

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA – NÍVEL DE DOUTORADO**

**DEGRADAÇÃO DO H<sub>2</sub>S CONTIDO EM POLUENTES GASOSOS UTILIZANDO**  
**FOTOCATALISADOR REVESTIDO DE TiO<sub>2</sub>**

**EDUARDO BORGES LIED**

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2018**

EDUARDO BORGES LIED

**DEGRADAÇÃO DO H<sub>2</sub>S CONTIDO EM POLUENTES GASOSOS UTILIZANDO  
FOTOCATALISADOR REVESTIDO DE TiO<sub>2</sub>**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química em cumprimento aos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química, área de concentração em  
**Desenvolvimento de Processos.**

**Orientador:** Prof. Dr. Camilo Freddy Mendoza  
Morejon

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2018**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida de mais uma vez poder transitar pela escola da vida, aprendendo com ela grandes lições que concorrem para o meu desenvolvimento intelecto-moral.

Aos meus pais, Jorge e Norma, por me apresentarem o verdadeiro caminho do amor, da renúncia em favor do próximo, da dedicação incondicional para com todos seus filhos. Pai e mãe, amo vocês!

Aos meus irmãos, Thiago, Lucas e Alana, pela alegria, aprendizado e satisfação que esta relação tem oferecido ao longo dos anos.

À minha noiva Ana Paula, pelo apoio amoroso e paciente dado durante esta jornada de estudos e dedicação, pela companhia nas idas ao laboratório em finais de semana. Obrigado, amor! sua presença com certeza tornou esta caminhada cheia de obstáculos muito mais leve e exitosa.

Ao meu grande orientador, Camilo Freddy Mendoza Morejon, pela paciência e compreensão em momentos difíceis e também por suas sábias e providenciais contribuições e “puxões de orelha” ao longo destes 4 anos.

Aos colegas Elias, Cláudio, Gabriela e Andy, pelo auxílio essencial dispendido durante todas as fases de desenvolvimento deste trabalho.

Às secretárias Cleusa e Anna, pelo suporte dado durante o transcorrer do calendário letivo. Aos professores do programa, obrigado pelo conhecimento e exemplo proporcionado.

Aos membros de todas as bancas de qualificação e defesa.

Aos ex-alunos da UTFPR Fábio Fronza, Felipe Moritz e Cláudia Gasparovic, pelas expressivas contribuições.

Ao Sr. Paolo Caspani, pelo fornecimento da tinta enviada diretamente da Itália. Ao Raoni, pelo auxílio no contato com os fornecedores italianos. Ao Sr. Everton da InterBrasil, pelo fornecimento do pó de  $\text{TiO}_2$ .

Aos professores Soraya Palácio, Paulo Bittencourt, Laércio Frare, Marcela Boroski, Rodrigo Basso, Reinaldo Baricatti e José Marcos Sasaki (UFC-LRX) pelo suporte físico e analítico. À técnica do PTI Natalie Toyama, pelo apoio nas análises cromatográficas.

À UTFPR, câmpus Medianeira, pela oportunidade e apoio institucional na forma de ter concedido a licença para conclusão do doutorado.

## SUMÁRIO

|       |   |                                      |
|-------|---|--------------------------------------|
| 1     | INTRODUÇÃO .....  | 1                                    |
| 2     | JUSTIFICATIVA.....  | 3                                    |
| 3     | OBJETIVOS.....  | 4                                    |
| 3.1   | Geral .....   | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |
| 3.2   | Específico .....  | <b>Erro! Indicador não definido.</b> |
| 4     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 5                                    |
| 4.1   | Geração de odores .....   | 5                                    |
| 4.2   | Processamento de Subprodutos Animais – Graxarias.....                                   | 7                                    |
| 4.3   | Emissões Odoríferas em Indústrias de Processamento de Subprodutos Animais....           | 11                                   |
| 4.4   | Métodos de gerenciamento de odores .....  | 16                                   |
| 4.4.1 | Métodos de tratamento de odores.....  | 18                                   |
| 4.5   | Processos Oxidativos Avançados (POA's) .....  | 22                                   |
| 4.6   | Fotocatálise utilizando TiO <sub>2</sub> .....  | 23                                   |
| 4.6.1 | Aplicações da Fotocatálise utilizando TiO <sub>2</sub> .....                            | 33                                   |
| 4.6.2 | Fotocatálise aplicada a poluentes em fase gasosa .....                                  | 35                                   |
| 4.6.3 | Tintas Fotocatalíticas aplicadas ao tratamento de poluentes em fase gasosa.....         | 37                                   |
| 4.6.4 | Superhidrofilicidade de superfícies fotocatalíticas com TiO <sub>2</sub> .....          | 41                                   |
| 4.7   | Prospecção Tecnológica em Bancos de Patentes .....                                      | 44                                   |
| 4.7.1 | Depósitos de patentes no âmbito internacional .....                                     | 44                                   |
| 4.7.2 | Depósitos de Patentes no âmbito brasileiro.....   | 48                                   |
| 4.8   | Simulação computacional – <i>Comsol Multiphysics</i> .....                              | 57                                   |
| 5     | MATERIAL E MÉTODOS .....  | 62                                   |
| 5.1   | Caracterização do potencial de impacto das fontes de geração de efluentes gasosos ..... | 62                                   |
| 5.1.1 | Elaboração dos Mapas.....   | 63                                   |
| 5.1.2 | Determinação do raio de influência e elaboração do mapa de calor .....                  | 63                                   |
| 5.2   | Caracterização dos efluentes gasosos: H <sub>2</sub> S e COVs .....                     | 64                                   |
| 5.3   | Projeto e construção de módulo experimental .....                                       | 67                                   |
| 5.3.1 | Ensaio de degradação fotocatalítica.....  | 69                                   |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 5.4       | Caracterização e realização de testes operacionais do módulo experimental .....                                   | 69  |
| 5.4.1     | Caracterização dos Elementos Físicos do Módulo.....   | 70  |
| 5.4.1.1   | Preparação dos Fotocatalisadores .....  | 71  |
| 5.4.1.2   | Caracterização Física e Química do Fotocatalisador .....  | 73  |
| 5.4.1.3   | Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX) .....  | 73  |
| 5.4.1.4   | Espectroscopia de Transmissão Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....                | 75  |
| 5.4.1.5   | Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS).....                  | 76  |
| 5.4.1.6   | Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.....   | 77  |
| 5.4.1.7   | Gravimetria .....   | 78  |
| 5.4.2     | Caracterização da Superfície Translúcida do Módulo Experimental .....   | 78  |
| 5.4.2.1   | Análise de Envelhecimento dos Materiais Translúcidos .....  | 80  |
| 5.4.3     | Estudo do Desempenho Operacional do Módulo Experimental .....   | 80  |
| 5.4.3.1   | Sistema de Monitoramento de H <sub>2</sub> S .....  | 81  |
| 5.4.3.2   | Modelagem da cinética de degradação fotocatalítica do H <sub>2</sub> S .....                                      | 83  |
| 5.4.3.2.1 | Cinética de Reação segundo o Modelo de Primeira Ordem .....   | 84  |
| 5.4.3.2.2 | Cinética de Reação segundo o Modelo de Segunda Ordem .....  | 84  |
| 5.4.3.2.3 | Cinética de Reação segundo o Modelo de Langmuir-Hinshelwood.....  | 85  |
| 5.4.3.3   | Velocidade da reação por unidade de área superficial .....  | 86  |
| 5.4.3.4   | Avaliação do Efeito da Fotólise .....   | 86  |
| 5.4.3.5   | Avaliação dos produtos da reação de fotocátalise .....  | 87  |
| 5.4.3.6   | Avaliação do efeito da vazão volumétrica sobre a atividade fotocatalítica na degradação do H <sub>2</sub> S ..... | 89  |
| 5.4.3.7   | Simulação Computacional – Software Comsol Multiphysics 5.0.....   | 89  |
| 5.5       | Sistematização e proposição da tecnologia alternativa .....   | 93  |
| 5.6       | Avaliação dos requisitos de proteção intelectual .....  | 94  |
| 6         | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 96  |
| 6.1       | Resultados da Caracterização do Potencial de Impacto da Geração de Efluentes Gasosos.....                         | 96  |
| 6.2       | Resultados da Caracterização dos Efluentes Gasosos .....  | 104 |
| 6.2.1     | Sulfeto de hidrogênio .....   | 104 |
| 6.2.2     | Compostos orgânicos voláteis (COVs) .....   | 105 |

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| 6.2.2.1  | Compostos gerados nos processos de armazenamento .....  | 105 |
| 6.2.2.2  | Compostos gerados nos processos de digestão .....   | 109 |
| 6.3      | Resultados da Caracterização dos Materiais e Revestimentos Fotocatalíticos Incorporados no Módulo Experimental..... | 117 |
| 6.3.1    | Tinta PU suportada em material metálico .....   | 117 |
| 6.3.2    | Tinta acrílica suportada em material de fibrocimento.....   | 122 |
| 6.3.3    | TiO <sub>2</sub> suportado em material de fibra de vidro .....  | 129 |
| 6.3.4    | TiO <sub>2</sub> suportado em material de fibrocimento .....  | 132 |
| 6.3.5    | Tinta Fotosan® suportada em material de fibrocimento.....   | 136 |
| 6.3.6    | Gravimetria.....  | 140 |
| 6.4      | Resultados da Preparação do Sistema de Monitoramento de H <sub>2</sub> S .....                                      | 144 |
| 6.5      | Resultados dos Testes Operacionais do Módulo Experimental .....   | 148 |
| 6.5.1    | Ensaio de Fotólise e Ausência de Radiação UV .....  | 148 |
| 6.5.2    | Testes de Degradação Fotocatalítica utilizando Radiação Artificial.....   | 149 |
| 6.5.3    | Resultados de eficiência de degradação fotocatalítica .....   | 153 |
| 6.5.4    | Modelagem da cinética de reação – Fase Transiente .....   | 158 |
| 6.5.4.1  | Modelagem da cinética de reação – Fase Permanente .....   | 162 |
| 6.5.5    | Avaliação do efeito da vazão volumétrica – Tintas Acrílica e Fotosan® .....   | 169 |
| 6.5.6    | Avaliação do efeito da concentração inicial – Tintas acrílica e Fotosan®.....                                       | 173 |
| 6.5.7    | Desativação e mecanismo de reação proposto para a degradação do H <sub>2</sub> S.....                               | 176 |
| 6.5.8    | Formação de Hidrogênio (H <sub>2</sub> ) .....  | 179 |
| 6.5.9    | Teste de degradação fotocatalítica utilizando radiação solar .....  | 180 |
| 6.5.9.1  | Modelagem da cinética de reação – Fase Transiente.....  | 183 |
| 6.5.9.2  | Modelagem da cinética da reação – Fase Permanente .....   | 185 |
| 6.5.10   | Espectroscopia de reflectância/absorbância na região UV.....  | 187 |
| 6.5.11   | Espectroscopia de transmitância/absorbância na região UV-Vis.....   | 191 |
| 6.5.11.1 | Estudo de envelhecimento dos materiais translúcidos.....  | 194 |
| 6.5.12   | Avaliação das condições de temperatura do módulo experimental .....   | 196 |
| 6.5.13   | Resultados da Simulação Computacional .....   | 198 |
| 6.6      | Sistematização e Proposição da tecnologia alternativa .....   | 206 |
| 6.6.1    | Estudo fluidodinâmico dos dispositivos de alimentação.....  | 213 |
| 6.6.2    | Estudo da projeção de sombras .....   | 216 |
| 6.6.3    | Critérios do arranjo final .....  | 218 |
| 6.6.3.1  | Fonte de radiação .....   | 219 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 6.6.3.2 | Estrutura do módulo.....                            | 220 |
| 6.6.3.3 | Material das paredes.....                           | 222 |
| 6.6.3.4 | Princípio de funcionamento do sistema modular ..... | 222 |
| 6.6.4   | Depósito de Patente .....                           | 225 |
| 7       | CONCLUSÃO .....                                     | 226 |
| 8       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                    | 228 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Processos formadores de substâncias odoríferas...   | 6  |
| Figura 2: Principais fontes de geração de odor. ....  | 6  |
| Figura 3: Tipos de farinhas resultantes do processamento de subprodutos de origem animal e suas respectivas participações na produção total. ....   | 8  |
| Figura 4: Tipos de óleos resultantes do processamento de subprodutos de origem animal e suas respectivas participações na produção total. ....  | 8  |
| Figura 5: Processo de transformação de uma graxaria e o destino de seus produtos. ....  | 9  |
| Figura 6: Esquema do processo básico de reciclagem. ....  | 10 |
| Figura 7: Fontes pontuais e difusas de odor em graxarias. ....  | 13 |
| Figura 8: Principais compostos odoríferos associados às indústrias de reciclagem animal....   | 15 |
| Figura 9: Métodos de gerenciamento de odores.....   | 17 |
| Figura 10: Classificação das tecnologias aplicadas ao tratamento de odores. ....  | 18 |
| Figura 11: Trabalhos da literatura relacionados aos tipos de tratamento convencionalmente empregados para redução de substâncias odoríferas. ....   | 20 |
| Figura 12: Ilustração esquemática da formação de portadores de carga (lacuna “h <sup>+</sup> ” e elétron “e <sup>-</sup> ”) fotogerados na absorção da luz ultravioleta. ....   | 25 |
| Figura 13: Processos que ocorrem na partícula de TiO <sub>2</sub> após excitação UV.....  | 27 |
| Figura 14: Diagrama de energia de semicondutores típicos. ....  | 29 |
| Figura 15: Formas alotrópicas do TiO <sub>2</sub> : (a) rutilo; (b) anatase. Em vermelho os átomos de oxigênio e em branco (centro) os átomos de titânio; e (c) Nanomoléculas de titânio sobre suportes minerais..... | 30 |
| Figura 16: Número de publicações sobre TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> -fotocatálise por ano. ....  | 31 |
| Figura 17: Quantidade de trabalhos publicados em fotocatalise no mundo (1912 – 2015). ....  | 32 |
| Figura 18: Áreas temáticas de aplicação da fotocatalise.....  | 33 |
| Figura 19: Campo de usos e aplicações da tecnologia de fotocatalise por dióxido de titânio..  | 33 |
| Figura 20: Câmara utilizada para medir a redução de NO <sub>2</sub> .....   | 37 |
| Figura 21: (a) Cilindro contendo objeto sólido com superfície recoberta com tinta; (b) gráfico ilustrativo mostrando a concentração do poluente constante. ....   | 38 |
| Figura 22: (a) Cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando a diminuição de concentração do poluente. ....  | 39 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 23: Experimento fotocatalítico: (a) cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando o comportamento da concentração poluente. ....   | 39 |
| Figura 24: Reconstrução superficial sobre TiO <sub>2</sub> durante as alterações hidrofílicas reversíveis. ....  | 42 |
| Figura 25: Modelos estruturais para a superfície de TiO <sub>2</sub> : (A) o grupo OH está ligado à vacância de oxigênio; (B) a lacuna h <sup>+</sup> é aprisionada no oxigênio da rede e (C) novos grupos OH são formados. ....   | 42 |
| Figura 26: (a) Superfície hidrofóbica antes da irradiação UV, (b) Superfície hidrofílica formada sob irradiação UV, (c) Exposição de vidro revestido com TiO <sub>2</sub> hidrofóbico ao vapor de água, (d) Criação de superfície anti-embacamento por irradiação ultravioleta. .... | 43 |
| Figura 27: Fotografia de uma tenda cuja metade esquerda foi revestida com uma camada de auto-limpeza de TiO <sub>2</sub> após um teste de exposição ao ar livre durante 2 meses. ....  | 43 |
| Figura 28: Resultado da prospecção na base de dados do INPI. ....  | 49 |
| Figura 29: Desenho esquemático do reator tubular. ....   | 50 |
| Figura 30: Desenho esquemático da câmara de fotocatalise. ....   | 51 |
| Figura 31: Desenho esquemático dos acessórios câmara de fotocatalise. ....   | 52 |
| Figura 32: Desenho esquemático da cuba fotocatalítica. ....  | 53 |
| Figura 33: Desenho esquemático do reator fotocatalítico anular. ....   | 54 |
| Figura 34: Desenho esquemático do purificador. ....  | 55 |
| Figura 35: Desenho esquemático do reator tipo CPC. ....  | 57 |
| Figura 36: Exemplo de uso do software Comsol Multiphysics: (a) o desenho da geometria; (b) apresentação dos resultados na forma de perfis gráficos de temperatura em 3D. ....  | 59 |
| Figura 37: Geometrias, malhas e exibição gráfica de trabalhos com fotocatalise que utilizaram software <i>Comsol Multiphysics</i> . ....   | 61 |
| Figura 38: Interface gráfica do software QGIS 2.8.3 utilizando o banco de dados do IBGE. ..  | 63 |
| Figura 39: (a) Chaminé de descarga dos gases da unidade de graxaria anexa, e (b) exaustor dos gases da graxaria independente. ....   | 65 |
| Figura 40: Imagem do equipamento de cromatografia gasosa com TCD utilizado para caracterização dos gases gerados. ....   | 66 |
| Figura 41: Cromatógrafo gasoso utilizado para identificação dos compostos orgânicos voláteis presentes nos gases das graxarias. ....   | 66 |
| Figura 42: (a) Desenho esquemático do módulo experimental do reator fotocatalítico, e (b) Construção e montagem final do reator fotocatalítico. ....   | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 43: Representação esquemática do aparato experimental para os testes de degradação fotocatalítica. ....  | 68 |
| Figura 44: Estratégia de estudo e investigação em torno do módulo experimental. ....  | 70 |
| Figura 45: Superfícies fotocatalíticas submetidas aos testes de degradação fotocatalítica. ....   | 71 |
| Figura 46: Processo de produção de superfícies fotocatalíticas. ....  | 72 |
| Figura 47: (a) Tinta poliuretana em pó após processo de abrasão, e (b) tinta seca em fragmentos sólidos. ....   | 74 |
| Figura 48: Superfícies fotocatalíticas utilizadas nos experimentos de oxidação: (a) $\text{TiO}_2$ + fibrocimento, (b) tinta Fotosan® + fibrocimento, (c) tinta acrílica + fibrocimento, (d) Tinta PU + suporte metálico; (e) $\text{TiO}_2$ + fibra de vidro. .... | 76 |
| Figura 49: (a) Microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan, modelo VEGA 3; (b) Sputter coater para preparação de amostras não condutoras; (c) fragmentos de superfícies dispostas no porta-amostras para análise de microscopia eletrônica. ....         | 77 |
| Figura 50: Acessório de medição de reflectância utilizado no espectrofotômetro. ....  | 78 |
| Figura 51: Amostras de materiais translúcidos avaliados pela espectroscopia de transmitância UV-Vis. ....   | 79 |
| Figura 52: Amostras de materiais translúcidos expostos às condições meteorológicas. ....  | 80 |
| Figura 53: Preparação da solução geradora de gás sulfídrico em meio aquoso. ....  | 82 |
| Figura 54: Modelos cinéticos utilizados para o ajuste dos dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação fotocatalítica. ....  | 83 |
| Figura 55: Técnicas analíticas para detecção de produtos da reação de fotocatalise. ....  | 87 |
| Figura 56: Cromatógrafo gasoso com Detector de Condutividade Térmica utilizado para avaliação da formação de hidrogênio gasoso ( $\text{H}_2$ ). ....   | 88 |
| Figura 57: Equipamento de Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (ATR), marca Perkin Elmer. ....   | 88 |
| Figura 58: Fluxograma global das etapas para realização de simulação pelo software Comsol Multiphysics 5.0. ....  | 90 |
| Figura 59: Abordagem metodológica para o desenvolvimento da proposta de tecnologia alternativa. ....  | 93 |
| Figura 60: Processamento de matéria-prima animal pelas indústrias de reciclagem animal referente ao período de 2010 a 2015. ....  | 96 |
| Figura 61: Georreferenciamento das atividades industriais de reciclagem de subprodutos animais no estado do Paraná. ....  | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 62: Áreas potenciais de influência da geração de odores oriundos dos processos de reciclagem animal localizadas nos municípios da região oeste do Paraná.....   | 98  |
| Figura 63: Área potencial de influência da geração de odores localizada no município de Tupãssi. ....  | 99  |
| Figura 64: Área potencial de influência da geração de odores localizada no município de Toledo.....  | 100 |
| Figura 65: Área potencial de influência da geração de odores localizada no município de Nova Aurora.....   | 101 |
| Figura 66: Municípios que possuem os maiores VBP do núcleo regional da SEAB de Toledo. ....  | 103 |
| Figura 67: Resultados da caracterização dos gases gerados em termos de composição (%). ....  | 104 |
| Figura 68: Cromatograma da amostra do processo de armazenamento de vísceras de aves. ....  | 106 |
| Figura 69: Cromatograma da amostra do processo de armazenamento de pena crua.....  | 108 |
| Figura 70: Cromatograma da amostra do processo de digestão de graxaria anexa resultante da primeira amostragem. ....   | 109 |
| Figura 71: Cromatograma da amostra do processo de digestão de graxaria anexa resultante da segunda amostragem. ....  | 111 |
| Figura 72: Cromatograma da amostra do processo de digestão de vísceras de graxaria independente (1ª campanha de amostragem). ....  | 112 |
| Figura 73: Cromatograma da amostra do processo de digestão de vísceras de graxaria independente (2ª campanha de amostragem). ....  | 114 |
| Figura 74: Cromatograma da amostra do processo de digestão de penas de graxaria independente.....  | 115 |
| Figura 75: Resultados de (a) difratometria de raios-X e (b) espectroscopia de infravermelho da amostra de tinta PU. ....   | 117 |
| Figura 76: Micrografia da superfície do suporte metálico sem a cobertura de tinta PU com ampliação de (a) 100x e (c) 1000x e micrografia da mesma superfície com cobertura de tinta PU usando ampliação de (b) 100x e (d) 500x. .... | 118 |
| Figura 77: Efeito do índice PVC sobre o brilho em filmes de tintas: (a) condição em que a concentração de pigmento encontra-se baixa em relação a resina, e (b) concentração de pigmento é alta em relação a resina.....             | 119 |
| Figura 78: Espectros de EDS da superfície do suporte metálico (a) sem a cobertura de tinta PU e (b) com a cobertura de tinta PU.....   | 120 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 79: Imagens de EDS que representam perfis de concentração para elementos componentes de determinada região da superfície do material com tinta PU: (a) micrografia eletrônica; (b) distribuição de titânio, alumínio e silício em uma região da amostra; (c) titânio; e (d) silício.....  | 121 |
| Figura 80: Resultados de (a) difratometria de raios-X e (b) espectroscopia de infravermelho da amostra de tinta acrílica.....  | 122 |
| Figura 81: Micrografia da superfície do material de fibrocimento sem a impregnação de tinta acrílica com ampliação de (a) 20x e (c) 1650x e micrografia da superfície impregnada com tinta acrílica usando ampliação de (b) 20x e (d) 1650x.....   | 124 |
| Figura 82: Esquema mostrando o efeito da irradiação UV na atividade fotocatalítica (a) antes da irradiação, as partículas de TiO <sub>2</sub> cobertas com aglutinante; (b) após a irradiação, as partículas de TiO <sub>2</sub> na superfície ficam expostas .....  | 125 |
| Figura 83: Espectros de EDS da superfície do material de fibrocimento (a) sem a impregnação de tinta acrílica e (b) com a impregnação.....   | 127 |
| Figura 84: Imagens de EDS que representam perfis de concentração para elementos componentes de determinada região da superfície fotocatalítica do material de fibrocimento com tinta acrílica: (a) micrografia eletrônica; (b) distribuição de titânio, cálcio, silício, alumínio e oxigênio em uma região da amostra; (c) titânio; e (d) cálcio. .... | 128 |
| Figura 85: Resultados de (a) difratometria de raios-X e (b) espectroscopia de infravermelho da amostra de fibra de vidro impregnada com TiO <sub>2</sub> . ....  | 129 |
| Figura 86: Micrografia da superfície do material de filtro de fibra de vidro sem a impregnação de TiO <sub>2</sub> com ampliação de (a) 250x e (b) 1300x e micrografia da mesma superfície impregnada com TiO <sub>2</sub> usando ampliação de (c) 100x e (d) 960x.....  | 130 |
| Figura 87: Espectros de EDS da superfície do material de fibra de vidro (a) sem a impregnação de TiO <sub>2</sub> e (b) com a impregnação de TiO <sub>2</sub> . ....   | 131 |
| Figura 88: Imagens de EDS que representam perfis de concentração para elementos componentes de determinada região da superfície fotocatalítica do material de fibra de vidro impregnado com TiO <sub>2</sub> : (a) micrografia eletrônica; (b) silício; e (c) titânio. ....  | 132 |
| Figura 89: Resultados de (a) difratometria de raios-X e (b) espectroscopia de infravermelho da amostra de fibrocimento impregnado com TiO <sub>2</sub> . ....  | 133 |
| Figura 90: Micrografia da superfície do material de fibrocimento sem a impregnação de fotocatalisador com ampliação de (a) 20x e (b) 1650x e micrografia da mesma superfície impregnada com TiO <sub>2</sub> usando ampliação de (c) 20x e (d) 1650x.....  | 134 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 91: Espectros de EDS da superfície do material de fibrocimento (a) sem a impregnação de TiO <sub>2</sub> e (b) com a impregnação de TiO <sub>2</sub> . .....   | 135 |
| Figura 92: Imagens de EDS que representam perfis de concentração para elementos componentes de determinada região da superfície fotocatalítica do material de fibrocimento com TiO <sub>2</sub> : (a) micrografia eletrônica; (b) distribuição de titânio, silício, oxigênio e cálcio em uma região da amostra; (c) titânio; e (d) cálcio. .... | 135 |
| Figura 93: Resultados de (a) difratometria de raios-X e (b) espectroscopia de infravermelho da amostra de fibrocimento impregnado com tinta Fotosan®. ....  | 137 |
| Figura 94: Micrografia da superfície do material de fibrocimento sem impregnação utilizando ampliação de (a) 350x e (b) 2300x e micrografia da mesma superfície impregnada com Fotosan® usando ampliação de (c) 350x e (d) 100x. ....   | 137 |
| Figura 95: Espectros de EDS da superfície do material de fibrocimento (a) sem impregnação e (b) com a impregnação de tinta Fotosan®. ....   | 138 |
| Figura 96: Imagens de EDS que representam perfis de concentração para elementos componentes de determinada região da superfície fotocatalítica do material de fibrocimento com tinta Fotosan®: (a) micrografia eletrônica; (b) distribuição de titânio e cálcio em uma região da amostra; (c) titânio; e (d) cálcio. ....                       | 139 |
| Figura 97: Dados gravimétricos de cada superfície fotocatalítica: (a) tinta acrílica + fibrocimento, (b) TiO <sub>2</sub> + fibrocimento, (c) Fotosan® + fibrocimento, (d) TiO <sub>2</sub> + fibra de vidro. ....  | 140 |
| Figura 98: Massa total de fotocatalisador impregnada nos suportes de fibra de vidro e fibrocimento. ....  | 142 |
| Figura 99: Custo (R\$) associado à produção das superfícies fotocatalíticas. ....   | 143 |
| Figura 100: Montagem do aparato para os testes de verificação das respostas do sistema de monitoramento de H <sub>2</sub> S. ....   | 144 |
| Figura 101: (a) Sensor eletroquímico, (b) conjunto “transmissor + sensor”, e (c) medidor eletrônico e sistema de comunicação e aquisição de dados sem fio (wireless). ....  | 145 |
| Figura 102: Sinais de tensão (V) do teste do sensor de H <sub>2</sub> S com a passagem de fluxo de ar (Q = 5,0 L min <sup>-1</sup> ). ....  | 146 |
| Figura 103: Valores médios de concentração de H <sub>2</sub> S gerados: (a) a partir da variação de pH da solução, e (b) a partir da variação da vazão em pH 8,0. ....  | 146 |
| Figura 104: Comportamento da geração de H <sub>2</sub> S sob condição de vazão de 5,0 L min <sup>-1</sup> e (a) pH 6,4, (b) pH 8,0, (c) pH 11,3. ....   | 147 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 105: Experimentos realizados para verificar efeitos de (a) fotólise para radiação UV; e na (b) ausência de radiação UV ( $Q = 5 \text{ L min}^{-1}$ ).....  | 148 |
| Figura 106: (a) Reator (módulo experimental) utilizado para os testes de fotodegradação no interior da câmara de radiação UV; (b) vista externa da câmara de radiação UV. ....   | 150 |
| Figura 107: Teste de degradação com radiação UV utilizando tinta branca PU recoberta em: (a) superfície metálica; (b) filtro de fibra de vidro; (c) superfície metálica calcinada a $450^{\circ}\text{C}$ ; (d) superfície metálica submetida a um processo de abrasão. ....   | 150 |
| Figura 108: Teste de degradação com radiação UV utilizando (a) $\text{TiO}_2$ + fibra de vidro, (b) Tinta acrílica + fibrocimento, (c) tinta Fotosan® + fibrocimento, e (d) $\text{TiO}_2$ + fibrocimento. ....  | 152 |
| Figura 109: Influência da vazão sobre a eficiência de degradação fotocatalítica. ....  | 155 |
| Figura 110: Tempo de resposta para estabilização das remoções máximas de acordo com cada superfície fotocatalítica: (a) $\text{TiO}_2$ + fibra de vidro, (b) Fotosan® + fibrocimento, (c) Tinta acrílica + fibrocimento, (d) $\text{TiO}_2$ + fibrocimento. Condição: $Q = 2 \text{ L min}^{-1}$ . ....  | 156 |
| Figura 111: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de primeira e segunda ordem, respectivamente: (a) e (b) tinta acrílica + fibrocimento, (c) e (d) tinta Fotosan® + fibrocimento, (e) e (f) $\text{TiO}_2$ + fibrocimento, (g) e (h) $\text{TiO}_2$ + fibra de vidro. ....  | 159 |
| Figura 112: Perfil do comportamento cinético entre os dados observados (real) e de predição do modelo de primeira ordem ( $C = C_0 e^{-kt}$ ): (a) tinta acrílica + fibrocimento, (b) $\text{TiO}_2$ + fibra de vidro, (c) Fotosan® + fibrocimento, (d) $\text{TiO}_2$ + fibrocimento. ....  | 161 |
| Figura 113: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de (a) primeira ordem, (b) segunda ordem, e (c) Langmuir-Hinshelwood para a tinta acrílica. ....  | 162 |
| Figura 114: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de (a) primeira ordem, (b) segunda ordem e (c) Langmuir-Hinshelwood para a tinta Fotosan®. ....   | 164 |
| Figura 115: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de (a) primeira ordem, (b) segunda ordem e (c) Langmuir-Hinshelwood para o $\text{TiO}_2$ suportado em fibrocimento. ....   | 166 |
| Figura 116: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de (a) primeira ordem, (b) segunda ordem e (c) Langmuir-Hinshelwood para o $\text{TiO}_2$ suportado em fibra de vidro. ....   | 167 |
| Figura 117: Perfil do comportamento cinético entre os dados observados (real) e de predição do modelo de segunda ordem ( $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$ ): (a) tinta acrílica + fibrocimento, (b) $\text{TiO}_2$ + fibra de vidro; e de primeira ordem ( $C = C_0 e^{-kt}$ ): (c) Fotosan® + fibrocimento, (d) $\text{TiO}_2$ + fibrocimento ..... | 169 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 118: Conversão de H <sub>2</sub> S em função da variação da vazão afluyente ao reator para (a) tinta acrílica + fibrocimento, (c) tinta Fotosan® + fibrocimento; e velocidade de reação por unidade de área em função da vazão afluyente para (b) tinta acrílica + fibrocimento, (d) tinta Fotosan® + fibrocimento. ....               | 170 |
| Figura 119: Avaliação do efeito da vazão volumétrica na oxidação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S: (a) tinta acrílica + fibrocimento, e (b) tinta Fotosan® + fibrocimento. ....   | 172 |
| Figura 120: Conversão de H <sub>2</sub> S em função da variação da concentração afluyente ao reator para (a) tinta acrílica + fibrocimento, (c) tinta Fotosan® + fibrocimento; e velocidade de reação por unidade de área em função da concentração afluyente para (b) tinta acrílica + fibrocimento, (d) tinta Fotosan® + fibrocimento. .... | 173 |
| Figura 121: Avaliação do efeito da concentração inicial na oxidação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S: (a) tinta acrílica + fibrocimento, e (b) Fotosan® + fibrocimento. Condição: Q = 5 L min <sup>-1</sup> .....   | 175 |
| Figura 122: Relação de proporcionalidade do tempo de estabilização com relação: (a) Vazão, e (b) Concentração de alimentação. ....  | 176 |
| Figura 123: Espectros de FTIR-ATR das amostras de (a) TiO <sub>2</sub> + fibra de vidro, (b) Fotosan® + fibrocimento, (c) TiO <sub>2</sub> + fibrocimento, (d) Tinta acrílica + fibrocimento. ....  | 178 |
| Figura 124: Cromatogramas do gás de (a) entrada e de (b) saída do reator fotocatalítico (módulo experimental).....  | 180 |
| Figura 125: (a) Reator (módulo experimental) utilizado para os testes de fotodegradação sob irradiação solar; (b) reator coberto com manta plástica para impedir passagem de radiação. ....   | 181 |
| Figura 126: Teste de degradação com radiação solar utilizando (a) tinta Fotosan® + fibrocimento, (b) tinta acrílica + fibrocimento, (c) TiO <sub>2</sub> + fibrocimento, (d) TiO <sub>2</sub> + fibra de vidro. ....  | 181 |
| Figura 127: Tempo de resposta para estabilização das remoções máximas para cada superfície fotocatalítica: (a) TiO <sub>2</sub> + fibra de vidro, (b) Fotosan® + fibrocimento, (c) TiO <sub>2</sub> + fibrocimento. Condição: Q = 2 L min <sup>-1</sup> . ....  | 182 |
| Figura 128: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de (a) primeira ordem, e (b) segunda ordem para a tinta Fotosan®. ....   | 184 |
| Figura 129: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de (a) primeira ordem, e (b) segunda ordem para a tinta Fotosan®. ....   | 185 |
| Figura 130: Influência da vazão sobre a eficiência de degradação fotocatalítica utilizando tinta Fotosan®. ....   | 187 |
| Figura 131: (a) Espectro de absorbância na região UV (400 – 200 nm), e (b) Valores médios de absorbância.....   | 188 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 132: Variação temporal (a cada minuto) dos valores de irradiância: (a) para as regiões espectrais do infravermelho, visível, ultravioleta (UV) e a soma total, (b) para a região UV (UV-A, UV-B e UV-C) em condições meteorológicas instáveis (com nuvens), e (c) em condições meteorológicas estáveis (sem nuvens)..... | 190 |
| Figura 133: Espectro de transmitância UV-Vis no intervalo de 200 a 500 nm para a superfície de policarbonato. ....  | 191 |
| Figura 134: Espectro de transmitância UV-Vis no intervalo de 200 a 500 nm para as superfícies de vidro.....   | 192 |
| Figura 135: Espectro de transmitância UV-Vis no intervalo de 200 a 500 nm para as superfícies de acrílico. ....   | 193 |
| Figura 136: Valores de transmitância em função do tempo: (a) espectro UV, (b) espectro visível, (c) espectro fotocatalítico. ....   | 195 |
| Figura 137: Imagem do reator sendo submetido a avaliação da diferença de temperatura interna e externa do reator. ....  | 196 |
| Figura 138: Valores de temperatura interna e externa em relação ao módulo experimental. ....  | 197 |
| Figura 139: (a) Desenho geométrico em 3D nas dimensões do reator construído para os testes em laboratório, e (b) desenho com recurso visual de transparência.....   | 198 |
| Figura 140: Malha do tipo coarse com 46841 células para uma região de escoamento de 0,00384 m <sup>3</sup> . ....   | 199 |
| Figura 141: Detalhes (zoom) da malha adotada para as simulações. ....   | 200 |
| Figura 142: Exemplo de apresentação dos resultados de simulação utilizando vetores de escoamento e gráfico de superfície para uma vazão de 5 L min <sup>-1</sup> .....  | 201 |
| Figura 143: Perfil de velocidade (m s <sup>-1</sup> ) gerado pelo <i>software Comsol</i> para vazão de 5 L min <sup>-1</sup> . Vetores velocidade em branco estão na escala logarítmica. ....   | 203 |
| Figura 144: Perfis de velocidade (m s <sup>-1</sup> ) em diferentes planos de corte: (a) frontal e (b) lateral. ....  | 204 |
| Figura 145: Perfil de velocidade do ponto de vista lateral (plano zy).....  | 205 |
| Figura 146: Geometrias testadas: Retilínea com (a) 4 defletores, (b) 9 defletores, (c) 19 defletores; e Retilínea construída em 2 eixos com (d) 1 dispositivo de entrada, (e) 3 dispositivos de entrada, (f) 3 dispositivos de entrada e 3 defletores. ....   | 206 |
| Figura 147: Velocidade e campo de velocidade para as geometrias retilíneas com 1 eixo testadas: (a) com 4 defletores, (b) com 9 defletores, (c) com 19 defletores.....  | 207 |
| Figura 148: Definição do “Cut line” (linha vermelha) para os reatores de geometria retilínea com 1 eixo: (a) com 4 defletores, (b) com 9 defletores, (c) com 19 defletores.....   | 208 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 149: Perfil de velocidade ( $m s^{-1}$ ) em função da extensão axial (m) definida pelo Cut Line para os reatores de geometria retilínea: (a) com 4 defletores, (b) com 9 defletores, (c) com 19 defletores. ....  | 209 |
| Figura 150: Velocidade e campo de velocidade para as geometrias retilíneas com 2 eixos testadas: (a) com 1 dispositivo de entrada, (b) com 3 dispositivos de entrada, (c) com 3 dispositivos de entrada e 3 defletores.....  | 210 |
| Figura 151: Definição do “Cut line” (linha vermelha) para os reatores de geometria retilínea com 2 eixos: (a) com 1 dispositivo de entrada, (b) com 3 dispositivos de entrada, (c) com 3 dispositivos de entrada e 3 defletores.....   | 211 |
| Figura 152: Perfil de velocidade ( $m s^{-1}$ ) em função da extensão axial (m) definida pelo Cut Line para os reatores de geometria retilínea: (a) com 1 dispositivo de entrada, (b) com 3 dispositivos de entrada, (c) com 3 dispositivos de entrada e 3 defletores. ....  | 212 |
| Figura 153: Perfis de velocidade de acordo com os arranjos geométricos dos dispositivos de alimentação: (a) alimentação inferior (3 orifícios), (b) alimentação inferior (5 orifícios), (c) alimentação superior (5 orifícios), (d) alimentação distribuída (10 orifícios), (e) alimentação trapezoidal, e (f) alimentação trapezoidal-distribuída (10 orifícios)..... | 214 |
| Figura 154: Alimentação trapezoidal-distribuída: (a) vista geral do reator com a representação do sistema de alimentação, e (b) vista ampliada da geometria do sistema de alimentação. ..  | 216 |
| Figura 155: Simulação da formação de sombreamento em função da altura (8, 12 e 16 cm) da parede lateral: insolação das (a) 08:00, (b) 10:00, (c) 12:00, (d) 14:00, (e) 16:00.....  | 217 |
| Figura 156: Imagem ilustrativa do sistema modular de tratamento fotocatalítico desenhado em ambiente do software Google Sketchup®.....   | 219 |
| Figura 157: Ilustração do posicionamento das lâmpadas de radiação UV nas paredes laterais do módulo.....   | 220 |
| Figura 158: Imagem ilustrativa com partes do módulo desmembradas para melhor visualização e compreensão da estrutura. ....   | 221 |
| Figura 159: Imagem com vista superior do sistema modular desmembrado em suas partes principais. ....   | 221 |
| Figura 160: Representação do sistema modular e seus componentes. ....  | 223 |
| Figura 161: Imagem com textura do sistema modular e a indicação de suas partes principais. ....  | 223 |
| Figura 162: Vista superior lateral do sistema modular.....   | 224 |
| Figura 163: Vista superior do sistema modular.....   | 224 |

