

Eliana Mercy Araujo

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GÁS
SULFÍDRICO EM TECIDOS DE ALGODÃO IMPREGNADOS
COM NANOPARTÍCULAS DE TiO_2**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

Coorientador: Msc. Valéria Vidal de Oliveira

Florianópolis
2014

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.**

Araujo, Eliana

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GÁS SULFÍDRICO EM TECIDOS DE ALGODÃO IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 / Eliana Araujo ; orientador, Henrique de Melo Lisboa ; coorientadora, Valéria Vidal de Oliveira. - Florianópolis, SC, 2014.134 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Fotocatálise. 3. nanotecnologia. 4. tecidos autolimpantes. 5. Gás sulfídrico. I. de Melo Lisboa, Henrique . II. Vidal de Oliveira, Valéria. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Eliana Mercy Araujo

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GÁS
SULFÍDRICO EM TECIDO DE ALGODÃO IMPREGNADO
COM NANOPARTÍCULAS DE TiO_2**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“**Mestre**”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação
em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina -
UFSC

Florianópolis, 7 de março de 2014.

Prof.º William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do Programa

Prof.º Henrique de Melo Lisboa, Dr.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof.º William Gerson Matias, Dr.

Prof.º Paulo Belli Filho, Dr.

Prof.ª Regina de Fatma Peralta Muniz Moreira, Dr.ª

RESUMO

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado capaz de degradar substâncias orgânicas e inorgânicas, usando um semicondutor (ex: dióxido de titânio) que atua como fotocatalisador das reações. Atualmente, é empregada em diversos setores de interesse, como na produção de bens de consumo, geração de energia e preservação ambiental. Na área ambiental, a tecnologia tem ganhado destaque no tratamento de poluentes atmosféricos, tais como NO_x , COV, NH_4 e H_2S . Por trabalhar com baixas taxas de remoção, a fotocatalise é adequada ao tratamento do ar de ambientes internos, onde a atenção é voltada à presença de poluentes em baixíssimas concentrações. Na indústria têxtil, os fotocatalisadores são aplicados a tecidos para conferir propriedades autolimpante, biocida e de proteção UV. Este trabalho objetivou avaliar a aplicação de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de dióxido de titânio no tratamento de misturas gasosas contendo gás sulfídrico. Os objetivos específicos foram: (1) caracterizar a morfologia do recobrimento de TiO_2 formado sobre tecidos de algodão; (2) verificar a capacidade autolimpante e hidrofílica de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 ; (3) avaliar a degradação fotocatalítica do gás sulfídrico em um reator anular revestido com tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 ; e (4) aplicar o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Foram utilizados três métodos diferentes para a modificação dos tecidos de algodão: pré-tratamento com ativação por irradiação UVC, pré-tratamento com ativação por espaçadores químicos, e nenhum pré-tratamento, todos seguidos da deposição de nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 pelo método “dip-pad-dry”. O recobrimento de TiO_2 formado sobre as fibras foi caracterizado por métodos microscópicos, MEV-EDS e TEM, e termogravimétricos. A observação das características morfológicas apontou superfícies fotocatalíticas formadas por aglomerados de cristais, constituindo um recobrimento irregular e de aspecto poroso. As superfícies apresentavam espessuras muito variáveis e intercalavam perfil contínuo e fracionado. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a amostra preparada pelo método UVC+ TiO_2 resulta em maior carga de TiO_2 nas fibras. A confirmação da existência de características hidrofílicas e autolimpantes indicam que a superfície de TiO_2 formada fornece propriedades fotocatalíticas aos tecidos. Na avaliação da degradação fotocatalítica do H_2S , para concentrações de H_2S variando entre 5 e 20 ppm, a conversão de H_2S variou de 80% a

97%, onde a vazão do fluxo gasoso era 57 L.h^{-1} e o tempo de residência 53 segundos. Os resultados obtidos da degradação do H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 apresentaram boa aderência à regressão linear do modelo de reator de fluxo pistão proposto, apresentando coeficientes de determinação, R^2 , entre 0,9055 e 0,9946. Destaca-se a existência de um processo de inativação da superfície fotocatalítica, cujo mecanismo não pôde ser compreendido pela metodologia proposta. A possível desativação dos fotocatalisadores e a forma de regenerá-los devem ser exploradas a fim de viabilizar a aplicação da tecnologia para a degradação do gás sulfídrico.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise, nanotecnologia, TiO_2 , tecidos autolimpantes, gás sulfídrico

ABSTRACT

Photocatalysis is an oxidative process capable of degrading organic and inorganic substances. The photocatalytic reactions occur at the surface of a semiconductor (i.e., titanium dioxide), acting as the reaction catalyst. Photocatalysis is currently employed in different sectors of interest, as in production of consumer goods, power generation and environmental preservation. In air pollution field, the technology has attracted attention by promoting the degradation of low concentration pollutants, characteristic condition of indoor air pollution. In textile industry, the photocatalysts are applied on fabric to provide self-cleaning, biocide and UV protection properties. This study aims to evaluate the application of titanium dioxide impregnated cotton fabrics on the treatment of hydrogen sulfide gas mixtures. The specific objectives are: (1) characterize the morphology of the TiO_2 coating, formed on cotton fabrics, obtained by different methods; (2) verify the hydrophilic and self-cleaning properties of TiO_2 impregnated cotton fabrics, obtained by different methodologies; (3) evaluate the photocatalytic degradation of hydrogen sulfide gas in an annular reactor coated by titanium dioxide impregnated cotton fabrics; (4) apply Langmuir-Hinshelwood kinetic model. Three different methods have been used for impregnating TiO_2 on the fabrics: UVC irradiation previous activation; chemical spacers previous activation; and no previous activation. The three methods were followed with Degussa P25 TiO_2 deposition by "dip-pad-dry". The TiO_2 coating formed on the fibers was characterized by microscopic methods, SEM-EDS and TEM, and thermogravimetric analysis. The observation of morphological characteristics reveals photocatalytic surfaces formed by clusters of crystals, forming an irregular and porous coating appearance. The surfaces showed highly variable thicknesses and intervalate continuous and fractional aspect. Thermogravimetric analysis (TGA) showed higher loading of TiO_2 for the previous UVC irradiated sample. The confirmation of hydrophilic and self-cleaning properties indicates that the TiO_2 surface provides the fabric photocatalytic properties. In the evaluation of photocatalytic degradation of H_2S , in concentrations ranging from 5 to 20 ppm, the efficiency of the reactor fluctuated in the range between 80% and 97%, where the flow of the gaseous stream was $57 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. The results of the H_2S degradation by cotton TiO_2 impregnated fabrics, showed good adherence to the plug flow reactor linear regression model, with determination coefficients (R^2) between 0.9055 and 0.9946. Noteworthy, it was observed the presence of an inactivation process, which mechanism could not be understood by the methodology

presented in this paperwork. In order to propitiate the application of photocatalysis on the degradation of hydrogen sulfide gas, the possible photocatalysts deactivation and the regeneration solution should be explored.

KEY-WORDS: photocatalysis, nanotechnology, TiO₂, selfcleaning fabric, hydrogen sulfide gas

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Aplicações do dióxido de titânio..... | 22 |
| Figura 2 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea. | 26 |
| Figura 3 - Diagrama da banda de energia do TiO ₂ | 27 |
| Figura 4 - Modelo de isoterma de Langmuir. | 35 |
| Figura 5 - Modelos de ligações entre grupos COOH e TiO ₂ | 40 |
| Figura 6 - Diagrama indicando modificação do algodão induzido por plasma e tratamento V-UV..... | 42 |
| Figura 7 - Ancoragem do Titânio à celulose por meio de espaçadores químicos, formando ligações éster com a celulose e ligando-se ao Titânio por interações eletrostáticas..... | 43 |
| Figura 8 - Anídeos gerados a partir dos espaçadores químicos (ácidos di- tri- e tetra-carboxílicos) | 44 |
| Figura 9 - Mecanismos das reações fotocatalítica do gás sulfídrico..... | 47 |
| Figura 10 - Evolução da conversão de H ₂ S e seletividade ao SO ₂ , em um fluxo gasoso tratado em reator fotocatalítico..... | 49 |
| Figura 11 - Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura. | 52 |
| Figura 12 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. | 52 |
| Figura 13 - Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. | 54 |
| Figura 14 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina. | 55 |
| Figura 15 - Ultramicrotomia de amostra para análise em microscópio de transmissão elétrica. | 56 |
| Figura 16 - Fluxograma da metodologia do presente trabalho. .. | 59 |
| Figura 17 - Tecido de algodão no interior do tubo de PVC..... | 62 |
| Figura 18 - Reagentes da solução de espaçadores químicos: (a) utilizados no trabalho de Meillert <i>et al.</i> (2005) e (b) utilizados no presente trabalho..... | 63 |
| Figura 19 - Forma com as cápsulas de resina epóxi e tecidos, para análise no TEM. | 66 |
| Figura 20 - Ultramicrotomo utilizado para a obtenção de amostras ultrafinas..... | 66 |
| Figura 21- Disposição do experimento..... | 70 |
| Figura 22 - Procedimento para sintetizar atmosferas de gás sulfídrico..... | 71 |

| | |
|---|-----|
| Figura 23 - Analisador H ₂ S Jerome..... | 72 |
| Figura 24 – Micrografia de tecido de algodão, amostra Branco, por microscopia eletrônica de varredura..... | 79 |
| Figura 25- Micrografia de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ , amostra UVC+TiO ₂ , por MEV..... | 80 |
| Figura 26 - Micrografia de tecido de algodão impregnado com TiO ₂ , amostra ESP+TiO ₂ , por MEV..... | 81 |
| Figura 27 - Micrografia de tecido de algodão impregnado com TiO ₂ , amostra NUL+TiO ₂ , por MEV..... | 82 |
| Figura 28 – Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão, amostra Branco..... | 83 |
| Figura 29 – Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com TiO ₂ , amostra UVC+TiO ₂ | 84 |
| Figura 30 - Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ , amostra ESP+TiO ₂ | 84 |
| Figura 31 - Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ , amostra TiO ₂ | 85 |
| Figura 32 - Imagem por microscopia ótica da secção transversal das fibras de algodão..... | 87 |
| Figura 33 - Imagem por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de fibras de algodão, amostra Branco..... | 87 |
| Figura 34 - Imagem por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de fibras de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ | 88 |
| Figura 35 – Imagem por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de fibras de algodão impregnadas com nanopartículas de TiO ₂ | 89 |
| Figura 36 - Espalhamento da mancha de suco de uva sobre amostras de tecido de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ | 97 |
| Figura 37 - Observação da capacidade autolimpante das amostras, após uma hora de exposição à irradiação UVA..... | 98 |
| Figura 38 - Observação da capacidade autolimpante das amostras, após nove horas de exposição à irradiação UVA..... | 98 |
| Figura 39 – Comparação de ciclos experimentais, para a degradação fotocatalítica do H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com TiO ₂ , antes e depois do processo de ativação..... | 101 |
| Figura 40 – Ciclo experimental com amostra de algodão sem TiO ₂ , verificação da ausência da fotólise do H ₂ S..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figura 41 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ , experimento E1..... | 106 |
| Figura 42 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ , experimento E2..... | 109 |
| Figura 43 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ , experimento E3..... | 112 |
| Figura 44 – Espectro EDS de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ e inativado após degradação de H ₂ S, experimento E1..... | 116 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 1 - Categorias do espectro da irradiação UV..... | 30 |
| Quadro 2 - Energia de band gap e comprimento de onda necessários para excitação de semicondutores..... | 31 |
| Quadro 3 - Relação dos tipos de amostras de tecidos impregnados com nanopartículas de TiO ₂ | 61 |
| Quadro 4 – Análise EDS - percentual de Titânio em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ , obtido para 4 espectros EDS retirados de cada amostra..... | 85 |
| Quadro 5 - Análise TGA – Faixa de temperatura encontrada nos declives da curva TGA..... | 92 |
| Quadro 6 – Análise TGA – variação mássica das amostras em função da perda de umidade..... | 92 |
| Quadro 7- Análise TGA – variação mássica das amostras em função da decomposição do algodão e estimativa da fração de TiO ₂ das amostras..... | 94 |
| Quadro 8- Valores selecionados dos ciclos experimentais da degradação de H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ , Experimento E1..... | 108 |
| Quadro 9 - Valores selecionados dos ciclos experimentais da degradação de H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO ₂ , experimento E2..... | 111 |
| Quadro 10 – Valores selecionados dos ciclos experimentais da degradação de H ₂ S em tecidos de algodão impregnados com TiO ₂ , experimento E3..... | 113 |

Quadro 11 – Resultados obtidos através da linearização do modelo de L-H.120

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|-----|
| Gráfico 1 - Evolução da geração de CO ₂ sob irradiação solar (50 mW/cm ²) para amostras de algodão tratadas com ativação UV-Vácuo. | 39 |
| Gráfico 2 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada DTG (azul). | 57 |
| Gráfico 3 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ , amostra UVC+TiO ₂ . | 90 |
| Gráfico 4 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ , amostra ESP+TiO ₂ . | 90 |
| Gráfico 5 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO ₂ , amostra NUL+TiO ₂ . | 91 |
| Gráfico 6 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão, amostra BRANCO. | 91 |
| Gráfico 7- Análise TGA em tecidos de algodão, realizada por Uddin <i>et al.</i> (2007). | 95 |
| Gráfico 8 – Eficiência do reator fotocatalítico para a degradação do H ₂ S | 118 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| EDS | Espectroscopia de energia dispersiva de raio-x |
| LCME | Laboratório central de microscopia eletrônica |
| LCP | Laboratório de Controle de Processos |
| LCQAr | Laboratório de Controle da Poluição do ar |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| P25 | fotocatalisador Degussa P25 |
| ppm | Partes por milhão |
| PVC | Cloreto de Polivinila |
| RMC | Reator de Mistura Completa |
| RFP | Reator de Fluxo Pistão |
| TEM | Microscópio de Transmissão Elétrica |
| TGA | Termogravimétrica |
| UFSC | Universidade Federal de Santa Catarina |

| | |
|--------|--|
| UV | Irradiação ultravioleta |
| UVA | Irradiação ultravioleta na faixa A (λ entre 315 a 400 nm) |
| UVC | Irradiação ultravioleta na faixa C (λ entre 200 a 280 nm) |
| VUV | Irradiação ultravioleta na faixa UV-Vácuo (λ entre 10 a 200 nm) |
| m/m | Fração de massa, utilizado para percentual de concentração em uma solução. |
| ATR-IR | Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada |
| NPs | Nanopartículas |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|---|
| θ_i | Fração de ocupação dos sítios ativos de uma superfície com o composto i |
| K_{app} | Coefficiente de primeira ordem aparente |
| k_{ads} | Coefficiente de adsorção |
| k_{des} | Coefficiente de dessorção |
| r_{ad} | Razão de adsorção aparente |
| [*] | Concentração de sítios ativos em uma superfície |
| e- | Elétron |
| h^+ | Lacuna positiva, em inglês "elétron hole" |
| H_2S | Sulfeto de hidrogênio |
| k | Constante de reação do modelo de L-H |
| K_L | Constante de adsorção de Langmuir |
| OH^\bullet | Radical hidroxila |
| r | Razão de degradação de um composto |
| SH^\bullet | Radical sulfeto |
| SO_2 | Dióxido de enxofre |
| SO_4^{2-} | Sulfato |
| TiO_2 | Dióxido de titânio |
| λ | Comprimento de onda |
| i^* | Reagente/composto adsorvido ao sítio ativo |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 18 |
| | <i>Objetivo geral</i> | <i>18</i> |
| | <i>Objetivos específicos.....</i> | <i>18</i> |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 2.1 | FOTOCATÁLISE E DEMAIS PROPRIEDADES DA FOTOATIVIDADE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂) | 21 |
| 2.2 | DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂) | 23 |
| 2.3 | MECANISMOS DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS HETEROGÊNEAS..... | 25 |
| 2.3.1 | <i>Excitação do fotocatalisador.....</i> | <i>26</i> |
| 2.3.2 | <i>Reações fotocatalíticas</i> | <i>27</i> |
| 2.3.3 | <i>Desativação de superfícies fotocatalíticas.....</i> | <i>29</i> |
| 2.4 | PARÂMETROS OPERACIONAIS DE INFLUÊNCIA NA OPERAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS..... | 29 |
| 2.4.1 | <i>Irradiação eletromagnética</i> | <i>30</i> |
| 2.4.2 | <i>Temperatura</i> | <i>31</i> |
| 2.4.3 | <i>Umidade relativa.....</i> | <i>32</i> |
| 2.5 | REATORES FOTOCATALÍTICOS PARA O TRATAMENTO DO AR..... | 32 |
| 2.6 | MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD (L-H)..... | 33 |
| 2.6.1 | <i>Adsorção de substâncias gasosas em superfícies sólidas</i> | <i>33</i> |
| 2.6.2 | <i>Descrição do Modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)</i> | <i>35</i> |
| 2.6.3 | <i>Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood na avaliação de reações fotocatalíticas.....</i> | <i>37</i> |
| 2.7 | DIÓXIDO DE TITÂNIO APLICADO A TECIDOS DE ALGODÃO | 37 |
| 2.7.1 | <i>Mecanismos autolimpantes.....</i> | <i>38</i> |
| 2.7.2 | <i>Interação Titânio-Celulose</i> | <i>39</i> |
| 2.7.3 | <i>Mecanismos para aumentar a interação Titânio- Celulose</i> | <i>40</i> |
| 2.7.4 | <i>Deposição do TiO₂ nos tecidos de algodão</i> | <i>44</i> |
| 2.8 | OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GÁS SULFÍDRICO | 45 |
| 2.8.1 | <i>Características do gás sulfídrico.....</i> | <i>45</i> |
| 2.8.2 | <i>Degradação fotocatalítica do H₂S.....</i> | <i>46</i> |
| 2.8.3 | <i>Mecanismos da degradação fotocatalítica do H₂S....</i> | <i>46</i> |
| 2.8.4 | <i>Envenenamento de fotocatalisadores.....</i> | <i>49</i> |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.9 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE TITÂNIO | 50 |
| 2.9.1 | <i>Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva por raios-x (MEV-EDS).....</i> | <i>51</i> |
| 2.9.2 | <i>Microscópio de Transmissão elétrica (TEM)</i> | <i>53</i> |
| 2.9.3 | <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> | <i>56</i> |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODO..... | 58 |
| 3.1 | FABRICAÇÃO DE TECIDOS DE ALGODÃO MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ | 59 |
| 3.1.1 | <i>Definição dos métodos de fabricação de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂.....</i> | <i>59</i> |
| 3.1.2 | <i>Planejamento das amostras</i> | <i>60</i> |
| 3.1.3 | <i>Fabricação das amostras de tecidos fotocatalíticos ..</i> | <i>61</i> |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TECIDOS IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ | 64 |
| 3.2.1 | <i>Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios-x (EDS).....</i> | <i>64</i> |
| 3.2.2 | <i>Caracterização por Microscopia de Transmissão Eletrônica TEM.....</i> | <i>65</i> |
| 3.2.3 | <i>Determinação da carga de dióxido de titânio por Análise Termogravimétrica (TGA).....</i> | <i>67</i> |
| 3.3 | AVALIAÇÃO VISUAL DAS CARACTERÍSTICAS AUTOLIMPANTE E HIDROFÍLICA DOS TECIDOS | 67 |
| 3.4 | APLICAÇÃO DE TECIDOS DE ALGODÃO IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO GÁS SULFÍDRICO... 68 | 68 |
| 3.4.1 | <i>Planejamento do experimento.....</i> | <i>68</i> |
| 3.4.2 | <i>Concepção do experimento.....</i> | <i>69</i> |
| 3.4.3 | <i>Descrição dos ciclos experimentais.....</i> | <i>72</i> |
| 3.4.4 | <i>Determinação da eficiência do reator proposto</i> | <i>73</i> |
| 3.4.5 | <i>Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) 74</i> | <i>74</i> |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 78 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE ALGODÃO | 78 |
| 4.1.1 | <i>Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios-x (EDS).....</i> | <i>78</i> |
| 4.1.2 | <i>Caracterização por Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM)</i> | <i>85</i> |
| 4.1.3 | <i>Determinação da carga de dióxido de titânio por Análise Termogravimétrica (TGA).....</i> | <i>89</i> |

| | | |
|-------|--|------------|
| 4.2 | AVALIAÇÃO VISUAL DA PROPRIEDADE AUTOLIMPANTE E HIDROFÍLICA DOS TECIDOS | 96 |
| 4.3 | ANÁLISE DA APLICAÇÃO DE TECIDOS DE ALGODÃO IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 NA DEGRADAÇÃO DE H_2S EM REATOR ANULAR | 99 |
| 4.3.1 | <i>Ativação das superfícies fotocatalíticas</i> | 99 |
| 4.3.2 | <i>Avaliação da fotólise do H_2S</i> | 102 |
| 4.3.3 | <i>Resultados dos ciclos experimentais e seleção dos valores representativos</i> | 102 |
| 4.3.4 | <i>Inativação das superfícies fotocatalíticas</i> | 114 |
| 4.3.5 | <i>Regeneração das superfícies fotocatalíticas</i> | 117 |
| 4.3.6 | <i>Determinação da eficiência do reator proposto</i> | 117 |
| 4.3.7 | <i>Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood</i> | 119 |
| 5 | CONCLUSÃO | 121 |
| 6 | RECOMENDAÇÕES | 123 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 125 |

