

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE SULFETO DE
HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE**

Priscila Batista de Campos

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2009**

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE SULFETO DE
HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE**

Priscila Batista de Campos

**Trabalho apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para Conclusão
do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental.**

**Orientador
Prof. Henrique de Melo Lisboa
Co-orientador
Leonardo Hoinaski**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2009**

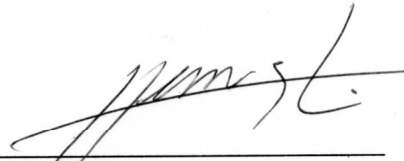
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO
ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE

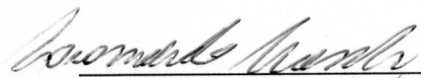
PRISCILA BATISTA DE CAMPOS

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental-TCC II.

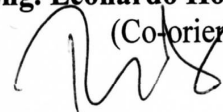
BANCA EXAMINADORA:



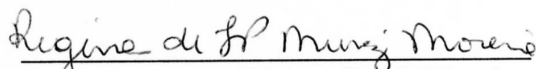
Prof. Henrique de Melo Lisboa
(Orientador)



Eng. Leonardo Hoinaski
(Co-orientador)



Prof. Paulo Belli Filho
(Membro da Banca)



Prof. Regina de Fátima P. M. Moreira
(Membro da Banca)

*Dedico este trabalho aos meus pais Edson e Sandra,
por todo amor, apoio e incentivo sempre,
mesmo à distância.*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Henrique de Melo Lisboa, pela orientação, confiança, e oportunidade de aprendizado junto ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr).

Ao mestrando Leonardo Hoinaski, pela co-orientação, grande incentivador desta pesquisa e apoio fundamental durante a montagem e monitoramento do experimento.

Ao LCQAr pelo apoio financeiro concedido para a compra de equipamentos necessários para a montagem do piloto.

A toda equipe LCQAr, pela companhia diária e por todo apoio ao longo destes 2 anos.

Aos sempre amigos, que me ajudaram com as análises olfatométricas, Aline, Sheila, Henrique, Álvaro, Valéria, Isabel e Alex.

A empresa Plano Química, por ter cedido reagente necessário para a realização do experimento.

À banca examinadora, prof. Paulo Belli Filho e profa. Regina de Fátima P. M. Moreira pelas valiosas contribuições no final da execução deste trabalho.

RESUMO

A poluição do ar tem originado nas últimas décadas grande preocupação entre a comunidade científica e na sociedade em geral. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás com odor característico de ovo podre mesmo em baixas concentrações, e é liberado como subproduto de diversos processos industriais. Este trabalho pretendeu avaliar a utilização da fotocatalise - que consiste na quebra de uma molécula, através do uso de cargas positivas e negativas que são formadas na superfície de uma catalisador que é, por sua vez, excitado pela luz - no tratamento de H_2S , através da implantação e monitoramento de um reator fotocatalítico, em escala piloto, utilizando o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) Hombikat na sua forma anatase, produzido pela Sachtleben Chemie. O reator foi monitorado com e sem o fotocatalisador através da medida da concentração do gás e de análises olfatométricas no LCQAr. Os resultados obtidos, para as condições de operação utilizadas neste trabalho, mostraram que o reator continuou com a mesma eficiência de remoção da concentração de H_2S quando o fotocatalisador foi introduzido. Com eficiência de remoção de 95%. A redução na concentração odorante da amostra foi de 98%. No entanto, o mesmo não apresentou bons resultados quanto à redução da intensidade e hedonicidade da amostra, que após o tratamento continuou a ser percebida pelo júri como sendo desagradável e forte.

PALAVRAS-CHAVE: sulfeto de hidrogênio, olfatometria, fotocatalise, dióxido de titânio.

ABSTRACT

Air pollution in recent decades has caused great concern among the scientific community and society in general. The hydrogen sulfide (H_2S) is a gas with odor of rotten eggs even at low concentrations and it is released as a byproduct of various industrial processes. The aim of this work was to assess the use of photocatalysis – which is the loss of a molecule through the use of positive and negative charges formed on the surface of a catalyst which is excited by light - for the treatment of H_2S through the implementation and monitoring of a photocatalytic reactor in a pilot scale, using the semiconductor titanium dioxide (TiO_2) Hombikat in its anatase form, produced by Sachtleben Chemie. The reactor was monitored with and without photocatalyst by measuring the concentration of gas and olfactometrics analysis in LCQAr. The results obtained for the operating conditions used in this study showed that the reactor continued with the same efficiency of removal of the concentration of H_2S , when the photocatalyst was introduced. With removal efficiency of 95%. The reduction in the odor concentration was 98%. However, this has not presented good results in reducing the intensity and hedonic sample, which after treatment continued to be perceived by the jury as being unpleasant and strong.

KEY-WORDS: hydrogen sulfide, olfactometry, photocatalysis, titanium dioxide.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 GERAL.....	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 POLUIÇÃO DO AR	16
3.2 EFEITOS DAS EMISSÕES ODORÍFERAS SOBRE A SAÚDE.....	16
3.3 ODOR.....	17
3.3.1 DEFINIÇÃO DE ODORES.....	17
3.3.2 PRINCIPAIS FONTES DE ODORANTES	17
3.3.3 PERCEPÇÃO DOS ODORES.....	18
3.3.4 CARACTERÍSTICAS DOS ODORES.....	19
Intensidade.....	19
Hedonicidade	20
Caráter	20
Concentração Odorante.....	21
3.3.5 MÉTODOS DE ANÁLISES DOS COMPOSTOS ODORANTES	21
3.4 GÁS SULFÍDRICO	22
3.4.1 ORIGEM.....	22
3.4.2 EFEITOS A SAÚDE HUMANA.....	22
3.4.3 LEGISLAÇÃO	24
3.5 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE ODOR	24
3.6 NANOTECNOLOGIA	24
3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	25
3.8 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	26
3.8.1 RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA.....	28
3.8.2 FOTOCATALISADORES MAIS UTILIZADOS	28
Dióxido de Titânio.....	29
3.8.3 APLICAÇÕES	31
Superfícies auto-limpantes	31
Purificação de Ar.....	32
Superfícies auto-esterilizantes	33
3.8.4 LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 DESCRIÇÃO DO PROJETO PILOTO.....	35
4.1.1 GERAÇÃO DE H ₂ S.....	37

4.1.2	VAZÃO DE ENTRADA	37
4.2	FOTODEGRADAÇÃO DO H ₂ S	37
4.3	PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES	38
4.3.1	ANALISADOR DE H ₂ S	38
4.3.2	ANÁLISES OLFATOMÉTRICAS.....	39
	Análise da Intensidade Odorante.....	39
	Análise da Hedonicidade do Odor	40
	Análise do Caráter do Odor.....	40
	Análise do Limite de Percepção Olfativo (K ₅₀).....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S	43
5.2	ANÁLISES OLFATOMÉTRICAS	44
6.	CONCLUSÕES	47
7.	RECOMENDAÇÕES.....	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Função da Lei de Stevens.....	20
Figura 2 - Mecanismo da fotocatalise.....	27
Figura 3 - Formas alotrópicas do TiO ₂ : a) anatase ; b) rutilo.....	29
Figura 4 - Telha de PVC exposta ao meio ambiente (lado esquerdo recoberto com TiO ₂). (a) Foto tirada em 22/07/2004. (b) Foto tirada em 23/04/2007.....	31
Figura 5- Esquema do reator piloto.	35
Figura 6 - Estrutura do reator piloto.	36
Figura 7 - Fotocatalisador impregnado sendo introduzido no reator.....	36
Figura 8 - Jerome X-631.	38
Figura 9 - Escala de classificação do odor através do tom hedônico.	40
Figura 10 - Jurado avaliando a amostra.	40
Figura 11 - Roda de descrição do odor.	41
Figura 12 - Olfatômetro.	42
Figura 13 - Painel de votação.....	42
Figura 14 - Eficiência de remoção do H ₂ S (com e sem o fotocatalisador) ao longo do tempo.....	44
Figura 15 - Intensidade do Odor (com e sem o fotocatalisador).	45
Figura 16 - Hedonicidade do Odor (com e sem o fotocatalisador).	45
Figura 17 - Caráter do Odor (com e sem o fotocatalisador).....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais fontes de odores no ambiente.	18
Tabela 2- Qualidade de alguns compostos odorantes.	21
Tabela 3 - Efeito na saúde associado à presença de gás sulfídrico no ar.....	23
Tabela 4 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	25
Tabela 5 - Intensidade dos odores com a concentração de butanol.....	39
Tabela 6 - Concentração do Odor segundo ASTM E-679-91.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFNOR	Associação Francesa de Normatização
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
K ₅₀	Limite de Percepção Olfativo
LABEFLU	Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
POA	Processos Oxidativos Avançados
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UO	Unidade de Odor
UV	Ultravioleta
VDI	Associação Alemã de Engenharia

1. INTRODUÇÃO

Toda forma de matéria ou energia que possa tornar o ar impróprio ou ofensivo à saúde humana, causar inconvenientes ao bem estar público, ou danos aos materiais, à fauna e flora pode ser considerada como poluente atmosférico.

A poluição do ar tem originado nas últimas décadas uma preocupação entre a comunidade científica e na sociedade em geral. Atualmente, parte da poluição atmosférica é fruto de um crescimento acelerado e sem critérios ambientais da industrialização e da urbanização. Dentre os poluentes atmosféricos, os compostos responsáveis por maus odores aparecem como uma fonte de contaminação ambiental (SOUZA, 2007).

Com o aumento da consciência ambiental pela sociedade, de um modo geral, problemas ambientais anteriormente ignorados, como a qualidade do ar interno e os odores ambientais, passaram a ganhar cada vez mais atenção.

Como exemplo dos efeitos a saúde humana que os compostos odorantes podem ocasionar, tem-se os problemas causados pela concentração de sulfeto de hidrogênio na atmosfera. Este gás é emitido por decorrência de diversos tipos de atividades, e além de causar desconforto, é potencialmente tóxico dependendo da sua concentração, duração e frequência de exposição; e atua sobre o sistema nervoso, olhos e vias respiratórias.

A aproximação cada vez mais frequente entre a população e fontes odorantes, faz com que surjam incômodos, reclamações, preocupações com a saúde e até mesmo conflitos, o que estimulou o interesse no desenvolvimento de medidas de controle destes poluentes.

As técnicas convencionais de tratamento de gases somente transferem os contaminantes para outra fase ao invés de eliminá-los, ou seja, o problema causado pelo poluente no ar somente é transferido para outro meio.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental, vem sendo desenvolvidos os “Processos Oxidativos Avançados” (POA), que tem atraído grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo.