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Pontos de geração de odor em graxarias conforme seu tipo de fonte (difusa ou pontual).....                                | 13 |
| Tabela 2: Exemplos de fontes pontuais em graxarias. ....  | 14 |
| Tabela 3: Principais compostos odoríferos e suas respectivas fontes geradoras.....  | 15 |
| Tabela 4: Limites de percepção de odor de compostos gasosos. ....   | 16 |
| Tabela 5: Exemplos de estudos relacionados a aplicação de técnicas no tratamento de odores de diversas fontes. ....                 | 20 |
| Tabela 6: Caracterização dos métodos de tratamento e gerenciamento na emissão de substâncias odoríferas.....                        | 21 |
| Tabela 7: Resumo dos tipos de Processos Oxidativos Avançados existentes.....  | 23 |
| Tabela 8: Compostos gasosos tratados por fotocatalise-TiO <sub>2</sub> .....  | 35 |
| Tabela 9: Compostos gasosos tratados por fotocatalise-TiO <sub>2</sub> .....  | 36 |
| Tabela 10: Exemplos do uso e aplicação de tintas com propriedades fotocatalíticas na oxidação de poluentes gasosos. ....            | 40 |
| Tabela 11: Documentos de patentes na base americana USPTO relacionados a fotocatalise na degradação de contaminantes.....           | 44 |
| Tabela 12: Pedidos de patentes no INPI relacionados a fotocatalise na degradação de contaminantes.....                              | 49 |
| Tabela 13: Características básicas de constituição e funcionamento do reator tubular. ....  | 51 |
| Tabela 14: Características básicas de constituição e funcionamento da câmara de fotocatalise. ....                                  | 52 |
| Tabela 15: Características básicas de constituição e funcionamento da cuba fotocatalítica... ..                                     | 53 |
| Tabela 16: Características básicas de constituição e funcionamento do reator fotocatalítico..                                       | 54 |
| Tabela 17: Características básicas de constituição e funcionamento do purificador. ....   | 56 |
| Tabela 18: Características básicas de constituição e funcionamento do reator tipo CPC.....  | 57 |
| Tabela 19: Aplicações do software Comsol Multiphysics no estudo de variáveis e parâmetros na área de fotocatalise heterogênea. .... | 60 |
| Tabela 20: Metodologias analíticas de caracterização dos materiais utilizados. ....   | 73 |
| Tabela 21: Metodologia analítica para levantamento das propriedades ópticas dos materiais utilizados. ....                          | 78 |
| Tabela 22: Especificações e dimensões dos materiais translúcidos avaliados. ....  | 79 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 23: Metodologia utilizada na avaliação do desempenho operacional do módulo experimental.....  | 81  |
| Tabela 24: Características e especificações técnicas do sensor eletroquímico de H <sub>2</sub> S.....  | 82  |
| Tabela 25: Valores de vazão e tempos de residência utilizados. ....  | 89  |
| Tabela 26: Condições de contorno utilizados nas simulações dos modelos. ....   | 92  |
| Tabela 27: Resumo das dimensões territoriais dos municípios do oeste paranaense afetados pela pluma de contaminação de odor de graxarias. ....   | 101 |
| Tabela 28: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de armazenamento de vísceras de aves. ....   | 106 |
| Tabela 29: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de armazenamento de pena crua.....   | 108 |
| Tabela 30: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de digestão de graxaria anexa na primeira amostragem.....  | 110 |
| Tabela 31: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de digestão de graxaria anexa na segunda amostragem. ....  | 111 |
| Tabela 32: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de digestão de vísceras de graxaria independente (1 <sup>a</sup> campanha de amostragem). ....   | 113 |
| Tabela 33: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de digestão de vísceras de graxaria independente (2 <sup>a</sup> campanha de amostragem). ....   | 114 |
| Tabela 34: Compostos orgânicos voláteis identificados no processo de digestão de penas de graxaria independente.....   | 116 |
| Tabela 35: Taxa de impregnação de acordo com os dados do ajuste linear.....  | 141 |
| Tabela 36: Procedimento para uniformização da base mássica entre os fotocatalisadores....  | 142 |
| Tabela 37: Resumo dos resultados de eficiência (máxima e mínima) de degradação fotocatalítica utilizando radiação artificial. ....   | 153 |
| Tabela 38: Resumo dos resultados de tempo de estabilização e saturação dos materiais fotocatalisadores.....  | 157 |
| Tabela 39: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem.....                       | 160 |
| Tabela 40: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood, 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem..... | 163 |
| Tabela 41: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood, 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem..... | 165 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 42: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood, 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem..... | 167 |
| Tabela 43: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood, 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem..... | 168 |
| Tabela 44: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem.....                       | 184 |
| Tabela 45: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H <sub>2</sub> S ajustados aos modelos cinéticos de 1 <sup>a</sup> ordem e 2 <sup>a</sup> ordem.....                       | 186 |
| Tabela 46: Resumo dos resultados de eficiência (máxima e mínima) de degradação fotocatalítica utilizando radiação solar.....   | 186 |
| Tabela 47: Distribuição da energia da irradiação solar.....  | 189 |
| Tabela 48: Valores de transmitância do policarbonato.....  | 192 |
| Tabela 49: Valores de transmitância do vidro em diferentes espessuras.....   | 193 |
| Tabela 50: Valores iniciais de transmitância do acrílico em diferentes espessuras.....   | 194 |
| Tabela 51: Resumo dos resultados de simulação fluidodinâmica relacionados ao campo de velocidade.....  | 201 |
| Tabela 52: Resumo dos resultados de simulação fluidodinâmica relacionados ao tempo de residência.....  | 202 |
| Tabela 53: Resumo dos aspectos construtivos e parâmetros fluidodinâmicos referentes a cada geometria.....  | 213 |
| Tabela 54: Resumo dos aspectos e parâmetros fluidodinâmicos referentes a cada geometria.....   | 215 |
| Tabela 55: Critérios de design para um sistema de tratamento fotocatalítico de poluentes em fase gasosa.....   | 218 |

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- ABRA – Associação Brasileira de Reciclagem Animal
- ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná
- CH<sub>4</sub> – Metano
- CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- CPC – Concentrado parabólico concentrado
- CPVC – Concentração crítica de pigmento em volume
- DERAL – Departamento de Economia Rural
- DRX – Difractometria de Raios X
- EDP – Equações diferenciais parciais
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X
- FRX – Fluorescência de Raios X
- FTIR-ATR – Espectroscopia de transmissão vibracional no infravermelho com transformada de Fourier com Reflectância total atenuada
- GC-MS – Cromatografia gasosa com espectrometria de Massa
- GC-TCD – Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica
- H<sub>2</sub> – Hidrogênio gasoso
- H<sub>2</sub>O – Água
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio
- H<sub>2</sub>S – Sulfeto de hidrogênio (forma não ionizada), gás sulfídrico
- IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- N<sub>2</sub> – Nitrogênio
- N<sub>2</sub>O – Óxido nitroso
- NH<sub>3</sub> – Amônia
- NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
- NIT – Núcleo de Inovações Tecnológicas
- NO<sub>2</sub> – Dióxido de nitrogênio
- O<sub>2</sub> – Oxigênio

O<sub>3</sub> – Ozônio

OH – Hidroxila

PFR – Fluxo pistão

pH – potencial hidrogeniônico

POA's – Processos oxidativos avançados

PVC – Pigmento em volume

Q – Vazão

SEAB – Secretaria da Agricultura e Abastecimento

SO<sub>2</sub> – Dióxido de enxofre

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – Sulfato

Tinta PU – tinta poliuretano

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

TR – Tempos de residência

UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

UV off – sem irradiação ultravioleta

UV on – com irradiação ultravioleta

UV-Vis – Radiação ultravioleta e visível

VBP – Valor Bruto da Produção

# **DEGRADAÇÃO DO H<sub>2</sub>S CONTIDO EM POLUENTES GASOSOS UTILIZANDO FOTOCATALISADOR REVESTIDO DE TiO<sub>2</sub>**

**AUTOR: EDUARDO BORGES LIED**

**ORIENTADOR: PROF. DR. CAMILO FREDDY MENDOZA MOREJON**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 15 de Fevereiro de 2018. 281 p.

## **RESUMO**

As emissões atmosféricas têm se constituído em um dos maiores problemas a ser enfrentado pelas agroindústrias localizadas na região Oeste do Paraná. Tem se mostrado significativo o volume de resultados de pesquisas científicas que confirmam a eficácia do uso de Processos Oxidativos Avançados, sendo premente a complementação tecnológica e de inovação no sentido de viabilizar a aplicação deste conhecimento. O objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de uma TECNOLOGIA ALTERNATIVA PARA A DEGRADAÇÃO DO H<sub>2</sub>S CONTIDO EM POLUENTES GASOSOS UTILIZANDO FOTOCATALISADOR REVESTIDO DE TiO<sub>2</sub>. Para isso foi projetado um reator retangular fotocatalítico em fase gasosa com superfícies flexíveis para testar vários tipos de fotocatalisadores (suportados em material de fibrocimento e fibra de vidro) a base de tinta acrílica, Fotosan®, poliuretana e TiO<sub>2</sub> puro, em todos os casos visando avaliar a degradação fotocatalítica do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) contido em poluentes gasosos. As superfícies formadas por estes revestimentos foram caracterizadas estrutural e morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) e difratometria de raios X (DRX). A vazão e a concentração inicial de H<sub>2</sub>S foram avaliadas como parâmetros operacionais de desempenho do reator. Por meio da radiação artificial UV foram obtidas eficiências de degradação até 95% para uma vazão de 2 L min<sup>-1</sup> (tempo de residência de 1 min e 55 s) e concentração inicial de H<sub>2</sub>S de 31 ppm utilizando tinta acrílica. O fotocatalisador italiano a base

de tinta Fotosan® conseguiu oxidar até 75% para uma vazão de 2 L min<sup>-1</sup>. Com relação ao uso da radiação solar a tinta acrílica não apresentou atividade fotocatalítica, enquanto que a tinta Fotosan® manteve eficiência de 75%. Além disso, foi modelada a cinética de degradação do H<sub>2</sub>S de acordo com os modelos de Langmuir-Hinshelwood (L-H), primeira ordem e segunda ordem. Para a tinta acrílica o melhor ajuste correspondeu ao modelo de segunda ordem ( $k = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $R^2 = 0,98$ ), e para a tinta Fotosan® o modelo de primeira ordem representou adequadamente os dados experimentais ( $k = 8,6 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $R^2 = 0,99$ ). Os resultados sugerem que a vazão tem uma influência mais importante na degradação fotocatalítica do que a concentração de alimentação. Com base na análise de FTIR-ATR supõe-se que o H<sub>2</sub>S tenha sido oxidado a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, condição que levou a desativação do fotocatalisador após 190 min e 290 min de uso semi-contínuo, para as tintas acrílica e Fotosan®, respectivamente. O estudo de envelhecimento dos materiais translúcidos (acrílico, vidro e policarbonato) revelou que o vidro é o material que possui maior capacidade de manutenção de suas propriedades ópticas (transmitância UV-Vis). A simulação fluidodinâmica utilizando o software *Comsol Multiphysics* 5.0 permitiu estabelecer os perfis de velocidade e calcular os tempos de residência (TR) para cada vazão testada. A simulação concluiu que os valores de TR simulados representam em média 26% o valor do TR teórico para a faixa de vazão estudada (2 a 14 L min<sup>-1</sup>). Os resultados da simulação fluidodinâmica contribuiu na otimização da geometria da tecnologia alternativa resultante.

**DEGRADATION OF H<sub>2</sub>S PRESENT IN GASEOUS POLLUTANTS USING  
PHOTOCATALYST COATED WITH TiO<sub>2</sub>**

**AUTHOR: EDUARDO BORGES LIED**

**SUPERVISOR: PROF. DR. CAMILO FREDDY MENDOZA MOREJON**

Doctor Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 15<sup>th</sup> 2018. 281 p.

**ABSTRACT**

Atmospheric emissions have been one of the biggest problems to be faced by agroindustries located in the western region of Paraná. The volume of scientific research results confirming the efficacy of the use of Advanced Oxidative Processes has been shown to be significant, and technological and innovation complementation is of the utmost importance in order to enable the application of this knowledge. The objective of this work was to develop an ALTERNATIVE TECHNOLOGY FOR DEGRADATION OF H<sub>2</sub>S PRESENT IN GASEOUS POLLUTANTS USING PHOTOCATALYST COATED WITH TiO<sub>2</sub>. For this, a rectangular reactor was developed and three types of photocatalysts based on acrylic paint, Fotosan® and polyurethane - and two from pure TiO<sub>2</sub> supported on fiber cement and glass fiber were tested to evaluate the photocatalytic degradation of hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) in the gas phase. The surfaces formed by these coatings were structural and morphologically characterized by scanning electron microscopy with dispersive energy X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray diffractometry (XRD). The flow rate and the inlet concentration of H<sub>2</sub>S were evaluated as operational performance parameters of the reactor. Through artificial radiation UV degradation efficiencies were obtained by up to 95% degradation at a flow rate of 2 L min<sup>-1</sup> (residence time of 1 min and 55 s) and initial concentration of 31 ppm of H<sub>2</sub>S using acrylic paint. The Italian photosan® photocatalyst was able to oxidize up to 75% at a flow rate of 2 L min<sup>-1</sup>. Regarding the use of solar radiation, acrylic paint did not present photocatalytic activity, while Fotosan®

paint maintained a 75% efficiency. In addition, the H<sub>2</sub>S degradation kinetics were modeled according to the Langmuir-Hinshelwood (L-H), first order and second order models. For the acrylic paint the best fit corresponded to the second order model ( $k = 2.2 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  and  $R^2 = 0.98$ ), and for Fotosan® paint the first order model adequately represented the experimental data ( $k = 8.6 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  and  $R^2 = 0.99$ ). The results suggest that the flow has a more important influence on photocatalytic degradation than the feed concentration. Based on the analysis of FTIR-ATR, it is assumed that H<sub>2</sub>S was oxidized to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a condition that led to the deactivation of the photocatalyst after 190 min and 290 min of semi-continuous use for acrylic and Fotosan® paints, respectively. The study of the aging of the translucent materials (acrylic, glass and polycarbonate) revealed that glass is the material that has the greatest ability to maintain its optical properties (UV-Vis transmittance). Fluid dynamics simulation using the software Comsol Multiphysics 5.0 allowed to establish the speed profiles and calculate the residence times (RT) for each flow tested. The simulation concluded that the simulated RT values represent on average 26% the value of the theoretical RT for the studied flow range (2 to 14 L min<sup>-1</sup>). The notions of the fluid dynamics simulation were used to optimize the geometry of the final proposal of the alternative technology.

## 1 INTRODUÇÃO

As emissões atmosféricas têm se constituído em um dos maiores problemas e desafios a serem enfrentados pelos empreendimentos poluidores, principalmente com relação aos gases odorantes, os quais representam grande causa de desconforto à população circunvizinha. Além do desconforto, existem outras implicações ambientais relacionadas às emissões, como por exemplo, a problemática em torno da geração de gás sulfídrico ( $H_2S$ ), em razão desta substância ser comprovadamente considerada um elemento precursor do fenômeno da chuva ácida.

Assim, é premente que os geradores se invistam da responsabilidade de minimizar esse quadro através da concepção e uso de equipamentos e sistemas que possuam eficácia no controle das emissões causadoras de significativo impacto. Constata-se que a maioria das técnicas convencionais de tratamento e remoção de gases odorantes, amplamente utilizadas nos empreendimentos industriais da Região Oeste do Paraná, somente são capazes de provocar a transferência desses gases para outra fase, o que não elimina o problema de modo global, pois os contaminantes ainda persistem em outra forma de estado.

Como alternativa a esse contexto de descontaminação ambiental, o desenvolvimento e aperfeiçoamento do uso e aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA's) tem sido objeto de grande interesse justamente por se caracterizar como um processo de reconhecida eficácia de controle e eliminação de poluentes. Desta forma, os POA's tem sido alvo de inúmeras pesquisas e investigações com o objetivo de desenvolver e adaptar novas formas e métodos de aplicação de seu princípio, bem como a otimização operacional de seus resultados.

Dentre essas técnicas, o uso de fotocatalise com semicondutor a base de  $TiO_2$  (dióxido de titânio) é um processo nanotecnológico emergente dentro da classe de POA's, em razão do potencial que possui em mineralizar totalmente compostos orgânicos gasosos associado ao seu baixo custo de implantação e operação.

De acordo com Lisboa et al. (2008), o princípio básico da fotocatalise está intimamente ligado às características do catalisador e da estrutura cristalina do mesmo. A sua nanoestrutura cristalina tem influência direta na eficiência do contato entre este e as moléculas a serem catalisadas, tendo assim uma forte dependência do conhecimento da nanotecnologia. Por este motivo, Xu (2003) assevera que os nanomateriais têm tido grande interesse devido às suas propriedades únicas e grande potencial de aplicação nos campos da catálise.

Portanto, o uso desta técnica é bastante promissor no âmbito do monitoramento e controle ambiental, principalmente em áreas de elevada incidência de problemas relacionados às emissões atmosféricas oriundas de indústrias poluidoras.

Neste sentido, importante ressaltar que foi identificado na Região Oeste do Paraná várias empresas que demandam novas tecnologias para o tratamento dos efluentes gasosos, porém limitada apenas ao aspecto científico faltando a complementação do aspecto tecnológico e de inovação, objeto de prioridade no presente trabalho. Assim, a comprovação e aplicação dos resultados disponíveis na literatura serão meios da tentativa de viabilizar a geração de tecnologia alternativa, com características inovadoras. Portanto, o trabalho deverá assumir grande relevância para a sociedade na medida em que se procura o desenvolvimento de uma solução tecnológica viável e satisfatória para os pressupostos a que se pretende atender.

Com este trabalho, propõe-se a caracterização das fontes de geração de efluentes gasosos, a prospecção tecnológica em bancos de patentes, a pesquisa para maximizar a influência positiva das variáveis e parâmetros envolvidos no sistema, o projeto e construção de protótipos, a realização de testes operacionais em condições laboratoriais e a avaliação da eficiência nas condições reais de operação. O resultado será uma tecnologia alternativa para o tratamento de efluentes gasosos que atenda ao contexto problemático que envolve o gerenciamento de emissões odorantes provenientes de diversas fontes. Na execução da proposta prevaleceu a fase da inovação tecnológica de caráter incremental e/ou radical com a respectiva constatação dos requisitos de novidade, atividade inventiva, aplicação industrial e suficiência descritiva.

## 2 JUSTIFICATIVA

A partir da premissa que as principais contribuições científicas e tecnológicas estão concentradas na tecnologia alternativa que se pretende desenvolver, o presente trabalho se origina de uma demanda do setor industrial e da sociedade que anseiam das universidades e dos pesquisadores o retorno do investimento em ciência e tecnologia.

Após conclusão do projeto será possível viabilizar a fase de transferência de tecnologia (do produto tecnológico em questão), sua correspondente implementação na situação real e, principalmente, a mitigação dos problemas inerentes a inadequada gestão dos poluentes gasosos em sintonia com o princípio do desenvolvimento sustentável que se baseia em satisfazer as necessidades da geração presente sem comprometer as possibilidades das futuras gerações de fazer o mesmo. Esse princípio norteia as ações da presente proposta, o qual deve resultar em impactos do ponto de vista ambiental, técnico-científico, de inovação, difusão e socioeconômico, conforme descrito a seguir: Do ponto de vista ambiental a proposta de um modelo de gestão de poluentes gasosos com base em novos métodos, processos e tecnologias inovadoras sugerem novas formas de tratamento de emissões gasosas em sintonia com o desenvolvimento regional sustentável; Do ponto de vista científico e tecnológico o desenvolvimento e proposição de métodos, processos e tecnologia preferencialmente não convencionais, para o monitoramento e tratamento de emissões gasosas, com base na aplicação do conhecimento deve propiciar o desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação do Brasil; Do ponto de vista econômico o tratamento adequado das emissões gasosas deve viabilizar a manutenção das atividades industriais, os quais devido ao desconforto causado na população circunvizinha se encontram sob forte questionamento dos órgãos de fiscalização e do Ministério Público; Do ponto de vista social como consequência dos anteriores resultados após confirmação das hipóteses e correspondente implementação na situação real, a tecnologia alternativa irá contribuir com a melhoria da qualidade de vida da população (em um ambiente salubre) e principalmente a manutenção da geração de emprego e renda para a população de abrangência do projeto.

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral foi desenvolver uma tecnologia não convencional para degradação fotocatalítica de  $H_2S$ , que seja viável técnica e economicamente do ponto de vista da instalação e funcionamento do sistema em escala industrial.

Especificamente, objetivou-se: estudar as fontes de geração de poluentes gasosos com a presença de  $H_2S$  e demais compostos orgânicos voláteis; caracterizar o potencial de impacto das fontes de geração de efluentes gasosos; caracterizar qualitativamente os efluentes gasosos das atividades industriais; desenvolver um módulo experimental (reator fotocatalítico de bancada) para estudo, caracterização e realização de testes operacionais; testar diversos fotocatalisadores a base de materiais alternativos; propor e projetar uma tecnologia fotocatalítica na forma de equipamento em escala industrial aplicado ao tratamento de poluentes gasosos; e avaliar os requisitos de proteção intelectual da tecnologia desenvolvida.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Geração de odores

A emissão de gases odorantes oriundos de indústrias é um problema de grande importância e, nos últimos anos, de acordo com Alves (2005), o crescimento da atividade industrial tem sido responsável pelo aumento da concentração de rejeitos, fato este que vem chamando atenção da opinião pública e provocando protestos e reclamações da população no que se refere ao desconforto gerado por esses odores. Desta forma, estes episódios de poluição atmosférica costumam impelir às indústrias poluidoras a aperfeiçoarem seus processos e/ou desenvolverem novas tecnologias com o objetivo de minimizarem as emissões e seus respectivos impactos sociais, econômicos e ambientais.

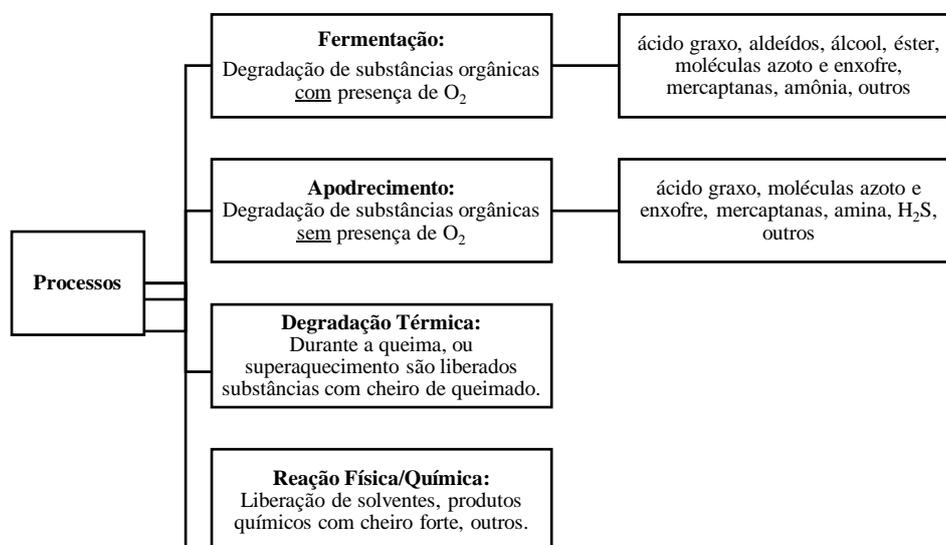
Deve-se explicar, segundo Costa et al. (2014), que os maus odores são provenientes de uma mistura complexa de moléculas com enxofre ( $H_2S$  e mercaptanas), nitrogenadas ( $NH_3$  e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos orgânicos etc.

As emissões odorantes independentemente da fonte e do tipo são causas de diversos casos de reclamações e queixas públicas, de modo que o assunto tem sido objeto de preocupação pelos gestores públicos e privados no sentido de identificar e gerenciar essas fontes de maneira que os efeitos estejam em níveis adequados aos interesses da coletividade e meio ambiente.

Nesse contexto, Nicell (2009) comenta que os odores que resultem, direta ou indiretamente das atividades humanas e que causam um efeito adverso são muitas vezes classificados como contaminantes e estão sujeitas a regulamentação. O autor pontua alguns efeitos associados às emissões poluentes atmosféricos em geral, como por exemplo:

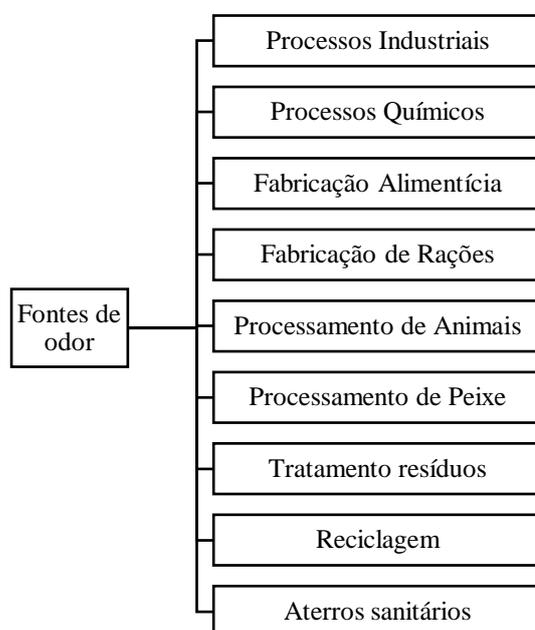
- a) diminuição da qualidade do ambiente natural para qualquer uso que pode ser feito do mesmo;
- b) danos à propriedade, plantas e animais;
- c) dano ou desconforto material a qualquer pessoa;
- d) efeito adverso sobre a saúde de qualquer pessoa;
- e) perda de gozo do uso normal da propriedade.

De modo geral, a produção de substâncias odoríferas está associada a quatro processos que desencadeiam os mais diferentes tipos de classes de gases odorantes conforme descrito em categorias pela Figura 1.



**Figura 1:** Processos formadores de substâncias odoríferas (Fonte: adaptado DURR, 2015).

As fontes de mau cheiro contemplam diversos processos, natureza e origem, mas é possível destacar as principais, conforme indica Durr (2015) na Figura 2.



**Figura 2:** Principais fontes de geração de odor (Fonte: adaptado DURR, 2015).

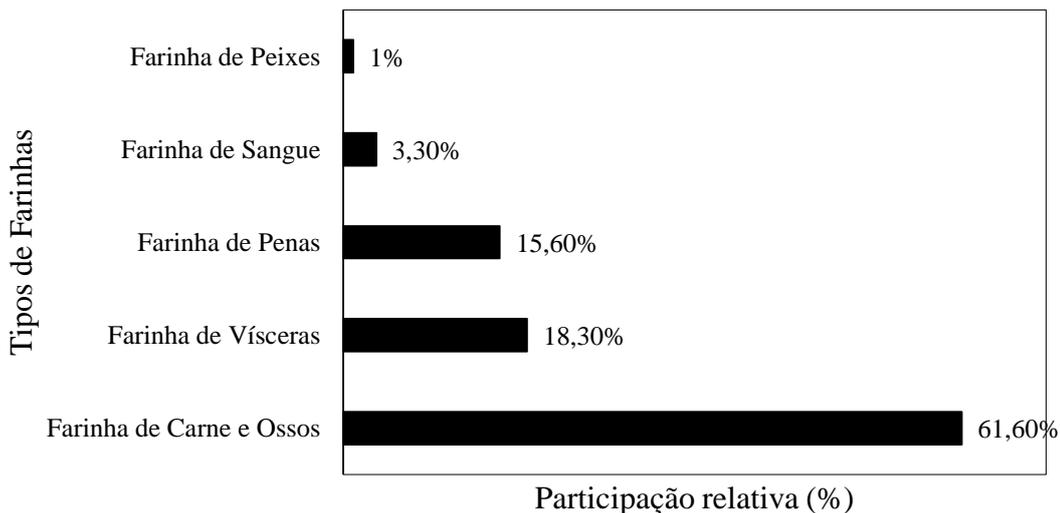
Os processos industriais, dentre as diversas fontes de odor indicadas na Figura 2, representam uma das fontes mais significativas de geração de odor, portanto na literatura científica é possível identificar alguns tipos de atividades industriais que são consideradas fontes relevantes de emissão de substâncias odoríferas, tais como: Graxarias (Anet et al., 2013; Cantau et al., 2007; Luo e Lindsey, 2005; Pope et al., 1980; Rebouças et al., 2010; Shareefdeen et al., 2005; Sironi et al., 2007); Papel e celulose (Cantau et al., 2007; Guillard et al., 2007; Nicell, 2009); Curtumes (Cantau et al., 2007); Indústrias de Alimentos (Cantau et al., 2007; Kielling et al., 2011; Rappert e Muller, 2005; Sheridan et al., 2003); Indústrias de Produtos Químicos (Nicell, 2009).

Diante desta informação, dentre as atividades poluidoras industriais que potencialmente são causadoras de problemas de odor, pode-se dizer que as unidades de transformação de subprodutos animais (reciclagem animal), mais conhecidas como Graxarias, representam uma das fontes mais importantes de emissões mau cheiro.

#### **4.2 Processamento de Subprodutos Animais – Graxarias**

As graxarias são empresas que coletam e processam penas, ossos, gorduras, sangue, subprodutos de açougues, de peixarias, de salsicharias, subprodutos de matadouros de bovinos, aves, suínos e outros animais usados no consumo humano. Elas transformam esses subprodutos em sebo (gorduras) e em farinhas de carnes, ossos, sangue, pescado e penas, que são utilizadas na produção de rações para criação de animais ou de adubo (REBOUÇAS et al., 2010).

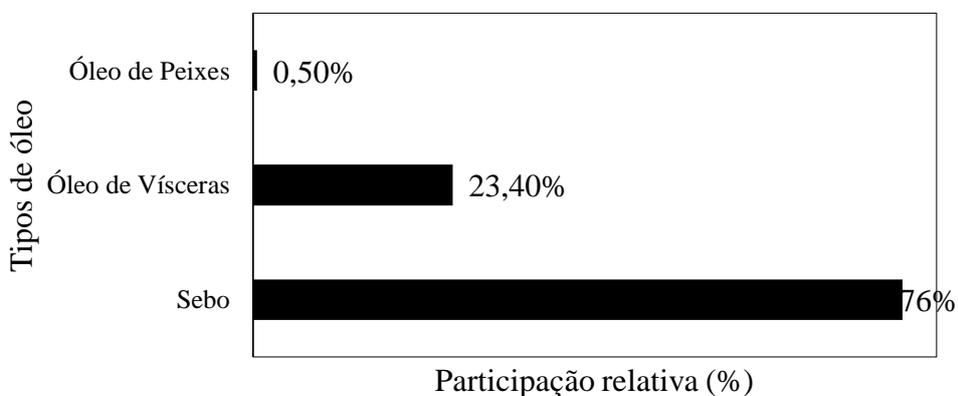
De acordo com a ABRA (2014), no ano de 2014 a produção de farinha e gordura proveniente de graxarias foi de aproximadamente 5,3 milhões de toneladas de um montante de matéria-prima recebida e processada de 12,4 milhões de toneladas. Do total produzido 3,4 milhões de toneladas foram apenas de farinha das variedades apresentadas na Figura 3.



**Figura 3:** Tipos de farinhas resultantes do processamento de subprodutos de origem animal e suas respectivas participações na produção total (Fonte: ABRA, 2014).

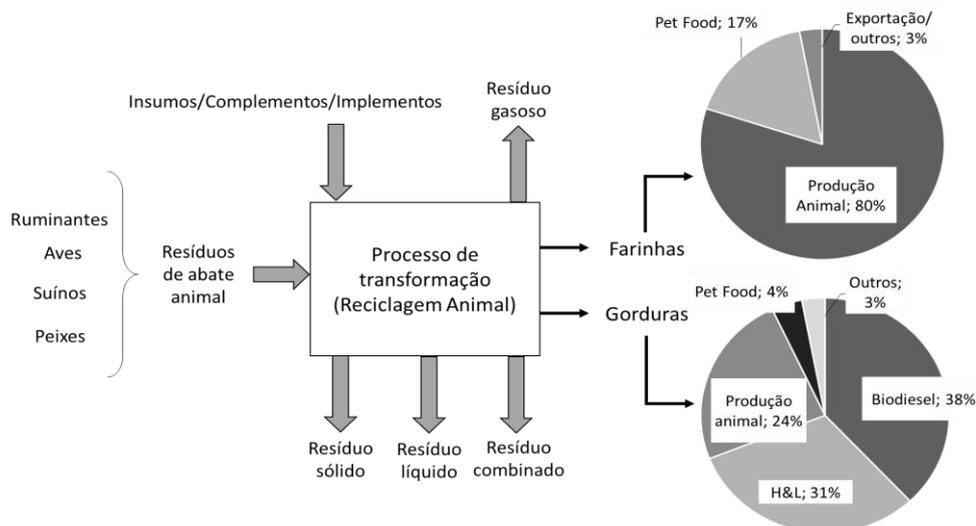
Pela Figura 3 nota-se que farinha produzida a partir de carne e ossos representa 61,6% do total da produção no ano de 2014. As farinhas fabricadas com o uso de penas e vísceras contribuem juntas com 33,9% da quantidade de farinha provenientes das unidades de reciclagem animal.

O restante produzido corresponde a 1,9 milhões de toneladas de gorduras, mais precisamente sebo (76%), óleo de vísceras (23,4%) e óleo de peixe (0,5%) conforme apontado graficamente na Figura 4.



**Figura 4:** Tipos de óleos resultantes do processamento de subprodutos de origem animal e suas respectivas participações na produção total (Fonte: ABRA, 2014).

Então, basicamente as graxarias possuem como produto final as farinhas e as gorduras, as quais são comercializadas para os mais diferentes mercados, conforme ilustra a Figura 5.



**Figura 5:** Processo de transformação de uma graxaria e o destino de seus produtos. (Fonte: Autoria própria, 2018)

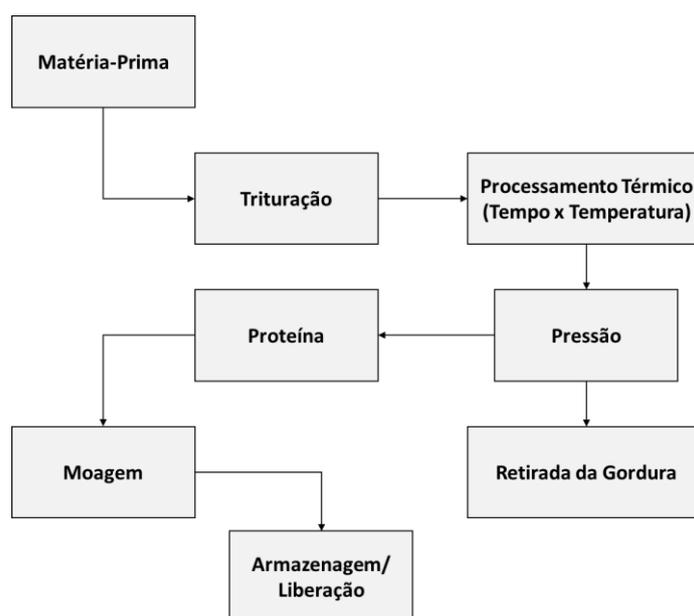
Pacheco (2006) explica que o sebo ou gordura animal produzidos nas unidades de graxaria são comercializados para a indústria de sabões/sabonetes, de rações animais e para a indústria química, sendo as farinhas de carne e ossos para indústrias de rações animais. Há graxarias que também produzem sebo ou gordura e/ou o chamado adubo organo-mineral somente a partir de ossos. Estes estabelecimentos de reciclagem animal podem ser anexas aos abatedouros e frigoríficos ou unidades de negócio independentes. Essas informações relativas ao comércio dos produtos destes estabelecimentos são complementadas por Abra (2014), ao apresentar que para o comércio de farinha produzida nas graxarias 80% é destinado para produção animal e 17% para “pet food”. Com relação as gorduras 38% da produção é utilizado como matéria-prima para indústrias de biodiesel, 31% para higiene e limpeza (H&L), 24% para produção animal e 4% para “pet food” (Figura 5).