1 Introdução

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado capaz de degradar substâncias orgânicas e inorgânicas. As reações fotocatalíticas ocorrem na superfície de um semicondutor (ex: dióxido de titânio, TiO_2), que atua como catalisador da reação. Esta técnica é empregada em diversos setores de interesse, como na produção de bens de consumo, geração de energia e preservação ambiental. Por trabalhar com baixas taxas de remoção, esta tecnologia é adequada ao tratamento do ar de ambientes internos. Neste sentido, destaca-se pela desinfecção de ambientes e tratamento de compostos odorantes.

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um composto comumente liberado como subproduto de muitos processos industriais, como queima de gases ácidos, refino de petróleo, fabricação de papel e tratamento de efluentes. A deterioração da qualidade do ar, em virtude da presença do sulfeto de hidrogênio, causa danos à saúde e materiais, conseqüentemente, sua remoção é uma questão ambiental relevante. Quando o reaproveitamento do enxofre não é viável, medidas como adsorção, biofiltração e tratamento com oxidantes são comumente utilizadas. Entre as opções menos convencionais, merece destaque a fotocatalise, que tem a vantagem de ser aplicável a baixíssimas concentrações (PORTELA *et al.*, 2007).

Apesar dos benefícios da fotocatalise na degradação de poluentes atmosféricos, uma importante barreira à aplicação da tecnologia é a natureza química dos contaminantes e de seus produtos. Compostos contendo enxofre ou outros heteroátomos como nitrogênio, fósforo ou silício, são capazes de promover a desativação dos fotocatalisadores de forma irreversível (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012b).

Na indústria têxtil, a nanotecnologia se tornou o alvo de vários grupos de pesquisa. Entre os nanocompostos explorados merece destaque o dióxido de titânio, semicondutor com propriedades fotocatalíticas. A inserção de dióxido de titânio aos tecidos proporciona proteção UV, propriedades bactericida e autolimpante, simultaneamente. Dong *et al.* (2006; 2007) e Mejía *et al.* (2010) foram bem sucedidos ao aplicar tecidos modificados com TiO_2 na degradação de poluentes atmosféricos.

Muitos trabalhos vêm sendo produzidos com a aplicação de TiO_2 a superfícies resistentes, como vidro e sílica, combinando métodos de deposição e tratamento térmico com altas temperaturas. Compostos têxteis, no entanto, não suportam altas temperaturas, sendo necessária a

criação de metodologias próprias. Outro obstáculo para esta aplicação é a manutenção das nanopartículas de TiO_2 nos tecidos. A durabilidade insatisfatória das partículas no material têxtil demanda ligações mais efetivas entre as fibras e as moléculas de TiO_2 . Isto pode ser alcançado com a funcionalização das fibras antes da deposição da titânia. Esta característica faz com que grande parte das pesquisas neste setor esteja voltada ao tratamento das fibras, com o fim de proporcionar maior número de grupos carboxílicos (RADETIC, 2013).

Devido à complexidade da reação na superfície de um fotocatalisador, alguns modelos cinéticos simplificados são utilizados para avaliar o processo fotocatalítico. O modelo de Langmuir-Hinshelwood, aplicável a reações catalíticas, relaciona a taxa de reação à concentração do contaminante no fluxo por meio de dois coeficientes: constante de reação e constante de adsorção do poluente (ASENJO *et al.*, 2012).

Este trabalho pretende avaliar a aplicação de tecidos de algodão modificados com nanopartículas de TiO_2 na degradação do gás sulfídrico, em um reator anular. O melhor entendimento da cinética das reações e o estudo das técnicas de deposição de TiO_2 a tecidos de algodão auxiliará nas futuras aplicações da tecnologia fotocatalítica. O projeto dá continuidade a linha de pesquisa de fotocatalise do Laboratório de Qualidade do Ar (LCQAr) da Universidade Federal de Santa Catarina.

1.1 *Objetivos*

Objetivo geral

Este trabalho pretende avaliar a aplicação de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 na degradação fotocatalítica do gás sulfídrico.

Objetivos específicos

Os objetivos específicos propostos são:

- (1) caracterizar a morfologia do recobrimento de TiO_2 formado sobre os tecidos de algodão;
- (2) verificar a capacidade autolimpante e hidrofílica de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 ;

- (3) avaliar a degradação fotocatalítica do gás sulfídrico em um reator anular revestido com tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 ;
- (4) aplicar o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Fotocatálise e demais propriedades da fotoatividade do Dióxido de Titânio (TiO_2)

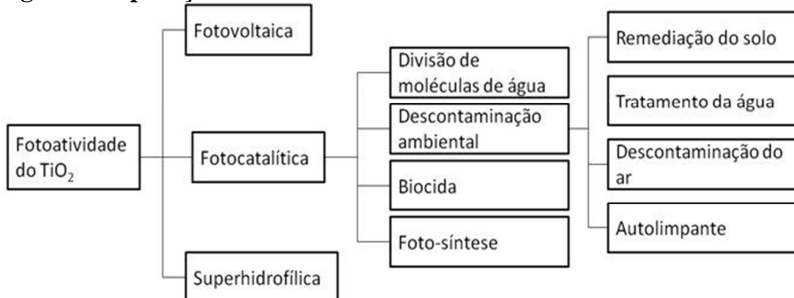
De acordo com a IUPAC, um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a variação global de energia de Gibbs de uma reação. A fotocatálise é a mudança de velocidade de uma reação química sob a ação de radiação UV ou IR na presença de uma substância – fotocatalisador – que absorve luz e é envolvido na transformação química das substâncias que participam da reação.

Embora diferentes mecanismos possam ser abrangidos pela definição genérica apresentada, usualmente, o termo fotocatálise se refere à ação de uma substância cuja função é ativada pela absorção de um fóton (OHAMA e GEMERT, 2011).

Os fotocatalisadores são semicondutores que se excitam ao serem irradiados por ondas eletromagnéticas em determinados comprimentos de onda, gerando pares elétron (e^-) e lacuna positiva (h^+). As reações fotocatalíticas se caracterizam pela ocorrência de duas reações simultâneas na superfície de um fotocatalisador excitado: uma reação é de oxidação, através das lacunas positivas (h^+), e a outra é de redução, a partir dos elétrons livres (e^-). Estes dois processos devem ser equilibrados, de forma a impedir que o fotocatalisador retorne ao estado inicial (FUJISHIMA *et al.*, 2008).

Vários semicondutores, além do TiO_2 , apresentam potencial fotocatalítico, entre eles o $SrTiO_3$, CdS , Fe_2O_3 , ZnO , e CdS . Alguns produzem ambas as reações: oxidação e redução, enquanto outros as processam em superfícies diferentes (PAÉZ e OCAMPO, 2006).

O dióxido de titânio é um semicondutor metálico que apresenta propriedades fotocatalíticas, hidrofílicas e fotovoltaicas quando ativado por irradiação eletromagnética. Este composto tem sido aplicado para diversos fins, como geração de energia em células solares, produção de hidrogênio a partir separação da água, oxidação e degradação de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, bem como criação de superfícies hidrofílicas. A Figura 1 ilustra as diversas aplicações decorrentes da fotoatividade do dióxido de titânio, em destaque a atividade fotocatalítica e sua aplicação nas tecnologias ambientais (LAN *et al.*, 2013).

Figura 1 - Aplicações do dióxido de titânio.

Fonte: LAN *et al.*, 2013.

As primeiras observações das propriedades fotocatalíticas de semicondutores foram registradas há mais de 90 anos. No entanto, a tecnologia teve seu grande impulso ao ser apresentada à comunidade científica por Fujishima e Honda, em 1972 (FUJISHIMA *et al.*, 2008; PAZ, 2010). Os pesquisadores submeteram dióxido de titânio, composto fotocatalisador, em meio aquoso, à luz ultravioleta e observaram a formação de bolhas de gás, que seriam hidrogênio e oxigênio, resultantes da dissociação de moléculas de água (FUJISHIMA e HONDA, 1972). A reação que dissociava água produzia não só hidrogênio e oxigênio gasosos (H_2 e O_2), mas também radicais hidroxilas, oxigênio livre e peróxido de hidrogênio, compostos altamente oxidantes. Em função desta propriedade, as reações fotocatalíticas se aplicam a vários fins ambientais, sendo também conhecida como processo oxidativo avançado.

As propriedades hidrofílicas do dióxido de titânio foram publicadas em 1997 por Fujishima e colaboradores. Quando um filme de titânia é iluminado com luz UV, o ângulo de contato entre a água e a superfície diminui a aproximadamente 0° , o mesmo ocorre com líquidos orgânicos. Com um microscópio de força atômica foi observada a formação espontânea de duas áreas diferentes com propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, por isso chamou-se, a princípio, de superfícies anfílicas fotoinduzidas. No ano seguinte, ao observar a formação de radicais hidroxilas na superfície de um filme de TiO_2 , resultantes da provável dissociação da água adsorvida, o grupo propôs o conceito de que estes radicais conduziriam a uma maior interação com a água. O efeito hidrofílico é revertido ao estado natural quando submetido à ausência de luminosidade (FUJISHIMA *et al.*, 2008; LAN *et al.*, 2013).

Na área ambiental, a primeira aplicação da fotocatalise para a degradação de poluentes foi desenvolvida por Frank e Bard (1977a e 1977b). Outros semicondutores e compostos orgânicos foram testados com sucesso. Estes resultados indicavam que a fotocatalise poderia ser uma ferramenta útil na remediação ambiental.

No campo da química ambiental, sob um ponto de vista funcional, a fotocatalise faz parte do grupo de tecnologias denominadas Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA são processos que envolvem a geração e consumo de substâncias com alto poder oxidativo, como as hidroxilas (OHAMA e GEMERT, 2011).

Em um levantamento feito a registros de patentes de produtos fotocatalisadores, Paz (2010) identificou os anos 80 como o início da aplicação da tecnologia fotocatalítica para o tratamento de poluentes gasosos e desodorização de ambientes. Ao analisar a gama de produtos existentes no mercado, o autor dividiu a aplicação da fotocatalise em fase gasosa em quatro categorias: ar interno; ar externo; gases de processo; e poluentes dissolvidos. Para cada categoria é requerida uma concepção específica de fotoreatores e materiais a serem empregados, bem como efetividade fotocatalítica apropriada ao meio da reação.

Por apresentar baixas taxas de remoção, a fotocatalise é adequada ao tratamento do ar de ambientes internos, pois a quantidade de poluente é em geral muito pequena. O uso desta tecnologia no tratamento de efluentes gasosos ainda é menos difundido, oferecendo desafios na área de projeto de reatores.

2.2 *Dióxido de Titânio (TiO₂)*

O dióxido de titânio, também chamado de anidro titânico, anidro ácido titânico, óxido titânico, titânio branco ou titânia, é o fotocatalisador popularmente utilizado para a fotocatalise. Comumente empregado por ser de baixo custo e ter boa estabilidade térmica, o TiO₂ é inerte quimicamente e promove a oxidação de compostos orgânicos (LASA et al, 2005).

Apesar de alguns estudos terem demonstrado baixa toxicidade das nanopartículas de TiO₂, outros apontam para um possível efeito modulador das mesmas sobre a toxicidade de outros contaminantes ambientais. Desta forma, são necessários estudos de associação entre as nanopartículas e demais compostos com mecanismos de toxicidade conhecidos (ROSSI, 2013).

O dióxido de titânio é um pó que varia de cor dependendo de sua pureza, passando do branco para o cinza e preto. Ele é preparado em três

formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. O tamanho do cristal, estrutura, forma, porosidade e área específica superficial determinam as propriedades químicas, óticas e elétricas, bem como a fotoatividade das nanopartículas de TiO_2 . Estas características dependem diretamente do método utilizado para sua síntese (FUJISHIMA *et al.*, 2008; LASA *et al.*, 2005; CARP *et al.*, 2004; SAPONJIC *et al.*, 2005; RADETIC, 2013).

A anatase é a fase mais estável quando as partículas tem dimensões inferiores a 11 nm, enquanto o rutilo é o mais estável para tamanhos acima de 35 nm (ZHANG e BANFIELD, 2001). Anatase é geralmente considerada mais fotoativa, comparada com rutilo. Isto ocorre devido à baixa afinidade do rutilo com compostos orgânicos, bem como devido às altas taxas de recombinação dos pares elétron e lacuna positiva (LASA *et al.*, 2005; HURUM *et al.*, 2006, STAFFORD *et al.*, 1993; RIEGEL e BOLTON, 1995). Existem ainda muitos estudos que afirmam que a mistura de anatase (70-75%) com rutilo (30 – 25%) são mais eficientes que a anatase por si só (MUGGLI e DING, 2001; OHNO *et al.*, 2001; HOFFMANN *et al.*, 1995).

O dióxido de titânio em pó produzido pela Evonik, TiO_2 P25 (80% anatase e 20% rutilo), é o mais comumente utilizado. Apresenta alta fotoatividade, devido à sua alta área superficial e complexa microestrutura cristalina, resultante do método de preparação utilizado (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; BICKLEY *et al.*, 1991; CARP *et al.*, 2004).

Uma tecnologia chave para aplicações práticas da fotocatalise é a imobilização do TiO_2 em coberturas que ofereçam grande área superficial. Ex: fabricação de filmes finos em vidro. Os filmes finos são camadas transparentes de dióxido de titânio incorporadas a superfícies.

Os processos de formação de filmes de TiO_2 se dividem em três grupos fundamentais: (1) deposição química por vapor, onde há a deposição de um sólido em uma superfície aquecida, ocasionando reações químicas como decomposição térmica (pirólise), redução, hidrólise, oxidação, carburação e nitração; (2) deposição física por vapor, onde ocorre a deposição do vapor sobre uma superfície, transportada a partir de um ambiente de baixa pressão ou plasma; e (3) deposição pelo método Sol Gel, por dip ou spin coating (MOREIRA, 2011; PIERSON, 1999; MATTOX, 1998).

O processo mais comumente empregado para o preparo das superfícies fotocatalíticas é o método sol-gel, ou ainda a simples suspensão do catalisador em água e outros solventes, seguida da deposição nas paredes da superfície a ser coberta, finalizando com a

remoção do solvente. Este processo tem sido utilizado para preparar diferentes tipos de filmes finos de semicondutores, principalmente pelo seu baixo custo e flexibilidade, permitindo aplicação para uma ampla gama de tamanhos e formas de suportes. Através desta técnica, filmes de TiO_2 com alta atividade fotocatalítica tem sido produzidos. A preparação de filmes através de soluções coloidais de TiO_2 também foram reportadas (KANEKO e OKURA, 2002, NEGISHI *et al.*, 1998; PASCHOALINO, 2006; ANPO e KAMAT, 2010)

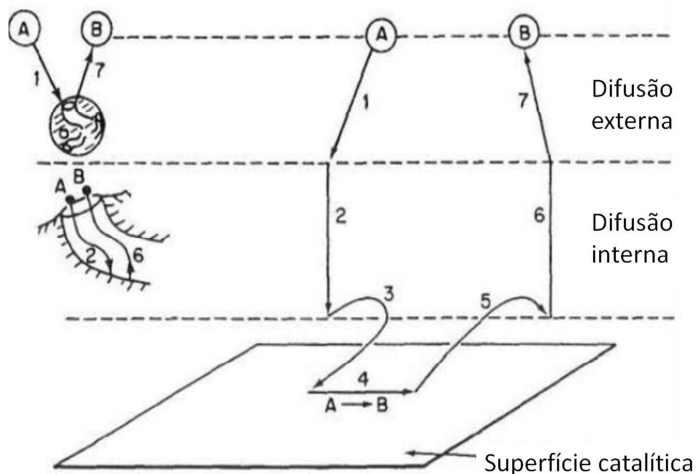
A atividade fotocatalítica dos filmes finos depende fortemente do método de preparação utilizado e do tratamento posterior aplicado, visto que exercem papel decisivo nas propriedades químicas e físicas do TiO_2 contido nos filmes (KANEKO e OKURA, 2002).