A utilização de fotocatalise heterogênea em fase gasosa para destruição de compostos causadores de odor é uma tecnologia emergente, principalmente quando utiliza semicondutores como o dióxido de titânio (TiO₂) e radiação ultravioleta. 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 orgânicos oxidados ou reduzidos de heteroátomos (átomos, com exceção do carbono e hidrogênio, que em uma cadeia estão inseridos entre carbonos) (CANELA, 1999).

Segundo Kato (2005), a fotocatalise é uma tecnologia promissora na remoção de compostos de enxofre do ar, já que este método possui vantagens como baixo custo, economia de energia e mínima produção de resíduos.

Foi pensando nisso que o trabalho em questão pretendeu avaliar a utilização da fotocatalise no tratamento de gases, monitorando um reator fotocatalítico, em escala piloto, utilizando o semicondutor TiO_2 para degradação de gás sulfídrico. Através da avaliação da eficiência do tratamento na redução da concentração de H_2S e de metodologias olfatométricas.

O trabalho serviu também como aplicação metodológica do uso do Analisador de H_2S Jerome X-631, com detecção instantânea da concentração de H_2S em ppm, recentemente adquirido pelo Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) da UFSC.

A pesquisa está vinculada ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que desenvolve pesquisas e trabalhos voltados à melhoria da qualidade do ar em ambientes internos e externos. O projeto em questão se enquadra na nova linha de pesquisa do laboratório, de tratamento de gases através de fotocatalise. A pesquisa é vinculada também ao LABEFLU da UFSC que, entre outros projetos, desenvolve estudos focados na redução da poluição odorante.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o desempenho de uma unidade piloto de tratamento de sulfeto de hidrogênio (H_2S) através de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV).

2.2 ESPECÍFICOS

- Implantar e monitorar um reator fotocatalítico para degradação de sulfeto de hidrogênio;
- Avaliar o desempenho do reator com e sem o fotocatalisador, através do medidor de concentração de H_2S , Jerome X-631 e de análises olfatométricas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUIÇÃO DO AR

Ocorre poluição do ar quando resíduos gasosos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde humana, plantas e animais. A poluição do ar é provocada por uma mistura de substâncias químicas, lançadas no ar ou resultantes de reações químicas, que alteram o que seria a constituição natural da atmosfera. Estas substâncias poluentes podem ter maior ou menor impacto na qualidade do ar, consoante a sua composição química, concentração na massa de ar e condições meteorológicas (ÁLVARES Jr., 2002 *apud* SCHIRMER, 2004).

As substâncias usualmente consideradas poluentes do ar podem ser classificadas da seguinte forma: compostos de enxofre (SO₂, SO₃, H₂S, sulfatos), compostos de nitrogênio (NO, NO₂, NH₃, HNO₃, nitratos), compostos halogenados (HCl, HF, cloretos, fluoretos), monóxido e dióxido de carbono, material particulado e compostos orgânicos (hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos) (ALBERICI, 1996).

Sobre a saúde humana, a poluição atmosférica afeta o sistema respiratório podendo agravar ou mesmo provocar diversas doenças crônicas, tais como: asma, bronquite, infecções nos pulmões, enfizema pulmonar e doenças do coração (DE MELO LISBOA *et. al.*, 2008).

Do ponto de vista de qualidade da atmosfera, os odores são, junto com as poeiras, os incômodos mais fortemente e imediatamente percebidos pelo público (BELLI FILHO e DE MELO LISBOA, 1999).

3.2 EFEITOS DAS EMISSÕES ODORÍFERAS SOBRE A SAÚDE

A antipatia a aromas desagradáveis é um mecanismo de defesa humana muito antigo. O nariz humano possui milhões de células receptoras que são excepcionalmente sensíveis a odores, capazes de detectar estes em concentrações muito baixas na atmosfera (MILLS, 1995).

Os efeitos dos odores na saúde ainda são muito difíceis de serem quantificados, mas já foram relatados e documentados sintomas de náuseas, vômitos e dores de

cabeça; falta de fôlego e tosse; distúrbios no sono e no apetite; irritação nos olhos, nariz e garganta; inquietação, tristeza e depressão; redução da sensação de bem-estar e do prazer de realização de atividades cotidianas como comer, passear etc. Há evidências, mostradas em estudos sob condições controladas, que determinados odores podem induzir a alterações fisiológicas e morfológicas, sobretudo do sistema respiratório cardiovascular (ÁLVARES Jr et.al, 2002 *apud* CARMO Jr., 2005).

3.3 ODOR

3.3.1 DEFINIÇÃO DE ODORES

O odor é definido por Belli Filho e de Melo Lisboa (1998) como uma mistura de moléculas voláteis de origem orgânica ou mineral com propriedades físico-químicas distintas que afetam sensorialmente a mucosa nasal. Assim, pode-se apenas perceber as substâncias voláteis e solúveis em água, que evaporam facilmente.

3.3.2 PRINCIPAIS FONTES DE ODORANTES

Segundo Belli Filho *et. al.* (2001), os maus odores são provenientes de uma mistura complexa de moléculas sulfurosas (H_2S e mercaptanas), nitrogenadas (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos orgânicos. As emissões dos efluentes odorantes oriundas de fontes naturais e principalmente das atividades antropogênicas resultam de reações químicas e/ou biológicas.

A tabela 1 mostra as principais atividades poluidoras atmosféricas por emissão de odores.

Tabela 1 - Principais fontes de odores no ambiente.

Domínio	Tipo de atividade	Tipo de contaminante responsável pelo odor
Município	Depuração de esgotos	Compostos sulfurosos (H ₂ S, mercaptanas, etc.), composto azoitados (NH ₃ , aminas, etc.), outros (ácidos graxos voláteis, aldeídos, etc.).
	Aterro sanitário	Compostos sulfurosos (disulfeto de dimetila, H ₂ S, etc.).
Industrial	Papeleiras	Compostos sulfurosos (H ₂ S, SO ₂ , disulfeto de dimetila, metil-mercaptana), terebentina.
	Refinarias de petróleo	SO ₂ e outros compostos sulfurosos, compostos orgânicos voláteis (COV) variados.
	Fundições Alimentícia	Solventes orgânicos voláteis diversos (SOV) Variáveis.
	Tratamento de superfases metálicas	Ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc.
	Atelier de pintura	Metil-etil cetona, acetona, tolueno, xileno.
	Plásticos (moldagem, fibras de vidro, extrusão).	Estireno, SOV diversos.
	Armazenagem de resíduos perigosos	Variáveis
Agrícola	Granjas, tratamento de dejetos (e outros fertilizantes orgânicos), armazenamento de dejetos, armazenamento de pesticidas.	NH ₃ , H ₂ S, e outros compostos sulfurosos, aminas, ácidos graxos voláteis, indol, escatol, fenóis, etc.
	Ocupantes	Emanações biológicas
Ar interno	Tabaco	~ 5000 produtos químicos
	Materiais	Formaldeídos e diversos outros COV

Fonte: GUY *et al.* (2003) *apud* Souza (2007).

3.3.3 PERCEPÇÃO DOS ODORES

O aparelho olfativo humano, ainda que muito subjetivo e variável de um indivíduo ao outro, é o melhor instrumento de percepção de odores existente na atualidade. Este é capaz de perceber o odor que resulta da presença de uma infinidade de diferentes compostos, de formas e tamanhos singulares, misturados no ambiente, mesmo que em diminuta quantidade (SILVA, 2001).

O cheiro não é apenas a percepção do odor, mas um componente intrínseco da nossa vida emocional e de nosso mundo físico. Algumas pessoas concluem que os maus odores não são somente desprazerosos, mas também “podem não ser saudáveis”. O olfato é também um fenômeno cultural e, desta forma, social e histórico. Os odores estão impregnados de valores culturais e são empregados pelas sociedades para definir e interagir com o mundo. O cheiro pode provocar fortes

reações emocionais, uma vez que as preferências ou aversões olfativas baseiam-se em associações emocionais (CLASSEN et al. (1996) *apud* SILVA e MARQUES (2004).

Segundo Cole et al. (2000) *apud* Silva e Marques (2004), os maus odores podem auxiliar o estudo sobre o impacto ao meio ambiente, da saúde do indivíduo e da comunidade, porém este estudo utiliza parâmetros subjetivos atrelados aos conceitos de qualidade de vida, saúde e sustentabilidade.

3.3.4 CARACTERÍSTICAS DOS ODORES

A característica de um odor é a propriedade que o define e diferencia de outros odores de intensidades semelhantes. A característica é avaliada por comparação com outros odores, diretamente ou através do uso de palavras descritivas.

Conforme Nuvolari *et al.* (2003) *apud* Carmo Jr. (2005), quatro parâmetros independentes são exigidos para uma completa caracterização de um odor: intensidade, hedonicidade, qualidade (ou caráter) e concentração odorante.

Além destes, são parâmetros importantes na caracterização do composto odorante, sua composição físico-química e a frequência de detecção do odor.

Intensidade

Segundo Prokop (1996), a intensidade do odor é o poder de percepção da sensação odorante sendo proporcional à concentração do odor, devido a uma ou mais substâncias no ar.

De acordo com Carmo Jr. (2005), a intensidade é uma função crescente da concentração dos odores no ar respirado. A relação entre a concentração de odor e a intensidade percebida ou fisiológica é representada pela equação da Lei de Stevens:

$$\log I = b \log C + \log a$$

Onde:

a: constante de Stevens;

b: traduz o crescimento da intensidade odorante em função da constante (valor entre 0,2 a 0,8);

I: intensidade;

C: concentração odorante.

Na Figura 1 é demonstrada a representação gráfica da Lei de Stevens.

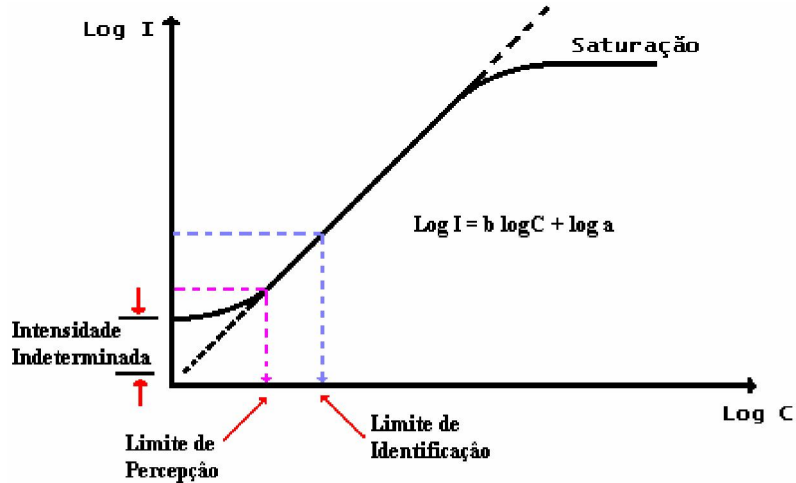


Figura 1 - Função da Lei de Stevens.

