas de oxigênio dissolvido com um medidor portátil de campo de oxigênio dissolvido (Corning). O eletrodo foi calibrado em 0% de oxigênio dissolvido com uma solução saturada de sulfito de sódio (Corning) e em 100% com água destilada saturada de oxigênio. A solução usada no experimento foi preparada usando 1 L de água destilada desaerada com nitrogênio, 14,22 mg L⁻¹ de sulfito de sódio (Vetec) e 0,5 mg L⁻¹ de cloreto de cobalto (II) para remoção de oxigênio, como descrito por Hsieh *et alii* (1993). Em seguida a solução foi aerada e a transferência de oxigênio foi monitorada por 30 min.

2.2.3.Transferência de massa de compostos orgânicos do esgoto

Uma amostra de esgoto doméstico bruto, estocada no laboratório sob condições anaeróbicas por 20 dias, foi utilizada para estudar a transferência de massa de compostos orgânicos voláteis durante um borbulhamento com ar comprimido a uma vazão de 500 mL min⁻¹. Medidas de TOC foram realizadas na fase líquida durante a aeração, conforme descrito abaixo. Para verificar a contribuição da biodegradação durante a aeração do esgoto, foi realizado um experimento similar ao anterior, onde foram adicionados 10 mg L⁻¹ de cloreto de mercúrio (II) (Carlo Erba) para inibição da atividade biológica.

2.2.4.Análises utilizando GC-FID

A análise dos compostos orgânicos estudados foi realizada em um cromatógrafo a gás GC-14B SHIMADZU-FID equipado com uma coluna megabore de sílica fundida J&W DB-624 (30 m x 0,54 mm x 3 µm filme), sendo o gás de arraste o hidrogênio (White Martins). Foi utilizada uma isoterma em 60 °C para o 1-butanol e a 2-pentanona e 75 °C para o tolueno. A temperatura do injetor e do detector foi de 200 °C e 250 °C,

respectivamente. O modo de injeção utilizado foi "splitless" e o volume injetado foi de 0,2 μL para as amostras líquidas de 100-500 μL para as gasosas.

A quantificação dos compostos orgânicos na fase líquida foi feita através da extração com acetato de etila (Merck). A extração foi realizada utilizando 5 mL de amostra, aproximadamente 50 mg de NaCl (Nuclear) e 3 alíquotas de 3 mL de acetato de etila. O volume final foi acertado com acetato de etila para 10 mL. As calibrações foram realizadas com 1-butanol e 2-pentanona em acetato de etila e em água seguida por extração para comparação da eficiência do processo de extração. Para o tolueno, a curva de calibração foi feita apenas com solvente, que neste caso foi pentano (Carlo Erba). A faixa de massa injetada dos compostos foi de 25-2000 ng com seringa para líquido de 1 μL (Hamilton).

Para quantificação na fase gasosa, a área do pico cromatográfico foi relacionada com as áreas obtidas para a curva utilizando o solvente. Foram injetados 100-200 μL de gás com uma seringa para gás de 500 μL (Hamilton).

2.2.5. Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)

Foram realizadas análises de TOC nos experimentos contendo 1-butanol, tolueno e esgoto doméstico, utilizando um equipamento de marca Shimadzu, modelo TOC 5000. Este equipamento utiliza a oxidação catalítica em alta temperatura e detecção de CO_2 por meio de um detector de infravermelho não dispersivo, permitindo a quantificação de carbono total, inorgânico e orgânico. A quantificação de carbono total é realizada através de um forno preenchido com catalisador de platina suportado em esferas de alumina, que opera a 680 $^{\circ}\text{C}$, sob fluxo carregador de 150 mL min^{-1} de ar sintético de alta pureza, isento de CO_2 . Um volume menor ou igual a 100 μL é injetado no forno e o carbono nas formas orgânica e inorgânica, é transformado em CO_2 , e arrastado para o detector. O carbono inorgânico é quantificado com a acidificação da amostra, onde o CO_2 liberado é medido da mesma maneira que o carbono total. A concentração de carbono orgânico é obtida por diferença. O sinal do detector gera um pico, cuja área é calculada pelo processador de dados do equipamento. Com a área do pico é possível calcular a concentração de carbono total através de uma curva padrão gerada pela injeção de padrões. As soluções utilizadas para as curvas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoques de carbono total e carbono inorgânico, para análises das espécies

correspondentes. A solução estoque de carbono total possui uma concentração de 1000 mg C/L preparada pela dissolução de 2,125 g de biftalato de potássio (Shimadzu), seco em estufa a 110 °C por 2 horas, em 1 L de água desionizada. A solução estoque de carbono inorgânico possui uma concentração de 1000 mg C/L, preparada pela dissolução de 3,500 g de bicarbonato de sódio (Shimadzu) em 1 L de água desionizada, seco em estufa a 110 °C por 2 horas, e 4,410 g de carbonato de sódio p.a., seco a 270-290 °C por 1 hora.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Calibração no GC-FID e extração

Anteriormente aos experimentos de transferência de massa, foram realizados alguns estudos sobre a extração dos compostos orgânicos da fase líquida. As medidas cromatográficas foram usadas para determinar a concentração de 2-pentanona e 1-butanol na fase líquida. Portanto, foi necessário encontrar o melhor solvente para realizar a extração destes compostos da fase líquida, sendo o mais adequado o acetato de etila, que devido a sua característica polar, possui forte interação com os compostos a serem extraídos. Para a 2-pentanona, a eficiência de extração foi de 98% e para o 1-butanol foi de 93%. A partir destes resultados preliminares, foram feitos padrões com os compostos diretamente em acetato de etila e em água, seguida por extração direta. Os coeficientes de correlação e os parâmetros da reta encontrados para os dois compostos foram: 2-pentanona - $r = 0,9999$, $A = -6354$ e $B = 963$ e 1-butanol - $r = 0,9988$, $A = -9181$ e $B = 865$ ($y = A + Bx$). No entanto, o 1-butanol não pôde ser determinado na fase líquida por cromatografia porque as variações na concentração eram pequenas e, portanto, menores que o erro de extração e injeção. Para o tolueno, a determinação na fase líquida também não foi feita cromatograficamente porque não foi possível obter uma porcentagem razoável de eficiência na extração, optando-se por utilizar a análise de TOC.

2.3.2. Transferência de massa dos compostos orgânicos e do oxigênio

Baseado nos conceitos de transferência de massa citados anteriormente, o modelo para transferência de massa com ar difuso foi descrito por Matter-Müller *et alii*

(1981) como segue. Supondo-se um sistema com um volume de líquido homogêneo V_L , uma série de bolhas de ar subindo através do líquido e que alterações de pressão e volume das bolhas de ar podem ser negligenciadas, o balanço de massa pode ser escrito da seguinte forma:

$$V_B dC_{G,y} / dt = K_{oL,y} A_B (C_{L,y} - C_{L,y}^*) \quad (2.8)$$

onde V_B e A_B são o volume (m^3) e área superficial (m^2) das bolhas de ar, respectivamente. Supondo,

$$A_B / V_B = a V_L / V_G \quad (2.9)$$

onde V_G é o volume total de todo o gás no sistema (m^3), e substituindo a equação (2.2) na equação (2.8), pode-se escrever:

$$dC_{L,y}^* / dt = K_{oL,y} a V_L / H_y V_G (C_{L,y} - C_{L,y}^*) \quad (2.10)$$

Supondo-se que $C_{L,y}$ permanece constante durante o tempo de residência de uma simples bolha e integrando a equação (2.10) com a condição inicial $C_{L,y}^* = 0$ no instante $t = 0$ e considerando que $V_G = \tau_G Q_G$ obtém-se:

$$C_{L,y}^* / C_{L,y} = 1 - \exp [-(K_{oL,y} a V_L / H_y Q_G) (t / \tau_G)] \quad (2.11)$$

onde Q_G é a vazão do gás ($m^3 \text{ min}^{-1}$), $\tau_G = V_G / Q_G$ é o tempo de contato das bolhas de ar através do líquido. Considerando que os valores de $K_{oL,y} a$ determinados experimentalmente são valores médios para um sistema, pode-se prever a velocidade de transferência de massa de um composto y de um sistema de aeração como:

$$\begin{aligned} F_y &= Q_G C_{G,y} (t=\tau_G) \\ &= Q_G H_y C_{L,y} [1 - \exp(-K_{oL,y} a V_L / H_y Q_G)] \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde F_y é a taxa de transferência de massa do composto y de um sistema de aeração ($mg \text{ min}^{-1}$).

Supondo que nenhum outro mecanismo além da aeração remova o componente y de um reator de batelada, o seguinte balanço de massa pode ser escrito:

$$V_L dC_{L,y} / dt = F_y \quad (2.13)$$

Integrando-se a equação (2.13) e depois substituindo-a na equação (2.12) para uma condição inicial de $C_{L,y} = C_{L,y,0}$ em $t=0$, tem-se:

$$-\ln C_{L,y} / C_{L,y,0} = Q_G H_y / V_L [1 - \exp(-K_{oL,y} a V_L / H_y Q_G)] t \quad (2.14)$$

Fazendo-se um gráfico do negativo do logaritmo da razão da concentração *versus* o tempo obtém-se uma relação linear com o seguinte coeficiente angular (b):

$$b = Q_G H_y / V_L [1 - \exp(-K_{oL,y} a V_L / H_y Q_G)] \quad (2.15)$$

O coeficiente de transferência de massa para compostos voláteis pode então ser obtido de dados experimentais da seguinte equação:

$$K_{oL,y} a = -Q_G H_y / V_L \ln [1 - (b)V_L / H_y Q_G] \quad (2.16)$$

No entanto, a equação (2.14) tem duas limitações:

(i). Para $K_{oL,y} a V_L / H_y Q_G \gg 1$, o termo exponencial torna-se zero e portanto:

$$-\ln C_{L,y} / C_{L,y,0} = Q_G H_y / V_L t \quad (2.17)$$

Neste caso, na saída do gás está saturado com o composto volátil. Sob estas circunstâncias a equação (2.17) pode ser usada para calcular a constante de Henry (H_y), mas o coeficiente de transferência de massa ($K_{oL,y} a$) não pode ser determinado.

(ii). Para $K_{oL,y} a V_L / H_y Q_G \ll 1$, o termo exponencial na equação (2.14) pode ser expandido e resultar em:

$$-\ln C_{L,y} / C_{L,y,0} = K_{oL,y} a t \quad (2.18)$$

Isto significa que na saída o gás está longe da saturação. Este caso é aplicado para altos valores de H_y (p.ex. O_2) ou Q_G . Sob estas circunstâncias é possível calcular $K_{oL,y}a$, mas não H_y .

Baseando-se no modelo descrito acima, foi possível observar que todos os compostos estudados estão dentro da segunda limitação, embora possuam constantes de Henry e solubilidades diferentes em água. Os resultados obtidos e as constantes utilizadas nos cálculos são apresentados na tabela 2.1. Como algumas constantes só foram encontradas na literatura para a temperatura de 20 °C, os cálculos para determinar qual das fases controla a transferência de massa foram feitos nesta temperatura. Acredita-se que a 26 °C, temperatura em que foram realizados os experimentos, só seriam reforçados os resultados obtidos anteriormente, uma vez que vários parâmetros usados aumentam linearmente com a temperatura e outros são constantes nos sistemas, como vazão e volume.

Tabela 2.1- Constantes e cálculos para os compostos orgânicos estudados (20 °C).

	1-Butanol	2-Pentanona	Tolueno
S_y (Solubilidade) ¹ (mol / m ³)	1040	500	5,59
P_y (Pressão de Vapor) ¹ (atm)	0,0058	0,016	0,029
H_y (Constante de Henry) ²	0,017	0,11	0,20
Q_G (mL min ⁻¹)	549	530	536
$K_{oL,y}a$ estimado ³ (min ⁻¹)	$2,55 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-3}$	$7,72 \times 10^{-3}$
$K_{oL,y}a V_L^* / H_y Q_G$ ⁴	0,027 << 1	0,030 << 1	0,072 << 1

1- Mackay e Yeun (1983)

2- Calculada de acordo com Mackay e Wolkoff (1973):

$$H_y = C_{G,y, sat} / C_{L,y, sat} = P_y M_y / RT (1/S_y), \text{ onde } M_y \text{ é o peso molecular.}$$

3- Matter-Müller *et alii* (1981).

4- $V_L = 1000$ mL.

Os resultados apresentados na tabela 2.2 mostram que as diferenças na constante de Henry alteram significativamente os valores dos coeficientes de transferência líquido-gás e que alterações na vazão do gás também são importantes. A partir desta tabela e da figura 2.3 é possível observar as diferenças na transferência de massa dos três compostos estudados (apenas a faixa linear foi considerada para o cálculo). Observa-se que o tolueno, por ser um composto que possui menor interação com a água e maior constante de Henry é transferido para a fase gasosa com maior

rapidez do que o 1-butanol que é bastante solúvel em água e possui uma constante de Henry baixa. É importante ressaltar que a utilização de metanol para solubilizar o tolueno não alterou o coeficiente de transferência deste composto, uma vez que no experimento realizado apenas com metanol, não houve alteração na concentração do composto no período em que foi realizado o experimento (220 minutos). Isto é explicado pela grande interação do metanol com a água e baixo valor da constante de Henry, o que o torna um composto de muito baixo coeficiente de transferência de massa (Sadek *et alii*, 1996). O 1-butanol é um composto que está muito próximo de ser controlado pela fase gasosa, devido às suas propriedades físico-químicas. Porém, os cálculos realizados indicam que a alta vazão de ar no sistema aumenta o coeficiente relativo da fase líquida. Sendo assim, a transferência de massa do 1-butanol é controlada pela fase líquida.

A partir destes resultados foi possível calcular $K_{oL,y}$ para todos os compostos através da coeficiente angular das retas, conforme a equação (2.18). Os resultados obtidos para os compostos estão apresentados na tabela 2.2, juntamente com os resultados para o oxigênio. O coeficiente de transferência para o oxigênio é obtido para calcular as constantes de proporcionalidade, segundo a equação (2.6).

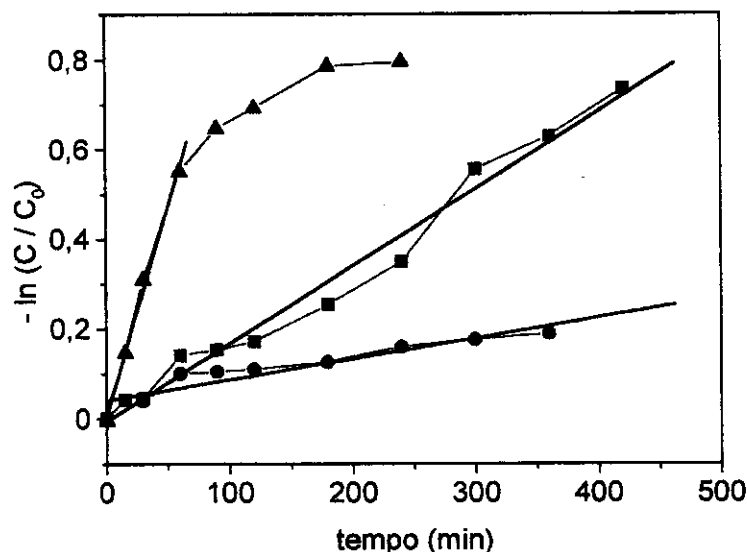


Figura 2.3- Transferência de massa dos compostos orgânicos em função do tempo. ▲ Tolueno; ■ 2-pentanona; ● 1-butanol.

Tabela 2.2- Coeficientes de transferência de massa obtidos experimentalmente para os compostos orgânicos e para o oxigênio em diferentes vazões (26 °C).

	1-butanol	2-pentanona	tolueno	oxigênio
K_{oLa} (min^{-1})	$4,59 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$9,94 \times 10^{-3}$	$19,3 \times 10^{-3}$
$Q_G \approx 500 \text{ mL min}^{-1}$	(618)	(530)	(536)	(476)
K_{oLa} (min^{-1})	$5,16 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$13,1 \times 10^{-3}$	$28,2 \times 10^{-3}$
$Q_G \approx 1000 \text{ mL min}^{-1}$	(1110)	(1043)	(1075)	(1003)

Considerando que o controle da fase líquida é determinante para os compostos estudados, a proporcionalidade na transferência de massa entre um composto orgânico e do oxigênio pode ser calculado através da equação (2.6) (tabela 2.3). O resultado final foi relatado através da média dos valores de ψ para cada vazão de gás. Segundo Matter-Müller *et alii* (1981) e Smith *et alii* (1980), os valores de ψ são independentes do sistema de aeração e condições de turbulência, em valores altos de $K_{oL,ya}$. É evidente que os valores de ψ diminuem com a diminuição da constante de Henry. O resultado obtido na literatura (Matter-Müller *et alii*, 1981) para o tolueno é de 0,53, ou seja, próximo do obtido neste trabalho. Para os demais compostos, não foram encontrados dados na literatura para fins de comparação.

Tabela 2.3- Valores de ψ calculado para os compostos estudados.

Compostos	1-butanol	2-pentanona	tolueno
ψ calculado	$0,021 \pm 0,004$	$0,095 \pm 0,008$	$0,490 \pm 0,042$

A importância da vazão de gás na transferência de massa foi verificada aplicando o teste t de dados pareados, comparando-se as concentrações dos compostos na fase líquida em função do tempo para os dois valores de vazão do gás. Para todos os compostos estudados, inclusive o oxigênio, existe uma diferença significativa (ao nível de 95% de significância) na transferência de massa dos compostos da fase líquida para a fase gasosa quando a vazão de gás borbulhado é alterada. Hsieh *et alii* (1994) também obtiveram resultados similares. Os autores observaram que $K_{oL,ya}$ para uma série de compostos orgânicos aumentou com o aumento da vazão de ar, bem como com o aumento de H_y . Um exemplo da diferença na transferência de massa pode ser observada

quando se compara o oxigênio transferido em duas vazões diferentes (figura 2.4). Para vazões maiores o aerador cria um contínuo “*spray*” de ar, aumentando as bolhas na coluna de ar que, conseqüentemente, aumentam a taxa de transferência de massa (Hsieh *et alii*, 1993; Hsieh *et alii*, 1994; Liao e Lee, 1997; Mackay *et alii*, 1979).

A influência da concentração inicial dos compostos estudados foi verificada aplicando o teste t de dados pareados, comparando-se as concentrações dos compostos na fase líquida em função do tempo para os dois valores de concentração. Para todos os compostos estudados, não houve uma diferença significativa (ao nível de 95% de significância) na velocidade de transferência de massa dos compostos da fase líquida para a fase gasosa quando a concentração do composto é alterada.

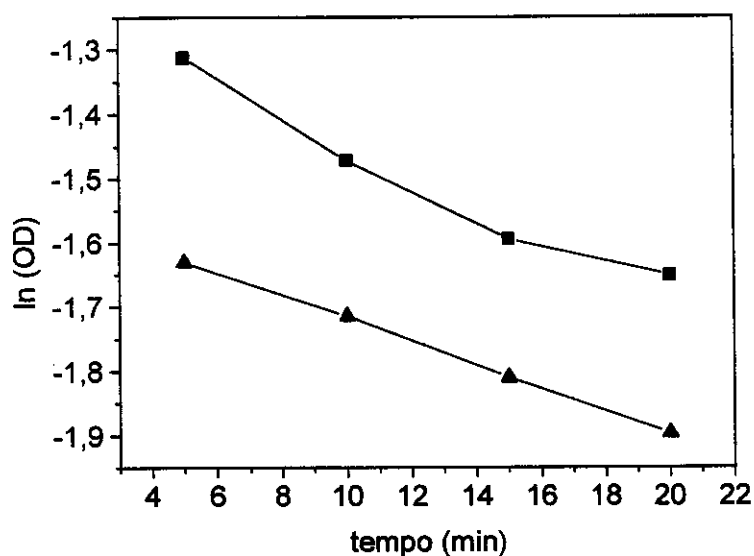


Figura 2.4- Transferência de oxigênio para fase aquosa em diferentes vazões. ■ 1003 mL min⁻¹; ▲ 476 mL min⁻¹. OD=oxigênio dissolvido.

Embora medidas tenham sido realizadas em fase gasosa, durante os experimentos de aeração, estas não são utilizadas nos modelos de transferência de massa quando existe o controle do filme líquido. No entanto, foi possível observar que existe uma correlação entre a concentração na fase líquida e na fase gasosa comparando a figura 2.3 com a figura 2.5.

As diferenças podem ser explicadas pela dificuldade de analisar amostras na atmosfera, as quais estão sujeitas aos erros analíticos.

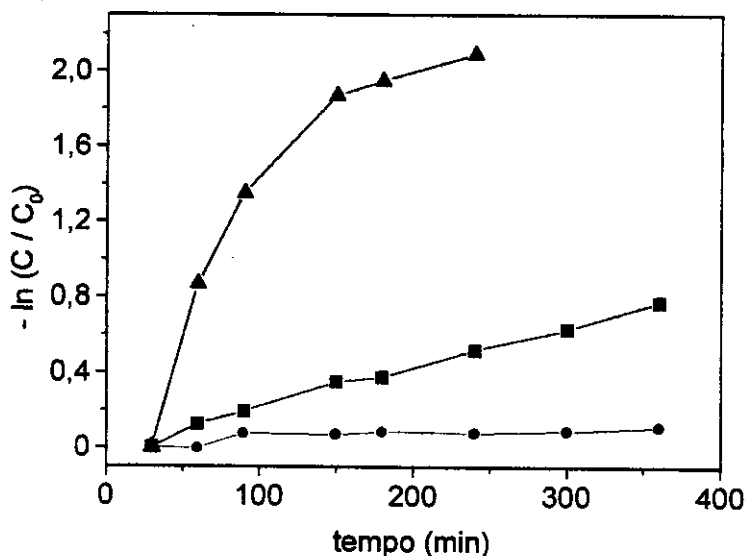


Figura 2.5- Transferência dos compostos orgânicos para a atmosfera em função do tempo.
 ▲ Tolueno; ■ 2-pentanona; ● 1-butanol.

2.3.3. Transferência de massa de compostos orgânicos do esgoto

Os experimentos com esgoto doméstico foram realizados com o objetivo de verificar como se comportava a transferência de carbono orgânico total e a contribuição da biodegradação no balanço de massa total. A amostra possuía um valor de $\text{TOC}_{\text{inicial}}$ de 125,1 ppm. No primeiro experimento, no qual o esgoto foi aerado com 500 mL min^{-1} de ar e a concentração de TOC foi determinada na fase líquida em função do tempo, foi aplicada a equação (2.18) e obteve-se $K_{\text{OL},y}$ para a transferência de massa de carbono orgânico. O valor encontrado foi de $(1,89 \pm 0,14) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e o coeficiente de correlação de 0,974, mostrando que a transferência de carbono orgânico da amostra de esgoto pode ser descrita pela equação (2.18) (figura 2.6). Para o segundo caso, a contribuição da biodegradação foi investigada adicionando-se 10 mg L^{-1} de Hg^{+2} para inibir a atividade biológica. Os resultados mostraram que o coeficiente de transferência de massa foi de $(1,47 \pm 0,35) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Considerando os desvios, observa-se que estes valores são similares. Portanto, apesar da inibição microbiológica, o coeficiente de transferência para os compostos orgânicos mais voláteis não é alterada.

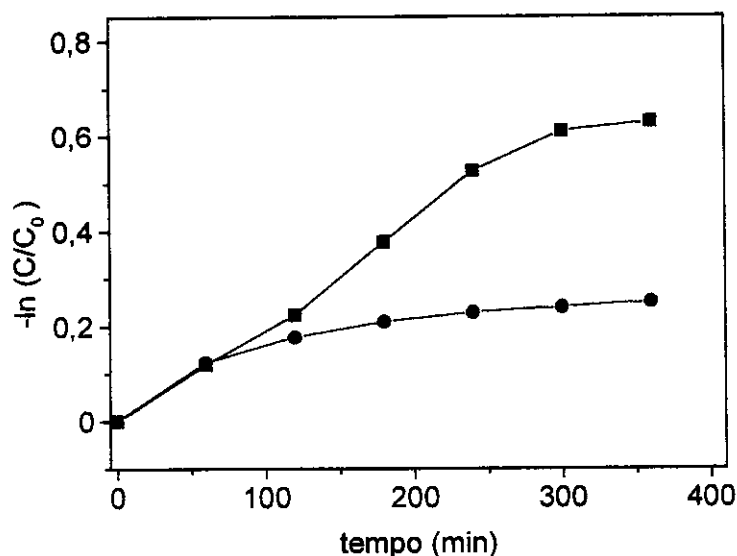


Figura 2.6- Transferência de carbono orgânico total em amostras de esgoto doméstico. ■ esgoto doméstico sem inibição da atividade biológica; ● esgoto doméstico com inibição da atividade biológica.

A sorção não foi estudada porque, não havendo aporte de esgoto durante o experimento não ocorre variação dos possíveis adsorventes. Melcer (1994) considera a sorção menos importante nos processos de transferência de massa, mesmo em um sistema em fluxo. O autor acredita que este processo é muito rápido e supõe que o sistema está sempre em equilíbrio.

2.3.4. Transferência de massa e análise sensorial

A aplicação da análise sensorial nos estudos de transferência de massa permitiu verificar se os provadores poderiam perceber a diferença de concentração na fase gasosa durante o tempo de aeração de um reator em batelada.

Considerando que os compostos causadores de odor são compostos voláteis, é bastante razoável supor que o modelo de transferência de massa para estes compostos seja similar ao apresentado na seção anterior. Assim, é possível relacionar as curvas obtidas através de análises química e sensorial. Segundo Koe e Tan (1990), a quantidade de compostos causadores de odor que é emitida para o ambiente é dependente da concentração inicial dos constituintes odorosos na amostra, da volatilidade destes compostos e da energia necessária para volatilizar estes compostos.

Portanto, nesta etapa do trabalho foram feitos estudos de transferência de massa utilizando a análise sensorial como instrumento de análise.

Os provadores observaram que a intensidade do odor era muito mais alta nas primeiras determinações do que nas finais e que este decaimento na intensidade de odor dos compostos variou de composto para composto. As intensidades de odor no tempo t (I) foram normalizadas em relação à intensidade no tempo zero (I_0) e aplicado o logaritmo neperiano nestes valores. Nas figuras 2.7, 2.8 e 2.9 pode-se observar o comportamento da transferência de massa das duas curvas em cada composto. Observa-se que o perfil das curvas e os resultados são bastante similares, o que comprova que a análise sensorial pode ser usada para avaliar mudanças na concentração em fase gasosa durante a emissão de compostos causadores de odor. Todos os coeficientes de correlação obtidos foram maiores que 0,97 (tabela 2.4), indicando um modelo cinético de primeira ordem para o decaimento da concentração do composto na água. Koe e Tan (1990) também estudaram emissões de compostos voláteis sensorialmente e obtiveram um modelo cinético de primeira ordem para a velocidade de emissão de compostos causadores de odor em amostras de efluentes.

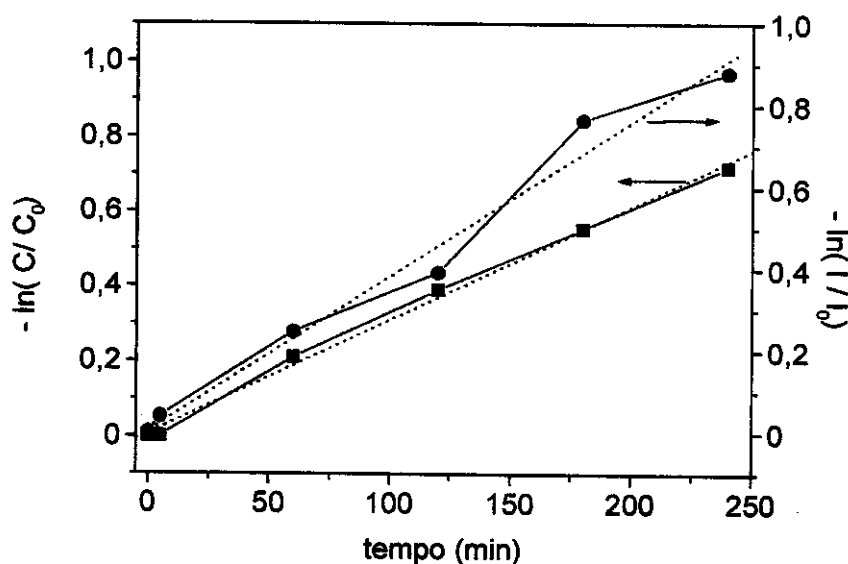


Figura 2.7– Curva de transferência de massa para a 2-pentanona analisada química (■ TOC) e sensorialmente (● média de intensidade de odor).

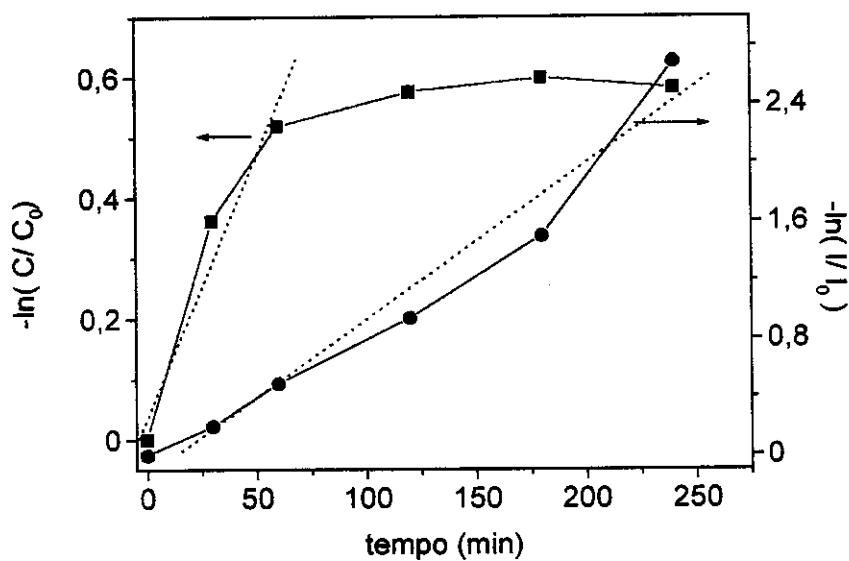


Figura 2.8– Curva de transferência de massa para a tolueno analisada química (■ TOC) e sensorialmente (● média de intensidade de odor).

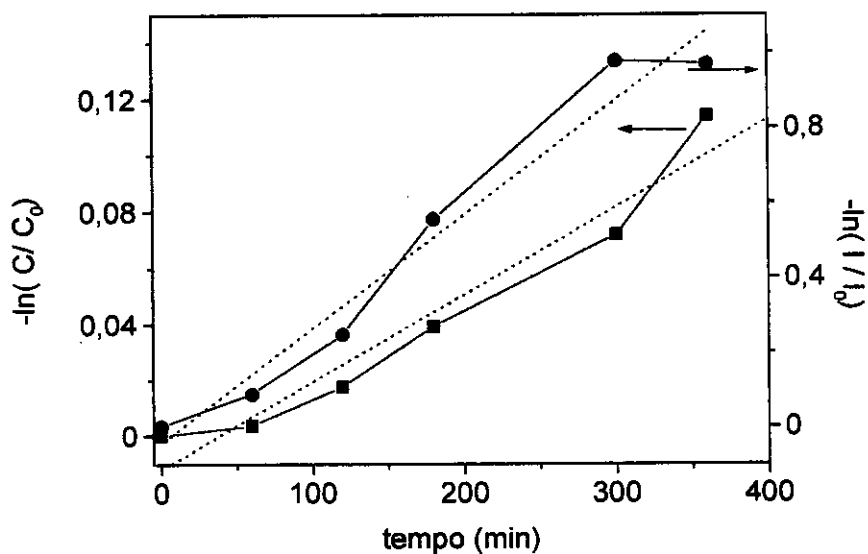


Figura 2.9– Curva de transferência de massa para o 1-butanol analisado química (■ TOC) e sensorialmente (● média de intensidade de odor).