2.3 *Mecanismos das reações fotocatalíticas heterogêneas*

Quando o catalisador e os reagentes apresentam-se em fases diferentes, este tipo de reação é chamada de catálise heterogênea. As reações catalíticas heterogêneas ocorrem na interface entre as duas fases, ou muito próximas desta. É característica da catálise de superfície a falta de homogeneidade dos sítios catalisadores da estrutura, local da superfície onde se formarão as ligações com os reagentes (FOGLER, 2006; CARBERRY, 2001).

Genericamente, as reações químicas da catálise heterogênea ocorrem entre compostos adsorvidos na superfície do catalisador. O ciclo completo compreende sete etapas. A depender do fator limitante, cada uma pode desempenhar um papel mais ou menos influente na razão total da reação: (1) transferência de massa do fluxo ambiente para a proximidade da superfície catalisadora, difusão externa; (2) difusão interna das substâncias reagentes sobre a partícula catalisadora; (3) adsorção da substância reagente no catalisador; (4) interação entre as substâncias reagentes adsorvidas, reação propriamente dita; (5) dessorção dos produtos da reação; (6) difusão dos produtos da reação na proximidade da superfície catalisadora; e (7) difusão externa dos produtos, das proximidades da superfície para o fluxo do ambiente (FOGLER, 2006; KANDIYOTI, 2009). As sete etapas supracitadas estão ilustradas na Figura 2, onde “A” é o reagente e “B” o produto da reação.

Figura 2 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: Traduzido de FOGLER (2006).

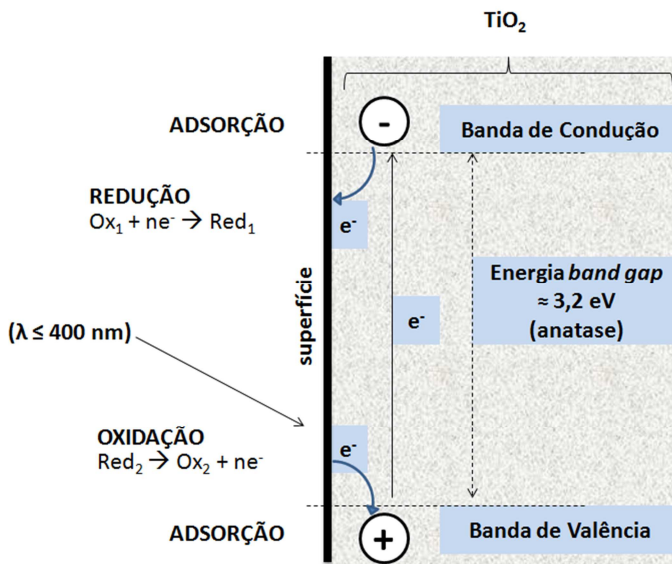
Reações fotocatalíticas ocorrem à semelhança das reações catalíticas heterogêneas comuns, no entanto, diferem-se no mecanismo de ativação do catalisador. Segundo Herrman (2010), nas reações fotocatalíticas, a Etapa 4 (interação entre os reagentes adsorvidos) divide-se em três fases: (1) absorção dos fótons no fotocatalisador; (2) geração de elétrons e lacunas positivas (excitação do fotocatalisador); (3) reações por transferência de elétrons.

2.3.1 Excitação do fotocatalisador

O processo fotocatalítico inicia-se com a excitação de um fotocatalisador. Esta pode se dar de forma direta ou indireta. A ativação direta do semicondutor ocorre quando um fóton, com energia igual ou maior à energia de *band gap* do semicondutor, alcança sua superfície, resultando na excitação da molécula. A energia de *band gap* é definida como a diferença de energia entre a banda de valência (menos energética e completa de elétrons) e a banda de condução (mais energética e incompleta). Ao excitar a molécula, elétrons são transferidos da banda de menor para a de maior energia. Como resultado, geram-se elétrons sobressalentes na banda de condução (e^-) e lacunas positivas (h^+) na banda de valência (LASA *et al.*, 2005). O retorno de um elétron à lacuna positiva h^+ promove o processo inverso, inativando o semicondutor.

Esta recombinação é considerada o maior fator limitante da eficiência de processos fotocatalíticos (KANEKO e OKURA, 2002; FUJISHIMA *et al.*, 2008). A ativação indireta ocorre através da excitação das moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador, que são capazes de transmitir elétrons ao semicondutor, provocando, conseqüentemente, a excitação do mesmo (PAÉZ e OCAMPO, 2006; YURANOVA *et al.*, 2006). A Figura 3 ilustra o diagrama de energia do TiO_2 , no processo de excitação direta da molécula.

Figura 3 - Diagrama da banda de energia do TiO_2 .



Fonte: Traduzido de HERRMANN (2010, b).

As reações fotocatalíticas seguem uma série de processos, iniciando pela adsorção de um doador de elétrons (ex: H_2O) na banda de valência, seguida por reações químicas ocorrendo em ambas as bandas. Como resultado, tem-se a geração de hidroxilas e outros compostos oxidantes (LASA *et al.*, 2005; KANEKO e OKURA, 2002).

2.3.2 Reações fotocatalíticas

Como visto anteriormente, reações fotocatalíticas ocorrem por mecanismos específicos diferentes das catálises ordinárias. Estes podem ser representados como uma sequência de processos mecânicos. Como

visto anteriormente, inicia-se com a excitação de um semiconductor, representado na Equação (1) pelo dióxido de titânio, culminando em um elétron livre (e^-) e uma lacuna positiva (h^+) (LASA *et al.*, 2005).

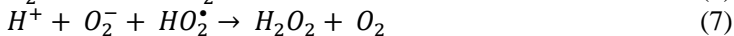


Na banda de valência, elétrons pertencentes a compostos adsorvidos na superfície neutralizam a lacuna positiva. O composto doador de elétron pode ser o próprio composto a ser degradado (R-X) – Equação (2), uma molécula de água – Equação

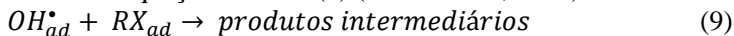
(3), ou um íon hidroxila – Equação (4), contidos na fina película de água formada em torno do semiconductor. No caso do composto orgânico, se este apresentar maior potencial redox negativo que a lacuna positiva fotogerada, estará apto a reduzir a lacuna, gerando um radical catiônico do composto e dando início ao seu processo de degradação (OHAMA E GEMERT, 2011; LASA *et al.*, 2005).



Na banda de condução, moléculas de oxigênio agem como aceptores de elétrons - Equação (5). Os ânions superóxidos formados podem ser envolvidos em outras reações, gerando outros compostos oxidantes - equações (6) e (7). A fotoconversão do peróxido de hidrogênio gera mais radicais hidroxilas - Equação (8) (LASA *et al.*, 2005).



Finalmente, os radicais hidroxila atacam as moléculas adsorvidas na superfície, transformando-as em CO₂, água e outros produtos intermediários - Equação (9) (LASA *et al.*, 2005).



Conforme observado pelas reações apresentadas, existem duas possíveis explicações para as reações fotocatalíticas: oxidação indireta por meio de hidroxilas adsorvidas (Equações

(3), (4) e (9)) e oxidação direta via banda de valência (Equação (2)) (LASA *et al.*, 2005). Hoffmann *et al.* (1995) verificaram a presença de estruturas hidroxilatadas durante a degradação fotocatalítica de aromáticos halogenados, reforçando a existência da primeira hipótese.

2.3.3 Desativação de superfícies fotocatalíticas

Muitos catalisadores não mantêm suas propriedades por períodos indefinidos, sendo alvo do processo de desativação. A desativação do catalisador pode ser causada por (FOGLER, 2006; KANDIYOTI, 2009): (1) alterações graduais na estrutura cristalina; (2) envenenamento, quando ocorre a deposição irreversível de substâncias nos sítios ativos; e (3) incrustação, quando ocorre o depósito de materiais em toda a superfície do catalisador.

O fenômeno de envenenamento do catalisador é mais frequente em trabalhos em fase gasosa, enquanto que em fase aquosa a desativação da superfície catalisadora ocorre principalmente devido ao possível arraste das partículas de TiO_2 pelo efluente em tratamento (PASHOALINO, 2006; CANDAL *et al.*, 2001).

Portela *et al.* (2010) apontam dois fenômenos de inativação de filmes fotocatalíticos: (1) reversível, devido à adsorção de espécies parcialmente oxidadas ou fraca adsorção dos produtos; (2) irreversível, devido à deposição de compostos não voláteis, como sulfatos.

Compostos contendo enxofre ou outros heteroátomos como nitrogênio, fósforo ou silício, são capazes de promover a desativação dos fotocatalisadores de forma irreversível (PORTELA *et al.*, 2008).

Os compostos aderidos de forma reversível podem ser eliminados pela passagem de ar limpo, aumento da temperatura ambiente ou irradiação UV. Para a regeneração de superfícies irreversivelmente inativadas, alguns autores propuseram dois métodos de recuperação (OLLIS, 2000; PORTELA *et al.*, 2010): a primeira envolve a simples iluminação em ar, onde o catalisador completa a oxidação das substâncias adsorvidas; enquanto a segunda ocorre por meio da lavagem da superfície com água.

2.4 *Parâmetros operacionais de influência na operação de reatores fotocatalíticos*

A eficiência dos reatores fotocatalíticos é influenciada por fatores operacionais, como intensidade e frequência da irradiação eletromagnética; natureza e concentração dos reagentes e do fotocatalisador, temperatura, concentração de O_2 e umidade relativa (GAYA e ABDULAH, 2008; HERRMANN, 1999; HERRMANN, 2010a ; KANECO e OKURA 2002).

2.4.1 Irradiação eletromagnética

A irradiação ultravioleta compreende as ondas com comprimento (λ) entre 100 e 400 nm, como mostrado no Quadro 1.

Quando em baixos níveis de intensidade, a relação entre a irradiação e a fotoconversão é linear (LASA *et al*, 2005). Schiavello (1985) comprovou essa afirmação ao trabalhar com irradiações incidentes menores que $80\text{mW}/\text{cm}^2$, obtendo sempre relações lineares.

Quadro 1 - Categorias do espectro da irradiação UV.

| Categoria do Espectro | | Faixa do comprimento de onda (nm) |
|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| UV | Ultravioleta | $100 \leq \lambda < 400$ |
| VUV | Ultravioleta vácuo | $10 \leq \lambda < 200$ |
| EUV | Ultravioleta extremo | $10 \leq \lambda < 121$ |
| H Lyman- α | Lyman-alpha hidrogênio | $121 \leq \lambda < 200$ |
| FUV | Ultravioleta Longínquo | $122 \leq \lambda < 200$ |
| UVC | Ultravioleta C | $100 \leq \lambda < 280$ |
| MUV | Ultravioleta médio | $200 \leq \lambda < 300$ |
| UVB | Ultravioleta B | $280 \leq \lambda < 315$ |
| NUV | Ultravioleta próximo | $300 \leq \lambda < 400$ |
| UVA | Ultravioleta A | $315 \leq \lambda < 400$ |

Fonte: Norma ISO 21348:2007.

A eficiência de um fotocatalisador pode ser medida através do número de reações ocorridas por fóton absorvido, o que depende da taxa de geração, destino de migração do fóton e dos níveis de energia do par elétron/lacuna positiva foto-excitados. A eficiência da geração quantum (quantum yield efficiency) é o número de moléculas degradadas para cada quantum de irradiação adsorvida (SCHIAVELLO, 1985; KANEKO e OKURA, 2002). A superfície semicondutora é altamente reflexiva, o que dificulta o cálculo acurado deste parâmetro. Comumente, utiliza-se a eficiência quantum aparente, que se define

como o número de moléculas degradadas para cada quantum de irradiação emitida para o sistema (LASA *et al*, 2005; MOREIRA, 2011; WADE, 2005).

Adicionalmente, independente da ação fotocatalítica, a irradiação altera a capacidade de adsorção das superfícies. A constante de adsorção de Langmuir, calculada por isotermas de adsorção sem iluminação UV, mostra-se diferente daquela constante calculada em meio à reação fotocatalítica (HOFFMANN *et al*. 1995).

A irradiação ultravioleta é um fator de importância nos processos fotocatalíticos. A faixa ideal para a fotocatalise varia em função do semicondutor utilizado. O Quadro 2, abaixo, fornece os valores de *bandgap* e os comprimentos de onda necessários a vários tipos de semicondutores.

Quadro 2 - Energia de band gap e comprimento de onda necessários para excitação de semicondutores.

| Semicondutor | Energia de Bandgap (eV) | comprimento de onda (nm) |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| TiO ₂ (rutilo) | 3,0 | 413 |
| TiO ₂ (anatase) | 3,2 | 388 |
| ZnO | 3,2 | 388 |
| ZnS | 3,6 | 335 |
| CdS | 2,4 | 516 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,3 | 539 |
| WO ₃ | 2,8 | 443 |

FONTE: LASA *et al*, 2005, apud RAJESHWAR e IBANEZ, 1997

Lâmpadas de luz UV artificial podem provocar o processo fotocatalítico. Estas lâmpadas são feitas de diferentes metais, incluindo mercúrio, sódio, zinco e cádmio, bem como de alguns gases, como neon e argônio (LASA *et al*, 2005). A energia solar também ativa o TiO₂. Aproximadamente 4 – 5% da luz do sol que alcança a superfície do planeta Terra encontra-se na faixa UV de 300-400nm, desejada para a ação fotocatalítica.

2.4.2 Temperatura

O efeito da temperatura na velocidade de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos tem sido investigada desde os

anos 1970. Observa-se que o aumento da temperatura aumenta o fator de recombinação das cargas e a dessorção de espécies reagentes adsorvidas, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica (GAYA e ABDULAH, 2008).

2.4.3 Umidade relativa

Considerando a presença inerente do vapor d'água no ar ambiente, pode-se inferir que moléculas de água estejam sempre presentes sobre superfícies polares. Em umidades relativas próximas de 100%, se assume que a superfície esteja completamente coberta por um filme d'água, que adquire propriedades de uma superfície líquida. No entanto, mesmo a umidades relativas muito abaixo da saturação, a primeira camada de moléculas d'água já é formada (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

A umidade exerce papel importante na geração de radicais oxidantes. Kaneco e Okura (2002) encontraram dependência significativa entre a umidade relativa e a geração de gás carbônico. Esta relação sugere que o número de elétrons trocados com lacuna positiva é proporcional à quantidade de água disponível na atmosfera. Consequentemente, com o aumento da umidade relativa, aumenta o número de elétrons doados às moléculas de oxigênio na banda de condução, que posteriormente gerarão mais radicais oxidantes. No entanto, as moléculas de água podem competir com as moléculas contaminantes na ocupação dos sítios ativos. A concentração inicial do contaminante, a adsorvidade e outros fatores, determinarão a relação resultante.

2.5 *Reatores fotocatalíticos para o tratamento do ar*

A remoção de contaminantes em fluxos gasosos pode ser realizada através de reatores fotocatalíticos. Os desafios desta aplicação envolvem o tratamento de grandes fluxos gasosos em dispositivos com baixa perda de carga; irradiação adequada, suficiente e bem distribuída; e superfícies fotocatalíticas eficientes. Para vencer estes obstáculos, os reatores devem ser projetados considerando alguns parâmetros importantes: fonte e distribuição da irradiação; configuração do reator; tipo, distribuição e impregnação do fotocatalisador; e interação entre a luz, catalisador e fluido reagente (LASA *et al.*, 2005).

Diversas concepções de reatores podem ser levantadas na literatura: leito fluidizado, anular, colmeia, de fibra ótica, entre outros

(LASA *et al.*, 2005). O reator do tipo anular é constituído por um tubo cilíndrico, em cujas paredes está depositado o fotocatalisador. Este tipo de reator é muito utilizado para pesquisa, pois permite uma distribuição homogênea de irradiação, embora ofereça baixa área de contato (JACOBY *et al.*, 1996).

Os reatores químicos reais são versões imperfeitas de reatores ideais. Para reatores de fluxo contínuo, dois modelos básicos ideais balizam as condições reais: reator de mistura completa (RMC) e reator de fluxo pistão (RFP). O reator de mistura completa se caracteriza por assumir que a composição do fluxo efluente é a mesma do interior do reator, de forma que todas as reações no interior do reator ocorram nas mesmas condições constantes. O reator de fluxo pistão é usualmente representado por um cilindro tubular, onde um volume elementar da mistura gasosa move-se ao longo do comprimento do tubo sem interagir com os volumes adjacentes, de forma que as propriedades do fluxo sejam uniformes a uma dada secção transversal perpendicular ao fluxo gasoso. Enquanto no reator de mistura completa a taxa de reação é constante, no reator de fluxo pistão esta taxa apresenta-se como um gradiente, em função da distância percorrida (DAVIS e DAVIS, 2003).

2.6 Modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Ao combinar o conceito das reações em superfície com a definição de adsorção Langmuir, obtém-se a relação de Langmuir-Hinshelwood (L-H), conceito que se aplica às reações catalisadas em uma superfície.

2.6.1 Adsorção de substâncias gasosas em superfícies sólidas

As reações catalíticas heterogêneas dependem da quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador. Logo, torna-se necessário relacionar a concentração do reagente no fluxo gasoso à concentração do reagente na superfície sólida catalítica.

Em modelos simplificados de adsorção, como o modelo de Langmuir, utiliza-se o conceito de que as superfícies estão providas por sítios ativos, que são grupos atômicos da superfície responsáveis por ancorar outros átomos ou moléculas da fase gasosa. Estes sítios atuam como se fossem espécies gasosas estacionárias, que participam em colisões reativas de forma similar aos outros reagentes na fase gasosa (MISSEN *et al.*, 1999).

Com a premissa de isonomia dos sítios ativos e não reatividade das moléculas adsorvidas entre si, a adsorção de uma espécie única no fluxo gasoso i pode ser expressa conforme a Equação (10), onde $*$ representa os sítios ativos vazios, i uma espécie única no fluxo gasoso, k_{ads} e k_{des} os coeficientes de adsorção e dessorção, respectivamente. Símbolos entre colchetes representam a concentração dos mesmos (DAVIS e DAVIS, 2003).