Fonte: Belli Filho (1995) apud Carmo Jr. (2005).

Belli Filho e De Melo Lisboa (1998) citam que a diminuição da concentração do produto emitido é dissociada do rendimento olfativo, considerando o momento da saturação na curva. Portanto, no distanciamento de uma fonte odorante, a diminuição da concentração não induz obrigatoriamente a uma diminuição da intensidade de odor.

Hedonicidade

A palavra grega hedone significa prazer. O valor hedônico é uma medida da agradabilidade e desagradabilidade de um odor e é derivado da palavra “hedonístico”. O valor hedônico é independente do caráter do odor (MCGINLEY e MCGINLEY, 2002).

Caráter

O caráter ou qualidade do odor é um parâmetro de análise qualitativo utilizado para descrever a sensação odorante. Ou seja, é a propriedade que define e distingue odores de intensidades semelhantes (PROKOP, 1996).

A tabela 2 apresenta algumas descrições para alguns compostos odorantes conhecidos.

Tabela 2- Qualidade de alguns compostos odorantes.

GRUPOS	COMPOSTOS	QUALIDADE DO ODOR
Sulfurosos	Sulfeto de hidrogênio	Ovo podre
	Metil mercaptanas	Repolho decomposto, alho
	Etil mercaptanas	Repolho decomposto
Nitrogenados	Amônia	Pungente
	Metilamina	Peixe podre
	Etilamina	Amoniacal
	Dimetilamina	Peixe
Ácidos	Acético	Vinagre
	Butírico	Rançoso
	Valérico	Suor
Aldeídos e Cetonas	Acetaldeído	Fruta, maçã
	Butiraldeído	Rançoso, suado
	Valeraldeído	Fruta, maçã
	Acetona	Fruta, cheiroso
	Butanona	Maçã verde

Fonte: Stuetz e Frenchen (2001) *apud* Souza (2007).

Concentração Odorante

Obtida através de um olfatômetro, que calcula a média do número de diluições necessárias para alcançar o limite de percepção olfativa, que é a concentração de moléculas odorantes no ar na qual a probabilidade de percepção por um júri de pessoas é de 50%.

3.3.5 MÉTODOS DE ANÁLISES DOS COMPOSTOS ODORANTES

Existem dois grupos de métodos para se medir os compostos odorantes: o analítico e o sensorial. O primeiro grupo é composto por métodos físico-químicos, que permitem identificar e quantificar, com o auxílio de ferramentas analíticas os diferentes odores presentes no ar; o segundo é constituído pelos métodos sensoriais, que utilizam como instrumento para avaliação dos odorantes o nariz humano, técnica conhecida como olfatometria.

A avaliação sensorial, ou olfatometria é definida como uma técnica que utiliza o aparelho olfativo humano para determinar o limite de percepção, intensidade, caráter e hedonicidade do odor.

3.4 GÁS SULFÍDRICO

O gás sulfídrico, ou sulfeto de hidrogênio (H_2S), é um gás incolor, com odor característico de ovo podre em baixas concentrações, porém inibe o sentido do olfato quando em elevadas concentrações. Casos de intoxicação por H_2S são raridades e ocorrem principalmente no setor industrial (MANDAVIA, 2008).

3.4.1 ORIGEM

De acordo com Mainier (2007), a fonte de H_2S pode ser originada da própria natureza ou de processos industriais. O sulfeto de hidrogênio é encontrado na natureza entre os gases vulcânicos, nas zonas pantanosas, em fontes sulfurosas, como águas subterrâneas, no petróleo, no gás natural e como um produto de processos bacterianos formados da decomposição de plantas ou de proteína animal.

Nos segmentos industriais a procedência do H_2S é conhecida, geralmente, oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc (MAINIER, 2007).

Em estações de tratamento de esgoto, o H_2S é o principal composto causador de odores, sendo também responsável pela corrosão das tubulações de concreto (LILIANTIS e MANCUSO, 2003).

3.4.2 EFEITOS A SAÚDE HUMANA

O sulfeto de hidrogênio é responsável por fortes odores e sérios problemas à saúde e materiais. Conseqüentemente, sua eliminação é uma questão ambiental relevante, para a qual atualmente não existe uma solução ótima (PORTELA, 2007).

O grau de intoxicação depende da concentração no ar, da duração, frequência de exposição e a susceptibilidade individual (MORAES *et. al.*, 2000). A tabela 3 apresenta os efeitos na saúde humana a várias concentrações de sulfeto de hidrogênio.

Tabela 3 - Efeito na saúde associado à presença de gás sulfídrico no ar.

CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S (ppm)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EFEITO NOS SERES HUMANOS
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1 h	Conjuntivite, dificuldades respiratórias
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500-600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700-1500	0 - 2 min	Colapso, morte.

Fonte: Mainier et. al. (2007).

O gás sulfídrico, dependendo de sua concentração e período de exposição, pode afetar todos os órgãos, particularmente o sistema nervoso. Seus efeitos podem ser desde irritação dos olhos e das membranas mucosas à morte súbita da pessoa exposta a elevadas concentrações.

Segundo Mainier e Rocha (2003), quando se respira, o H₂S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H₂S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, a medida que a concentração de H₂S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H₂S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa se asfixia e acaba morrendo.

A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, se é cumulativa ou não, e, se os efeitos são completamente reversíveis (MAINIER e ROCHA, 2003).

3.4.3 LEGISLAÇÃO

De acordo com a NR-15 (Brasil, 1978), que dispõe sobre as atividades e operações insalubres, o limite de tolerância de exposição ao H₂S é de 8 ppm (12 mg/m³), para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais. Entende-se por limite de tolerância, a concentração ou intensidade máxima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral.

3.5 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE ODOR

De acordo com Quadros *et. al.* (2008), diversas são as tecnologias disponíveis para o tratamento de odores, como técnicas de adsorção, lavagem de gases, e até mesmo a incineração de gases. Métodos de tratamento com base na adsorção e absorção possuem o inconveniente de gerar outro resíduo a ser tratado, já que o poluente é somente transferido do meio gasoso para o líquido receptor (no caso da absorção) ou, no caso da adsorção, para um material poroso, como o carvão ativado. A técnica de incineração apresenta um alto custo de instalação e operação. Existe ainda a tecnologia da biofiltração, que também é recomendada para o tratamento de odores e apresenta baixo custo, porém é de difícil controle e operação.

3.6 NANOTECNOLOGIA

O grande interesse de trabalhar em escala nanométrica está no fato dela representar um estágio intermediário entre átomos e moléculas e a matéria condensada. Nesta escala, o comportamento da matéria pode não seguir as leis clássicas e, como consequência, as propriedades químicas, físicas, mecânicas, biológicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas dos sistemas podem ser diferentes e/ou intensificadas quando comparadas aos seus respectivos sólidos estendidos (FERREIRA,2006).

Segundo Quina (2004), a grande área superficial das nanopartículas garante, em muitos casos, excelentes propriedades de adsorção de metais e substâncias orgânicas. As propriedades redox e/ou de semicondutor de nanopartículas podem ser aproveitadas em processos de tratamento de efluentes industriais e de águas e solos

contaminados baseados na degradação química ou fotoquímica de poluentes orgânicos.

A nanotecnologia vem permitindo a fabricação de sensores cada vez menores, mais seletivos e mais sensíveis para a detecção e monitoramento de poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente. Este avanço tecnológico implica diretamente num melhor controle de processos industriais; na detecção mais precoce e precisa da existência de problemas de contaminação; no acompanhamento, em tempo real, do progresso dos procedimentos de tratamento e remediação de poluentes, entre outras vantagens (QUINA, 2004).

3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como processos de oxidação em que intermediários altamente reativos (por exemplo, radicais hidroxila) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos. Devido sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos. Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos, que envolvem reações usando H_2O_2 , O_3 com ou sem luz UV; e sistemas heterogêneos, que empregam catalisadores.

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos (Wutke, 2006), conforme apresentado na tabela 4.

Tabela 4 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

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

Fonte: Huang et. al., 1993.

Segundo Zhao e Yang (2003), a taxa de reação é um importante parâmetro para avaliar a eficiência dos POA. Diversos estudos mostram que a taxa de reação dos POA é dependente das características do fotocatalisador, umidade, tipo de reator, fonte de luz, entre outros.

3.8 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Segundo Chen e Poon (2009), desde a descoberta da quebra de água por uma célula fotoquímica de TiO_2 anódico, os fundamentos e aplicações da oxidação fotocatalítica têm recebido significativa atenção. Na última década, muitas pesquisas foram dedicadas à investigação das propriedades dos fotocatalisadores incluindo purificação fotocatalítica da água e do ar, auto-limpeza e efeito fotocatalítico bactericida. Todas estas propriedades podem ser atribuídas a dois fenômenos fotoquímicos fundamentais que ocorrem na superfície do fotocatalisador sob irradiação ultravioleta (UV). Uma é a reação de redox foto-induzida de substâncias adsorvidas, e a outra é a super-hidrofilicidade foto-induzida.

Segundo Wutke (2006), a fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POA que se baseiam na geração do radical hidroxila (OH) altamente reativo. Estes radicais são gerados quando um fotocatalisador é irradiado por radiação com energia igual ou superior a sua energia de “band-gap”, ou seja, a energia necessária para mover um de seus elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/lacuna em sua superfície.

De acordo com Quadros et. al. (2008), uma molécula de água reage com o par elétron/lacuna em sua superfície quando entra em contato com o catalisador no seu estado excitado. Estas lacunas apresentam potenciais na faixa de +2,0 a +3,5 V, variando com o tipo de semicondutor e com o pH. O potencial gerado, por ser bastante positivo, é capaz de gerar radicais OH a partir de moléculas de água adsorvidas na banda de valência do semicondutor. Enquanto que o elétron da banda de condução reage com o O_2 do ar, gerando espécies reativas como o peróxido e ânions superóxidos. O mecanismo é representado na Figura 2.

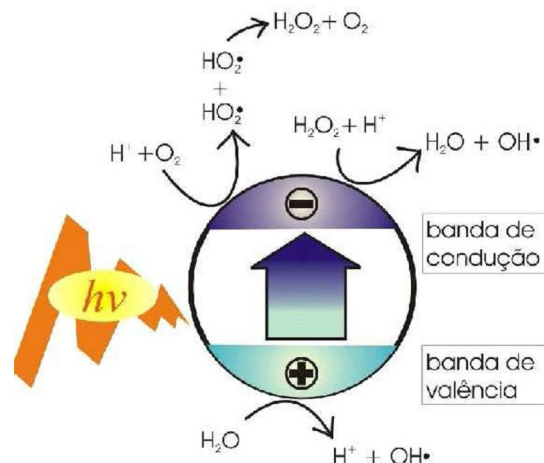


Figura 2 - Mecanismo da fotocatalise.