Deve-se salientar que as unidades de Graxaria representam além do aspecto econômico um benefício do ponto de vista da segurança sanitária, pois de acordo com Rebouças et al. (2010), além dos subprodutos não comestíveis das indústrias da carne, as graxarias também processam os alimentos impróprios apreendidos pelas autoridades sanitárias, que se valem desta indústria como a melhor opção para o descarte, pois impede

que o produto seja comercializado ou consumido, evitando a propagação de agentes causadores de enfermidades e a poluição. Em face dessas considerações, a graxaria deveria ser considerada atividade de utilidade pública e ambiental, assim como o tratamento de lixo e de esgoto urbano. A graxaria não resolve o problema da sustentabilidade da indústria de carne, mas se constitui numa opção adequada para a destinação dos subprodutos desta atividade, com potencialidade para o fornecimento de produtos de mais alto valor agregado do que os tradicionais sabão, farinha de carne, ossos e sangue.

Esses aspectos enunciados anteriormente assumem significativa relevância sob o âmbito do gerenciamento de resíduos visto que, segundo Franco (2002), a disposição de carcaças e outros subprodutos de origem animal em aterros sanitários constitui-se em uma péssima escolha, pois as condições de temperatura no processo de decomposição são consideradas baixas para que seja possível a eliminação de bactérias e esporos resistentes ao calor.

O processamento das matérias primas em uma graxaria (sebo e farinha) segue um fluxograma de etapas descrito na Figura 6, o qual ilustra o esquema de reciclagem via seca, tipo “alta temperatura”.



**Figura 6:** Esquema do processo básico de reciclagem.  
Fonte: Ishizuka (2015).

Segundo Ishizuka (2015) a gordura é separada do material cozido através de pressão em hélice no interior de uma prensa. Ao cozimento segue-se a separação da gordura, a “torta”, que inclui proteína, minerais e alguma gordura residual, posteriormente processada para remoção de umidade residual e triturado pronto para ser transferido para estocagem ou expedito. A proteína pode ser armazenada em estruturas apropriadas e a gordura estocada e transportado em tanques.

Na produção de farinhas de carne e de ossos, o cozimento é a principal operação no processamento das graxarias, podendo ser por via úmida, a seco ou por secagem. Quanto aos equipamentos para o cozimento, pode-se ter digestores (para grandes quantidades de matérias-primas), “panelões” (para quantidades menores) e autoclaves, para cozimento a pressões mais elevadas. O cozimento normalmente é realizado sob pressão, em temperaturas de 120 a 150°C, com tempos que variam de 1 a 4 horas (PACHECO, 2006).

Terminado o cozimento, o equipamento é aberto e seu conteúdo descarregado em um tanque ou panela percoladora, aquecida a vapor, onde o sebo separa-se dos sólidos por percolação e peneiramento.

#### **4.3 Emissões Odoríferas em Indústrias de Processamento de Subprodutos Animais**

As Graxarias ao processarem subprodutos de outras indústrias acabam por desempenhar, segundo Langenhove et al. (1992), um importante papel no que diz respeito à conservação da saúde pública. Ao coletar e receber materiais, tais como cadáveres de animais, matadouro, vísceras, sangue etc, estas fontes potenciais de doenças infecciosas são eliminadas do meio ambiente. No entanto, devido à natureza dos materiais processados, as atividades de graxaria resultam na emissão de gases odoríferos, causando o mau cheiro na sua região de influência.

Sironi et al. (2007) corroboram com esta constatação ao informar que notadamente uma das mais importantes características associadas com o processo de transformação em graxarias é a emissão de compostos voláteis e de odores desagradáveis.

Nas últimas décadas, vários países têm relatado um aumento de queixas relacionado a odores devido à agricultura e indústrias de processamento de alimentos. Existe um número de razões para o aumento das queixas, as quais incluem, segundo Rappert e Muller (2005): o aumento do tamanho e do número de animais com fins agropecuários e por consequência

do aumento de instalações de produção de alimentos; o aumento no desenvolvimento residencial perto de áreas industriais tradicionalmente agrícolas e alimentares; e o aumento da sensibilidade e da procura do público em geral para um ambiente limpo e agradável.

Por esta razão, os odores gerados representam um aspecto ambiental significativo em unidades de Graxaria, impacto o qual pode assumir grande significância naquelas situações as quais as áreas urbanas estejam localizadas próximas a este tipo de indústria (RAPPERT e MULLER, 2005).

Segundo Pacheco (2006), as contribuições na emissão de substâncias odoríferas se restringem principalmente ao processo de cozimento ou digestão do material. O autor explica que o aquecimento dos subprodutos animais processados em temperaturas de aproximadamente 150°C induz a degradação de diversas moléculas e a formação de compostos com baixo limite de percepção de odor, como gás sulfídrico, sulfetos de metila e dimetila, mercaptanas, di-metilamina, tri-metilamina, dimetilpirazinas, butilamina, amônia, escatol e outros. No próprio processo de decomposição da matéria-prima até o início do seu processamento na indústria formam-se substâncias como a putrescina e a cadaverina, compostos com odores desagradáveis.

Segundo Sironi et al. (2007) um aspecto importante do processo no início da cadeia é a rápida deterioração que ocorre imediatamente após o abate, que avança mais rapidamente até o tratamento nas unidades de transformação (graxarias). Os compostos voláteis que são produzidos durante a decomposição enzimática e a oxidação de proteínas são responsáveis por causar o cheiro de significativa intensidade que pode ser percebida durante a manipulação e de transformação. Estes poluentes podem ser encontrados de forma pontual a partir de emissões das chaminés para a atmosfera, assim como de forma difusa, causados pela presença vazamentos de vapores de máquinas e pela degradação biológica de matérias-primas e de materiais semitransformados.

Esses compostos voláteis por se constituírem em fontes de problemas e causas de incômodo a comunidade devem ser motivo de preocupação e investigação, portanto o controle e tratamento dos mesmos merecem a atenção para que as melhores soluções sejam tomadas com o objetivo reduzir os possíveis efeitos negativos gerados.

Em resumo, com base na descrição e constatação de autores da literatura, pode-se concluir que nas graxarias as fontes concretas de emissão de substâncias odorantes centram-se ao redor dos pontos identificados na Tabela 1.

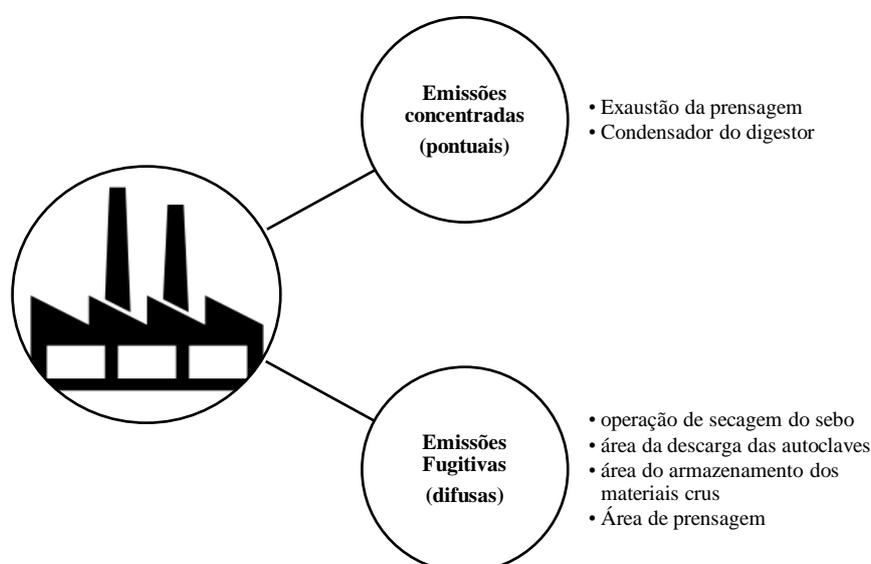
**Tabela 1:** Pontos de geração de odor em graxarias conforme seu tipo de fonte (difusa ou pontual).

| Fonte de odor | Ponto de geração                  | Descrição  |
|---------------|-----------------------------------|--|
| Difusa        | Área de descarga                  | Local onde as carcaças são transferidas para os silos de armazenamento. Normalmente as concentrações de odores nesta área são relativamente baixas.                                |
| Pontual       | Processo de cozimento (digestão)  | Local em que as carcaças são reduzidas e aquecidas com vapor normalmente indireto para liberar o material graxo. Esta etapa produz a maior concentração de substâncias odoríferas. |
| Difusa        | Processo de armazenamento do sebo | Local que produz odores moderados, especialmente no ciclo de carga de silos vazios.  |

Fonte: Adaptado Barros e Licco (2007).

Para Anet et al. (2013), as emissões odoríferas em uma unidade de transformação são principalmente devido à degradação e fermentação dos resíduos animais e subprodutos nos silos de armazenamento e também provocado pela degradação térmica e secagem durante o processo de renderização (processo de transformação em graxarias).

De certa forma a observação de Anet et al. (2013) está em consonância em parte com Barros (2007), o qual classifica os principais pontos de geração (pontuais e difusos) conforme a Figura 7.



**Figura 7:** Fontes pontuais e difusas de odor em graxarias (Fonte: adaptado BARROS, 2007).

Barros (2007) ainda contribui com a caracterização das fontes de odor ao informar a vazão de exaustão de equipamentos de processamento existentes em graxarias, como: digestor de vísceras e ossos; e digestor de sangue.

Esses equipamentos (Tabela 2) se constituem em fontes pontuais (concentradas) de geração de odor, característica essa que permite um controle mais eficaz das emissões, pois a instalação de dispositivos de captação do volume de gás gerado representa algo mais prático e exequível do ponto de vista dos conhecimentos da engenharia convencional. Pela Tabela 2 constata-se que dentre os equipamentos citados por Barros (2007) os secadores de sangue são responsáveis por valores expressivos de vazão.

**Tabela 2:** Exemplos de fontes pontuais em graxarias (Fonte: adaptado BARROS, 2007).

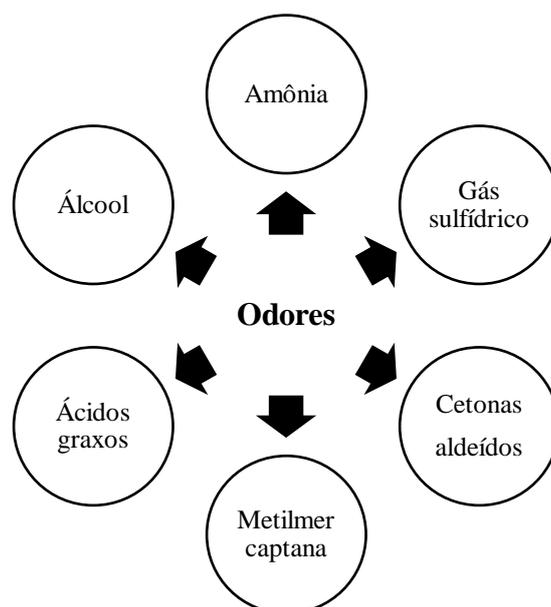
| Fonte                        | Vazão de Exaustão<br>(m <sup>3</sup> /tmp*) | Emissão de Odor<br>(u.o**/tmp) |
|------------------------------|---|--------------------------------|
| Digestor de vísceras e ossos | 566,2                                       | 1,0.10 <sup>9</sup>            |
| Digestores de sangue         | 1.075,8                                     | 3,8.10 <sup>9</sup>            |

\*tmp (tonelada de matéria-prima processada)

\*\* u.o (unidades de odor)

Considerando as informações apresentadas pela Tabela 2 é possível prever com um relativo grau de aproximação o impacto das emissões de odor a partir do conhecimento dos limites de percepção de odor de algumas substâncias gasosas presentes nas emissões provenientes de graxarias. De acordo com ECP (2013), as principais substâncias que causam incômodo pelo odor nas indústrias de reciclagem animal são aquelas listadas na Tabela 3.

Nesta última tabela destacam-se as emissões relacionadas às indústrias de produtos de origem animal, que emitem principalmente os compostos gasosos identificados na Figura 8.



**Figura 8:** Principais compostos odoríferos associados às indústrias de reciclagem animal.  
(Fonte: Autoria própria, 2018)

**Tabela 3:** Principais compostos odoríferos e suas respectivas fontes geradoras.

| Odores Incômodos       | Criações de |      |        | Indústria de Fertilizantes e Rações |                |                          | Outras Indústrias e Serviços    |                           |
|------------------------|-------------|------|--------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|
|                        | Porcos      | Gado | Cavalo | Farinha de Peixe                    | Farinha de Ovo | Fertilizantes de Plantas | Processamento de Animais Mortos | Produtos de Origem Animal |
| Amônia                 | X           | X    | X      | X                                   | X              | X                        | X                               | X                         |
| Metilmercaptana        | X           | X    | X      | X                                   | X              | X                        | X                               | X                         |
| Gás Sulfídrico         | X           | X    | X      | X                                   | X              | X                        | X                               | X                         |
| Metilsulfeto           | X           | X    | X      | X                                   | X              | X                        | X                               |                           |
| Trimetilamina          |             |      | X      | X                                   | X              |                          | X                               |                           |
| Metildissulfato        |             |      |        |                                     | X              |                          |                                 |                           |
| Acetaldeído            |             |      |        |                                     |                | X                        |                                 |                           |
| Estireno               |             |      |        |                                     |                |                          |                                 |                           |
| Hidrocarboneto         |             |      |        |                                     |                |                          |                                 |                           |
| Cetonas Aldeídos       | /           |      |        | X                                   | X              |                          | X                               | X                         |
| Álcool                 |             |      |        |                                     |                |                          |                                 | X                         |
| Ésteres                |             |      |        |                                     | X              |                          | X                               |                           |
| Compostos Nitrogenados |             |      | X      | X                                   |                |                          | X                               |                           |
| Ácidos Graxos          | X           | X    | X      |                                     | X              | X                        | X                               | X                         |

Fonte: ECP (2013).

Para estes compostos gasosos citados por ECP (2013) os limites de percepção de odor são apresentados por Miller (1975) conforme descrito na Tabela 4. Por exemplo, para

o gás sulfídrico o limite de percepção é de  $0,0064 \mu\text{g L}^{-1}$ , este considerado um valor relativamente baixo, desta forma pode-se inferir que o gás sulfídrico é um odor de fácil percepção. Para o composto amônia o limite de percepção corresponde a  $31,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 4:** Limites de percepção de odor de compostos gasosos.

| Substância            | Fórmula  | Limite de percepção de odor |         |
|-----------------------|--|-----------------------------|---------|
|                       |  | $\mu\text{g L}^{-1}$        | ppm     |
| Acroleína             | $\text{CH}_2\text{CHCHO}$                              | 0,47                        | 0,21    |
| Alilamina             | $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$                  | 65                          | 28      |
| Alil-mercaptana       | $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SH}$                    | 0,047                       | 0,016   |
| Dimetilamina          | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$                             | 0,085                       | 0,047   |
| Metilamina            | $\text{CH}_3\text{NH}_2$                               | 0,026                       | 0,021   |
| Trimetilamina         | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$                              | 0,0005                      | 0,00021 |
| Amônia                | $\text{NH}_3$  | 31,8                        | 46,8    |
| Ácido Butírico        | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | 0,0035                      | 0,001   |
| Sulfeto de dibutila   | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$                     | 1,05                        | 0,180   |
| Dimetilacetamida      | $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$                            | 163                         | 46,8    |
| Dimetilformamida      | $(\text{CH}_3)_2\text{HCON}$                           | 292                         | 100     |
| Etilmercaptana        | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$                        | 0,0025                      | 0,001   |
| Sulfeto de hidrogênio | $\text{H}_2\text{S}$                                   | 0,0064                      | 0,0047  |
| Óleos oxidados        |  | 0,0011                      |         |
| Piridina              | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$                         | 0,066                       | 0,021   |
| Escatol               | $\text{C}_9\text{H}_8\text{NH}$                        | 1,15                        | 0,22    |
| Dióxido de enxofre    | $\text{SO}_2$  | 1,2                         | 0,47    |

Fonte: Adaptado Miller (1975).

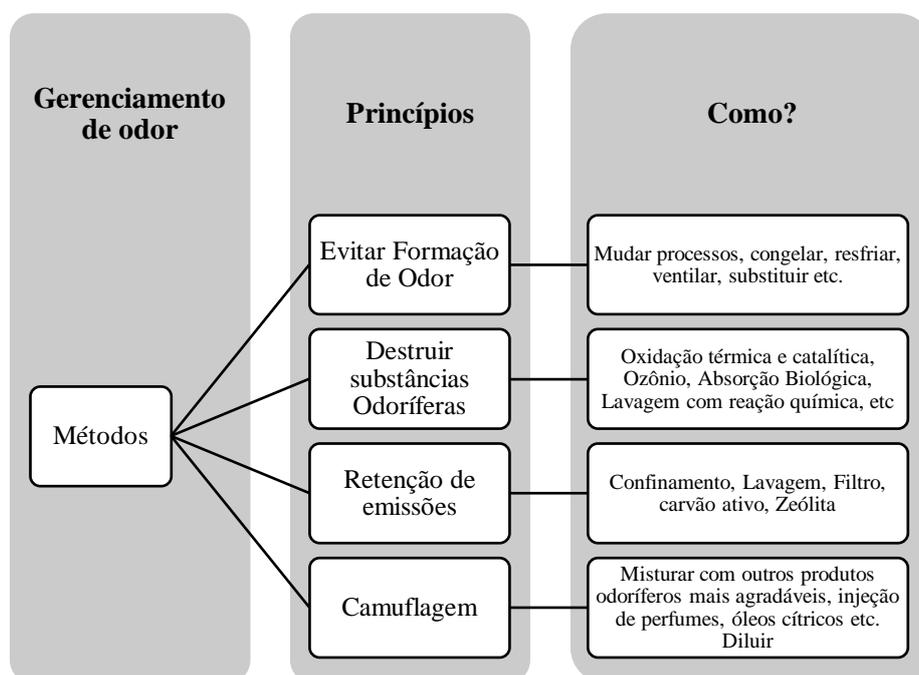
Outra substância odorífera que possui baixo limite de percepção e está presente na composição de gases oriundos de graxarias é a trimetilamina, o qual é citada por Pope et al. (1980). Ao analisar a Tabela 4 identifica-se que o limite de percepção para esta substância é de  $0,0005 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Anet et al. (2013) em pesquisa que teve como objetivo a identificação e quantificação de componentes odoríferos nas emissões de plantas de reciclagem animal concluiu que entre os 36 compostos quantificados na corrente de ar do processo, os compostos metanotiol, isopentanal e sulfeto de hidrogênio apresentaram as principais contribuições odoríferas de acordo com suas altas concentrações, geralmente superiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4.4 Métodos de gerenciamento de odores

A necessidade do gerenciamento de odores assume relevância a partir da constatação dos vários níveis de impactos gerados pelas fontes de emissão já citadas ao longo do trabalho. Desta forma, cumpre ao gerador o lançamento de medidas que atuem no controle e tratamento dessas emissões com vistas à minimização das consequências associadas. Assim, a prática mostra que o gerenciamento de odores pode ser conduzido por quatro diferentes caminhos, seja utilizado de forma isolada ou de modo complementar e combinado. Esses caminhos são categorizados por Durr (2015) pelos seguintes métodos: Evitar a formação do odor; Destruir as substâncias causadoras de odor; Retenção das emissões de odor; e Camuflagem do odor.

Os métodos citados por Durr (2015) são descritos e caracterizados no seu modo de atuar e gerenciar as emissões de odores na Figura 9.



**Figura 9:** Métodos de gerenciamento de odores (Fonte: adaptado DURR, 2015).

O método que visa evitar a formação de odor atua no sentido de alterar os processos considerados como as fontes mais significativas de emissão com o intuito de melhorar a performance do processo e consequentemente reduzir os subprodutos gasosos gerados pelos mesmos.

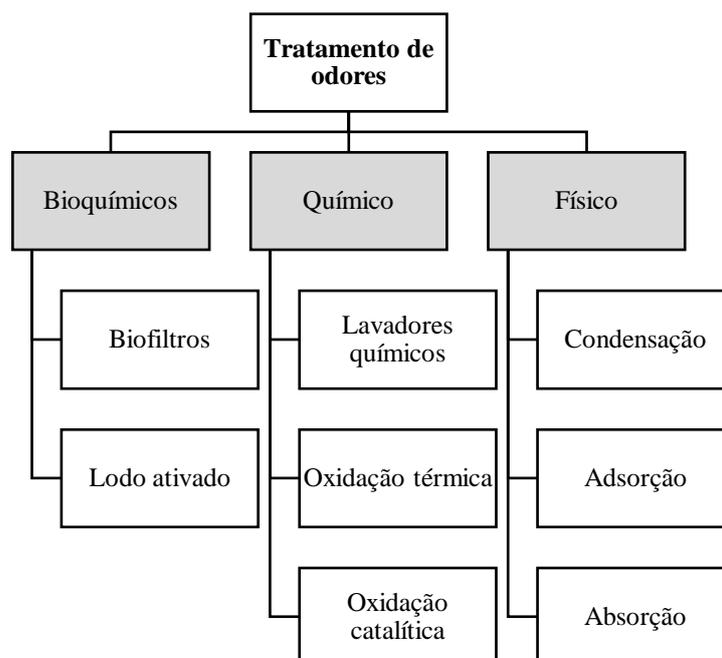
Numa hipótese de que sejam esgotadas as possibilidades de atuar na prevenção da formação de odor o caminho comumente adotado é a opção pela destruição das substâncias

odoríferas, ou seja, na conversão em compostos minerais que apresentem propriedades inertes. A destruição de compostos odoríferos é considerada um tratamento, assim como o método por retenção de emissões, porém se distinguem basicamente pelo primeiro ter a capacidade de mineralizar os odores e o segundo apenas transferir o componente odorante da fase gasosa para outra fase, podendo ser líquida ou sólida, não havendo necessariamente destruição.

Por último, Durr (2015) cita a camuflagem como um meio alternativo para a mitigação dos efeitos relacionados aos odores, onde o objetivo deste método é “mascarar” o odor incômodo característico de determinada substância através da incorporação de substâncias odoríferas qualificadas como agradáveis e aceitáveis pela comunidade afetada.

#### 4.4.1 Métodos de tratamento de odores

De acordo com Burgess et al. (2001) e Chernicharo et al. (2010) existem três métodos de tratamento de odores, podendo ser classificados em bioquímicos, químicos e físicos. Para cada tipo de classificação estão indicados alguns exemplos na Figura 10.



**Figura 10:** Classificação das tecnologias aplicadas ao tratamento de odores (Fonte: adaptado BURGESS et al., 2001; adaptado CHERNICHARO et al., 2010).

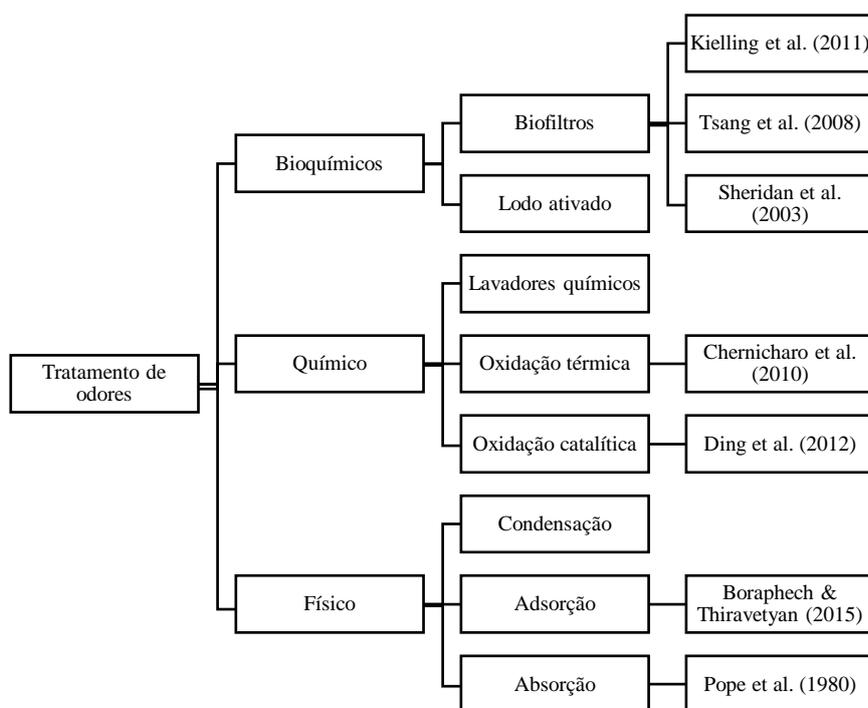
Como visto na Figura 10, são diversas as tecnologias disponíveis para o tratamento de odores, como técnicas de adsorção, lavagem de gases (absorção), processos catalíticos e até mesmo a incineração (oxidação térmica). Métodos de tratamento com base na adsorção e absorção possuem o inconveniente de gerar 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 (adaptado LISBOA et al., 2008). Segundo Luo e Lindsey (2006), ao longo das últimas décadas, os biofiltros tem se tornado um meio muito utilizado para o controle de odor, especialmente quando grandes volumes de gás necessitam de tratamento.

Existe uma quantidade significativa de estudos que apontam que essa tecnologia de biofiltro pode ser aplicada para tratamento de uma variedade de emissões odoríferas, principalmente a partir de sistemas de tratamento de resíduos e indústrias de processamento (LUO e LINDSEY, 2006).

Luo e Lindsey (2006) explicam que essa técnica consiste basicamente em passar o ar através de um filtro biológico, onde os gases odoríferos são removidos por processos que parecem incluir absorção-adsorção e bio-oxidação no filme do biofiltro. Os compostos odoríferos adsorvem sobre as superfícies de um meio e/ou são absorvidos no filme de umidade em partículas instaladas no equipamento. Desta forma, os compostos sorvidos são seguidos de uma oxidação por micro-organismos. Os produtos finais a partir do bio-oxidação completa dos compostos odoríferos são CO<sub>2</sub>, água, sais minerais, e biomassa microbiana

Segundo os mesmos autores, dentre as técnicas de tratamento disponíveis, a fotocatalise é considerada uma técnica de ponta, já que faz uso da nanotecnologia para a criação das estruturas dos catalisadores. O princípio de degradação dos gases por esta técnica é mediado por Processos Oxidativos Avançados (POA's).

A literatura científica apresenta vários trabalhos relacionados a estes métodos de tratamento de odores, sendo possível levantar e investigar alguns com a finalidade de compreender acerca das aplicações bem como da performance na redução das substâncias causadoras de odor (Figura 11).



**Figura 11:** Trabalhos da literatura relacionados aos tipos de tratamento convencionalmente empregados para redução de substâncias odoríferas.

**Tabela 5:** Exemplos de estudos relacionados a aplicação de técnicas no tratamento de odores de diversas fontes.

| Método                  | Descrição                             | Substâncias odoríferas  | Fonte                  | Redução das substâncias odoríferas**  | Autor                          |
|-------------------------|---------------------------------------|---|------------------------|---|--------------------------------|
| Absorção                | Solução de hipoclorito de sódio       | trimetilamina, H <sub>2</sub> S, metilmercaptana, dissulfureto de dimetilo, n-butanal | Graxaria               | Trimetilamina, H <sub>2</sub> S, metilmercaptana e dissulfureto (100%)<br>n-butanal (97%) | Pope et al. (1980)             |
| Biofiltro               | Cavaco de Pinus (leito filtrante)     | CO, SO <sub>2</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (hidrocarbonetos)                 | Indústria de alimentos | SO <sub>2</sub> (60%)<br>CO (86%)   | Kielling et al. (2011)         |
| Oxidação química        | Solução alcalina de ferrato (VI)      | Metilmercaptana   | *                      | 100%  | Ding et al. (2012)             |
| Biofiltro               | Fibras (leito filtrante)              | Ácidos graxos voláteis  | Tratamento de esgoto   | 95%   | Tsang et al. (2008)            |
| Biofiltro               | Substrato de aparas de madeira        | Ácido n-butírico  | Produção de suínos     | 100%  | Sheridan et al. (2003)         |
| Adsorção                | Adsorvente vegetal                    | Trimetilamina   | *                      | 69%   | Boraphech & Thiravetyan (2015) |
| Adsorção e fotocatalise | Sílica revestida com TiO <sub>2</sub> | sulfureto de dimetilo e dissulfureto de dimetilo                                      | *                      | sulfureto de dimetilo (100%)<br>dissulfureto de dimetilo (53%)                            | Nishikawa e Takahara (2001)    |

\* Fontes artificiais (produção de gás sintético em escala laboratorial);

\*\* Foram consideradas as remoções máximas de cada estudo.

Esses métodos de tratamento citados como exemplos na Tabela 5, guardadas as devidas diferenças e aplicações, são também objetos de uso em modelos comerciais disponibilizados em catálogos de fornecedores especializados na área de tratamento de gases. Durr (2015) organizou e sistematizou algumas categorias de métodos conforme descrito pela Figura 11, qualificando e classificando os referidos métodos por critérios dispostos na Tabela 6. O autor utilizou quatro critérios para qualificar esses métodos, indicados a seguir: **eficácia**; **eficiência**; **Capex**<sup>1</sup>; e **Opex**<sup>2</sup>.

**Tabela 6:** Caracterização dos métodos de tratamento e gerenciamento na emissão de substâncias odoríferas (Fonte: adaptado DURR, 2015).

| Método                                    | eficácia | eficiência | CAPEX | OPEX |
|---|----------|------------|-------|------|
| <b>A. Evitar formação de odor</b>         | ++       | ++         | ++    | ()   |
| <b>B. Destruir substâncias odoríferas</b> |          |            |       |      |
| • Oxidação Térmica                        | ++       | ++         | -     | --   |
| • Oxidação Catalítica                     | ++       | ()         | ()    | -    |
| • Oxidação com Luz                        | +        | ()         | -     | -    |
| • Oxidação com Ozônio                     | +        | +          | -     | -    |
| • Biológico                               | +        | ()         | ()    | +    |
| • Químico                                 | +        | ()         | ()    | ()   |
| <b>C. Retenção das emissões</b>           |          |            |       |      |
| • Enclausurar                             | ++       | +          | -     | +    |
| • Lavador                                 | -        | -          | +     | -    |
| • Filtrar                                 | -        | -          | ()    | ()   |
| • Carvão ativado, Zeólita                 | ()       | ()         | ()    | ()   |
| <b>D. Camuflagem</b>                      | -        | -          | +     | ()   |

Legenda: ++ muito eficiente, eficaz, baixos custos

-- pouco eficiente, eficaz, custos altos

() intermediário

<sup>1</sup> CAPEX é a sigla em inglês da expressão *Capital Expenditure*, que significa “investimento em bens de capital” e designa o montante de recursos investidos na aquisição ou melhoria de bens (máquinas, equipamentos, instalações, terrenos e demais itens de investimento fixo) de uma determinada empresa, visando as operações. É termo utilizado em análises de investimentos em projetos, como medida de base ao exame do retorno sobre o investimento que será realizado. Esses investimentos podem ser feitos através de aquisição ou desenvolvidos pela própria empresa (LAURÍA, 2015).

<sup>2</sup> OPEX é a sigla em inglês da expressão *Operational Expenditure*, que significa “despesas operacionais” e designa o montante de recursos gastos (custos ou despesas) necessários para o funcionamento de uma empresa (LAURÍA, 2015).

Dos métodos apresentados por Durr (2015) na Tabela 6 merecem destaque em razão da elevada eficácia aqueles relacionados a evitar a formação de odor, mais especificamente as de oxidação térmica e catalítica (destruição de substâncias odoríferas) e o enclausuramento (retenção das emissões).

Especificamente com relação aos métodos de tratamento, designados na Tabela 6 como “destruir substâncias odoríferas” e “retenção das emissões”, a oxidação térmica apresenta elevada eficácia e eficiência, porém os investimentos de instalação e os custos de operação são considerados onerosos, tornando-a uma tecnologia pouco acessível às empresas do ponto de vista financeiro.

A decisão sobre qual alternativa adotar para o controle das emissões odorantes deve resultar de um balanço entre critérios técnicos, econômicos e ambientais, levando-se em consideração os aspectos quantitativos e qualitativos de cada alternativa (CHERNICHARO et al., 2010).

#### **4.5 Processos Oxidativos Avançados (POA's)**

Os POA's são definidos como processos de oxidação em que intermediários altamente reativos (por exemplo, radicais hidroxila  $\text{OH}\cdot$ ) 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. Os POA's podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos, que envolvem reações usando  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  com ou sem luz UV; e sistemas heterogêneos, que empregam catalisadores, como os semicondutores. Salienta-se que na presença de  $\text{OH}\cdot$ , é possível alcançar taxas de reações de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que aquelas encontradas com oxidantes químicos convencionais (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Além da classificação por sistemas homogêneos ou heterogêneos as técnicas de oxidação podem ser diferenciadas por aquelas em que fazem o uso de energia radiante (processo fotoquímico) e daqueles que não fazem (processo não fotoquímico), como segue na Tabela 7.

**Tabela 7:** Resumo dos tipos de Processos Oxidativos Avançados existentes.

| <b>Tipo de processo</b> | <b>Tratamentos</b>   |
|-------------------------|--|
| Não Fotoquímico         | Descarga eletrohidráulica – Ultrassom  |
|                         | Oxidação eletroquímica   |
|                         | Ozonização com peróxido de hidrogênio (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |
|                         | Oxidação em meio alcalino (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> )                           |
|                         | Processos Fenton (Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e relacionados     |
| Fotoquímico             | Fotocatálise heterogênea   |
|                         | Foto-Fenton e relacionados   |
|                         | Processos fotoquímicos   |
|                         | UV/O <sub>3</sub>  |
|                         | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   |

Fonte: Adaptado Alvarez et al. (2011).

Como visto anteriormente, os POA's são um grupo de processos oxidativos que apresentam alto poder de degradação de diversos compostos. Entre esses processos, conforme apontado na Tabela 8, a fotocatalise heterogênea se destaca dos demais processos oxidativos por não lançar mão de reagentes agressivos, como por exemplo peróxidos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>).

#### 4.6 Fotocatálise utilizando TiO<sub>2</sub>

A fotocatalise heterogênea tem sido intensamente estudada nas últimas décadas por ter como vantagem principal a necessidade apenas de energia fotônica para ativar os fenômenos de conversão química, característica essa que contrasta com as reações de catálise convencional que necessitam de calor para a ativação (CHEN e POON, 2009).

Fotocatálise é geralmente considerada como a catálise de uma reação fotoquímica em uma superfície sólida, geralmente um semicondutor. Esta definição simples, embora correta e útil, oculta o fato de que devem ocorrer pelo menos duas reações simultâneas, a primeira envolvendo oxidação, a partir de lacunas fotogeradas e a segunda envolvendo redução, a partir de elétrons fotogerados. Ambos os processos devem ser equilibrados precisamente para que o próprio fotocatalisador não sofra alterações, o que é, afinal, um dos requisitos básicos para um catalisador (FUJISHIMA et al., 2008).

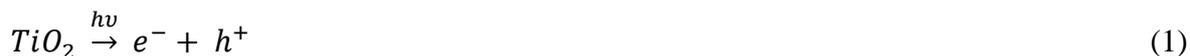
De acordo com Fujishima et al. (2007), os estudos intensivos em fotocatalise heterogênea começaram há três décadas após a descoberta da cisão da molécula da água induzida pela fotoirradiação sobre eletrodos de  $\text{TiO}_2$ , fenômeno conhecido por efeito Honda-Fujishima. Os primeiros estudos foram focados na utilização da energia solar para a produção de hidrogênio como combustível limpo a partir da água. No entanto, vários pesquisadores também descobriram que as partículas de semicondutores iluminadas poderiam ser de interesse e úteis por catalisarem uma grande variedade de reações redox de substratos orgânicos e inorgânicos. A partir daí, extensos estudos foram iniciados sobre as aplicações ambientais da fotocatalise heterogênea. Durante a última década, aplicações práticas de fotocatalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  têm sido implementadas em ambientes interiores e exteriores.

Nakata e Fujishima (2012), Brancher (2012) e Carmo (2009) assinalam que entre os POA's, a fotocatalise heterogênea, utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, é uma tecnologia emergente e promissora por apresentar vantagens como: não utiliza reagentes químicos;  $\text{TiO}_2$  é um composto atóxico e estável; baixo custo e alta disponibilidade; apropriada para o tratamento de efluentes gasosos e líquidos que contém concentração de poluentes da ordem de ppm (partes por milhão) e ppb (partes por bilhão); possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo.

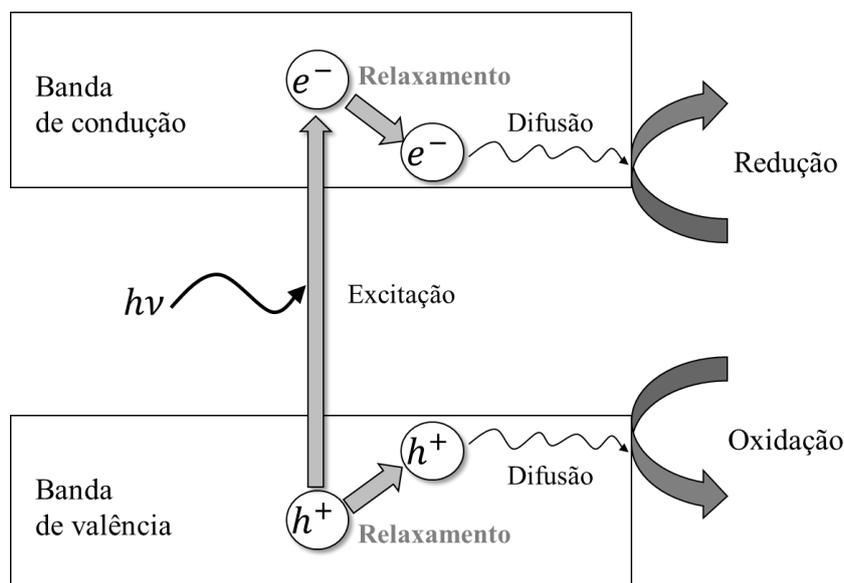
Com relação a essa última vantagem é importante destacar que o rendimento fotocatalítico encontra maior eficiência na faixa da radiação UV, embora segundo Pacheco-Torgal & Jalali (2011), a luz visível ainda permite que as taxas de degradação resultem em níveis aceitáveis.