Logo, a razão de adsorção aparente (r_{ads}) é dada pela Equação (11).

$$r_{ads} = k_{ads} [i] [*] - k_{des} [i^*] \quad (11)$$

A condição de equilíbrio é alcançada quando as razões de adsorção e dessorção equalizam-se, resultando em uma razão de adsorção efetiva nula ($r_{ads} = 0$). Esta relação é apresentada na Equação (12), onde K_L é o constante de adsorção resultante, também chamada constante de Langmuir (DAVIS e DAVIS, 2003).

$$K_L = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[i^*]}{[i] [*]} \quad (12)$$

A ocupação da superfície θ_i , que varia de 0 a 1, corresponde à razão entre a concentração de sítios ativos ocupados pela espécie única i e a concentração total de sítios ativos da superfície, soma das concentrações dos sítios ocupados e vazios, relação descrita na Equação (13) (DAVIS e DAVIS, 2003).

$$\theta_i = \frac{[i^*]}{[*] + [i^*]} \quad (13)$$

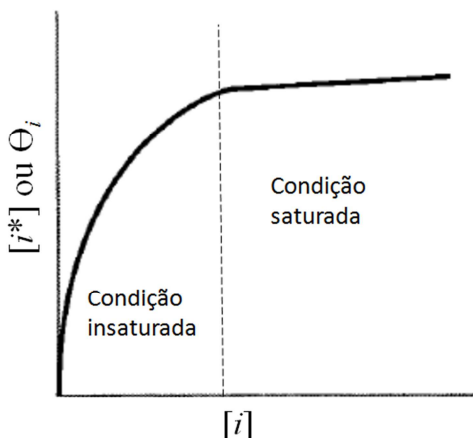
A associação das equações (12) e (13) resulta na equação do modelo de adsorção de Langmuir, demonstrado na Equação (14).

$$\theta_i = \frac{K_L [i]}{1 + K_L [i]} \quad (14)$$

A relação de dependência entre a concentração de uma substância em superfície e a concentração da mesma em solução é comumente definida por uma isoterma de sorção. A temperatura deve ser constante, visto que exerce influência na agitação das moléculas do meio gasoso. Experimentalmente, estas isotermas exibem diversas formas. Ao plotar a Equação (14), obtém-se a isoterma de Langmuir, representada na Figura 4. O modelo de isoterma de Langmuir se caracteriza por apresentar um valor limite na concentração do composto gasoso i na superfície $[i^*]$, condição onde 100% dos sítios ativos estão ocupados, ou seja, θ_i é igual a 1. Logo, na isoterma de Langmuir observam-se duas

condições: saturada ($\theta_i = 1$) e insaturada ($\theta_i < 1$) (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

Figura 4 - Modelo de isoterma de Langmuir.



Fonte: SCHWARZENBACH *et al.* (2003).

2.6.2 Descrição do Modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Visto que reações fotocatalíticas heterogêneas ocorrem apenas nas moléculas aderidas à superfície do semicondutor, o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) propõe que a razão de degradação de um composto i (r) seja o produto de uma constante de reação (k) pela fração de ocupação do composto i na superfície (θ_i). Logo, perante o modelo de L-H, a determinação da razão de degradação de um composto considera duas constantes: constante de reação k , intrínseca a superfícies catalisadoras; e K_L , constante de adsorção de Langmuir (ASENJO *et al.*, 2012; LASA *et al.*, 2005; MISSEN *et al.*, 1999). Na Equação (15) está representado o modelo de L-H, as constantes do modelo podem ser encontradas de forma experimental.

A atividade fotocatalítica de sistemas gás-sólido é variável. Considerável tempo é requerido para que a lenta reação, tratando apenas ppm do contaminante, alcance um estado estacionário de reagentes e produtos intermediários adsorvidos (OLLIS, 2000). A razão de degradação (r) corresponde à razão de degradação inicial, para que seja possível desconsiderar a influência da ocupação dos produtos na

superfície catalítica (GAYA & ABDULLAH, 2008; KUMAR *et al.*, 2008).

$$r = -\frac{d[i]}{dt} = k \theta_i = k \frac{K_L[i]}{(1+K_L[i])} \quad (15)$$

Observa-se que quando o produto da constante de Langmuir pela concentração ambiente é muito maior que 1 ($K_L[i] \gg 1$), a superfície encontra-se saturada ($\theta_i = 1$), logo, a razão da reação (r) torna-se igual à constante de reação (k), independente da concentração do composto no ar $[i]$, apresentando-se como uma reação de ordem 0. Por outro lado, quando o produto da constante de Langmuir pela concentração ambiente é muito menor que 1 ($K_L[i] \ll 1$), a superfície encontra-se insaturada e a razão da reação depende diretamente da concentração do composto no ar $[i]$, tornando-se uma reação de primeira ordem (ASENJO *et al.*, 2012; LASA *et al.*, 2005, HERRMANN, 2010a). Por este motivo, reações que obedecem ao modelo de L-H são chamadas de reações com cinética de pseudo-primeira ordem, devido à dependência circunstancial entre a razão da reação (r) e a concentração do composto no ar (MISSEN *et al.*, 1999).

Na condição insaturada, onde $K_L[i] \ll 1$, a Equação (15) pode ser reescrita como a Equação (16) (16), onde $[i]_0$ e $[i]_t$ correspondem à concentração do composto i no ar nos tempos zero e t . O produto da constante de reação k e do coeficiente de adsorção de Langmuir K_L resultarão no coeficiente de reação de primeira ordem aparente K_{app} . Logo, a razão de degradação pode ser reescrita conforme Equação (17) (ASENJO *et al.*, 2012; GAYA & ABDULLAH, 2008).

$$\ln \frac{[i]_0}{[i]_t} = k K_L t = K_{app} t \quad (16)$$

$$r = K_{app} C \quad (17)$$

Entre as limitações do modelo, destaca-se que a Equação (15), modelo de L-H, se aplica à degradação de uma única espécie. Nas misturas gasosas, como de ambientes internos, é comum observar-se múltiplos reagentes envolvidos nas reações fotocatalíticas. Algumas adequações podem ser realizadas no modelo de L-H a fim de adaptá-los para misturas gasosas (ZHAO & YANG, 2003). Outro fator a ser considerado, é que no mecanismo de L-H assume que a adsorção de todas as espécies gasosas está em equilíbrio. Algumas reações, no entanto, ocorrem de forma a depositar substâncias sobre os sítios ativos de forma irreversível, resultando na inativação da superfície catalítica (FOGLER, 2005; KANDIYOTI, 2009).

A unidade do coeficiente de adsorção de Langmuir K_L é o inverso da unidade da concentração do composto reagente. Logo, a constante de reação catalítica dos poluentes adsorvidos k apresenta a mesma unidade da razão de degradação, podendo ser expressa em função da massa de catalisador ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$), da área da superfície catalisadora ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ou capacidade de degradação dos sítios ativos ($\text{moléculas.sítio}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (MISSEN *et al.*, 1999).

Apesar da simplicidade do modelo de reação fotocatalítica apresentado anteriormente, a atividade de fotoconversão é função não só das propriedades intrínsecas do fotocatalisador e espécies envolvidas, mas também das condições experimentais (LASA *et al.*, 2005).

Além da temperatura, prevista pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, fatores como irradiação, velocidade do fluxo, umidade e pressão de O_2 influenciam na determinação das constantes de reação e adsorção. Em função destas outras variáveis, as constantes de adsorção e reação podem ter variações da ordem de 200 vezes (HOFFMANN *et al.*, 1995).

2.6.3 Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood na avaliação de reações fotocatalíticas

Conforme visto nos itens anteriores, as reações fotocatalíticas diferem-se de outras catálises de superfície ordinárias. A degradação dos compostos não ocorre pela simples interação entre dois reagentes, mas por reações redox decorrentes dos elétrons livres e lacunas positivas geradas durante a excitação do fotocatalisador.

Gaya e Abdullah (2008) levantaram vários estudos de fotodegradação de compostos orgânicos. Após criteriosa avaliação, concluíram que o modelo de L-H demonstrou-se aplicável e adequado na condição insaturada, onde se observam reações de pseudo-primeira ordem. Em outras condições, o modelo de L-H ainda serve como base para a avaliação da degradação de compostos, mesmo que não seja possível determinar constantes precisas. Outros pesquisadores, como Ku *et al.* (2001), Dong *et al.* (2007), Zhao e Yang (2003) e Sopyan (2007) também obtiveram sucesso ao aplicar o modelo de H-L na degradação de poluentes gasosos em baixas concentrações.

2.7 *Dióxido de titânio aplicado a tecidos de algodão*

Na indústria têxtil, o uso de prata, TiO_2 e ZnO se tornou o foco de vários grupos de pesquisa na última década. Os chamados tecidos

autolimpantes oferecem também propriedades bactericidas e de proteção UV, simultaneamente. A incorporação de prata aos tecidos já está disponível no mercado. Entretanto, tecidos com TiO_2 ainda estão a nível de exploração. Apesar das vantagens do uso do TiO_2 , ainda existem alguns desafios que inibem a comercialização de tais produtos, demandando pesquisa. Os primeiros problemas são relativos à exploração e manutenção dos tecidos contendo as nanopartículas de TiO_2 (RADETIC, 2013).

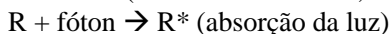
A durabilidade insatisfatória das nanopartículas no material têxtil demanda melhora na eficiência de ligação entre as fibras e o TiO_2 . Isto pode ser adquirido com a funcionalização das fibras antes da deposição do TiO_2 . Adicionalmente, a possível degradação das fibras expostas à irradiação UV em contato com fotocatalisadores não foi avaliada em grande extensão (RADETIC, 2013).

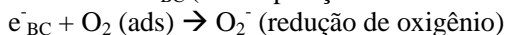
Enquanto muitos autores aplicaram tecidos fotocatalíticos no tratamento de diferentes pigmentos, Dong *et al.* (2006; 2007) e Mejía *et al.* (2010) utilizaram tecidos modificados com TiO_2 para degradação de amônia e metanol em meio gasoso, respectivamente. Nos dois trabalhos, o fluxo gasoso era tangencial à superfície dos tecidos.

Em seus experimentos, Dong *et al.* (2007) analisaram duas amostras diferentes de tecido modificados com TiO_2 para a degradação de amônia em meio gasoso. Apesar de os dois experimentos apresentarem razões de degradação muito próximas, a aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood permitiu observar que as constantes de reação (k) e a constante de adsorção de Langmuir (K_L) eram diferentes. Enquanto uma amostra apresentava maior potencial de degradação fotocatalítica, a outra apresentou maior afinidade com o gás, o que resultava em um desempenho semelhante.

2.7.1 Mecanismos autolimpantes

Pigmentos como taninos, presentes no vinho, sofrem excitação quando submetidos à irradiação da luz visível, liberando um elétron e transformando-se em pigmentos instáveis (cátions) que futuramente serão decompostos a CO_2 . Na presença do dióxido de titânio, este elétron é atraído para a banda de condução do titânio, onde se combina com o oxigênio atmosférico, gerando radicais superóxidos reativos. A formação do cátion tanino, conseqüente injeção do elétron na banda de condução do TiO_2 e degradação dos compostos, pode ser observado nas equações abaixo (YURANOVA *et al.*, 2006):





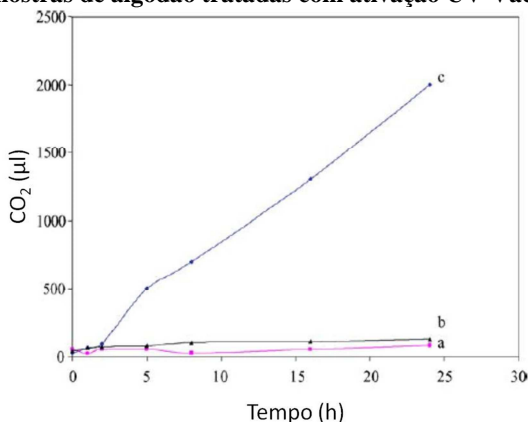
À medida que compostos intermediários incolores são formados, a superfície do titânio passa a ser estimulada pelos fótons incidentes, gerando uma série de reações fotocatalíticas que possibilitam um estágio mais avançado da degradação dos pigmentos.

Bozzi *et al.* (2005a) mensurou a capacidade de degradação de pigmentos impregnados às fibras de algodão por meio do monitoramento da emissão de CO₂. O Gráfico 1 ilustra a evolução da geração de CO₂ em função do tempo de irradiação, para uma amostra de algodão modificada com nanopartículas de TiO₂ e pigmento vinho tinto.

2.7.2 Interação Titânio-Celulose

A deposição de filmes finos sobre polímeros orgânicos é dificultada devido à baixa resistência dos compostos orgânicos ao tratamento térmico. Por outro lado, moléculas de TiO₂ são ancoradas a grupos negativos, na superfície dos polímeros, por atração eletrostática. A grande área superficial e hidrofobicidade da celulose podem prover mais sítios ativos para a deposição de partículas de TiO₂, quando comparado a outros materiais orgânicos (DHANANJEYAN *et al.*, 2001; DONG *et al.*, 2007).

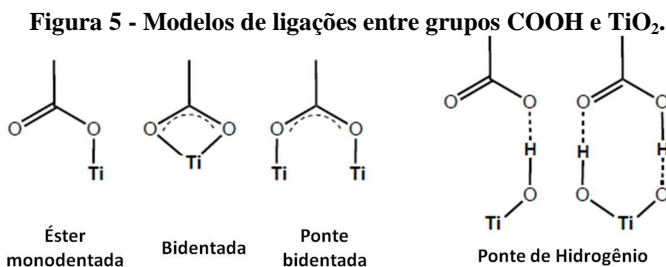
Gráfico 1 - Evolução da geração de CO₂ sob irradiação solar (50 mW/cm²) para amostras de algodão tratadas com ativação UV-Vácuo.



(a) algodão apenas, (b) algodão com vinho tinto, (c) algodão com TiO₂ e vinho tinto. Fonte: BOZZI *et al.* (2005a).

Os grupos carboxílicos são conhecidos por ligar-se de forma eficiente ao TiO_2 por fortes interações eletrostáticas. Esta interação pode ser comprovada por espectroscopia de infravermelho (ATR-IR). Análises de ATR-IR realizadas em fibras de algodão, antes e depois de serem submetidas à deposição de nanopartículas de TiO_2 , demonstraram a redução na incidência de grupos hidroxila na superfície das fibras, indicando a deposição do TiO_2 sobre estes grupos. Outros pesquisadores observaram que o espectro de TiO_2 permanecia o mesmo depois de submetido à irradiação UV e à reações fotocatalíticas, não sendo observadas alterações mesmo após sucessivos ciclos de lavagem, comprovando a eficiência na ancoragem do titânio (WU *et al.*, 2009).

Conforme ilustrado na Figura 5, os átomos de TiO_2 se ligam a grupos carboxílicos de diversas formas: (1) monodentada, por meio de ligações do tipo éster; (2) bidentada, vinculando-se por meio de dois átomos de oxigênio; ou (3) dois átomos de Ti. Adicionalmente, TiO_2 pode interagir com os grupos carboxílicos por meio de pontes de hidrogênio (KEESE, 2012).



Fonte: KEESE (2012).

2.7.3 Mecanismos para aumentar a interação Titânio-Celulose

Diversos grupos de pesquisas foram bem sucedidos ao desenvolverem mecanismos de otimização das interações Titânio-Celulose. Hashemikia e Montazer (2012) propuseram o uso de ácido cítrico e hidrofosfito de sódio em solução junto ao TiO_2 . Meilert *et al.* (2005) pré-trataram as fibras utilizando ácidos carboxílicos e hidrofosfito de sódio como espaçadores químicos. Bozzi *et al.* (2005a, 2005b) e Mejía *et al.* (2009) promoveram a ativação das fibras por meio da irradiação UV-vácuo e plasma. Pakdel *et al.* (2013), Yuranova *et al.* (2006) e Mejía *et al.* (2010) alcançaram bons resultados com a inserção de uma camada de SiO_2 abaixo do TiO_2 . Entre estes mecanismos,

destacam-se: pré-tratamento das fibras com irradiação UV ou plasma, com o objetivo de adicionar grupos carboxílicos na superfície das mesmas; e adição de espaçadores químicos, a fim de criar pontes entre a celulose e o Titânio, mecanismos apresentados abaixo.

- Ativação das fibras de algodão por irradiação UV

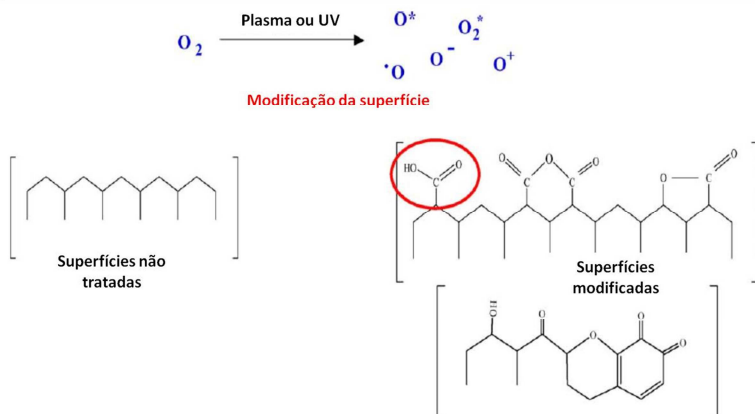
A ativação das fibras de algodão por plasma ou irradiação UV objetiva aumentar a densidade dos grupos funcionais negativamente carregados na superfície do tecido, onde o TiO_2 é ancorado por atração eletrostática.

Bozzi *et al.* (2005a) e Yuranova *et al.* (2007) submetem amostras de algodão à irradiação UV-vácuo e ao tratamento por plasma de radiofrequência, em condições de baixa pressão. As condições impostas promoveram a formação de espécies de oxigênio ativas, que ao reagirem sobre as fibras de celulose, resultaram na formação dos grupos funcionais negativos na superfície dos tecidos.

A Figura 6 ilustra a transformação da superfície do algodão quando submetida ao pré-tratamento por UV ou plasma a baixas pressões. Destaca-se a introdução dos grupos carboxílicos, percarboxílicos, epóxidos e peróxidos. A hidrofobicidade do tecido aumentou consideravelmente com o pré-tratamento (BOZZI *et al.*, 2005a).

Ao comparar as duas propostas combinadas com a deposição do TiO_2 , Bozzi *et al.* (2005a) observaram que as amostras tratadas com ativação UV-vácuo apresentavam melhor eficiência na degradação de pigmentos, conseqüentemente, maior potencial fotocatalítico. Isto ocorre porque a irradiação UV fornece menos energia que o plasma, liberando oxigênio na sua forma atômica e excitada, enquanto a ativação por plasma gera espécies catiônicas e aniônicas, predominantemente. Esta característica da irradiação UV leva a uma modificação mais definida e uniforme, bem como ao aumento da polaridade.

Figura 6 - Diagrama indicando modificação do algodão induzido por plasma e tratamento V-UV.



Fonte: BOZZI *et al.* (2005a).

Como alternativa ao dispendioso processo de ativação a pressões próximas do vácuo, Mejía *et al.* (2009) propôs a ativação por plasma de radiofrequência e irradiação UVC (185 nm) nas condições atmosféricas.