Fonte: Quadros et. al. (2008).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

De acordo com Zhao e Yang (2003), produtos intermediários podem ser formados no processo, que em geral, são completamente degradados antes da saída do gás do reator. Porém, os produtos intermediários podem ocupar os sítios ativos do catalisador, reduzindo assim a atividade do catalisador. E em alguns casos, os mesmos podem ser emitidos da superfície do catalisador na saída do gás, como poluentes.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas potenciais vantagens sobre os métodos convencionais como: ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; elimina adição de oxidantes químicos, reuso do catalisador ou uso do mesmo imobilizado; radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador e processo de baixo custo (ALBERICI, 1996).

Segundo Demeestere *et. al.* (2008), atuais pesquisas relacionadas à purificação de ar, através de fotocatalise heterogênea com TiO_2 , tem como foco a preparação e caracterização do catalisador, design do reator e mecanismos de reação e cinética. Ainda de acordo com essas pesquisas, a fotocatalise heterogênea pode ser de uso principal para o tratamento de pequenas cargas de poluentes, principalmente por conta das taxas de remoção fotocatalítica relativamente moderadas e pela ocorrência

de desativação do catalisador após o tratamento de efluentes altamente concentrado. Portanto, o tratamento fotocatalítico de ambiente interno ou externo, contendo menores concentrações de poluente (em níveis de ppb), parece ser um campo de aplicação promissor, já que tecnologias de purificação do ar mais tradicionais, tais como incineração e processos biológicos são menos eficientes e economicamente não-competitivas para estes casos.

Vidro borossilicato ou quartzo são materiais suportes usuais, por sua característica de facilidade de aderência ao fotocatalisador (PORTELA, 2007).

3.8.1 RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA

A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético variando de 200 até 400 nm. Compreendida pelas seguintes regiões: UV-A (de 400 a 315 nm), UV-B (de 315 a 280 nm) e UV-C (de 280 a 200 nm).

A fração mais energética do espectro ultravioleta, correspondente à faixa de 200-280 nm (UV-C), é comumente usada como agente bactericida em tratamentos de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo emprego de lâmpadas germicidas (254 nm) (PASCHOALINO, 2006).

3.8.2 FOTOCATALISADORES MAIS UTILIZADOS

Segundo Alberici (1996), vários semicondutores como sulfeto de cádmio (CdS), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO₃) e dióxido de titânio (TiO₂), têm sido utilizados no processo fotocatalítico. Sendo o dióxido de titânio o mais utilizado.

O sulfeto de cádmio (CdS) possui uma energia de “band-gap” ideal (2,4 eV) e bandas de valência/condução capazes de promover tanto oxidação e redução de H₂O sob irradiação de luz visível. No entanto, o sulfeto de cádmio puro não é geralmente muito ativo na produção de hidrogênio. Na tentativa de melhorar a foto-atividade e foto-estabilidade, CdS tem sido combinado com outros materiais, como ZnO, TiO₂ e LaMnO₃ ou intercalado em camadas de compostos. O método de fabricação desses compósitos fotocatalisadores é crítico para o seu desempenho. Normalmente,

partículas nanométricas de CdS e TiO₂ são combinados para obtenção do composto, a fim de maximizar as áreas de superfície (JANG *et al.*, 2006).

Segundo Di Li (2003), o óxido de zinco (ZnO) possui quase a mesma energia de “band-gap” (3,2 eV) que o dióxido de titânio (TiO₂). No entanto, sua capacidade fotocatalítica não é a mesma, visto que frequentemente ocorre fotocorrosão diante de iluminação UV, e este fenômeno é considerado como uma das principais razões resultantes da diminuição da atividade fotocatalítica de ZnO em soluções aquosas. Para aplicações em fase gasosa, esta desvantagem não ocorre.

O trióxido de tungstênio (WO₃) recentemente tem chamado mais atenção por causa de sua alta eficiência na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, incluindo uma grande fração de toxinas ambientais (WANG *et al.*, 2002).

O dióxido de titânio tem sido o mais utilizado por conta de suas características tais como: baixo custo, fotoestabilidade, alta eficiência fotocatalítica, completa degradação de uma grande faixa de poluentes sob certas condições de operação e não necessidade de aditivos químicos (ZHAO E YANG, 2003). No tópico seguinte, é feita uma descrição mais detalhada do dióxido de titânio.

Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas: brookite, rutilo e anatase, sendo os dois últimos os mais comuns. A anatase e o rutilo (Figura 3) possuem estrutura tetragonal, onde o átomo de Ti encontra-se coordenado octaedricamente por seis átomos de oxigênio equidistantes (ALBERICI, 2006).

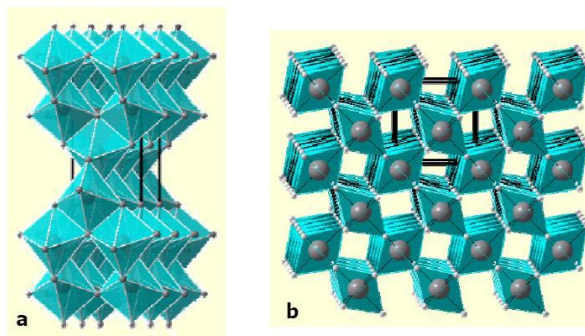


Figura 3 - Formas alotrópicas do TiO₂: a) anatase ; b) rutilo.

Fonte: Montagner (2005).

A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade, sendo a componente principal do TiO₂ P-25 da Degussa, constituído basicamente de 70% anatase e 30% rutilo, com partículas muito pequenas e área superficial alta (MONTAGNER,2005).

De acordo com Maness et al. (1999), o fotocatalisador P-25 de dióxido de titânio (TiO₂) da Degussa Chemical Company é o mais utilizado na destruição de compostos orgânicos em ar contaminado ou água. Segundo Zhao e Yang (2003), o Degussa P-25 é constituído por partículas de diâmetro em torno de 300 nm, além de contar com uma área superficial de 50 m²/g.

As vantagens da anatase sobre o rutilo são: a região da banda de condução na forma anatase é mais favorável para conduzir reações conjugadas envolvendo elétrons, e grupos de peróxido muito estáveis podem ser formados na superfície durante a reação de foto-oxidação na anatase, o que não é notado na superfície do rutilo (ZHAO e YANG, 2003).

O catalisador pode ser utilizado suportado ou em suspensão. No caso de suportado, o processo normalmente utilizado para o preparo é o método sol-gel, no qual a sílica gel é adicionada à solução coloidal de TiO₂ a um baixo pH e a mistura TiO₂-sílica gel é agitada, e deixada em repouso por 24 horas antes de ser exposta a atmosfera, onde a mistura passará por um processo de secagem por alguns dias para permitir uma completa evaporação do material ácido. A solução é então espalhada uniformemente no suporte para que a área iluminada e a área de reação sejam aumentadas (ZHAO e YANG, 2003).

Segundo Lee *et. al.* (2003), no passado, o TiO₂ era normalmente aplicado em suspensão, no entanto, devido à certas dificuldades no seu manuseio, atualmente o método suportado tem sido bastante utilizado. As técnicas mais comuns de catalisador suportado são classificadas como secas ou úmidas. O método suportado úmido inclui um processo de sol-gel e os métodos de suportado seco são CVD, PVD e aspersão térmica. Como o processo sol-gel inclui tratamento térmico após o revestimento, esta é uma técnica complexa e restrita a alguns compostos. Os processos de CVD ou PVD são capazes de produzir filmes finos de TiO₂ puro, mas os custos são altos e os filmes são de difícil aplicação, já que necessitam de equipamento a vácuo. Portanto, estes processos não podem ser aplicados em diversos

campos industriais. O processo de aspersão térmica, por outro lado, tem muitas vantagens como, baixo custo, espesso revestimento, uma ampla seleção de materiais e um processo mais simples do que outros processos de revestimento. Portanto, a aspersão térmica é considerada como a melhor técnica de revestimento do reator com TiO_2 para a maioria das aplicações industriais. Embora esta técnica possua muitas vantagens, não tem sido extensivamente pesquisada.

3.8.3 APLICAÇÕES

Atualmente, diversas são as aplicações comerciais da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio. Dentre elas, vale destacar as seguintes aplicações, de acordo com Fujishima (2008):

Superfícies auto-limpantes

Como o TiO_2 é capaz de decompor a contaminação orgânica com a ajuda de luz ultravioleta, o mesmo vem sendo utilizado numa técnica denominada de “auto-limpeza”. A melhor aplicação sugerida desta técnica é a aplicação em materiais de construção utilizados em superfícies externas, uma vez que os mesmos estão expostos à luz solar e precipitações abundantes. Tais materiais, incluindo cerâmicas, vidros, filmes plásticos, materiais para telhados (como exemplo na Figura 4), cimento, entre outros, vem sendo comercializados no Japão desde a década de 90, e recentemente em outros países.

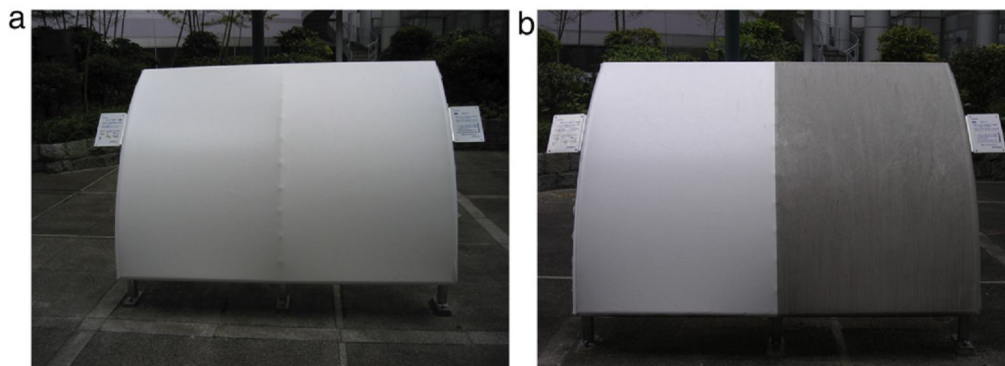


Figura 4 - Telha de PVC exposta ao meio ambiente (lado esquerdo recoberto com TiO_2). (a)

Foto tirada em 22/07/2004. (b) Foto tirada em 23/04/2007.

Fonte: Fujishima (2008).