A eficácia de uma reação fotocatalítica depende de certos fatores que governam a cinética da fotocatalise, como por exemplo, a concentração inicial de reagente, radiação, massa do catalisador, pH, temperatura, etc. Não obstante, para todos os tipos de reações fotocatalíticas é observado que a taxa de variação da reação é diretamente proporcional ao fluxo radiante (MALATO et al., 2009 citado por ALVAREZ et al., 2011). Ademais, nos estudos de Nogueira & Jardim (1996) se observa que a degradação de contaminantes é incrementada com o aumento da irradiância solar UV, mostrando uma dependência linear com a intensidade da luz no intervalo de 20 a 30  $\text{W m}^{-2}$ .

O processo fotocatalítico heterogêneo é uma sequência de reações muito complexas, embora possa basicamente ser expressa pela Equação 1 (TARR, 2003):



O mesmo autor explica que os elétrons ( $e^-$ ) e a lacuna ( $h^+$ ) geradas na excitação do semiconductor podem reagir com compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador e iniciar reações de oxidação ou redução, conforme ilustra o esquema da Figura 12.



**Figura 12:** Ilustração esquemática da formação de portadores de carga (lacuna “ $h^+$ ” e elétron “ $e^-$ ”) fotogerados na absorção da luz ultravioleta (Fonte: NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

A Figura 12 ilustra o comportamento dos elétrons ( $e^-$ ) que quando excitados e promovidos à banda de condução podem desencadear reações de redução, e a lacuna ( $h^+$ ) gerada pode iniciar reações de oxidação de moléculas que estejam em contato com a superfície. Em geral, de acordo com Ochiai e Fujishima (2012), esses portadores de carga reagem com espécies químicas tais como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}_2$  para produzir radicais hidroxila ( $\text{OH}$ ), ânions radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  que contribuem para a decomposição de compostos sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$ . As reações que ocorrem na superfície de um semiconductor fotocatalítico podem ser resumidas em seis passos (KANECO e OKURA, 2002 citado por OLIVEIRA et al., 2009):

- 1) absorção de uma unidade de luz com a formação de uma banda de condução de elétron e uma banda de valência de carga positiva (lacuna) no semiconductor;

- 2) transferência de um elétron e de uma lacuna para a superfície;
- 3) recombinação dos pares elétron-lacuna durante o processo de reação;
- 4) estabilização de um elétron e uma lacuna na superfície de modo a aprisionar um elétron e uma lacuna, respectivamente;
- 5) redução e oxidação de moléculas na superfície;
- 6) troca de um produto por um reagente médio na superfície.

Entre esses passos, a absorção de luz (etapa 1) e subsequentes reações redox na superfície (etapa 5) são as chaves do processo da fotocatalise (KANECO e OKURA, 2002 citado por OLIVEIRA et al., 2009). De acordo com Paz (2012) as principais reações que ocorrem quando uma partícula semicondutora de  $TiO_2$  é irradiada estão descritas e esquematizadas a seguir:

Fotoativação da partícula do semicondutor, conforme Equação 2:

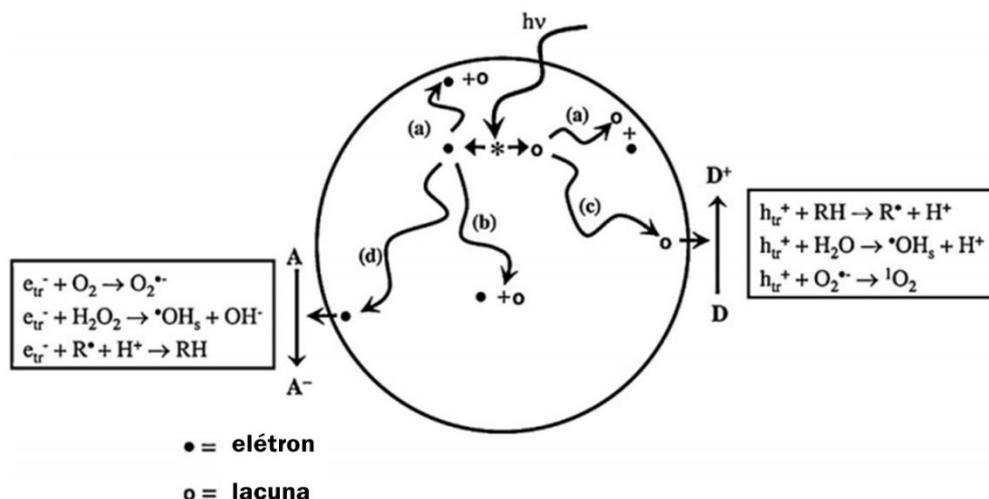


Segundo Fujishima et al. (2008), o elétron ( $e_{BC}^-$ )<sup>3</sup> e a lacuna ( $h_{BV}^+$ )<sup>4</sup> "caminham aleatoriamente" para a superfície do  $TiO_2$  e são aprisionados nesta região ( $e_{tr}^-$  e  $h_{tr}^+$ )<sup>5</sup>. De acordo com a Figura 14, o elétron e a lacuna aprisionados reagem com aceptores "A" (c) ou moléculas doadoras "D" (d), respectivamente, ou recombina-se nos sítios de aprisionamento da superfície do fotocatalisador (a). O elétron e a lacuna também podem se recombinar abaixo da superfície do fotocatalisador com a liberação de calor (b).

<sup>3</sup> O subscrito BC no termo  $e_{BC}^-$  significa "banda de condução".

<sup>4</sup> O subscrito BV no termo  $h_{BV}^+$  significa "banda de valência".

<sup>5</sup> O subscrito nos termos  $e_{tr}^-$  e  $h_{tr}^+$  significa "aprisionado", do inglês "trapped".



**Figura 13:** Processos que ocorrem na partícula de  $TiO_2$  após excitação UV (Fonte: FUJISHIMA et al., 2008).

Reação entre a lacuna foto gerada e a água adsorvida (Equação 3), indicada no passo (c) da Figura 13:



Formação do íon radical superóxido (Equação 4) representado pela sequência do passo (d) da Figura 14:



A formação do íon radical superóxido, segundo Lan et al. (2013), é explicada pela condição de que os elétrons na banda de condução podem favorecer a redução de aceptores de elétrons através da presença de ar absorvido nas superfícies de  $TiO_2$  ( $O_2 + e_{BC}^-$ ) para formar radicais adsorvidos ( $O_2^{\bullet -}$ ).

Formação de peróxido de hidrogênio, de acordo com Equações 5, 6, 7 e 8:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio (Equações 9 e 10):



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação com produção de radicais hidroxila (Equação 11):



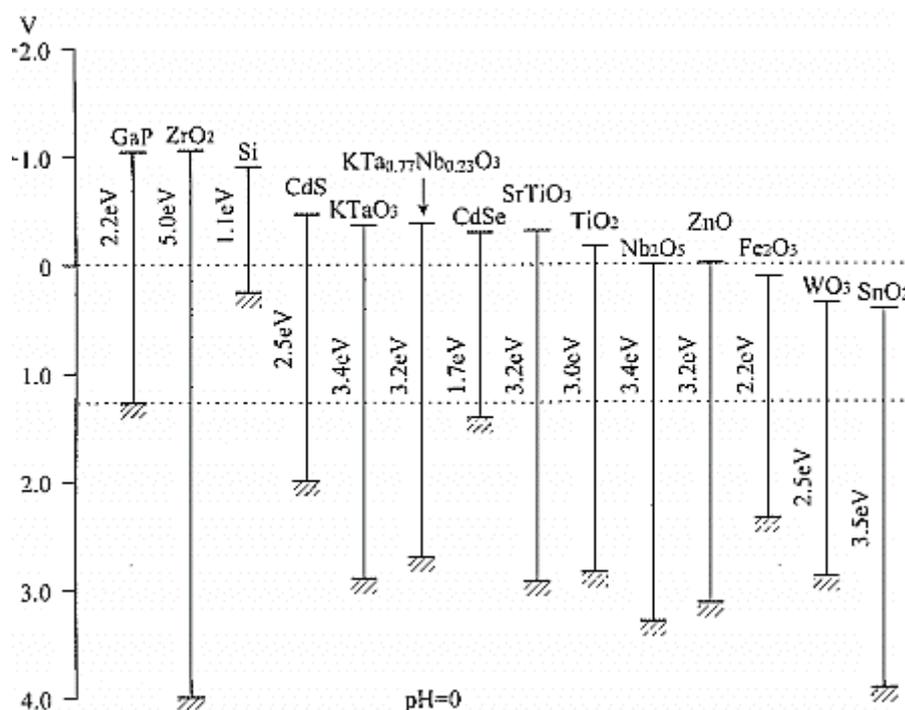
No mecanismo das últimas 3 reações apresentadas, Etacheri et al. (2015) explicam que as espécies OH altamente reativas são geradas como resultado da cisão homolítica do peróxido de hidrogênio, ou o  $H_2O_2$  atua como um aceptor de elétrons.

Essas reações ocorrem não somente em partículas de  $TiO_2$ , mas também em outros semicondutores com propriedades semelhantes. Segundo Alberici (1996) e Feltrin et al. (2013), além do dióxido de titânio, vários semicondutores como sulfeto de cádmio (CdS), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de estanho ( $SnO_2$ ) e óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) tem sido utilizados em processos fotocatalíticos, embora o dióxido de titânio seja o mais utilizado, pois possui a característica de combinar duas propriedades importantes no processo, que são a fotoatividade e a fotoestabilidade.

A fotoatividade do  $TiO_2$  é elevada em comparação com a de outros óxidos, sendo eficiente sob diversas condições de uso e aplicação, no entanto, de acordo com Fujishima et al. (1999) o potencial fotocatalítico do  $TiO_2$  pode acabar sendo limitado pelo comprimento de onda da radiação incidente sobre sua superfície. Os autores citam que a fotoatividade do

dióxido de titânio é maior para comprimentos de onda menores que 400 nm, o que equivale em energia aproximadamente 3,0 eV, ou seja, essa energia mínima seria necessária para desencadear as atividades eletrônicas do semicondutor  $\text{TiO}_2$ , o que em outras palavras quer dizer que a excitação do elétron para a banda de condução e a geração da lacuna dependem do que se denomina “band gap”.

A Figura 14 apresenta os valores de “band gap” para outros tipos de semicondutores utilizados em processos fotocatalíticos.

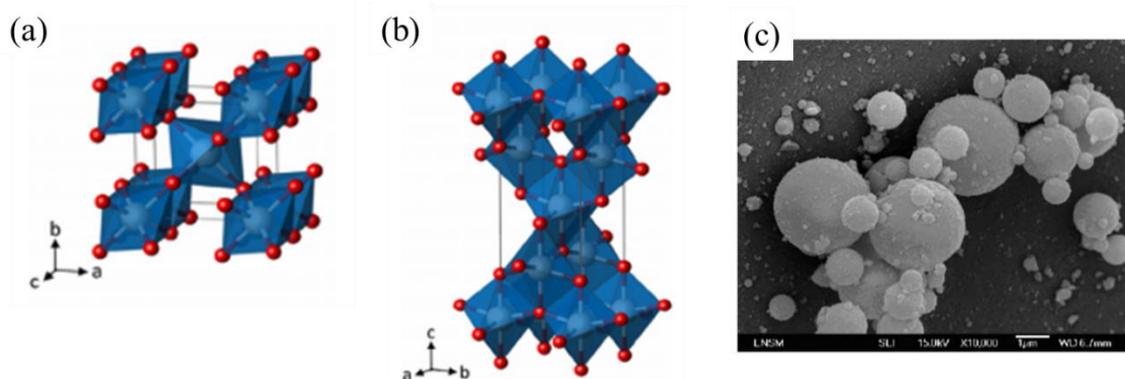


**Figura 14:** Diagrama de energia de semicondutores típicos.

Pela Figura 14 percebe-se que existem semicondutores com “band gap” inferiores ao  $\text{TiO}_2$ , como por exemplo o CdS (2,5 eV), entretanto, conforme observa Feltrin et al. (2013), o CdS, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Além deste, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  possuem um limite de banda de condução e necessitam de um sistema elétrico externo para desenvolverem suas reações.

O  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookite. Cada uma delas com uma estrutura cristalina característica, sendo as duas primeiras as mais comuns. Cada uma das estruturas consiste de cátions  $\text{Ti}^{4+}$  no centro de um octaedro de

oxigênio, cuja tendência de simetria rutilo-anatase-brookite é sempre decrescente (NORTON e CARTER, 2007). No entanto, Lan et al. (2013) explicam que dentre estas formas, apenas rutilo e anatase apresentam efeitos fotocatalíticos. As Figuras 15 (a) e (b) mostra a estrutura cristalográfica destas duas formas.



**Figura 15:** Formas alotrópicas do  $\text{TiO}_2$ : (a) rutilo; (b) anatase. Em vermelho os átomos de oxigênio e em branco (centro) os átomos de titânio; e (c) Nanomoléculas de titânio sobre suportes minerais (Fonte: LAN et al., 2013; XU et al, 2003).

A estrutura cristalográfica do rutilo consiste em octaedros de  $\text{TiO}_6$  unidos pelos vértices (“corner-shared”) em uma célula tetragonal (Figura 15 (a)), enquanto que a estrutura da anatase consiste em octaedros de  $\text{TiO}_6$  unidos pelas arestas (“edge-shared”) em uma célula tetragonal (Figura 15 (b)).

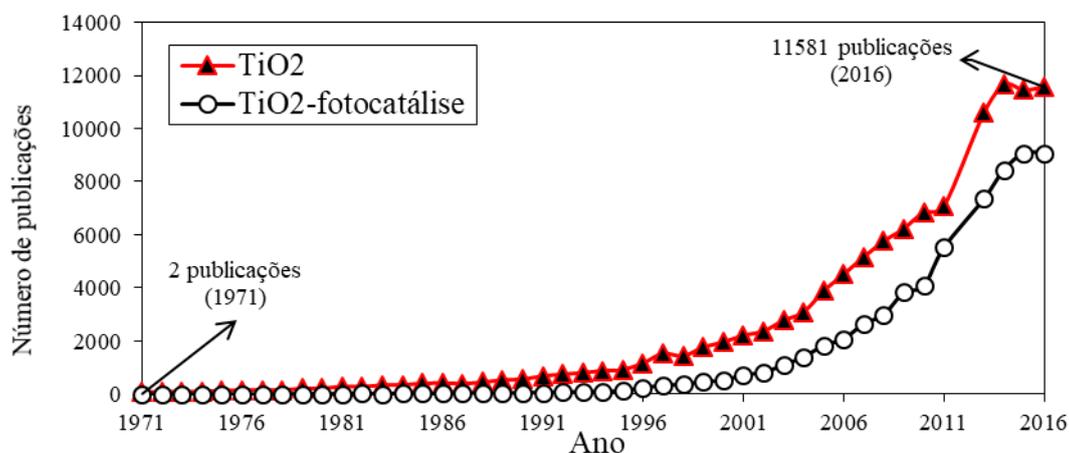
Rutilo e anatase apresentam propriedades físicas muito semelhantes, com algumas ligeiras diferenças. Por exemplo, ambos têm um largo “band gap” (3,0-2,3 eV), essa propriedade física faz com que as nanopartículas de rutilo necessitem que absorvam luz visível enquanto que a forma anatase absorva UV-A de maneira a mostrar efeitos catalíticos induzidos pela radiação (LAN et al., 2013).

Saleiro et al. (2010) indica que no processo de degradação fotocatalítica o catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) em forma de pó fino pode ser usado de distintas formas, tais como dispersado na solução aquosa, ancorado num suporte adequado, ou ainda num leito fluidizado. No entanto, existe uma preferência para o uso do catalisador ancorado num suporte adequado, como mostra a Figura 15 (c).

Estas formas de  $\text{TiO}_2$ , como aquela apresentada na Figura 15 (c), podem ser minerais naturais ou podem ser preparadas sinteticamente. No entanto, somente as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente (SALEIRO et al., 2010).

Segundo Carp et al. (2004), as fontes minerais de  $\text{TiO}_2$  são rutilo, ilmenita e leucóxeno (produto da ilmenita). Destas fontes 93% a 96% do rutilo consiste em dióxido de titânio, a ilmenita pode conter entre 44% e 70% de  $\text{TiO}_2$  e os concentrados de leucóxeno podem conter até 90% de  $\text{TiO}_2$ . Cerca de 98% da produção mundial é usada para fazer pigmentos brancos, e somente os 2% restantes são usados para fazer titânio (metal), revestimentos de haste de solda, fluxos e outros produtos

O crescimento das pesquisas em torno do tema fotocatalise mediada por  $\text{TiO}_2$  tem se acentuado nos últimos 30 anos, cenário esse que se reflete de forma objetiva no número de publicações que tratam de aspectos teóricos e aplicações práticas das reações fotocatalíticas registradas pela base de dados do Scopus® ilustrada na Figura 16.



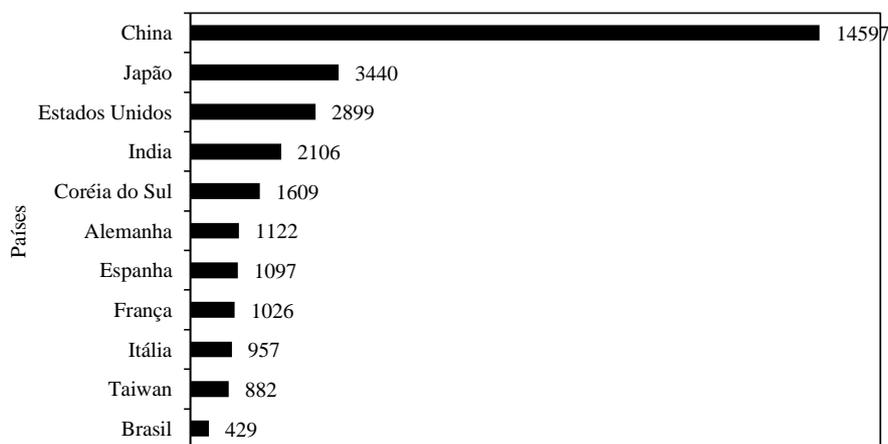
**Figura 16:** Número de publicações sobre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ -fotocatalise por ano (Fonte: SCOPUS, 2017).

A Figura 16 consegue evidenciar que o crescimento das publicações sobre  $\text{TiO}_2$  e suas aplicações se pronunciou substancialmente a partir dos anos 2000. Atualmente, o número de publicações supera 11.000 registros pela base de dados do Scopus®, que é considerada a maior base de dados científicos do mundo.

Segundo Carp et al. (2004), o campo mais ativo da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  é a fotodegradação de compostos orgânicos. O  $\text{TiO}_2$  tornou-se um fotocatalisador muito utilizado em tecnologias de descontaminação ambiental para uma grande variedade de

compostos orgânicos, vírus, bactérias, fungos, algas e células, que podem ser totalmente degradadas e mineralizadas em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ânions inorgânicos inofensivos.

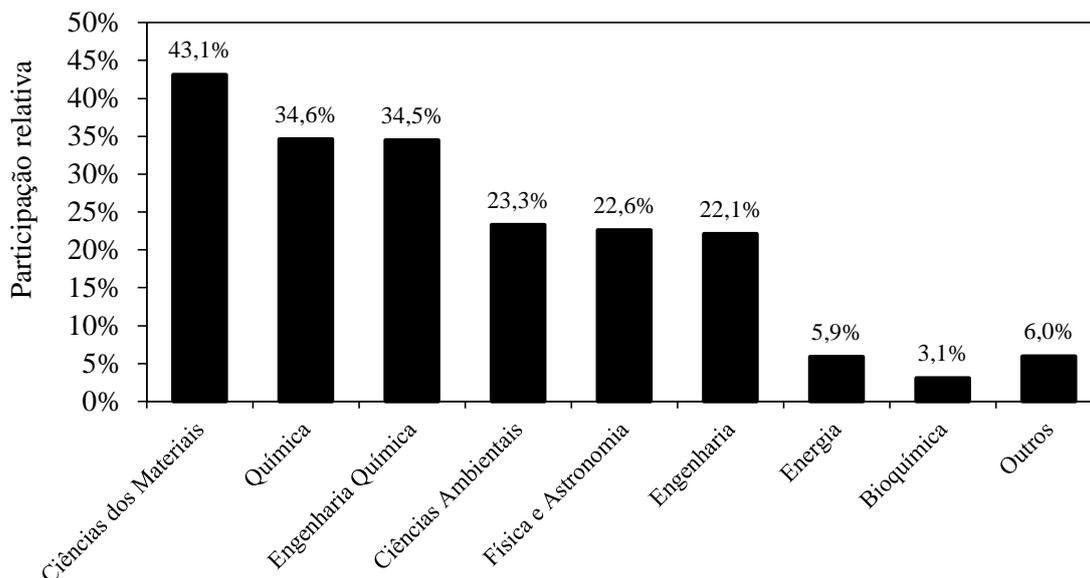
Por meio da base de dados Scopus®, a qual armazena dezenas de periódicos dos mais relevantes do mundo, foi possível apontar um ranking dos principais países que se destacam na divulgação de resultados de pesquisas sobre fotocatalise. A Figura 17 apresenta os países mais relevantes e alguns países da América Latina, como Brasil, Argentina e Chile.



**Figura 17:** Quantidade de trabalhos publicados em fotocatalise no mundo (1912 – 2015).  
(Fonte: SCOPUS, 2017)

Pela Figura 17 constata-se que os países do extremo oriente, China e Japão, guardam uma significativa contribuição nessa área de pesquisa, seguidos dos Estados Unidos. A China e Japão desde 1975 já contribuíram com mais de 18.000 trabalhos.

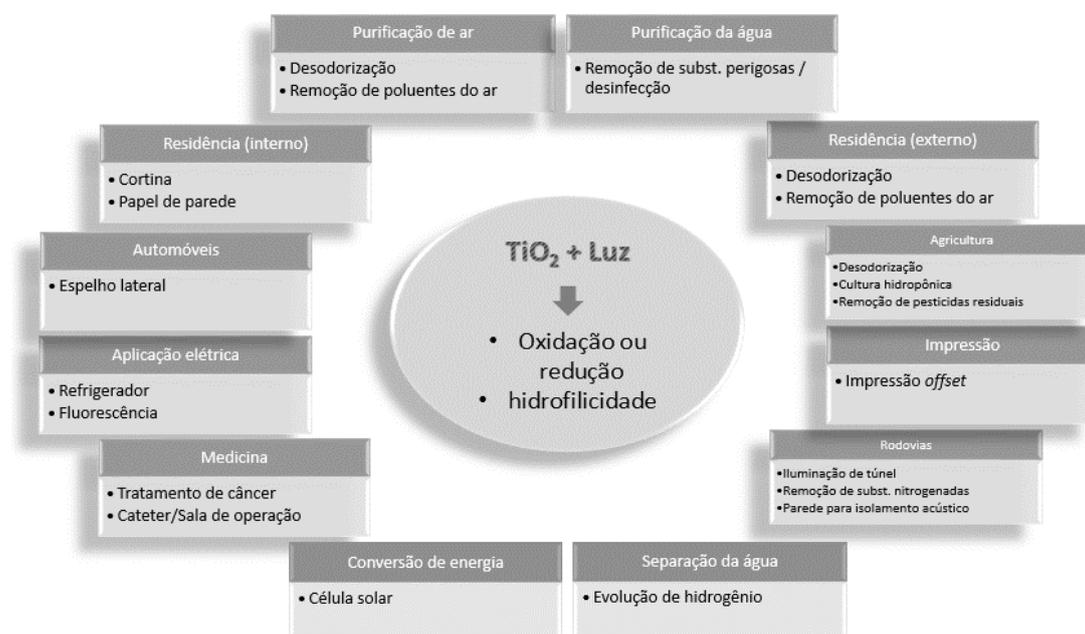
Os trabalhos de fotocatalise da base de dados SCOPUS® estão direcionados majoritariamente para área de Ciências dos Materiais, com uma participação de aproximadamente de 43,1%, conforme apresenta a Figura 18. Em segundo lugar a área da Química seguida em terceiro lugar da Engenharia Química, com 34,6% e 34,5%, respectivamente.



**Figura 18:** Áreas temáticas de aplicação da fotocatalise. (Fonte: SCOPUS, 2017)

#### 4.6.1 Aplicações da Fotocatalise utilizando $TiO_2$

O potencial de uso da fotocatalise utilizando dióxido de titânio é abrangente em termos de aplicação nas mais diversas áreas. A fotocatalise se destaca não somente para o tratamento de poluentes, mas para geração de energia e uso na medicina (Figura 19).



**Figura 19:** Campo de usos e aplicações da tecnologia de fotocatalise por dióxido de titânio (Fonte: NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

Basicamente, o uso e aplicação (Figura 19) que se faz a partir do fenômeno fotocatalítico utilizando  $\text{TiO}_2$  deriva de duas propriedades que emergem da sua relação com a incidência de luz, aqui identificado pelos potenciais de oxi-redução e hidrofiliçidade de suas superfícies, as quais são objeto de inúmeras pesquisas relatadas na literatura.

Segundo Fujishima et al. (2007), a comercialização de produtos à base de  $\text{TiO}_2$  com propriedades fotocatalíticas começou em meados de 1990 no Japão. Mais de 2.000 empresas aderiram a esta nova indústria, cujos produtos são aplicados aos objetivos de auto-limpeza, purificação do ar, purificação de água e efeitos bactericidas. Os materiais externos da construção de auto-limpeza, como telhas, vidro, filmes plásticos, revestimentos, etc, são os produtos mais populares. O mercado de purificadores de ar tem crescido muito rapidamente ao longo dos últimos dois anos, devido à crescente preocupação do público para poluentes do ar interior, tais como formaldeído, tolueno, acetaldeído, etc.

Dentre as várias aplicações, certamente uma das mais importantes da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  é a desodorização. Os sistemas convencionais de purificação de ar geralmente filtram os poluentes, que se acumulam nos filtros que acabam se tornando saturados, reduzindo sua capacidade após certo período de uso. A limpeza dos filtros de ar saturados gera uma poluição secundária. Os fotocatalisadores são capazes de decompor as substâncias orgânicas ao invés de acumulá-las (CAMPOS, 2009).

De modo a corroborar com as indicações anteriores, Oliveira et al. (2009) também afirmam que dentre as diversas tecnologias empregadas no tratamento de poluentes no ar a fotocatalise sobre  $\text{TiO}_2$  se destaca, pois não gera nenhum outro resíduo a ser tratado, além de exigir pouca ou nenhuma manutenção (estabelecidas condições de operação) e seu custo é baixo se comparado a outras técnicas como a adsorção, a lavagem e incineração de gases.

Neste sentido, a fotocatalise por  $\text{TiO}_2$  apresenta diversos estudos com relação ao uso e aplicação na área ambiental, principalmente com relação ao tratamento e remediação de poluentes. É possível concluir que existe certa predominância do uso da fotocatalise para o tratamento de poluentes em fase líquida – tratamento de águas e efluentes – como evidenciam os trabalhos de Nogueira & Jardim (1996), Alfano et al. (2000), Bekbolet et al. (1996) e Bahnemann (2004). No entanto, o uso de processos fotocatalíticos para poluentes em fase gasosa apresenta números significativos e expressivos, o que reflete a viabilidade do uso desta tecnologia para fins de tratamento destes poluentes, conforme foi estudado como por exemplo em Lacey e Schirmer (2008), Casagrande et al. (2012), Guillard et al

(2007), Hurtado (2012), Rodriguez (2008), Brancher (2012), Kataoka et al. (2005), Kako et al. (2005), Sopyan (2007), Kato et al. (2005) e Alonso-Tellez et al. (2012).

Apesar disso, a implementação efetiva desta tecnologia sofre com alguns aspectos técnicos. Os autores acreditam que o grande problema para implementação de processos fotocatalíticos para tratamento de emissões seja o desenvolvimento e otimização de reatores em escala industrial, onde uma interface com a engenharia faz-se necessária.

#### 4.6.2 Fotocatálise aplicada a poluentes em fase gasosa

A fotocatalise heterogênea basicamente se divide em aplicações sobre interfaces líquido-sólido e gás-sólido, e segundo Fu et al. (1996), uma vez que muitos fatores físicos e químicos (limitações de transferência de massa, propriedades de adsorção e dessorção do fotocatalisador, a presença de espécies ativas fotoinduzidas, os potenciais químicos de reagentes e intermediários etc.) podem ser afetados significativamente pela presença de água, esses autores observaram diferenças notáveis entre gás-sólido e líquido-sólido para os processos heterogêneos de oxidação fotocatalítica. Em geral, as taxas de oxidação obtidas em reatores gás-sólido são muito superiores às taxas tipicamente relatadas para reatores líquido-sólido.

Assim, a literatura científica tem demonstrado através de seus relatos que é possível degradar e transformar por meio da fotocatalise uma ampla gama de compostos gasosos. A Tabela 8 indica alguns trabalhos voltados a fotocatalise gás-sólido utilizando o  $\text{TiO}_2$  como semicondutor.

**Tabela 8:** Compostos gasosos tratados por fotocatalise- $\text{TiO}_2$ .

(continua)

| Composto        | Fórmula                  | Concentração (ppm) | Fotocatalisador                                    | Eficiência (%) | Autor                    |
|-----------------|--------------------------|--------------------|--|----------------|--------------------------|
| Óxido Nítrico   | NO                       | 20                 | $\text{TiO}_2$ -Anatase e $\text{TiO}_2$ -Rutilo   | 100            | Casagrande et al. (2012) |
| Tricloroetileno | $\text{C}_2\text{HCl}_3$ | 30                 | $\text{TiO}_2$ -Anatase e $\text{TiO}_2$ -Brookita | 91             | Hurtado (2012)           |
| Formaldeído     | $\text{CH}_2\text{O}$    | 24                 | $\text{TiO}_2$ -Anatase e $\text{TiO}_2$ -Brookita | 100            |                          |

**Tabela 9:** Compostos gasosos tratados por fotocatalise-TiO<sub>2</sub>.  
(conclusão)

| Composto              | Fórmula   | Concentração (ppm) | Fotocatalisador  | Eficiência (%) | Autor                       |
|-----------------------|---|--------------------|--|----------------|-----------------------------|
| Sulfeto de hidrogênio | H <sub>2</sub> S                                | 30                 | TiO <sub>2</sub> -Anatase e TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> | 60             | Rodriguez (2008)            |
|                       |   | 10                 | TiO <sub>2</sub> -Anatase                                      | 100            | Kako et al. (2005)          |
|                       |   | 50                 | TiO <sub>2</sub> -Anatase e TiO <sub>2</sub> -Rutilo           | 94             | Sopyan (2007)               |
|                       |   | 15                 | TiO <sub>2</sub> -Anatase                                      | 100            | Alonso-Tellez et al. (2012) |
| Dimetilsulfeto        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .S              | 400                | TiO <sub>2</sub>   | 30             | Cantau et al. (2007)        |
|                       |   | 10                 | TiO <sub>2</sub> -Anatase                                      | 100            | Nishikawa e Takahara (2001) |
| Dimetildisulfeto      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .S <sub>2</sub> | 50                 | TiO <sub>2</sub>   | 18             | Cantau et al. (2007)        |
|                       |   | 10                 | TiO <sub>2</sub> -Anatase                                      | 100            | Nishikawa e Takahara (2001) |

Em geral, como pode ser visto na Tabela 8, os trabalhos de degradação fotocatalítica utilizando TiO<sub>2</sub> optam majoritariamente pelo uso da fase cristalina TiO<sub>2</sub>-Anatase, por ser considerada a fase mais fotoativa dos três tipos de estruturas cristalinas existentes, embora a fase TiO<sub>2</sub>-Rutilo ser menos fotoativa também tem seu uso devido principalmente ser mais estável e com maior durabilidade do que a fase cristalográfica Anatase.

Dentre os gases utilizados nos experimentos fotocatalíticos (Tabela 8), existe um registro significativo de estudos voltados a degradação de sulfeto de hidrogênio (RODRIGUEZ, 2008; KAKO et al., 2005; SOPYAN, 2007; ALONSO-TELLEZ et al., 2012; BRANCHER, 2012; CANELA et al., 1998; CAMPOS, 2009). Nestes trabalhos os autores conseguiram alcançar eficiências de oxidação de até 100% da concentração de H<sub>2</sub>S.

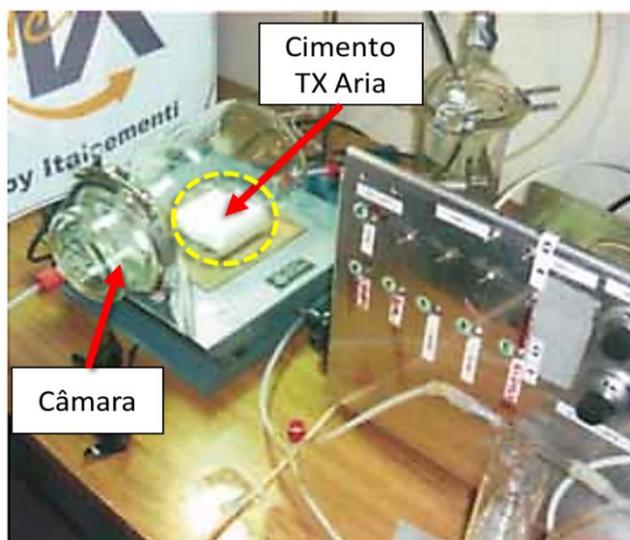
Além do sulfeto de hidrogênio, a degradação fotocatalítica com TiO<sub>2</sub> também é aplicável para outros tipos de compostos gasosos, como: dimetilsulfeto (LANGENHOVE et al., 2005; CANTAU et al., 2007; NISHIKAWA e TAKAHARA, 2001), dimetildisulfeto (GUILLARD et al., 2007; CANTAU et al., 2007; NISHIKAWA e TAKAHARA, 2001), formaldeído (HURTADO, 2012), tricloroetileno (HURTADO, 2012), óxido nítrico (CASAGRANDE et al., 2012), acetaldeído e amônia (SOPYAN, 2007).

### 4.6.3 Tintas Fotocatalíticas aplicadas ao tratamento de poluentes em fase gasosa

O mercado de tintas possui uma linha exclusiva de produtos com propriedades fotocatalíticas. Segundo Italcementi (2017), a tecnologia fotoquímica aplicada aos materiais de construção pode ser uma ótima solução. Intensas investigações neste campo tem proporcionado as bases para uma ampla aplicação em diferentes setores industriais.

Dentre os produtos fotocatalíticos existentes é possível apontar o TXActive® como um produto mundialmente reconhecido que teve suas propriedades testadas e comprovadas cientificamente. O TXActive® trata-se de um produto que possui funções fotocatalíticas e se constitui no princípio ativo de outros produtos de natureza de aplicação sobre superfícies.

A empresa italiana Italcementi comercializa linha de produtos que levam na sua composição o princípio fotocatalítico TXActive®, como é o caso do cimento TX Aria®. A Figura 20 ilustra um experimento realizado com esse cimento com o objetivo de mostrar a redução da concentração de contaminantes gasosos que entram em contato com a superfície do cimento.

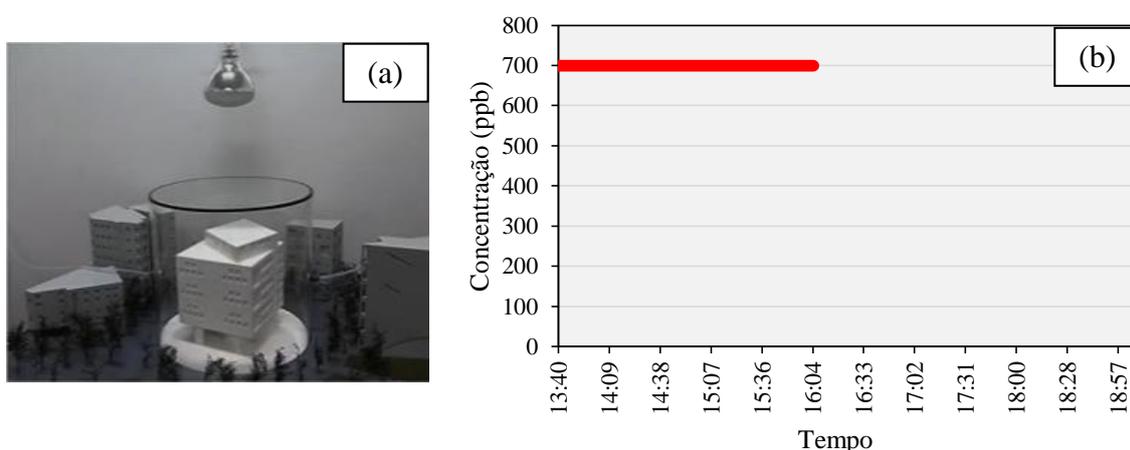


**Figura 20:** Câmara utilizada para medir a redução de  $\text{NO}_2$  (Fonte: adaptado ITALCEMENTI, 2017).

Pela Figura 20 observa-se uma câmara de volume conhecido em que é soprado  $\text{NO}_2$  diluído com uma corrente de ar, de modo a atingir uma concentração de contaminante predefinida. No interior está instalado um analisador de  $\text{NO}_2$ , uma lâmpada UV e um material de amostra feita com cimento TX Aria®.

Neste estudo apresentado pela Italcementi (2017), são realizados vários testes com uma intensidade de luz definida e concentrações de contaminantes no interior da câmara de medida após a reação fotocatalítica. Sob certas condições de laboratório foi possível obter uma redução de até 91% de  $\text{NO}_2$ .