Na ativação por plasma de radiofrequência, as baixas pressões são necessárias para permitir que a descarga de elétrons do plasma ocorra, resultando na geração de espécies de oxigênio ativas. Em condições atmosféricas, o aquecimento localizado na superfície da celulose leva à quebra das ligações intermoleculares, ocasionando a formação de grupos C-O, -OOH, -O-C=O, -COH, -COOH, onde o TiO₂ pode vir a ser ancorado (MEJÍA *et al.*, 2009).

No caso da irradiação UVC (185 nm), a formação de oxigênio atômico e excitado na fase gasosa ocorreu mesmo em condições atmosféricas. Isto foi possível devido ao baixo coeficiente de absorção molar do O₂ e N₂ a ondas com comprimento na faixa UVC (185 nm (MEJÍA *et al.*, 2009).

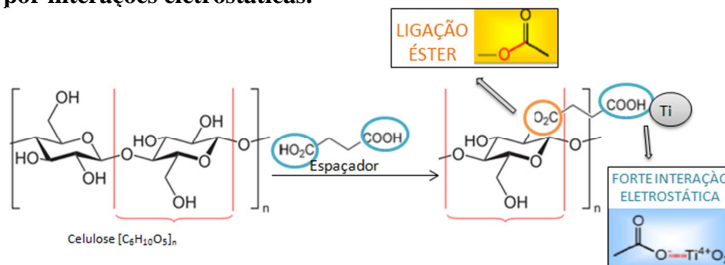
Ao comparar amostras modificadas com TiO₂, pré-tratadas com UVC nas condições de vácuo e atmosféricas, MEJÍA *et al.* (2009) constataram que a degradação de pigmentos sobre amostras pré-tratadas com UVC a vácuo demonstrou-se mais eficiente. Porém, amostras sem pré-tratamento também alcançaram desempenho significativo. Considerando a menor complexidade do tratamento nas condições atmosféricas, esta técnica apresentou-se conveniente para aplicação industrial.

- Inserção de espaçadores químicos

Um grupo de pesquisadores propôs a ancoragem do Titânio à celulose através da inserção de espaçadores químicos multicarboxílicos, que se ligam ao titânio e à fibra de algodão concomitantemente (MEILLERT *et al.*, 2005; YURANOVA *et al.*, 2007).

O algodão é um multipolissacarídeo constituído de moléculas de celulose que, por sua vez, são formadas por moléculas de glicose. Cada molécula de glicose dispõe de três hidroxilas livres. Estas são sítios potenciais para a fixação dos espaçadores. Os grupos carboxílicos interagem eletrostaticamente com TiO_2 e formam ligações covalentes com as hidroxilas, por esterificação. Logo, os espaçadores devem ter ao menos dois grupos carboxílicos, de forma que a ligação éster seja estabelecida entre uma das carboxilas e as hidroxilas da celulose, enquanto o titânio é ancorado por interação eletrostática à outra carboxila, conforme ilustrado na Figura 7 (MEILLERT *et al.*, 2005).

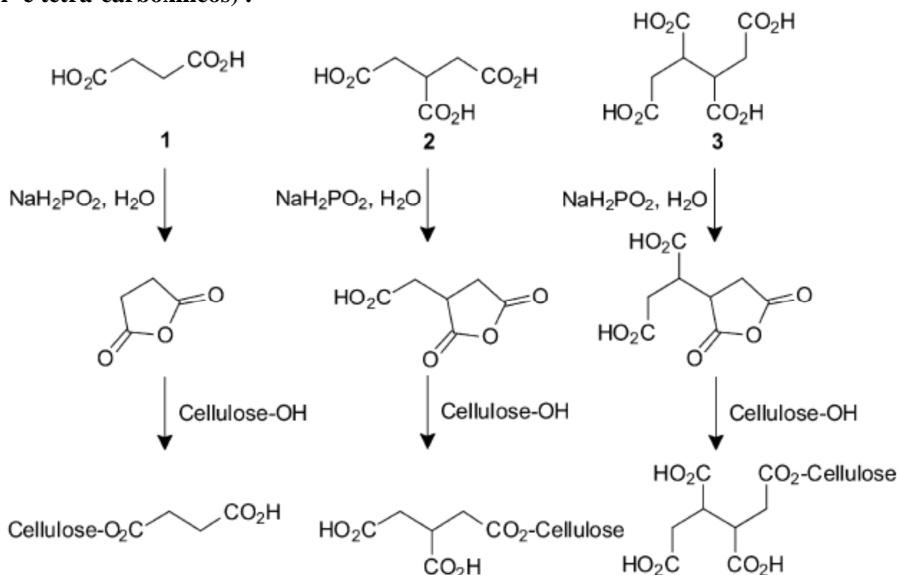
Figura 7 - Ancoragem do Titânio à celulose por meio de espaçadores químicos, formando ligações éster com a celulose e ligando-se ao Titânio por interações eletrostáticas.



Fonte: adaptado de YURANOVA *et al.* (2007).

Na realização de seus experimentos, Meillert *et al.* (2005) testaram a aplicação de ácidos de baixo custo, como di- tri- e tetracarboxílicos, associados ao catalisador hidrofosfito de sódio (NaH_2PO_2). Através de Espectrometria de Massa de Ionização Química (EM-CI), observou-se a formação de anidros intermediários, que apresentam maior afinidade à celulose do que os ácidos carboxílicos que lhe deram origem (Figura 8).

Figura 8 - Anidros gerados a partir dos espaçadores químicos (ácidos di-tri- e tetra-carboxílicos) .



Fonte: Meillert *et al.* (2005).

Entre os resultados da pesquisa de Meillert *et al.* (2005), destaca-se que não foi observado aumento da fixação de Titânio em função do aumento de número de carboxilas da molécula espaçadora. Embora o aumento da temperatura favoreça as reações de esterificação, nenhuma relação direta foi observada entre o aumento da temperatura e o aumento da fixação de dióxido de titânio às fibras. A possível formação de mais de uma ligação éster, entre o espaçador e a celulose, justifica que aumento da esterificação não provê aumento das carboxilas disponíveis.

A capacidade autolimpante dos tecidos modificados, pela inserção de espaçadores seguido da deposição de TiO_2 Degussa P25, foi avaliada pelo monitoramento do CO_2 liberado quando exposto a irradiação solar, alcançando bons resultados para remoção de pigmentos (MEILLERT *et al.*, 2005).

2.7.4 Deposição do TiO_2 nos tecidos de algodão

O método de impregnação mais utilizado pelos experimentos levantados é semelhante àquele que Qi *et al.* (2007) chamaram de *dip-pad-dry-cure*. Consiste na imersão do tecido em uma solução coloidal

ou suspensão de TiO_2 (preparada com precursores de titânio ou produtos comerciais, como TiO_2 Degussa P25), seguido da remoção do excesso de solução por pressão, secagem e tratamento térmico da amostra.

Meillert *et al.* (2005), Mejía *et al.* (2009), Bozzi *et al.* (2005a, 2005b) e Yuranova *et al.* (2007) obtiveram bons resultados ao utilizar suspensões de TiO_2 Degussa P25 em água. O tempo e a temperatura utilizados para a emersão, secagem e tratamento térmico das amostras de tecido varia entre os autores.

2.8 *Oxidação fotocatalítica do gás sulfídrico.*

2.8.1 Características do gás sulfídrico

Os compostos sulfurados são produtos da degradação natural de compostos orgânicos. Estão presentes em diversos processos industriais, como refinarias de petróleo e fábricas de papel, bem como aterros e estações de tratamento de esgoto. Entre estes compostos destaca-se o sulfeto de hidrogênio (H_2S), gás tóxico que na atmosfera não alcança concentrações preocupantes, mas quando confinado causa danos à saúde e até morte. Quando em baixas concentrações, destaca-se por seu caráter odorante, característico do cheiro de ovo podre. O gás sulfídrico é detectado por humanos à concentração de até 0,5 ppbv (GODISH, 1997).

O gás sulfídrico é um gás incolor, inflamável com odor característico de ovo podre. Ocorre de forma natural no petróleo e gás natural. Ele pode ser produzido pela decomposição natural da matéria orgânica. É mais pesado que o ar, por isso se acumula em áreas mais baixas, de pouca ventilação, como dutos subterrâneos (OSHA, 2005).

Os efeitos à saúde dependem do tempo e concentração de exposição. Na cartilha disponibilizada pelo departamento de saúde ocupacional norte-americano (OSHA, 2005) são estimados os efeitos colaterais diante da exposição a baixas, médias e altas concentrações, sem, no entanto, definir as faixas em ppm. Concentrações baixas podem causar irritação aos olhos, nariz e garganta; concentrações moderadas causam efeitos mais severos nos olhos e respiração, dor de cabeça, náusea, vômitos e dificuldade em respirar. Altas concentrações podem gerar estado de choque, convulsões, incapacidade em respirar, coma e morte. As atmosferas que contêm concentrações altas, acima de 100 ppm, são consideradas de perigo imediato a vida e a saúde.

2.8.2 Degradação fotocatalítica do H₂S

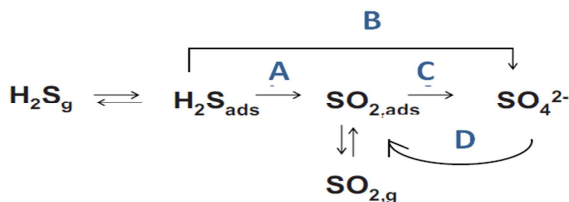
Sopyan *et al.* (2007) compararam a degradação dos gases amônia, acetaldeído e sulfídrico em superfícies de TiO₂ na forma cristalina rutilo e anatase. A aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood possibilitou uma série de constatações a respeito da afinidade dos gases com as diferentes formas cristalinas e influência das características dos compostos a serem degradados na determinação das constantes de reação.

A afinidade entre o dióxido de titânio e os gases amônia, acetaldeído e sulfídrico aumenta em função da capacidade de doar elétrons de cada composto, apresentando-se na ordem crescente gás sulfídrico < acetaldeído < amônia. A amônia apresentou melhor adsorção junto ao TiO₂. Isto se deve, principalmente, à interação entre a amônia e os grupos hidroxilas aderidos na superfície do titânio, criando forte quimissorção. O gás sulfídrico, por outro lado, dificilmente forma pontes de hidrogênio com os grupos hidroxilas da superfície do TiO₂. Os grupos S-H do H₂S formam pontes de hidrogênio apenas em condições ambientes muito básicas. A baixa afinidade do H₂S ao TiO₂ se reflete em baixas densidades das moléculas de H₂S na superfície fotocatalítica dos filmes finos, tanto na fase cristalina anatase quanto rutilo (SOPYAN *et al.*, 2007).

2.8.3 Mecanismos da degradação fotocatalítica do H₂S

Os possíveis mecanismos das reações fotocatalíticas do gás sulfídrico são propostos a partir da identificação dos produtos resultantes, ao longo do período do experimento, observados no fluxo gasoso efluente e na superfície do fotocatalisador. Portela *et al.* (2007) e Kataoka *et al.* (2005) observaram a existência de dióxido de enxofre (SO₂) no fluxo gasoso efluente e superfície, respectivamente. Ao analisar a superfície fotocatalítica, por espectroscopia de infravermelho, Canela (1999) apontou a formação de diversos intermediários, como S(V), S₂O₆²⁻ e S₂O₅²⁻, havendo maior destaque para os íons sulfato (SO₄²⁻). De forma genérica, os mecanismos das reações são apresentados na Figura 9. As vias sinalizadas com as letras A, B, C e D serão descritas nos parágrafos abaixo.

Figura 9 - Mecanismos das reações fotocatalítica do gás sulfídrico.

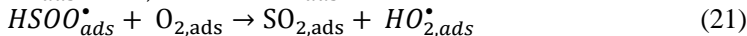
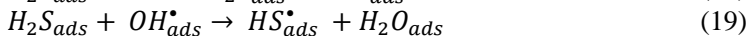


Fonte: Alonso-Tellez *et al.* (2012b).

Os sítios Ti^{4+} na superfície do TiO_2 agem como sítios ativos para a reação, onde a molécula de H_2S adere-se através do átomo de enxofre, e, posteriormente, serão armazenados os sulfatos (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012a).

A oxidação parcial do H_2S em SO_2 (reação representada na Figura 9 pela letra A) pode ser obtida através da interação com lacunas positivas formadas na banda de valência (Equação

(18)), ou por intermédio de hidroxilas geradas previamente pela fotocatalise da água (Equação (19)) (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012b). Os radicais sulfeto (HS^\bullet) reagem com o oxigênio adsorvido resultando em dióxido de enxofre, de acordo com as Equações (20) e (21) (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012a).



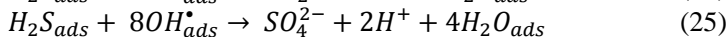
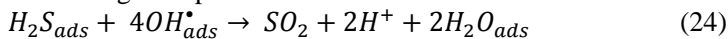
A possível reação do oxigênio com o dióxido de enxofre adsorvido gera SO_3 , que, pela sua natureza higroscópica, é rapidamente hidratado gerando ácido sulfúrico, conforme as Equações (22) e (23). Esta transformação está representada na Figura 9 pela letra C. Esta hipótese justifica o aparecimento de sulfatos na superfície e a não identificação da espécie SO_3 no fluxo gasoso efluente (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012b; PORTELA *et al.*, 2010).



Canela *et al.* (1998) e Kato *et al.* (2005) não observaram produtos intermediários no fluxo gasoso efluente aos reatores fotocatalíticos experimentados. Análises de espectroscopia de raio x permitiram

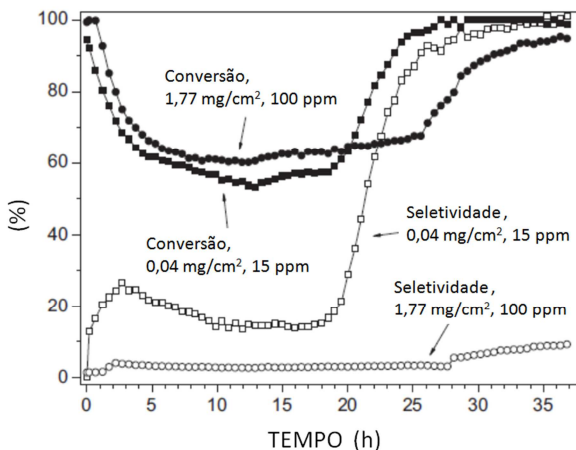
concluir que os produtos da reação permaneciam aderidos à superfície, destacando a predominância da formação dos íons sulfato.

A reação das moléculas de gás sulfídrico com radicais hidroxilas apresenta-se como uma via alternativa para a obtenção de SO_2 e SO_4^{+2} , sem que haja a formação dos compostos intermediários HS^* , transformação representada nas equações (24) e (25). Esta hipótese está representada na Figura 9 pela letra B.



Em seu reator experimental, Alonso-Tellez *et al.* (2012b) observaram a reativação do fotocatalisador após longo período de experimentação. Este fenômeno pode ser observado na Figura 10, onde são monitoradas a eficiência na remoção do gás sulfídrico e a seletividade do filme ao SO_2 , calculada a partir da razão entre SO_2 emitido sobre o total de H_2S removido. Observou-se que após 20 horas de experimento, a razão de conversão do H_2S e a emissão de SO_2 voltaram a aumentar, mesmo após o fotocatalisador ter sido inativado com menos de 5 horas de experimento. Este resultado sugere que o filme fotocatalítico estava sendo reativado, de forma a remover os íons sulfato SO_4^{+2} depositados e transferir o enxofre para a fase gasosa na forma de SO_2 , permitindo que os sítios ativos voltem a estar aptos para a degradação do H_2S .

Figura 10 - Evolução da conversão de H₂S e seletividade ao SO₂, em um fluxo gasoso tratado em reator fotocatalítico.



Obtido em filmes com densidade de 0,04 e 1,77 mg de TiO₂ por cm² e concentração de H₂S de 15 e 100 ppm, respectivamente. Vazão 500 ml/min. Fonte: Alonso-Tellez *et al.* (2012b).

Alonso-Tellez *et al.* (2012b) indicaram que a transferência dos sulfatos para a fase gasosa pode ocorrer a partir da sua transformação fotocatalítica em radicais sulfato $SO_4^{\bullet-}$, Equação

(26), que posteriormente se convertem a SO₂. Para longos períodos de experimento, quando a concentração de sulfatos aumenta na superfície, esta reação é predominante. Este mecanismo está representado na Figura 9 pela letra D (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012b).



2.8.4 Envenenamento de fotocatalisadores

Portela *et al.* (2007; 2008; 2010), Alonso-Tellez *et al.* (2012a; 2012b; 2013) e Kako *et al.* (2005) são alguns dos autores que constataram a inativação do TiO₂ durante a degradação do H₂S. Os mesmos apontaram os íons sulfato (SO₄²⁻) como os principais compostos bloqueadores de sítios ativos.

Canela (1999) observou a inativação parcial da superfície fotocatalítica ao utilizar altas concentrações de H₂S. No entanto, ao trabalhar em concentrações em torno de 200 ppm a mesma tendência

não ocorreu. Possivelmente, a umidade do fluxo gasoso seria responsável pela limpeza da superfície.

Alonso-Tellez *et al.* (2012b) concluíram em seu trabalho que o aumento da densidade de TiO_2 nos filmes fotocatalíticos retarda a inativação do filme e o aparecimento de dióxido de enxofre no fluxo gasoso. Os pesquisadores sugerem que camadas de TiO_2 , mesmo quando não iluminadas e, portanto, sem atividade fotocatalítica, exercem o papel de reservatório de íons sulfato, propiciando o retardo na inativação dos filmes.

Gonzales-Garcia *et al.* (2004) e Portela *et al.* (2007) experimentaram a regeneração dos filmes contaminados com sulfatos com a passagem de ar limpo e úmido, sob irradiação UV. Esta tentativa de regenerar a superfície demonstrou-se insatisfatória. Ollis (2000) orienta que a razão de recuperação dos sítios ativos da superfície depende do tempo de iluminação, intensidade luminosa e presença de vapor d'água. Ainda assim, alguns catalisadores podem não ser regeneráveis.

Portela *et al.* (2007) promoveram a regeneração dos filmes de TiO_2 através de um simples processo de lavagem com água destilada, embora soluções com pH básico ou altas temperaturas acelerem o processo.

Uma alternativa para evitar a inativação do TiO_2 por átomos de enxofre é favorecer reações que liberem os produtos da oxidação na forma gasosa, ao invés da deposição nos sítios ativos. No entanto, os compostos sulfurados são tóxicos, corrosivos e odorantes, não sendo recomendável sua emissão (PORTELA *et al.*, 2008).

2.9 Técnicas de caracterização dos filmes de Titânio

Diversas técnicas têm sido aplicadas para a caracterização de superfícies de TiO_2 em fibras de algodão, entre elas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Microscopia de transmissão eletrônica (TEM), Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV/Visível, Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA) (UDDIN, 2007b).