Segundo um dos fabricantes de revestimento fotocatalítico para superfícies externas, os benefícios desta técnica incluem (TiPE, 2009):

- O prédio se mantém limpo e com aparência de novo;
- Proteção da superfície contra poeira, chuva ácida e estragos causados por poluentes;
- Purificação do ar próximo à superfície (como por exemplo gases da exaustão veicular como, NOx, formaldeído, benzeno, COV);
- Redução do consumo de energia para o resfriamento do prédio nos meses quentes;
- Restrição do aparecimento de bolor ou crescimento de algas;
- Eliminação de vírus e bactérias na superfície e no ar próximo a superfície revestida;
- Proteção da superfície contra estragos causados pela radiação UV;

Purificação de Ar

Uma das aplicações mais importantes da fotocatalise com TiO_2 é a descontaminação, desodorização e desinfecção de ar interno. Os sistemas convencionais de purificação de ar geralmente filtram os poluentes, que se acumulam nos filtros que acabam se tornando saturados e assim, reduzindo sua capacidade após certo período de uso. A limpeza dos filtros de ar saturados gera uma poluição secundária. No entanto, filtros fotocatalíticos são capazes de decompor as substâncias orgânicas ao invés de acumulá-las, além de possuir capacidade bactericida.

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos pode ser degradada através de fotocatalise heterogênea. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. Além destes, compostos inorgânicos como HCN e H_2S também são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

No Japão já existem mais de 30 empresas especializadas em limpadores de ar fotocatalíticos, com mais de 100 tipos de produtos disponíveis no mercado. O público-alvo desse mercado inclui hospitais, instituições para idosos, lojas de animais, escritórios, salas para fumantes, clubes, hotéis, escolas, restaurantes, indústrias alimentícias, além de outros ambientes que necessitam de purificação do ar interno. Além dos limpadores de ar, encontram-se disponíveis no mercado, fitas desodorizadoras compostas de TiO_2 e carvão ativado, capazes de remover substâncias odoríferas em cozinhas, refrigeradores, veículos e sapatos, através da função adsorvente do carvão ativado. A fita é então regenerada quando exposta à radiação solar, por conta da decomposição dos poluentes adsorvidos pela ação fotocatalítica do TiO_2 .

Segundo um dos fabricantes (TiPE, 2009), dentre os benefícios da desodorização através da fotocatalise com TiO_2 , vale destacar:

- Fácil e efetiva aplicação na desodorização domiciliar;
- Alta eficiência na remoção de odores de centros de triagem de lixo reciclável;
- Redução no custo de desodorização e remoção de bactérias em locais públicos, escolas, hospitais e banheiros;
- Sistemas industriais de controle de odores. Podem ser aplicados por exemplo em: curtumes, fábricas de plástico, fábricas de semicondutores, entre outros;
- Tecnologia avançada de remoção de odores em tecidos, como por exemplo, para a remoção do odor de suor em camisetas.

Canela (1999), avaliou em sua tese de doutorado a destruição fotocatalítica de H_2S em um reator piloto utilizando lâmpada de luz negra como fonte de iluminação e TiO_2 como fotocatalisador, obtendo eficiência de remoção da concentração de H_2S em torno de 99%. A taxa de degradação foi mantida mesmo com a variação da concentração de entrada de 30 a 855 ppm com uma vazão de 200 ml/min.

Superfícies auto-esterilizantes

Como o revestimento fotocatalítico de superfícies com TiO_2 é capaz de eliminar bactérias, o mesmo pode ser utilizado para a preparação de superfícies auto-esterilizantes, que são particularmente utilizados em hospitais e instituições para

idosos, onde o controle de vírus e bactérias na superfície ou no ar é de grande importância. Azulejos revestidos com TiO_2 fotocatalisador já são comercializados no Japão para o uso como auto-esterilizantes. Espera-se que em pouco tempo, materiais deste tipo possam ter diversas aplicações médicas, como em paredes de hospitais, instrumentos médicos, uniformes, entre outros.

3.8.4 LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE

De acordo com Quadros *et. al.* (2008), o fator mais limitante do processo de fotocatalise é a necessidade básica da presença de dois elementos: moléculas de água e radiação luminosa no comprimento de onda que ativa o fotocatalisador. No caso de ambientes internos, em relação à presença de moléculas de água no ar, muitos destes ambientes apresentam umidade relativa do ar baixa, devido à presença do sistema de refrigeração.

A desativação do fotocatalisador é um problema muito comum. Possíveis razões para esta desativação incluem: geração de possíveis resíduos por conta da reação, capazes de causar a perda de sítios ativos na superfície do catalisador, e fuligens que alteram a superfície do catalisador, bloqueando os poros (ZHAO e YANG, 2003).

Entre as limitações do processo fotocatalítico, vale salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DO PROJETO PILOTO

O reator piloto foi construído em uma coluna de vidro borossilicato com 6,5 cm de diâmetro e 45 cm de altura, com borda reforçada, entrada e saída de ar de 8mm de diâmetro e tampas de polipropileno.

O fotocatalisador utilizado no experimento foi o TiO_2 Hombikat na sua forma anatase, produzido pela Sachtleben Chemie, na Alemanha, que foi cedido ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar pela professora Prof^a. Dra. Regina Moreira, do Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC.

O reator foi revestido externamente com plástico filme espelhado para que houvesse uma melhora na capacidade de iluminação da lâmpada por conta do fenômeno de reflexão, e seguidamente revestida com plástico filme escuro, para que a superfície do tubo ficasse opaca à luz germicida.

A fonte de iluminação do reator era provida por uma lâmpada UV Germicida (comprimento de onda: 254 nm) com 45 centímetros de comprimento, instalada na parte interna central do reator.

O esquema de funcionamento do reator se deu basicamente da seguinte maneira: o H_2S gerado a partir de uma solução líquida (descrição a seguir) era bombeado, com ar ambiente como gás de arraste, para o interior do reator fotocatalítico, passando primeiramente por um manômetro (Fiedler), um termômetro (Fiedler) e um rotâmetro da marca Omel, com capacidade de 0 a 60 NL/h. As figuras 5 e 6 apresentam o esquema e estrutura do reator piloto.

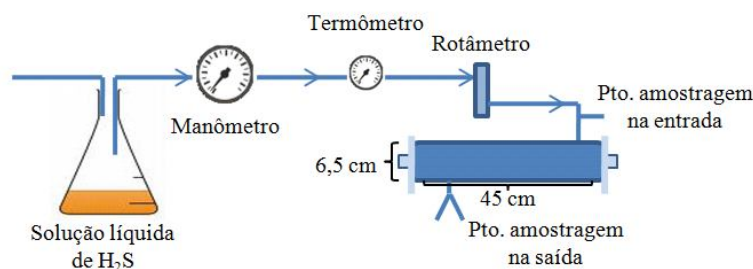


Figura 5- Esquema do reator piloto.



Figura 6 - Estrutura do reator piloto.

Para o revestimento do reator com o fotocatalisador, foi feita a impregnação do TiO₂ em papel adesivo disposto na parte interna do reator. Com densidade aparente de TiO₂ no recobrimento de 0,1 mg/cm² (Figura 7).

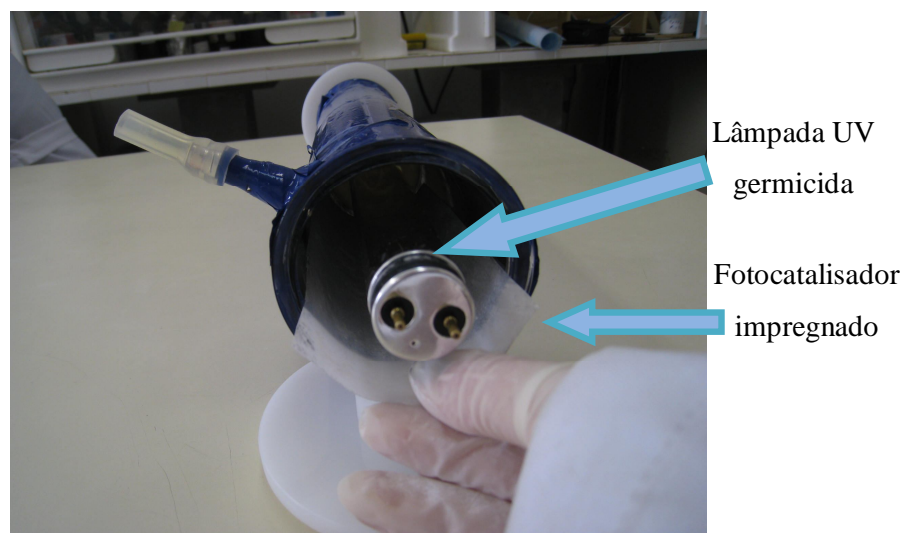


Figura 7 - Fotocatalisador impregnado sendo introduzido no reator.

4.1.1 GERAÇÃO DE H₂S

O sulfeto de hidrogênio a ser degradado no reator foi gerado conforme experimento realizado por Canela (1999), que consiste num sistema que se baseia na geração contínua do gás a partir de um controle rígido do pH de uma solução de sulfeto de sódio. Esta solução foi feita em um erlenmeyer contendo 0,6 g de sulfeto de sódio (cedido pela empresa Plano Química) e 1,44 g de Na₂HPO₄ (Nuclear) em 90 mL de água. O pH da solução foi então ajustado usando ácido ortofosfórico 1 mol/L (Nuclear) e diluído a 100 mL. Desta maneira, quando o ar ambiente passava através da superfície livre do erlenmeyer, era gerada uma atmosfera contendo H₂S. Segundo Canela (1999), o gerador requer um período de 30 min para atingir valores reprodutíveis da concentração de H₂S.

4.1.2 VAZÃO DE ENTRADA

A vazão de entrada do gás no reator era controlada por um rotâmetro calibrado para medição de CO₂, por se tratar do único equipamento disponível para uso pelo LCQAr. Como a leitura feita pelo rotâmetro não representava a vazão real de H₂S entrando no sistema, o mesmo foi utilizado somente para garantir vazão de entrada constante e, posteriormente, foi feita a correção da medida através da determinação da vazão pelo método do bolhômetro (NBR 10562).

A vazão fixada no rotâmetro foi de 48 L/h, que após avaliação com o bolhômetro, determinou-se que a vazão real de entrada de H₂S no reator era de 60 L/h. Isto garantiu um tempo de residência do gás no interior do reator de 54 segundos.

4.2 FOTODEGRADAÇÃO DO H₂S

A parte prática do experimento foi realizada em três etapas. A primeira consistiu no monitoramento do sistema sem a presença do fotocatalisador, com a lâmpada desligada, para verificar se o reator não possuía capacidade de adsorção do H₂S. Na segunda etapa, o reator foi monitorado com a lâmpada ligada e sem o fotocatalisador, para avaliar a degradação do poluente somente na presença da luz germicida. Num terceiro momento, o fotocatalisador foi introduzido e a partir de

então, cada experimento se iniciou com a passagem do gás na ausência de iluminação até que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção gás-sólido. Quando então, as concentrações de entrada e saída de H₂S do reator eram iguais, o que caracterizava o equilíbrio, a lâmpada era ligada e o gás então amostrado em intervalos de tempo regulares.