Os valores obtidos para $K_{Lo}a$ através da análise sensorial podem ser comparados com a análise química na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Coeficiente de transferência de massa obtido para as análises sensoriais e químicas (vazão de gás $\approx 1000 \text{ mL min}^{-1}$)

Composto	$K_{Lo}a$ (sensorial) (min^{-1})	$K_{Lo}a$ (químico) (min^{-1})
2-pentanona	$3,8 \times 10^{-3}$ (0,991)	$3,8 \times 10^{-3}$ (0,998)
tolueno	$1,1 \times 10^{-2}$ (0,979)	$8,7 \times 10^{-3}$ (0,975)
1-butanol	$3,0 \times 10^{-3}$ (0,983)	$3,1 \times 10^{-4}$ (0,973)

É possível observar que os valores obtidos para 2-pentanona são iguais, comprovando a eficiência do painel em quantificar a concentração do odor emitido do sistema estudado. No caso do 1-butanol, pode-se observar que os resultados foram bastante diferentes, o coeficiente de transferência obtido através da análise sensorial esteve muito próximo do valor obtido para a 2-pentanona. Esta diferença pode ser atribuída a maior sensibilidade do painel em perceber variações na concentração da fase gasosa ou mesmo por erros de análise. Foi observado que os provadores apresentaram uma rápida adaptação ao odor e, conseqüentemente, não eram capazes de senti-lo com a mesma intensidade. Isto é muito comum quando o odor é muito forte ou quando o tempo de exposição é alto. Portanto, estes experimentos foram repetidos várias vezes e os provadores foram instruídos a não ficarem muito tempo expostos aos odores.

Finalmente, para o tolueno, os provadores observaram um declínio rápido na concentração do composto na fase gasosa. Este mesmo comportamento é observado nos resultados do TOC, onde a faixa linear da curva se estende até 60 min, restando apenas alguns traços de tolueno. É importante ressaltar que a partir de 120 minutos, o TOC medido deve-se apenas ao metanol, que em água não é perdido para a atmosfera devido a sua alta solubilidade, conforme discutido no item 2.3.2. A baixa concentração de tolueno após 120 minutos de experimento foi observada também pelos provadores.

2.4. Conclusões

O modelo para transferência de massa de compostos voláteis da fase líquida para fase gasosa, descrito por Matter-Müller *et alii* (1981), foi utilizado para calcular o coeficiente de transferência para alguns compostos orgânicos e prever a emissão dos compostos para a atmosfera. Este modelo mostrou-se bastante adequado, uma vez que

considera um reator tipo batelada e a utilização de difusor para aeração, como o usado neste trabalho. Para os compostos estudados (1-butanol, 2-pentanona e tolueno), os resultados mostram que a transferência de massa é controlada pela fase líquida. Isto acontece porque o tolueno possui alto valor da constante de Henry, no caso do 1-butanol e a 2-pentanona, embora não apresentem constantes muito elevadas, a vazão de gás utilizada é suficiente para que a transferência seja controlada pela fase líquida. Os coeficientes de transferência ($K_{oL,ya}$) calculados para os três compostos em uma vazão de aproximadamente 500 mL min^{-1} , foram de: $4,59 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $1,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $9,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para 1-butanol, 2-pentanona e tolueno, respectivamente. Observou-se que devido às diferenças nas constantes de Henry houve um aumento proporcional nos coeficientes.

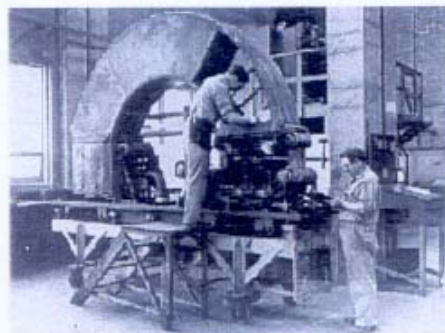
A variação na vazão do gás mostrou ser significativa na alteração do coeficiente de transferência de massa quando foi aplicado o teste-t de dados pareados. A variação da concentração inicial, por outro lado, não alterou significativamente o coeficiente utilizando o mesmo teste para análise dos dados.

Os estudos feitos para transferência de carbono orgânico total em esgoto doméstico mostraram que pode ser aplicado o mesmo modelo utilizado para os outros compostos orgânicos para descrever a remoção de TOC, e que a biodegradação não contribui significativamente para a transferência de massa. A sorção foi negligenciada uma vez que o equilíbrio de sorção é rapidamente estabelecido e não há aporte de líquido durante o experimento. Finalmente, pôde-se entender como se dá a transferência dos compostos causadores de odor para o reator fotocatalítico.

Através dos estudos de transferência de massa utilizando o olfato como instrumento de análise foi possível verificar como é a resposta sensorial diante da variação da concentração dos compostos na fase gasosa. Com estes resultados, foi possível mostrar que o painel é capaz de perceber a diminuição dos compostos causadores de odor em um reator tipo batelada e assim diferenciar a diminuição do odor devido ao tratamento fotocatalítico.

Identificação dos compostos causadores de odor

No capítulo 3 são descritos os métodos de pré-concentração usados na identificação dos compostos causadores de odor nas amostras de efluentes, assim como os resultados obtidos.



* Part of the Calutron mass spectrometer first used for separative MS [Vergey, A. L. & Vergey, A. K. "Preparative scale mass spectrometry: A brief history of the calutron." *Journal of the Am. Soc. for Mass Spectrometry*, 1997, V8 N9:943-963.]

3.1. Introdução

3.1.1. Fontes e principais compostos causadores de odor

As fontes de compostos causadores de odor podem ser de origem natural ou antrópica. Normalmente as fontes naturais incluem vulcões, ambientes aquáticos e mudanças no ciclo biogeoquímico do enxofre sobre a Terra (Ginzburg *et alii*, 1998; Smet *et alii*, 1998). Como principais fontes antrópicas, tem-se as indústrias e estações de tratamento de efluentes (Bonnin *et alii*, 1990; Hwang *et alii*, 1995; Smet *et alii*, 1998; Zahn *et alii*, 1997).

Em ambientes naturais, os responsáveis pelos compostos causadores de odor são, na maior parte das vezes, microorganismos aquáticos, como bactérias, fungos, actinomicetos, cianobactérias e algas eucarióticas. Os compostos mais comuns em águas naturais são os terpenóides, incluindo geosmina e metil-isoborneol (Ginzburg *et alii*, 1998). Outros compostos contendo enxofre e nitrogênio também têm sido identificados em rios e lagos, os quais são também produzidos por cianobactérias (Campbell *et alii*, 1994; Ginzburg *et alii*, 1998).

Outra fonte de compostos causadores de odor são as indústrias que utilizam compostos contendo enxofre em sua produção (por exemplo, rayon viscosa), ou que durante um processo produzem estes compostos (por exemplo, processo de polpação Kraft de papel) (Smet *et alii*, 1998).

Os odores em efluentes e estações de tratamento podem ser provenientes de diversos compostos. Em um esgoto doméstico, por exemplo, os odores usualmente são causados por gases produzidos pela decomposição de matéria orgânica ou por substâncias adicionadas ao efluente. Os principais compostos causadores de odor são os que contêm enxofre, nitrogênio ou moléculas orgânicas contendo grupos cetona, aldeído e ácido. Estes compostos podem liberar odores de diferentes características (fecal, peixe podre, rançoso, etc.), de acordo com a classe de compostos a qual pertencem (Bonnin *et alii*, 1990; Hwang *et alii*, 1995). Os compostos causadores de odor encontrados ou produzidos nos efluentes domésticos estão exemplificados na tabela 3.1 (Metcalf e Eddy, 1991).

Tabela 3.1– Alguns compostos causadores de odor associados com efluentes domésticos (Metcalf e Eddy, 1991)

Compostos causadores de odor	Fórmula Química	Odor
Aminas	CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	peixe
Amônia	NH_3	amoniacal
Diaminas	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	decomposição de carne
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	ovo podre
Mercaptanas	CH_3SH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	decomposição de repolho
Sulfetos orgânicos	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	decomposição de repolho
Escatóis	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	matéria fecal

Dentre estes compostos voláteis, o H_2S é um dos principais responsáveis pelo problema de odor. Bonnín *et alii* (1990) examinaram 12 unidades de tratamento na França e observaram que a principal fonte de odor são os decantadores de lodo (H_2S , CH_3SH , NH_3), processamento térmico (H_2S , acetaldeído), filtro prensa (H_2S , NH_3) e estocagem (NH_3 , quando soda é usada). Um trabalho de identificação de odores em efluentes foi realizado por Van Langenhove *et alii* (1985). Os autores utilizaram GC-MS para identificar compostos orgânicos voláteis presentes em amostras coletadas de diversas plantas de tratamento. As análises mostraram que o H_2S estava presente em concentrações de até 100 ppm e 80% de todos os compostos identificados eram hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Mansfield *et alii* (1992) também observaram que a liberação de H_2S é a maior fonte de odor e responsável por problemas operacionais da estação de tratamento de Honolulu (EUA). A produção de H_2S é principalmente oriunda da redução de sulfato, que acontece em ambientes anaeróbicos ricos em matéria orgânica (potencial redox $E_h < -150$ mV) (Smet *et alii*, 1998). A respeito dos odores desagradáveis provenientes de compostos orgânicos, os grupos detectados são também os compostos contendo enxofre (Hwang *et alii*, 1995; Smet *et alii*, 1998; Van Langenhove *et alii*, 1985). Outros compostos considerados causadores de odor também foram identificados em outras estações de tratamento, como aminas, (trimetilamina,

dimetilamina, n-propilamina, etc.), conforme descrito por Hwang *et alii* (1995) e Van Langenhove *et alii* (1985).

3.1.2. Métodos usados para identificação de compostos causadores de odor

Os compostos causadores de odor são detectados principalmente pelo sistema olfativo e são geralmente caracterizados e medidos por métodos sensoriais. Segundo Islam *et alii* (1998), dos poluentes atmosféricos, os causadores de odor são os que apresentam maiores problemas de mensuração, identificação e controle. No entanto, para controlar estes odores é importante detectá-lo e a sensibilidade humana é uma ferramenta bastante eficiente. Devido à baixa concentração e a larga variedade de compostos causadores de odor, é difícil encontrar um procedimento analítico bem estabelecido na linha de detecção instrumental.

Dentre as técnicas mais utilizadas para análises de compostos voláteis na atmosfera estão a cromatografia gasosa (GC) (Hwang *et alii*, 1995; Jensen *et alii*, 1994), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) (Campbell *et alii*, 1994; Jensen *et alii*, 1994; Van Langenhove *et alii*, 1985; Marsili *et alii*, 1994), análises sensoriais (Bonnin *et alii*, 1990; Frechen, 1994; Marsili *et alii*, 1994), além de sensores eletrônicos (Hook, 1995; Moy e Collins, 1996; Pearce *et alii*, 1993; Slater *et alii*, 1993; Stuetz *et alii*, 1999). Dentre os métodos instrumentais, os cromatográficos são os mais utilizados, no entanto, é necessário uma etapa de pré-concentração dos compostos causadores de odor.

As técnicas mais utilizadas para a pré-concentração são: adsorção dos voláteis em adsorventes específicos seguida de termodessorção, extração em fase sólida (SPE, do inglês Solid Phase Extraction), micro-extração em fase sólida (SPME, do inglês Solid Phase Micro-Extraction), extração líquido-líquido e análise através de purga com coleta em filtro de carvão ativado (CLSA, do inglês Closed Loop Stripping Analysis).

Dentre os adsorventes mais utilizados para pré-concentração dos compostos voláteis estão o carvão ativado granular (Campbell *et alii*, 1994; Zander e Pingert, 1997) e a Tenax® (Helmig e Greenberg, 1994; Kok *et alii*, 1996; Van Langenhove *et alii*, 1985; Romero *et alii*, 1998; Zahn *et alii*, 1997). Mais comumente, os métodos que utilizam pré-concentração em adsorventes são chamados de "Purge & Trap" (P&T), onde os compostos são removidos da fase aquosa por borbulhamento com um gás inerte, como

hélio ou nitrogênio, sendo coletados então em uma coluna de material adsorvente. Esta coluna é então aquecida e os compostos são injetados automaticamente na coluna cromatográfica. Esta técnica fornece uma amostra limpa, livre de sua matriz e do solvente, evitando a co-eluição de compostos com o solvente e a contaminação através de impurezas. Este método tem sido usado para determinar VOCs em águas naturais e compostos causadores de odor com baixa polaridade em efluentes (Bruchet e Hochereau, 1997; Marchand *et alii*, 1994; Romero *et alii*, 1998). Islam *et alii* (1998) também utilizaram pré-concentração tipo "Purge & Trap" e injeção direta em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para compostos semi-voláteis.

Na SPE usa-se outro tipo de coluna de pré-concentração onde o adsorvente pode ser carbono grafitizado (ENVI-Carb), resinas poliméricas (ENVI-Chrom P), alumina (LC-Alumina), sílica gel (LC-Si), etc. A SPE é mais utilizada para amostras de águas e extratos de solos e sedimentos, mas pode ser adaptada para coletas de amostras de gases. Diferentemente da técnica P&T, após a retenção dos analitos de interesse, estes são eluídos com pequenos volumes de solvente e analisados por GC-MS, HPLC ou outra técnica analítica. Segundo Bruchet e Hochereau (1997), o método SPE tem sido pouco utilizado para análises de compostos causadores de odor, porque apesar de consumir pouco tempo, o seu uso para recuperação de traços de odores contaminantes é limitado.

A SPME é uma técnica alternativa que vem sendo recentemente introduzida para análises de compostos causadores de odor. Esta técnica consiste de uma fibra de sílica fundida coberta com uma fase estacionária do tipo poliácrlato ou polidimetilsiloxano. Esta fibra é conectada a uma seringa de aço inox para a direta injeção da mesma no cromatógrafo, onde os analitos são termicamente dessorvidos e transferidos para a coluna capilar para subsequente separação e detecção. Esta técnica permite concentrar compostos voláteis e semi-voláteis em amostras líquidas e gasosas por exposição da fibra à matriz. A vantagem está em ser um sistema simples e não requerer solvente. Segundo Zahn *et alii* (1997) e Lloyd *et alii* (1998), os dados obtidos para análise de voláteis orgânicos e semi-voláteis em amostras reais mostraram que a SPME é uma alternativa rápida, eficiente e robusta.

Na CLSA os compostos orgânicos voláteis de peso molecular intermediário são volatilizados da água através da passagem de um fluxo de gás. Os compostos são coletados da fase gasosa por uma coluna contendo um filtro adsorvente de carvão ativado (1,5 mg). Os compostos são extraídos com 25 µL de dissulfeto de carbono ou outro

solvente. Uma parte deste extrato é injetada em um GC-MS para identificação dos compostos por tempo de retenção e comparação de espectro (Grob e Zürcher, 1976; Khiari *et alii*, 1997; Romero *et alii*, 1998). A CLSA, segundo Bruchet e Hochereau (1997), tem se tornado um dos métodos mais usado para determinação de orgânicos voláteis em concentrações da ordem de ppt (partes por trilhão).

A extração líquido-líquido é um método que completa o P&T e o CLSA, pois é possível a extração de compostos de maior polaridade e maior peso molecular. Esta técnica tem sido freqüentemente usada para a separação de compostos orgânicos voláteis de alimentos, bebidas, produtos da agricultura e efluentes (Bao *et alii*, 1997; Van Langenhove *et alii*, 1985). Khiari *et alii* (1997) utilizaram esta técnica juntamente com a CLSA para identificar os principais compostos causadores de odor que contribuem para os odores sépticos da decomposição vegetal. Dentre os compostos identificados estão o dissulfeto de dimetila, o trissulfeto de dimetila e o 2-isobutil-3-metoxipirazina.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Determinação de TOC e pH nas amostras de efluentes

Em todas as amostras coletadas, foram realizadas análises de TOC (carbono orgânico total), utilizando um analisador de TOC 5000-Shimadzu, como descrito no item 2.2.5, além das medidas de pH. As medidas de pH foram feitas utilizando um eletrodo de vidro combinado Cole-Parmer e um pHmetro Procyon digital (modelo PHD-10). As amostras foram filtradas em GF/C (Whatman) antes da análise de TOC.

3.2.2. Identificação de H₂S e NH₃

Para identificação de H₂S, as amostras foram borbulhadas com ar sintético (Air Liquide) e o gás foi coletado em um frasco lavador contendo uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, foi realizada a análise do sulfeto coletado através do método do Azul de Metileno (4500-S²-D), conforme descrito pelo Standard Methods. A identificação de NH₃ foi feita através de uma coleta de gás, similar à do H₂S, só que em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹. A amostra foi injetada em um sistema FIA-condutométrico para análise de amônia, conforme descrito por Faria e Pasquini (1991).

3.2.3. Identificação dos compostos causadores de odor usando pré-concentração através do P&T

O "Purge & Trap" foi montado a partir de um sistema de aço inoxidável (Ciola e Gregori Ltda.), o qual é constituído por uma coluna de 5 cm preenchida com Tenax[®] e uma válvula de 10 vias para injeção direta no GC-MS (figura 3.1). Este sistema foi então acoplado ao GC-MS através da instalação de uma conexão no tubo de aço inoxidável responsável pelo transporte do gás de arraste (He) (figura 3.2).

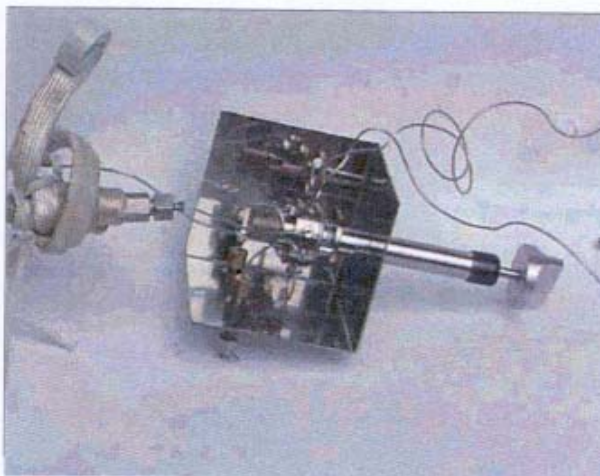


Figura 3.1– Válvula com coluna de Tenax[®] para injeção direta no GC-MS

A válvula de 10 vias foi montada de modo a possuir duas posições, uma que permitisse que os compostos causadores de odor fossem coletados na coluna Tenax[®] através da volatilização por "stripping" (posição A) e outra, onde o gás de arraste do cromatógrafo passasse através da coluna e arrastasse os compostos para a coluna cromatográfica após a termodessorção (posição B) (figura 3.3).

O aquecimento da coluna Tenax[®] foi realizado utilizando uma fita de aquecimento Fisatom modelo 5 Standart (60 cm de comprimento, 1,3 cm de largura e potência de 100 W). A temperatura da fita foi controlada com o auxílio de um varivolt (Fisatom) e um termopar conectado diretamente na coluna Tenax[®] (figura 3.4). Este termopar foi

calibrado utilizando um banho de areia em uma chapa de aquecimento e um termômetro de mercúrio (-10 °C a 350 °C).



Figura 3.2- Sistema P&T acoplado ao GC-MS. 1- válvula de aço inoxidável; 2-coluna Tenax[®] envolvida com fita de aquecimento; 3- varivolt; 4- medidor de temperatura; 5- conexão da válvula no gás de arraste.

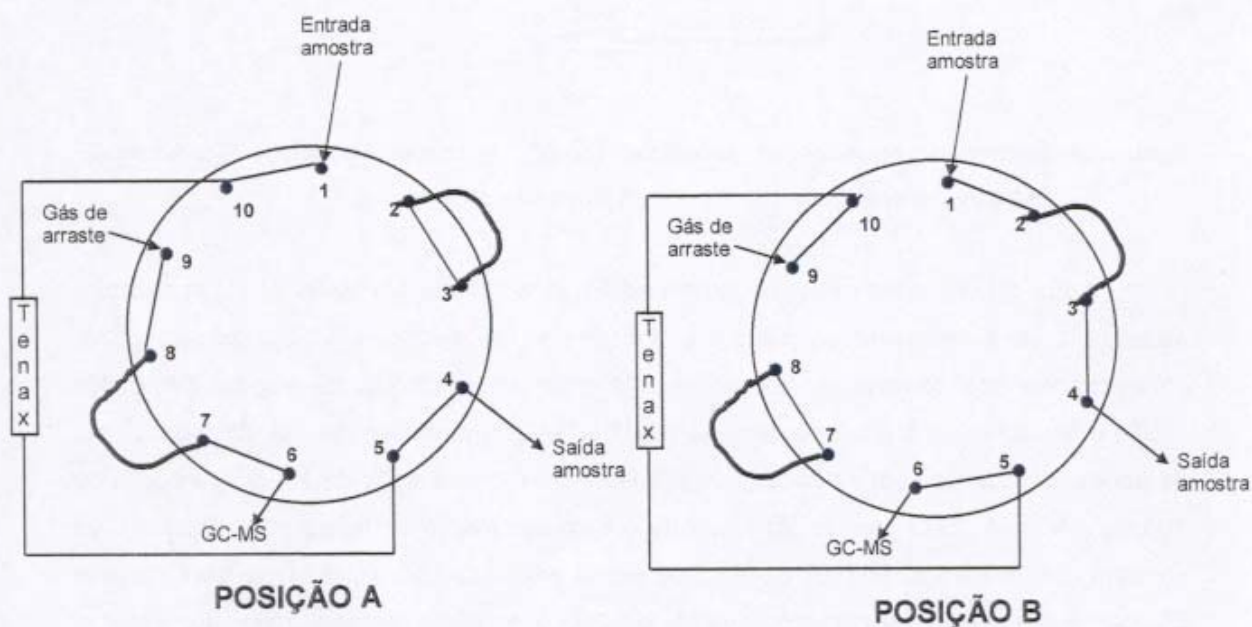


Figura 3.3- Posições da válvula de injeção de amostra gasosa

Antes de iniciar os experimentos, a coluna Tenax[®] foi condicionada durante 8 horas, sob 40 mL min⁻¹ de hélio a 170 °C e 220 °C. Os primeiros testes foram feitos utilizando soluções contendo compostos orgânicos conhecidos. Foi preparada então uma solução contendo tolueno (Merck), 1,2-dicloroetano (QM) e heptanal (Aldrich) em água desionizada a uma concentração de 100 ng L⁻¹. Um volume de 50 mL desta solução foi purgado com hélio (Air Liquide) a uma vazão de 100 mL min⁻¹ e coletado na coluna de Tenax[®] (válvula na posição A). A coluna foi então aquecida até que a temperatura atingisse 220 °C e a posição da válvula foi mudada para B por um período de 1 min, para que os compostos desorvidos fossem injetados no cromatógrafo. A injeção foi feita no modo "splitless" por 1 min.

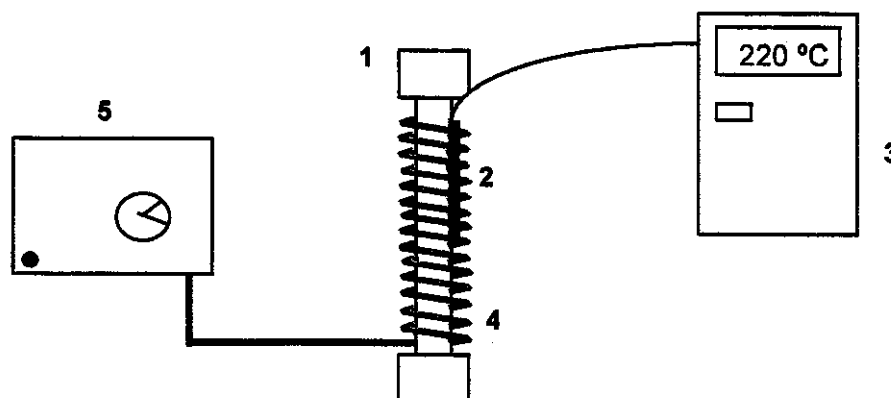


Figura 3.4- Sistema de aquecimento da coluna Tenax[®]. 1- coluna Tenax[®]; 2- Termopar; 3- Medidor de temperatura; 4- Fita de aquecimento; e 5- Varivolt.

Após o teste com os compostos padrão, que permitiram verificar a temperatura necessária para melhor dessorção e o melhor tempo de injeção no GC, iniciou-se a pré-concentração dos compostos causadores de odor em amostras de esgoto doméstico (ESD) e efluentes da fábrica de gelatina (Gel1 e Gel2). Primeiramente foi utilizado 50 mL de esgoto doméstico com as condições citadas acima, com adição de Na₂SO₄ e purga de 30 min e 60 min. Para melhor eficiência de pré-concentração optou-se por utilizar 1 L de amostra com adição de 50 g L⁻¹ de Na₂SO₄ e uma vazão de 250 mL min⁻¹ de hélio durante 60 min. Foi utilizado um frasco lavador de 2 L com placa porosa, para aumentar a eficiência no borbulhamento do gás. Uma conexão de Teflon[®] foi adaptada à coluna de

Tenax® diretamente no frasco, evitando vazamentos e a perda de compostos durante a volatilização. Após a adsorção, a coluna de Tenax® foi aquecida e a amostra foi injetada no cromatógrafo a gás HP-5890 acoplado a um espectrômetro de massas HP-5970 equipado ora com uma coluna capilar HP-5 (25 m x 0,20 mm x 0,33 µm), ora com uma coluna INNOWAX (25 m x 0,20 mm x 0,33 µm). Utilizou-se uma rampa de aquecimento de: T inicial – 40 °C (3 min), aumentando 10 °C/min até 280 °C (240 °C). As temperaturas do detector e injetor foram de 280 °C e 250 °C, respectivamente. Neste caso, o detector ficou ligado durante todo o tempo da análise e o gás de arraste usado foi hélio N-50 (Air Liquide). Os dados foram adquiridos em uma faixa de massa de 45 u a 350 u, utilizando o modo Scan. Pelo modo Scan obtém-se a corrente iônica total (TIC), que corresponde à aquisição de dados por varredura de todos os íons formados dentro de uma faixa de massa pré-determinada. Os resultados obtidos também foram comparados com a biblioteca de massas Wiley.

3.2.4. Pré-concentração em diclorometano

Foi realizada uma extração dos compostos causadores de odor utilizando 1 L de amostra, 5 mL de diclorometano (Nuclear) e 50 g de Na₂SO₄ (Nuclear). A solução foi agitada por 3 minutos e em seguida foi feita a separação da fase orgânica. Foram adicionados 0,250 g de sulfato de magnésio (Fisher) para adsorção de água residual. Em seguida, a amostra foi injetada no GC-MS. Tanto as colunas, como a rampa utilizada para estas análises foram iguais às utilizadas no item acima. O volume injetado foi de 1 µL, com o injetor no modo "splitless" durante 0,70 minutos. Os resultados obtidos foram comparados com a biblioteca de massas Wiley, como descrito anteriormente.

3.2.5. Coinjeção de compostos padrões

Foram adicionados compostos padrões, através de um capilar, nos extratos de diclorometano para certificar a presença dos vários compostos identificados através da biblioteca de espectros de massas. Para os compostos que foram identificados apenas no processo de pré-concentração com a coluna Tenax®, os mesmos foram adicionados na amostra de efluente e purgados para o adsorvente e depois dessorvidos para a coluna cromatográfica, para certificar a presença dos mesmos.

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1. Resultados de TOC e pH para as amostras de efluentes

Na tabela 3.1 estão os resultados de TOC e pH para as amostras coletadas na fábrica de gelatina e o esgoto doméstico, as quais foram analisadas no mesmo dia da coleta.

Tabela 3.1 - Resultados de TOC e pH das amostras de efluentes

Amostra	TOC (mgC/L)	pH
Gel1	1214	11,6
Gel2	643	7,2
ESD	125	7,3

3.3.2 Identificação dos compostos causadores de odor em efluentes

O sistema P&T desenvolvido pareceu funcionar muito bem com a “solução teste” feita com heptanal, tolueno e 1,2-dicloroetano. Apenas alguns ajustes tiveram que ser realizados para que todos os compostos coletados fossem dessorvidos após o aquecimento e injetados no cromatógrafo. A partir desta solução é que se estabeleceu um tempo de injeção de 1 min e 220 °C de aquecimento da coluna Tenax®. A massa coletada destes compostos na coluna de Tenax® foi de 5 ng, usando 50 mL de amostra. Segundo, Bruchet e Hochereau (1997), quando o P&T está acoplado a um GC-MS moderno, o limite de detecção para vários compostos não polares e de moderada polaridade, pode variar de 0,02 µg L⁻¹ a 1 µg L⁻¹. Evidentemente que este limite varia diretamente com o volume e o tipo da amostra que é purgada. Segundo Helmig e Greenberg (1994), para amostras de até 100 L, o nível de concentração que se pode alcançar é de sub-ppt (< ng L⁻¹). Na prática, no entanto, o limite de detecção dos compostos individuais depende de um número de parâmetros que incluem a eficiência de borbulhamento, recuperação durante a dessorção térmica, transferência da amostra e possíveis perdas por decomposição, além da sensibilidade do MS e o do

condicionamento da coluna capilar. Como neste trabalho o objetivo não era quantificar os compostos, principalmente devido à complexidade das amostras, não foi realizado um trabalho mais extenso no sentido de otimizar estes parâmetros, mas apenas feitos alguns ajustes para se obter um maior número de identificação dos compostos causadores de odor.

A primeira tentativa de pré-concentração dos compostos causadores de odor em uma amostra de esgoto doméstico foi utilizando 50 mL de amostra e uma purga de 30 min a uma vazão de 40 mL min⁻¹. O cromatograma obtido (figura 3.5 (a)) mostrou que estas condições não foram suficientes para pré-concentração destes compostos e os poucos picos apresentados estavam muito próximos da linha de base, não podendo ser identificados qualitativamente.

Com um tempo de 60 min de purga (figura 3.5 (b)), foi observado um aumento na intensidade dos picos e alguns compostos puderam ser identificados. No entanto, ainda seria necessário uma maior pré-concentração dos compostos causadores de odor. Finalmente, obteve-se que a melhor condição seria utilizar 1 L de amostra e purga durante 60 min com uma vazão de 250 mL min⁻¹ (figura 3.6). Além destas condições, o aumento da força iônica contribuiu para aumentar a transferência dos compostos causadores de odor da fase aquosa para a gasosa.

Através dos métodos de pré-concentração citados acima foi possível identificar uma série de compostos causadores de odor nos efluentes estudados e os resultados obtidos estão presentes nas tabelas 3.2, 3.3 e 3.4. Os compostos para os quais foi possível a obtenção de padrões, foram coinjetados para a certificação da existência dos mesmos e estão ressaltados com cor vermelha.

De maneira geral, foi possível observar que a pré-concentração em Tenax® foi a técnica que proporcionou a adsorção de um maior número de compostos presentes nas amostras estudadas. Segundo, Ketola *et alii* (1997), a maior vantagem de utilizar o P&T é o baixo limite de detecção e a capacidade de analisar misturas muito complexas.

No entanto, a extração com diclorometano (DCM) também foi importante, uma vez que alguns compostos só puderam ser identificados através deste processo, principalmente compostos de cadeia longa, como por exemplo o ácido palmítico, nonadecano, octadecano, entre outros (figura 3.6).