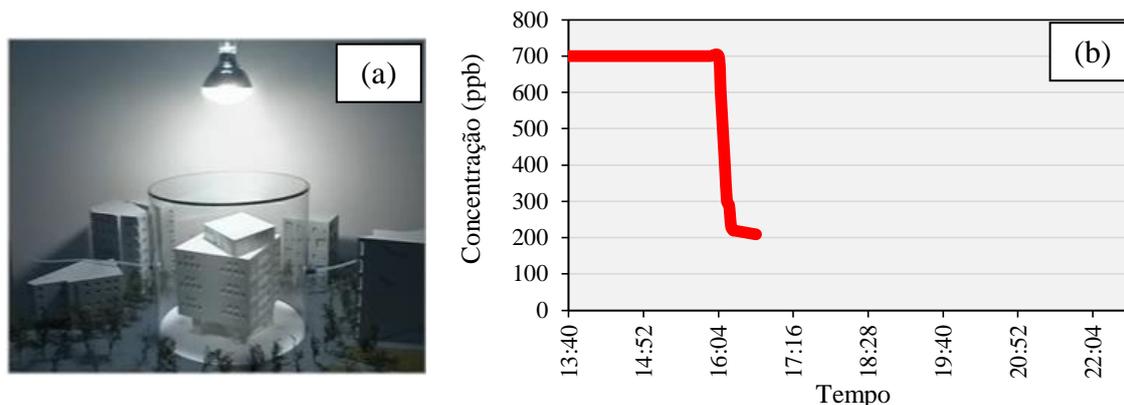
Em outro experimento, realizado por Cimax (2017), onde o princípio TXActive® é utilizado em uma tinta de nome comercial Cimax Ecosystem®. No ensaio experimental em questão é montado um aparato constituído de uma estrutura recoberta com tinta fotocatalítica, estrutura essa que encontra-se no interior de cilindro translúcido por qual passa uma corrente de gás poluente. Externamente é colocado uma fonte de luz artificial, conforme Figura 21 (a).



**Figura 21:** (a) Cilindro contendo objeto sólido com superfície recoberta com tinta; (b) gráfico ilustrativo mostrando a concentração do poluente constante. (Fonte: Cimax, 2017)

Com a luz apagada (Figura 21 (a)) no interior do cilindro há uma concentração constante de elementos poluentes de aproximadamente 700 ppb, condição essa que o autor denomina “simulação noturna”, expressão dada por não haver irradiação de luz.

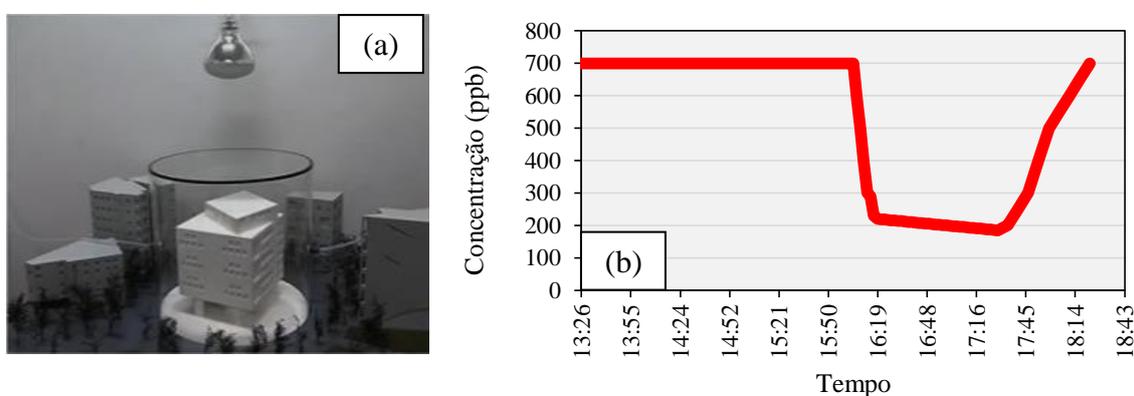
A Figura 22 (b) mostra o comportamento da concentração do poluente em uma situação contrária, ou seja, com a irradiação de luz (Figura 22 (a)).



**Figura 22:** (a) Cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando a diminuição de concentração do poluente. (Fonte: Cimax, 2017)

Depois de acender a luz (simulação diurna), a curva de concentração de poluentes sofre uma redução de forma abrupta, depois segue diminuindo de forma contínua e regular (Figura 22 (b)), o que indica a ocorrência de um fenômeno de degradação via mecanismo fotocatalítico. As concentrações do poluente ficaram, durante a exposição de luz, abaixo de 300 ppb, valor esse que mostra que houve uma redução de aproximadamente 60% em relação a concentração inicial em poucos minutos.

Quando a emissão de luz voltou a ser interrompida o fenômeno de degradação do poluente perdeu atividade, pois o poluente retornou aos níveis de concentração inicial, conforme ilustra a Figura 23 (b).



**Figura 23:** Experimento fotocatalítico: (a) cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando o comportamento da concentração poluente. (Fonte: Cimax, 2017)

Pela Figura 23 (a) é perceptível que no caso de cessar a luz irradiada, a curva se inverte de forma crescente (Figura 23 (b)), isto é o efeito fotocatalítico não se reproduz e a poluição volta aos níveis anteriores (efeito noturno).

Além deste trabalho, outros trabalhos utilizando revestimentos fotocatalíticos mostram que as potencialidades destes materiais na degradação de compostos gasosos são diversas (MONTEIRO et al., 2014; HOCHMANNOVA e VYTRASOVA, 2010; SOUSA et al., 2013; AUVINEN e WIRTANEN, 2008). Neste sentido, na Tabela 10 são apresentados alguns exemplos de tintas fotocatalíticas utilizadas em pesquisas que estudaram as propriedades destas tintas, bem como a performance na degradação de poluentes gasosos.

**Tabela 10:** Exemplos do uso e aplicação de tintas com propriedades fotocatalíticas na oxidação de poluentes gasosos.

| <b>Tipo de tinta</b>             | <b>Pigmento</b>  | <b>Substrato</b>  | <b>Poluente</b>   | <b>Eficiência</b>                 | <b>Autor</b>              |
|----------------------------------|--|---|---|-----------------------------------|---------------------------|
| Suspensão líquida                | TiO <sub>2</sub> -Anatase<br>(Activa – PPS)                          | Paredes   | NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> ,<br>CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O | Redução de<br>27% CH <sub>4</sub> | Costa et al.<br>(2012)    |
| Tinta vinil a base<br>de água    | TiO <sub>2</sub> -Anatase<br>PC500                                   | Acetato de<br>celulose                                  | n-Decano  | Redução ><br>90%                  | Monteiro et<br>al. (2014) |
| Tinta acrílica a<br>base de água | TiO <sub>2</sub> -Anatase<br>(Hombikat);<br>TiO <sub>2</sub> -Rutilo | Papelão não<br>absorvente                               | Isopropanol   | Redução ><br>95%                  | Marolt et al.<br>(2011)   |
| Tinta acrílica a<br>base de água | TiO <sub>2</sub> -Anatase<br>(Evonik)                                | Argamassa; placa<br>de vidro; papelão<br>não absorvente | NO  | Redução ><br>40%                  | Martinez et<br>al. (2011) |
| Tinta vinil a base<br>de água    | TiO <sub>2</sub> -Anatase  | Placa de alumínio                                       | NO <sub>x</sub>   | 95%                               | Ângelo et al.<br>(2014)   |
| Tinta acrílica a<br>base de água | TiO <sub>2</sub> -Anatase  | Paredes   | NO <sub>x</sub>   | 20%                               | Maggos et<br>al. (2007)   |

Maggos et al. (2007) realizaram testes de despoluição em uma área artificialmente fechada, que foi poluída por gases gerados a partir de um escapamento de carro (NO e NO<sub>2</sub>). A superfície do teto do parque de estacionamento foi coberta com tinta acrílica branca contendo TiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram uma oxidação fotocatalítica significativa dos gases poluentes (Tabela 10).

Em outro estudo Costa et al. (2012) avaliou o efeito benéfico de um tratamento fotocatalítico à base de TiO<sub>2</sub> na purificação do ar interior de uma atividade de suinocultura.

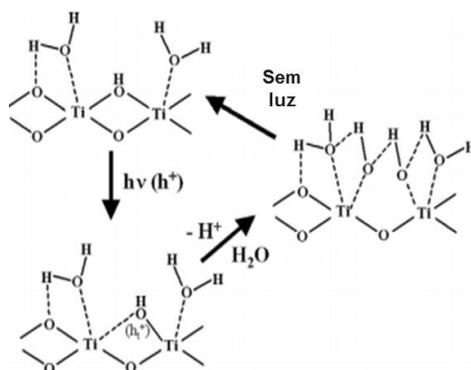
As paredes (260 m<sup>2</sup>) do recinto contendo os suínos foram revestidas com 70 g m<sup>-2</sup> de TiO<sub>2</sub> e irradiadas com o uso de 10 lâmpadas de UV. Foram observadas reduções significativas na concentração de CH<sub>4</sub> (cerca de 27%).

A Tabela 10 identifica que o principal substrato utilizado para impregnação/deposição dos fotocatalisadores é o material cerâmico ou cimentício (paredes e argamassa), embora a literatura aponte diferentes processos podem ser utilizados para ligar o fotocatalisador à superfície. No entanto, como foi dito a maioria das aplicações de fotocatalise para materiais envolvem a mistura de TiO<sub>2</sub> dentro de concreto, argamassas e materiais cerâmicos (MARTINEZ et al., 2011; BALLARI et al., 2010; CHEN e POON, 2009; WU et al., 2017; SILVA et al., 2016). Como a fotocatalise é um fenômeno superficial, soluções como revestimentos também são interessantes porque podem ser aplicadas em estruturas já existentes e, ao mesmo tempo, resultar em menor consumo de TiO<sub>2</sub> (MARTINEZ et al., 2011).

#### 4.6.4 Superhidrofilicidade de superfícies fotocatalíticas com TiO<sub>2</sub>

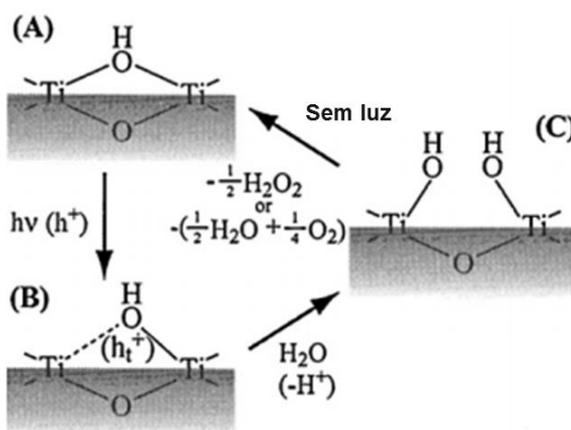
A origem que consegue traçar hipóteses e explicações em torno da superhidrofilicidade em filmes de TiO<sub>2</sub>, de acordo com Nakata e Fujishima (2012), é atribuída a um aumento nos grupos OH na superfície do TiO<sub>2</sub> quando submetido a irradiação de luz como mostrado e esquematizado nas Figuras 24 e 25.

O mecanismo para este processo foi proposto então com base na reconstrução dos grupos hidroxila da superfície sob irradiação UV. Conforme ilustrado na Figura 24, os elétrons fotoexcitados são capturados pelo oxigênio molecular, enquanto as lacunas ( $h^+$ ) se difundem para a superfície do TiO<sub>2</sub>, sendo presas nos átomos de oxigênio da rede. Subsequentemente, a lacuna aprisionada ( $h_t^+$ ) enfraquece a energia da ligação entre o átomo do Ti e o oxigênio da estrutura, e uma outra molécula de água adsorvida quebra esta ligação, formando novos grupos hidroxila (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).



**Figura 24:** Reconstrução superficial sobre  $\text{TiO}_2$  durante as alterações hidrofílicas reversíveis (Fonte: Fujishima e Zhang, 2006).

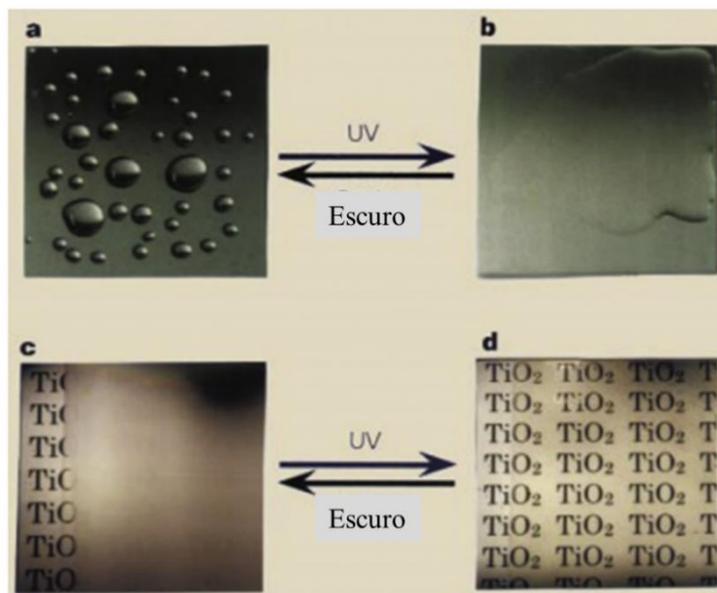
De acordo com Nakata e Fujishima (2012), o enfraquecimento induzido pelas moléculas de água adsorvidas na superfície ocorre em razão da liberação de um próton ( $-\text{H}^+$ ) para compensação de carga, e então se forma um novo grupo OH. Esta superhidrofilicidade desaparece gradualmente no escuro, pois nesta condição de ausência de luz os grupos hidroxila desorvem gradualmente a partir da superfície na forma de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , conforme aponta o esquema da Figura 25.



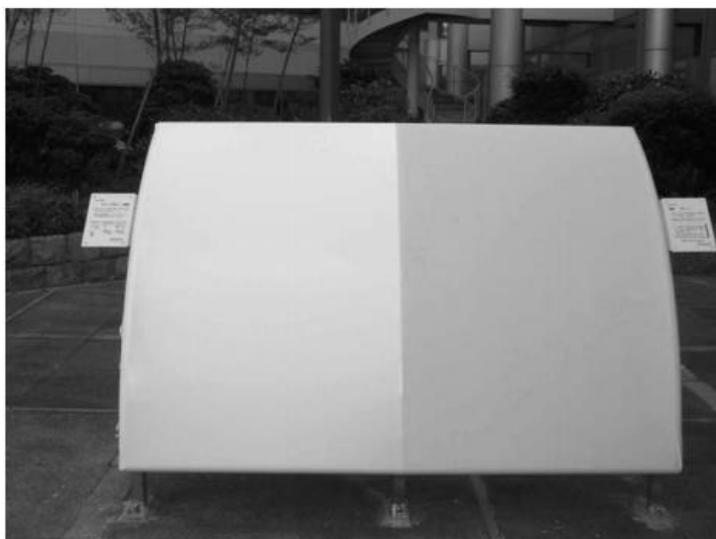
**Figura 25:** Modelos estruturais para a superfície de  $\text{TiO}_2$ : (A) o grupo OH está ligado à vacância de oxigênio; (B) a lacuna  $h^+$  é aprisionada no oxigênio da rede e (C) novos grupos OH são formados (Fonte: NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

A propriedade de hidrofilicidade a partir do fenômeno fotocatalítico vem sendo muito estudado no sentido de subsidiar o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos que consigam reproduzir essas características. Segundo Fujishima et al. (2000), várias empresas vêm tentando desenvolver superfícies auto-limpantes, especialmente janelas, por um longo tempo. Basicamente, o objetivo dessas empresas tem caminhado na tentativa de tornar a

superfície altamente hidrofílica, de modo que uma corrente de água seja suficiente para remover compostos causadores de manchas. As Figuras 26 e 27 apresentam os aspectos visuais resultantes da concepção destas tecnologias que procuram incorporar a hidrofilicidade.



**Figura 26:** (a) Superfície hidrofóbica antes da irradiação UV, (b) Superfície hidrofílica formada sob irradiação UV, (c) Exposição de vidro revestido com  $\text{TiO}_2$  hidrofóbico ao vapor de água, (d) Criação de superfície anti-embacamento por irradiação ultravioleta (Fonte: NAKATA e FUJISHIMA, 2012).



**Figura 27:** Fotografia de uma tenda cuja metade esquerda foi revestida com uma camada de auto-limpeza de  $\text{TiO}_2$  após um teste de exposição ao ar livre durante 2 meses (Fonte: FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

A conversão hidrofílica fotoinduzida é um processo diferente da decomposição fotocatalítica de contaminantes. O titanato de estrôncio, que tem quase o mesmo poder de oxidação que o  $\text{TiO}_2$ , não se torna hidrofílico por meio da irradiação UV. Por sua vez, o  $\text{WO}_3$ , que apresenta conversão hidrofílica fotoinduzida, não exibe atividade fotocatalítica (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

Os mesmos autores afirmam que a ocorrência de dois fenômenos fotoinduzidos distintos, isto é, o fenômeno fotocatalítico e o fenômeno de superhidrofilicidade, é um dos aspectos únicos do  $\text{TiO}_2$ . Mesmo que sejam processos intrinsecamente diferentes, eles podem, e de fato devem ocorrer simultaneamente na mesma superfície de  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.7 Prospecção Tecnológica em Bancos de Patentes

A prospecção tecnológica tem como objetivo fundamentar e contextualizar a proposta de inovação a qual está inserido esse plano de trabalho. A tarefa de prospectar procura fornecer um direcionamento ao campo onde seja possível identificar e constatar os potenciais de inovação em torno da temática que está sob pesquisa. Desta forma, são apresentados alguns dados e informações que ilustram de forma ampla o campo de aplicação da tecnologia de fotocatalise por meio de dióxido de titânio tanto em âmbito internacional como brasileiro, conforme apresentado adiante.

##### 4.7.1 Depósitos de patentes no âmbito internacional

Na Tabela 11 são apresentadas tecnologias patenteadas semelhantes ou correlacionadas à tecnologia fotocatalítica que foram encontradas em base de patente dos Estados Unidos (USPTO – *United States Patent and Trademark Office's*).

**Tabela 11:** Documentos de patentes na base americana USPTO relacionados a fotocatalise na degradação de contaminantes.

(continua)

| Número Documento | Data de Depósito | Características técnicas  | Vantagem(s) da invenção proposta                              |
|------------------|------------------|---|---|
| US 7951327 B2    | 31/05/2011       | Aplicação residencial e comercial, material do suporte do catalisador, Uso exclusivo de radiação artificial | Facilidade quanto à manutenção operacionalização e instalação |

**Tabela 11:** Documentos de patentes na base americana USPTO relacionados a fotocatalise na degradação de contaminantes.

(conclusão)

| Número Documento | Data de Depósito | Características técnicas  | Vantagem(s) da invenção proposta   |
|------------------|------------------|---|--|
| US 7951327 B2    | 31/05/2011       | Aplicação residencial e comercial, material do suporte do catalisador, Uso exclusivo de radiação artificial | Facilidade quanto à manutenção operacionalização e instalação                              |
| US 6582666 B2    | 30/06/2003       | Material do suporte do catalisador (algodão), Uso exclusivo de radiação artificial                          | Contato fluido-sólido significativamente eficaz  |
| 5045288          | 03/09/1991       | Injeção de reagente (ar), sistema conta com lavagem do catalisador com N <sub>2</sub> (g)                   | Alta eficiência na oxidação de poluentes gasosos, não há formação de subprodutos na reação |
| US 9415131 B2    | 16/08/2016       | Lâmpada tubular, suporte com fotocatalisador disposto na vertical, não há fonte de luz natural              | Área de contato do gás-sólido, compacto (baixo espaço requerido)                           |
| US 6752957 B1    | 22/06/2004       | Fotocatalisador transversal ao fluxo gasoso   | Sistema de recirculação  |
| US 8048391 B2    | 01/11/2011       | Tipo e posição das lâmpadas   | Área de contato gás-sólido   |
| US 8834805 B2    | 16/09/2014       | Tipo e posição das lâmpadas, Uso de lâmpadas com comprimentos de onda diferentes                            | Área de contato gás-sólido   |
| 5835840          | 10/11/1998       | Uso comercial, uso de bobinas de aquecimento (desumidificador)  | Controle da umidade  |
| US 6409928 B1    | 25/06/2002       | Substrato poroso para adesão do fotocatalisador, injeção de oxidante (oxigênio ou ozônio)                   | Provisão de agente oxidante adicional (processo trifásico)                                 |

Fonte: Autoria própria, 2018.

As tecnologias existentes são, em sua maioria, desenvolvidas em escala para uso doméstico e comercial, não foram encontradas patentes para uso em escala industrial, o qual recebe grande carga de volume de gás por unidade de tempo. As tecnologias apontadas na Tabela 11 estão descritas com maior detalhe adiante.

O método da invenção patenteado por Raupp et al. (1991) na USPTO sob registro 5045288 consiste no tratamento de contaminantes orgânicos voláteis e não voláteis halogenados e não halogenados a partir de uma corrente gasosa compreendendo os passos de: mistura de uma substância gasosa contendo oxigênio com a corrente gasosa contaminada; contato da mistura da gasosa contaminada com um catalisador sólido; e exposição do catalisador sólido que entrou em contato com a mistura gasosa contaminada com a luz UV (comprimento de onda de aproximadamente 600 nm).

Em outra patente Reisfeld et al. (2011) reivindicaram a invenção US 7951327 B2 que consiste em um purificador de ar fotocatalítico que elimina substancialmente odores, COVs e bioaerossóis do ar. O purificador de ar fotocatalítico da presente invenção é adequado

para aplicações comerciais e residenciais e pode ser instalado em qualquer equipamento original ou instalado em instalações existentes.

O purificador fotocatalítico inclui um invólucro modular com mecanismo de alinhamento retrátil. O mecanismo de alinhamento retrátil é configurado para mover o compartimento modular entre uma posição em uso alinhada dentro da unidade da ventoinha e uma posição retraída. Várias estruturas de suporte estão dispostas dentro do invólucro modular, cada uma possuindo uma camada catalítica disposta sobre ela. Pelo menos uma lâmpada UV é interposta entre cada estrutura de suporte do catalisador.

A invenção inclui uma unidade de ventilador que tem um retorno de ar, uma unidade de bobina, uma ventoinha e um fornecimento de ar. A unidade de ventilador inclui pelo menos um purificador fotocatalítico disposto adjacente à unidade de bobina.

Tabatabaie-Raissi et al. (2003) reivindicaram a invenção US 6582666 B2 que consiste em um aparelho para controle de poluição fotocatalítica que compreende: fonte de luz longitudinal com uma lâmpada de alto fluxo que tem uma primeira extremidade e uma última extremidade; reator fotocatalítico de primeira fase tendo um primeiro comprimento em relação à primeira extremidade da fonte de luz; e dispositivos para agitar o reator de primeira fase para formar um leito fluidizado.

A presente invenção proporciona um novo processo para o tratamento catalítico de contaminantes em fluidos sendo eficiente em termos de energia. O processo emprega meios catalíticos e um inovador esquema de contato fluido-sólido (mecanismo de rotação). O suporte do fotocatalisador é de material fibroso (algodão).

Na patente sob registro US 9415131 B2 Arifin et al. (2016) reivindicaram como invenção um sistema de controle de odor que compreende: uma fonte de ar contaminada com um composto contendo enxofre; um reator de oxidação UV, que inclui uma fonte de radiação UV-C disposta dentro do reator; um defletor com fotocatalisadores dispostos sobre a superfície do defletor (transparente) e elementos refletivos dispostos na superfície do defletor; e revestimento refletor disposto nas superfícies internas do reator. O sistema compreende ainda um umidificador configurado para umidificar o ar antes da introdução do ar contaminado no reator.

O fotorreator sob registro US 8834805 B2 desenvolvido por Owen et al. (2014) contém pelo menos duas fontes de luz: uma fonte de luz que ativa a função catalítica de um material semicondutor no fluido para reduzir a concentração de contaminantes no fluido, e uma segunda fonte de luz que atua diretamente sobre entidades biológicas vivas para esterilizar ou matá-las e assim desinfetar o fluido e também pode servir para ativar um

fotocatalisador semicondutor que, por sua vez, causa maiores danos aos contaminantes biológicos. O fotocatalisador semicondutor é ligado a um substrato de fibra que transmite opticamente no fluido. A segunda fonte de luz em uma forma de realização é externa ao fluido e ilumina o fotocatalisador através de superfícies transmissoras em um recipiente de contenção de fluido. As fontes de luz podem incluir conjuntos respectivos de LEDs.

A estrutura do fotorreator consiste em uma caixa que direciona o caminho de fluxo de fluido no mesmo; um substrato transmissor de luz no caminho de fluxo de fluido; um fotocatalisador semicondutor aderido ao substrato. A fonte de luz compreende uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (253,7 nm) operável para fornecer luz ao fluido no invólucro a ser tratado.

A invenção desenvolvida por Molins (2011) sob registro US 8048391 B2 refere-se a um purificador de gás contendo um meio de filtração com ação fotocatalítica, um sistema para iluminar o referido meio com radiação UV (lâmpada com articulação de ângulo), e dispositivos para ajustar automaticamente a velocidade do gás e para ajustar a intensidade da iluminação UV (fonte LED). A iluminação é transmitida aos purificadores através de guias de luz de fibra óptica.

O equipamento patenteado por De Lasa et al. (2004) sob registro US 6752957 B1 é um reator fotocatalítico para a destruição de poluentes orgânicos transmitidos pelo ar, que compreende meios para a admissão de uma corrente de gás que transporta contaminantes orgânicos voláteis transmitidos pelo ar para um sistema de tubulação.

O fotorreator de acordo com a reivindicação indica que as superfícies fotocatalíticas estão posicionadas transversalmente em relação à corrente de gás. Os meios fotocatalíticos compreendem um catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) incorporado dentro de uma malha fibrosa transparente.

A malha fibrosa é suportada por uma placa perfurada com furos adequadamente dimensionados para proporcionar uma queda na pressão do ar e fluxo de ar adequado através da referida placa. A malha fibrosa transparente é carregada homoganeamente com até 50% de  $\text{TiO}_2 \text{ g}^{-1}$  de malha.

O sistema de iluminação consiste em lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, lâmpadas de mercúrio de pressão média e lâmpadas de pressão média avançadas. As referidas lâmpadas UV são suportadas por refletores para direcionar e refletir a luz UV para a superfície fotocatalítica. O reator compreende adicionalmente um meio de ventilação localizado a montante da superfície fotocatalítica para circular a corrente de gás.

A invenção registrada por US 6409928 B1 representa, segundo Gonzalez et al. (2002), um aparelho para mineralizar contaminantes orgânicos em água ou ar através de

meio poroso de  $\text{TiO}_2$  em um reator fotocatalítico. O reator fotocatalítico opera efetivamente à temperatura ambiente e baixas pressões.

O dito aparelho para a oxidação de contaminantes orgânicos compreende os seguintes elementos: um substrato possuindo uma superfície fotocatalítica; célula fluida em comunicação com a superfície fotocatalítica ( $\text{TiO}_2$ ) do substrato, a célula de fluido compreendendo duas superfícies de transmissão de ultravioleta opostas posicionadas para expor a superfície fotocatalítica a luz ultravioleta, uma entrada de fluido e uma saída de fluido, em que a célula de fluido é geralmente plana. Uma parede porosa que separa a célula oxidante da célula fluida, em que um oxidante flui através da parede porosa; e uma fonte de luz ultravioleta adjacente às superfícies de transmissão ultravioleta.

As partículas do suporte são feitas de vidro, sílica gel, esferas de sílica, cerâmica, metais ou fibra de vidro. O aparelho de acordo com a reivindicação é formado ainda por um número de células de fluido posicionadas em paralelo, em que a fonte de luz ultravioleta está posicionada entre cada célula de fluido.

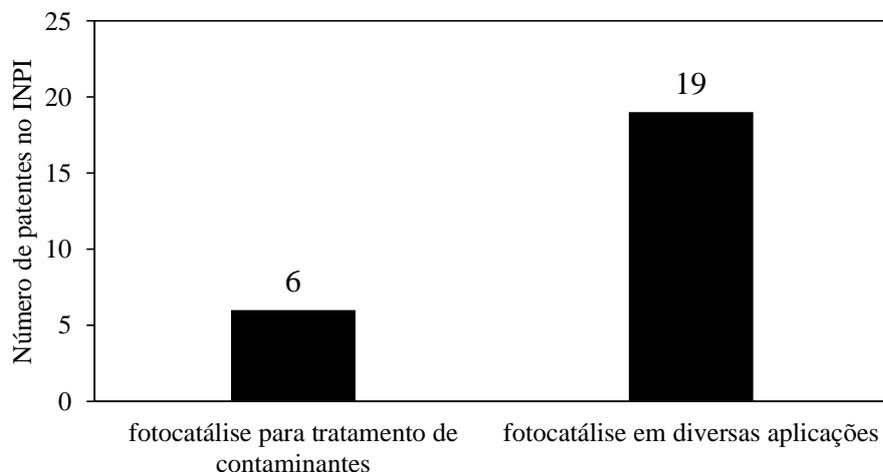
A invenção sob registro 5835840 (USPTO) de acordo com Goswami (1998) trata-se de um reator dotado de superfície revestida ao longo do percurso do fluxo de ar, sobre o qual um catalisador semiconductor tal como  $\text{TiO}_2$  foi revestido. As lâmpadas ultravioletas são instaladas no reator de modo que o catalisador é exposto a raios UV à medida que o ar passa sobre ele. O catalisador pode ser fixado na matriz ou na superfície do duto, desde que a luz ultravioleta incida sobre o catalisador à medida que o ar se move através dele.

O desenho compreende: um canal principal que transporta a corrente de ar pela referida unidade fotocatalítica; superfície revestida no canal principal; revestimento de dióxido de titânio na referida superfície; detector de umidade no duto; dispositivos para controlar a velocidade de fluxo da corrente de ar. O sistema de acordo com a reivindicação conta com um motor e ventilador que empurra a corrente de ar através do canal principal. O sistema de iluminação consiste em uma série de lâmpadas UV alongadas paralelas à malha.

#### **4.7.2 Depósitos de Patentes no âmbito brasileiro**

No banco de dados do INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) foram identificados 25 depósitos de patentes relacionados a fotocatalise a base de dióxido de titânio (Figura 28). Desse total 6 depósitos se relacionam intimamente com o assunto do corrente

plano de trabalho, no caso a degradação de contaminantes. O levantamento de depósitos de patentes está listado na Tabela 12.



**Figura 28:** Resultado da prospecção na base de dados do INPI.

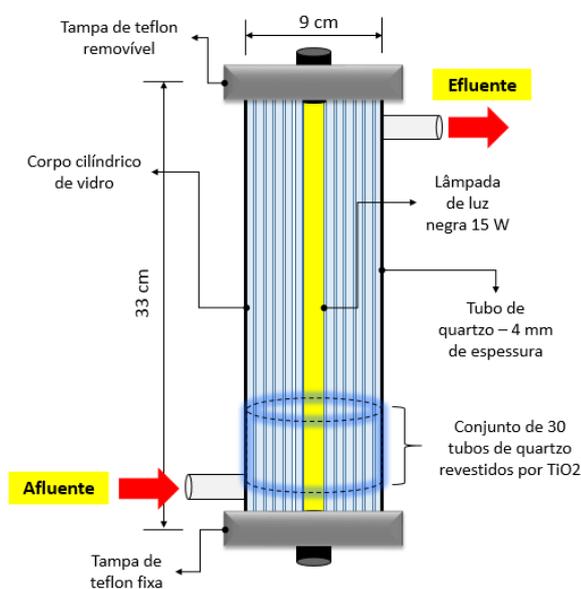
**Tabela 12:** Pedidos de patentes no INPI relacionados a fotocatalise na degradação de contaminantes.

| Autor                      | Título da Patente  |
|----------------------------|--|
| Caballero e Donaire (2008) | Reator tubular para fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos  |
| Mondjian et al. (2001)     | Processo para a purificação de efluentes gasosos por fotocatalise e instalação para a realização do dito processo  |
| Jardim e Oliveira (1998)   | Processo para destruição de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea   |
| Geron et al. (2006)        | Dispositivo para a purificação fotocatalítica contínua do ar de uma sala habitada, seu uso e método para otimizar o dimensionamento de um elemento de purificação de ar      |
| Machado e Velani (2008)    | Fotocatalisadores à base de dióxido de titânio dopados com íons de metais de transição, seu processo de preparação e sua aplicação em processos de descontaminação ambiental |
| Milori et al. (2007)       | Câmara de Fotocatalise para Tratamento de Solução Contendo Contaminantes   |

A invenção sob o título “**Reator tubular para fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos**” trata de um reator tubular fotocatalítico e de um processo para tratamento de água contaminada com compostos orgânicos provenientes de fontes naturais ou de processos industriais. Para alcançar a mineralização dos poluentes são utilizados dois

catalisadores constituídos de semicondutores. Os catalisadores são constituídos de dióxido de titânio e dióxido de zircônio ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ), os quais, na forma de um filme misto, são depositados sobre um substrato e ativados com luz artificial proveniente de uma lâmpada de luz negra (Figura 29). A presente invenção tem seu uso no tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas com compostos recalcitrantes aos tratamentos convencionais e no tratamento de diversos efluentes provenientes de processos industriais e/ou domésticos (CABALLERO e DONAIRE, 2008).

Explica-se que mesmo sendo um reator para tratamento de contaminantes em fase líquida essa tecnologia foi investigada devido a possibilidade de solubilização de contaminantes em fase gasosa para a fase líquida, desta forma a presente patente assume relevância também para os interesses de contaminantes gasosos.



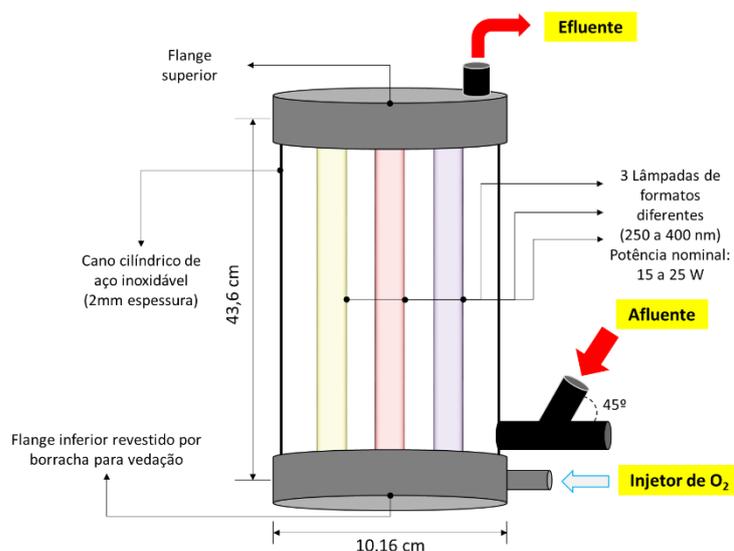
**Figura 29:** Desenho esquemático do reator tubular (CABALLERO e DONAIRE, 2008).

As principais características e reivindicações enunciadas pelos autores desta tecnologia estão descritas sumariamente na Tabela 13.

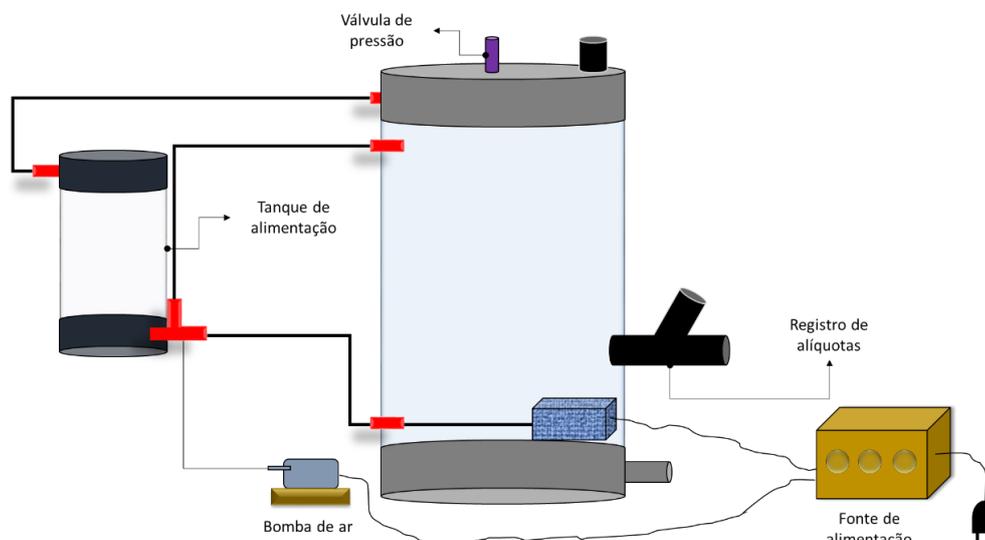
**Tabela 13:** Características básicas de constituição e funcionamento do reator tubular.

| Título  | Características principais   |
|---|--|
|   | Tratamento dos contaminantes ocorre em fase líquida, geralmente as tecnologias existentes transferem primeiramente para a fase gasosa para posterior tratamento. |
| Reator tubular para fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos | Utiliza dois semicondutores ( $\text{TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2$ ).   |
|   | Catalisador está aderido a uma matriz sólida, não havendo necessidade de reciclo, reduzindo custos de operação.  |
|   | Uso para diversas fontes de luz (negra, xenônio e germicida).  |

O modelo intitulado “**Câmara de Fotocatálise para Tratamento de Solução Contendo Contaminantes**” refere-se a uma câmara de fotocatalise para tratamento de solução contendo resíduos orgânicos. A invenção é composta por um fotorreator (Figura 30) de baixo custo e fácil manutenção que acoplado aos demais componentes do sistema forma um circuito fechado e processo por onde a solução contendo contaminantes circula recebendo tratamento por meio da incidência de radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea. A câmara de fotocatalise para tratamento de solução contendo contaminantes é composta de um elemento cilíndrico vedado por flanges, com fonte de luz UV interna e concêntrica, que é responsável pelo fornecimento de radiação e a consequente fotólise dos contaminantes em solução, ainda no interior desse elemento cilíndrico, um elemento tubular revestido com dióxido de titânio que promove, junto com a radiação UV, a fotocatalise dos ditos contaminantes (MILORI et al., 2007).