4.3 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES

A verificação do desempenho do reator piloto foi feita através da medida da concentração de H₂S e análise sensorial dos odores por olfatometria.

4.3.1 ANALISADOR DE H₂S

O sistema foi avaliado em dois pontos do sistema, entrada (depois do rotâmetro) e saída do reator, através do Analisador de H₂S Jerome X-631 (Figura 8), com limite de detecção de 0,003 ppm (3 ppb) a 50 ppm.

Este foi o primeiro trabalho realizado com o analisador, recentemente adquirido pelo Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) da UFSC.



Figura 8 - Jerome X-631.

De acordo com o fabricante, a leitura da concentração de H₂S no Analisador Jerome é realizada através de um fino filme de ouro que, na presença de sulfeto de hidrogênio, sofre um aumento na resistência elétrica proporcional à massa de sulfeto de hidrogênio na amostra.

A amostra era inserida no aparelho com o auxílio de uma bomba interna que succionava o gás por um determinado período de tempo. O sulfeto de hidrogênio

presente na amostra era então absorvido pelo sensor, e o instrumento determinava a quantidade absorvida, exibindo em poucos segundos, a concentração medida de sulfeto de hidrogênio em ppm.

4.3.2 ANÁLISES OLFATOMÉTRICAS

Para a realização das análises olfatométricas, as amostras foram coletadas utilizando sacos Tedlar® com capacidade volumétrica de 60 litros. O Tedlar® é um material apropriado para coleta de compostos odorantes, pois não adsorve o odor da amostra além de não liberar compostos que possam reagir com a amostra.

Após a coleta das amostras, os sacos foram transportados para a unidade de olfatometria do LCQAr (Laboratório de Controle da Qualidade do Ar) da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) e com o auxílio de um júri de seis pessoas, foram realizadas as seguintes caracterizações do odor: análise da intensidade odorante, hedonicidade, caráter e limite de percepção olfativa (concentração do odor).

Análise da Intensidade Odorante

A análise da intensidade do odor foi realizada conforme procedimento descrito pela norma francesa AFNOR (1993); que consiste na comparação da intensidade do odor, com a intensidade de um composto de referência (n-butanol) em cinco concentrações diferentes.

A tabela 5 apresenta a escala proposta pela norma, apresentando a concentração de n-butanol e respectiva intensidade odorante.

Tabela 5 - Intensidade dos odores com a concentração de butanol.

Concentração (g/l)	Nível	Intensidade do odor
0,001	1	Muito fraco
0,01	2	Fraco
0,1	3	Médio
1	4	Forte
10	5	Muito forte

Fonte: AFNOR (1993) apud Belli Filho e De Melo Lisboa (1998).

Análise da Hedonicidade do Odor

Para essa análise foi utilizada a escala proposta pela norma alemã VDI 3882:1997 (Figura 9).

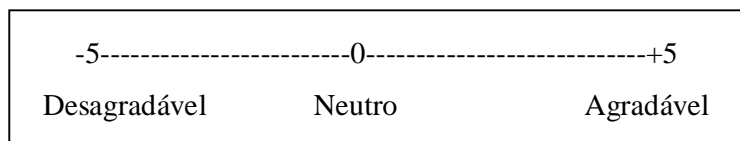


Figura 9 - Escala de classificação do odor através do tom hedônico.

Fonte: VDI 3882:1997

O júri era solicitado a indicar na escala, utilizando sua memória olfativa, o tom hedônico do odor (Figura 10).

A resposta do valor hedônico para a amostra de odor foi a média dos valores individuais assinalados por cada jurado.



Figura 10 - Jurado avaliando a amostra.

Análise do Caráter do Odor

A determinação da qualidade do odor foi feita através da comparação do odor com outros já conhecidos, ou seja, através de uma linguagem de analogias baseada em interpretações individuais. (por exemplo: cheiro de fruta, de peixe, de ovo podre,

de menta). Para isso o jurado teve que classificar a amostra de acordo com a “roda de odor” (Figura 11) proposta por McGinley e McGinley (2002) *apud* Carmo Jr. (2005).

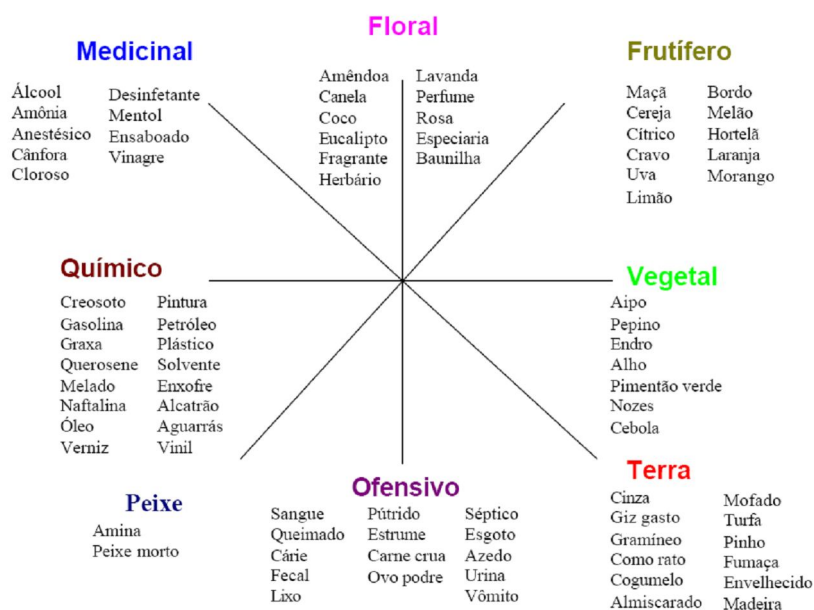


Figura 11 - Roda de descrição do odor.

Fonte: McGinley e McGinley (2002) apud Carmo Jr. (2005).

Análise do Limite de Percepção Olfativo (K_{50})

A determinação da concentração do odor foi realizada utilizando o olfatômetro de diluição dinâmica, da marca ODILE.

O olfatômetro ODILE 2000, conforme pode ser visto na figura 12, é composto por uma unidade de pressurização e outra de diluição, uma mesa olfatométrica que comporta seis jurados, um computador com *software* capaz de determinar a concentração do odor, ou seja o limite de percepção olfativa (k_{50}), além de um sistema de ar puro.

O funcionamento do aparelho se dá da seguinte forma: o saco Tedlar com a devida amostra odorante é colocado no caixa de pressurização, em seguida é dado o início da análise com a pressurização da caixa que, faz com que a amostra seja liberada do saco por diferença de pressão. A amostra então liberada é diluída com ar puro de acordo com a diluição proposta pelo software. Após essa etapa a amostra é emitida para as baias dispostas na mesa olfatométrica onde será analisada pelos jurados. Cada baia contém três saídas de ar (figura 13), das quais apenas uma irá conter a amostra odorífera, enquanto as outras continuam a emanar ar puro; o jurado

deve escolher entre um dos três tubos. As respostas são enviadas para o software onde serão tratadas estatisticamente, e ao final da análise tem-se o valor do limite de percepção olfativa (K_{50}).



Figura 12 - Olfatômetro.



Figura 13 - Painel de votação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONCENTRAÇÃO DE H₂S

A medida da concentração de entrada e saída de H₂S do reator foi realizada diversas vezes ao longo de uma semana. Nos experimentos com a lâmpada desligada e sem o fotocatalisador, as concentrações de entrada e saída de H₂S foram constantes em todas as avaliações, o que comprova que o reator por si só não possuía capacidade de remoção da concentração de H₂S.

Nas avaliações feitas na presença do fotocatalisador com a lâmpada desligada, o sistema levava em torno de 30 minutos para atingir o equilíbrio, o que indica que durante este tempo, o fotocatalisador estava removendo o composto através do fenômeno de adsorção. Após esse período, a lâmpada era então ligada.

Como a eficiência de remoção foi considerada como sendo constante em todas as análises realizadas ao longo de uma semana, é apresentada a seguir uma das avaliações realizadas, que representa o desempenho do reator, em diversas análises, quanto à remoção de H₂S com e sem o fotocatalisador.

A concentração média de H₂S na amostra bruta era de 31 ppm. Essa concentração foi determinada como sendo a ideal, já que se objetivou trabalhar com concentração de entrada maior possível, mas que não se aproximasse muito do limite máximo de detecção do aparelho (50 ppm), para que não se induzisse a possíveis erros de leitura.

A concentração de saída do reator com a lâmpada ligada era de 2 ppm, tanto para o caso sem o fotocatalisador quanto para o qual o dióxido de titânio foi empregado. Como pode ser verificado na Figura 14.

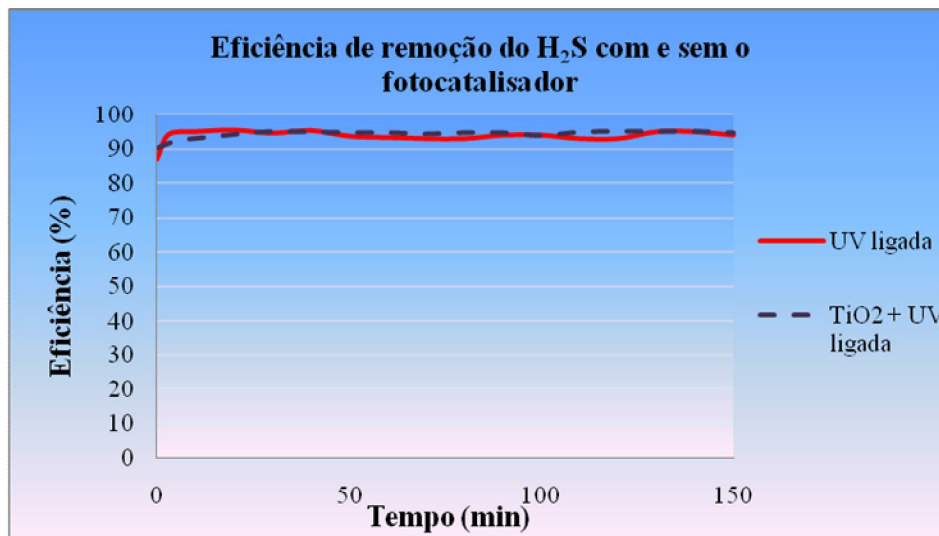


Figura 14 - Eficiência de remoção do H₂S (com e sem o fotocatalisador) ao longo do tempo.

Analisando o gráfico da eficiência de remoção ao longo do tempo, é possível concluir que não houve variação do desempenho do reator com a variação do tempo, nos casos avaliados.