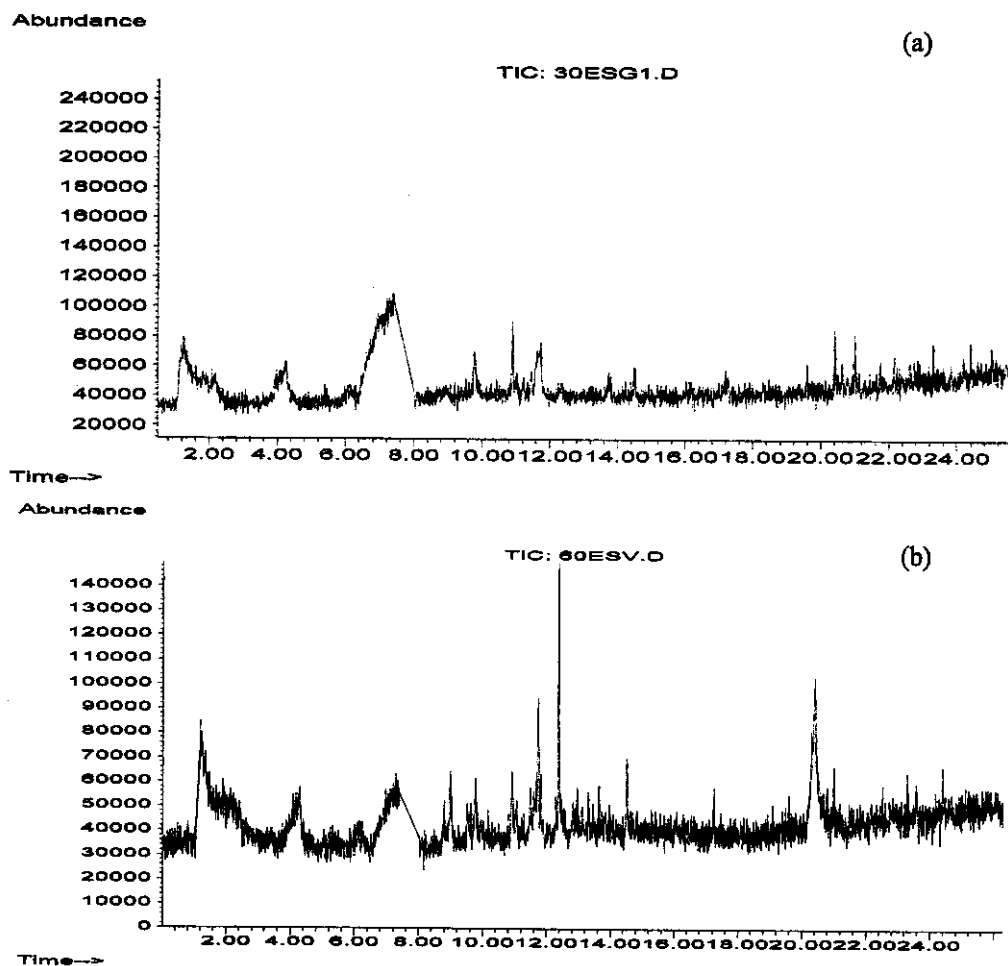


Figura 3.5– Perfis cromatográficos obtidos para a amostra ESD. (a) purga de 50 mL de amostra por 30 minutos; (b) purga de 50 mL de amostra por 60 minutos.

Sobre a injeção em dois tipos diferentes de colunas (INNOWAX (polar) e HP-5 (apolar)), embora a diferença entre uma e outra não tenha sido muito grande, alguns compostos só foram identificados em uma das colunas (tabelas 3.2, 3.3 e 3.4). O esgoto doméstico possui um número grande de compostos aromáticos (alquil-benzenos) e hidrocarbonetos alifáticos, os quais são apolares e consequentemente, mais facilmente separados na coluna apolar. Por outro lado, para as amostras da fábrica de gelatina, foram identificados na coluna INNOWAX praticamente o dobro dos compostos identificados na coluna apolar. Isto é explicado devido à aplicação desta coluna ser exatamente para álcoois, ácidos livres e óleos essenciais, os quais estão presentes em maior número nas amostras Gel1 e Gel2.

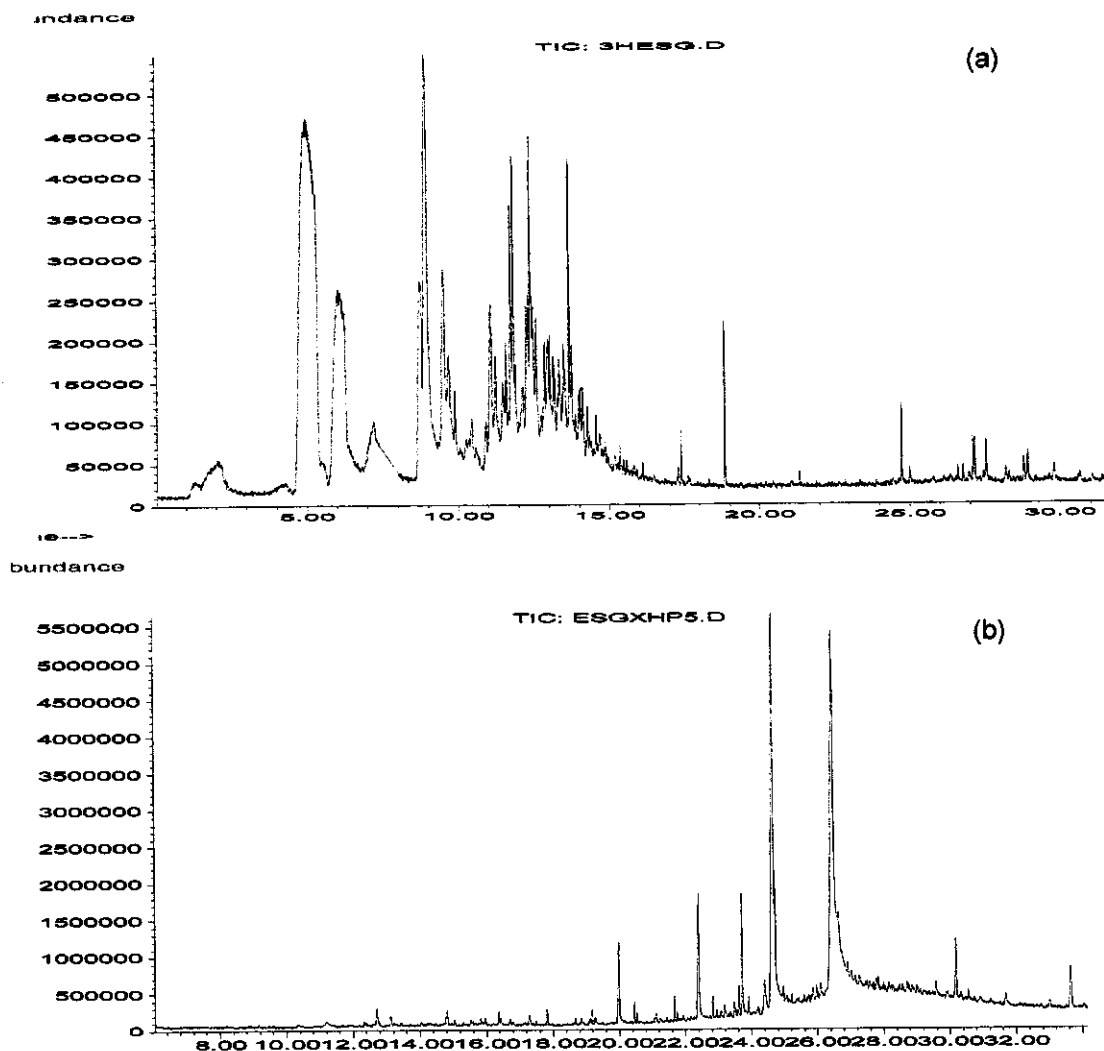


Figura 3.6- Perfil cromatográfico obtido para a amostra ESD (coluna HP-5). (a) Pré-concentração usando Tenax®; e (b) extração com diclorometano.

Na tabela 3.2 estão os compostos identificados no esgoto doméstico. Dentre todos estes compostos, incluindo o H_2S (identificado colorimetricamente), os que possuem maior problema de odor são o dissulfeto e trissulfeto de dimetila, dimetil 1-dodecamina e o indol. Estes compostos são classificados por Mallevialle e Suffet (1987) como sendo do grupo 4 (pântano/séptico/esgoto/sulfuroso). Os autores, através do trabalho com análise sensorial, separaram as descrições de odores em 8 grupos, sendo que estes grupos refletem composições químicas similares. O grupo 4 inclui H_2S e NH_3 , produtos oxidados incompletamente do metabolismo de bactérias (ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas),

compostos contendo nitrogênio (indóis e piridina), compostos com enxofre (mercaptanas e tióis) e compostos nitro-sulfurados. Khiari *et alii* (1997) obtiveram descrições de decaimento vegetal para o dimetil dissulfeto e o dimetil trissulfeto, e séptico-fecal para o indol. Outros compostos presentes nesta amostra e que também possuem odores desagradáveis, são o hexanal, o nonanal e o decanal, os quais fazem parte do grupo 3 (grama/feno/palha/madeira).

Além dos compostos considerados malcheirosos, a amostra apresentou também compostos que não causam muito incômodo, como o fenol e *p*-cresol e compostos de odor agradável, como o linalol e o alfa-terpineol. Estes compostos fazem parte do grupo 7 (medicinal/fenólico/alcoólico) e grupo 5 (perfumado: vegetais e flores), respectivamente. No entanto, a maior parte dos compostos identificados fazem parte do grupo 8 (químicos/hidrocarbonetos/miscelânea), nos quais estão incluídos os hidrocarbonetos lineares e ramificados e os compostos aromáticos. Apesar de serem predominantes em número, os seus odores, assim como os odores dos grupos 5 e 7, são mascarados pelos compostos do grupo 4 (Mallevialle e Suffet, 1987). Resultados similares foram encontrados por Van Langenhove *et alii* (1985), utilizando os mesmos métodos de pré-concentração. Estes autores encontraram que 80% dos compostos identificados em todas as partes de uma planta de tratamento de esgoto foram hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, embora estes compostos tenham um potencial muito baixo de estímulo de odor.

Os resultados obtidos para os compostos identificados nas amostras esclarecem os odores percebidos pelos provadores. O painel pôde perceber que nos primeiros minutos de aeração do esgoto doméstico ocorre uma liberação de H_2S e em seguida o odor principal passa de ovo podre para um odor caracterizado como séptico (compostos contendo enxofre e indol) e grama/terra (alquil-aldeídos). Portanto, outros compostos são emitidos além do H_2S , que causam odores desagradáveis neste tipo de efluente.

Tabela 3.2 – Compostos identificados em ESD. Os compostos em vermelhos foram confirmados pela coinjeção de padrões.

Composto identificado	Coluna Capilar (t_R)	Pré-concentração
H ₂ S	Método colorimétrico	-
Dietóxi etano	HP-5 (4,98), INNOWAX (2,98)	TENAX, DCM
Tolueno	HP-5 (6,05), INNOWAX (6,20)	TENAX
Dissulfeto de dimetila	INNOWAX (6,98)	TENAX
Hexanal	HP-5 (7,18)	TENAX
Etil benzeno	HP-5 (8,75)	TENAX
Xileno (<i>o,p</i> ou <i>m</i>)	HP-5 (8,93)	TENAX
n-nonano	HP-5 (9,68)	TENAX
Decano	INNOWAX (4,98)	TENAX
2-butóxi etanol	HP-5 (9,89), INNOWAX (10,12)	TENAX, DCM
2,6-dimetil octano	HP-5 (10,43)	TENAX
1-etil, 4-metil benzeno	HP-5 (11,07)	TENAX
1,2,3-trimetil benzeno	HP-5 (11,23), INNOWAX (12,25)	TENAX
1,2,3,4-tetrametil benzeno	INNOWAX (13,68)	TENAX
6-metil 5-hepten-2-ona	HP-5 (11,58)	TENAX
1,3,5-trimetil benzeno	HP-5 (11,74)	TENAX
1-metil-2-(1-metiletil)benzeno	HP-5 (13,34), INNOWAX (12,48)	TENAX
Heptanoato de metila	HP-5 (12,04)	DCM
2,6-dimetil-7-octen-2-ol	INNOWAX (14,25)	TENAX
1,2-diclorobenzeno	HP-5 (12,14)	TENAX
1,2,4-trimetil benzeno	HP-5 (12,32), INNOWAX (11,31)	TENAX
2-etil 1-hexanol	HP-5 (12,40), INNOWAX (14,53)	TENAX
2-propenil benzeno	HP-5 (12,60)	TENAX
Ácido heptanóico	HP-5 (12,67)	DCM
Dietil benzeno	HP-5 (12,85)	TENAX
Undecano	HP-5 (13,67), INNOWAX (13,12)	TENAX, DCM
Nonanal	HP-5 (13,77)	TENAX
Trissulfeto de dimetila	INNOWAX (13,06)	TENAX

Decahidro-2-metil naftaleno	HP-5 (13,97)	TENAX
4-etil, 1,2-dimetil benzeno	INNOWAX (12,60)	TENAX
2-etil, 1,3-dimetil benzeno	HP-5 (14,03)	TENAX
2,3-dihidro-1-metil indeno	HP-5 (14,49), INNOWAX (14,83)	TENAX
1-metil, 1-propenil benzeno	HP-5 (14,68)	TENAX
Linalol	INNOWAX (15,33)	TENAX
Acetofenona	INNOWAX (16,98)	TENAX
Naftaleno	HP-5 (15,28), INNOWAX (18,14)	TENAX
Alfa-Terpineol	HP-5 (12,77), INNOWAX (17,36)	DCM
Dodecano	HP-5 (15,37), INNOWAX (9,80)	TENAX, DCM
Benzenoetanol	INNOWAX (20,01)	DCM
Fenol	INNOWAX (21,00)	DCM, TENAX
4-metil fenol (<i>p</i> -cresol)	INNOWAX (21,81)	DCM
Eicosano	INNOWAX (20,42)	DCM
2,6-dimetil undecano	HP-5 (15,42)	DCM
Decanal	HP-5 (15,48)	TENAX
Tridecano	HP-5 (16,80), INNOWAX (11,12)	DCM
Indol	HP-5 (14,41), INNOWAX (25,59)	DCM, TENAX
Ácido decanóico (ácido cáprico)	HP-5 (16,64)	DCM
Tetradecano	HP-5 (16,87), INNOWAX (12,72)	DCM
Pentadecano	HP-5 (16,90), INNOWAX (14,15)	TENAX, DCM
Dimetil 1-dodecamina	HP-5 (19,26)	DCM
Ácido palmítico	INNOWAX (23,38)	DCM
Ácido laurico	HP-5 (20,44), INNOWAX (25,60)	TENAX, DCM
Hexadecano	HP-5 (22,59), INNOWAX (15,51)	DCM

Ácido mirístico	HP-5 (20,52), INNOWAX (28,07)	DCM, TENAX
Octadecano	HP-5 (25,98)	DCM
1-Heptadeceno	INNOWAX (26,52)	DCM
Ácido pentadecanóico	HP-5 (22,58)	DCM
Cafeína	HP-5 (22,43)	DCM
n-nonadecano	HP-5 (22,59)	DCM
Ácido oleico	HP-5 (22,67)	DCM
Ácido palmítico	HP-5 (22,79)	DCM
Ácido linoleico	HP-5 (23,81)	DCM

Tabela 3.3 - Compostos identificados na amostra Gel1. Os compostos em vermelhos foram confirmados pela coinjeção de padrões.

Composto identificado	Coluna capilar	Pré-concentração
H ₂ S	<i>Método colorimétrico</i>	-
NH ₃	<i>FIA-condutométrico</i>	-
Dissulfeto de dimetila	HP-5 (4,55)	TENAX
Hexanal	INNOWAX (7,37)	TENAX
Tolueno	HP-5 (5,31), INNOWAX (7,41)	TENAX, DCM
Ciclohexanol	INNOWAX (13,19)	DCM
Xileno (<i>m,o</i>)	INNOWAX (8,52), HP-5 (8,94)	TENAX
1- metiletil benzeno	HP-5 (9,15)	TENAX
Propil benzeno	HP-5 (9,48)	TENAX
1-etil-3-metil benzeno	HP-5 (10,54)	TENAX
1,8-cineola (eucaliptol)	INNOWAX (9,89)	TENAX
1-pentanol	INNOWAX (10,10)	TENAX
Estireno	INNOWAX (10,95)	TENAX
Undecano	HP-5 (13,65)	TENAX
Tridecano	INNOWAX (11,34)	TENAX
1-hexanol	INNOWAX (12,56)	TENAX
1-octen-3-ol	INNOWAX (13,97)	TENAX

heptanol	INNOWAX (14,07)	TENAX
2-etil 1-hexanol	INNOWAX (14,54), HP-5 (12,44)	TENAX, DCM
Pirrol	INNOWAX (15,03)	TENAX
Benzaldeído	INNOWAX (15,27)	TENAX
octanol	INNOWAX (15,48)	TENAX
L-mentol	INNOWAX (16,65)	TENAX
1-nonanol	INNOWAX (16,81)	TENAX
Alfa-terpineol	INNOWAX (17,41)	TENAX
2,4-decadienal	INNOWAX (18,85)	TENAX
Benzenometanol	HP-5 (12,57), INNOWAX (19,41)	DCM
Benzenoetanol	INNOWAX (20,04), HP-5 (12,59)	TENAX, DCM
2-fenóxi etanol	HP-5 (12,68)	DCM
Trans 1,2-ciclohexanodiol	INNOWAX (20,04)	TENAX
Fenol	INNOWAX (21,07), HP-5 (10,84)	TENAX, DCM
4-metil fenol (p-cresol)	INNOWAX (21,85), HP-5 (12,67)	TENAX, DCM
20-metil-5-alfa-pregnan-3-ona	HP-5 (32,39)	TENAX, DCM
Naftaleno	HP-5 (15,28)	TENAX
2,4-decadienal	HP-5 (15,88)	TENAX
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metil fenol	HP-5 (16,32)	TENAX
4-(1,1-dimetiletil) fenil	INNOWAX (23,87)	TENAX
Indol	INNOWAX (25,56), HP-5 (16,42)	TENAX, DCM
Ácido oleico	INNOWAX (23,64)	TENAX, DCM
Ácido linoleico	INNOWAX (29,62)	TENAX, DCM

Tabela 3.4 - Compostos identificados na amostra Gel2. Os compostos em vermelhos foram confirmados pela coinjeção de padrões.

Composto identificado	Coluna capilar	Pré-concentração
H ₂ S	<i>Standard Methods (4500-S²-D)</i>	-
NH ₃	<i>FIA-condutométrico</i>	-
Dissulfeto de dimetila	HP-5 (4,32)	TENAX
Tolueno	INNOWAX (6,28)	TENAX
Undecano	INNOWAX (7,30), HP-5 (13,68)	TENAX
m-xileno	INNOWAX (8,43), HP-5 (8,89)	TENAX
Dodecano	INNOWAX (9,18), HP-5 (15,37)	TENAX
Etil benzeno	INNOWAX (9,45), HP-5 (8,75)	TENAX
Decanal	HP-5 (15,51)	TENAX
1,4-dimetiltetrassulfeto	HP-5 (15,58)	TENAX
1-inden-1-ona	HP-5 (16,23)	TENAX
2-metil decano	INNOWAX (10,26)	TENAX
1-pentanol	INNOWAX (10,84)	TENAX
1,2,4-trimetilbenzeno	INNOWAX (11,31)	TENAX
1-metil-3-propil-benzeno	INNOWAX (11,66)	TENAX
4-metil 1-pentanol	INNOWAX (11,88)	TENAX
1,2,4,5-tetrametil benzeno	INNOWAX (13,68)	TENAX
1-etil-3,5-dimetil benzeno	INNOWAX (12,00)	TENAX
1,2,3-trimetilbenzeno	INNOWAX (12,25)	TENAX
1-metil-2-(1-metiletil) benzeno	INNOWAX (12,48)	TENAX
1-hexanol	INNOWAX (12,51)	TENAX
4-etil-1,2-dimetil benzeno	INNOWAX (12,60)	TENAX
Trissulfeto de dimetila	INNOWAX (13,03), HP-5 (10,53)	TENAX, DCM
Tridecano	HP-5 (16,82)	TENAX
3-octanol	INNOWAX (13,10)	TENAX
1,2,3,4-tetrametilbenzeno	INNOWAX (13,68)	TENAX
1,4-dicloro benzeno	INNOWAX (13,97)	TENAX

Heptanol	INNOWAX (14,03)	TENAX
2,6-dimetil-7-octen-2-ol	INNOWAX (14,25)	TENAX
1,2,7,8-dibenzocarbazola	INNOWAX (14,60)	DCM
N,n-dimetil 1-dodecanamina	HP-5 (19,24), INNOWAX (16,10)	DCM
Dihidro-2-tiofenona	INNOWAX (16,74)	DCM
Cinamol	HP-5 (26,21)	DCM
Mentona	INNOWAX (14,30)	TENAX, DCM
Piperidona	HP-5 (14,52), INNOWAX (22,86)	DCM
2,3-dihidro-1-metil indeno	INNOWAX (14,45)	TENAX
2-etil hexanol	INNOWAX (14,53), HP-5 (12,47)	TENAX, DCM
1-metil-4-(1-metiletil) benzeno (p-cymol)	INNOWAX (14,65)	TENAX
2,3-dihidro-5-metil indeno	INNOWAX (14,83)	TENAX
2,3-dihidro-1,3-dimetil indeno	INNOWAX (15,14)	TENAX
Benzaldeido	INNOWAX (15,21)	TENAX
Linalol	INNOWAX (15,33)	TENAX
N-octanol	INNOWAX (15,45)	TENAX
1-tetradeceno	INNOWAX (15,58)	TENAX
Acetato de bornila	INNOWAX (16,01)	TENAX
Acetofenona	INNOWAX (16,97)	TENAX
Alfa-mentol	INNOWAX (17,01)	TENAX
2-metil naftaleno	HP-5 (14,89)	TENAX
Naftaleno	INNOWAX (18,14), HP-5 (15,28)	TENAX
Trans,trans-2,4-decadienal	INNOWAX (18,84)	TENAX
Fenol	INNOWAX (21,07), HP-5 (10,84)	TENAX, DCM
4-metil fenol	INNOWAX (21,81), HP-5 (12,67)	TENAX, DCM
Ácido palmítico	INNOWAX (23,60)	DCM
Ácido Mirístico	INNOWAX (23,59)	TENAX
Indol	INNOWAX (25,59), HP-5 (16,42)	TENAX, DCM

O odor forte desagradável apresentado pela amostra Gel1 é explicado pela presença de compostos contendo enxofre, H_2S , dissulfeto de dimetila e trissulfeto de dimetila (tabela 3.3). Apesar da amostra de esgoto também possuir estes compostos, os picos obtidos na amostra Gel1 são muito mais intensos, o que comprova um potencial de odor maior (grupo 4). Ainda do grupo 4, estão presentes o indol e NH_3 , responsáveis por odores sépticos. Estes mesmos compostos causadores de odor foram encontrados por Hwang *et alii* (1995) em amostras de estações de tratamento que recebem efluentes domésticos e industriais, utilizando também o P&T. A amostra Gel1 difere da citada acima devido à presença de muitos álcoois e alguns aldeídos (hexanal, ciclohexanol, 1-pentanol, 1-hexanol, etc), os quais são classificados por Mallevialle e Suffet (1987) como sendo do Grupo 3 (grama/feno/palha/madeira). Nesta amostra foi possível identificar também alguns componentes de óleos essenciais (eucaliptol, mentol, alfa-terpineol) e compostos do Grupo 8, embora em menor número que a amostra de esgoto. Por outro lado os compostos fenólicos (fenol e *p*-cresol) apresentaram picos maiores que no esgoto.

Embora a amostra Gel2 apresente características de odor parecidas com a amostra Gel1 e a fonte de ambas seja praticamente a mesma, houve algumas diferenças nos compostos identificados. Além de estarem presentes os compostos de enxofre, indol e NH_3 citados acima, foram identificados também o 1,4-dimetiltetrassulfeto e a dihidro-2-tiofenona, que podem ser incluídos dentro do Grupo 4. Outros compostos, como componentes de óleos essenciais e álcoois, também estão presentes. O aparecimento de outros compostos, que podem explicar a descrição dada pelo painel (item 1.3.4) de carniça, é a piperidona, 1,2,7,8-dibenzocarbazola e *n,n*-dimetil 1-dodecanamina. Embora não tenha sido possível adquirir estes compostos para realizar a confirmação de identidade, os mesmos foram identificados em todas as injeções realizadas com a amostra Gel2.

É possível observar que um número maior de compostos foi encontrado na amostra Gel2, que é o efluente após o tratamento físico-químico. Primeiramente, as amostras possuíam diferentes valores de pH (Gel1 – pH 11,6 e Gel2 – pH 7,2), o que pode ter proporcionado uma maior recuperação dos compostos durante os processos de volatilização. A diferença de pH mostrou ser significativa quando a amostra Gel1 foi neutralizada (pH = 7,0) e purgada para pré-concentração em Tenax®. O perfil cromatográfico obtido para esta análise pode ser observado na figura 3.6, onde um número considerável de picos foram obtidos. No entanto, as identificações para estes

compostos não serão relacionadas aqui, uma vez que o objetivo era a identificação dos compostos nas amostras originais.

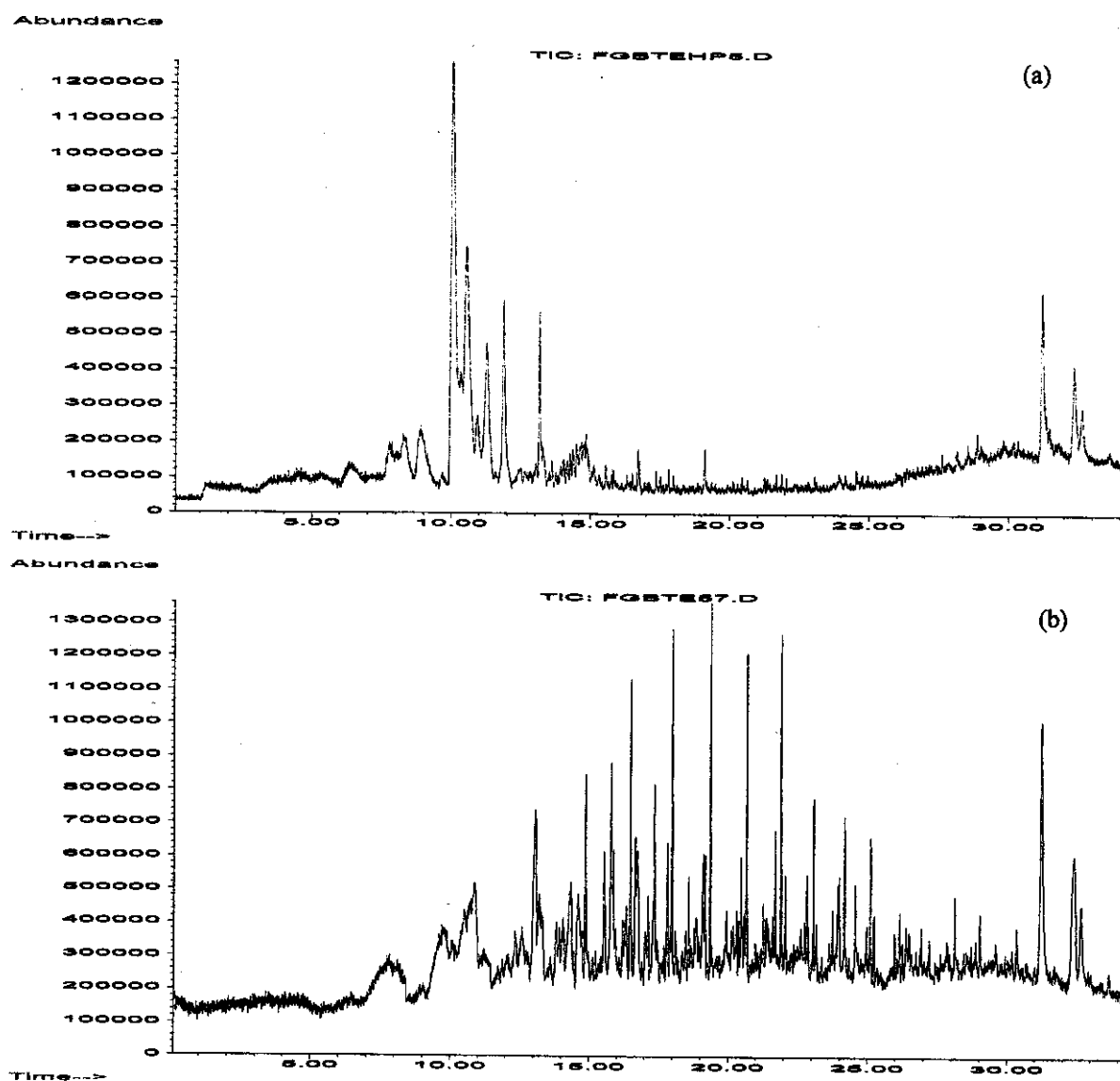


Figura 3.6– Perfil cromatográfico da amostra Gel1 após pré-concentração em Tenax® e injeção em uma coluna HP-5. (a) Gel1 em pH 11,6; (b) Gel1 em pH 7,2.

3.4. Conclusões

No trabalho de identificação dos compostos causadores de odor em amostras de esgoto doméstico e efluente de uma fábrica de gelatina (Gel1 e Gel2), pode-se concluir que a pré-concentração em Tenax® foi mais eficiente para coletar os compostos do que a extração com diclorometano, embora os dois tipos de pré-concentração sejam importantes. Para a amostra de esgoto doméstico foi verificado que a coluna HP-5 foi a mais eficiente na separação dos compostos causadores de odor, identificando-se alguns compostos contendo enxofre, hidrocarbonetos, benzenos substituídos, além de componentes de óleos essenciais, indóis e aldeídos. Dentre estes compostos, os que possuem maior potencial de estímulo de odor são os de enxofre, aldeídos, indol e ácidos graxos. Os indóis são descritos na literatura como tendo odor fecal e séptico, o que corresponderia em parte ao odor do esgoto doméstico. Por outro lado, as amostras Gel1 e Gel2 e foram melhor analisadas pela INNOWAX devido à presença de alguns álcoois, ácidos e vários componentes de óleos essenciais. Compostos como dissulfeto e trissulfeto de dimetila foram identificados em grande intensidade, assim como os compostos fenólicos (fenol e *p*-cresol) e indol. Estes compostos são, portanto, responsáveis pelos odores desagradáveis detectados pelos provadores, sendo que a amostra Gel1 foi descrita como tendo odor de "peixe podre" e a Gel2 como "carniça". Pode-se observar também, que foram confirmados todos os compostos para os quais foram feitas coinjeções dos padrões. Foi identificado H₂S em todas as amostras e NH₃ apenas nas amostras da fábrica de gelatina.

Fotocatálise heterogênea de compostos causadores de odor

Finalmente, este capítulo descreve a aplicação da fotocatalise heterogênea usando TiO_2 /UV-VIS em fase gasosa para destruição de compostos causadores de odor.

4.1.Introdução

4.1.1.Tecnologias convencionais para controle de odor

Conforme já mencionado, as tecnologias convencionais para remoção de compostos voláteis orgânicos e inorgânicos causadores ou não de odor podem ser classificadas em duas categorias: (1)- destrutivas e (2)- transferência de fase (não-destrutivas). Quando um volátil é removido da fase gasosa durante o processo de oxidação (incineração, por exemplo), o composto original é destruído. Algumas vezes o processo destrutivo pode, sob condições estáveis, provocar a formação de subprodutos mais perigosos que os originais. Em processos de transferência de fase, como adsorção usando carbono ativado granular (CAG), os voláteis não são destruídos, mas simplesmente concentrados na fase aquosa ou sólida. No entanto, a eficiência de remoção é de até 95% e possui um baixo custo. Algumas vezes, ambos os processos podem ser combinados em uma operação, onde a transferência de massa é seguida por destruição química do poluente.

As tecnologias mais usadas para destruição de compostos causadores de odor podem ser divididas em (Amirhor *et alii*, 1995; Dietrich *et alii*, 1995, Frechen, 1994; Lutz *et alii*, 1995; Mills, 1995):

-Bioquímica →biofiltração

→tratamento biológico em uma base de lodo ativado

-Química →lavadores químicos

→oxidação térmica, catalítica e com O₃

-Física →adsorção, preferencialmente com carvão ativado

→absorção

Segundo Frechen (1994), a tecnologia mais usada é a bioquímica, que abrange 80% do total. Em substituição ao CAG e à destruição térmica, os biofiltros têm sido largamente utilizados no controle de odor, com uma porcentagem média de remoção de 94% de H₂S (Amirhor *et alii*, 1995; Lutz *et alii*, 1995). A oxidação química também tem sido usada através de fortes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio, para destruir compostos orgânicos através da adição direta ao efluente ou em conjunção com processos de tratamento de fase gasosa, como os

lavadores (McDonald *et alii*, 1992; Overcamp, 1999). Os principais oxidantes químicos para remoção de compostos causadores de odor incluem peróxido de hidrogênio (Tomar e Abdullah, 1994), permanganato de potássio, ozônio, cloro e oxigênio (Hwang *et alii*, 1995).