**Figura 30:** Desenho esquemático da câmara de fotocatalise (adaptado MILORI et al., 2007).

Os testes com a câmara de fotocatalise mostraram que significativas reduções de determinados pesticidas podem ser obtidas em até 5 horas de uso do funcionamento do equipamento para um volume de 50 litros de solução contendo este tipo de contaminante.

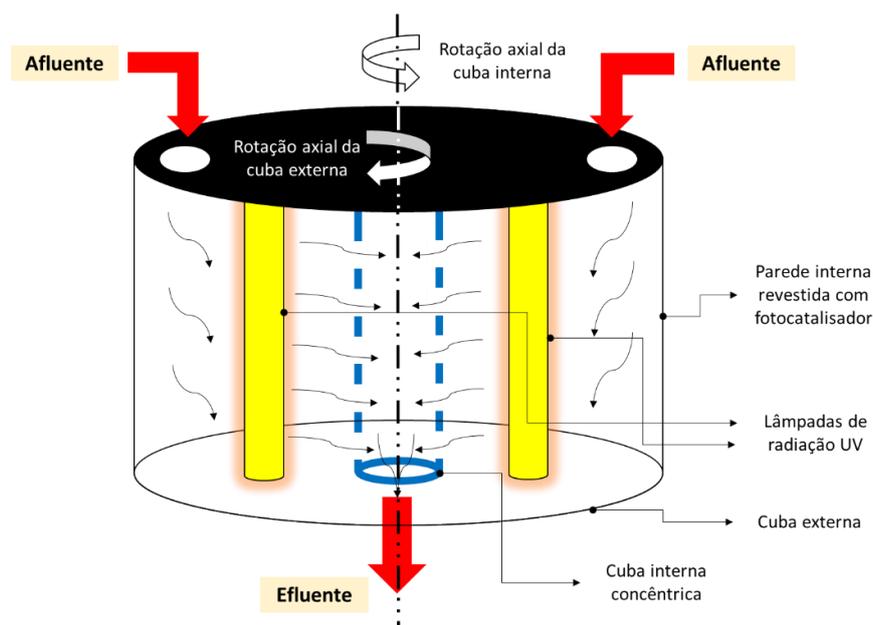


**Figura 31:** Desenho esquemático dos acessórios câmara de fotocatalise (adaptado MILORI et al., 2007).

**Tabela 14:** Características básicas de constituição e funcionamento da câmara de fotocatalise.

| <b>Título</b>  | <b>Características principais</b>  |
|--|--|
|  | Tratamento de contaminantes (pesticidas) em solução aquosa   |
| Câmara de Fotocatalise para Tratamento de Solução Contendo Contaminantes | Funcionamento ocorre em circuito fechado (recirculação)<br>Fonte de luz interna e concêntrica (comprimento de onda na faixa de 250 a 400 nm, potência nominal entre 15 e 25 W com vida útil de até 5000 horas) |

A patente de inovação designada por “**Processo para a purificação de efluentes gasosos por fotocatalise e instalação para a realização do dito processo**” em resumo desempenha a função em tratar resíduos gasosos sob a incidência de radiação ultravioleta em uma única etapa. O princípio básico de operação deste equipamento é de fazer com que o efluente gasoso sofra movimentos de “lamber” pelo menos um primeiro suporte e de travessia de um segundo suporte, sendo que pelo menos um dos ditos primeiro suporte e segundo suporte deverão estar recobertos por um agente fotocatalisador, conforme Figura 32 (MONDJIAN et al., 2001).



**Figura 32:** Desenho esquemático da cuba fotocatalítica (adaptado MONDJIAN et al., 2001).

As principais características e reivindicações enunciadas pelos autores desta tecnologia estão descritas na Tabela 15.

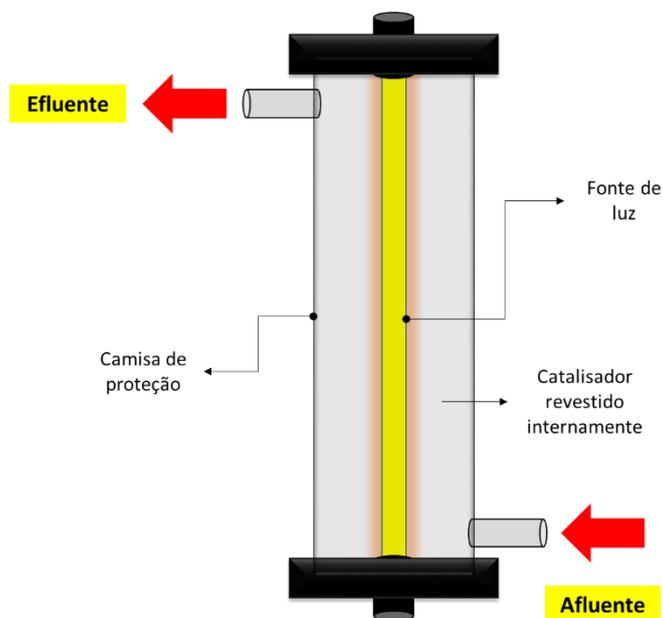
**Tabela 15:** Características básicas de constituição e funcionamento da cuba fotocatalítica.

| Título  | Características principais   |
|---|--|
| Processo para a purificação de efluentes gasosos por fotocatalise e instalação para a realização do dito processo | Constituído de duas cubas concêntricas (cuba externa revestida internamente por uma agente fotocatalisador e cuba interna cuja parede é perfurada revestida externamente por fotocatalisador). |
|   | Lâmpadas de radiação UV dispostas paralelamente entre as cubas.  |
|   | Entrada do gás é dotada de um injetor (pode-se considerar até 12 entradas).  |
|   | Cubas são passíveis de rotação com o objetivo de aumentar a turbulência (convecção) do gás no interior da cuba.  |
|   | Revestimento do fotocatalisador de 10g/m <sup>2</sup> (TIONA PC500 – marca comercial)  |
|   | Velocidade de rotação ± 25 rpm   |

A invenção designada por “**Processo para destruição de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea**” baseia-se no emprego de um semiconductor, que deve ser iluminado por fonte de luz natural ou artificial. O aparato constitui-se em um tubo cilíndrico (Figura 33), possuindo internamente uma lâmpada de radiação UV disposta paralelamente ao eixo do cilindro e em toda sua extensão. Os gases

afluem pela parte inferior do reator e efluem pela parte superior. As paredes internas do tubo são revestidas por um filme de  $\text{TiO}_2$  (JARDIM e OLIVEIRA, 1998)

Segundo os autores, essa patente tem destaque pois realiza o tratamento dos contaminantes em fase gasosa, ao contrário da maioria de outros trabalhos que tem conduzido seus estudos de fotocatalise para a destruição dos contaminantes em fase aquosa.



**Figura 33:** Desenho esquemático do reator fotocatalítico anular (adaptado JARDIM e OLIVEIRA, 1998).

As principais características e reivindicações enunciadas pelos autores desta tecnologia estão descritas na Tabela 16.

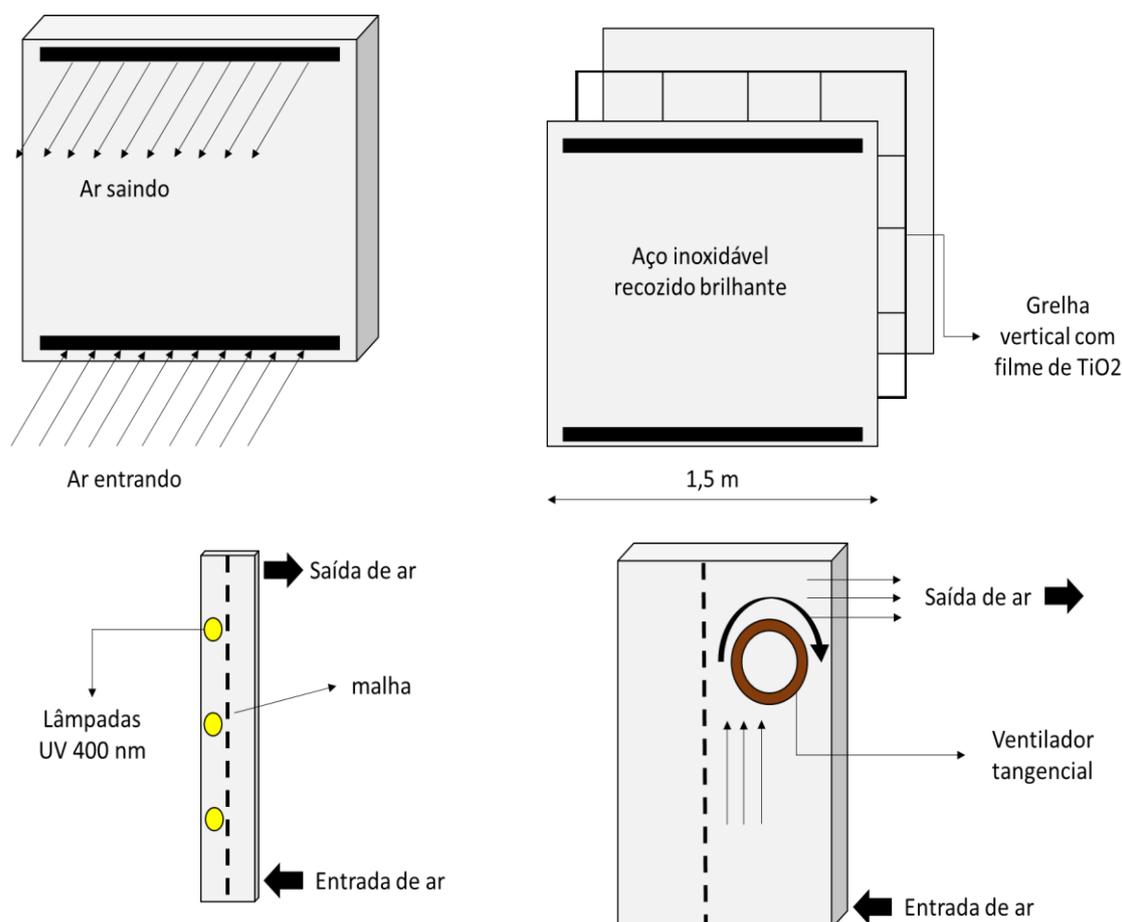
**Tabela 16:** Características básicas de constituição e funcionamento do reator fotocatalítico.

| Título   | Características principais   |
|--|--|
| Processo para destruição de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea | <p>Eficiência na destruição de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e em resíduos gasosos de laboratórios químicos.</p> <p>Reator é dotado de uma camisa de proteção, o qual é revestido internamente por um filme de <math>\text{TiO}_2</math>.</p> <p>O semicondutor (<math>\text{TiO}_2</math>) pode estar na forma de pó, gel, colóide, ou similar independentemente do tamanho da partícula.</p> |

Com o intuito de testar a eficiência do equipamento os autores conduziram um ensaio com o reator operado sob as seguintes condições: Uso de lâmpada de luz negra (potência 30W); Vazão de alimentação: 200 mL min<sup>-1</sup>; Faixa de concentração dos contaminantes gasosos: 400 a 600 ppm; 23% de umidade relativa; 21% de oxigênio (O<sub>2</sub>).

O equipamento apresentou taxas de remoção significativas com relação aos gases H<sub>2</sub>S (99,3%), tricloroetileno (99,9%), isooctano (98,9%), acetona (98,5%), metanol (97,9%), metil etil cetona (97,1%).

A invenção “**Dispositivo para a purificação fotocatalítica contínua do ar de uma sala habitada, seu uso e método para otimizar o dimensionamento de um elemento de purificação de ar**” relaciona-se com um dispositivo de purificação de ar trabalhando sobre o princípio de fotocatalise heterogênea mediante contato com dióxido de titânio e preferivelmente assumindo a forma de um painel de parede, conforme Figura 34 (GERON et al., 2006).



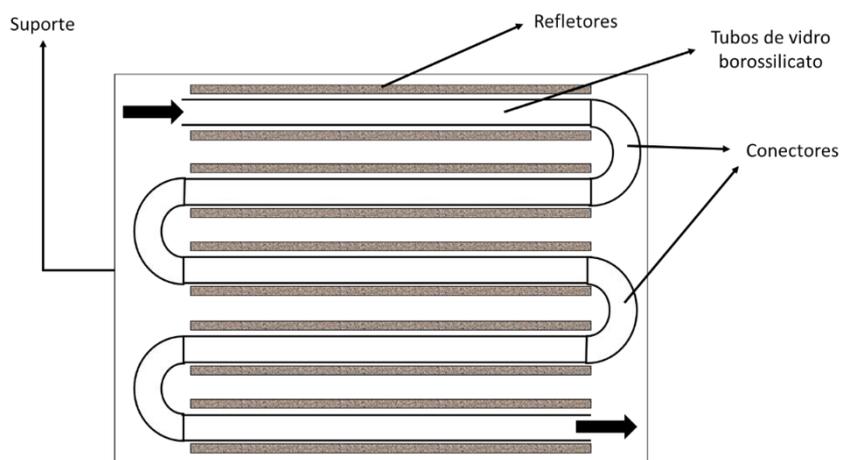
**Figura 34:** Desenho esquemático do purificador (adaptado GERON et al., 2006).

As principais características e reivindicações enunciadas pelos autores desta tecnologia estão descritas sumariamente na Tabela 17.

**Tabela 17:** Características básicas de constituição e funcionamento do purificador.

| Título  | Características principais  |
|---|---|
| Dispositivo para a purificação fotocatalítica contínua do ar de uma sala habitada, seu uso e método para otimizar o dimensionamento de um elemento de purificação de ar | Dispositivo é provido de um ventilador tangencial (550 m <sup>3</sup> /h) localizado no topo do equipamento com a função de forçar a circulação turbulenta de ar (convecção forçada).                                   |
|   | Sistema opera em regime contínuo.   |
|   | Estrutura metálica externa (aço).   |
|   | Estrutura interna metálica dotada de várias lâmpadas de radiação UV (315 – 400 nm) com potência nominal de 25W (4,3W em UVA)  |
|   | Filtro interno (grelha) com película de TiO <sub>2</sub> .  |
|   | Superfícies internas das faces de aço da estrutura externa devem ter um índice de reflexão máximo para comprimentos de onda menores do que o comprimento de onda de referência do dióxido de titânio anatásio (387 nm). |

A patente sob o título “**Fotocatalisadores à base de dióxido de titânio dopados com íons de metais de transição, seu processo de preparação e sua aplicação em processos de descontaminação ambiental**” refere-se a fotocatalisadores a base de dióxido de titânio dopados com íons de metais de transição. Como matriz fotocatalítica foi utilizado um óxido obtido comercialmente com uma proporção de fases cristalinas de 70% anatase e 30% rutilo. A essa matriz foi incorporado íons de metais de transição, como por exemplo, molibdênio (Mo<sup>+6</sup>) e Vanádio (V<sup>+5</sup>), com a finalidade de melhorar as propriedades fotocatalíticas dessa matriz. A degradação foi realizada em um fotorreator do tipo CPC (concentrado parabólico concentrado), conforme Figura 35, que utilizam radiação solar como fonte de excitação e os resultados mostraram que os catalisadores dopados apresentaram elevadas atividades fotocatalíticas (MACHADO e VELANI, 2008).



**Figura 35:** Desenho esquemático do reator tipo CPC (adaptado MACHADO e VELANI, 2008).

As principais características e reivindicações enunciadas pelos autores desta tecnologia estão descritas na Tabela 18.

**Tabela 18:** Características básicas de constituição e funcionamento do reator tipo CPC.

| Título   | Características principais  |
|--|---|
| Fotocatalisadores à base de dióxido de titânio dopados com íons de metais de transição, seu processo de preparação e sua aplicação em processos de descontaminação ambiental | Reator do tipo CPC (concentrado parabólico composto).<br>Composto por 10 tubos de vidro conectados em série.<br>Superfície coletoras de 1,62 m <sup>2</sup> ; reservatório com capacidade de 120 L; bomba centrífuga de 0,5 cv para impulsionar o efluente continuamente pelos tubos e pelo reservatório. |

#### 4.8 Simulação computacional – *Comsol Multiphysics*

Em termos gerais, o programa tenta resolver as equações diferenciais parciais (EDP) por discretização, tendo como ponto de partida as condições de contorno, de modo a se chegar a um sistema de equações algébricas que poderão ser resolvidas por métodos numéricos. O método utilizado para resolução dessas equações é o de Elementos Finitos. Depois disso o computador será capaz de apresentar resultados como perfis velocidade, pressão, temperatura, entre outros (Adaptado MARTINS, 2016).

De acordo com Kanayama e Miyaoka (2011) o método dos Elementos Finitos consiste em diferentes métodos numéricos que aproximam a solução de problemas de valor de fronteira descritos tanto por equações diferenciais ordinárias quanto por equações

diferenciais parciais através da subdivisão da geometria do problema em elementos menores, chamados elementos finitos, nos quais a aproximação da solução exata pode ser obtida por interpolação de uma solução aproximada.

O software *Comsol Multiphysics* se caracteriza por estar divididos em módulos e, segundo Gutiérrez (2013), esses módulos criados no programa são definidos com base no tipo de análise pretende realizar (elétricos, mecânicos, fluidos, reações químicas ou combinação destes). Alguns deles contém um conjunto de física para análise, outros módulos permitem que você importar geometria de outros programas e outros permitem que você modificar os parâmetros que são definidos pelo programa (como equações, intervalos de valores ou valores em propriedades de um material).

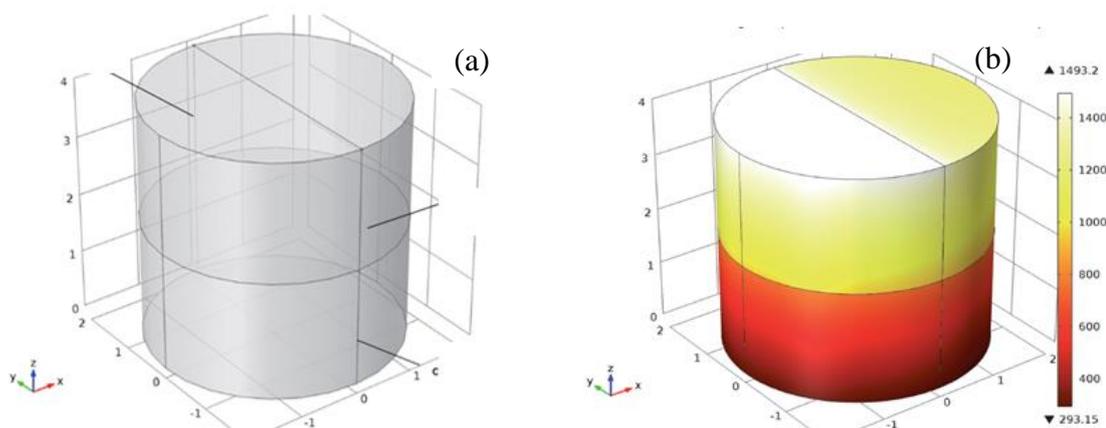
O software, conforme descreve Gutiérrez (2013), considera globalmente os seguintes passos para fazer uma simulação: Desenho de uma geometria; Especificação da física; Escolha e geração de um tipo de malha; Escolha do tipo de estudo; e Apresentação dos resultados.

O desenho da geometria neste software é definido como a figura geométrica que se ocupará como modelo para a simulação. A geometria do projeto pode ser criada desde o *Comsol Multiphysics* ou em alguns casos podem ser importados de outros softwares. O programa tem a opção de formação de uma geometria em diferentes dimensões (1D, 2D ou 3D).

A especificação de uma física ou acoplamento de várias físicas, resulta em uma vantagem deste software. Cada uma das físicas que compreende está delimitada por um sistema de equações que permitem realizar a análise do modelo. Também é possível modificar as equações que estão definidas no programa, manualmente ou com auxílio de um módulo do mesmo software.

A etapa de selecionar a malha depende do tipo de solução que se deseja, o software exhibe a opção de várias malhas, para gerar esta malha de elementos finitos pode ser um dos passos mais demorados na modelagem devido ao uso da memória do computador.

A escolha do estudo, simplesmente depende do tipo de problema que espera para se obter uma solução e esta é gerada a partir de métodos numéricos. As Figuras 36 (a) e (b) ilustram a configuração de um fenômeno de transferência de calor em 3D utilizando parâmetros de condutividade térmica.



**Figura 36:** Exemplo de uso do software Comsol Multiphysics: (a) o desenho da geometria; (b) apresentação dos resultados na forma de perfis gráficos de temperatura em 3D (Fonte: COMSOL, 2017).

Pela Figura 36 (a) nota-se que a imagem caracteriza a etapa de definição do desenho da geometria do modelo a ser estudado, nesse caso sendo utilizada uma geometria 3D. Nesta etapa são definidas também as condições iniciais e de contorno. A Figura 36 (b) traz a interface de apresentação dos resultados onde são expressos os perfis traçados e gráficos ilustrativos do comportamento do fenômeno físico em questão (COMSOL, 2017).

A aplicação do software *Comsol* é vasta e diversa para os mais diferentes fenômenos físicos. No que tange o assunto fotocatalise aplicado ao tratamento de substâncias em fase gasosa é possível delimitar uma amostra de trabalhos desenvolvidos por pesquisadores (Tabela 19). Basicamente, esses autores fazem o uso do *Comsol* com o objetivo de verificar e otimizar as melhores condições de forma a transferir os parâmetros modelados pelo programa para situações experimentais em escalas maiores.

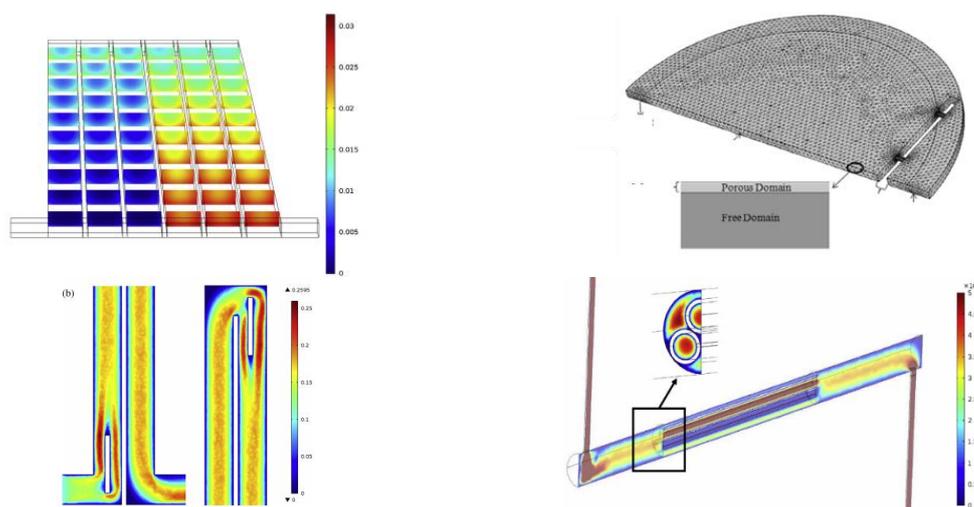
Os estudos envolvem tratamento de contaminantes em fase líquida (VAIANO et al., 2015; CORBEL et al., 2014; LEBLEBICI et al., 2015), fase gasosa (WANG et al., 2014; VERBRUGGEN et al., 2015; WALSEM et al., 2016; MONTECCHIO et al., 2016), síntese de fotocatalisador a base de  $\text{TiO}_2$  (HATAT-FRAILE et al., 2013). A Tabela 19 apresenta de forma sucinta algumas aplicações e usos do *Comsol* para a modelagem de fenômenos em reatores fotocatalíticos.

**Tabela 19:** Aplicações do software Comsol Multiphysics no estudo de variáveis e parâmetros na área de fotocatalise heterogênea.

| Aplicação                                 | Substância       | Modelagem (modelos e parâmetros)   | Autores                    |
|---|------------------|--|----------------------------|
| Degradação fotocatalítica em fase líquida | Azul de metileno | Distribuição da irradiação de luz (equação de Helmholtz + equação de Dirichlet)  | Vaiano et al. (2015)       |
|   | Ácido salicílico | Modelo de transferência de massa (coeficiente de Sherwood)                       | Corbel et al. (2014)       |
|   | Fenol            | Modelo de transferência de massa; eficiência fotônica                            | Leblebici et al. (2015)    |
| Degradação fotocatalítica em fase gasosa  | CO <sub>2</sub>  | Variáveis fluidodinâmicas (velocidade de entrada); Umidade; velocidade de reação | Wang et al. (2014)         |
|   | Acetaldeído      | Variáveis fluidodinâmicas; modelo de transferência de massa                      | Verbruggen et al. (2015)   |
|   | COVs             | Variáveis fluidodinâmicas; variáveis de adsorção; irradiação UV                  | Walsem et al. (2016)       |
| Síntese de fotocatalisador (Sol-Gel)      | TiO <sub>2</sub> | Influência hidrodinâmica (Reynolds); geometria do misturador                     | Hatat-Fraile et al. (2013) |

Com relação aos trabalhos de simulação de degradação fotocatalítica em fase gasosa utilizando o *Comsol*, objeto do presente trabalho, a literatura reporta o sucesso do uso do software como ferramenta de otimização, como é o caso de Wang et al. (2014). Os autores estudaram modelos tridimensionais que descrevem a redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> por meio da energia solar e realizaram simulação numérica com base nas distribuições de luz solar. Uma abordagem de avaliação de desempenho foi proposta para orientar a otimização estrutural do reator na redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

A Figura 37 apresenta algumas ilustrações obtidas a partir dos trabalhos citados na Tabela 19 que se utilizaram do software *Comsol Multiphysics* com o objetivo de elucidar o comportamento de fenômenos de reações químicas e fluidodinâmicos de modo a auxiliar os autores na tomada de decisão quanto a escolha de caminhos em prol do aperfeiçoamento e otimização de seus estudos, ou simplesmente a fim de ter conhecimento mais preciso sobre os processos estudados em questão.



**Figura 37:** Geometrias, malhas e exibição gráfica de trabalhos com fotocatalise que utilizaram software *Comsol Multiphysics* (Fonte: LEBLEBICI et al., 2015; WANG et al., 2014; WALSEM et al., 2016; MONTECCHIO et al., 2016; HATAT-FRAILE et al., 2013).

O capítulo da Revisão Bibliográfica apresentou informações consultadas na literatura de referência, baseando-se em assuntos e conteúdos alinhados aos objetivos propostos na execução do trabalho.

Os temas selecionados foram julgados relevantes para a contextualização da pesquisa, servindo de base para a comparação e discussão dos resultados e formulação das conclusões, incluindo: i. Aspectos gerais da geração de emissões gasosas provenientes das indústrias de reciclagem animal, sobretudo no Brasil, destacando-se o potencial poluente e algumas alternativas tecnológicas para o gerenciamento/tratamento dos poluentes gasosos; ii. Fundamentos relacionados aos fenômenos de reação fotocatalítica, destacando-se as potencialidades da aplicação da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  em sistemas utilizados no tratamento de diversos poluentes; e, iii. Concepção de materiais fotocatalíticos alternativos, como é o caso das tintas, tendo em vista a possibilidade do aplicação e desenvolvimento de tecnologias de descontaminação ambiental.

Baseando-se nas informações até aqui apresentadas, reitera-se o ponto central da tese com a qual a presente pesquisa procurou contribuir, que é o desenvolvimento de meios alternativos a fim de que a implementação da fotocatalise apresente condições técnicas mais favoráveis para seu uso e aplicação em escala industrial, tornando a fotocatalise mais uma opção viável técnica e economicamente para o mercado de tecnologias ambientais.

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

A fim de atender o objetivo específico, a metodologia foi organizada e sistematizada na subdivisão de 6 etapas de desenvolvimento e análise, contemplado da seguinte forma: (1) Caracterização do potencial de impacto das fontes de geração de efluentes gasosos; (2) Caracterização dos efluentes gasosos; (3) Projeto e construção de módulo experimental; (4) Caracterização e realização de testes operacionais do módulo experimental; (5) Sistematização e proposição da tecnologia alternativa; e (6) Avaliação dos requisitos de proteção intelectual. Assim, as etapas encontram-se descritas com maior rigor metodológico adiante.

### **5.1 Caracterização do potencial de impacto das fontes de geração de efluentes gasosos**

A fonte de geração de emissões gasosas objeto deste estudo incidiu sobre os empreendimentos industriais do ramo de processamento de subprodutos de origem animal, atividade altamente poluidora que envolve a produção de farinha de penas, de sangue e vísceras, bem como a produção de gordura animal oriundos de abatedouros e frigoríficos da Região Oeste do Paraná.

O trabalho referente ao levantamento de dados teve como base relação de estabelecimentos da categoria “Fábrica de produtos não comestíveis”, classe NC1, do Estado do Paraná, no ano de 2015, fornecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Essa lista compreende as graxarias em atividade que são reconhecidas pelo Ministério Público Federal, e contém duas informações básicas de cada unidade: razão social e endereço.

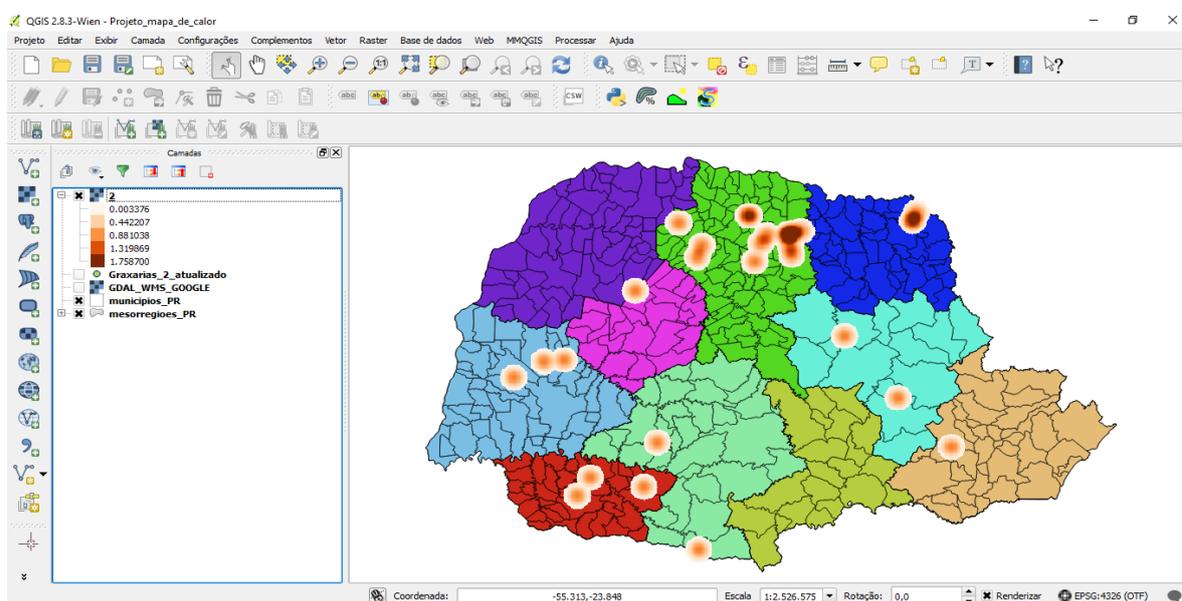
Utilizando-se das ferramentas de navegação e geoposicionamento do Google Earth, além do endereço fornecido pelo MAPA, realizou-se a busca e identificação visual de cada uma das unidades de graxarias. Com as coordenadas geográficas de cada unidade, criou-se um arquivo vetorial de pontos com as suas geolocalizações. Para aquelas que não puderam ser visualmente localizadas ou identificadas, adotou-se as coordenadas do centro da área urbana do município informado pela relação do MAPA.

Feito isso buscou-se obter dados de capacidade produtiva por meio de contato direto com cada unidade, tanto por e-mail quanto por telefonemas. Também realizou-se contato

com o MAPA e a Associação Brasileira de Reciclagem Animal (ABRA). Ainda assim, não foi possível obter dados significativos de capacidade produtiva.

### 5.1.1 Elaboração dos Mapas

Todos os mapas e análises geospaciais foram realizadas no software livre QGIS 2.8.3, conforme Figura 38. Além dos dados de geolocalização das unidades de graxarias, também utilizou-se as malhas da divisão político-administrativa do Estado do Paraná, fornecidas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), e imagens de satélite de alta nitidez e resolução espacial de 15 metros, fornecidas pelo servidor *Openlayers*. Todos os dados utilizados são disponibilizados gratuitamente pelos detentores mencionados. Também foi utilizado como o Mapa de Ventos do Paraná, fornecido pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) como fonte de referência para representação da predominância dos ventos.



**Figura 38:** Interface gráfica do software QGIS 2.8.3 utilizando o banco de dados do IBGE.

### 5.1.2 Determinação do raio de influência e elaboração do mapa de calor

Para as unidades localizadas na região oeste do Paraná, realizou-se a delimitação do raio de influência e também a elaboração do mapa de calor<sup>6</sup>. O raio de influência delimitado foi de 5 km a partir da coordenada original do ponto referente a cada graxaria. Para tal, utilizou-se a ferramenta de *buffer* através de uma camada de pontos.

A partir daí, pode-se realizar o cálculo da fração de área urbana compreendida pelo raio de influência de cada unidade. A área urbana foi delimitada por meio de classificação manual do uso e ocupação do solo.

O mapa de calor foi elaborado utilizando-se a ferramenta de Mapas de Kernel. Essa ferramenta consiste, basicamente, em um método estatístico para estimar as curvas de densidade, ou seja, é uma maneira simples de demonstrar a intensidade de um determinada fenômeno em uma região específica.

Uma vez que não foi possível obter dados de capacidade produtiva, o mapa de calor foi elaborado a partir do posicionamento geográfico de cada unidade, o que lhe conferiu um padrão de uniformidade: onde haviam mais unidades, observou-se uma maior intensidade no mapa.

## 5.2 Caracterização dos efluentes gasosos: H<sub>2</sub>S e Compostos orgânicos voláteis

A tarefa de caracterizar as substâncias gasosas geradas nos processos de digestão e acondicionamento de matéria-prima em unidades de reciclagem animal envolveu etapas de coleta, armazenamento e posterior análise. Para a tentativa de detecção de H<sub>2</sub>S foi utilizado o sistema GC-TCD<sup>7</sup>; e para os COVs foi utilizado o sistema GC-MS<sup>8</sup>.

Foram escolhidas duas unidades de reciclagem animal para amostragem. Esta escolha foi baseada no tipo de categoria de empreendimento de reciclagem animal. A primeira consiste numa unidade de reciclagem animal anexa a um abatedouro, e a segunda representa uma unidade de reciclagem independente, a qual recebe os subprodutos de outras indústrias de abate da região.

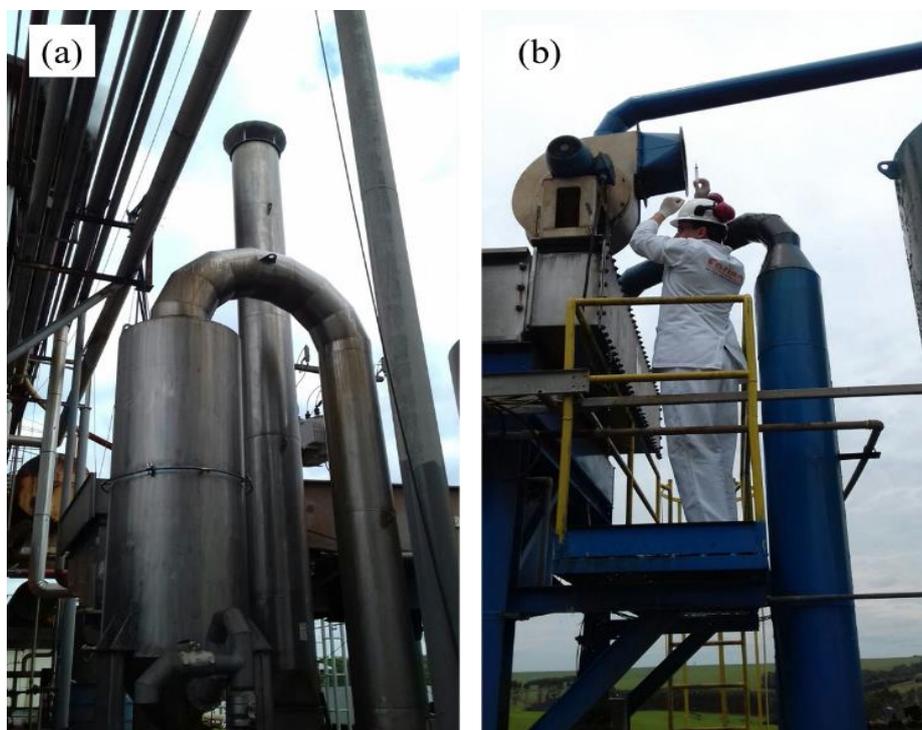
---

<sup>6</sup> Mapa de calor é uma visualização que demonstra a intensidade dos dados em pontos geográficos. Quando a camada de mapa de calor é ativada, uma sobreposição colorida é exibida sobre o mapa. Por padrão, as áreas de maior intensidade são coloridas em vermelho e as de menor intensidade em verde.

<sup>7</sup> Cromatografia gasosa com Detector de Condutividade Térmica.

<sup>8</sup> Cromatografia gasosa com Espectrometria de Massas.

O procedimento de amostragem dos gases oriundos do processo de digestão de subproduto animal estabeleceu como local da coleta o ponto de descarga dos gases (Figuras 39 (a) e (b)).



**Figura 39:** (a) Chaminé de descarga dos gases da unidade de graxaria anexa, e (b) exaustor dos gases da graxaria independente. (Fonte: Autoria própria, 2018)

As amostras de gás foram coletadas por meio de seringa comum e acondicionadas em recipientes a vácuo evitando qualquer contaminação. Cada coleta permitiu amostrar um volume de 5,0 mL, valor correspondente ao volume nominal do recipiente a vácuo onde o gás foi armazenado.