A eficiência de remoção de H₂S em ambos os casos foi de 95%. Sendo assim, nestas condições de operação, a degradação do H₂S foi realizada basicamente pela radiação ultravioleta, ou seja, a adição do fotocatalisador no reator não ocasionou no aumento da destruição do H₂S.

No experimento realizado por Canela (1999), citado anteriormente, não há relatos da eficiência de destruição do H₂S apenas pela radiação ultravioleta. No entanto, como a eficiência de remoção do H₂S quando utilizado o fotocatalisador em tal experimento foi em torno de 99%, independente da concentração de entrada, é possível verificar que este reator piloto foi capaz de degradar o H₂S em taxa proporcional ao encontrado por Canela (1999).

5.2 ANÁLISES OLFATOMÉTRICAS

Ao longo do experimento, foi possível realizar somente uma análise olfatométrica, devido à falta de tempo. A Figura 15 apresenta os resultados quanto à intensidade do odor das amostras de entrada e saída do sistema. Em uma análise do gráfico, é possível afirmar que o reator não apresentou bons resultados quanto à redução na intensidade do odor. Já que, de muito forte por 100% dos jurados, ela

passou a ser considerada forte por 57% e continuou sendo muito forte para o restante, em ambos os casos de tratamento da amostra.

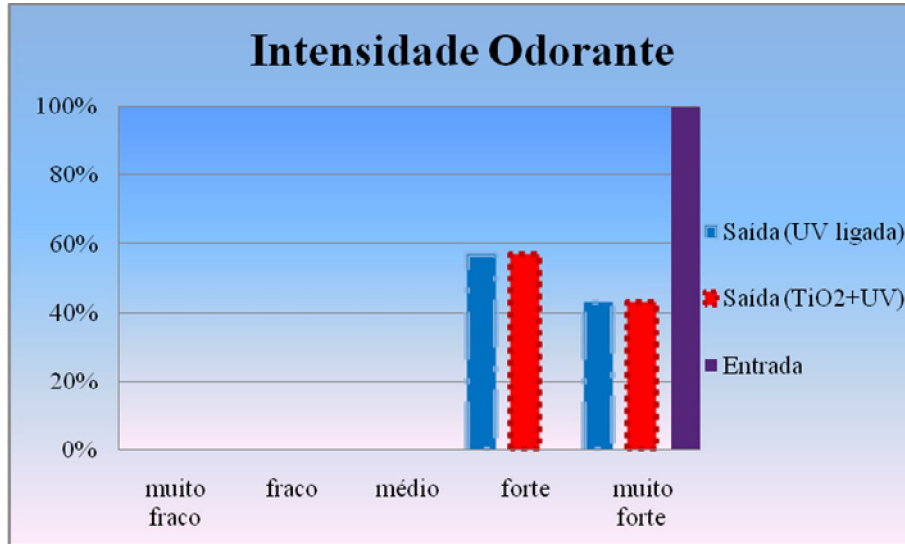


Figura 15 - Intensidade do Odor (com e sem o fotocatalisador).

Quanto à hedonicidade odorante, apresentada na Figura 16, os tratamentos do odor não se mostraram eficientes neste caso, já que na entrada a amostra foi classificada pelo júri como sendo extremamente desagradável, e na saída passou a ser um pouco menos desagradável.

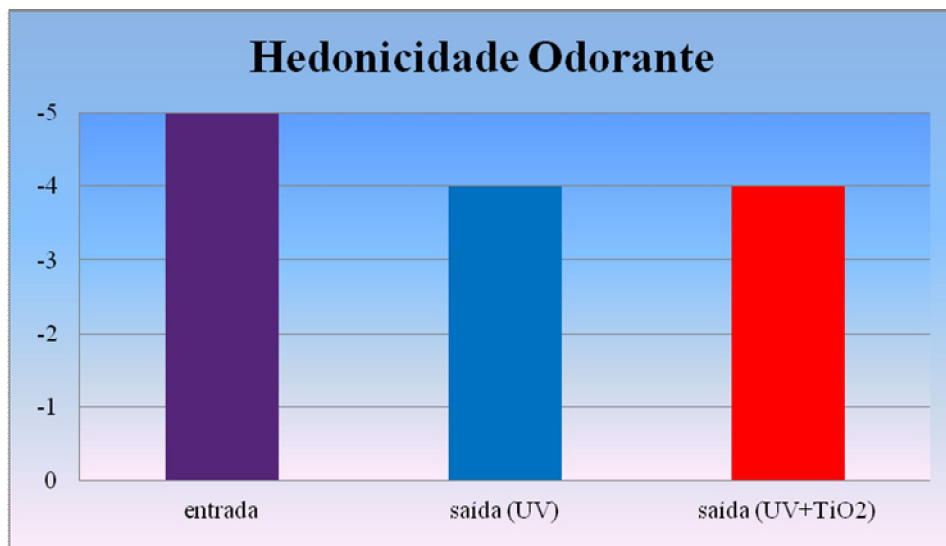


Figura 16 - Hedonicidade do Odor (com e sem o fotocatalisador).

Conforme apresentado pela Figura 17, o odor na entrada do sistema foi caracterizado por 100% dos jurados como ofensivo (cheiro de ovo podre). Pela primeira vez, ocorreu uma diferenciação na qualificação do odor das amostras de saída (com e sem o fotocatalisador).

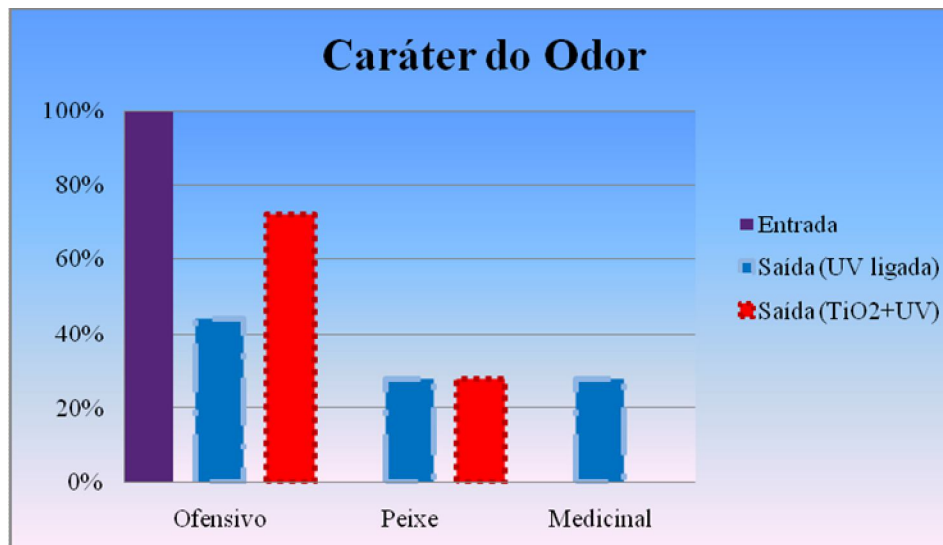


Figura 17 - Caráter do Odor (com e sem o fotocatalisador).

No tratamento feito somente com a lâmpada ultravioleta, o odor de saída foi caracterizado como ofensivo por 45% dos jurados, e pelo restante como odor de peixe (27,5%) e medicinal (27,5%), mais especificamente como “cheiro de cloro”.

No tratamento realizado com a lâmpada mais o fotocatalisador, o odor foi descrito como ofensivo por aproximadamente 70% das pessoas e como cheiro de peixe pelo restante.

Tal diferenciação na característica do odor tratado pode ser explicada pelo fato de não ter sido possível determinar quais foram os compostos gerados pela degradação com a lâmpada e pelo caso da lâmpada mais o fotocatalisador. Pode ser que os compostos não sejam os mesmos, possuindo então características odorantes um pouco diferenciadas.

Portela (2007) e Canela (1999) não obtiveram resultados de degradação do H₂S somente com a lâmpada UV ligada. No entanto, Canela obteve 99% de

eficiência na remoção de H₂S quando o fotocatalisador foi empregado, e constatou que íons sulfato foram o principal produto da oxidação do H₂S.

Quanto à concentração odorante, os resultados obtidos de acordo com a norma americana ASTM E-679-91 são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração do Odor segundo ASTM E-679-91.

Ponto de Medição	Entrada	Saída (UV)	Saída (UV+TiO₂)
Concentração Odorante (UO/m³)	129390	1792	1540
Eficiência (%)		98	98

As concentrações das amostras tratadas podem ser consideradas equivalentes, e foram em torno de 1600 UO/m³. A concentração odorante da amostra bruta ficou em torno de 129000 UO/m³, o que significa dizer que o gás odorante deve ser diluído 129 mil vezes para que a probabilidade de percepção do odor por um júri de pessoas seja de 50%. A eficiência de remoção da concentração odorante da amostra foi de aproximadamente 98 %.

Provavelmente o responsável pelo odor residual foi a concentração remanescente de H₂S de 2 ppm, já que segundo Huang *et. al.* (1979), o limite de percepção olfativa deste composto é de 0,00047 ppm.

6. CONCLUSÕES

Nas condições em que este trabalho foi realizado, não foi possível verificar a variação da eficiência com a utilização do fotocatalisador no reator em questão, já que não houve um aumento da taxa de degradação quando o TiO₂ foi empregado. No entanto, foi comprovada a eficiência da lâmpada ultravioleta germicida na destruição de H₂S no reator, com eficiência média de remoção de 95% da concentração do gás. O que abre a possibilidade de estudos relacionados ao papel das reações fotoquímicas na degradação do H₂S.

A não comprovação da melhora na eficiência do reator, quando aplicado o fotocatalisador, pode estar relacionada à concentração relativamente baixa de H₂S na entrada do sistema (em comparação com outros trabalhos relacionados), já que não foi possível gerar atmosferas contendo mais de 50 ppm, pela impossibilidade do

analisador de H₂S medir concentrações superiores a essa. Sendo assim, é possível que para concentrações abaixo de 30 ppm de H₂S, o fotocatalisador não tenha capacidade maior que a radiação ultravioleta de destruir o composto.

Os resultados das análises olfatométricas demonstraram que, apesar da grande capacidade fotolítica da lâmpada UV germicida de redução da concentração de H₂S, após o tratamento o composto odorante gerado continuou a ser percebido como desagradável e em grande intensidade, pelo fato do H₂S ser percebido a partir de 0,47 ppb.

Sendo assim, apesar de comprovada a eficiência de remoção da concentração H₂S pelo reator, em ambos os casos avaliados, tendo em vista a redução de 98% na concentração odorante, as condições de operação do reator devem ser reavaliadas para que haja uma otimização na redução do incômodo do odor.