4.1.2. Processos Oxidativos Avançados

Várias tecnologias de tratamento têm sido desenvolvidas nos últimos 15 anos para encontrar um melhor custo/benefício para resolver o problema com diversos poluentes. O grupo que mais se destaca é o dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes processos geralmente envolvem geração de espécies altamente oxidantes e não seletivas, como os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) e, em alguns casos, o oxigênio singlete. O $\bullet\text{OH}$ pode ser gerado por processos fotoquímicos ou não-fotoquímicos para oxidar contaminantes no ambiente, convertendo-os em espécies inócuas. Os principais processos oxidativos avançados são divididos em: processo ultravioleta no vácuo (fotólise), processo de oxidação com ultravioleta (ex. O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), processo foto-Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$) e POAs sensibilizados (corantes/UV e $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$). Os POAs têm sido usados na descontaminação de águas, solos e ar, sendo que em todos estes grupos já se tem sistemas em escala comercial sendo aplicados (EPA, 1998; Huang *et alii*, 1993; Legrini *et alii*, 1993; Nogueira e Guimarães, 1998).

4.1.3. Fotocatálise Heterogênea Usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ em Fase Gasosa

Dentre os POAs, a oxidação fotocatalítica usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ tem atraído grande interesse de diferentes grupos de pesquisa no mundo devido ao seu potencial de aplicação na destruição de poluentes (Hoffman *et alii*, 1995; Mills e Hunte, 1997; Peral *et alii*, 1997). A fotocatálise heterogênea utilizando semicondutor é uma nova tecnologia que cresce a fim de complementar as tecnologias convencionais de tratamento de poluentes químicos em diversas áreas. Segundo Hoffman *et alii* (1995), muitos grupos de pesquisa têm trabalhado na aplicação da fotocatálise, gerando uma média de 200 publicações anuais. Este interesse se deve ao fato de que este tipo de tratamento promove a destruição total do poluente e também porque os produtos da oxidação são inócuos ao

ambiente, tais como, CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Além disso, esta tecnologia possui um baixo custo, principalmente quando se utiliza luz solar como fonte de irradiação e reutilização do catalisador ou o uso do mesmo imobilizado (Nogueira *et alii*, 1997).

Embora vários semicondutores, tais como CdS , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e ZnO , WO_3 , TiO_2 , ZnS , BiO_3 , têm sido usados como semicondutores na fotocatalise heterogênea, a utilização de TiO_2 é muito atrativa por diversas razões: (a) TiO_2 é relativamente barato e não é tóxico, (b) possui boa estabilidade química em larga faixa de pH, (c) opera em temperatura e pressão ambiente, (d) proporciona eficiente destruição de contaminantes tóxicos, (e) pode ser facilmente suportado como filme em suportes sólidos, (f) é insolúvel em água e (g) fotoestável (Nogueira *et alii*, 1997).

A condução eletrônica em um sólido, considerando a possibilidade de sobreposição entre n orbitais atômicos, é feita através da distribuição dos elétrons entre o mesmo número de orbitais moleculares formados como uma combinação linear de orbitais atômicos. Estes orbitais moleculares possuem uma pequena diferença em níveis de energia que podem ser tratados como bandas, ao invés de níveis discretos de energia. Em sólidos semicondutores tais como TiO_2 , os elétrons ocupam bandas de energia de acordo com sua energia. As bandas ocupadas são chamadas de banda de valência (BV) e a banda acima é chamada de banda de condução (BC) e está totalmente vazia. Entre estas bandas há uma região sem orbitais, a qual é chamada de "bandgap". O tamanho deste "bandgap" é usado para caracterizar materiais como semicondutores ou isolantes, porque podem agir como uma barreira para a mobilidade eletrônica. No caso do TiO_2 , quando o semicondutor é iluminado, as partículas absorvem fótons com energia maior que seu "bandgap" (+3,2 eV) e podem excitar os elétrons para a banda de condução gerando elétrons e lacunas (figura 3.1). Como o TiO_2 é nanocristalino, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Estes sítios são capazes de oxidar e reduzir uma variedade de 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). Isto significa que do ponto de vista termodinâmico, 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 *et alii*, 1997).

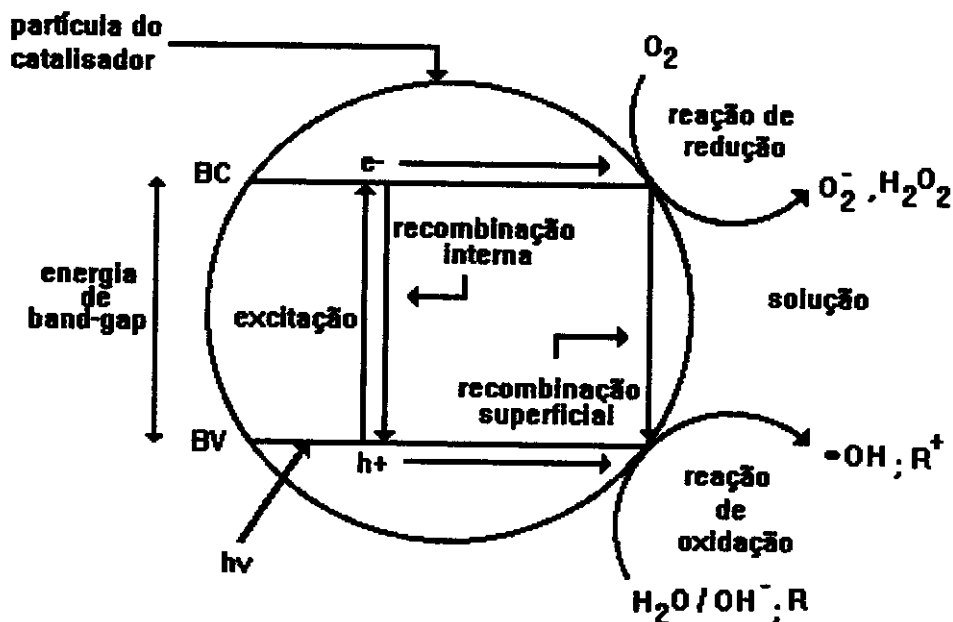
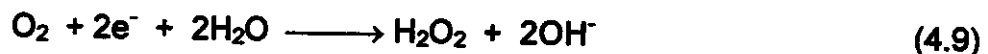
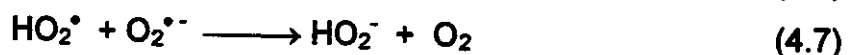
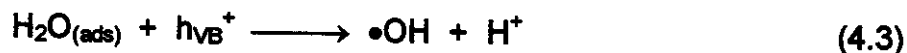
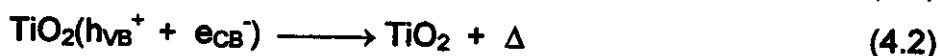
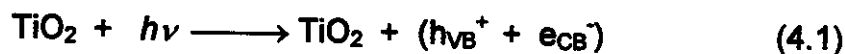


Figura 3.1- Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.

A reação dos sítios com as espécies adsorvidas pode dar seqüência a uma série de reações redox:



Na presença de moléculas de água e OH^- na superfície do catalisador, ocorre a reação destas espécies com as lacunas foto geradas, formando radicais hidroxila, que são os oxidantes primários em reações fotocatalíticas (equações 4.3 e 4.4). Através da

equação 4.5 observa-se que o oxigênio tem um importante papel comoceptor de elétrons, formando o íon radical superóxido. Este pode subsequentemente produzir peróxido de hidrogênio (equação 4.9), cuja decomposição também gera radicais hidroxila:



A atividade fotocatalítica de um semicondutor é limitada pela recombinação dos portadores de carga. Um possível método para aumentar esta fotoatividade é a adição irreversível de aceptores de elétrons ou de oxidantes na matrix a ser tratada. O H_2O_2 é um exemplo deceptor de elétrons que, além de inibir a recombinação e prolongar o tempo de vida da lacuna fotogerada, também gera radical hidroxila adicional (equação 4.12) (EPA, 1998).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookita, sendo as primeiras as mais comuns. A forma anatase é considerada a mais ativa em fotocatalise. A baixa fotoatividade da forma rutilo é associada à alta taxa de recombinação e^-/h^+ devido à baixa capacidade de adsorção de O_2 .

A destruição fotocatalítica de poluentes tem sido realizada com sucesso nos últimos anos usando TiO_2 em suspensão aquosa (Hermann *et alii*, 1993; Mills *et alii*, 1993; Nogueira e Jardim, 1996; Ollis *et alii*, 1991). Recentemente, muitos estudos usando TiO_2 estão concentrados na destruição dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) para remediação atmosférica (Alberici e Jardim, 1997; Dibble e Raupp, 1992; Peral e Ollis, 1992). A destruição de contaminantes em fase gasosa possui algumas vantagens sobre o sistema em fase aquosa, tais como: 1- melhor difusão na fase gasosa; 2- não interferência de sequestradores de radicais hidroxilas; 3- a absorção de fótons pelos solventes é mais baixa; e 4- não há problema de deficiência de aceptores de elétrons, tais como oxigênio.

A fotocatalise heterogênea em fase gasosa foi primeiramente investigada por Dibble e Raupp (1990, 1992). Os autores observaram altos níveis de destruição de tricloroetileno (TCE) quando na presença de TiO_2 iluminado por radiação UV. Além do TCE, Alberici e Jardim (1997) utilizaram a fotocatalise em fase gasosa para destruir

também uma larga faixa de compostos orgânicos, incluindo alcanos, alcenos, cetonas, alcóois e éteres. No entanto, a fotodegradação de compostos contendo heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, é pouco estudada. Alguns trabalhos apresentam a destruição de tiocianato (Draper e Fox, 1990a), sulfito (Frank e Bard, 1977; Hong *et alii*, 1987) e piridina (Alberici e Jardim, 1997; Sampath *et alii*, 1994).

A fotodestruição de compostos causadores de odor tem sido pouco explorada (Peral e Ollis, 1997; Suzuki *et alii*, 1991), sendo que em algumas recentes revisões feitas por Hoffman *et alii* (1995), Mills e Hunte (1997) e Peral *et alii* (1997), embora sejam citadas inúmeras referências sobre fotocatalise, apenas algumas tratam da destruição de compostos causadores de odor (Suzuki *et alii*, 1991; Peral e Ollis, 1997; Watanabe *et alii*, 1993). No trabalho apresentado por Suzuki *et alii* (1991), os autores construíram um sistema que consiste em uma caixa de cerâmica com várias divisões, como uma colméia, cobertas com TiO_2 , onde o ar odoroso recircula, enquanto é irradiado com luz UV. Foi estudada a destruição dos seguintes compostos: acetaldeído, ácido isobutírico, tolueno, metil-mercaptana, ácido sulfídrico e trimetilamina. Mais recentemente, no *The Fourth International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (Albuquerque-EUA, 1999), foram apresentados alguns trabalhos sobre desodorização em ambientes fechados (Fukui *et alii*, 1999; Ohgami *et alii*, 1999; Pichat *et alii*, 1999). Dentre os compostos estudados nestes trabalhos estão a piridina, xileno, tolueno, mercaptanas, aminas, aldeídos e ácidos. Portanto, a utilização dos processos fotocatalíticos usando TiO_2 /UV-VIS em fase gasosa para compostos causadores de odor é uma aplicação bastante recente e que tem gerado resultados muito promissores.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Aparelhagem utilizada nos experimentos de fotocatalise

Foi usado um fotorreator tubular suportado com TiO_2 , construído por Alberici (1996), o qual consiste de um cilindro de vidro medindo 855 mm de comprimento, com um diâmetro interno de 35 mm e um volume útil de 405 mL. O TiO_2 foi adsorvido nas paredes internas do reator usando uma suspensão aquosa do catalisador, seguida por secagem com ar quente até que a superfície do tubo ficasse opaca à luz ultravioleta medida em 365 nm (radiômetro Cole-Parmer série 9811). A densidade aparente de TiO_2

no recobrimento foi de $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$, obtida pela pesagem do tubo antes e depois da adsorção do catalisador. A espessura do filme foi de cerca de $5,3 \text{ }\mu\text{m}$, estimada através da técnica de microscopia eletrônica e de varredura. O pó de TiO_2 foi obtido da Degussa (P-25) com partículas de diâmetro de 30 nm , estrutura cristalina tipo anatase e uma área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET). A iluminação foi feita por uma lâmpada de luz negra de 30 W (Sankyo Denki-Japan-BLB) com um máximo de intensidade luminosa em 365 nm . A lâmpada foi inserida no centro deste cilindro. O fluxo de luz emitido pelo reator foi de $7,56 \times 10^{-9} \text{ einsteins cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, medido usando um actinômetro químico de ferrioxalato de potássio. Maiores detalhes se encontram no trabalho de Alberici (1996).

O esquema básico do sistema utilizado na destruição dos compostos causadores de odor é mostrado na figura 4.2. O sistema consiste de um gás de arraste de ar sintético (21% de oxigênio) (Oxigênio do Brasil) ou nitrogênio (Oxigênio do Brasil) para transporte do contaminante. O gás passa através de um frasco contendo o composto causador de odor, carregando-o para dentro do reator fotocatalítico.

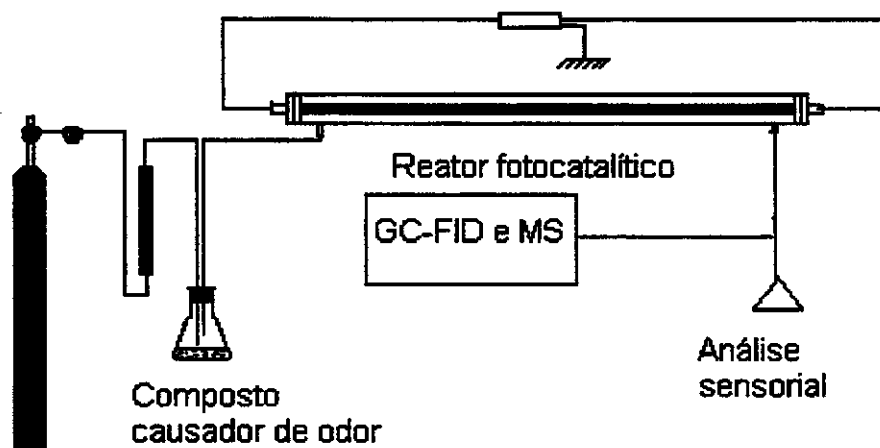


Figura 4.2- Esquema do aparato experimental utilizado para degradação dos compostos causadores de odor

4.2.2. Destruição fotocatalítica de H_2S

Foram realizados experimentos de destruição fotocatalítica de H_2S utilizando o esquema descrito acima. Para geração de H_2S , foi montado um sistema baseado na geração contínua da espécie gasosa (H_2S) a partir de um controle rígido do pH de uma solução de sulfeto de sódio. Esta solução foi feita com $0,6 \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e

1,44 g de Na_2HPO_4 (Vetec) em 90 mL de água. O pH foi ajustado a $8,1 \pm 0,1$ usando ácido ortofosfórico 1 mol L^{-1} (Mallinckrodt) e diluído a 100 mL. Sob estas condições experimentais, quando o ar sintético é passado através do "headspace" da solução (sem agitação) a uma vazão de 200 mL min^{-1} , uma atmosfera contendo 250 ppmv^1 (mL m^{-3}) de H_2S é gerada. Esta concentração pode ser mantida neste valor ($\pm 10\%$) por no mínimo 5 h, e a solução foi preparada para cada experimento. Através da mudança do pH da solução de sulfeto (de 4 a 12) e da vazão do gás de arraste, atmosferas contendo de 30 a 855 ppmv de H_2S foram obtidas. Este gerador requer um período de 30 min para atingir valores reprodutíveis da concentração de H_2S .

O H_2S gerado foi passado pelo fotorreator de TiO_2 e a destruição do composto, monitorada. Através da passagem de H_2S através de um reator livre de catalisador foi possível verificar a fotólise do composto. A vazão do gás variou de 164 a 1500 mL min^{-1} . Um experimento de fotodegradação com uma concentração de entrada média de 250 ppmv e 600 ppmv foi mantido durante algumas horas para observar a atividade fotocatalítica do reator. A concentração de H_2S fotodegradada foi monitorada através da coleta do gás na entrada e saída do fotorreator em 25 e 50 mL de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Aldrich) por um período de 3 min usando um frasco lavador com tubo adaptado a uma placa porosa. A análise de sulfeto foi realizada conforme descrito no item 3.2.2. Análises sensoriais também foram realizadas utilizando 4 provadores treinados para identificar a presença de odor na entrada e saída do reator.

Todos os experimentos foram iniciados com passagem de gás de arraste contaminado com H_2S através do fotorreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio de adsorção gás-sólido fosse estabelecido. Este processo de equilíbrio no escuro proporciona uma indicação da afinidade de adsorção entre o catalisador e o H_2S . Após a ocorrência do equilíbrio no processo de adsorção, indicado pela concentração idêntica de H_2S na entrada e saída do reator, a iluminação com UV foi ligada e o gás foi amostrado na saída do reator em intervalos de tempo regulares. Um novo estado estacionário é obtido após 30 min depois que a luz foi ligada. Após o término de cada experimento, o reator foi limpo no escuro passando-se ar sintético por 30 min.

Para investigação dos produtos e subprodutos da reação, foram realizadas análises de infravermelho (IR) de amostras de TiO_2 de um reator novo, de TiO_2 após

¹ Embora esta notação não seja a recomendada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ela é usada rotineiramente em publicações em química ambiental.

passagem de H_2S com e sem irradiação e de TiO_2 do reator novo irradiado. As análises de IV foram feitas em pastilha de KBr na região de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, em um aparelho FTIR-Perkin Elmer-1600. Uma coleta do gás de saída em solução de BaCl_2 1% em meio ácido por várias horas também foi realizada para detecção de íons sulfato. Estes mesmos íons foram determinados, após a destruição fotocatalítica de H_2S , através da lavagem do reator com 200 mL de água destilada. A determinação foi feita através do método turbidimétrico, de acordo com o SMEWW (4500-SO_4^{2-}).

4.2.3. Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo enxofre

Os compostos usados foram: sulfeto de propileno, sulfeto de trimetileno, tiofeno e dissulfeto de metila (Aldrich). A faixa de concentração testada variou entre 20 ppmv e 90 ppmv, obtido pelo contínuo arraste do composto líquido evaporado no ar sintético. Estas concentrações foram escolhidas considerando o nível real no ambiente e o limite olfativo extremamente alto destes compostos.

Os experimentos foram realizados em um sistema aberto, a uma vazão de $300\text{--}500\text{ mL min}^{-1}$. A condição de equilíbrio foi normalmente alcançada 30 min após a luz ter sido ligada. As taxas de conversão foram monitoradas usando um cromatógrafo a gás GC-14B Shimadzu com detector FID equipado com uma coluna megabore de sílica fundida - DB-624 ($30\text{ m} \times 0,54\text{ mm} \times 3\text{ }\mu\text{m}$). Amostras gasosas foram coletadas na entrada e saída do reator utilizando uma microseringa para gás de $500\text{ }\mu\text{L}$ (Hamilton). As áreas obtidas foram relacionadas com as áreas dos padrões obtidos de uma curva de calibração gasosa. Esta curva foi feita utilizando-se frascos calibrados. Um volume de $400\text{ }\mu\text{L}$ destes padrões foi injetado no cromatógrafo e as áreas obtidas foram relacionadas com a concentração.

Experimentos sob iluminação UV, na ausência de catalisador, foram realizados para verificar se poderia haver ocorrência de conversão devido à fotólise.

A oxidação fotocatalítica em fase gasosa foi também monitorada usando a espectrometria de massas "on-line" e monitoramento de íon seletivo, que permite observar a formação de produtos e intermediários em tempo real. A saída do fotoreator catalítico foi conectada diretamente na entrada de um espectrômetro de massas pentaquadrupolar Extrel (Pittsburgh, PA) (Eberlin, 1997; Juliano *et alii*, 1996). Este aparelho consiste de três analisadores de massa (Q1, Q3, Q5) e dois quadrupolos de

reação (Q2, Q4). As moléculas foram ionizadas por impacto de elétrons (EI, do inglês Electron Impact) (~ 70 eV) e por ionização química (CI, do inglês Chemical Ionization) com metano (Air Liquide). O monitoramento de íon seletivo (SIM, do inglês, Selective Ion Monitoring) foi usado para monitorar os produtos e intermediários gerados durante o processo fotocatalítico. O pentaquadrupolo foi usado para ajudar a identificar os produtos através do uso da espectrometria de massas por dissociação induzida colisionalmente (CID, do inglês Collision Induced Dissociation). CI também foi usada para confirmar os produtos da reação de fotodegradação. O espectrômetro de massas é também equipada com uma segunda entrada, onde concentrações conhecidas de gases de calibração foram introduzidas para quantificar os compostos (Figura 4.3). Um sistema de aquisição de dados computacional (Juliano *et alii*, 1996) foi usado para controlar o espectrômetro de massas e coletar os sinais dos íons.

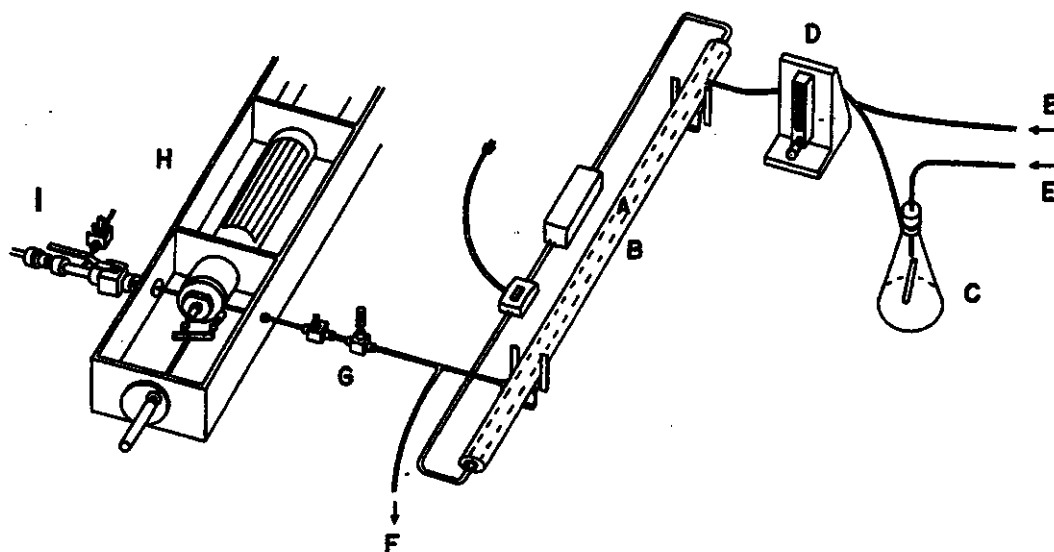


Figura 4.3- Representação esquemática do sistema de degradação fotocatalítica e o monitoramento on-line: A, Lâmpada de luz negra; B, fotoreator; C, reservatório de contaminante; D: medidor de vazão; E, gás de arraste; F, descarte; G, conexão entre o reator e o MS; H, espectrômetro de massas (MS); I, entrada do gás de calibração.

Após identificados os produtos e subprodutos da fotooxidação destes compostos, foram feitas determinações de dióxido de carbono, dióxido de enxofre e sulfato. Dióxido de carbono produzido durante o processo fotocatalítico foi monitorado usando um sistema FIA-condutométrico (Guimarães, 1995; Jardim *et alii*, 1991).

A análise de dióxido de enxofre foi feita utilizando-se o método colorimétrico com *p*-rosanilina. O método foi aplicado baseando-se no procedimento descrito pelo decreto Nº 8.468, artigo 30-II da Legislação Estadual de Controle de Poluição Ambiental do Estado de São Paulo (1991) e por West e Gaeke (1956), com algumas modificações. Primeiramente preparou-se um reagente absorvente de tetramercurato de potássio (TCM) 0,04 mol/L, dissolvendo-se 10,86 g de cloreto de mercúrio (Synth), 0,066 g de EDTA (Reagen) e 6,0 g de cloreto de potássio (Nuclear) em 1000 mL de água destilada. Em seguida, preparou-se uma solução de formaldeído 0,2% (Merck) e uma solução 0,2% de cloridrato de *p*-rosanilina. A partir desta última solução, fez-se uma solução 0,04% adicionando-se ácido clorídrico (Nuclear) até que a cor da solução passasse de rosa para amarela. Para fazer a curva de calibração, adicionou-se uma massa de 0,0423 g de sulfito de sódio (Reagen) e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado (Nuclear) em um elernmeyer calibrado de 1030 mL, fechando com um septo de borracha. Um volume 17 mL de gás foi coletado com uma seringa e adicionado em outro frasco de 5969 mL. Diferentes volumes do gás foram então coletados deste frasco com uma seringa de 60 mL e borbulhados em uma solução contendo 30 mL de solução absorvente, 3 mL de solução 0,04% de *p*-rosanilina e 3 mL de solução de formaldeído. As soluções foram deixadas em repouso por 30 minutos e a absorbância foi medida em 560 nm, utilizando um espectrofotômetro Micronal B382. Para realizar a análise de SO₂ produzido no reator fotocatalítico, um volume de gás foi coletado na saída do reator e borbulhado em uma solução, fazendo-se o mesmo procedimento feito para a curva de calibração.

A análise de sulfato foi realizada após os experimentos de fotooxidação, lavando-se o reator seis vezes com 50 mL de água para remover todos os produtos adsorvidos provenientes da oxidação do enxofre. A concentração de íons sulfato foi determinada por análise turbidimétrica (SMEWW).

Finalmente, a análise sensorial foi feita para avaliar a eliminação dos odores após o tratamento fotocatalítico. Esta análise só foi possível na degradação dos compostos que não apresentaram SO₂ como produto da reação no monitoramento feito por espectrometria de massas. A análise sensorial foi feita usando 8 provadores treinados

que avaliaram a intensidade de odor na saída do reator e compararam com a intensidade de odor na entrada (figura 4.4). Os provadores usaram uma escala de 10 cm (Apêndice - ficha nº 6), sendo que a concentração inicial foi considerada o extremo forte e o ar livre de odor, o extremo fraco.



Figura 4.4- Análise sensorial na saída do reator fotocatalítico

4.2.4. Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo nitrogênio

O processo fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ utilizado para destruição dos compostos orgânicos contendo nitrogênio foi o mesmo utilizado na destruição dos compostos contendo enxofre. Os compostos estudados foram piridina, propilamina e dietilamina (Aldrich). A faixa de concentração testada foi de 50-200 ppmv.

Os experimentos foram realizados em um sistema aberto, a uma vazão de 250-350 mL min^{-1} . As taxas de conversão foram monitoradas usando um cromatógrafo a gás GC-14B Shimadzu com detector FID equipado com uma coluna capilar HP-1 (25 m x 0,33 μm x 0,25 mm). Amostras gasosas foram coletadas na entrada e saída do reator utilizando uma microseringa para gás de 500 μL (Hamilton). As áreas obtidas foram relacionadas com as áreas dos padrões obtidos de uma curva de calibração gasosa. Esta curva foi feita utilizando-se frascos calibrados.

Após o experimento de fotodestruição, o reator foi lavado com três alíquotas de 50 mL de água desionizada. Na água de lavagem obtida após a degradação da dietilamina e da propilamina, foram analisados nitrato e amônia, utilizando cromatografia iônica e eletrodo de íon seletivo (Metrohm), respectivamente. Para a cromatografia iônica foi usado um cromatógrafo de íons, adaptado com uma coluna Sarasep AN300 de troca iônica, onde o eluente usado foi uma solução de carbonato/bicarbonato e o detector condutométrico Dionex 200i. A solução obtida após a destruição da piridina foi analisada quanta amônia e nitrato, através de um sistema FIA-condutométrico descrito por Faria e Pasquini (1991). Este método não foi utilizado para as aminas porque as mesmas permeiam a membrana de Teflon®, interferindo no método FIA-condutométrico.

A oxidação fotocatalítica em fase gasosa dos compostos orgânicos contendo nitrogênio também foi monitorada usando a espectrometria de massas "on-line", como descrito acima. A análise sensorial foi feita apenas para a propilamina e dietilamina, como descrito acima. Esta análise não foi utilizada para a piridina, pois o limite olfativo deste composto (10 ppmv) (Compilation of Odor and Taste Threshold Values-DS48) é menor do que o limite de detecção do GC-FID.

4.2.5. Destruição fotocatalítica dos compostos causadores de odor presente nas amostras de efluentes

Um volume de 1 L do efluente (ESD, Gel1 ou Gel2), foi colocado em um frasco de 2 L e borbulhado com ar sintético (Air Liquide) a uma vazão de 250 mL min⁻¹. A saída do gás foi conectada a um reator fotocatalítico, conforme descrito nos itens anteriores. A irradiação somente foi iniciada quando todos os provadores concordaram que a intensidade de odor dos gases de entrada e saída do reator era a mesma. Como ocorre uma diminuição dos compostos causadores de odor no frasco com o tempo de purga, devido à transferência de massas, foi feita uma reposição das amostras até que a adsorção destes compostos pelo catalisador fosse completa. Após o início da irradiação, a eficiência de destruição dos compostos causadores de odor foi avaliada utilizando o painel sensorial. O painel pôde avaliar também a mudança de concentração na fonte de odor, uma vez que foi utilizado sempre um outro frasco contendo a referência do tempo zero. Estes experimentos foram realizados em várias replicatas para evitar erros nos resultados. Um experimento utilizando um reator de vidro, sem TiO₂, foi utilizado para

verificar se os compostos causadores de odor presentes nas amostras poderiam estar sofrendo fotólise. O painel também foi usado para avaliar a mudança de odor neste experimento.

A destruição dos compostos causadores de odor das amostras ESD, Gel1 e Gel2 também foi monitorada através da coleta dos compostos na saída do reator utilizando a coluna de pré-concentração de Tenax® (item 3.2.2). A pré-concentração foi feita durante 3 horas com o reator desligado e mais 3 após 30 min em que o reator esteve ligado. A coluna foi então dessorvida como descrito no capítulo 3.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Destruição fotocatalítica de H₂S

4.3.1.1. Destruição e efeito do oxigênio

Os resultados obtidos para fotodestruição de H₂S mostraram que cerca de 99% do composto foi destruído utilizando um fotoreator suportado com TiO₂. Esta mesma porcentagem de degradação foi obtida quando a concentração de entrada de contaminante no fotoreator foi variada de 30 à 855 ppmv com uma vazão de 200 mL min⁻¹ e 80% de umidade relativa. É importante ressaltar que através dos resultados das análises sensoriais, observou-se que com esta taxa de degradação é possível remover o odor de H₂S da fase gasosa. A não variação da taxa de degradação com a variação da concentração também é importante, uma vez que em amostras de efluentes reais, a concentração do contaminante na atmosfera a ser tratada nem sempre é constante. Estudos da degradação de H₂S em concentrações superiores à estudada neste trabalho não foram realizados devido à inexistência de concentrações desta ordem em estações de tratamento ou qualquer outro local. Apenas um grande acidente com este gás provocaria a liberação de concentrações tão altas para a atmosfera. Além disso, concentrações acima de 700 ppmv podem ser fatais após 30 min de exposição (Tomar e Abdullah, 1994).

Outro fator importante observado foi o tempo que o reator levou para entrar em estado estacionário. O estado estacionário ocorre quando as concentrações da

substância em qualquer zona do reator são independentes do tempo, sendo que não há variação do número de moles em qualquer elemento de volume do reator. Este tempo para a fotodegradação de H_2S foi de 30 min, mesmo para altas concentrações, mostrando não ocorrer diminuição na velocidade da reação com o aumento da concentração do soluto.