A análise de  $H_2S$  do processo de digestão de subprodutos de origem animal foi realizada por meio de cromatografia gasosa em um cromatógrafo com Detector de Condutividade Térmica da marca Perkin Elmer, modelo Clarus 680 (Figura 40), sendo identificadas as frações de nitrogênio ( $N_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Foi utilizada uma coluna empacotada Plot Q, utilizando-se Hélio como gás de arraste a uma vazão de  $30,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma rampa de aquecimento que permanece numa temperatura de  $32^\circ\text{C}$  nos 3,5 min iniciais, aumenta de  $32^\circ\text{C}$  até  $100^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , ao chegar em  $100^\circ\text{C}$  e permanece nesta temperatura por mais 2 min.



**Figura 40:** Imagem do equipamento de cromatografia gasosa com TCD utilizado para caracterização dos gases gerados. (Fonte: A autoria própria, 2018)

O procedimento para quantificação requer inicialmente a realização de análises com amostra de gás padrão contendo as concentrações conhecidas dos gases nitrogênio ( $N_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Todas as análises foram realizadas em duplicatas. Foi injetado um volume de 200  $\mu L$  de gás em cada análise utilizando-se de uma seringa da marca Hamilton (capacidade de 500  $\mu L$ ).

O sistema para identificação de compostos orgânicos voláteis consistiu no uso de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas de quadrupolo simples da marca Agilent (Figura 41), nas seguintes condições: gás transportador hélio; Volume de injeção de 500  $\mu L$ , com temperatura inicial do forno de 25° C com aquecimento de 25 °C a 100 °C a 2 °C  $min^{-1}$ , e de 100 a 220°C utilizando 4°C  $min^{-1}$ .



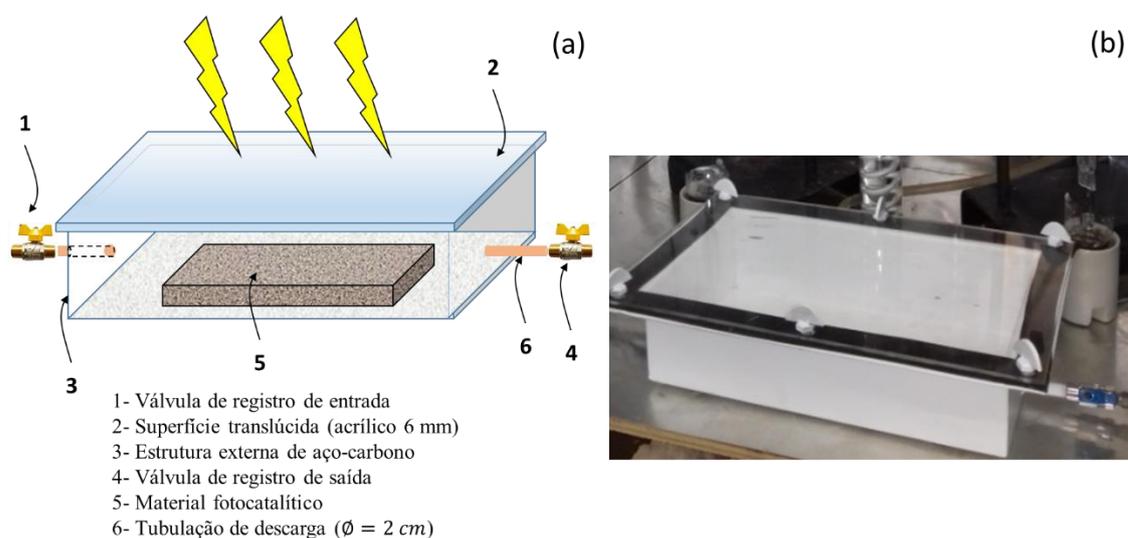
**Figura 41:** Cromatógrafo gasoso utilizado para identificação dos compostos orgânicos voláteis presentes nos gases das graxarias. (Fonte: A autoria própria, 2018)

A aquisição em modo “Full Scan” foi utilizada para analisar fragmentos variando de 40 a 250 AMU (Unidade de massa atômica). Os compostos foram identificados pela comparação dos espectros obtidos com aqueles referenciados na biblioteca do "Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia" (NIST).

### 5.3 Projeto e construção de módulo experimental

Nesta etapa o objetivo foi de fomentar o encaminhamento inicial da proposta de desenvolvimento da tecnologia utilizando como estratégia básica a avaliação da influência das variáveis e parâmetros envolvidos no processo de fotocatalise. Assim, o meio utilizado para atingir esta finalidade foi direcionado ao desenvolvimento e construção de um módulo experimental em escala laboratorial para realização de testes fotocatalíticos em diferentes condições com o propósito de levantar informações e parâmetros construtivos e operacionais para subsidiar a concepção final da tecnologia alternativa.

Assim, foi projetado como módulo experimental um reator fotocatalítico com as seguintes dimensões: 30 cm (comprimento) x 16 cm (largura) x 8 cm (altura). As Figuras 42 (a) e (b) trazem a representação esquemática do projeto do reator e a imagem da instalação experimental do módulo utilizado para os testes de degradação, respectivamente.

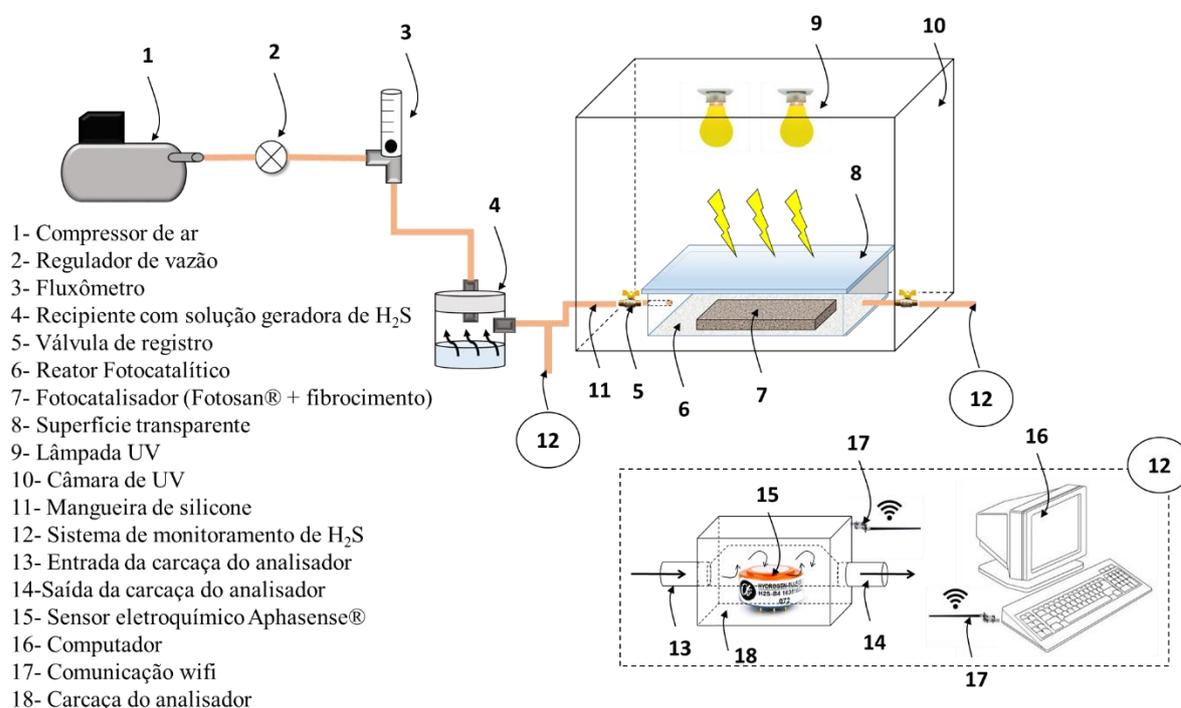


**Figura 42:** (a) Desenho esquemático do módulo experimental do reator fotocatalítico, e (b) Construção e montagem final do reator fotocatalítico. (Fonte: Autoria própria, 2018)

O módulo experimental da Figura 42 (b) foi confeccionado a partir de material metálico utilizado para a base inferior e as paredes laterais. Para a face superior optou-se por um material translúcido (acrílico com 6 mm de espessura), a fim de permitir a passagem de radiação (solar e artificial) necessária para os experimentos fotocatalíticos. O módulo conta com um dispositivo de entrada e um de descarga (2 cm de diâmetro).

Os materiais fotocatalíticos são colocados no interior do módulo e entram em contato com o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) sintetizado em laboratório por reação química. O princípio do teste de degradação fotocatalítica do gás consistiu na exposição dos materiais fotocatalíticos à radiação: **solar e artificial**.

Para o funcionamento do módulo experimental foi necessário desenvolver um sistema com um arranjo capaz de controlar as condições operacionais estabelecidas, desta maneira sendo proposto um sistema com a configuração indicada na Figura 43.



**Figura 43:** Representação esquemática do aparato experimental para os testes de degradação fotocatalítica. (Fonte: Autoria própria, 2018)

Resumidamente, o sistema ilustrado na Figura 43 tem seu funcionamento baseado na produção de um fluxo de ar, por qual a vazão pode ser controlada pelo uso de um regulador instalado após o aparelho compressor. Esse fluxo possui trecho único, sendo sua corrente conduzida a um fluxômetro com faixa de medição de 0 a  $15 \text{ L min}^{-1}$ . O ar de arraste então

segue seu percurso até passar por um recipiente que contém a solução geradora de sulfeto de hidrogênio. Assim, deste ponto em diante a corrente gasosa passa a apresentar concentrações de sulfeto de hidrogênio em mistura com o ar. Por fim, essa corrente é levada ao reator fotocatalítico (30 x 16 x 8 cm) com geração de radiação UV artificial para propiciar a reação de degradação e a saída da corrente gasosa tratada, por meio da válvula de descarga na saída do reator. Para a condição em que se utiliza radiação solar o reator é colocado em um ambiente a céu aberto.

As concentrações de H<sub>2</sub>S, na alimentação, podem ser variáveis, as quais são obtidas por meio da alteração do pH da solução de sulfeto ou pela diluição conseguida pela variação da taxa de fluxo do gás de alimentação. A radiação ultravioleta é emitida por lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W sem o bulbo externo.

### **5.3.1 Ensaios de degradação fotocatalítica**

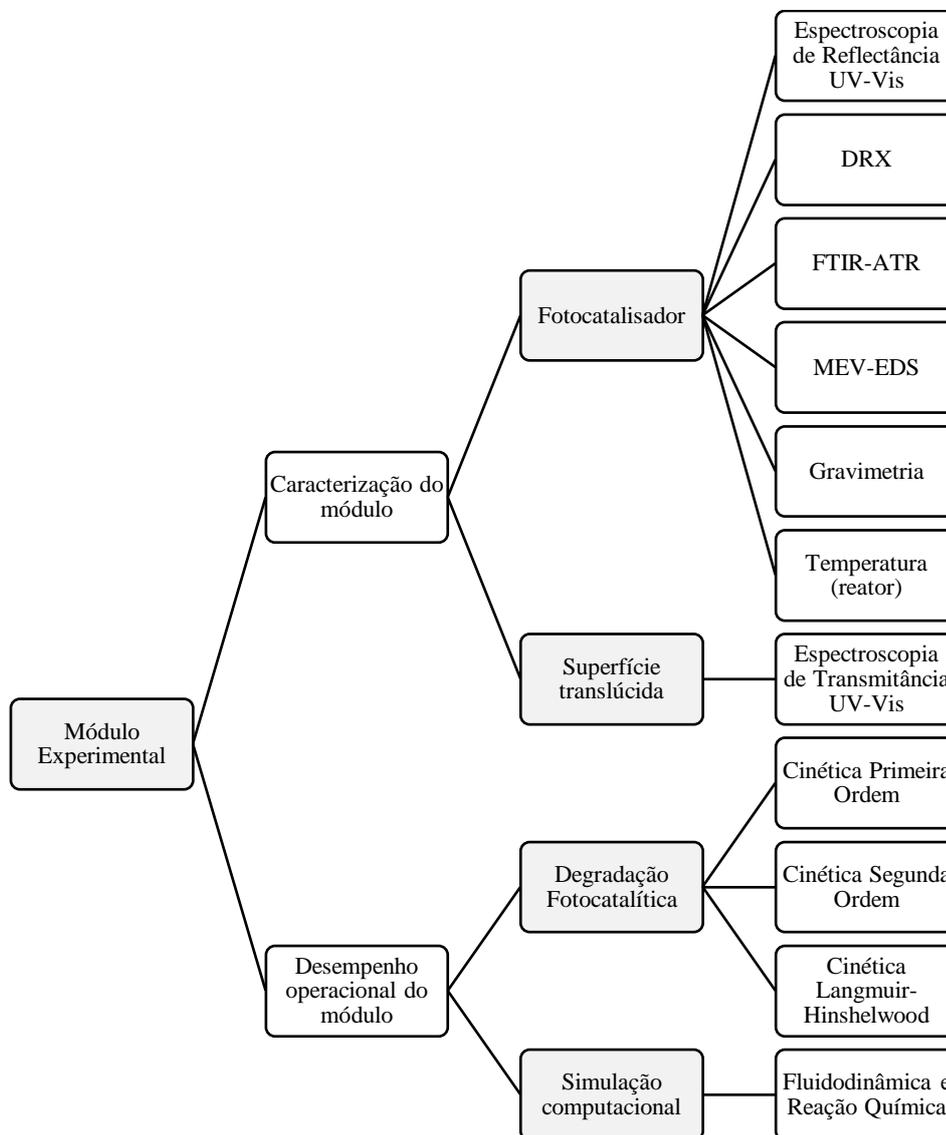
Os ensaios de degradação fotocatalítica foram iniciados através da medição da concentração de H<sub>2</sub>S na mistura gasosa que deixa o reator sem radiação UV. Somente após a estabilização da concentração de H<sub>2</sub>S na saída do reator que o sistema de irradiação é ligado.

O regime operacional dos testes de degradação fotocatalítica foi conduzido mediante a alternância do uso da radiação UV representado nos resultados por “UV off” (sem irradiação UV) e “UV on” (com irradiação UV).

A escolha pelo H<sub>2</sub>S ocorreu devido ser um composto presente em altas concentrações nas emissões de graxarias. No entanto, não necessariamente o H<sub>2</sub>S está presente em todos os processos de transformação de subprodutos de origem animal, portanto a eventual não detecção de H<sub>2</sub>S não representa uma lacuna no trabalho, pois pretende-se por meio do uso de um gás artificial propor uma tecnologia de degradação potencial de outros gases odoríferos, os quais foram caracterizados por cromatografia gasosa, conforme apresentado anteriormente.

## **5.4 Caracterização e realização de testes operacionais do módulo experimental**

Basicamente, o estudo do módulo experimental dividiu-se em dois aspectos, são eles: (1) Caracterização dos elementos físicos constituintes do módulo; e (2) Estudo do desempenho operacional do módulo. Assim, a investigação em torno desses aspectos envolveu o que segue descrito esquematicamente no fluxograma da Figura 44.



**Figura 44:** Estratégia de estudo e investigação em torno do módulo experimental. (Fonte: Autoria própria, 2018)

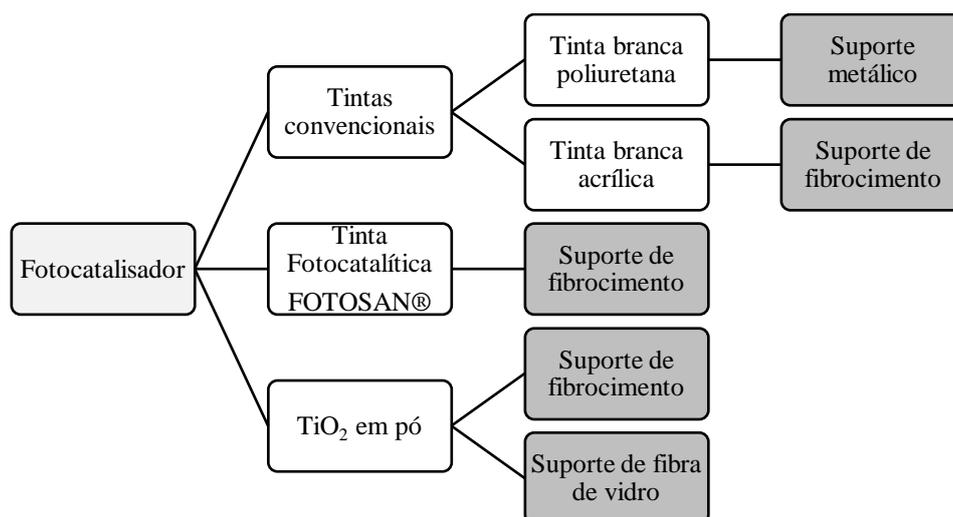
#### 5.4.1 Caracterização dos Elementos Físicos do Módulo

A caracterização do módulo basicamente foi conduzida por meio de análises químicas e físicas a fim de levantar as principais propriedades dos seguintes elementos: (1)

Fotocatalisador (superfície interna do módulo); e (2) Superfície translúcida (face superior do módulo por onde se dá a entrada de radiação).

#### 5.4.1.1 Preparação dos Fotocatalisadores

Para o estudo da superfície fotocatalítica optou-se pelo uso de diferentes superfícies para testes. No total foram testados 4 fotocatalisadores em diferentes materiais de suporte, conforme identificado na Figura 45.



**Figura 45:** Superfícies fotocatalíticas submetidas aos testes de degradação fotocatalítica. (Fonte: Autoria própria, 2018)

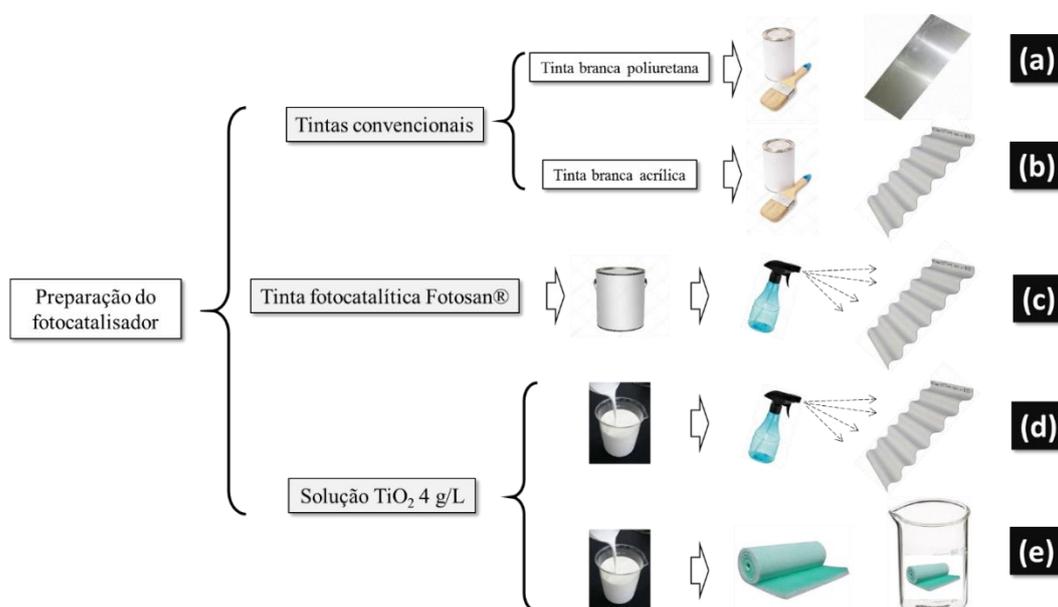
Os fotocatalisadores a base de tintas convencionais foram adquiridos no comércio local, tendo como critério de escolha os produtos com maior concentração de  $\text{TiO}_2$  (pigmento). A opção pela utilização de duas tintas também deve-se ao tipo de resina empregado na formulação de cada tinta, pois busca-se nesse aspecto avaliar eventuais influências do tipo de resina sobre a atividade fotocatalítica.

Além das tintas convencionais foi adquirida uma tinta formulada para apresentar propriedades reconhecidamente fotocatalíticas, chamada Fotosan®. Trata-se de um produto importado da Itália considerado de uma linha especial com aplicação fotocatalítica.

E por último, o trabalho utilizou para os experimentos outro material fotocatalítico normalmente utilizado em trabalhos da literatura científica, o  $\text{TiO}_2$  na forma em pó, fornecido pela empresa InterBrasil®.

Os fotocatalisadores foram impregnados em diferentes superfícies. A tinta poliuretana foi aplicada em uma superfície metálica. A tinta acrílica e a Fotosan®, bem como o pó de  $\text{TiO}_2$  foram aplicados em um suporte de material de fibrocimento. Esse mesmo pó de  $\text{TiO}_2$  foi impregnado também em uma superfície de fibra de vidro. No total, foram confeccionadas cinco superfícies diferentes para os testes de degradação fotocatalítica.

A confecção das superfícies seguiu procedimentos específicos. A Figura 46 resume ilustrativamente o processo de confecção de cada superfície fotocatalítica utilizada.



**Figura 46:** Processo de produção de superfícies fotocatalíticas. (Fonte: Autoria própria, 2018)

A preparação das superfícies fotocatalíticas a base de tintas convencionais (tinta poliuretana e acrílica) foi realizada por meio da formação de um filme utilizando um pincel como instrumento básico (Figuras 46 (a) e (b)).

A tinta Fotosan® (Figura 46 (c)) foi impregnada sobre a superfície de fibrocimento através do uso de um pulverizador manual. A cada pulverização sobre a superfície o material foi submetido a secagem em uma estufa a uma temperatura de 50°C. A impregnação da solução de 4 g L<sup>-1</sup> de  $\text{TiO}_2$  sobre o fibrocimento (Figura 46 (d)) seguiu o mesmo procedimento da tinta Fotosan®.

A solução de TiO<sub>2</sub> impregnada sobre o filtro de fibra de vidro (Figura 46 (e)) seguiu os procedimentos descritos por Brancher et al. (2016).

#### 5.4.1.2 Caracterização Física e Química do Fotocatalisador

Cada superfície fotocatalítica foi objeto de análises com o objetivo de levantar suas características físicas e químicas, cujas medidas foram realizadas através dos métodos analíticos descritos na Tabela 20.

**Tabela 20:** Metodologias analíticas de caracterização dos materiais utilizados.

| <b>Características</b>                  | <b>Método</b>   |
|---|---|
| Reflectância                            | Espectroscopia UV-Vis (modo reflexão) <sup>1</sup>  |
| Massa de fotocatalisador                | Gravimetria <sup>1</sup>  |
| Identificação de fases cristalográficas | Difratometria de Raios X – DRX <sup>2</sup>   |
| Análise molecular de superfície         | Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR <sup>3</sup>                      |
|   | Espectroscopia com Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR <sup>4</sup> |
| Composição química elementar            | Espectroscopia de Fluorescência de Raios X – FRX <sup>2</sup>   |
|   | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – EDS <sup>3</sup>  |
| Morfologia e topografia da superfície   | Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV <sup>3</sup>  |

<sup>1</sup> Análise realizada no laboratório da Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

<sup>2</sup> Análises realizadas no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC) e Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)

<sup>3</sup> Análises realizadas nos laboratórios dos Institutos Lactec – DVQA/Departamento de Eletricidade e Materiais e UNILA.

<sup>4</sup> Análises realizadas nos laboratórios de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

#### 5.4.1.3 Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas na Universidade Federal do Ceará/Laboratório de Raios-X utilizando um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical

(tubo de raios X de cobalto com comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,54 Å, 40kV e 45mA. Intervalo angular das medidas foi de 10° à 120° em 2 $\theta$ ).

Para as análises de difratometria realizadas na UNILA foi usado um equipamento da marca PANalytical, modelo EMPYREAN. As análises foram feitas para uma faixa do ângulo 2 $\theta$  de 15° a 80° e tensão do tubo e corrente elétrica de 40 kV e 40 mA, respectivamente. O comprimento de onda utilizado foi  $\lambda=1,54$  Å (tubo de raios X de cobre).

A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o software X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). O tamanho de cristalito foi calculado pela Equação 12, denominada equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Sendo D é o tamanho da partícula, k o fator de forma da partícula,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å),  $\beta$  a largura a meia altura de pico, e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Para realizar a análise com as amostras de tinta – acrílica e poliuretana (Figura 47) – foi necessária proceder uma etapa de secagem e trituração para que as amostras pudessem ser preparadas em uma granulometria apropriada para os ensaios de DRX. A amostra de tinta Fotosan® por ser uma solução aquosa foi adotado o procedimento de impregnação sobre a superfície de fibrocimento e após isso foi realizada uma operação de abrasão para que a película impregnada fosse removida na forma de pó.



**Figura 47:** (a) Tinta poliuretana em pó após processo de abrasão, e (b) tinta seca em fragmentos sólidos. (Fonte: Autoria própria, 2018)

A análise química foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg do material na forma de um pó fino depositado em um porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. A análise foi realizada no modo semi-quantitativo representativa pelos elementos químicos do Flúor (F) ao Urânio (U) e os resultados são apresentados em porcentagem relativa de massa.

#### **5.4.1.4 Espectroscopia de Transmissão Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Para que os materiais fotocatalíticos pudessem ser analisados por FTIR foi necessário que os mesmos fossem preparados de forma a se obter uma pastilha para colocar no equipamento. A pastilha consiste numa mistura de uma matriz transparente à qual se junta a amostra. O pó alcalino utilizado foi o brometo de potássio (KBr). As análises foram conduzidas num equipamento Espectrômetro de Infravermelho, fabricante Bomem, modelo MB-100.

As condições de ensaio<sup>9</sup> para avaliação da espectroscopia de infravermelho compreenderam a seguinte especificação: Faixa de aquisição: 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ; Resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ ; Número de varreduras (scans): 16; e Acessório óptico: Pastilha de brometo de potássio.

O ensaio para determinar a identificação dos materiais por espectroscopia de infravermelho foi realizado conforme a norma ASTM E1252. Uma pequena quantidade do recobrimento fotocatalítico de cada superfície foi removida com auxílio de estilete e macerado com KBr, a mistura foi comprimida em pastilha com prensa hidráulica a 7000 kg de força. A pastilha preparada foi levada ao equipamento para aquisição do espectro.

---

<sup>9</sup> ASTM E1252 (2002): *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, 2002.*

ASTM E2310 (2009): *Standard Guide for Use of Spectral Searching by Curve Matching Algorithms with Data Recorded Using Mid-Infrared Spectroscopy*

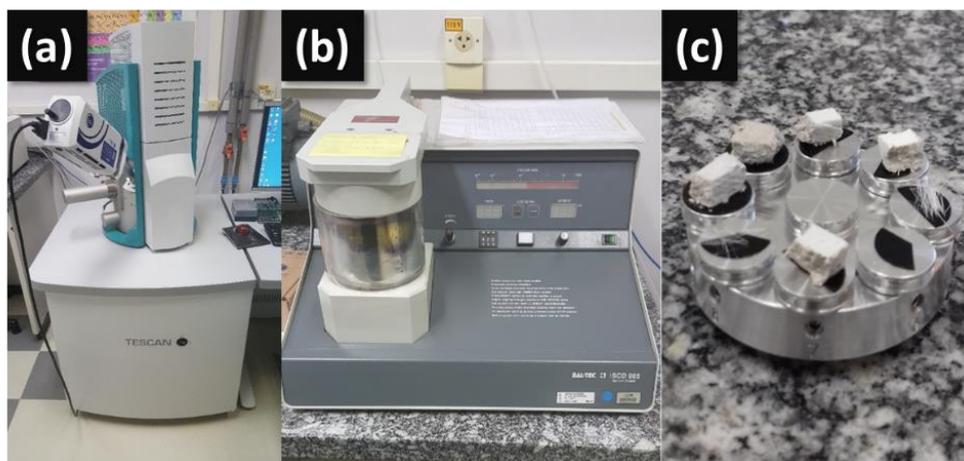
#### 5.4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

Para a verificação microestrutural das características morfológicas das superfícies utilizadas – suporte e “suporte + fotocatalisador” – foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com relação ao estudo qualitativo dos elementos químicos presentes nas amostras (Figura 48 (a), (b), (c), (d) e (e)) foi utilizada a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).



**Figura 48:** Superfícies fotocatalíticas utilizadas nos experimentos de oxidação: (a)  $\text{TiO}_2$  + fibrocimento, (b) tinta Fotosan® + fibrocimento, (c) tinta acrílica + fibrocimento, (d) Tinta PU + suporte metálico; (e)  $\text{TiO}_2$  + fibra de vidro. (Fonte: Autoria própria, 2018)

Os equipamentos utilizados para a caracterização química e morfológica da superfície corresponderam ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan, modelo VEGA 3 (Figura 49 (a)), com detector de energia dispersiva de raios X (EDS) marca Oxford.



**Figura 49:** (a) Microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan, modelo VEGA 3; (b) Sputter coater para preparação de amostras não condutoras; (c) fragmentos de superfícies dispostas no porta-amostras para análise de microscopia eletrônica. (Fonte: Autoria própria, 2018)

As amostras foram analisadas primeiramente na condição original, sendo realizada a avaliação química superficial nesta condição, após isso a amostra foi metalizada com o auxílio de um *Sputter coater* (Figura 49 (b)) por deposição de uma camada de Au-Pd de 10 nm de espessura a fim de permitir a realização de melhores imagens a grandes ampliações. As amostras passaram por um procedimento de fragmentação em tamanhos de 10 mm de diâmetro para serem colocadas no porta-amostras do equipamento de microscopia (Figura 49 (c)).

#### 5.4.1.6 Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos por meio de um espectrofotômetro UV-1601PC (Shimadzu), equipado com uma esfera de integração (acessório de reflectância) (Figura 50), sendo os valores de reflectância adquiridos na região de 200-400 nm com intervalo de 1 nm. Os espectros de reflectância foram expressos nas discussões em valores de absorbância (Equação 13):

$$Absorbância = \log_{10} \left( \frac{1}{Reflectância} \right) \quad (13)$$



**Figura 50:** Acessório de medição de reflectância utilizado no espectrofotômetro. (Fonte: Autoria própria, 2018)

#### 5.4.1.7 Gravimetria

A técnica de gravimetria foi usada para se obter a massa de fotocatalisador aderida/depositada sobre o suporte após cada etapa de impregnação. O material (suporte + fotocatalisador) após cada impregnação foi mantido por aproximadamente 3 horas em estufa a 100°C. A cada nova etapa de impregnação o material foi pesado para verificar, pela diferença de massa, sua concentração em função do número de impregnações. Para isso utilizou-se uma balança semi-analítica BL-320H.

#### 5.4.2 Caracterização da Superfície Translúcida do Módulo Experimental

A superfície translúcida do reator foi objeto de análise com o objetivo de levantar suas características ópticas conforme método indicado na Tabela 21.

**Tabela 21:** Metodologia analítica para levantamento das propriedades ópticas dos materiais utilizados.

| <b>Características</b> | <b>Método</b>                                     |
|------------------------|---|
| Transmitância          | Espectroscopia de transmissão UV-Vis <sup>1</sup> |

<sup>1</sup> Análise realizada no laboratório da Universidade Estadual do Oeste do Paraná

A proposição da tecnologia alternativa prevê a possibilidade da estrutura física ser constituída por uma face translúcida na parte superior, com a função de permitir a passagem de luz solar para o interior do provável equipamento de modo que o fotocatalisador depositado possa ser ativado. Portanto, a partir da noção de que este componente estrutural poderá ser importante ao desempenho do fenômeno da reação de fotocatalise, foram avaliados três tipos de materiais translúcidos como alternativa a estrutura do mesmo. Essa avaliação foi orientada a levantar as propriedades de absorbância/transmitância destes materiais.

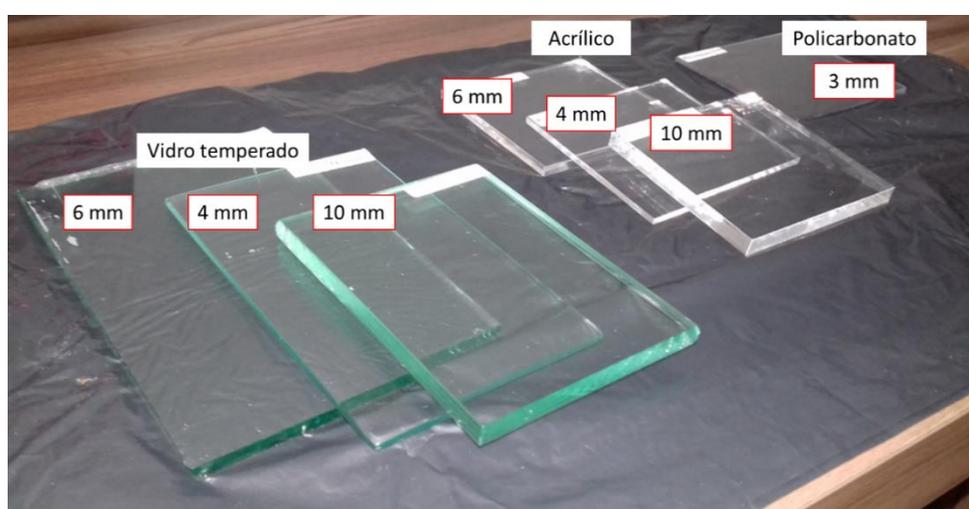
As opções de materiais e espessuras estudadas estão descritas na Tabela 22.

**Tabela 22:** Especificações e dimensões dos materiais translúcidos avaliados.

| <b>Tipo de material</b> | <b>Espessuras (mm)</b> |
|-------------------------|------------------------|
| Vidro incolor           | 4; 6 e 10              |
| Acrílico incolor        | 4; 6 e 10              |
| Polycarbonato incolor   | 3                      |

(Fonte: Aatoria própria, 2018)

As propriedades de transmitância dos materiais apontados na Tabela 22 e ilustrados na Figura 51 foram medidas em espectrofotômetro da marca Shimadzu UV modelo 1601PC UV utilizando o intervalo de comprimento de onda de 200 a 500 nm (UV-Vis).



**Figura 51:** Amostras de materiais translúcidos avaliados pela espectroscopia de transmitância UV-Vis. (Fonte: Aatoria própria, 2018)

Avaliadas as propriedades originais de transmitância de cada material, o trabalho também optou por estudar a variação destas propriedades ao longo do tempo e sob exposição das condições metereológicas, o que pode ser chamado de análise de envelhecimento e perda de propriedades ópticas, o que está explicado adiante.

#### 5.4.2.1 Análise de Envelhecimento dos Materiais Translúcidos

Os estudos de envelhecimento das superfícies translúcidas foram conduzidos com a colocação das amostras de acrílico, vidro e policarbonato sob exposição do sol e demais condições metereológicas, na tentativa de reproduzir a realidade da operação semelhante a de um reator solar (Figura 52).



**Figura 52:** Amostras de materiais translúcidos expostos às condições metereológicas.  
(Fonte: Autoria própria, 2018)

Foram analisadas as propriedades de transmitância na faixa UV-Vis para intervalos de tempo regulares com o objetivo de identificar mudanças nas propriedades ópticas. Essas medidas levantadas foram importantes para o conjunto de informações que subsidiaram o *set* de tomada de decisões no desenvolvimento e proposição da tecnologia alternativa.

#### 5.4.3 Estudo do Desempenho Operacional do Módulo Experimental

O desempenho operacional do módulo experimental basicamente utilizou a seguinte abordagem metodológica:

- a. Monitoramento do poluente: por meio do uso de medidor eletroquímico de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) foi possível quantificar a performance em termos de eficiência na degradação deste poluente, bem como estudar fenômenos e parâmetros correlatos, como: Cinética de reação: ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de reação; teste de Fotólise; avaliação dos efeitos da vazão volumétrica e da concentração de alimentação na eficiência de degradação fotocatalítica.
- b. Simulação computacional: teve como propósito estudar o comportamento fluidodinâmico da corrente gasosa no interior do protótipo e os perfis de concentração do poluente ao longo do reator.

**Tabela 23:** Metodologia utilizada na avaliação do desempenho operacional do módulo experimental.

| <b>Estudo operacional</b>                         | <b>Método</b>   |
|---|---|
| Degradação fotocatalítica de $\text{H}_2\text{S}$ | Sensor eletroquímico + Sistema de aquisição de dados <sup>1</sup> |
| Simulação computacional                           | Software Comsol Multiphysics 5.0 <sup>2</sup>                     |

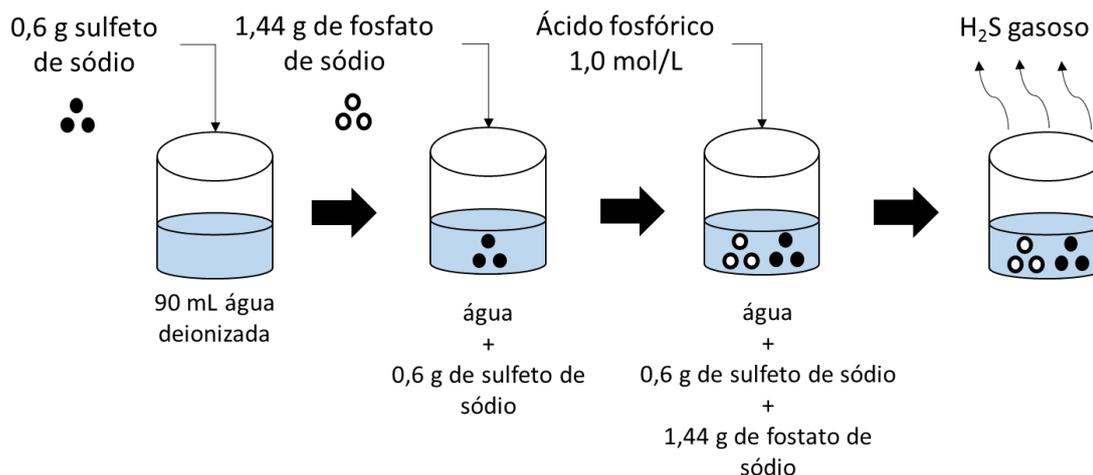
<sup>1</sup> Equipamento desenvolvido por Mendoza (2016).