Para o presente trabalho, por questões de disponibilidade de recursos analíticos junto a UFSC, serão abordadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e Análise Termogravimétrica (TGA).

2.9.1 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva por raios-x (MEV-EDS)

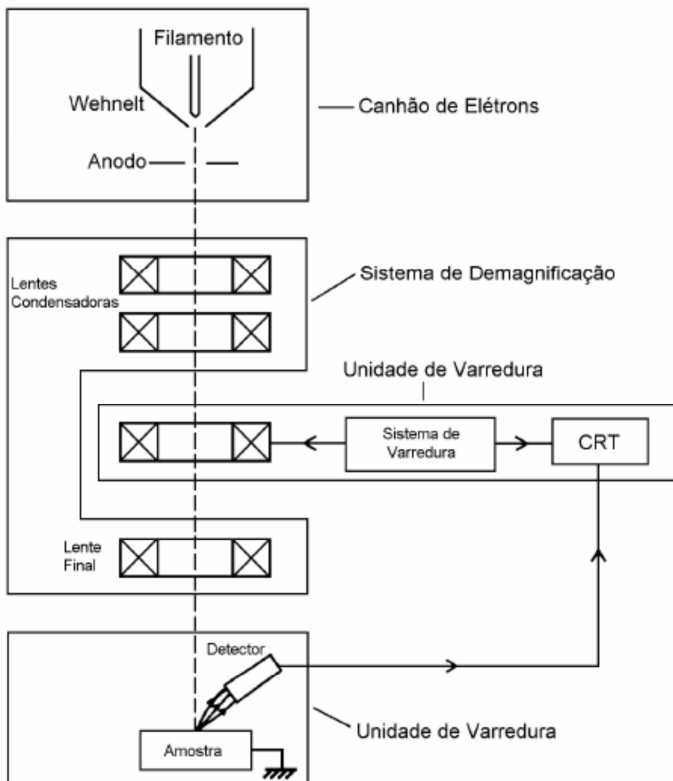
O microscópio eletrônico de varredura fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Isto resulta em uma imagem com aparência tridimensional, consequência direta da grande profundidade de campo (DEAVIDE, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste, basicamente, da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação); da unidade de varredura; da câmara de amostra; do sistema de detectores; e do sistema de visualização da imagem. Sua configuração é mostrada na Figura 11 (MALISKA, 2010).

O EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) é um equipamento acoplado ao MEV que permite a detecção de raios x. Na espectroscopia por energia dispersiva, os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia, conforme pode ser visto na Figura 12 (MALISKA, 2010).

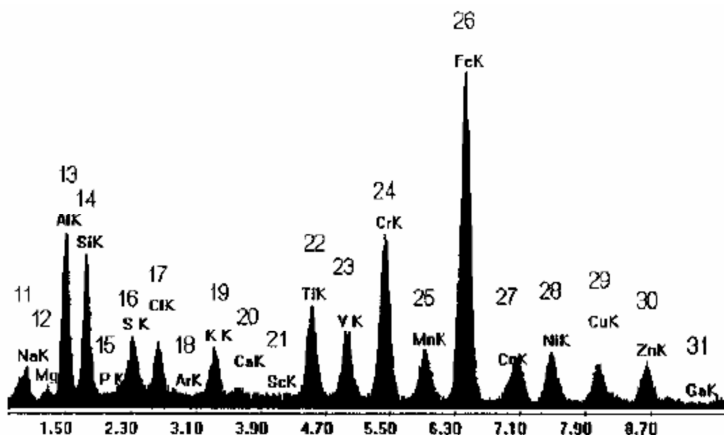
A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores. Ela permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem. No entanto, deve-se atentar para as condições da superfície da amostra. Em uma superfície rugosa pode-se aumentar consideravelmente o erro da quantificação do espectro obtido (DEAVIDE, 2007).

Figura 11 - Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Maliska (2010).

Figura 12 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.



Fonte: MALISKA (2010).

2.9.2 Microscópio de Transmissão elétrica (TEM)

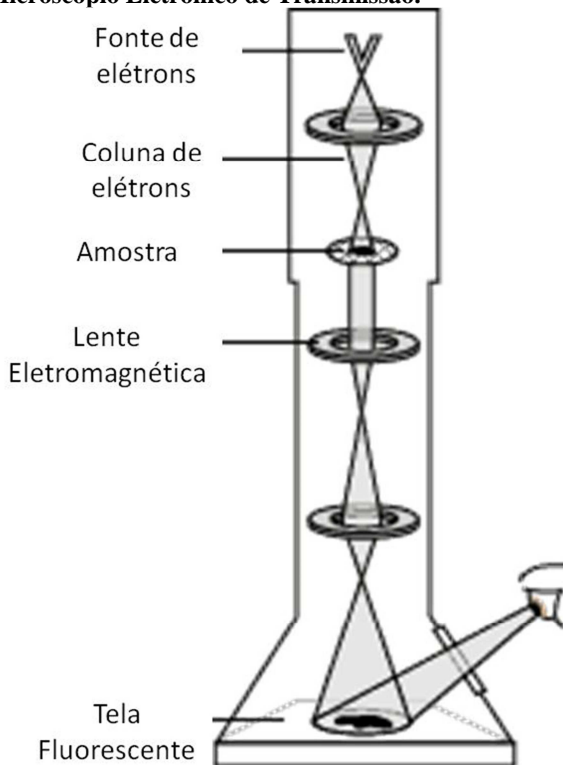
A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é tradicionalmente utilizada para análise de metais, cerâmicas, vidros, polímeros, semicondutores e, esporadicamente, madeiras, materiais têxteis e concretos. É aplicável a nanocompostos, uma vez que opera nesta escala (WILLIAMS E CARTER, 2009).

Um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) consiste em um feixe de elétrons e em um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada. A fonte de elétrons, no topo do microscópio, emite os elétrons que atravessam o vácuo na coluna do microscópio. Semelhante às lentes de vidro, concentrando a luz nos microscópios óticos, o TEM utiliza lentes eletromagnéticas para concentrar os elétrons em uma coluna muito fina. A coluna de elétrons atravessa a amostra. Dependendo da densidade do material analisado, alguns elétrons são difratados e desaparecem, enquanto outros alcançam e colidem com uma tela fluorescente, na base do microscópio, dando origem a uma imagem sombreada, em várias intensidades, de acordo com a densidade do material encontrado.

A amostra deve ser fina o suficiente para apresentar transparência aos elétrons. A espessura mínima necessária às amostras varia em função do material. A imagem é fornecida em duas dimensões, o que caracteriza uma das limitações da técnica. Por este motivo, considera-se que quanto mais fina a amostra melhor é a interpretação da análise

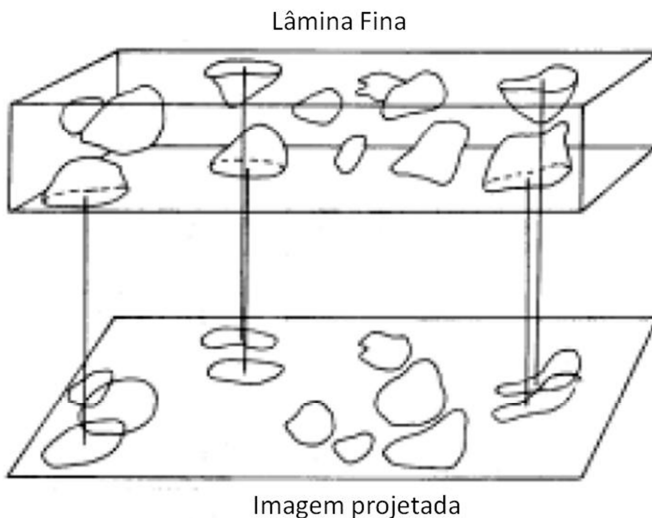
(WILLIAMS e CARTER, 2009). A Figura 14 ilustra a projeção do material contido em uma lâmina fina, conforme observada no microscópio de transmissão.

Figura 13 - Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.



Fonte: Nobelprize.org. Disponível em <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/> acesso em Nov/2013.

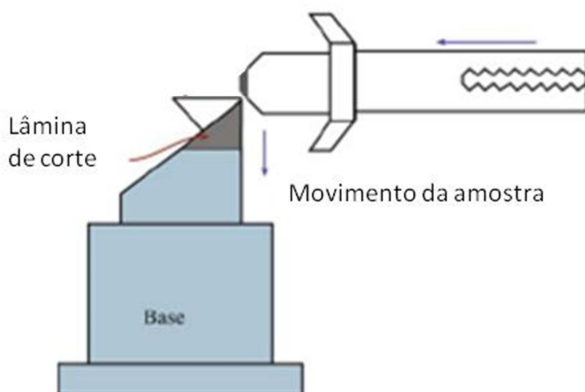
Figura 14 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.



Fonte: PADILHA (200?), disponível em:
[http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PM I-2201.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PM_I-2201.pdf).

Entre as técnicas disponíveis para a elaboração de amostras ultrafinas destaca-se a ultramicrotomia. Esta técnica consiste na retirada de camadas finas, através de um equipamento apropriado, o ultramicrotomo, ilustrado na Figura 15. Este método é utilizado para amostras biológicas ou de materiais poliméricos macios. Fibras ou substâncias pulverizadas devem ser embutidas em resina epóxi para permitir o corte das amostras (WILLIAMS e CARTER, 2009).

Figura 15 - Ultramicrotomia de amostra para análise em microscópio de transmissão elétrica.



Fonte: Williams e Carter (2009).

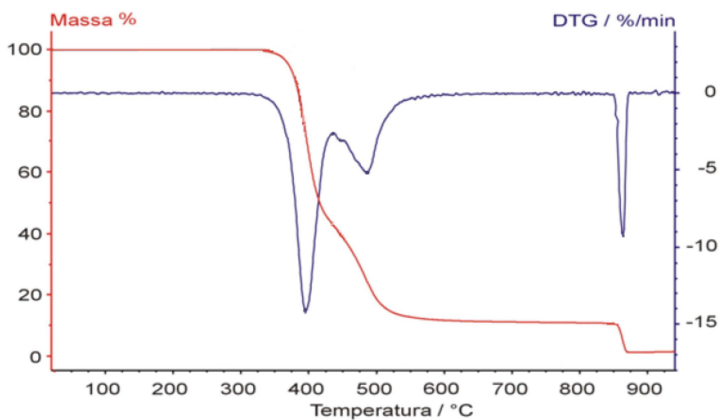
2.9.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A Termogravimetria é uma técnica onde mede-se a variação de massa de uma amostra em função do aumento gradativo da temperatura, em condições controladas. O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás (RODRIGUES e MARCHETTO, 200?).

Tipicamente, curvas TGA e suas derivadas (DTG) são apresentadas como no Gráfico 2. A ordenada é apresentada, usualmente, em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando a comparação entre várias curvas em uma base normalizada (RODRIGUES e MARCHETTO, 200?).

As curvas TGA apresentam, em geral, perda de massa. Esta é tipicamente causada por reações químicas (como, por exemplo, decomposição e perda de água por cristalização, combustão e redução de óxidos metálicos) e transições físicas (como vaporização, evaporação, sublimação, desorção e dessecação) (WIDMANN, 2001).

Gráfico 2 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada DTG (azul).



Fonte: Rodrigues e Marchetto, 200?.

3 Materiais e Método

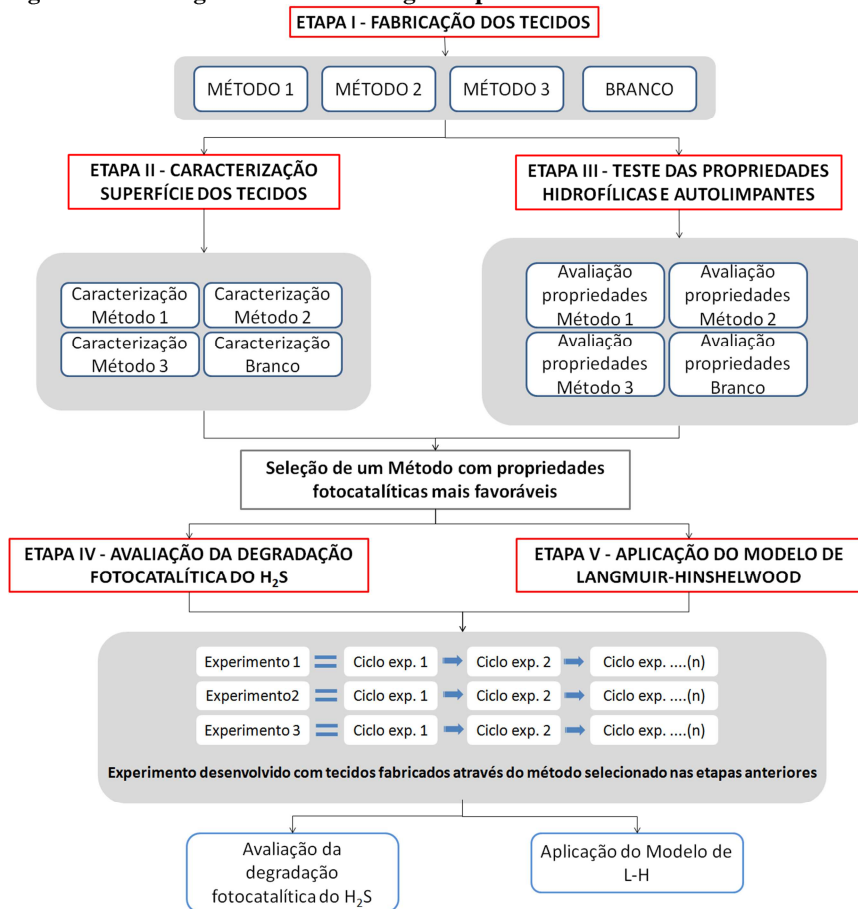
O experimento proposto se divide em 4 etapas, a conhecer:

- I. Fabricação de tecidos com propriedades fotocatalíticas, através da inserção de nanopartículas de TiO_2 à tecidos de algodão, usando diferentes métodos;
- II. Caracterização de amostras dos tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , confeccionados na ETAPA I;
- III. Avaliação das propriedades autolimpante e hidrofílica dos tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , confeccionados na ETAPA I, e seleção da amostra para avaliação da ETAPA IV;
- IV. Avaliação da degradação fotocatalítica do gás sulfídrico em um reator anular, com paredes revestidas por tecidos com propriedades fotocatalíticas, fabricados de acordo com o método selecionado na Etapa III;
- V. Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood.

O fluxograma da metodologia aplicada está apresentado na Figura

16.

Figura 16 - Fluxograma da metodologia do presente trabalho.



Fonte: produção da própria autora

3.1 *Fabricação de tecidos de algodão modificados com nanopartículas de TiO₂*

3.1.1 Definição dos métodos de fabricação de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂

As metodologias para impregnação de nanopartículas de dióxido de titânio a tecidos de algodão foram determinadas por meio do levantamento dos trabalhos desenvolvidos na área de tecidos

autolimpantes. Foram selecionados dois métodos de pré-tratamento, seguidos da mesma técnica de inserção do dióxido de titânio.

O pré-tratamento do tecido de algodão objetiva aumentar o número de sítios ativos disponíveis para a ancoragem do dióxido de titânio. As técnicas utilizadas foram: (1) ativação por irradiação UVC em condições atmosféricas; e (2) adição de espaçadores químicos. As técnicas de pré-tratamento utilizadas foram adaptações dos métodos propostos por Bozzi *et al.* (2005a) e Mejía *et al.* (2009), para a ativação dos tecidos por irradiação UVC, e Meillert *et al.* (2005), para à inserção dos espaçadores químicos. Os trabalhos destes autores estão descritos na revisão bibliográfica.

A modelo da metodologia aplicada por outros autores, como Bozzi *et al.* (2005a), Meillert *et al.* (2005), Mejía *et al.* (2009) e Qi *et al.* (2007), a inserção do TiO₂ Degussa P25 nas fibras de algodão foi realizada a semelhança do método “dip-pad-dry-cure”. Nesta técnica, as amostras são imersas (“dip”) em uma solução coloidal ou suspensão por certo tempo, o excesso é removido por pressão (“pad”), procedendo-se à secagem do tecido (“dry”) e cozimento (“cure”). As soluções utilizadas como veículo para a introdução das nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas com o TiO₂ Degussa P25, semicondutor disponível comercialmente.

3.1.2 Planejamento das amostras

Foram desenvolvidos três tipos de amostras de tecidos impregnados com dióxido de titânio: (1) pré-tratadas com ativação por irradiação UVC, seguida da deposição de nanopartículas de TiO₂ por “dip-pad-dry”, denominada amostra UVC+TiO₂; (2) pré-tratadas com espaçadores químicos, seguida da deposição de nanopartículas de TiO₂ por “dip-pad-dry”, denominada amostra ESP + TiO₂; e (3) sem nenhum tratamento prévio, sendo apenas submetidas à deposição de nanopartículas de TiO₂ por “dip-pad-dry”, denominada amostra NUL+TiO₂. Adicionalmente, uma amostra controle foi produzida, passando pelo processo de limpeza como as demais amostras, mas sem ser submetida a nenhum tipo de pré-tratamento ou deposição de nanopartículas de TiO₂, chamada amostra Branco.

A relação das amostras propostas estão apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Relação dos tipos de amostras de tecidos impregnados com nanopartículas de TiO₂.

| Nome da amostra | Pré-tratamento | Inserção do TiO ₂ Degussa P25 |
|------------------------|----------------------|--|
| UVC+ TiO ₂ | Irradiação UVC | Dip-pad-dry |
| ESP + TiO ₂ | Espaçadores químicos | Dip-pad-dry |
| NUL+TiO ₂ | Nenhum | Dip-pad-dry |
| BRANCO | Nenhum | Nenhum |

Fonte: produção da própria autora.

3.1.3 Fabricação das amostras de tecidos fotocatalíticos

A fabricação das amostras de tecidos fotocatalíticos, ou seja, impregnação dos tecidos de algodão pela inserção de nanopartículas de TiO₂, foi realizada no laboratório das instalações da empresa Nanoativa, em Florianópolis, SC.

As seguintes definições foram adotadas na produção das amostras deste trabalho:

3.1.3.1 Preparação e Limpeza das amostras de tecido de algodão

O tecido de algodão utilizado é do tipo cambraia de algodão branco, da marca Coteminas. O algodão escolhido foi aquele com menos tratamentos, visto que tratamentos químicos diminuem o número de hidroxilas disponíveis (YURANOVA *et al.*, 2007).