Como a fotodegradação do H_2S mostrou-se possível, alguns parâmetros que poderiam influenciá-la foram estudados. O primeiro parâmetro importante é a presença de oxigênio, que se mostrou fundamental para que a fotocatalise ocorresse. O oxigênio molecular é considerado um eficiente sequestrador de elétrons da banda de condução do semiconductor, evitando desta forma o processo de recombinação e^-/h^+ (figura 4.1). Muitos trabalhos têm apresentado resultados sobre a importância da presença de O_2 nas reações de fotocatalise de compostos orgânicos. Lu *et alii* (1995a e 1995b) e Wong *et alii* (1995) verificaram que a fotooxidação de CH_3Cl sobre TiO_2 rutilo pode ser realizada na ausência de $^{\bullet}\text{OH}$ e H_2O na superfície, mas não na ausência de O_2 , e que os átomos de oxigênio presentes no produto de oxidação (CO) eram provenientes do oxigênio adsorvido e não do oxigênio (ou água) do retículo cristalino. Para compostos inorgânicos, a importância do oxigênio na fotodegradação ainda é pouco explorada, embora Hong *et alii* (1987) tenham mostrado que a oxidação fotocatalítica de dióxido de enxofre é pouco favorecida na presença de nitrogênio e a velocidade da reação é dependente da concentração de oxigênio.

Neste trabalho, portanto, experimentos foram realizados na presença e ausência de oxigênio (figura 4.5). Os resultados comprovaram que utilizando N_2 como gás de arraste, a degradação de H_2S é pouco favorecida (17%). No entanto, quando se compara a taxa de degradação de H_2S na presença de N_2 e a fotólise direta (ausência de catalisador) é possível observar que a degradação do composto pela ação da luz é insignificante. A fotodegradação de 17% de H_2S em N_2 pode ser atribuída à grande umidade presente no reator (80% de umidade relativa), que pode aumentar a fotodegradação do composto mesmo na ausência de oxigênio. Outro mecanismo que pode estar ocorrendo é a oxidação do H_2S pelas lacunas fotogeradas no TiO_2 . Muitos trabalhos têm suposto um mecanismo via oxidação direta para vários compostos orgânicos como etapa primária da oxidação (Drapper e Fox, 1990b; Stafford *et alii*, 1993). Com isto, tem sido sugerido que a adsorção do composto orgânico é um pré-requisito para altas taxas de fotodegradação (Fox e Dulay, 1993). O mesmo pode estar

acontecendo para o H_2S , uma vez que a massa adsorvida do composto é de $0,3 \text{ mg g}^{-1}$ TiO_2 ($9,47 \times 10^{16}$ moléculas m^{-2}) e a hipótese de destruição na superfície do catalisador não pode ser descartada já que o mecanismo de destruição de H_2S não é muito claro. Smith e Henrich (1989) apresentam resultados da interação do H_2S com a superfície de TiO_2 (110) de alta densidade de defeitos e mostram que o gás adsorve sobre a superfície do catalisador em 2 fases distintas: 1- adsorção dissociativa, que resulta em ligações de enxofre e hidrogênio sobre os cátions de Ti na superfície e 2- em maior exposição, uma fraca adsorção molecular de H_2S . Segundo Beck *et alii* (1986) e Saussey *et alii* (1984), a adsorção de H_2S sobre TiO_2 acontece reversivelmente de maneira não dissociada, dando origem à espécies ligadas coordenativamente. Para Ziolek *et alii* (1995), este tipo de adsorção provoca mudanças na atividade catalítica do TiO_2 . Os autores observaram esta mudança devido ao aumento na decomposição do cumeno, a qual foi atribuída aos sítios de ácido forte de Brønsted gerados com a adsorção de H_2S .

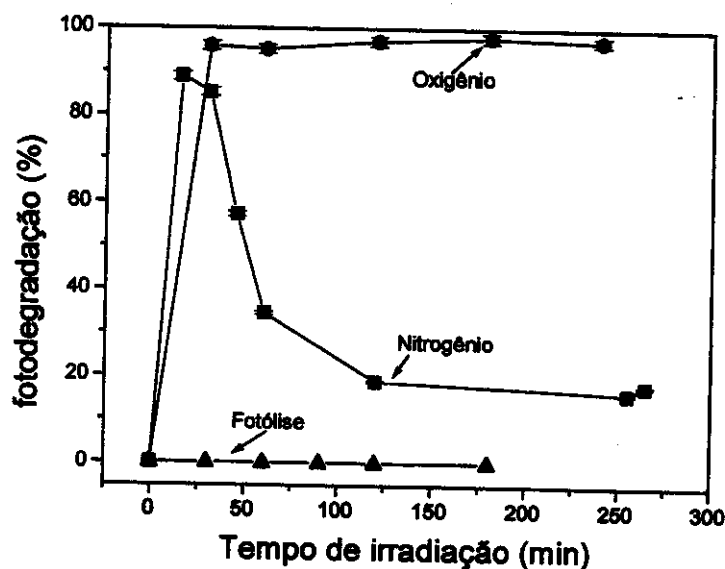


Figura 4.5- Fotodegradação de H_2S na ausência e na presença de O_2 (21%). Lâmpada luz negra, $Q = 250 \text{ mL min}^{-1}$, 80% de umidade relativa, $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}} = 250 \text{ ppmv}$.

4.3.1.2. Efeito da vazão

Outro parâmetro estudado foi o efeito da vazão na fotodegradação de H_2S . Este efeito foi estudado variando a vazão de entrada no reator de 164 mL min^{-1} a 1500 mL min^{-1} de gás de arraste (ar sintético) e uma concentração de H_2S média de 166 ppmv. Observou-se que a taxa de degradação foi influenciada pelo aumento da vazão de alimentação do sistema, variando de 94,4% (164 mL min^{-1}) a 26,2% (1500 mL min^{-1}). Para se calcular a melhor vazão para um sistema de fluxo contínuo, utiliza-se o espaço temporal. O espaço temporal é definido como a quantidade de catalisador dividido pela vazão molar de H_2S que entra no reator. O efeito do espaço temporal sobre a fotooxidação do H_2S foi investigado usando diferentes vazões de gás. Estas vazões correspondem ao tempo de residência de 0,27 min e 2,46 min. Como a distribuição do catalisador não é uniforme e não foi possível determinar qual a quantidade de catalisador que recebe fótons, foi usada a massa total de catalisador no reator (3 g) para realizar os cálculos. A figura 4.6 mostra a taxa de conversão em função do espaço temporal. Os resultados indicam que o aumento do espaço temporal resultou em aumento da reação de conversão. A maior conversão foi obtida para um valor de espaço temporal de $1,04 \times 10^8 \text{ g s mol}^{-1}$, correspondendo a um tempo de residência de 1,73 min, ou 234 mL min^{-1} . Portanto, a maior parte dos experimentos para este composto foram feitos em valores próximos a este.

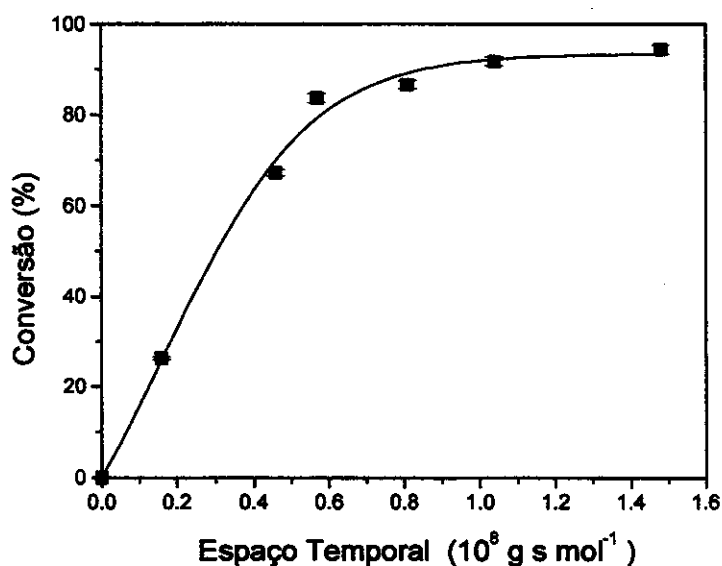


Figura 4.6- Efeito do espaço temporal sobre a taxa de conversão de H_2S

4.3.1.3. Efeito da concentração de H_2S

A velocidade de oxidação pode ser definida como:

$$r = (C_{\text{entr.}} - C_{\text{saída}}) Q/A \quad (4.13)$$

onde $C_{\text{entr.}}$ e $C_{\text{saída}}$ são as concentrações do contaminante na entrada e saída do reator, Q é a vazão e A é a área do reator. O termo vazão (Q) é normalizado pela área ativa do elemento catalítico (A), a qual não é precisamente conhecida. Portanto a razão Q/A é considerada a vazão de gás que entra no reator pela área de fluxo.

A velocidade de oxidação para o H_2S em função da concentração de entrada (30 ppmv a 855 ppmv) sob uma vazão de 200 mL min^{-1} é mostrada na figura 4.7. A reação exibe uma dependência de pseudo-primeira ordem com a concentração de H_2S na faixa de concentração testada. O tempo de meia vida foi de 0,42 min e a constante de velocidade, de $1,637 \text{ min}^{-1}$. A fotodestruição de H_2S na faixa de concentração testada foi mantida constante em aproximadamente 99%, independente da concentração de entrada. A constante de velocidade observada por Suzuki *et alii* (1991) foi de $0,13 \text{ min}^{-1}$, ou seja, aproximadamente 12 vezes menor que a obtida neste trabalho. Como o sistema de Suzuki *et alii* (1991) é fechado já era esperado que a constante de velocidade fosse menor em comparação a um sistema aberto como o apresentado neste trabalho.

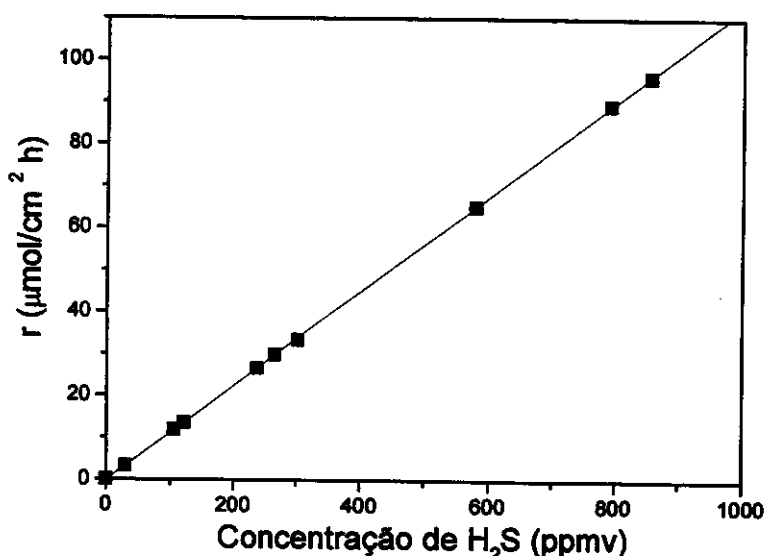


Figura 4.7- Variação da concentração de H_2S sobre a oxidação. $Q=200 \text{ mL min}^{-1}$

4.3.1.4. Investigação dos produtos da destruição de H₂S

Estudos de infravermelho (IR) foram realizados para investigar os produtos da destruição de H₂S sobre a superfície de TiO₂. Os espectros de FTIR de (a) TiO₂ puro, (b) TiO₂ depois da adsorção de H₂S no escuro, e (c) TiO₂/H₂S depois da irradiação são mostrados na figura 4.8. O espectro de IR do TiO₂ puro (a) mostra bandas de absorção em 3409 e 1637 cm⁻¹, bandas típicas de água sobre TiO₂, como já mostrado na literatura (Phillips e Raupp, 1992). A banda em 1384 cm⁻¹ que aparece no espectro de TiO₂ puro, bem como no exposto ao H₂S (figura 4.8,a e b), provavelmente corresponde aos íons nitrato, proveniente do passo de adsorção do catalisador na parede do reator, pois é utilizada uma suspensão de TiO₂ em HNO₃ para melhor fixação do pó na superfície de vidro.

Comparando-se os espectros (a) e (b), observa-se que não houve diferença entre o espectro do TiO₂ do reator novo e após passagem de H₂S. Segundo Beck *et alii* (1986) e Saussey *et alii* (1984), a presença de H₂S na superfície do TiO₂ resultaria em uma banda em 2663 cm⁻¹, proveniente da ligação S-H e outra em 2539 cm⁻¹ do hidrogênio da molécula de H₂S ligada aos sítios da superfície óxida. Outras bandas em 1625 cm⁻¹ e 1360 cm⁻¹ também poderiam ser atribuídas às moléculas de H₂S (Beck *et alii*, 1986; Saussey *et alii*, 1984), no entanto as bandas próximas a esta região que aparecem no espectro (b) também se encontram no espectro (a), onde o H₂S não entrou em contato com o óxido. Este comportamento pode ser devido a uma adsorção reversível do H₂S sobre o TiO₂, ou que esta adsorção não acontece em uma extensão suficiente para ser detectado no espectro IR. Quando a quantidade de H₂S adsorvida é normalizada pela área superficial do TiO₂ (50 m² g⁻¹), a densidade de adsorção obtida é de 1,06 x 10¹³ moléculas cm⁻². Valores entre 10¹³ e 10¹⁴ moléculas cm⁻² sugerem que relativamente poucos sítios de adsorção estão disponíveis na superfície. Estes resultados estão em concordância com um trabalho que mostra que a adsorção sobre superfícies hidroxiladas de TiO₂ não ocorre em grande extensão na ausência de iluminação UV-VIS (Phillips e Raupp, 1992). A literatura tem mostrado também que superfícies perfeitas de TiO₂ são inertes a uma variedade de gases à temperatura ambiente, incluindo H₂S, e que os defeitos na superfície são os maiores pontos responsáveis pela adsorção de gases.

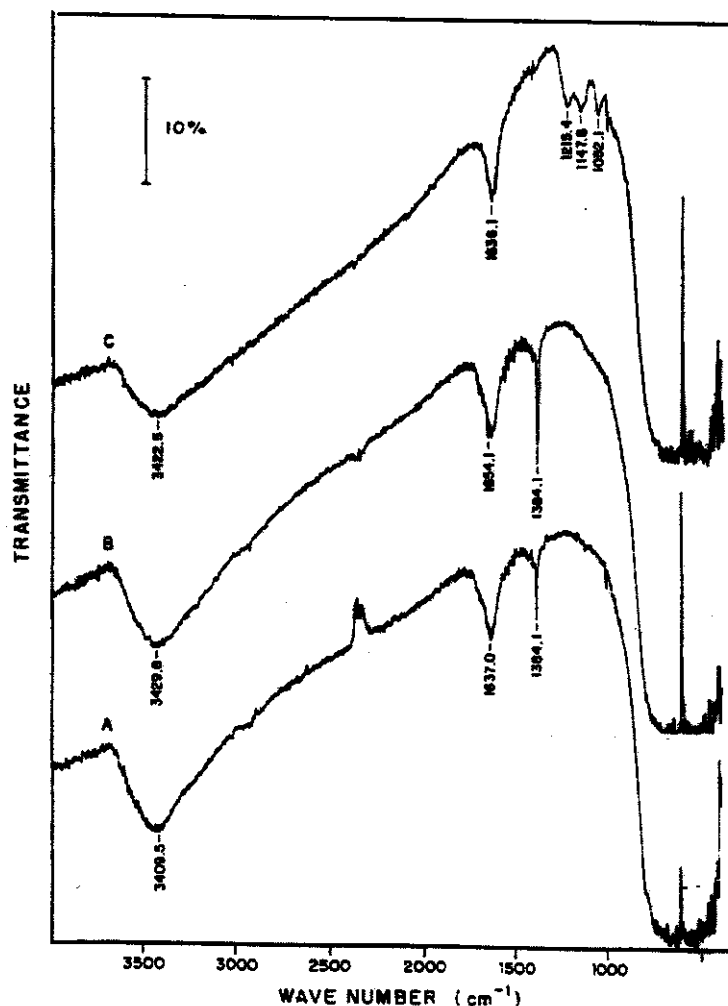


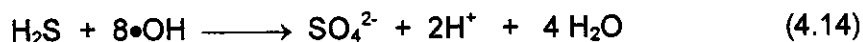
Figura 4.8- Espectros de infravermelho do TiO_2 . (a) TiO_2 puro; (b) TiO_2 após passagem de H_2S ; (c) $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{S}$ irradiado.

A figura 4.8 (c) revela três significantes mudanças espectrais durante a iluminação UV-VIS: (1) eliminação quase completa da banda em 1384 cm^{-1} , (2) perda de intensidade na largura da banda centrada próximo a 3420 cm^{-1} e (3) o aparecimento de três novas bandas em 1215 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} . O resultado (2) sugere que a iluminação leva a dois principais mecanismos de consumo de água: (a) dessorção térmica e (b) reação fotocatalítica, as quais ocorrem independente e simultaneamente. A alteração (3) sugere que estas bandas podem ser de intermediários de óxido de enxofre sobre a superfície, sendo que as ligações S-O e S=O absorvem na faixa entre 900 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (Buijs, 1962; Nakamoto, 1970). A absorção em $1147,2\text{ cm}^{-1}$ é característica de íons sulfato, os quais foram detectados em baixa concentração na saída do reator. As

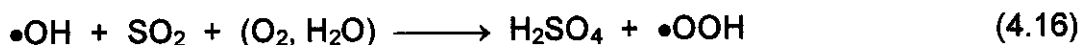
bandas observadas a 1215 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} podem ser atribuídas aos intermediários de S(V), $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (1212 cm^{-1}) e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (1052 cm^{-1}), respectivamente (Buijs, 1962).

A confirmação de que os íons sulfato são os principais produtos gerados na degradação de H_2S foi obtida por lavagem do fotoreator com água depois de 1 h de operação, e determinação da quantidade de sulfato neste extrato. O balanço de massa mostrou que 95% do enxofre total que entrou no fotoreator foi recuperado facilmente como sulfato. Os 4% restantes provavelmente permaneceram ligados fortemente ao catalisador ou foram perdidos através da formação de algum outro sub-produto (SO ou SO_2). Somente 0,02% do total de sulfato foi detectado na saída do reator após coleta do gás em solução aquosa contendo BaCl_2 .

A presença dos íons sulfato adsorvido sobre TiO_2 pode ser explicada supondo dois diferentes caminhos. No primeiro, radicais hidroxilas formados na superfície do catalisador durante a iluminação são capazes de oxidar o H_2S para H_2SO_4 de acordo com a equação 4.14:



Um caminho alternativo supõe que SO_2 pode ser produzido como um produto intermediário, seguido por uma reação de hidratação e oxidação para formar H_2SO_4 (Alloway e Ayres, 1993):



Neste trabalho não foi possível comprovar qual a rota preferencial de oxidação de H_2S . Embora SO_2 possa ter sido formado neste processo, sua quantificação é difícil porque a cinética de reação é muito rápida.

Alguns autores encontraram enxofre como produto final da oxidação de H_2S . Mansfield *et alii* (1992) encontraram enxofre após a oxidação de H_2S por oxigênio quando adsorvente de ferro foi usado como catalisador. Waltrip e Snyder (1985) estudaram a oxidação de H_2S pela adição de peróxido de hidrogênio e observaram um dependência do produto final com o pH. De acordo com os autores, sulfato foi o principal produto detectado em condições alcalinas e, sob condições ácidas, o principal produto foi enxofre. Neste trabalho, enxofre elementar não foi detectado por análises de FTIR. A presença de S não foi detectada também por mudanças na coloração do reator de branco para amarelo, mesmo após 24 h de experimento.

4.3.1.5. Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica de um sistema com relação à degradação de um composto é outro fator importante, pois na aplicação em estações de tratamento onde o sistema é contínuo torna-se possível prever a eficiência do reator por um longo período. Foi estudada a atividade fotocatalítica do TiO_2 na degradação do H_2S em duas diferentes concentrações, por um período de 21 h. Na figura 4.8 é possível observar que quando a concentração de entrada de H_2S no reator é de 217 ppmv, não ocorre perda da atividade fotocatalítica do reator em 21 horas de irradiação. No entanto, para a concentração de 600 ppmv em apenas 1 hora de irradiação, a taxa de fotodegradação do composto caiu para 61% e após 2 horas, este valor foi de 36%. Neste último caso, foi observado que desligando-se o reator por 30 minutos e depois acendendo-o novamente, a taxa de degradação é aumentada para 73%. Supõe-se que o produto da reação seja arrastado para fora do reator e a superfície renovada, explicando assim o aumento da atividade após o tempo de limpeza.

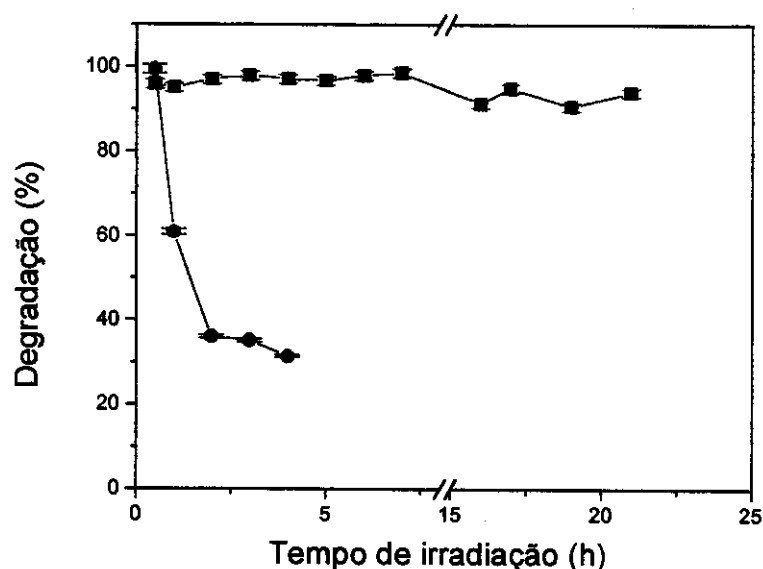


Figura 4.8 - Atividade fotocatalítica. ■ 217 ppmv; ● 600 ppmv.

Uma hipótese para a perda da atividade fotocatalítica é a formação de íons sulfato na reação de destruição do H_2S , os quais poderiam estar ocupando os sítios ativos do catalisador, impedindo os mesmos de reagir com o composto que está entrando no reator. Como em altas concentrações, 99% do H_2S é degradado após 30 min, é possível

que grande quantidade de produto formado provoque a desativação do catalisador. A uma concentração de 600 ppmv e 200 mL min⁻¹, o reator recebe 10,9 mg de H₂S por hora. Considerando que este composto é transformado em produto, esta quantidade é suficiente para promover uma diminuição na atividade fotocatalítica. Seguindo o mesmo princípio, quando a concentração de entrada é 217 ppmv, depois de 3 h de operação, uma entrada de 11,8 mg de H₂S foi bombeada para dentro do reator, mas não observa-se desativação após este período. No entanto, para concentrações mais baixas é possível que haja tempo suficiente para uma renovação da superfície durante a própria irradiação, não afetando assim a taxa de fotodegradação do composto. Um hipótese para a renovação da superfície é a alta umidade relativa (80%), que carrega os íons sulfato para fora do reator quando a sua produção é baixa. Em altas produções de íons sulfato, a umidade não é suficiente para evitar o acúmulo na superfície do catalisador.

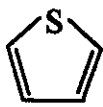
4.3.2. Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo enxofre

Os experimentos iniciais com compostos orgânicos contendo enxofre mostraram que tanto a luz UV-VIS como TiO₂ foram necessários para a oxidação destes compostos. Altos níveis de destruição destes compostos foram medidos usando GC-FID e através de espectrometria de massas. A figura 4.9 mostra os espectros de massas (70 eV) obtidos antes e depois da irradiação UV-VIS, mostrando o desaparecimento do composto alvo com concomitante geração de novos sinais devido aos produtos e subprodutos da reação. A tabela 4.1 mostra detalhes completos para cada pico com suas respectivas identificações, baseadas na biblioteca de massas da National Institute of Standard (NIST).

Para o sulfeto de propileno (figura 4.9a) e o sulfeto de trimetileno (figura 4.9b), apenas dióxido de carbono (m/z 44) foi produzido na fase gasosa durante a degradação destes compostos, quando identificado por MS. Para o tiofeno (figura 4.9c) e o dissulfeto de metila (figura 4.9d), os íons m/z 64 e 48 também foram identificados. A identidade destes íons foi investigada usando espectrometria de massas tandem (MS/MS) e CID. O íon m/z 64 dissocia produzindo os fragmentos m/z 48 e 32. Considerando que m/z 64 corresponde ao SO₂⁺, o fragmento de m/z 48 (SO⁺) é gerado pela perda de O e o fragmento de m/z 32 (S⁺) pela perda de outro O do SO⁺ (Sparrapan *et alii*, 1998) ou O₂ é perdido de SO₂⁺. Devido ao fragmento de m/z 48 também dissociar para m/z 32, não é

possível determinar quando o íon de m/z 48 resulta da dissociação de SO_2^{+*} (m/z 64) ou da direta ionização de SO. No entanto, nos experimentos de degradação do tiofeno monitorado por espectrometria de massas usando ionização química (CI) (figura 4.10), observou-se que o fragmento iônico de m/z 48 é formado diretamente de SO neutro. Antes da irradiação UV-VIS, somente o tiofeno protonado (m/z 85) é observado no espectro de massas CI (figura 4.10a). Após parcial fotodegradação (figura 4.10b), os sinais correspondentes ao SO_2 protonado (SO_2H^+) de m/z 65 e SO protonado (SOH^+) de m/z 49 também foram detectados. Portanto, a não dissociação de SO_2H^+ para SOH^+ é esperada devido às brandas condições de ionização química e a altamente desfavorável perda de O do íon SO_2H^+ . Para dissulfeto de metila, o monitoramento de CI-MS mostrou que somente SO_2 é produzido.

Tabela 4.1- Fragmentos iônicos dos compostos contendo enxofre e seus produtos da oxidação fotocatalítica.

Precursor	Nome	Íon	m/z
	sulfeto de trimetileno	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$	74
		CH_2S^+	46
	sulfeto de propileno	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$	74
		$\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$	59
		CHS^+	45
		C_3H_5^+	41
$\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$	dissulfeto de metila	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2^+$	94
		CH_3S_2^+	79
		CHS^+	45
	tiofeno	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$	84
		$\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^+$	58
		CHS^+	45
O=S=O	dióxido de enxofre	SO_2^+	64
		SO^+	48
		S^+	32
S=O	óxido de enxofre	SO^+	48
		S^+	32

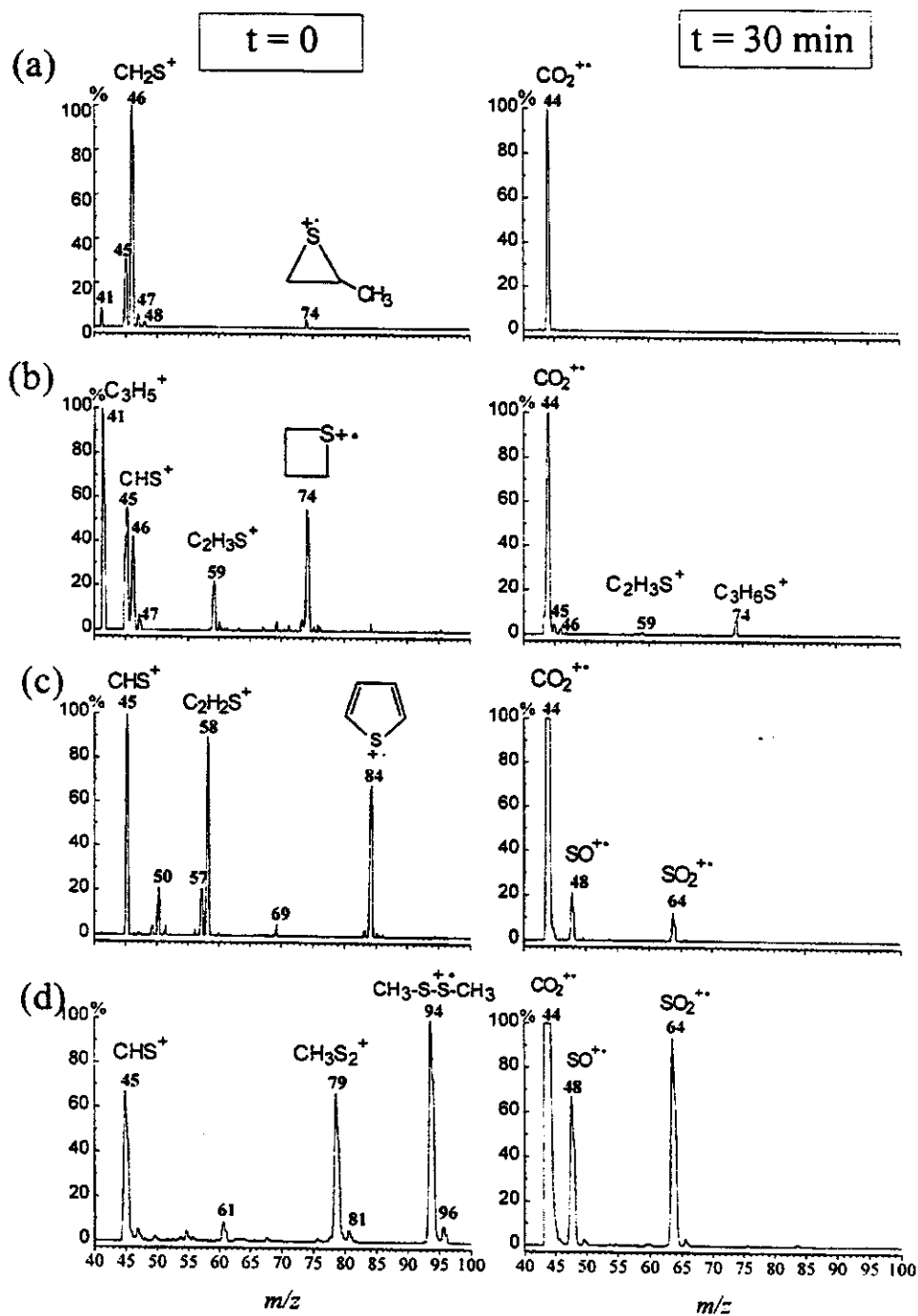


Figura 4.9- Espectro de massas EI (70 eV) da mistura gasosa contendo ar sintético e os compostos (a) sulfeto de propileno, (b) sulfeto de trimetileno, (c) tiofeno, e (d) dissulfeto de metila, antes e depois de 30 minutos de irradiação UV-VIS.

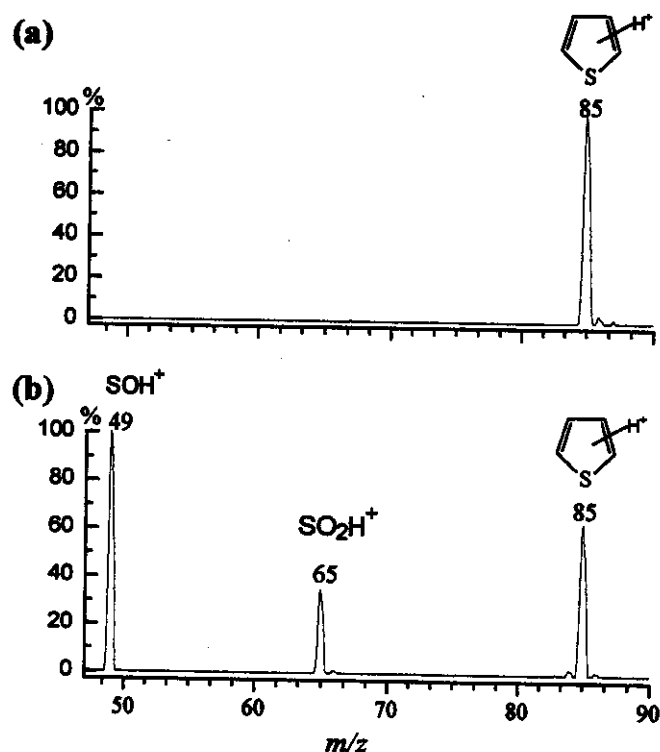


Figura 4.10- Espectro de massas CI-metano da degradação do tiofeno (a) antes e (b) depois da irradiação UV-VIS.