<sup>2</sup> Software com licença de uso junto ao Departamento de Engenharia Química da Unioeste, Câmpus Toledo.

#### 5.4.3.1 Sistema de Monitoramento de $\text{H}_2\text{S}$

A avaliação do grau de degradação fotocatalítica proporcionado pelo módulo experimental foi mediada através da passagem de um fluxo gasoso contendo uma concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  gerado a partir de uma reação química produzida em laboratório.

A geração de gás sulfídrico seguiu os procedimentos descritos por Canela (1999). O experimento para a geração do gás consiste em um controle do pH de uma solução de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). A solução foi preparada pela adição de 0,6 g de sulfeto de sódio e 1,44 g de fosfato de sódio em um volume de 90 mL de água deionizada, sequência essa esquematizada na Figura 53.



**Figura 53:** Preparação da solução geradora de gás sulfídrico em meio aquoso. (Fonte: Autoria própria, 2018)

O esquema da Figura 53 consegue ilustrar que além da preparação da solução de sulfeto e fosfato é necessário o ajuste do pH por meio do uso do ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a fim de se obter a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  desejada. Na maioria dos experimentos o pH foi ajustado a 8,0 usando ácido fosfórico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução geradora requer um período aproximado de 30 minutos para estabilizar e assim atingir valores reprodutíveis da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ . Sob estas condições experimentais, quando o fluxo de ar produzido pelo compressor é passado através do “headspace” do recipiente da solução uma atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  é gerada e direcionada ao reator fotocatalítico.

O medidor eletrônico utilizado neste trabalho corresponde a um sensor eletroquímico adquirido junto a empresa britânica Alphasense® Ltd. Este sensor é específico para a medição de concentrações de sulfeto de hidrogênio conforme especificações técnicas apresentadas na Tabela 24.

**Tabela 24:** Características e especificações técnicas do sensor eletroquímico de  $\text{H}_2\text{S}$ .

| Características | Descrição   |
|-----------------|---|
| Modelo          | Sensor Alphasense H2S-BE com transmissor de 4-20 mA |
| Faixa           | 0 a 2000 ppm  |
| Resolução       | < 0,5 ppm   |
| Dimensões       | 39mm x 39 mm x 19 mm (altura)                       |

Ainda de acordo com as descrições fornecidas pela Tabela 24, o sensor H<sub>2</sub>S-BE é capaz de fornecer monitoração contínua de concentrações de gás sulfídrico na faixa de 0 a 2000 partes por milhão (ppm). Para o aproveitamento da capacidade de monitoração, foi desenvolvido um sistema de aquisição dos dados (sinais elétricos) gerados pelo sensor.

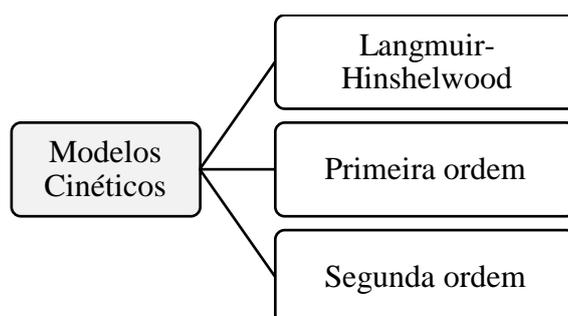
Nesse sistema os dados são coletados a cada minuto e armazenados em uma planilha do programa MS Excel® em termos de tensão elétrica (Volt). As tensões medidas depois de coletadas são convertidas em concentração (ppm), de acordo com Mendoza (2016), através da Equação 14:

$$[H_2S] = 400 \times V \quad (14)$$

sendo  $[H_2S]$  a concentração de H<sub>2</sub>S (ppm) e  $V$  a tensão elétrica gerada pelo sensor eletroquímico (Volt).

#### 5.4.3.2 Modelagem da cinética de degradação fotocatalítica do H<sub>2</sub>S

A modelagem da cinética tem por objetivo propor explicações do ponto de vista quantitativo e qualitativo acerca dos fenômenos associados a uma reação química, que no caso foi avaliada a reação de degradação fotocatalítica de H<sub>2</sub>S. Assim, para levantamento da cinética de degradação do H<sub>2</sub>S o trabalho se incumbiu de analisar o ajuste dos dados experimentais aos modelos indicados na Figura 54.



**Figura 54:** Modelos cinéticos utilizados para o ajuste dos dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação fotocatalítica. (Fonte: Autoria própria, 2018)

O estudo da cinética da reação de degradação fotocatalítica do H<sub>2</sub>S foi realizado com base em modelos de primeira ordem, segunda ordem, e o modelo adsorptivo de Langmuir-Hinshelwood. Para tanto os dados experimentais (previamente coletados) foram incorporados nos modelos, e a qualidade de seu ajuste foi analisada.

#### 5.4.3.2.1 Cinética de Reação segundo o Modelo de Primeira Ordem

Foi realizado um estudo cinético para o qual foi suposto que o modelo para a reação de degradação fotocatalítica do H<sub>2</sub>S segue o modelo de primeira ordem, dado pela Equação 15:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (15)$$

Sendo  $k$  é a constante de velocidade de reação de primeira ordem; e  $C$  a concentração do reagente. O modelo cinético de primeira ordem ajusta os dados experimentais por meio da reta  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  em função do tempo, sendo o valor constante de primeira ordem  $k$  obtido pelo coeficiente angular da reta, conforme relação expressa pela Equação 16:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (16)$$

#### 5.4.3.2.2 Cinética de Reação segundo o Modelo de Segunda Ordem

Semelhante ao estudo de modelagem da cinética para reação de primeira ordem foi realizado também a verificação do ajuste dos dados experimentais dos testes de degradação do H<sub>2</sub>S ao modelo de reação de segunda ordem, onde a taxa de consumo é dada pela Equação 17:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (17)$$

Sendo  $k$  é a constante de velocidade de reação de segunda ordem; e  $C$  é a concentração do reagente. Para o modelo cinético de segunda ordem o ajuste aos dados experimentais é feito por meio da reta  $\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$  em função do tempo, sendo o valor constante de segunda ordem  $k$  obtido pelo coeficiente angular da reta, conforme expresso pela Equação 18:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = kt \quad (18)$$

#### 5.4.3.2.3 Cinética de Reação segundo o Modelo de Langmuir-Hinshelwood

O mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood considera em seu modelo os fenômenos de conversão química e o processo de adsorção, sendo este último fator importante para o entendimento dos mecanismos envolvidos, visto a adsorção ser uma etapa essencial para a fotocatalise. A equação que expressa a taxa de reação usada para modelar a degradação fotocatalítica do  $H_2S$  segue conforme Equação 19:

$$r = -\frac{kKC}{1 + KC} \quad (19)$$

Sendo  $k$  é a constante de reação, relacionada à taxa limite da reação no recobrimento máximo de fotocatalisador alcançado para as condições experimentais;  $K$  a constante de adsorção, a qual reflete as moléculas de soluto que aderem na superfície do fotocatalisador; e  $C$  a concentração do reagente.

O reator fotocatalítico utilizado para o teste de degradação do sulfeto de hidrogênio é do tipo fluxo pistão (PFR). Para obtenção das constantes da cinética de degradação é necessário combinar a Equação 19 com o balanço de massa de um reator PFR. A partir disso os valores de  $K$  e  $k$  são obtidos por meio da linearização, expressa pela Equação 20:

$$\frac{V/Q}{(C_o - C)} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \cdot \frac{\ln(\frac{C_o}{C})}{C_o - C} \quad (20)$$

Sendo Q é a vazão volumétrica; V o volume interno do reator; C<sub>o</sub> a concentração de entrada de H<sub>2</sub>S no reator; C a concentração de saída de H<sub>2</sub>S do reator; k a constante de reação; e K a constante de adsorção no equilíbrio.

Por meio da Equação 20 é possível obter os coeficientes da regressão linear a partir dos dados experimentais. Para isso, é preciso gerar um gráfico em que o eixo “y” seja escalonado pelos valores do termo  $\frac{V/Q}{(C_o - C)}$  e o eixo “x” resultante dos valores do termo  $\frac{\ln(\frac{C_o}{C})}{C_o - C}$ .

#### 5.4.3.3 Velocidade da reação por unidade de área superficial

A taxa de reação por unidade de área pode ser definida como (Equação 21):

$$r = Q \frac{[H_2S]_{entrada} - [H_2S]_{saída}}{A} \quad (21)$$

Onde r é a velocidade de reação por unidade de área; Q a vazão da corrente gasosa;  $[H_2S]_{entrada}$  a concentração de H<sub>2</sub>S na entrada do reator;  $[H_2S]_{saída}$  a concentração de H<sub>2</sub>S na saída do reator; A a área superficial impregnada com fotocatalisador.

#### 5.4.3.4 Avaliação do Efeito da Fotólise

O teste de fotólise teve por objetivo avaliar e obter uma forma de controle sobre a reação fotocatalítica, pois se pretende assegurar que a reação monitorada tenha sido exclusivamente a responsável por degradar o sulfeto de hidrogênio.

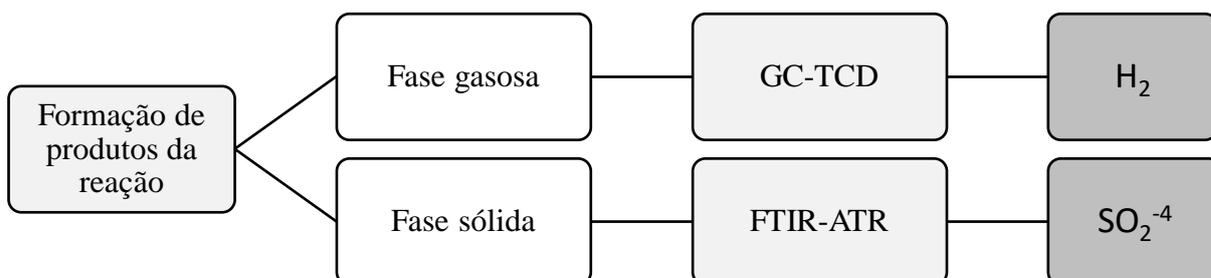
Para esse experimento o módulo experimental não foi empacotado com nenhuma superfície fotocatalítica, pois assim foi possível investigar se a corrente de H<sub>2</sub>S sofreu

alguma redução da sua concentração devido a ação tão somente da radiação incidida sobre as moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$ .

O teste foi realizado durante tempo indeterminado com uma vazão de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

#### 5.4.3.5 Avaliação dos produtos da reação de fotocatalise

Como forma de avaliar parcialmente os produtos gerados a partir da reação de degradação fotocatalítica do  $\text{H}_2\text{S}$  o trabalho se utilizou de técnicas analíticas de caracterização de possíveis produtos presentes tanto na fase gasosa como na fase sólida (Figura 55). No caso da fase gasosa foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa com Detector de Condutividade Térmica (GC-TCD) a fim de detectar eventual formação de hidrogênio gasoso ( $\text{H}_2$ ). E para a análise de produtos em fase sólida foi usada a técnica de FTIR-ATR, a fim de detectar a provável formação de sulfato ( $\text{SO}_2^{-4}$ ) depositado sobre a superfície do fotocatalisador.



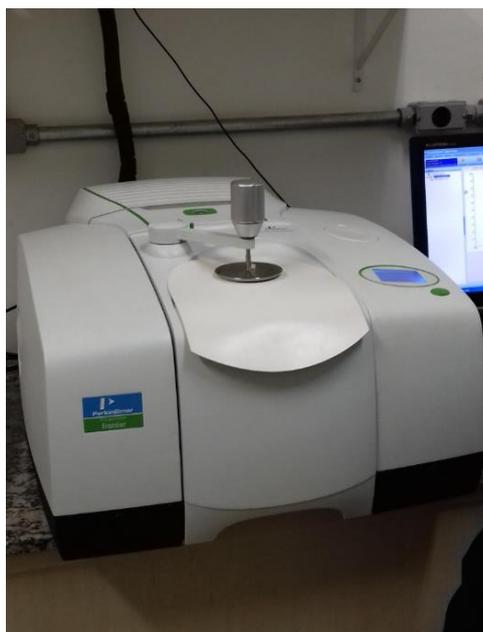
**Figura 55:** Técnicas analíticas para detecção de produtos da reação de fotocatalise. (Fonte: Autoria própria, 2018)

Para análise qualitativa do produto gasoso da reação fotocatalítica, alíquotas do gás de saída foram coletadas em seringa cromatográfica Hamilton Gastight® com trava e filtro de teflon. A eventual presença de  $\text{H}_2$  foi determinada por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu® 2010 equipado com coluna capilar Carboxen® 1010 plot (Figura 56). A instrumentação seguiu a especificação: Gás de arraste (Argônio); Temperatura do Injetor ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ); Temperatura do Detector ( $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ); Detector de condutividade térmica (TCD); Volume de amostra ( $50 \mu\text{L}$ ).



**Figura 56:** Cromatógrafo gasoso com Detector de Condutividade Térmica utilizado para avaliação da formação de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ). (Fonte: Autoria própria, 2018)

Com relação a formação de sulfato os espectros da intensidade da absorbância na região do infravermelho médio foram obtidos por meio do analisador infravermelho marca Perkin Elmer, modelo Frontier™ (Figura 57) na faixa de números de onda que variou de 4000 a  $550\text{ cm}^{-1}$ . O modo IR-ATR (Infravermelho com Refletância Total Atenuada) permite analisar a formação de depósitos de produtos oxidados por meio das diferenças espectrais entre as amostras antes e depois dos testes fotocatalíticos.



**Figura 57:** Equipamento de Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (ATR), marca Perkin Elmer. (Fonte: Autoria própria, 2018)

#### 5.4.3.6 Avaliação do efeito da vazão volumétrica sobre a atividade fotocatalítica na degradação do H<sub>2</sub>S

A influência do efeito da vazão da corrente de gás sobre a eficiência na degradação fotocatalítica foi avaliada a partir da variação da vazão em um intervalo de 2,0 a 14 L min<sup>-1</sup>. A Tabela 25 mostra as vazões testadas e os respectivos tempos de residência (TR).

**Tabela 25:** Valores de vazão e tempos de residência utilizados.

| Q (L min <sup>-1</sup> ) | V (L) | TR <sup>1</sup> teórico |
|--------------------------|-------|-------------------------|
| 2                        | 3,84  | 1 min e 55 s            |
| 5                        | 3,84  | 46 s                    |
| 8                        | 3,84  | 28 s                    |
| 11                       | 3,84  | 21 s                    |
| 14                       | 3,83  | 16 s                    |

<sup>1</sup>Tempo de residência expresso matematicamente por  $TR = \frac{V}{Q}$ .

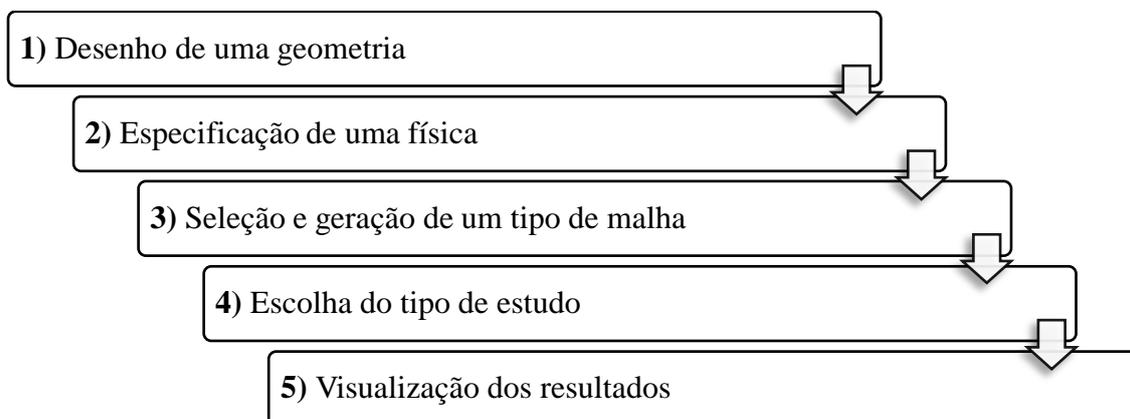
As concentrações de H<sub>2</sub>S na entrada e saída do reator foram medidas utilizando um analisador equipado com sensor eletroquímico da marca Alphasense (sensor H<sub>2</sub>S-BE) e avaliou-se a quantidade de H<sub>2</sub>S degradado da fase gasosa a partir da Equação 22:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \frac{[H_2S]_{\text{entrada}} - [H_2S]_{\text{saída}}}{[H_2S]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (22)$$

Sendo  $[H_2S]_{\text{entrada}}$  e  $[H_2S]_{\text{saída}}$  são concentrações de H<sub>2</sub>S na fase gasosa na entrada e saída do reator, respectivamente.

#### 5.4.3.7 Simulação Computacional – Software Comsol Multiphysics 5.0

A simulação do reator fotocatalítico (módulo experimental) foi realizada por meio do uso do *software Comsol Multiphysics 5.0*, que utiliza o Método dos Elementos Finitos para solucionar as equações diferenciais parciais de escoamento da continuidade e de Navier-Stokes, necessárias para a resolução do balanço de massa. As variáveis resposta consideradas foram a velocidade do fluido e a concentração de H<sub>2</sub>S. O software considera de maneira global os seguintes passos para realizar uma simulação (Figura 58):



**Figura 58:** Fluxograma global das etapas para realização de simulação pelo software Comsol Multiphysics 5.0. (Fonte: Autoria própria, 2018)

De forma resumida, os procedimentos de simulação utilizando o *Comsol Multiphysics* iniciam pela definição da geometria da região de escoamento. No caso do presente trabalho a geometria corresponde ao desenho do reator fotocatalítico, o qual em um primeiro momento optou-se pela escolha e construção de um módulo em escala laboratorial a fim de verificar a influência de parâmetros sobre os fenômenos a serem estudados:

- a. Fluidodinâmica: simulação realizada no módulo *Single Phase Flow (FLUID FLOW)*;
- b. Reação de Degradação Fotocatalítica: simulação conduzida pelo módulo *Transport of Diluted Species (CHEMICAL SPECIES TRANSPORT)*.

De acordo com Bird et al. (2004), a determinação das distribuições de pressões e velocidades para um escoamento com as condições consideradas de fluido newtoniano a temperatura constante, com densidade e viscosidade também constantes, pode ser realizada

a partir da equação da continuidade e da equação de Navier-Stokes. A equação da continuidade apresenta-se como (Equação 23):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho v) \quad (23)$$

Em que  $\rho$  é a densidade de massa,  $v$  é o vetor velocidade,  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  equivale a taxa de aumento de massa por unidade de volume, o vetor  $\rho v$  é o fluxo de massa, e  $\nabla \cdot \rho v$  é chamado “divergente de  $\rho v$ ” e significa a taxa líquida de saída de massa por unidade de volume.

No caso de um fluido com densidade constante, escoamento incompressível e regime permanente, como são as considerações utilizadas, a Equação 23 assume a forma da Equação 24 e 25 (MUNSON et al., 2002):

$$(\nabla \cdot v) = 0 \quad (24)$$

Ou

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (25)$$

Em que  $u$ ,  $v$  e  $w$  são as componentes cartesianas do vetor velocidade.

$$\rho \frac{dv}{dt} + \rho(v \cdot \nabla)v = -\nabla p + \mu \nabla^2 v + \rho g \quad (26)$$

Em que  $\mu$  é a viscosidade do fluido, e  $\rho$  a sua densidade. Cujas componentes x, y e z nas coordenadas retangulares, para o estado estacionário, podem ser escritas da seguinte forma (Equação 27):

$$\rho \left( V_x \frac{\partial u}{\partial x} + V_y \frac{\partial u}{\partial y} + V_z \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

$$\rho \left( V_x \frac{\partial v}{\partial x} + V_y \frac{\partial v}{\partial y} + V_z \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (27)$$

$$\rho \left( V_x \frac{\partial w}{\partial x} + V_y \frac{\partial w}{\partial y} + V_z \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right)$$

Para solucionar as equações de Navier-Stokes para essas condições (incompressível, laminar, fluxo estacionário), foram adotadas as condições de contorno descritas na Tabela 26.

**Tabela 26:** Condições de contorno utilizados nas simulações dos modelos.

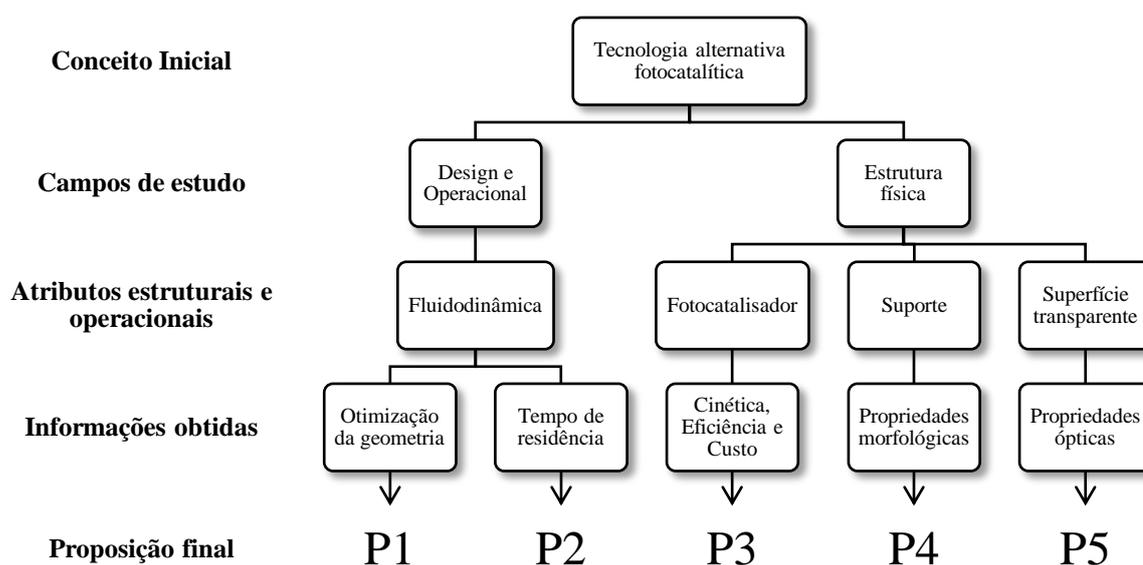
| Condição de Contorno                              | Superfície de geometria aplicada | Valores   |           |
|---|----------------------------------|---|-----------|
|   |                                  | Modelo 2D   | Modelo 3D |
| Condição de parede (wall)                         | -                                | No slip   | No slip   |
| Velocidade de entrada (inlet)                     | Dispositivo de entrada           | 0,212 m s <sup>-1</sup> (2 L min <sup>-1</sup> )  |           |
|   |                                  | 0,528 m s <sup>-1</sup> (5 L min <sup>-1</sup> )  |           |
|   |                                  | 0,849 m s <sup>-1</sup> (8 L min <sup>-1</sup> )  |           |
|   |                                  | 1,167 m s <sup>-1</sup> (11 L min <sup>-1</sup> ) |           |
| 1,484 m s <sup>-1</sup> (14 L min <sup>-1</sup> ) |                                  |   |           |
| Condição de saída (outlet)                        | Dispositivo de saída             | 0 Pa  | 0 Pa      |

Foram realizadas simulações preliminares utilizando as interfaces de fluxo laminar e de fluxo turbulento (modelo k-ε). Devido ao perfil de baixas velocidades resultante dos dois modelos, na ordem de 10<sup>-1</sup> m s<sup>-1</sup>, o modelo laminar foi escolhido como o mais provável a prever de forma adequada o fluxo no reator (módulo experimental).

Algumas simplificações foram adotadas para realizar as simulações: por se tratar de uma corrente gasosa de H<sub>2</sub>S diluída em ar, a sua densidade e viscosidade foram consideradas iguais às do ar atmosférico; fluido incompressível; fluxo estacionário; fluido com apenas uma fase; e uma temperatura constante de 293,15 K.

## 5.5 Sistematização e proposição da tecnologia alternativa

A etapa de proposição da tecnologia levou em consideração as demais etapas como forma de subsídio para tomada de decisão da estrutura e *design* final da tecnologia. Basicamente, a proposição final esteve fundamentada pela sucessão metodológica apresentada na Figura 59.



**Figura 59:** Abordagem metodológica para o desenvolvimento da proposta de tecnologia alternativa. (Fonte: Autoria própria, 2018)

A proposição conceitualmente foi subdividida em dois campos de estudo: “*Design e Operacional*” e “*Estrutura física*”. Com relação ao aspecto do “*Design e Operacional*” o trabalho foi dirigido com o objetivo de avaliar principalmente o tempo de residência do fluxo de gás, característica que exerce significativa influência sobre a eficiência da reação, de modo que os tempos sejam conhecidos e correlacionados com a eficiência mencionada. Em complemento, o trabalho avaliou a influência de determinados dispositivos operacionais na performance fluidodinâmica, de modo que a geometria da tecnologia a ser proposta seja a opção mais otimizada dentre das possibilidades de avaliação escolhidas.

O campo relacionado a “*Estrutura física*” compreendeu avaliações referentes aos materiais de composição da estrutura da tecnologia a ser proposta, como: fotocatalisador; suporte para o fotocatalisador; e superfície translúcida.

O item “Fotocatalisador” representa o componente principal de todo o sistema, pois trata-se do elemento reagente do processo de tratamento dos gases. O suporte tem papel importante, tendo em vista que suas características influenciam a atividade do elemento reagente. A superfície translúcida desempenha função relevante em virtude de que suas propriedades podem inibir ou não a atividade do fotocatalisador.

## **5.6 Avaliação dos requisitos de proteção intelectual**

Nesta etapa foram avaliados a partir dos resultados tecnológicos obtidos os requisitos de novidade, atividade inventiva, aplicação industrial e suficiência descritiva, e na sequência esses resultados serão objeto de proteção intelectual, junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

Para se obter uma patente, tem-se que demonstrar perante ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI que a tecnologia para a qual se pretende requisitar patente é uma solução técnica nova e no seu contexto apresente os requisitos cumulativos de Novidade, Atividade Inventiva e Aplicação Industrial.

O quesito Novidade se refere quando a tecnologia, a qual se pretende requisitar patente, não está compreendida no estado da técnica. Entende-se por estado da técnica tudo o que, dentro ou fora de um determinado país, (no Brasil e ou no Exterior) foi tornado acessível ao público antes da data do pedido de patente, por descrição do invento, por quaisquer meios de divulgação incluindo-se palestras, teses, artigos e ou na mídia; salvo o dispositivo de período de graça que permite depósitos de patentes no Brasil no prazo de até 12 meses da primeira divulgação.

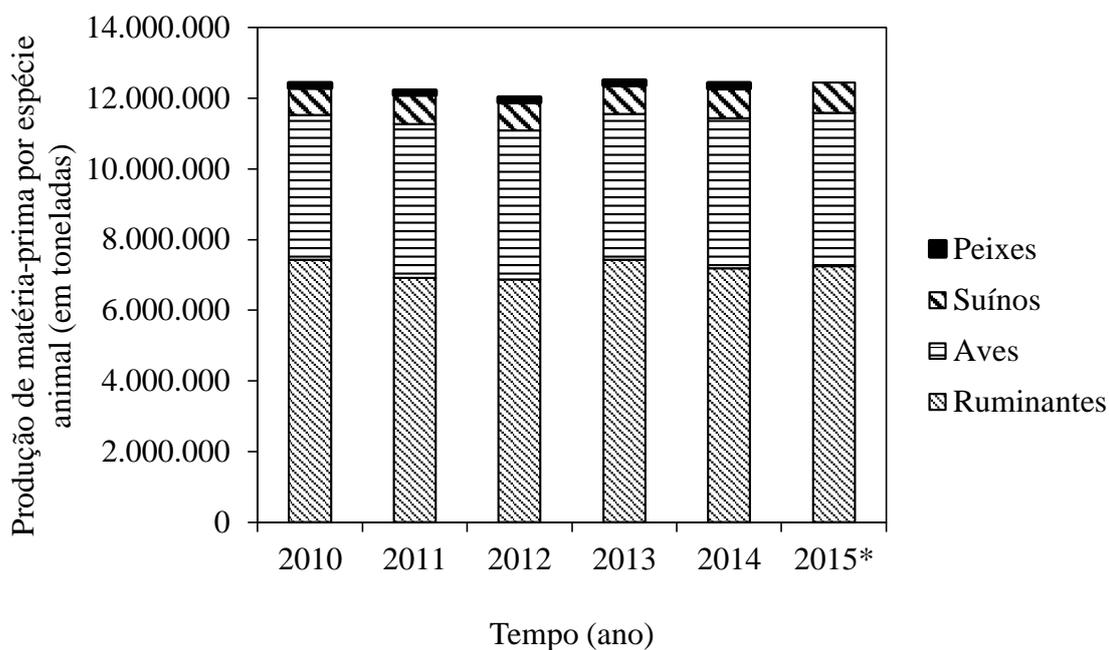
Atividade Inventiva quando a tecnologia, a qual se pretende requisitar patente, não é óbvia para um técnico no assunto (aquele com mediana experiência e conhecimento), ou seja, não decorre de maneira evidente, não demanda habilidade ou capacidade além daquela usualmente inerente a um técnico no assunto para se chegar ao invento. O invento, assim, não pode ser decorrente do estado da técnica, de justaposições de processos, meios e órgãos conhecidos, simples mudança de forma, proporções, dimensões e materiais; salvo se, no conjunto, o resultado obtido apresentar um efeito técnico (resultado final alcançado através de procedimento peculiar a uma determinada arte, ofício ou ciência) novo ou diferente (que resulte diverso do previsível ou, não óbvio, para um técnico no assunto).

Aplicabilidade industrial quando a tecnologia, a qual se pretende requisitar patente, é uma invenção passível de ser fabricada ou utilizada em qualquer tipo de indústria. O contexto da aplicação industrial deve ser entendido na sua acepção mais ampla, aplicando-se não só à indústria propriamente dita, mas também às indústrias agrícolas e extrativas e a todos os produtos manufaturados e naturais. O termo indústria deve ser compreendido, pois, como incluindo qualquer atividade física de caráter técnico, isto é, uma atividade que pertença ao campo prático e útil, distinto do campo artístico. Será considerada como suscetível de aplicação industrial se o seu objeto for passível de ser fabricado ou utilizado em qualquer tipo de industrial.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Resultados da Caracterização do Potencial de Impacto da Geração de Efluentes Gasosos

Na Figura 60 é apresentada a quantidade de matéria prima processada no Brasil, correspondente ao período de 2010 a 2015. O setor de Reciclagem Animal no ano de 2014 teve disponível 12,43 milhões de toneladas de matéria-prima para a produção de farinha e gordura de origem animal. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carne, no referido ano foram abatidos 42,07 milhões de animais, o que representa uma diferença de 1,2 milhões em relação ao ano anterior. Com esta queda, deixou de ser disponibilizada 3,4% de matéria-prima bovina. Em contrapartida o volume de matéria-prima de suínos e aves aumentou em 5,6% e 2,8%, respectivamente, o que contribuiu para repor parte das perdas (ABRA, 2014).

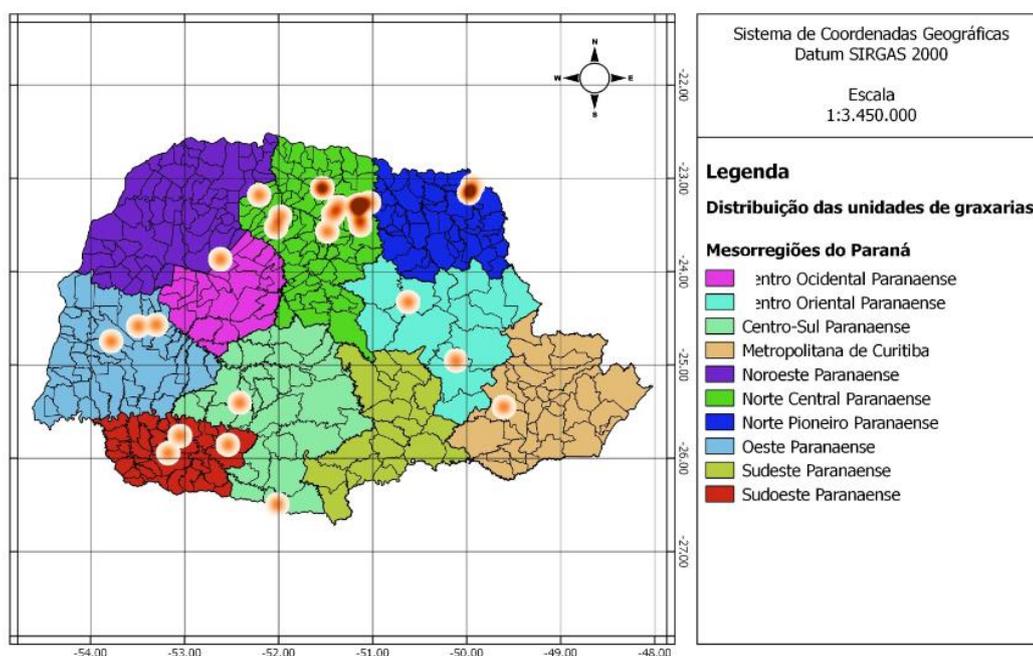


**Figura 60:** Processamento de matéria-prima animal pelas indústrias de reciclagem animal referente ao período de 2010 a 2015. (\* Resultado de projeção)

Desse total de 12,43 milhões de toneladas de matéria-prima destinadas para a produção de farinha e gordura de origem animal apontados pela Figura 60 é possível destacar no cenário nacional a contribuição dos estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e Paraná,

constituindo os estados que mais produzem a partir de matéria-prima de subprodutos de origem animal, sendo que cada estado possui uma produção superior a 400 mil toneladas (ABRA, 2014).

Segundo dados disponibilizados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2015), o estado do Paraná conta com 32 unidades independentes de reciclagem de subprodutos de origem animal. Estas unidades indicadas no mapa da Figura 61 estão distribuídas em 21 municípios, são eles: Londrina, Maringá, Rolândia, Carambeí, Ibiporã, Nova Esperança, Jacarezinho, Arapongas, Jaguapitã, Laranjeiras do Sul, Campo Largo, Cianorte, Enéas Marques, Tupãssi, Telêmaco Borba, Nova Aurora, Apucarana, Chopinzinho, Toledo e Dois Vizinhos.



**Figura 61:** Georreferenciamento das atividades industriais de reciclagem de subprodutos animais no estado do Paraná.

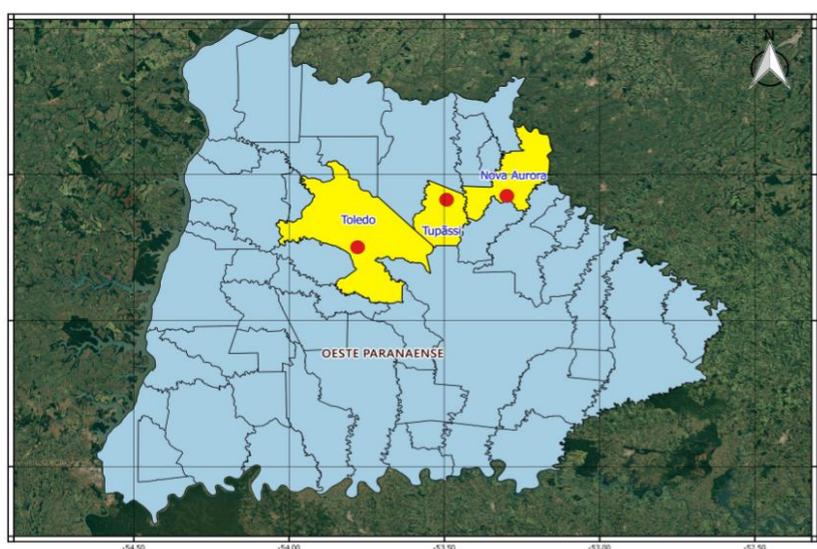
O mapa temático da Figura 61 permite observar e concluir que a região Norte do Paraná concentra a maior quantidade de unidades independentes, mais precisamente em 10 municípios, sendo que em alguns municípios desta região existem mais de uma unidade de reciclagem animal. Na região Oeste do Paraná, as unidades independentes estão presentes em 3 municípios (Toledo, Tupãssi e Nova Aurora).

A região Sudoeste possui 5 empresas de reciclagem animal, situadas nos municípios de Dois Vizinhos, Enéas Marques, Palmas, Chopinzinho e Laranjeiras do Sul. Deve-se registrar que esta região em particular possui um perfil econômico voltado aos produtos de origem animal, pois trata-se de uma região que apresenta um número significativo de empresas do ramo de abate de animais (matadouros).

Importante mencionar que as unidades de reciclagem animal independentes identificadas na Figura 61 recebem matéria-prima de diversas indústrias de abate animal do estado, que de acordo com informações da ADAPAR (2015) ao todo tem registrado em seus órgãos de fiscalização e controle uma quantidade de 67 indústrias de abate (matadouros/abatedouros) distribuídas pelos diversos municípios do Paraná.

O impacto desse tipo de indústria de reciclagem animal não é restrito a pequenas áreas, a influência da pluma de contaminação do odor produzido pode assumir diversas intensidades e direções. Sell (1992) citado por Oliveira (2009), ao considerar um cenário hipotético em que não exista o devido controle, estimou que os odores podem ser percebidos em um perímetro superior a 32 km, correspondendo a um raio de aproximadamente 5 km, gerando reclamações consideráveis das populações atingidas.

Neste sentido, com base nesse hipotético raio de influência foram estabelecidos cenários para o impacto da geração de odores das unidades de reciclagem animal localizadas na região oeste do Paraná, nos municípios de Toledo, Tupãssi e Nova Aurora (Figura 62).



**Figura 62:** Áreas potenciais de influência da geração de odores oriundas dos processos de reciclagem animal localizadas nos municípios da região oeste do Paraná.