As amostras de tecido de algodão foram cortadas em pedaços de dimensões 15 cm x 45 cm. O tecido foi previamente higienizado, através da imersão em uma solução de detergente neutro por 60 minutos, a fim de soltar qualquer impureza como ceras, gorduras entre outros. Após abundante enxágue, a fim de remover todo o detergente, o tecido secou por 24 horas em temperatura ambiente. As amostras de tecidos foram submetidas à nova higienização com álcool etílico, onde foram imersas e expostas a ultrassom (aparelho da marca Quimis) por 15 minutos, secando novamente à temperatura ambiente.

3.1.3.2 Pré-tratamento das amostras de algodão

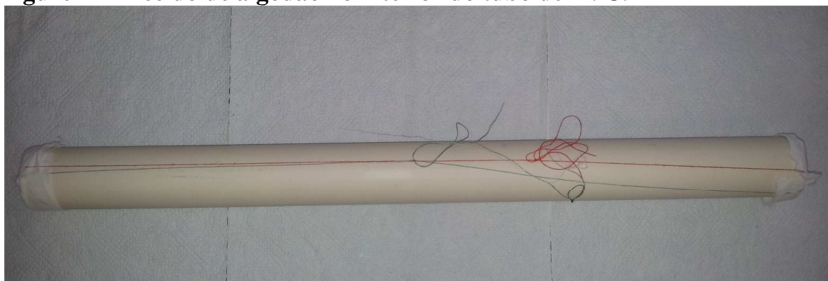
- ***Método de ativação por irradiação UVC em condições atmosféricas***

Este método consiste na ativação da superfície do algodão, em condições atmosféricas, através da exposição do tecido à irradiação

UVC de uma lâmpada bactericida por 10 minutos, tempo recomendado no trabalho de Mejía et al. (2009). A distância entre o tecido e a lâmpada foi reduzida para otimizar a incidência dos raios UVC aos tecidos, reduzindo a absorção da irradiação por moléculas do ar. Após a ativação, as amostras foram imediatamente imersas na solução de TiO_2 , de forma a evitar que a umidade e oxigênio do ar desativem a superfície.

Para a execução deste pré-tratamento, foi utilizado um tubo de PVC de 35 mm de diâmetro e uma lâmpada UVC bactericida, marca Sylvania, que foi instalada ao centro do tubo de PVC. A amostra de tecido de algodão foi disposta rente às paredes do interior do tubo, com auxílio de linhas de algodão que atravessavam o tecido e atavam-se pelo lado de fora. A distância entre o tecido e a lâmpada era 0,75 cm.

Figure 17 - Tecido de algodão no interior do tubo de PVC.

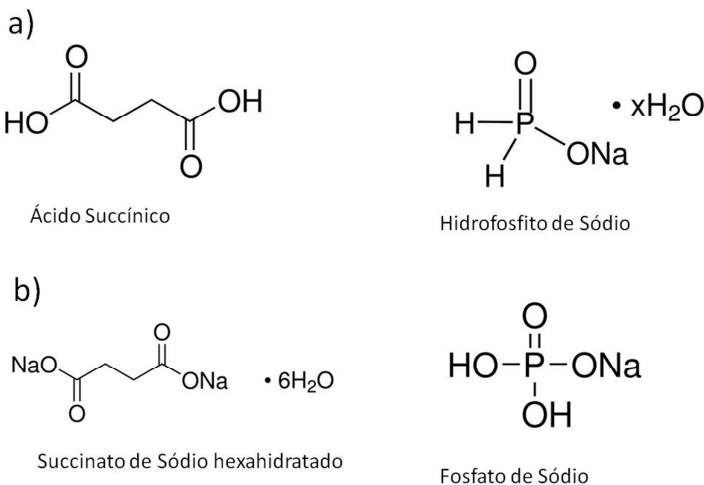


Fonte: produção da própria autora.

- **Método de ativação por inserção de espaçadores químicos**

Os espaçadores químicos foram inseridos nas amostras através da imersão do tecido em uma solução com água deionizada contendo 6% m/m de succinato de sódio hexahidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca Sigma-Aldrich e 4% m/m de fosfato de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), marca Merck. Estes reagentes foram utilizados em substituição ao ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) e hidrofosfito de sódio (NaH_2PO_4), utilizados por Meillert *et al.* (2005) (Figura 18).

Figura 18 - Reagentes da solução de espaçadores químicos: (a) utilizados no trabalho de Meillert *et al.* (2005) e (b) utilizados no presente trabalho.



Fonte: Sigma Aldrich. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product>, acesso em Novembro de 2013.

A solução foi previamente agitada por 10 minutos em agitador magnético (marca SBS) e 30 minutos em ultrassom (marca Quimis). As amostras foram imersas na solução de espaçadores químicos por uma hora, em seguida, foram secadas por 3 minutos, em uma plataforma aquecida, a temperatura de 150°C.

3.1.3.3 Inserção de nanopartículas de TiO₂ às fibras de algodão

Em seguida aos pré-tratamentos propostos, foi iniciada a deposição do TiO₂ Degussa P25 sobre as fibras do tecido, pelo método *dip-pad-dry*, semelhante ao método *dip-pad-dry-cure*, anteriormente citado, por não possuir a fase do cozimento adicional da amostra.

Moreira (2011) e Brancher (2012) analisaram amostras do TiO₂ Degussa P25, marca *Evonick Industries*, do mesmo lote utilizado no presente trabalho, através do método analítico Difratometria de Raios X. A identificação dos picos dos resultados das amostras foi feita pelo software “High Score Plus”, da Panalytical. Através desse software, os difratogramas obtidos foram comparados aos padrões difratométricos de cada fase cristalina, com base no JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Já a quantificação das fases identificadas foi obtida pelo Método de Rietveld, utilizando o banco de dados ICSD

(Inorganic Crystal Structure Database). Moreira (2011) identificou que o TiO_2 em pó Degussa P25 apresentava-se em proporções 90,2% e 9,8% para as fases cristalinas anatase e rutilo, respectivamente. Brancher (2012) identificou valores muito semelhantes: 90,3 % anatase e 9,7% rutilo.

A solução de TiO_2 utilizada foi preparada com 5g.L^{-1} de TiO_2 Degussa P25 (fornecido pela *Evonick Industries*) em água destilada. A solução foi agitada por 10 minutos em agitador magnético (marca SBS) e por 30 minutos em ultrassom (Marca Quimis).

As amostras foram imersas por uma hora na solução, sob aquecimento variando entre 40 e 60°C. Ao serem retiradas da solução, as amostras foram pressionadas manualmente e o excesso removido. Os tecidos foram secados por 8 minutos a 150°C, em plataforma aquecida. Não houve cozimento adicional após a secagem.

Finalmente, as amostras foram lavadas em água destilada submetida a ultrassom por 5 minutos, a fim de remover o titânio não ancorado às fibras. Os tecidos foram secados a temperatura ambiente (24-25 °C).

3.2 *Caracterização das amostras de tecidos impregnados com nanopartículas de TiO_2*

As superfícies fotocatalíticas, formadas sobre as amostras dos tecidos, foram caracterizadas quanto à quantidade de TiO_2 aderido sobre as fibras e características morfológicas, como distribuição dos aglomerados, continuidade, espessura e aspecto. A caracterização foi realizada por três técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com energia dispersiva por raios-x (EDS); Microscopia de Transmissão Elétrica (TEM); e Termogravimetria (TGA).

Foram caracterizadas as 4 amostras descritas no Item 3.1.2: UVC+ TiO_2 , ESP+ TiO_2 , NUL+ TiO_2 e BRANCO.

3.2.1 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios-x (EDS)

Para a avaliação da morfologia e textura da superfície de TiO_2 depositado sobre as fibras de algodão, foi utilizado o MEV. A confirmação da composição química das amostras nas regiões visualizadas pelo MEV foi realizada através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica –LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. O equipamento de MEV-EDS utilizado é da marca JEOL JSM-6390LV.

As amostras foram fixadas em fibras de carbono e procedeu-se à análise de EDS. Em seguida, as amostras foram recobertas com paládio, em um equipamento denominado sputter coater (LEICA EM SCD 500), e imagens da superfície do material foram obtidas no MEV.

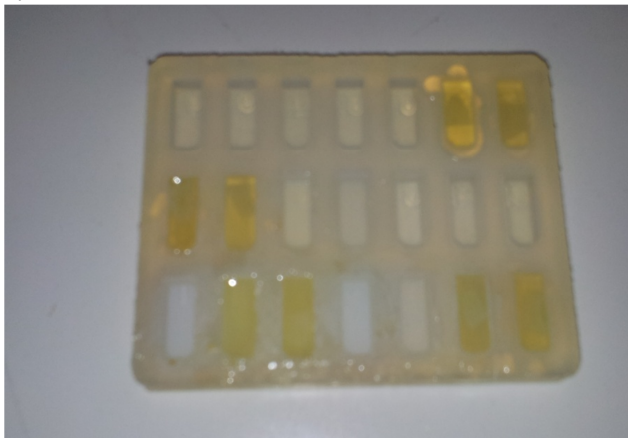
3.2.2 Caracterização por Microscopia de Transmissão Eletrônica TEM

A avaliação das características morfológicas, como espessura, tamanho dos aglomerados e continuidade da superfície de titânio formada sobre as fibras, foi obtida, com melhor resolução, através do microscópio de transmissão eletrônica (TEM). A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica –LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.2.2.1 Preparação das amostras

As amostras de tecido foram embutidas em cápsulas de resina epóxi. A confecção das cápsulas com a resina epóxi e tecido foi realizada no Laboratório de Controle de Processos- LCP, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, da UFSC. A resina epóxi utilizada foi preparada com o Kit EMBED-812, da marca EMS. A resina foi despejada em uma forma de silicone (Figura 19) e a amostra de tecido foi posicionada ao centro da massa de epóxi. As cápsulas de resina foram secadas por 48 horas em estufa.

Figura 19 - Forma com as cápsulas de resina epóxi e tecidos, para análise no TEM.



Fonte: produção da própria autora.

As cápsulas de resina epóxi com as amostras de tecido foram posteriormente seccionadas através de ultramicrotomia. O ultramicrômetro utilizado é da marca LEICA EM UC7 (Figura 20).

Figura 20 - Ultramicrômetro utilizado para a obtenção de amostras ultrafinas.



Fonte: produção da própria autora.

Inicialmente, as cápsulas foram lixadas e cortadas com lâmina metálica, a fim de aproximar a amostra à superfície da cápsula. Em seguida foram retiradas camadas semifinas de, 700 nm, com auxílio de uma lâmina de vidro. As camadas de 700 nm foram fixadas em uma lâmina de vidro plana, pigmentadas com azul de metila e avaliadas em microscópio ótico, a fim de confirmar a presença da amostra de tecido nas camadas finas retiradas.

Ao confirmar a presença da amostra, as cápsulas de resina foram novamente lapidadas com gilete e procedeu-se para a obtenção de camadas ultrafinas, de 70 nm, estas foram obtidas com auxílio de uma lâmina de corte de diamante, da marca Diatome, modelo MTI 3049.

3.2.2.2 Avaliação das amostras

As camadas ultrafinas foram avaliadas em um microscópio de transmissão elétrica de 100 Kv, do modelo JEM-1011.

3.2.3 Determinação da carga de dióxido de titânio por Análise Termogravimétrica (TGA)

O equipamento utilizado para a análise termogravimétrica das amostras é do modelo Shimadzu TGA-50. A análise foi realizada na Central de Análises Químicas, do departamento de Química da UFSC.

As amostras de tecido foram depositadas em uma célula de platina. A análise ocorreu em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 ml por minuto. O gradiente de temperatura variava 20°C por minuto, alcançando a temperatura máxima de 900°C.

3.3 *Avaliação visual das características autolimpante e hidrofílica dos tecidos*

Com o objetivo de realizar a avaliação preliminar do desempenho fotocatalítico das amostras de tecido, as mesmas foram submetidas à avaliação visual da capacidade de degradação de pigmentos e hidrofílicidade, mediante exposição à irradiação UVA. Foram avaliadas 4 amostras: (a) UVC+TiO₂, (b) ESP+TiO₂ (c) NUL+TiO₂ e (d) BRANCO, as mesmas descritas no Item 3.1.2.

O pigmento utilizado foi suco de uva, por apresentar capacidade de adsorver irradiação com os menores comprimentos de onda da faixa do visível, aproximando-se da faixa da luz UVA. A avaliação foi realizada pingando uma gota de suco de uva em cada uma das amostras de tecidos, previamente expostas à irradiação UVA por 10 minutos. As

amostras foram novamente expostas à irradiação UVA (lâmpada 15 W, Express Light) por 9 horas.

A avaliação visual das características hidrofílicas foi realizada observando o tempo de absorção e a área de espalhamento da gota de suco de uva. O pigmento é considerado absorvido quando não for possível enxergar a gota sobre o tecido.

A amostra que demonstrou melhor desempenho na capacidade hidrofílica e autolimpante foi considerada aquela com melhor propriedade fotocatalítica, sendo então avaliada sua aplicação na degradação do gás sulfídrico.

3.4 *Aplicação de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂ na degradação fotocatalítica do gás sulfídrico.*

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade dos tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂ na degradação do gás sulfídrico, foi proposto um experimento que promovesse a passagem de um fluxo gasoso por um reator anular, cujas paredes estavam revestidas por uma amostra do tecido com TiO₂. A vazão e concentração de H₂S eram controladas.

O tecido impregnado com nanopartículas de TiO₂ foi previamente tratado com irradiação UVC, metodologia apresentada no Item 3.1. Esta metodologia foi selecionada através da avaliação visual do desempenho autolimpante e da propriedade hidrofílica do tecido, resultados apresentados no Item 4.2.

3.4.1 Planejamento do experimento

Com o fim de garantir a reprodutibilidade do reator proposto, o experimento foi elaborado em triplicata, as mesmas foram denominadas experimento E1, E2 e E3. Adicionalmente, um experimento controle foi produzida, com um tecido de algodão sem TiO₂, denominado experimento BRANCO.

Testes preliminares, para a degradação de H₂S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂, foram realizados com o experimento E1 a fim de testar os equipamentos, ajustar o sistema, detectar possíveis problemas operacionais e refinar a metodologia a ser aplicada. A partir da observação destes experimentos, definiu-se a necessidade de um período de ativação para os tecidos impregnados com nanopartículas de TiO₂. Logo, a execução dos demais experimentos foi

precedida de duas horas de ativação, que consiste na passagem do ar ambiente, intercalando períodos com e sem irradiação UVA.

Após a execução dos testes preliminares, foram promovidos diversos ciclos experimentais, promovendo o tratamento de fluxos gasosos com diferentes concentrações de H_2S , variando entre 5 e 20 ppm.

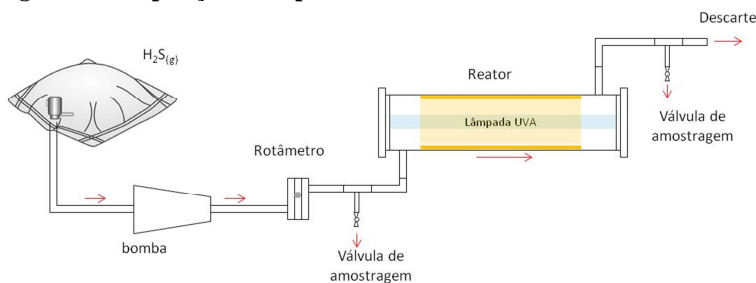
Em função do aparecimento de episódios de inativação, caracterizados pela observação de considerável decréscimo da eficiência do reator durante um mesmo ciclo experimental, as amostras foram submetidas a um processo de regeneração. Este processo consiste na lavagem do tecido, através de sua imersão em água destilada por 5 minutos, submetida a ultrassom. O mesmo procedimento foi adotado para remover o excesso de TiO_2 nos tecidos, após sua confecção, método apresentado no Item 3.1.3.3.

A partir destes ciclos experimentais, realizados antes e depois da regeneração dos tecidos, foi extraído um banco de dados a ser utilizado na determinação da eficiência do reator e aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood.

3.4.2 Concepção do experimento

O experimento foi montado conforme apresentado Figura 21. Um saco Tedlar®, contendo uma solução gasosa de gás sulfídrico, foi conectado ao reator por meio de uma bomba manual, responsável por promover o fluxo gasoso do saco para o reator. Na saída da bomba foi instalado um rotâmetro, a fim de mensurar e controlar o fluxo gasoso afluente ao reator. Imediatamente antes e após do reator, foram instaladas tomadas de ar, permitindo a retirada de amostras e a determinação das concentrações de entrada e saída do reator. Um analisador instantâneo de H_2S , da marca Jerome, modelo 631-x, foi utilizado para quantificar a concentração de H_2S , em ppm.

As dimensões do reator, vazão de projeto e faixa de concentração de H_2S , utilizadas no presente experimentos, foram definidas em função dos materiais e equipamentos disponíveis no laboratório, tal como bomba, rotâmetro e analisador de H_2S .

Figura 21- Disposição do experimento.

Fonte: produção da própria autora.

3.4.2.1 Dimensionamento do reator

O reator piloto constitui-se de uma coluna de vidro borossilicato com 6 cm de diâmetro interno e 36 cm de comprimento. Uma lâmpada está centralizada no reator, de forma a iluminar as paredes do reator homogeneamente. As extremidades da coluna estão fechadas por duas tampas de polipropileno, que possibilitam o posicionamento da lâmpada ao centro. A entrada e saída do fluxo gasoso, perpendiculares ao eixo da coluna, possuem 8 mm de diâmetro. O volume útil do reator é de aproximadamente 840 cm^3 , resultante do volume da coluna subtraindo-se o volume da lâmpada.

Um tecido de algodão (confeccionado separadamente para cada experimento) impregnado com nanopartículas de TiO_2 , de dimensões 12 x 25 cm, foi costurada em uma estrutura de arame cilíndrica, alocada dentro reator, a fim de garantir que toda a área do tecido estivesse esticada e igualmente exposta à irradiação da lâmpada,. A distância entre o tecido e a lâmpada é de 1,7 cm, aproximadamente.

3.4.2.2 Tempo de detenção

A vazão adotada no experimento foi de aproximadamente 57 L.h^{-1} , correspondendo a um tempo de detenção de 53 segundos.

O rotômetro utilizado, da marca Omel, operante para a faixa de 0 – 60 L.h^{-1} , possibilita o controle da vazão do fluxo através da inserção de perda de carga. A variação da densidade do ar em função da adição de H_2S , para este experimento, foi considerada desprezível, de forma que nenhuma correção é necessária.