A figura 4.11 mostra os gráficos MS-SIM obtidos através do monitoramento on-line da degradação do dissulfeto de metila (figura 4.11a), tiofeno (figura 4.11b), sulfeto de propileno (figura 4.11c) e sulfeto de trimetileno (figura 4.11d). Quando a irradiação é ligada, a concentração dos compostos contendo enxofre diminui rapidamente com a concomitante geração de CO_2 . Os íons de m/z 48 e 64 também foram monitorados na degradação do tiofeno e do dissulfeto de metila. Através da figura 4.11a, observa-se que o SO^{++} é produzido principalmente da dissociação do íon SO_2^{++} , enquanto que na figura 4.11b SO^{++} corresponde a ambas a dissociação do íon SO_2^{++} e a ionização direta de SO .

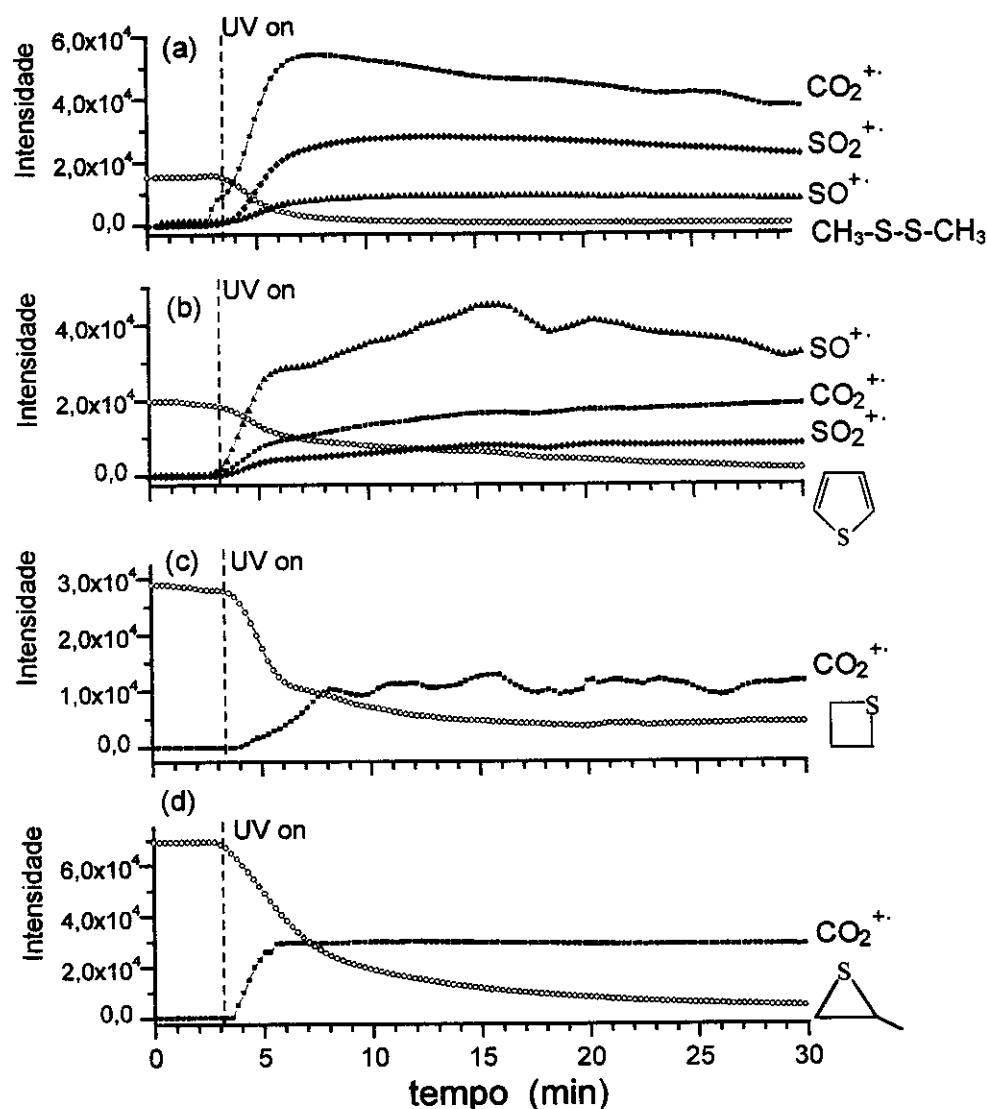


Figura 4.11- Monitoramento on-line MS-SIM da fotodegradação usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ do dissulfeto de metila (a), tiofeno (b), sulfeto de propileno (c) e sulfeto de trimetileno (d). (○) composto; (■) m/z 44 (CO_2^{+*}); (▲) m/z 48 (SO^{+*}); (◆) m/z 64 (SO_2^{+*}). A linha pontilhada indica o instante em que a irradiação foi ligada.

As tabelas 4.2 e 4.3 mostram um resumo dos resultados obtidos na destruição fotocatalítica destes compostos em fase gasosa sob condições otimizadas. Alta conversão (> 99%) foi obtida para sulfeto de propileno e sulfeto de trimetileno, com completa mineralização para CO_2 e SO_4^{2-} , como mostrado pelo balanço de massa de

carbono e enxofre. Na fotodegradação do tiofeno e do dissulfeto de metila, SO_2 foi identificado como um produto adicional, como citado acima. Para o dissulfeto de metila, 100% de enxofre foi recuperado pelo balanço de massa, analisando também o SO_2 . Para o tiofeno, no entanto, o balanço de massa para enxofre foi de 88%, e este baixo valor foi atribuído à formação de SO (não-quantificado), como demonstrado na figura 4.10. Para o dissulfeto de metila e o tiofeno, o balanço de carbono não foi possível, devido à interferência do SO_2 na análise de CO_2 através do FIA-condutométrico. O SO_2 atravessa a membrana de Teflon®, aumentando o sinal de condutância.

Embora existam poucos trabalhos na literatura sobre a destruição de compostos contendo enxofre usando o processo fotocatalítico, recentemente Peral e Ollis (1997) obtiveram 10% de conversão na destruição do dissulfeto de metila usando o processo $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$. Os autores não detectaram nenhum composto de enxofre sobre o catalisador, o que foi atribuído à formação de SO_2 ou SO_3 ou à formação de uma outra mercaptana em fase gasosa. Suzuki *et alii* (1991), embora tenham estudado a destruição de compostos contendo enxofre (CH_3SH e H_2S), não apresentam os produtos e subprodutos formados durante esta destruição.

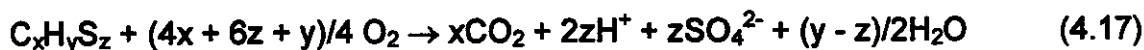
Tabela 4.2- Condições iniciais e velocidades de degradação dos compostos orgânicos contendo enxofre.

Composto	$C_{\text{entr.}}$ (ppmv)	Tempo de residência (min)	Vazão (mL/min)	Conv. (%)	veloc. oxid. ($\mu\text{mol/min}$)
sulfeto de trimetileno	61	1.81	262	99	0.72
sulfeto de propileno	86	0.99	409	99	1.58
tiofeno	54	1.30	324	99	0.79
dissulfeto de metila	34	0.85	474	99	0.72

Tabela 4.3- Balanço de massa para os produtos e subprodutos após a degradação dos compostos orgânicos contendo enxofre.

Composto	SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/min}$)	SO_2 ($\mu\text{mol/min}$)	CO_2 ($\mu\text{mol/min}$)	Balanço de S (%)	Balanço de C (%)
sulfeto de trimetileno	0.71	nd	2.16	99	100
sulfeto de propileno	1.58	nd	4.65	100	98
tiofeno	0.65	0.05	-	88	-
dissulfeto de metila	0.55	0.17	-	100	-

A equação geral para a completa conversão fotocatalítica dos compostos contendo enxofre pode ser descrito pela seguinte equação estequiométrica:

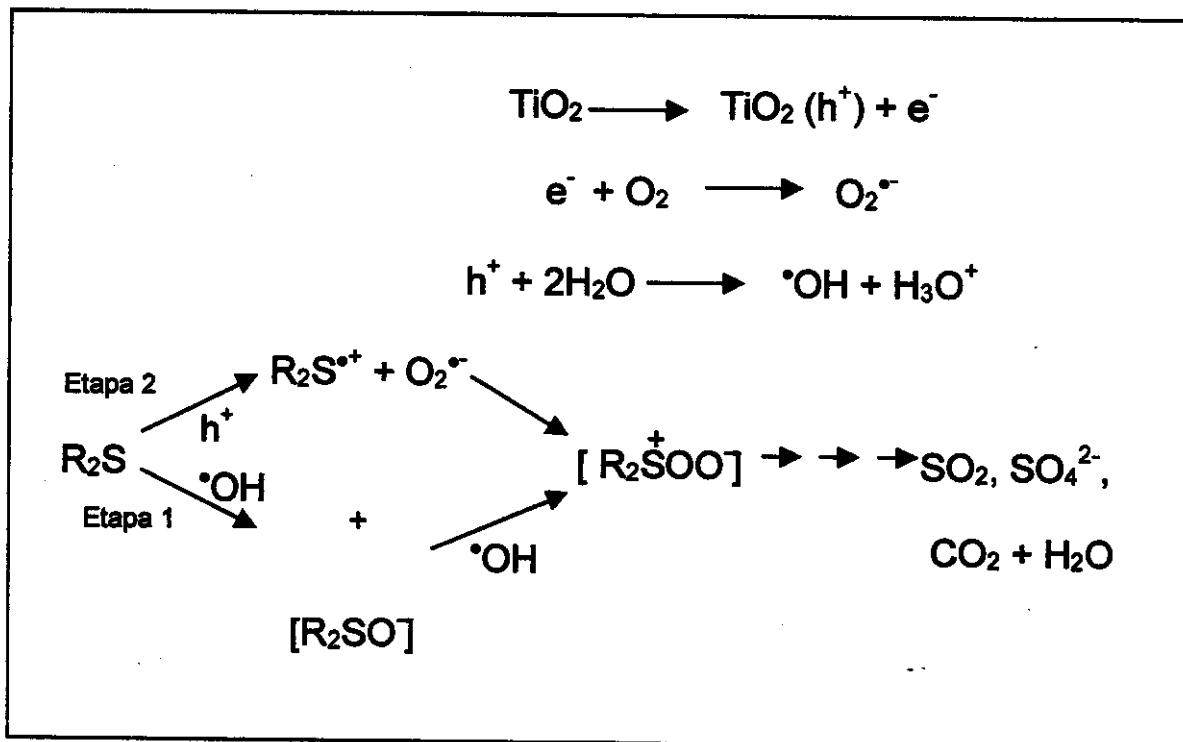


Esta equação pode ser aplicada para a destruição do sulfeto de trimetileno e propileno, mas para o tiofeno e dissulfeto de metila, a formação de SO₂ e SO como subprodutos altera a estequiometria da reação. Para 1 mol de tiofeno, foram gerados 0,82 mol de íons sulfato, 0,12 mol de óxido de enxofre e 0,06 mol de dióxido de enxofre. Para 1 mol de dissulfeto de metila, no entanto, 1,53 mol de íons sulfato e 0,47 mol de dióxido de enxofre foram gerados.

A formação de diferentes radicais durante a iluminação de TiO₂ já é bastante estudada pela literatura (Hoffman *et alii*, 1995). Tanto os radicais hidroxila como as lacunas positivas têm sido propostas como espécies oxidantes responsáveis pelo ataque inicial dos compostos orgânicos. No esquema 4.1, há uma proposta de mecanismo com um caminho de reação paralelo para a oxidação via radical hidroxila e via lacuna. Quando a oxidação fotocatalítica é conduzida na presença de água, o produto primário da transferência de elétrons é frequentemente um radical hidroxila adsorvido (etapa 1). Devido a sua alta reatividade, esta espécie pode atacar os compostos orgânicos contendo enxofre gerando produtos de oxidação como os sulfóxidos e sulfonas. Em um outro caminho (etapa 2), a lacuna fotogerada, localizada na superfície da partícula, é capturada pelo composto adsorvido, gerando um cátion radical adsorvido. A formação de um cátion radical de enxofre foi já identificada por Davidson e Pratt (1983) e Fox e Abdel-Wahab (1990a e 1990b) na presença de solventes inertes oxidativamente. Nas condições experimentais usadas neste trabalho não foi possível detectar sulfóxidos e sulfonas (intermediários) porque as reações em fase gasosa são muito rápidas, gerando como produto final SO₂, SO e SO₄²⁻, como mostrado pelo balanço de massa.

Embora íons sulfato formados durante o processo fotocatalítico tenham sido adsorvidos sobre o catalisador, não foi observada desativação fotocatalítica nestes experimentos. Como mostrado para o H₂S (item 4.3.1), o catalisador só é desativado em concentrações muito altas, quando ocorre a adsorção de uma quantidade muito grande de produto em função do tempo de operação (5,4 µmol min⁻¹ de sulfato para 600 ppmv de

Esquema 4.1



98

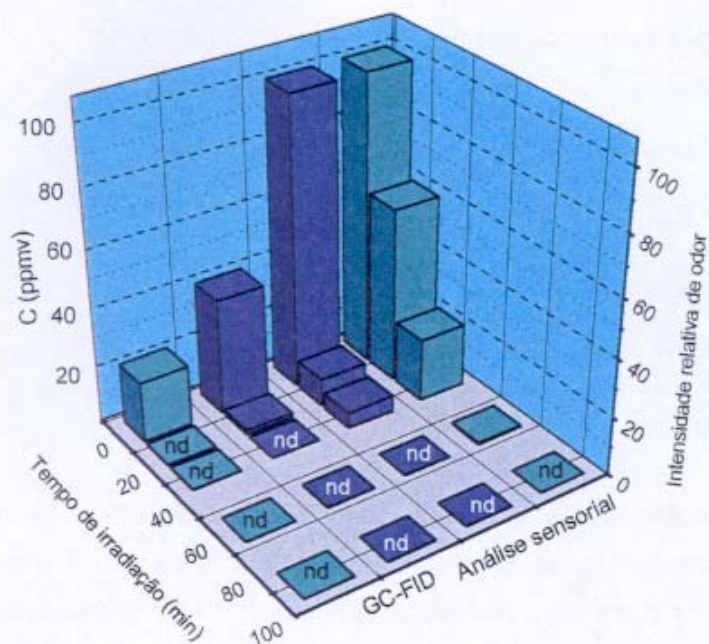


Figura 4.12- Destruição fotocatalítica do sulfeto de propileno (■) e sulfeto de trimetileno (■), monitorada por GC-FID e Análise sensorial. nd = não detectável.

4.3.3. Destruição fotocatalítica de compostos orgânicos contendo nitrogênio

Como os compostos contendo nitrogênio são também responsáveis por muitos problemas de odor, principalmente as aminas (peixe) e indóis (fecal), foi realizado um estudo da destruição de aminas e de piridina utilizando a fotocatalise heterogênea em fase gasosa usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$. Desde o início da década, muitos grupos de pesquisa têm estudado compostos orgânicos contendo nitrogênio em fase aquosa (Klare *et alii*, 1999; Low *et alii*, 1991; Maurino *et alii*, 1997; Waki *et alii*, 1995), no entanto, em fase gasosa a remediação destes compostos ainda é pouco estudada (Sampath *et alii*, 1994).

Para todos os compostos estudados foram obtidos altos níveis de destruição tanto nas medidas usando GC-FID, como no monitoramento com o espectrômetro de massas (Tabela 4.4). Os experimentos de fotólise mostraram que estes compostos não são degradados apenas com radiação UV-VIS.

Tabela 4.4- Degradação dos compostos orgânicos contendo nitrogênio

Compostos	C_{entrada} (ppmv)	Q (mL/min)	Conv. (%)	Balanço de N (%)	NH₄⁺ (%)	NO₃⁻ (%)
piridina	63	187	90	99	57	43
propilamina	99	252	89	93	58	42
dietilamina	235	240	84	68	68	32

A fotodegradação destes compostos monitorada por um espectrômetro de massas, ligado diretamente na saída do reator, contribui bastante na identificação de possíveis intermediários e produtos da reação. A figura 4.13 apresenta espectros típicos de massa da oxidação fotocatalítica dos compostos antes e depois de 30 min de iluminação UV-VIS. Os picos nestes espectros foram identificados por comparação com a biblioteca de espectros de massas (NIST). Como pode ser visto, em todos os compostos estudados, somente foi detectado dióxido de carbono como produto gasoso em 30 minutos de irradiação. Portanto o MS-SIM foi usado para monitorar a produção de CO₂ e o consumo dos compostos estudados (figura 4.14). O mesmo perfil obtido nas curvas para os compostos contendo enxofre foi obtido para os compostos contendo nitrogênio, mostrando a diminuição dos compostos nitrogenados e o aumento de CO₂ quando a irradiação foi iniciada. Embora dióxido de carbono tenha sido identificado como produto gasoso da degradação destes compostos, não foi possível estudar o balanço de massa para carbono como feito no item anterior, uma vez que as aminas permeiam a membrana de Teflon® no sistema FIA-condutométrico, causando uma interferência positiva nos resultados.

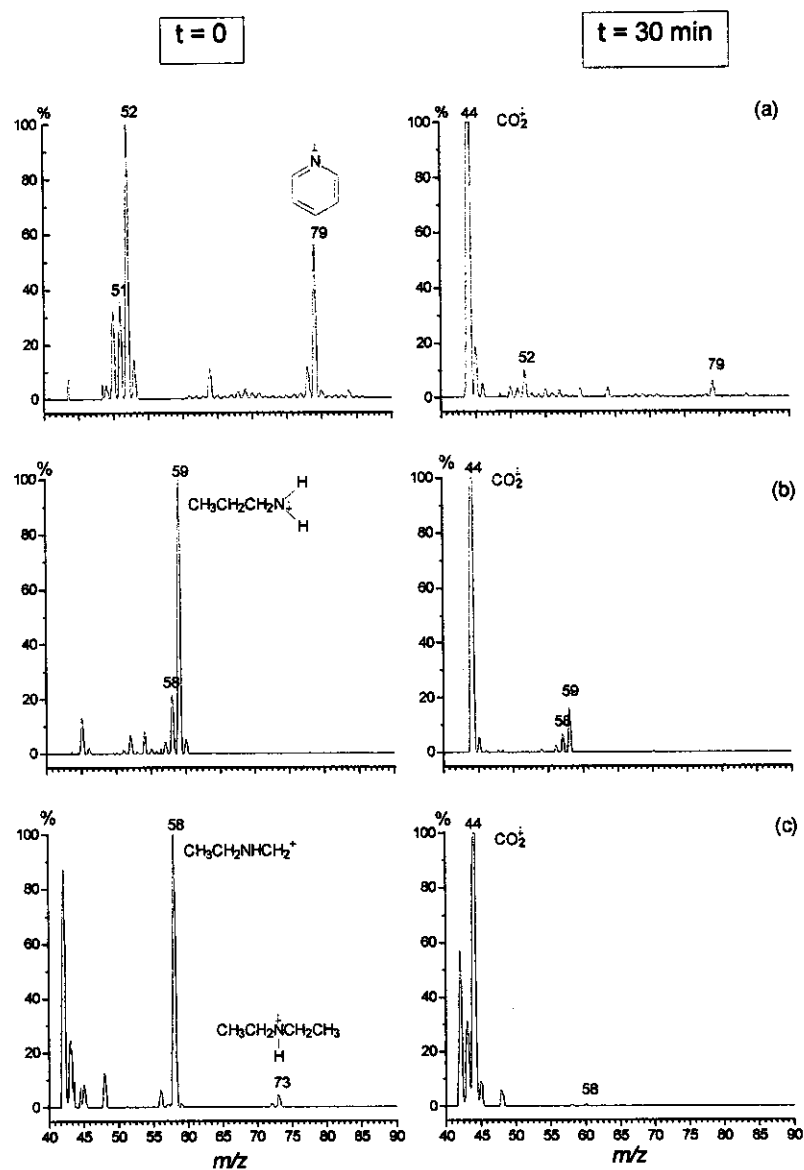


Figura 4.13– Espectro de massas EI (70 eV) da mistura gasosa contendo ar sintético e os compostos (a) piridina; (b) propilamina e (c) dietilamina e seus produtos da oxidação fotocatalítica antes e após 30 minutos de irradiação UV-VIS.

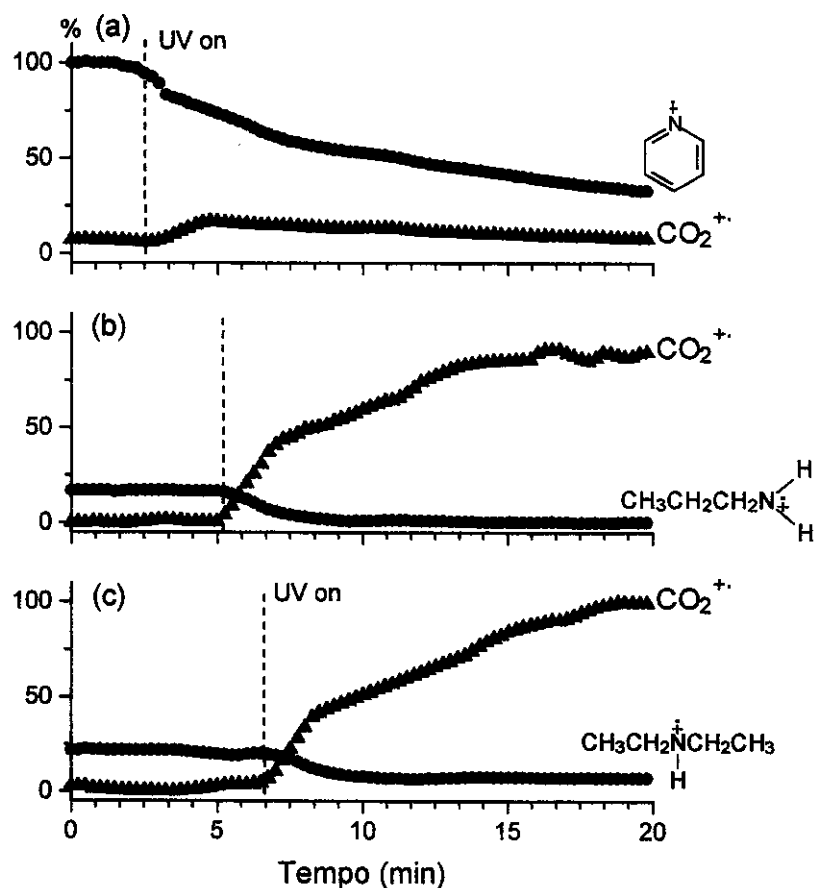


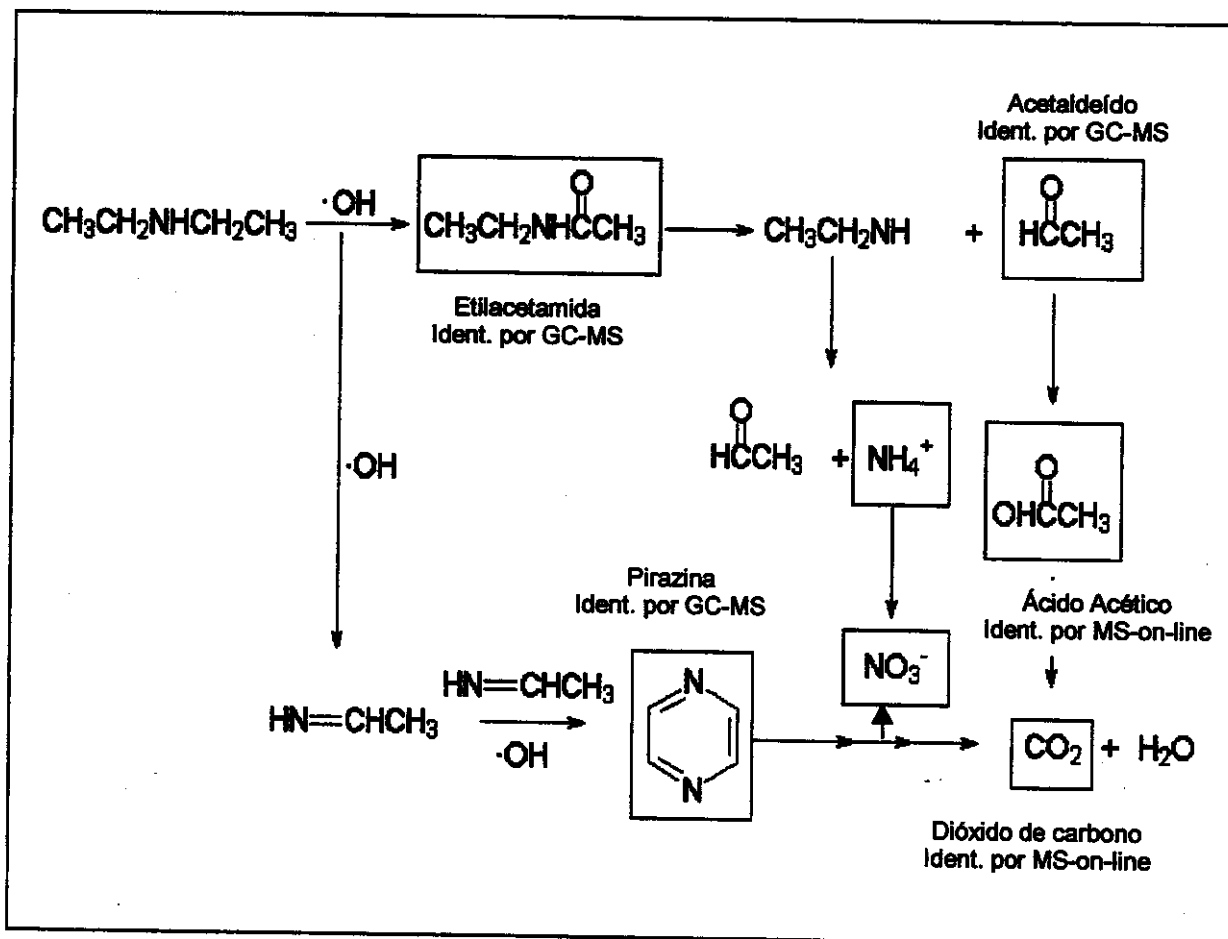
Figura 4.14- Monitoramento on-line MS-SIM da fotodegradação usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ da piridina (a), propilamina (b) e dietilamina (c). (●) composto; (▲) m/z 44 (CO_2^+); A linha pontilhada indica o instante em que a irradiação foi ligada.

Dando continuidade à investigação de produtos e subprodutos da reação de degradação dos compostos contendo nitrogênio, os reatores foram lavados para que fosse possível analisar íons nitrato e amônio adsorvidos no catalisador durante a degradação. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.4. Como pode ser observado, para a piridina e para a propilamina houve uma recuperação de aproximadamente 100% do nitrogênio destruído, sendo que mais de 50% estava na forma de íons amônio. Low *et alii* (1991) observaram que a razão amônio/nitrato produzida na destruição de piridina e pentilamina em fase aquosa foi significativamente maior para a amina primária do que para a piridina. A razão amônio/nitrato obtida para a piridina e a propilamina foi aproximadamente igual, embora a amina primária tenha sido

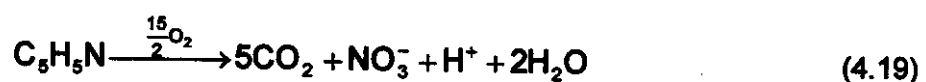
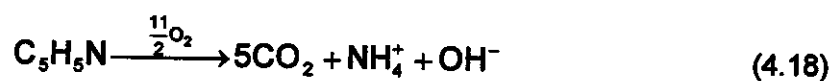
discretamente maior ($[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]_{\text{piridina}} = 1,32$; $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]_{\text{propilamina}} = 1,38$). Foi observado que com o aumento do tempo de irradiação, a concentração de íons amônio diminui, aumentando a de íons nitrato, mostrando que houve conversão de amônio à nitrato durante a iluminação. Maurino *et alii* (1997) também observaram esta mesma conversão dos íons.

Para dietilamina, a recuperação de nitrogênio na forma de íons nitrato e amônio foi de apenas 68%. Este resultado é justificado pela possível formação de algum subproduto da reação de degradação deste composto. Esta possibilidade foi melhor investigada após os resultados de análise sensorial para este composto. Os provadores observaram após 30 min de degradação, um odor bastante desagradável, o que impossibilitou a utilização desta análise para verificar a eficiência do processo. A investigação do subproduto responsável por este odor foi realizada utilizando a coluna de pré-concentração de Tenax®, uma vez que o espectrômetro de massas e o GC-FID não possuíam limite de detecção para fazê-lo. A coleta no reator foi feita, após 30 min de irradiação, por um período de 1 hora. Os compostos foram dessorvidos no GC-MS como descrito no capítulo 3. A identificação através da biblioteca de massas Wiley, mostrou a presença de etilacetamida, acetaldeído e pirazina. Embora a pirazina e a etilacetamida não tenham sido coinjetadas devido a ausência de padrões, é possível que elas sejam as responsáveis pelo baixo balanço de massa de nitrogênio e pelo odor desagradável na saída do reator. A partir destes compostos é possível propor um mecanismo de destruição para a dietilamina (esquema 4.2). Este mecanismo foi feito baseado na literatura (Low *et alii*, 1991), considerando os produtos identificados e o princípio da fotocatalise. Klare *et alii* (1999) também não obtiveram total mineralização da dietilamina em fase aquosa usando fotocatalise combinada com ozonização. Os autores identificaram formamida e acetamida e observaram através da análise do espectro de massas que intermediários com m/z maiores que a dietilamina estavam sendo formados, sendo atribuídos ao formações de espécies hidroxiladas e dímeros. O ácido acético foi identificado através de espectrometria de massas por íon parente-CID.

Esquema 4.2



Para a propilamina e a piridina, não foram identificados intermediários com os métodos utilizados. Assim sendo, as reações gerais para a degradação da piridina são dadas pelas equações 4.18 e 4.19:



É importante ressaltar que a análise sensorial não foi aplicada para a piridina, uma vez que o limite de detecção do GC-FID foi maior do que o limite olfativo do painel (10 ppmv). Para a propilamina, observou-se que após 60 minutos nenhum odor foi detectado pelos provadores na saída do reator.

4.3.4. Destruição fotocatalítica dos compostos causadores de odor presentes nas amostras de efluentes

4.3.4.1. Esgoto doméstico - ESD

Foi estudada a destruição de compostos causadores de odor presentes na amostra ESD através de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 /UV-VIS. Inicialmente foram feitos testes utilizando apenas a radiação UV-VIS para verificar se estes compostos poderiam sofrer fotólise. Os resultados obtidos mostraram que não houve diminuição na intensidade do odor na saída do reator com relação à entrada do mesmo, apenas com a irradiação.

Em seguida, foi feita a adsorção dos compostos causadores de odor do esgoto doméstico no reator com TiO_2 . A fonte de odor (1 L de esgoto doméstico) foi purgada para dentro do reator e trocada a cada 3 horas até que os provadores concordassem que a intensidade do odor era a mesma na entrada e saída do reator. O processo de adsorção durou 8 horas. Este tempo requerido para que os compostos adsorvessem no catalisador é razoável, uma vez que a concentração dos mesmos é bastante baixa, portanto, o tempo exigido para que os compostos preencham os sítios do TiO_2 é maior.

Junto a este sistema que estava sendo purgado para dentro do reator, foi mantida uma referência contendo o esgoto doméstico para ser tido como o odor no tempo zero. Portanto, os provadores registraram a diminuição da intensidade do odor responsável pela transferência de massa dos compostos durante a purga do esgoto doméstico. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 4.15.

Primeiramente, pode-se observar que a intensidade de odor no sistema que está sendo purgado diminui em torno de 67% após 2 horas de purga. Este comportamento era esperado, uma vez que os compostos causadores de odor estão sendo transferidos da fase líquida para a fase gasosa e portanto ocorre uma diminuição dos mesmos. É importante ressaltar que os provadores observaram que nos primeiros 15 minutos de purga, o odor predominante é de enxofre, sendo atribuído portanto ao H_2S . O odor que permanece por um tempo maior é o séptico e de grama/terra, concordantes com os primeiros resultados sensoriais para esta amostra. Koe e Tan (1990) também avaliaram a

mudança na intensidade de odor com o tempo de purga de um efluente e também observaram um perfil bastante similar ao obtido neste trabalho.