O fato de restarem fortes intensidades odorantes após o tratamento, assim como hedonicidade e caráter desfavoráveis, se deve ao fato da percepção nasal explicada pela curva de Stevens. É grande a possibilidade de que o modo de tratamento nas condições avaliadas neste trabalho, com ênfase finalmente na fotoreação, venha a ser adequado para garantir o conforto das pessoas expostas ao gás sulfídrico, seja o tratamento aplicado em uma indústria que cause incômodo olfativo à vizinhança, ou então aplicado para desodorização de ar interno.

Como o Brasil não possui legislação federal quanto à emissão de odores, resta ao legislador aplicar o disposto pelo artigo 225 da Constituição Federal, que estabelece: “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida...”. Mais recentemente, a Legislação Ambiental do Estado de Santa Catarina eliminou os artigos que dispunham sobre odores (em abril de 2009). Estas constatações levam à reflexão que novos estudos devem ser efetuados para aprimorar a legislação odorante no país. O disposto para a concentração de H₂S dentro do estipulado pela NR-15 apenas diz respeito à ambientes de trabalho.

A realização deste trabalho proporcionou um maior conhecimento sobre a técnica da fotocatalise heterogênea, que quando bem empregada, tem se mostrado uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes em meio gasoso.

7. RECOMENDAÇÕES

A partir dos dados obtidos nas análises e das pesquisas realizadas, é possível fazer as seguintes recomendações:

- Os dados obtidos neste trabalho devem servir como incentivo para novas pesquisas relacionadas à degradação de compostos através desta técnica.

- Para futuros trabalhos de análise da degradação de H_2S é recomendado que o sistema seja otimizado no sentido de aumentar sua capacidade de remoção do odor e da concentração residual de H_2S . Para isso, deve ser testada a eficiência de remoção do gás em diversas concentrações, variando também a vazão de entrada e a quantidade de fotocatalisador empregado no reator, para que se possa obter a melhor taxa de degradação pelo poluente. É importante também que seja determinada a intensidade de radiação no interior do reator.

- É recomendado também que se possível, a atmosfera de H_2S provenha de um cilindro já contendo uma concentração pré-determinada, já que na atmosfera gerada a partir de uma solução líquida, é necessário um controle rígido do pH para atingir a concentração desejada, além do que, a solução leva um certo tempo para gerar concentração estável de H_2S .

- É importante que seja feita uma comparação entre a destruição do gás somente com a lâmpada ultravioleta e com o fotocatalisador impregnado, para constatar se a lâmpada por si própria não possui potencial de degradação do poluente.

- Em avaliações de tratamento de compostos odorantes é fundamental que além da análise da redução da concentração do gás na atmosfera, a olfatométrica seja utilizada como ferramenta de análise da eficiência, já que uma redução adequada da concentração do composto não necessariamente implica numa melhora das características olfativas do composto.

- Para aumentar a confiança nos dados de futuros trabalhos que envolvam análises olfatométricas, sugere-se que sejam feitas mais amostragens e posteriores análises. Além disso, recomenda-se que as análises de intensidade, hedonicidade e caráter sejam feitas diretamente no experimento piloto, sem a amostragem em saco Tedlar, já que o mesmo é uma possível fonte de interferência nas medidas.

- Esta pesquisa também aponta para a oportunidade de se estudar processos fotodegradadores para o tratamento do gás sulfídrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFNOR X 43-103. **Qualité de l'air. Mesurage de l'odeur d'une atmosphère gaseuze. Méthode supraliminaire.** Norma técnica francesa, 1993.

ALBERICI, R. M. **Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea.** Tese (Doutorado) – Unicamp, Campinas-SP, 1996.

BELLI FILHO, P., RIBEIRO DA COSTA, R. H., FRANCI GONÇALVES, B., CORAUCII FILHO, B., DE MELO LISBOA, H. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Capítulo 8 - Tratamento de odores em sistemas de esgotos sanitários.** Programa de pesquisa em saneamento básico – PROSAB. Segrac editora e gráfica. Belo horizonte, 2001 - 544p.

BELLI FILHO, P., DE MELO LISBOA, H. **Avaliação de emissões odorantes.** Rio de Janeiro. Periódico da Engenharia Sanitária e Ambiental. Volume 3, nº 3 1998, pp.102 – 105.

BELLI FILHO, P. e DE MELO LISBOA, H. **Odor e Desodorização de Estações de Tratamento de Efluentes Líquidos.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro-RJ, 1999.

BRASIL, 1978. Portaria MTb no 3.214, de 8 de junho de 1978. **NR-15.** Diário Oficial da União, Brasília,DF, p.10423, 6 jul., Suplemento.

CANELA, M. C. **Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes.**138f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química – Unicamp, Campinas-SP, 1999.

CARMO JR, G. N. R. **Otimização e Aplicação de Metodologias Para Análises Olfatométricas Integradas ao Saneamento Ambiental.** 179f. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - UFSC, Florianópolis-SC, 2005.

CHEN, J. e POON, C. **Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications.** Building and Environment, 2009.

DE MELO LISBOA, H., SCHIRMER, W. N., MIRANDA, G. R., QUADROS, M. E., VIEIRA, M. M. **Caracterização das emissões gasosas de um restaurante e avaliação do seu sistema de tratamento.** XIII SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belém-PA, 2008.

DEMEESTERE, K. **Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂**. Building and Environment n° 43, 2008.

DI LI, H. H. **Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis**. Chemosphere 51. Pg. 129-137. 2003.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos e nanobastões de Óxidos e Sulfetos de Metais de Transição obtidos via Sistemas Bidimensionais (Lamelares): Preparação, Caracterização e Propriedades**. 176 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química – Unicamp, Campinas-SP, 2006.

FUJISHIMA, A. *et al.* **TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena**. Surface Science Reports n° 63 pags. 515-582 , 2008.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: it present role and potential future in hazardous waste treatment**. Waste management, v.13, p.361-377, 1993.

HUANG, J. Y. C., WILSON, G. E., SCHROEPFER, T. W. **Evaluation of activated carbon adsorption for sewer odor control**. Water Environment Federation, 1979.

JANG, J. S., LI, W., HYUK OH, S., SUNG LEE, J. **Fabrication of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H₂S solution under visible light**. Chemical Physics Letters 425, pg. 278-282, 2006.

KATO, S., HIRANO, Y., IWATA, M., SANO, T., TAKEUCHI, K., MATSUZAWA, S. **Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide**. Applied Catalysis B: Environmental. n° 57, p. 109–115, 2005.

LEE, C., CHOI, H., LEE, C., KIM, H. **Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating**. Surface and Coatings Technology n° 173, 2003.

LILIAMTIS T. B. e MANCUSO P. C. S. **A geração de maus odores na rede coletora de esgotos do município de Pereira Barreto: um problema de saúde pública**. Saúde e Sociedade v.12, n.2, p.86-93, 2003.

MAINIER, F. B. e ROCHA, A. A. **H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro-RJ, 2003.

MAINIER, F. B., SANDRES, G. C., MAIOR TAVARES, S. S. **Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial.** 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. Cuzco, Peru, 2007.

MANDAVIA, S. **Toxicity, Hydrogen Sulfide.** Disponível em: <http://emedicine.medscape.com/article/815139-overview>. Acessado em: 10 de outubro de 2008.

MANESS, P., SMOLINSKI, S., BLAKE, D. M., HUANG, Z., WOLFRUM, E. J., JACOBY, W. A. **Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism .** Applied And Environmental Microbiology. Vol 65, No 9 p. 4094–4098, 1999.

McGINLEY, C, M; MCGINLEY, M, A. **Odor testing biosolids for decision making.** Water Environment Federation Specialty Conference: Residuals and Biosolids Management Conference. Austin, Texas, march, 2002.

MILLS B. **Review of methods of odour control.** Filtration & Separation 02/95. Elsevier Science Ltd, p. 147 - 152, 1995.

MONTAGNER, C. C., PASCHOALINO, M. P., JARDIM, W. F. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar.** Caderno Temático, Volume 4. Instituto de Química – UNICAMP, Campinas-SP, 2005.

MORAES, H. T. N., BERNAUD BURNETT, J. A., BARRETO ORNELAS, R., TEIXEIRA PINTO FILHO, A. C. **Fontes de Odores nas Estações de Tratamento de Esgoto do DF.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre-RS, 2000.

NBR–10562. **Calibração de Vazão, pelo método da bolha de sabão, de bombas de baixa vazão utilizadas na avaliação de agentes químicos no ar. 1988**

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, São Paulo, v.21, n. 1, p.69-72, jan./fev. 1998.

PASCHOALINO, M. P. **Utilização da fotocatalise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas.** 89. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas-SP, 2006.

PORTELA, R., SANCHEZ, B., CORONADO, J. M., CANDAL, R., SUAREZ, S. **Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal.** Catalysis Today 129, pag. 223-230, 2007.

PROKOP, W. H. **Odors**. Air Pollution Engineering Manual. USA, Air & Waste Management Association, 1996, pp – 147-154.

QUADROS, M. E., HOINASKI, L., SCHIRMER, W. N., DE MELO LISBOA, H. **O uso da fotocatalise para a desinfecção desodorização do ar interno**. XIII SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belém-PA, 2008.

QUINA, F. H. **Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos**. Química Nova, Vol. 27, No. 6, 1028-1029, 2004.

SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de Tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo**. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – UFSC, Florianópolis-SC, 2004.

SILVA, G.P. **Avaliação de incômodos olfativos emitidos pela suinocultura – Estudos na bacia hidrográfica do rio dos Fragosos e na região urbana do município de Concórdia**. Dissertação de Mestrado – PPGEA/UFSC, Florianópolis-SC, 2001.

SILVA, G.P. e MARQUES, S.M.T. **Impacto dos maus odores decorrentes da suinocultura na saúde de moradores rurais no município de Concórdia, Santa Catarina, Brasil**. Revista de Ciências Agroveterinárias, Lages, v.3, n.2, p. 135-141, 2004.

SOUZA, M. L. **Avaliação de um biofiltro piloto para desodorização de compostos orgânicos voláteis de combustível**. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – UFSC, Florianópolis-SC, 2007.

TiPE – **Self Cleaning Solution**. Disponível em: <http://www.tipe.com.cn/solution/self-cleaning.htm>, 2009.

VDI 3882 part 2- VDI –Verein Deutscher Ingenieure. **Determination of Hedonic Tone**. Düsseldorf, Germany, 1997.

WANG, H. et al. **The preparation and properties study of photocatalytic nanocrystalline_nanoporous WO thin films**. Materials and Design 23. pg. 331-336, 2002.

WUTKE, M. C. B. **Desinfecção do ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta**. 93 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, Campinas-SP, 2006.

ZHAO, J. e YANG, X. **Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review.** Building and Environment, pg. 645-654, 2003.