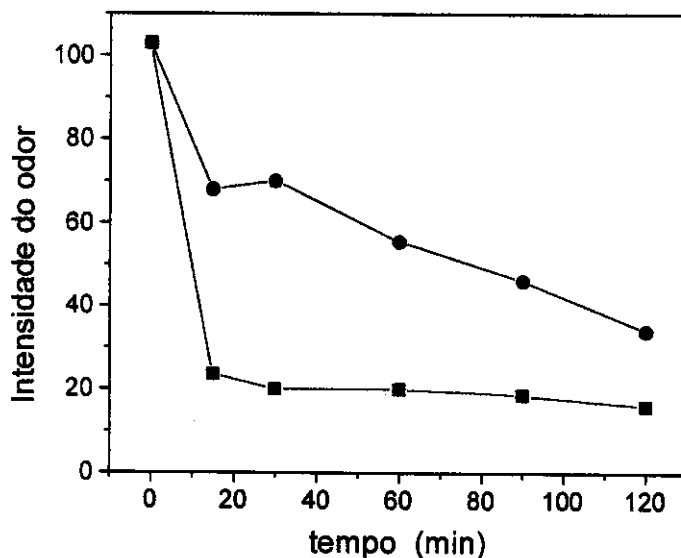


Figura 4.15– Variação na intensidade do odor com o tempo de irradiação e o tempo de purga do ESD. (●) intensidade do odor do sistema conectado ao reator comparada à do controle no tempo zero; (■) intensidade do odor na saída do reator comparada à da entrada.

Esta diminuição na intensidade de odor obtida somente no estudo da transferência de massa é importante para verificar a verdadeira taxa de degradação dos compostos causadores de odor. Os resultados obtidos da degradação do odor usando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ estão apresentados na figura 4.16.

É possível observar que o reator fotocatalítico se mostrou eficiente na degradação dos compostos causadores de odor, embora todo odor não tenha sido eliminado. A taxa de degradação atingiu 71% no início e estabilizou em 65%. Acredita-se que a intensidade do odor tenha diminuído mais drasticamente no início do processo, devido à presença de compostos de enxofre. Como discutido nos itens anteriores, estes compostos são facilmente degradados pelo processo fotocatalítico. O odor residual pode ser provavelmente devido à dificuldade de outros compostos, serem destruídos pelo sistema. Embora tenha ocorrido uma queda na porcentagem de degradação do sistema após 2 horas, é muito pouco provável que tenha ocorrido uma desativação do catalisador, uma

vez que a concentração dos compostos é extremamente baixa para que isto ocorra. Peral e Ollis (1997) observaram desativação fotocatalítica de alguns compostos orgânicos contendo heteroátomos, como indol, pirrol e dissulfeto de dimetila, mas em concentrações altas ($[\text{indol}] = 200 \text{ mg m}^{-3}$) e após períodos bem maiores (30 horas). Dentre os fatores que podem diminuir a eficiência de destruição de um reator fotocatalítico, além da desativação estão a concentração, a vazão e a cinética de adsorção dos compostos no catalisador.

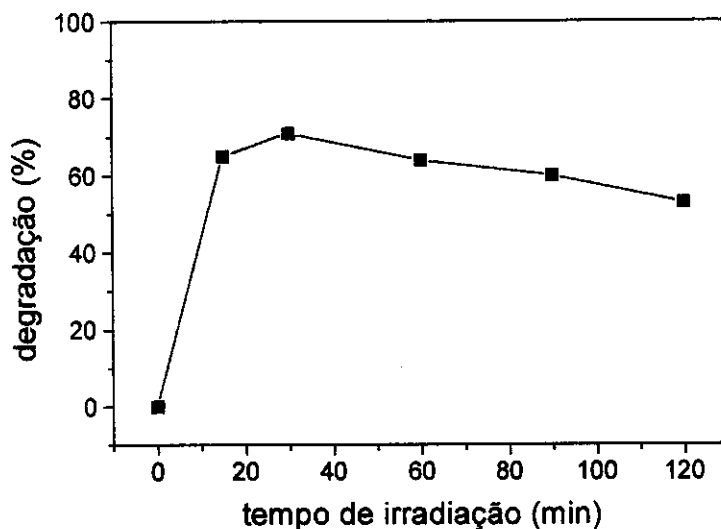


Figura 4.16- Conversão fotocatalítica dos causadores de odor presentes na amostra ESD.

Além da análise sensorial, que é a análise mais sensível para odor, a outra forma de verificar a degradação dos compostos causadores de odor da amostra ESD foi a pré-concentração em coluna de Tenax[®] (P&T). Na figura 4.17 é possível observar um cromatograma obtido através da termodesorção da coluna antes e depois da fotodegradação. É possível observar que as áreas dos picos diminuíram e alguns picos desapareceram. Comparando-se a área total do cromatograma da figura 4.17a e 4.17b, observou-se que houve uma diminuição de 70% dos compostos após o tratamento fotocatalítico.

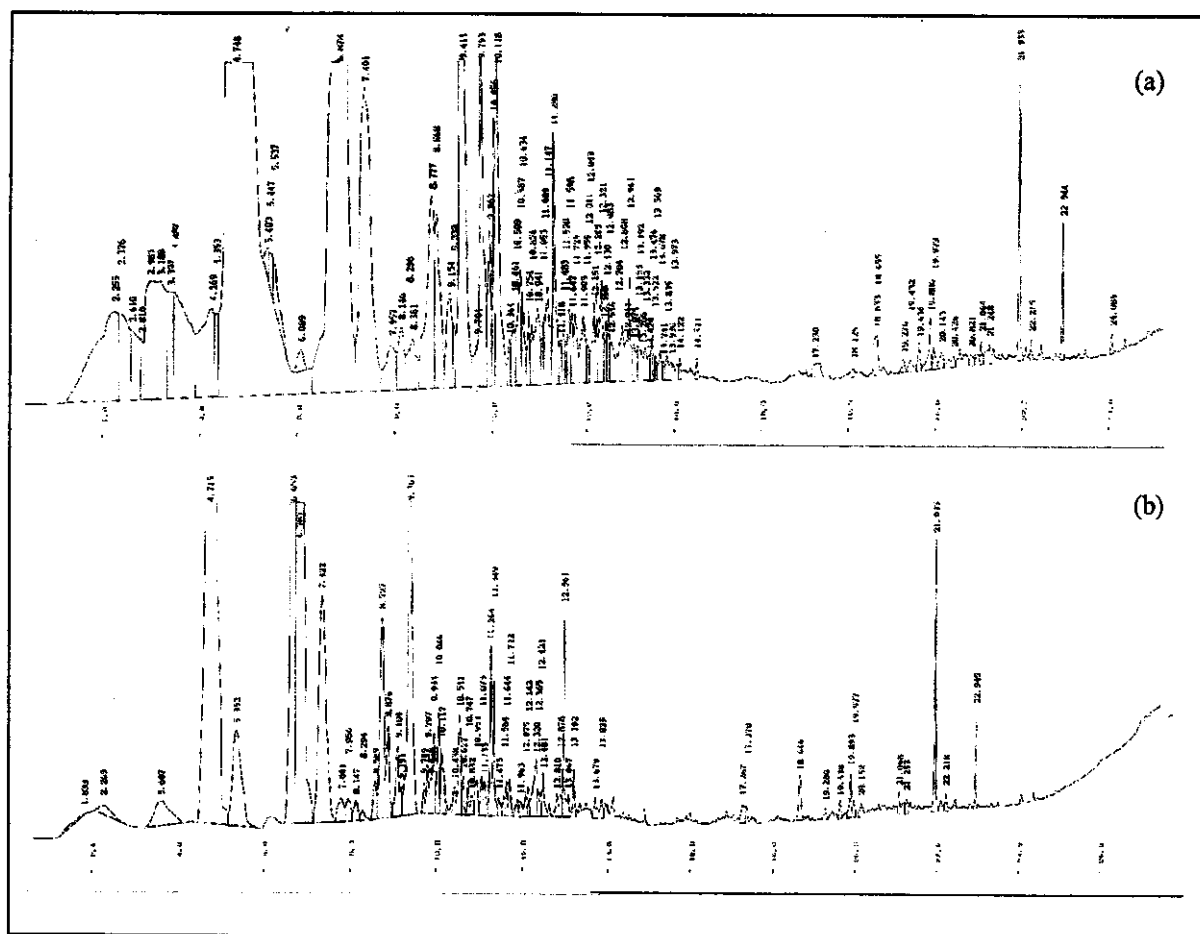


Figura 4.17- Perfil cromatográfico obtido através da pré-concentração em Tenax® dos compostos causadores de odor da amostra ESD na saída do reator fotocatalítico. (a) sem irradiação; (b) com irradiação.

4.3.4.1. Fábrica de Gelatina

Foi estudada a destruição de compostos causadores de odor presentes nos efluentes da fábrica de gelatina, Gel1 e Gel2. O estudo foi bastante similar ao realizado com a amostra ESD. Inicialmente foram feitos testes utilizando apenas a radiação UV-VIS para verificar se estes compostos poderiam sofrer fotólise. Os resultados obtidos mostraram que não houve diminuição na intensidade do odor na saída do reator com relação à entrada do mesmo, na ausência de TiO_2 .

O processo de adsorção dos compostos causadores de odor das amostras Gel1 e Gel2, no reator coberto com TiO_2 , foi bastante lento, variando de 8 a 10 horas. No entanto

os provadores puderam distinguir que os componentes de enxofre eram adsorvidos em um menor tempo, e um odor atribuído a compostos de nitrogênio levou mais tempo para aparecer na saída do reator. Este fato pode ser atribuído à concentração dos compostos de enxofre ser maior que a dos compostos de nitrogênio e/ou a cinética de adsorção para os compostos de nitrogênio ser mais lenta do que para os de enxofre.

Os provadores registraram a diminuição da intensidade do odor responsável pela transferência de massas dos compostos durante a purga da amostra. Os resultados para a amostra Gel1 estão mostrados na figura 4.18. Primeiramente, observa-se que a intensidade de odor no sistema que está sendo purgado diminui menos que 20% após 3 horas de purga em relação à amostra que não está sendo purgada. Este comportamento deve-se à transferência de compostos causadores de odor da fase líquida para a fase gasosa e portanto ocorre uma diminuição dos mesmos. No entanto, esta diminuição é pequena, mas não se pode fazer comparações com os estudos feitos anteriormente com compostos orgânicos e com o esgoto doméstico, uma vez que a transferência de massa varia de acordo com a volatilidade do composto presente na amostra.

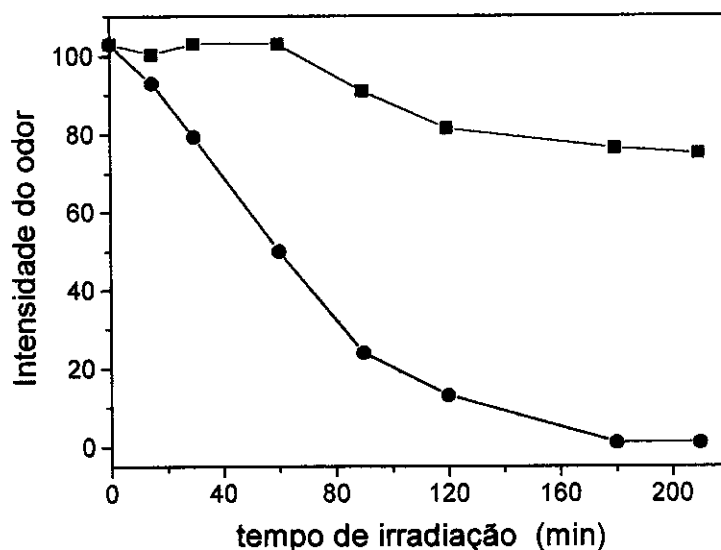


Figura 4.18– Variação na intensidade do odor com o tempo de irradiação e o tempo de purga da amostra Gel1. (■)intensidade do odor do sistema conectado ao reator comparada à do controle no tempo zero; (●)intensidade do odor na saída do reator comparada à da entrada.

A partir destes resultados calculou-se então a taxa de degradação dos compostos

causadores de odor presentes na amostra Gel1. Os resultados obtidos na degradação estão apresentados na figura 4.19. É possível observar que o reator fotocatalítico se mostrou muito eficiente na degradação dos compostos causadores de odor, uma vez que 98% do odor foi eliminado. No entanto, as análises sensoriais mostraram que o reator necessitou de um tempo maior para atingir o estado estacionário (aproximadamente 3 horas).

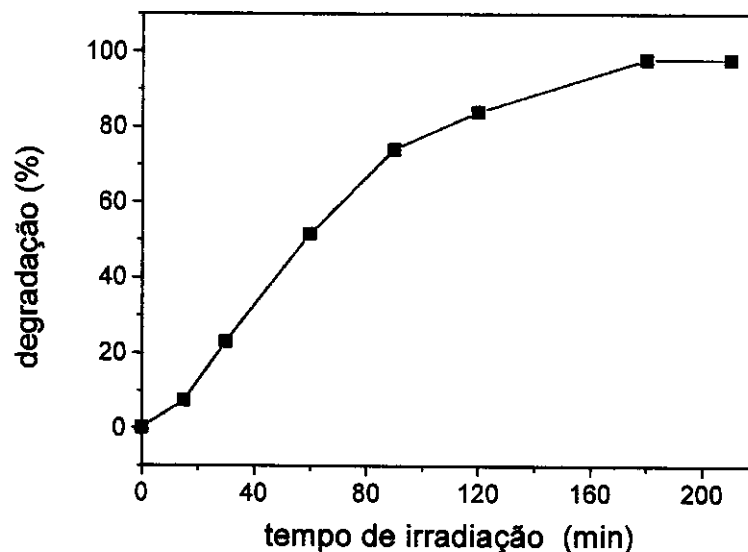


Figura 4.19 – Conversão fotocatalítica dos compostos causadores de odor na amostra Gel1.

Esta eficiência do reator na degradação dos compostos causadores de odor foi verificada também quando realizou-se a pré-concentração em Tenax® (figura 4.20). A taxa de degradação obtida comparando as áreas do cromatograma com o reator desligado e ligado foi de 99%. Os resultados obtidos na destruição fotocatalítica são bastante significativos devido ao potencial desagradável do odor gerados por esta amostra.

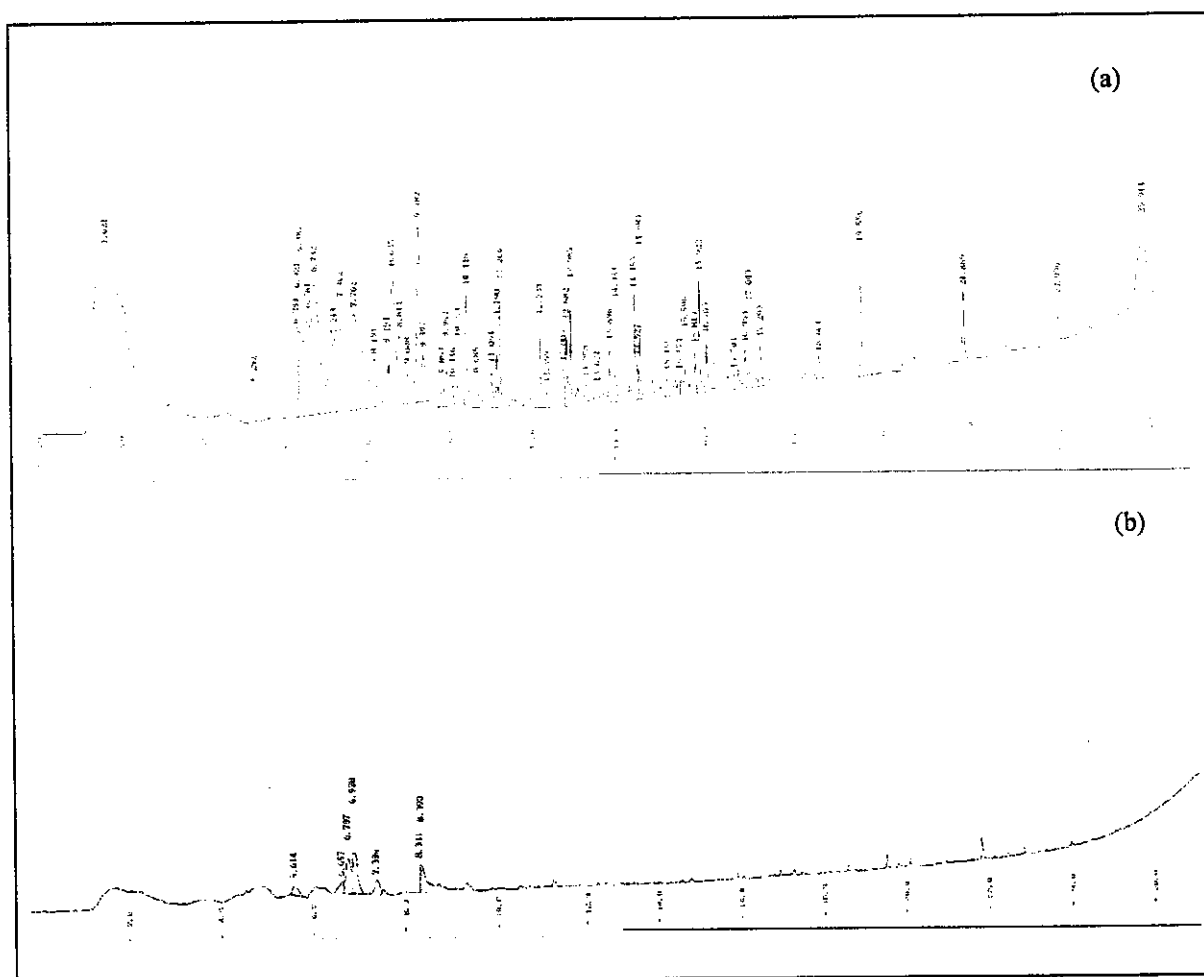


Figura 4.20- Perfil cromatográfico obtido através da pré-concentração em Tenax® dos compostos causadores de odor da amostra Gel1 na saída do reator fotocatalítico. (a) sem irradiação; (b) com irradiação.

Para a amostra Gel2 foram obtidos resultados similares aos da amostra Gel1, embora a transferência de massa tenha sido mais rápida no início da purga do que foi para a primeira amostra (figura 4.21). No entanto, observou-se uma diminuição maior na intensidade de odor na saída do reator comparada a entrada após o tratamento, atingindo uma intensidade 90% menor que a inicial. A partir do cálculo da conversão devido apenas ao processo fotocatalítico, este resultado foi de 83% (figura 4.22). Neste caso, o odor não desapareceu totalmente, mas diminuiu significativamente a característica repugnante que caracterizava a amostra (carniça).

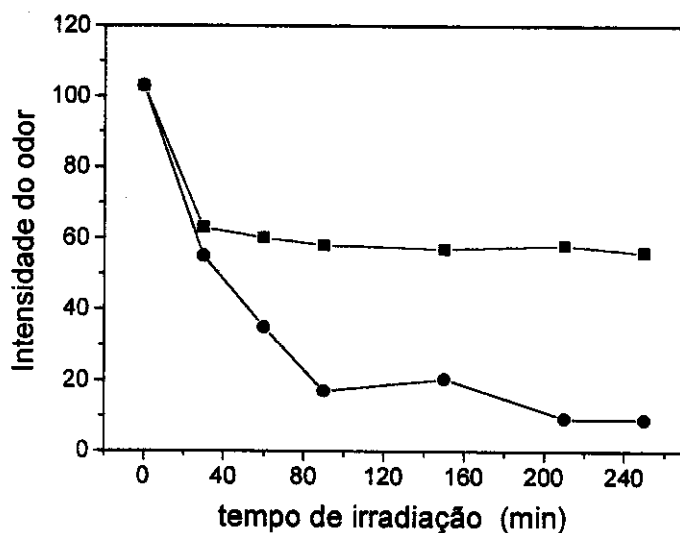


Figura 4.21- Variação na intensidade do odor com o tempo de irradiação e o tempo de purga da amostra Gel2. (■) intensidade do odor do sistema conectado ao reator comparada à do controle no tempo zero; (●) intensidade do odor na saída do reator comparada à entrada.

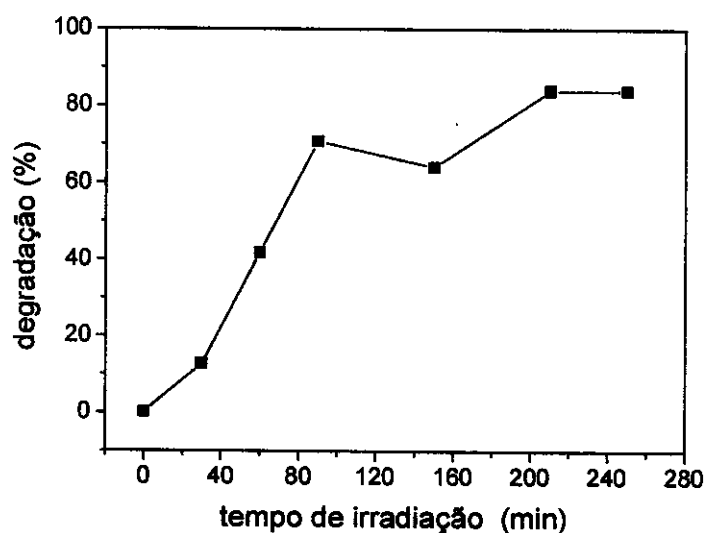


Figura 4.22 – Conversão fotocatalítica dos compostos causadores de odor na amostra Gel2.

Os resultados da pré-concentração em Tenax para a amostra Gel2 com irradiação e sem irradiação estão representados na figura 4.23. Através das análises das áreas totais, a conversão fotocatalítica foi de 80%.

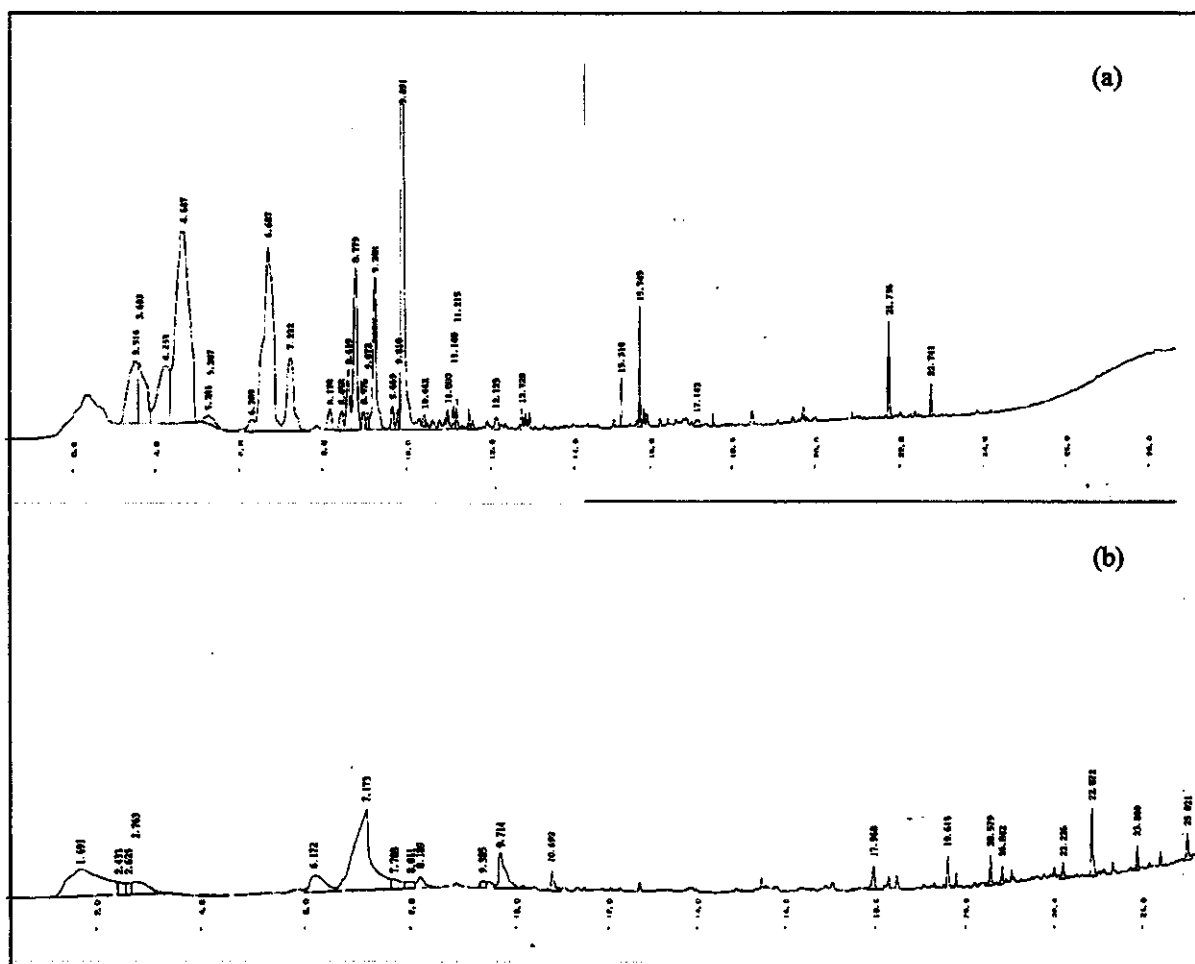


Figura 4.23- Perfil cromatográfico obtido através da pré-concentração em Tenax® dos compostos causadores de odor da amostra Gel2 na saída do reator fotocatalítico. (a) sem irradiação; (b) com irradiação.

Conclusões

Estudos utilizando a fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$) para destruição de compostos causadores de odor mostraram que esta tecnologia pode ser aplicada no controle de odores desagradáveis. Dentre todos os compostos testados separadamente, como o H_2S , os compostos orgânicos contendo enxofre e para os contendo nitrogênio, a taxa de degradação foi de aproximadamente 100%. A degradação de H_2S a uma concentração de 217 ppmv foi mantida em 99% por um período de 21 horas e a desativação do catalisador só foi observada com concentração da ordem de 600 ppmv.

O principal produto da oxidação deste composto foi íons sulfato os quais ficaram adsorvidos no catalisador.

Para os compostos orgânicos contendo enxofre observou-se através de análises realizadas no espectrômetro de massas e por FIA-condutométrico que o sulfeto de trimetileno e o sulfeto de propileno foram completamente convertidos para CO_2 , enquanto que para o tiofeno e o dissulfeto de metila, além do CO_2 (m/z 44), também foram detectados o SO_2 (m/z 64) e o SO (m/z 48). A identidade dessas espécies foi confirmada pelo espectro de íon parente-CID para os picos de m/z 64 e 48 e também pelos resultados obtidos utilizando-se a técnica de CI. A análise sensorial aplicada ao sulfeto de trimetileno e sulfeto de propileno mostrou que o odor na saída do reator estava abaixo do limite olfativo após o tratamento fotocatalítico. Para o tiofeno e o dissulfeto de metila, este teste não foi realizado devido à toxicidade do SO_2 gerado.

A destruição dos compostos contendo nitrogênio também se mostrou eficiente embora a dietilamina tenha apresentado alguns intermediários. Os principais produtos da degradação da piridina e da propilamina foram CO_2 , NH_4^+ e NO_3^- . Os subprodutos identificados na degradação da dietilamina foram etilacetamida, ácido acético, acetaldeído e pirazina.

Finalmente, esta tecnologia também se mostrou viável para a destruição de compostos causadores de odor em efluentes. Portanto, estudos sobre a fotodestruição catalítica de compostos causadores de odor nas amostras ESD, Gel1 e Gel2, utilizando $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$, mostraram que a maior parte dos compostos foi destruído, uma vez que o painel sensorial verificou diminuição significativa na intensidade do odor. O painel olfativo foi capaz também de perceber a diminuição na intensidade do odor durante a transferência de massa dos compostos da fase líquida para a fase gasosa em um sistema tipo batelada com aeração. A análise usando a coluna de pré-concentração apenas veio confirmar os resultados obtidos através da análise sensorial.

A fotocatalise mostrou ser uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes em fase gasosa, sendo muito eficiente principalmente para baixas concentrações, como é o caso dos compostos causadores de odor.

Considerações Finais 5

O capítulo 5 traz as conclusões gerais e as perspectivas futuras, além de todas as referências bibliográficas citadas nos capítulos anteriores.

5.1. Conclusões gerais

Nos primeiros resultados obtidos com o treinamento do painel sensorial gerou-se uma grande expectativa em sua utilização como instrumento analítico para amostras ambientais com problemas de odor, que foi confirmada no decorrer de todo o trabalho. Além dos provadores adquirirem uma linguagem mais uniforme na descrição dos odores, eles puderam avaliar quantitativamente a intensidade de odor das amostras e gerar resultados confiáveis.

Considerando o trabalho de identificação dos compostos causadores de odor, a pré-concentração em Tenax® e extração com diclorometano foram técnicas que se mostraram eficientes na pré-concentração destes compostos causadores de odor em efluentes, os quais estão presentes em baixíssima concentração. A identificação dos compostos causadores de odor em amostras de esgoto doméstico e efluente de uma fábrica de gelatina (Gel1 e Gel2) mostrou que a pré-concentração em Tenax® foi o método mais eficiente. Para a amostra de ESD foi verificado que a coluna HP-5 foi a mais eficiente na separação dos compostos causadores de odor, identificando-se alguns compostos contendo enxofre, hidrocarbonetos, benzenos substituídos, além de componentes de óleos essenciais e aldeídos. Estes compostos são os responsáveis pelo odor séptico e grama/terra descrito pelos provadores para esta amostra.

As amostras Gel1 e Gel2, foram melhor analisadas usando uma coluna INNOWAX devido à presença de alguns álcoois, ácidos e vários componentes de óleos essenciais. Compostos como dissulfeto e trissulfeto de dimetila foram identificados em grande intensidade, assim como os compostos fenólicos (fenol e *p*-cresol) e indol. Estes compostos são, portanto, responsáveis pelos odores desagradáveis detectados pelos provadores, sendo que a amostra Gel1 foi descrita como tendo odor de "peixe podre" e a Gel2 como "carniça". Pôde-se observar também que todos os compostos para os quais foram feitas coinjeções, puderam ser confirmados. O H₂S foi detectado em todas as amostras estudadas e NH₃ foi detectada nas amostras da fábrica de gelatina.

Os resultados obtidos através da destruição fotocatalítica dos compostos causadores de odor mostraram que tanto para compostos contendo enxofre ou nitrogênio, como para amostras de efluentes, esta tecnologia pode ser aplicada na remoção de odores desagradáveis. A fotocatalise heterogênea usando TiO₂/UV-Vis se

mostrou uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes em meio gasoso, sendo muito eficiente principalmente para baixas concentrações, como é o caso dos compostos causadores de odor.

Finalmente, pode-se concluir que o trabalho desenvolvido até o momento vem ao encontro dos principais objetivos da tese de doutorado proposta. É importante ressaltar também o caráter inovador e pioneiro deste trabalho no Brasil, não esquecendo as dificuldades e desafios inerentes a um tema novo dentro da química ambiental. Por outro lado, abre-se uma variedade de caminhos a serem explorados tanto no campo da análise sensorial ligada a amostras ambientais, como na área de análise instrumental e tratamento de compostos causadores de odor em estações de tratamento de efluente.

5.2. Perspectivas futuras

Diante da característica pioneira deste trabalho no Brasil, do crescimento na utilização de análise sensorial aplicada ao meio ambiente e da busca de uma melhor qualidade de vida nos centros urbanos e industriais, seria incomum que novas idéias não surgissem a partir desta tese. Portanto, este trabalho permite algumas proposições de estudos futuros que podem complementá-lo.

Considerando os resultados obtidos na identificação dos compostos causadores de odor, uma proposta seria a coleta destes compostos nos próprios locais de emissão e posterior quantificação dos mesmos, principalmente daqueles que causam maior incômodo. Paralelo a este trabalho de campo, pode ser feito também um levantamento de eventos de odor junto à população e posterior correlação com dados meteorológicos (velocidade e direção do vento, umidade relativa, etc) ou com alterações nas fontes de emissão.

Pesquisas na identificação de compostos causadores de odor em água potável, sensorial e quimicamente, também são pouco exploradas no Brasil. Portanto, trabalhos nesta área podem ser de bastante interesse para as empresas que cuidam do tratamento e distribuição destas águas para a população.

Com relação à fotocatalise heterogênea usando TiO_2 /UV-VIS, uma melhor investigação pode ser feita na aplicação desta tecnologia para os compostos orgânicos contendo nitrogênio. Um exemplo são estudos de mecanismo de degradação e formação

de subprodutos na presença e ausência de oxigênio, assim como estudos de desativação do catalisador.

Finalmente, a aplicação do tratamento fotocatalítico para compostos causadores de odor em estudos de desodorização de ambientes também pode ser investigada em trabalhos futuros.

5.3.Referências

ALBERICI, R.M. (1996), "Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.

ALBERICI, R.M. e Jardim, W.F. (1997), Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, 335: 1-19.

ALLOWAY, B.J. e Ayres, D.C. (1993), "Chemical Principles of Environmental Pollution." 1ª edição, Chapman & Hill, Oxford, p. 130.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Sensory Evaluation of Materials and Products*, New York: ASTM, 1976. 77p. (STP-434).

AMIRHOR, P., Kuter, G.A. e Andrade, M.D. (1995), Biofilters and Biosolids, *Water Envir. Technol.*, 3: 44-48.

AMOORE, J.E. (1986), The Chemistry and Physiology of Odor Sensitivity. *J. AWWA*, 78 (3): 70-76.

ANDERSON, D. (1997), Monitoring and Odour Control., *New World Water*, p.33-36.

- BAO, M.L., Barbieri, K., Burrini, D., Griffini, O. e Pantani, F. (1997), Determination of Trace Levels of Taste and Odor Compounds in Water by Microextraction and Gas Chromatography-Ion-Trap Detection-Mass Spectrometry. *Wat. Res.*, 31 (7): 1719-1727.
- BARTELS, J.H.M., Brady, B.M. e Suffet, I.H. (1987), Training Panelists for the Flavor Profile Analysis Method. *J. AWWA*, 79 (1): 26-32.
- BARTELS, J.H.M., Burlingame, G.A. e Suffet, I.H. (1986) Flavor Profile Analysis Taste and Odor Control of the Future. *J. AWWA*, 78 (3): 50-55.
- BECK, D.D., White, J.M. e Ratcliffe, C.T. (1986), Catalytic Reduction of CO with Hydrogen Sulfide. 2. Adsorption of H₂O and H₂S on Anatase and Rutile. *J. Phys. Chem.*, 90: 3123-3131.
- BELLI FILHO, P. e Lisboa, H.M. (1998) Avaliação de emissões odorantes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 3: 101-106.
- BONNIN, C., Laborie, A. e Paillard H. (1990), Odor Nuisances Created by Sludge Treatment: Problems and Solutions. *Wat. Sci. Tech.*, 22 (12): 65-74.
- BROWNLEE, B.G., Kenefick, S.L., MacInnis, G.A. e Hrudey, S.E. (1995), Characterization of Odorous Compounds from Bleached Kraft Pulp Mill Effluent. *Wat. Sci. Tech.*, 31 (1): 35-40.
- BRUCHET, A. e Hochereau, C. (1997), Analysis of Trace Compounds Responsible for Tastes and Odors in Drinking Waters. *Analysis Magazine*, 25: 32-34.
- BUIJS, K. (1962), Infra-red Study of Some Oxy-Ions of Sulphur Attached to an Ion-Exchange Resin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24: 229-238.

- CAIRNCROSS S.E. e Sjöström, L.B. (1950), Flavor Profiles; A New Approach to Flavor Problems. *Food Technol.*, 4, 8: 380. Apud Suffet, I.H. e Mallevialle, J. "Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Waters. AWWA, Denver, 1987.
- CALLAN, B. (1992), Making Sense of Smell. *Chemistry in Britain*, 08: 716-719.
- CAMPBELL, A.T., Reade, A.J., Warburton, I. e Whiteman, R.F. (1994), Identification of Odour Problems in the River Dee: A Case Study. *J. I.W.E.M.*, 8 (2): 52-59.
- Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data*. W.H. Stahl, DS-48, Baltimore, 1973.
- DAMÁSIO, M.H. e Costell, E. (1991), Análisis Sensorial Descriptivo: Generación de Descriptores y Selección de Catadores. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 31 (2): 165-178.
- DAVIDSON, R.S. e Pratt, J.E. (1983), The Titanium-Dioxide Sensitized Photooxidation of Sulfides. *Tetrahedron Lett.* 24 (52): 5903-5906.
- DIBBLE, L.A. e Raupp, G.B. (1990), Kinetics of Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by Near UV Illuminated Titanium Dioxide. *Catal. Lett.*, 4: 345-354.
- DIBBLE, L.A. e Raupp, G.B. (1992), Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 492-495.
- DIETRICH, A.M., Hoehn, R.C., Dufresne, L.C., Buffin, L.W., Rashash, D.M.C. e Parker, B.C. (1995), Oxidation of Odorous and Nonodorous Algal Metabolites by Permanganate, Chlorine, and Chlorine Dioxide. *Wat. Sci. Tech.*, 31 (11): 222-228.
- DRAPER, R.B. e Fox, M.A. (1990a), Titanium Dioxide Photooxidation of Thiocyanate. $(\text{SCN})_2^-$ Studied by Diffuse Reflectance Flash Photolysis. *J. Phys. Chem.*, 94: 4628-4634.

- DRAPER, R.B. e Fox, M.A. (1990b), Titanium Dioxide Photosensitized Reactions Studied by Diffuse Reflectance Flash Photolysis in aqueous suspensions of TiO₂ Powder. *Langmuir*, 6: 1396-1402.
- EBERLIN, M.N. (1997), Triple Stage Pentaquadrupole Mass Spectrometry and Ion/Molecule Reactions. *Mass Spectrometry Reviews*, 16: 113-144.
- EPA/625/r-98/004 (1998), "Handbook – Advanced Photochemical Oxidation Processes" U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.
- FARIA, L.C. e Pasquini, C. (1991), Flow-Injection Determination of Inorganic Forms of Nitrogen by Gas Diffusion and Conductimetry. *Anal. Chim. Acta*, 245: 183-190.
- FOX, M.A. e Abdel-Wahab, A.A. (1990a), Photocatalytic Oxidation of Multifunctional Organic Molecules. The Effect of an Intramolecular Aryl Thioether Group on the Semiconductor-Mediated Oxidation/Dehydrogenation of a Primary Aliphatic Alcohol. *J. Catal.*, 126: 693-696.
- FOX, M.A. e Abdel-Wahab, A.A. (1990b), Selectivity in the TiO₂-Mediated Photocatalytic Oxidation of Thioethers. *Tetrahedron Lett.*, 31 (32): 4533-4536.
- FOX, M.A. e Dulay, M.T. (1993), Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93:341-357.
- FRANK, S.N. e Bard, A.J. (1977), Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *J. Phys. Chem.*, 81 (15): 1484-1488.
- FRECHEN, F.B. (1994), Odour Emissions of Wastewater Treatment Plants - Recent German Experiences. *Wat. Sci. Tech.*, 30 (4): 35-46.

- FRECHEN, F-B e Köster, W. (1998), Odour Emission Capacity of Wastewaters – Standardization of Measurement Method and Application. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (3): 61-69.
- FUKUI, N., Yamashita, M., Koyama, N. e Fujishima, A. *Resumo*. Em *Development of an Air Purifier Utilizing Photocatalysis*, The Fourth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Albuquerque-EUA, 24-28 maio, 1999, p.10.
- GINZBURG, B., Chalifa, I., Zohary, T., Hadas, O., Dor, I. e Lev, O. (1998), Identification of Oligosulfide Odorous Compounds and Their Source in the Lake of Galilee. *Wat. Res.*, 32 (6): 1789-1800.
- GOU, P., Guerrero, L. e Romero, A. (1998), The effect of panel selection and training on external preference mapping using a low number of samples. *Food Science and Technology International*, 4: 85-90.
- GROB, K. e Zürcher, F. (1976), Stripping of Trace Organic Substances from Water. Equipment and Procedure. *J. Chromatogr.*, 117: 285.
- GUIMARÃES, J.R. (1995), "Determinação e Especificação de Carbono Inorgânico em Águas Naturais e Atmosfera por Análise em Fluxo". Tese de Doutorado Instituto de Química - Unicamp.
- HARGESHEIMER, E.E. e Watson S.B. (1996), Drinking Water Treatment Options for Taste and Odor Control. *Wat. Res.*, 30 (6): 1423-1430.
- HELMIG, D. e Greenberg, J.P., (1994), Automated in Situ Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of ppt Level Volatile Organic Trace Gases Using Multistage Solid-Adsorbent Trapping. *J. Chromatogr. A*, 677: 123-132.

- HERMAN, S.J. (1992), The Art and the Science of Fragrance Chemistry. *Chemtech*, 08: 458-462.
- HERMANN, J.M., Guillard, C. Pichat, P. (1993), Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Technology for Water Treatment. *Wat. Res.*, 27: 1091-1097.
- HOFFMAN, M.R., Martin, S.T., Choi, W. e Bahnemann, D.W. (1995), Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69-96.
- HONG, A.P., Bahnemann, D.W. e Hoffman, M.R. (1987), Cobalt (II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide. *J. Phys. Chem.*, 91: 6245-6251.
- HOOK, V. (1995), A Nose by Any Other Name... *Chemistry in Britain*, 07: 513-514.
- HSIEH, C.C., Ro, K.S. e Stenstrom, M.K. (1993), Estimating Emissions of 20 VOCs I: Surface Aeration. *J. Environ. Eng.*, 119 (6): 1077-1098.
- HSIEH, C.C., Babcock, R.W. e Stenstrom, M.K. (1994), Estimating Semivolatile Organic Compound Emission Rates and Oxygen Transfer Coefficients in Diffused Aeration. *Wat. Environ. Res.*, 66 (3): 206-210.
- HUANG, C.P., Dong, C. e Tang, Z. (1993), Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. *Waste Manag.*, 13: 361-377.
- HWANG, Y., Matsuo, T., Hanaki, K. e Suzuki, N. (1995), Identification and Quantification of Sulfur and Nitrogen Containing Odorous Compounds in Wastewater. *Wat. Res.*, 29 (2): 711-718.
- ISLAM, A.K.M.N., Hanaki, K. e Matsuo, T. (1998), Fate of Dissolved Odorous Compounds in Sewage Treatment Plants. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (3): 337-344.

- JARDIM, W.F., Guimarães, J.R. and Allen, H.E. (1991), Flow Injection on Conductimetry of Dissolved Inorganic Carbon. *Ciência e Cultura*, 43: 454-456.
- JENSEN, N.A. (1995), Empirical Modeling of Air-to-Water Oxygen Transfer in Gravity Sewers. *Wat. Environ. Res.*, 76 (6): 979-991.
- JENSEN, S.E., Anders, C.L., Goatcher, L.J., Perley, T., Kenefick, S. e Hrudey, S.E. (1994), Actinomycetes as a Factor in Odour Problems Affecting Drinking Water from the North Saskatchewan River. *Wat. Res.*, 28 (6): 1393-1401.
- JONES, M., Watts, P.J. e Smith, R.J. (1994), A Mobile Dynamic Olfactometer for Feedlot Odor Studies. *Appl. Eng. Agri.*, 10 (3): 417-423.
- JULIANO, V.F., Gozzo, F.C., Eberlin, M.N., Kascheres, C. e Lago, C.L. (1996), Fast Multidimensional (3D and 4D) MS² and MS³ Scans in a High-Transmission Pentaquadrupole Mass Spectrometer. *Anal. Chem.*, 68: 1328-1334.
- KENEFICK, S.L., Brownlee, B.G., Perley, T.R. e Hrudey, S.E. (1995), A Chemical and Sensory Study of Odour Compounds in the Athabasca River, Alberta, Canada. *Wat. Sci. Tech.*, 31 (1): 15-22.
- KETOLA, R.A., Virkki, V.T., Ojala, M., Komppa, V. e Kotiaho, T. (1997), Comparison of Different Methods for the Determination of Volatile Organic Compounds in Water Samples. *Talanta*, 44: 373-382.
- KHIARI, D., Suffet, I.H. e Barrett, S.E. (1995), The Determination of Compounds Causing Fishy/Swampy Odors in Drinking Water Supplies. *Wat. Sci. Tech.*, 31 (1): 105-112.
- KHIARI, D., Barret, S.E. e Suffet, I.H. (1997), Sensory GC Analysis of Decaying Vegetation and Septic Odors. *J. American Water Works Association*, 89 (4): 150-161.

- KLARE, M., Waldner, G., Bauer, R., Jacobs, H. e Broekaert, J.A.C. (1999), Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds by Combined Photocatalysis and Ozonization. *Chemosphere*, 38 (9): 2013-2027.
- KOE, L.C.C. e Tan, N.C. (1990), Odour Generation Potential of Wastewaters. *Wat. Res.*, 24 (12) 1453-1458.
- KOK, G.L., Cisper, M.E. e Hemberger, P.H. (1996), Air Analysis Using Tenax Collection Jet-Separator Enrichment and Ion Trap Mass Spectrometric Analysis. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 7: 1172-1176.
- KRASNER, S.W., McGuire, M.J. e Ferguson, V.B. (1985), Tastes and Odors: The Flavor Profile Method. *J. AWWA*, 77 (3): 34-39.
- KRASNER, S.W., Barret, S. E., Dale, M.S. e Hwang, C.J. (1989), Free Chlorine Versus Monochloramine for Controlling Off-Tastes and Off-Odors. *J. AWWA*, 81 (2): 86-93.
- LEGRINI, O., Oliveros, E. e Braun, A.M. (1993), Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93: 671-698.
- Legislação Estadual de Controle de Poluição Ambiental do Estado de São Paulo - decreto N. 8.468, artigo 30-II (1991).
- LIAO, Y.C. e Lee, D.J. (1997), Estimation of VOC Emission Rate from a Sequencing Batch Reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (6): 45-52.
- LLOYD, S.W., Lea, J.M., Zimba, P.V. e Grimm, C.C. (1998), Rapid Analysis of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Water Using Solid Phase Micro Extraction Procedures. *Wat. Res.*, 32 (7): 2140-2146.
- LOW, G.K.-C, McEvoy, S.R. e Matthews, R.W. (1991), Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 460-467.

- LU, G., Linsebigler, A.L., Yates Jr., J.T. (1995a), Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110): A Mechanism Not Involving H_2O . *J. Phys. Chem.*, 99: 7626-7631.
- LU, G., Linsebigler, A.L., Yates Jr., J.T. (1995b), The Adsorption and Photodesorption of Oxygen on the TiO_2 (110) Surface. *J. Phys. Chem.*, 102 (11): 4657-4662.
- LUTZ, M., Davidson, S. e Stowe, D. (1995), Making Less Scents with Good Reason. *Water Environ. Technol.*, 06: 52-57.
- MACKAY, D., Shiu, W.Y. e Sutherland, R.P. (1979), Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 13 (3): 333-337.
- MACKAY, D. e Yeun, A.T.K. (1983), Mass Transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes from Water. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (4): 211-217.
- MACKAY, D. e Wolkoff, A.W. (1973), Rate of Evaporation of Low-Solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 7, 611-614.
- MALLEVIALLE, J. e Suffet, I.H. (1987), *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*. American Water Works Association Research Foundation.
- MANSFIELD, L.A., Melnyk, P.B. e Richardson, G.C. (1992), Selection and Full-Scale Use of a Chelated Iron Absorbent for Odor Control. *Water Envir. Res.*, 64 (2): 120-127.
- MARCHAND, M., Termonia, M., Caprais, JC e Wybauw, M. (1994), Purge and Trap GC-MS Analysis of Volatile Organic Compounds from the Guaymas Basin Hydrothermal Site (Gulf of California). *Analisis*, 22 : 326-331.
- MARSILI, R.T., Miller, N., Kilmer, G.J. e Simmons, R.E. (1994), Identification and Quantitation of the Primary Chemicals Responsible for the Characteristic Malodor of Beet Sugar by Purge and Trap GC-MS-OD Techniques. *J. Chrom. Sci.*, 32 (5): 165-171.

- MATTER-MÜLLER, C., Guer, W. e Giger, W. (1981), Transfer of Volatile Substances from Water to the Atmosphere. *Wat. Res.*, 15: 1271-1279.
- MAURINO, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N. e Hidaka, H. (1997), The Fate of Organic Nitrogen under Photocatalytic Conditions: Degradation of Nitrophenols and Aminophenols on Irradiated TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 109: 171-176.
- McDONALD, H.S., Nicholson, C.C. e Dezham, P. (1992), Toxic-Air Pollution Control. *Water Environ. Technol.*, (3): 46-49.
- MELCER, H. (1994), Monitoring and Modeling VOCs in Wastewater Facilities. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (7): 328-335.
- MENG, A. -K. e Suffet, I.H. (1992), Assessing the Quality of Flavor Profile Analysis Data. *J. AWWA*, 84 (6): 89-96
- MENG, A. -K, Brenner, L. e Suffet, I.H. (1992), Correlation of Chemical and Sensory Data by Principal Component Factor Analysis. *Wat. Sci. Tech.*, 25 (2): 49-56.
- MENG, A.K. e Suffet, I.H. (1997), A Procedure for Correlation of Chemical and Sensory Data in Drinking Water Samples by Principal Component Factor Analysis. *Environ. Sci. & Technol.*, 31 (2): 337-345.
- METCALF e Eddy, Inc. (Editor) (1991), "Wastewater Engineering-Treatment, Disposal and Reuse", 3^a Ed., McGraw-Hill, Inc., Singapura, p. 55-62.
- MIHELICIC, J.R., Baillod, R., Crittenden, J.C. e Rogers, T.N. (1993), Estimation of VOC Emissions from Wastewater Facilities by Volatilization and Stripping. *J. Air Waste. Manage. Assoc.*, 43: 97-105.

- MILLS, B. (1995), Review of Methods of Odour Control. *Filtration & Separation*, 02: 147-152.
- MILLS, A., Davies, R.H. e Worsley, D. (1993), Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 22: 417-425.
- MILLS, A. e Hunte, S.L. (1997), An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol.: A: Chem.*, 108: 1-35.
- MOY, I. e Collins, M. (1996), Electronic Noses and Artificial Neural Networks. *Am. Lab.*, 02: 22-32.
- NAKAMOTO, K. (1970), "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2ª edição, John Wiley & Sons, Inc., Toronto.
- NAMKUNG, E. e Rittmann, B.E. (1987), Estimating Volatile Organic Compound Emissions from Publicly Owned Treatment Works. *J. WPCF*, 59 (7): 670-678.
- NOGUEIRA, R.F.P. Alberici, R.M. e Jardim, W.F. (1997), Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Technology for Remediation of VOC Contaminated Environments *Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, 49(1/2): 14-24.
- NOGUEIRA, R.F.P. e Guimarães, J.R. (1998), Processos Oxidativos Avançados: uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 3 (3-4): 97-100.
- NOGUEIRA, R.F.P. e Jardim, WF (1996), TiO₂-Fixed-Bed Reactor for Water Decontamination Using Solar Light, *Sol. Energy*, 56(5): 471-477.

- OHGAMI, K., Azuma, Y. e Harada, J. *Resumo. Em Recent Air Purification Technology by Photocatalytic Filters*, The Fourth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Albuquerque-EUA, 24-28 maio, 1999, p.8.
- OLLIS, D.F. Pelizzetti, E. e Serpone, N. (1991), Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1522-1529.
- OVERCAMP, T.J. (1999), Modeling Oxidizing Scrubbers for Odor Control. *Environ. Sci. Technol*, 33: 155-156.
- PARKER, W.J. e Monteith, H.D. (1996), Stripping of VOC's from Dissolved Air Flotation. *Environm. Progress*, 15 (2):73-81.
- PEARCE, T.C., Gardner, J.W., Friel, S., Bartlett, P.N. e Blair, N. (1993), Electronic Nose for Monitoring the Flavour of Beers. *Analyst*, 118: 371-377.
- PERAL, J., Domènech, X. e Ollis, D.F. (1997), Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70:117-140.
- PERAL, J. e Ollis, D.F. (1992), Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation. *J. Catal.*, 136: 554-565.
- PERAL, J. e Ollis, D.F. (1997), TiO₂ Photocatalyst Deactivation by Gas-Phase Oxidation of Heteroatom Organics. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 115: 347-354.
- PHILLIPS, L.A. e Raupp, G.B. (1992), Infrared Spectroscopic Investigation of Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene. *J. Mol. Catal.*, 77: 297-311.

- PICHAT, P., Disdier, J., Van-Hoang, C., Gaysse, C., Goutailler, G. e Mas, D. *Resumo, Em Aspects of Air Purification by TiO₂ Photocatalysis*, The Fourth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Albuquerque-EUA, 24-28 maio, 1999, p.73.
- PIGGOT, J.R., Simpson, S.J. e Williams, S.A.R. (1998), Sensory Analysis. *Intern. J. of Food Sci. and Technol.*, 33: 7-18.
- ROBERTS, P.V. e Dändliker, P.G. (1983), Mass Transfer of Volatile Organic Contaminants form Aqueous Solution to the Atmosphere during Surface Aeration. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 484-489.
- ROMERO, J., Ventura, F., Caixach, J., Rivera, J., Godé, L.X. e Niñerola, J.M. (1998), Identification of 1,3-Dioxanes and 1,3-Dioxolanes as Malodorous Compounds at Trace Levels in River Water, Groundwater, and Tap Water. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 206-216.
- ROSSITER, K.J. (1996), Structure-Odor Relationships. *Chem. Rev.*, 96: 3201-3240.
- SADEK, S.E., Smith, J.D., Watkin, A.T. e Gebel, R. (1996), Mass Transfer of Volatile Organics from Large Open Basins. *Environ. Prog.*, 15 (2): 82-92.
- SAKAGAMI, M.K. e Mautone, C.A., FPA in Drinking Water – Link Between Producers and Consumers. *Fifth International Symposium on Off-Flavors in the Aquatic Environment*. Paris, França, outubro de 1997.
- SAMPATH, S., Uchida, H. e Yoneyama, H. (1994), Photocatalytic Degradation of Gaseous Pyridine over Zeolite-Supported Titanium Dioxide. *J. Catal.*, 149: 189-194.
- SAUSSEY, H., Saur, O. e Lavalley, J.-C. (1984), Etude par Spectroscopie Infrarouge de l'Adsorption de Produits Sulfurés sur Anatase: Sites D'adsorption. *J. Chim. Phys.*, 81 (4): 261-266.

- SCHWEITZER, L. e Suffet, I.H., Exposure Assessment of Taste and Odor Standards Used in the Method of Flavor Profile Analysis. *Fifth International Symposium on Off-Flavors in the Aquatic Environment*. Paris, França, outubro de 1997.
- SILVA, M.A.A.P., Lundahl, D.S. e McDaniel, M.R. (1994), The Capability and Psychophysics of Osme: a New GC-Olfactometry Technique. Maarse, H. e D.G. van der Heij (Eds.) "Trends in Flavour Research", Elsevier Science B.V., p. 191-209.
- SLATER, J.M., Paynter, J. e Watt, E.J. (1993), Multi-Layer Conducting Polymer Gas Sensor Arrays for Olfactory Sensing. *Analyst*, 118: 379-384.
- SMET, E., Lens, P. e Van Langenhove, H. (1998), Treatment of Waste Gases Contaminated with Odorous Sulfur Compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 28 (1): 89-117.
- SMITH, J.H., Bomberger, D.C. e Haynes, D.L. (1980), Prediction of the Volatilization Rates of High-Volatility Chemicals from Natural Water Bodies. *Environ. Sci. Technol.*, 14(11): 1332-1337.
- SMITH, K.E. e Henrich, V.E. (1989), Interaction of H₂S with High Defect Density TiO₂ (110) Surfaces. *Surf. Sci.*, 217: 445-458.
- SPARRAPAN, R.; Mendes, M.A; Ferreira, I.P.P., Eberlin, M.N.; Santos, C. e Nogueira, J.C. (1998), Gas-Phase Chemistry of the Sulfur Hexafluoride Fragment Ions SF_n⁺ (n=0-5) and SF_n2⁺ (n=2,4). Abinitio Thermochemistry of Novel Reactions of S⁺ and SF⁺. *J. Phys. Chem. A.*, 102: 5189-5195.
- STAFFORD, U., Gray, K.A., Kamat, P.V. e Varma, A. (1993), An in Situ Diffuse Reflectance FTIR Investigation of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol on a TiO₂ Powder Surface. *Chem. Phys. Lett.*, 205 (1): 55-61.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Greenberg, A.S., Clesceri, I.S. e Eaton, A.D. (Editores), American Public Health Association, 18ª edição (1992), Washington, DC: 2.19-2.23; 4.126-4.132; FPA-2170; 4500-S²⁻ e SO₄²⁻.
- STUETZ, R.M., Fenner, R.A. e Engin, G. (1999), Assessment of Odours from Sewage Treatment Works by an Electronic Nose, H₂S Analysis and Olfactometry. *Wat. Res.*, 33 (2): 453-461.
- SUZUKI, K., Stoh, S. and Yoshida, T. (1991), Photocatalytic Deodorization on TiO₂ Coated Honeycomb Ceramics. *Denki Kagaku*, 59 (6): 521-523.
- TOMAR, M. e Abdullah, T.H.A. (1994), Evaluation of Chemicals to Control the Generation of Malodorous Hydrogen Sulfide in Waste Water. *Wat. Res.*, 28 (12): 2545-2552.
- VAN LANGENHOVE, H.V., Roelstaete, K., Shamp, N. e Houtmeyers, J. (1985), GC-MS Identification of Odorous Volatiles in Wastewater. *Wat Res.*, 19: 597-603.
- YOUNG, W.F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T. e Amott, M. (1996), Taste and Odour Threshold Concentrations of Potential Potable Water Contaminants. *Wat. Res.*, 30 (2): 331-340.
- WAKI, K., Wang, L., Nohara, K. e Hidaka, H. (1995), Photocatalyzed Mineralization of Nitrogen-containing Compounds at TiO₂/H₂O Interfaces. *J. Molec. Catal A: Chem.*, 95: 53-59.
- WALTRIP, G.D. e Snyder, E.G. (1985), Elimination of Odor at Six Major Wastewater Treatment Plants. *Journal WPCF*, 57 (10): 1027-1032.
- WATANABE, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K., Fujishima, A. in: D. Ollis, H. El-Akabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, New York, 1993, p. 747.

- WEST, P.W. e Gaeke, G.C. (1956), Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfitomercurate (II) and Subsequent Colorimetric Estimation. *Anal. Chem.*, 28 (12): 1816-1819.
- WONG, J.C.S., Linsebigler, A., Lu, G.Fan J. e Yates, J.T.Jr. (1995), Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110) Single Crystal and Powdered TiO_2 Surfaces. *J. Phys. Chem.*, 99: 335-344.
- ZAHN, J.A., Hatfield, Y.S., Do, Y.S., DiSpirito, A.A., Lair, D.A. e Pfeiffer, R.L. (1997), Characterization of Volatile Organic Emissions and Wastes from a Swine Production Facility. *J. Environ. Qual.*, 26: 1687-1696.
- ZANDER, A.K. e Pingert, P., (1997), Membrane-Based Extraction for Detection of Tastes and Odors in Water. *Wat. Res.*, 31 (2): 301-309.
- ZIOLEK, M., Kujawa, J., Saur, O. e Lavalley, J.C. (1995), Influence of Hydrogen Sulfide Adsorption on the Catalytic Properties of Metal Oxides. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 97: 49-55.

Apêndice 6

Neste apêndice estão as fichas utilizadas pelo painel para o registro dos resultados sensoriais.

Ficha nº 1

Provedor: _____

Idade: _____ Fumante? Sim () Não ()

TESTE DE SENSIBILIDADE

[illegible]

Ficha nº 2

Prorador: _____

TESTE DE INTENSIDADE

Número do frasco	Intensidade

Ficha nº 3

Ficha para Análise Descritiva

Nome: _____

Por favor compare as duas amostras quanto ao odor e indique em que são similares e em que são diferentes.

Amostras: _____ e _____

Similaridades

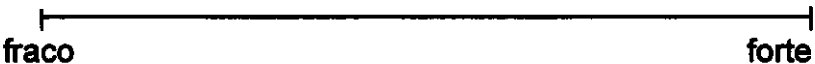
Diferenças

Ficha nº 4

Análise Descritiva de compostos causadores de odor em esgoto

Nome: _____ Data: _____ Amostra: _____

Avalie os seguintes atributos na amostra de acordo com as escalas abaixo:

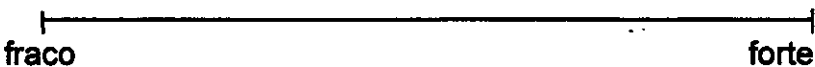
Esgoto: 

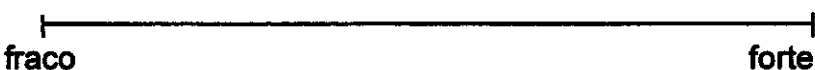
Gramma/Terra: 

Mofo - () Sim () não Tem outro cheiro nesta amostra?

Amostra: _____

Avalie os seguintes atributos na amostra de acordo com as escalas abaixo:

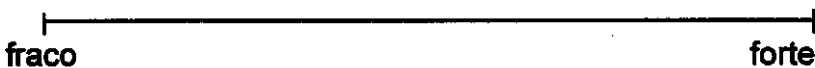
Esgoto: 

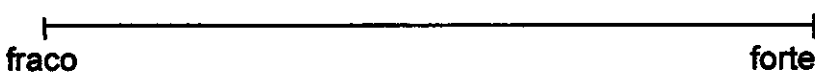
Gramma/Terra: 

Mofo - () Sim () não Tem outro cheiro nesta amostra?

Amostra: _____

Avalie os seguintes atributos na amostra de acordo com as escalas abaixo:

Esgoto: 

Gramma/Terra: 

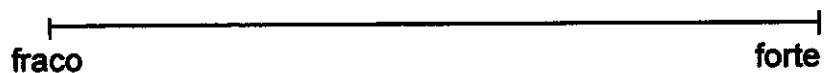
Mofo - () Sim () não Tem outro cheiro nesta amostra?

Ficha nº 5

Nome: _____ Data: _____

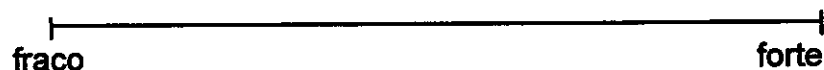
Tempo: _____

Composto teste



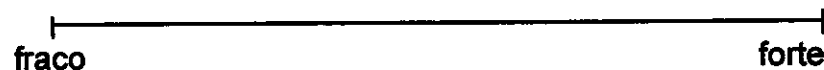
Tempo: _____

Composto teste



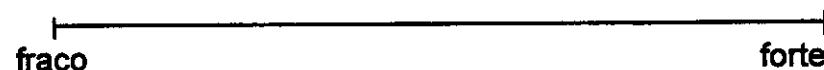
Tempo: _____

Composto teste



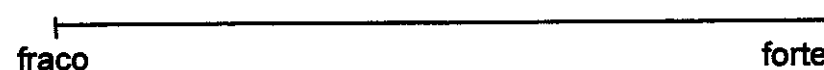
Tempo: _____

Composto teste



Tempo: _____

Composto teste



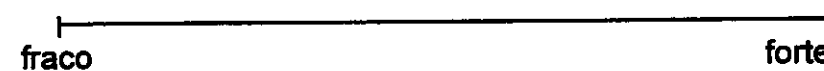
Tempo: _____

Composto teste



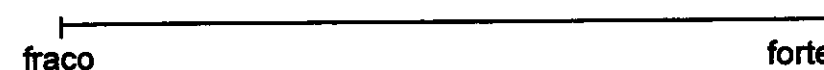
Tempo: _____

Composto teste



Tempo: _____

Composto teste



Tempo: _____

Composto teste