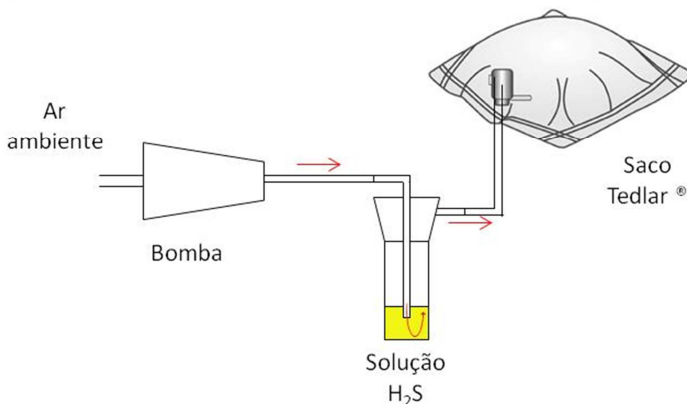
3.4.2.3 Preparação de atmosferas de gás sulfídrico

O gás sulfídrico foi gerado conforme a metodologia apresentada por Canela (1999). Uma solução de sulfeto de hidrogênio foi sintetizada a partir da dissolução de sulfeto de sódio nonahidratado sólido P.A. ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), marca Synth, e fosfato de sódio dibásico dihidratado sólido P.A. (NaHPO_4), marca Vetec, numa proporção aproximada de 0,8 e 1,6 g, respectivamente, em 600 ml de água destilada.

A estequiometria da solução geradora de gás sulfídrico não precisa ser muito acurada. O ajuste do pH com ácido ortofosfórico diluído permite deslocar o equilíbrio da reação, gerando maior ou menor H_2S em uma mesma solução aquosa e, conseqüentemente, na fase gasosa.

O gás volatilizado foi direcionado para sacos Tedlar® com capacidade de 60 litros. Com auxílio de uma bomba manual, foi gerado um fluxo gasoso do ambiente externo para o erlenmeyer da solução, carregando o gás volatilizado para fora do erlenmeyer. O gás efluente foi capturado e armazenado em um saco Tedlar®. O esquema foi montado conforme a Figura 22.

Figura 22 - Procedimento para sintetizar atmosferas de gás sulfídrico.



Fonte: produção da própria autora.

A determinação das concentrações do gás sulfídrico dentro do saco foi realizada através do analisador de H_2S instantâneo Jerome, modelo 631-x (Figura 23). O limite de detecção do analisador de H_2S varia de 0,003 ppm (3 ppb) a 50 ppm. O analisador pertence ao Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) da UFSC.

O método proposto para obtenção das atmosferas de H_2S não permite alcançar concentrações predeterminadas com precisão.

Figura 23 - Analisador H_2S Jerome



Fonte: produção da própria autora.

3.4.3 Descrição dos ciclos experimentais

A série de dados necessária para a avaliação da eficiência do reator foi obtida através da repetição de ciclos experimentais em diferentes concentrações de H_2S , variando entre 5 e 20 ppm.

Para cada uma das atmosferas de H_2S , geradas no saco Tedlar®, um ciclo experimental foi realizado. O tempo do experimento correspondeu ao tempo necessário para o consumo dos 60 litros de solução gasosa contidos no saco Tedlar®. Na prática, parte do volume da solução gasosa do saco é perdida da bomba manual, de forma que os períodos de experimento sejam menores do que seria o estimado em função da vazão de $57 L.h^{-1}$. A duração de cada ciclo experimental variou entre 25 e 45 minutos.

Para cada ciclo experimental, ou seja, para cada amostra de H_2S com diferente concentração, a seguinte sequência foi executada:

- 1) Equalização da concentração inicial (C_0) no sistema: com a lâmpada desligada, dá-se início a um fluxo gasoso, com vazão de

57 L.h⁻¹, carregando a solução com H₂S do saco para o ambiente do reator. A concentração de saída (C_1) e entrada (C_0) do reator são medidas, nesta ordem, em intervalos de 5 minutos. A concentração de saída (C_1) vai aumentando gradualmente, isto ocorre devido à diluição do H₂S_(g) no volume de ar atmosférico limpo presente no sistema e à adsorção de H₂S nas paredes do sistema experimental. Quando a concentração da saída (C_1) alcança o mesmo valor daquela na entrada (C_0), atinge-se um estado de equilíbrio e procede-se para a seguinte etapa;

2) Degradação fotocatalítica do H₂S: a lâmpada UVA é ligada e inicia a degradação fotocatalítica do contaminante. A concentração de H₂S na saída do sistema (C_1) vai diminuindo gradualmente até estabilizar-se, alcançando um sistema aproximadamente estacionário.

No estado estacionário, o par de valores das concentrações de H₂S, na entrada (C_0) e saída (C_1) do reator, alimenta o banco de dados utilizado para a determinação da eficiência do reator e aplicação do modelo de H-L, descritos nos itens 3.4.4 e 3.4.5, respectivamente.

Para a determinação do par de valores (C_0) e (C_1) que representa o ciclo experimental, priorizou-se pelo estabelecimento de intervalos de tempo, de forma a reduzir a interferência causada pela instabilidade da concentração da entrada do reator (C_0) ou erros de medição. Para estes casos utilizou-se a média das medições do intervalo, para os valores (C_0) e (C_1).

Nas situações onde se observou a inativação parcial da superfície fotocatalítica, caracterizada pela ocorrência de um decréscimo brusco na eficiência do reator, considerou-se o par de valores (C_0) e (C_1) adquiridos imediatamente antes da identificação do processo de inativação da superfície.

A ordem do monitoramento das concentrações, realizada primeiramente na saída (C_1) e em seguida a entrada (C_0), foi estabelecida de forma a causar a menor interferência nos dados coletados.

3.4.4 Determinação da eficiência do reator proposto

A eficiência do reator experimental proposto é avaliada comparando a concentração inicial (C_0) à final (C_1), obtida conforme Item 3.4.3, durante a atividade fotocatalítica do reator. A eficiência foi calculada conforme a Equação (27).

$$E\% = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (27)$$

3.4.5 Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Como forma de estimar a capacidade fotocatalítica da superfície construída sobre tecidos de algodão, propõe-se a aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood. Conforme apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho, as constantes de L-H: k (mol/L.s), constante de reação intrínseca a superfícies catalisadoras, e K_L (mol/L), constante de adsorção de Langmuir, são calculadas a partir da razão de degradação (r) e concentração da espécie i dentro do reator (C_i), no caso H_2S .

Visto que a razão de degradação (r) do H_2S pode ser estimada em função de dados básicos obtidos diretamente do experimento: concentrações de entrada (C_0) e saída (C_1) do reator, vazão do fluxo gasoso (Q) e volume útil do reator (V) (em substituição à área fotocatalítica ativa); a equação de L-H pode ser reescrita em função destas variáveis. Outros autores, como Dong *et al.* (2007), também optaram por utilizar o volume útil do reator em detrimento da área de tecido fotocatalítico empregado.

Para possibilitar a comparação futura das constantes de L-H obtidas em outros trabalhos, o k será calculado em função da área de tecido empregado na reação (A_s), em $\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$, sendo necessário multiplicar k pelo volume útil do reator sobre a área (V/A_s).

Considerando que o regime do reator utilizado apresenta-se entre os dois modelos ideais de Regime de Mistura Completa (RMC) e Regime de Fluxo Pistão (RFP), existem duas possíveis situações limites para o cálculo das constantes de L-H do modelo.

- Situação 1 : Reator ideal em Regime de Mistura Completa (RMC)

Conforme apontado previamente na revisão bibliográfica, o reator de mistura completa se caracteriza por assumir que a composição do fluxo efluente é a mesma do interior do reator, porém, diferentes da concentração de entrada, de forma que todas as reações no interior do reator ocorram nas mesmas condições constantes.

No regime de mistura completa, a concentração de saída (C_1) corresponde à concentração interna (C_i) do reator. A concentração interna não varia ao longo do reator, portanto, a concentração das

moléculas contaminantes na superfície ($C_{i,s}$) e a razão de degradação (r) também permanecem constantes.

As concentrações de entrada e saída do reator foram medidas em ppm e convertidas a mols/L, considerando-se a condição ambiente 23°C e pressão atmosférica de 1 atm. A diferença entre as concentrações de entrada (C_0) e saída (C_1) multiplicada pela vazão (Q) fornece a razão de remoção absoluta do reator na unidade mols.s⁻¹, Equação

$$r = (C_0 - C_1) \times Q \quad (28)$$

A equação de Langmuir-Hinshelwood, Equação

(29), pode ser reestruturada em função da razão de remoção do contaminante r e da concentração interna C_i , resultando na Equação (30). Essa equação é uma linearização da equação de Langmuir-Hinshelwood, onde o inverso da razão de remoção do contaminante r corresponde ao eixo das ordenadas e o inverso da concentração interna C_i corresponde ao eixo das abscissas.

$$r = k \frac{K_L C_i}{(1 + K_L C_i)} \quad (29)$$

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\left(\frac{1}{(C_0 - C_1) \times Q} \right)}_Y = \underbrace{\left(\frac{1}{k K_L} \right)}_A \underbrace{\left(\frac{1}{C_i} \right)}_X + \underbrace{\left(\frac{1}{k} \right)}_B \quad (30)$$

- Situação 2 : Reator ideal em Regime de Fluxo Pistão (RFP)

No regime de Fluxo Pistão, a concentração interna do contaminante no ambiente do reator (C_i) varia em função de um eixo x longitudinal. Consequentemente, a razão de remoção do contaminante, r , também varia ao longo do eixo x .

Considerando um volume de controle, definido pelo produto de um Δx e a área da secção do reator tubular (A), o balanço de massa deste volume é dado pela Equação (31).

$$Q C_x - Q C_{x+\Delta x} = r. \Delta x. A \quad (31)$$

Tomando o limite da Equação (31) quando Δx tende a zero, obtém-se a Equação (32).

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{C_{x+\Delta x} - C_x}{\Delta x} \right) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(-r \frac{A}{Q} \right) \quad (32)$$

O primeiro termo da Equação (32) corresponde à derivada de C em relação a x , Equação (33).

$$\frac{dC}{dx} = -r \frac{A}{Q} \quad (33)$$

A substituição do r da Equação (33) pela Equação do modelo de L-H Equação (29), leva à Equação (34).

$$\frac{dc}{dx} = - \left(k \cdot \frac{K_L C}{K_L C + 1} \right) \frac{A}{Q} \quad (34)$$

Ao integrar a Equação (34) com a condição de contorno $C(0) = C_0$, e isolando os valores das constantes obtém-se a Equação

(35). Esta equação linearizada é compatível com aquela utilizada por Dong *et al.* (2007).

$$\underbrace{\left(\frac{V}{Q(C_0 - C_1)} \right)}_Y = \underbrace{\left(\frac{1}{kK_L} \right)}_A \underbrace{\left(\frac{\ln(C_0/C_1)}{(C_0 - C_1)} \right)}_X + \underbrace{\left(\frac{1}{k} \right)}_B \quad (35)$$

Ao plotar em um gráfico os valores de x e y da Equação

(30) e da Equação (35), por

regressão linear por mínimos quadrados, encontra-se a equação de uma reta. Os coeficientes angular (A) e linear (B) desta reta fornecem os valores das duas constantes de L-H: constante de reação intrínseca à superfície catalisadora (k); e a constante de adsorção (K_L). Constantes válidas para as condições operacionais do experimento. O banco de dados utilizado para determinar os valores de x e y é resultante dos ciclos experimentais obtidos para os experimentos em triplicata (E1, E2 e E3) e para o somatório das mesmas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho. Eles estão organizados conforme a ordem apresentada no capítulo Materiais e Métodos.

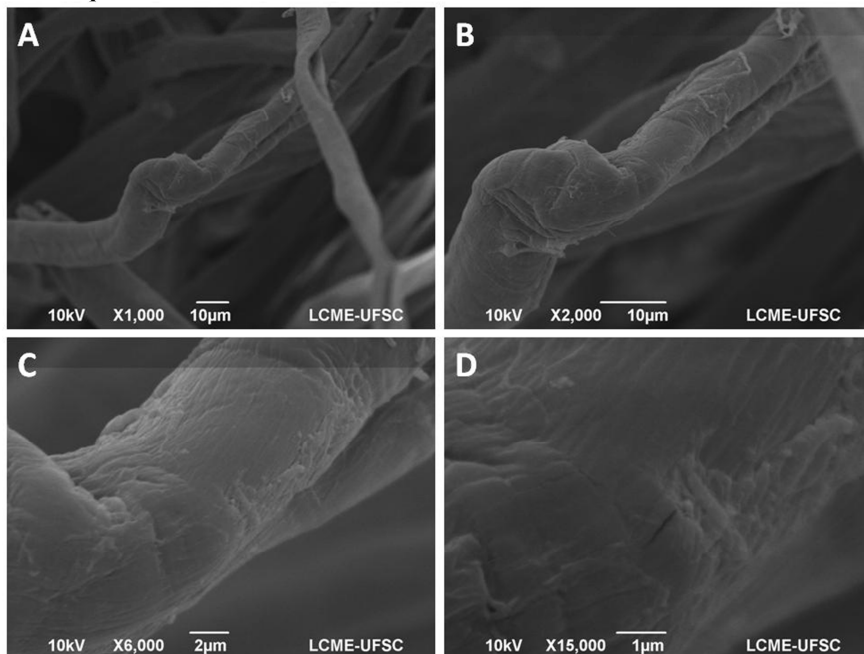
4.1 *Caracterização das fibras de algodão*

Os resultados das duas técnicas utilizadas (MEV e TEM) são complementares, uma vez que MEV fornece imagens com profundidade, permitindo observar o aspecto frontal da superfície, em uma área amostral superior àquela observada com o TEM. No entanto, o TEM oferece maior resolução e aumento, permitindo observar com maior clareza a estrutura da superfície e os cristais que a constituem, através de um corte transversal das fibras de celulose cobertas com nanopartículas de TiO_2 .

4.1.1 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios-x (EDS)

Uma amostra de algodão, denominada Branco, sem nenhum tratamento nas fibras ou deposição de nanopartículas de TiO_2 , foi inicialmente avaliada. A Figura 24 apresenta a micrografia desta amostra. Observa-se que as fibras de celulose apresentam superfície irregular.

Figura 24 – Micrografia de tecido de algodão, amostra Branco, por microscopia eletrônica de varredura.



Aumentos de (A) 1000, (B) 2000, (C) 6000, e (D) 15000 vezes. Fonte: produção da própria autora.

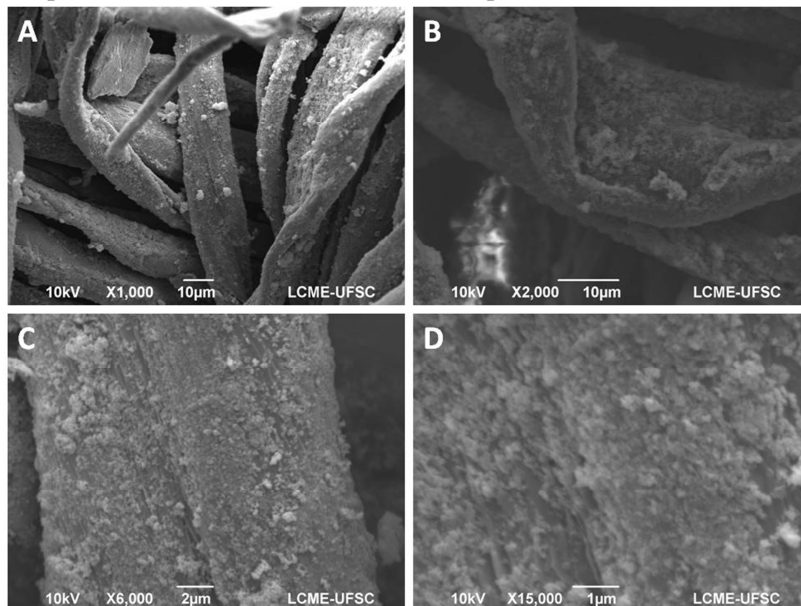
Na Figura 25, Figura 26 e Figura 27 estão apresentadas as micrografias das fibras de celulose das amostras de tecido de algodão impregnados com TiO_2 , denominadas: UVC+ TiO_2 , ESP+ TiO_2 e NUL+ TiO_2 , respectivamente.

Observa-se que as fibras apresentam, em algumas partes, grandes aglomerados, formados por pequenos cristais de titânio. Estes aglomerados têm tamanhos variáveis. Foi possível medi-los com diâmetros maiores de 300 nm. Aglomerados menores não puderam ser mensurados com esta técnica.

Para as três amostras, observa-se a formação de uma superfície irregular e de aspecto poroso. A comparação entre as micrografias com aumento de 1000 vezes indica a maior incidência de aglomerados na amostra UVC+ TiO_2 . Através do aumento de 15000 vezes, observam-se diferentes graus de uniformidade da superfície para cada amostra, sugerindo que a amostra ESP+ TiO_2 apresenta maior irregularidade na superfície quando comparada às demais. Estas constatações, no entanto,

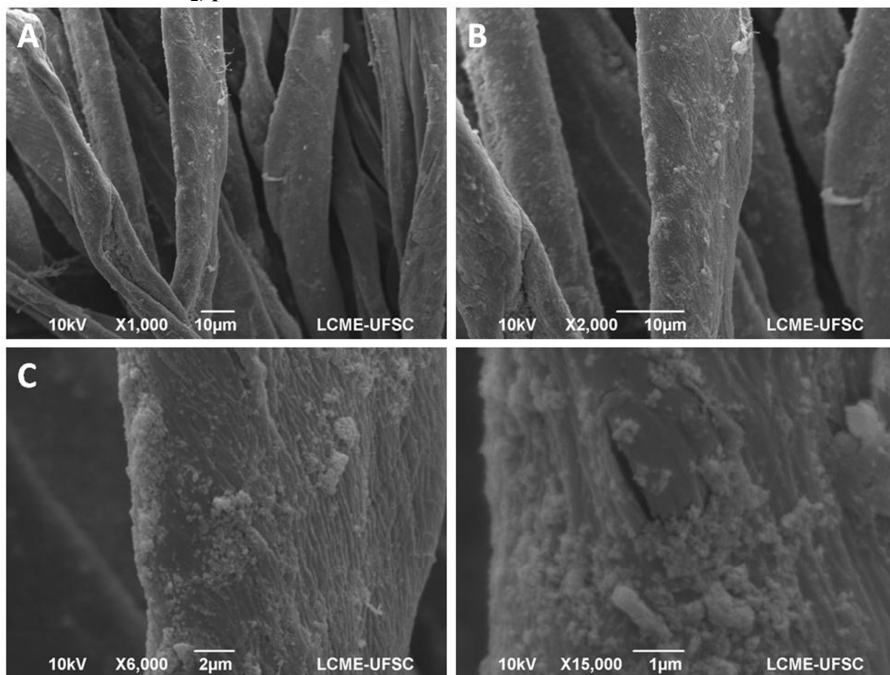
são melhor investigadas na análise por microscopia de transmissão elétrica (TEM).

Figura 25- Micrografia de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 , amostra UVC+ TiO_2 , por MEV.



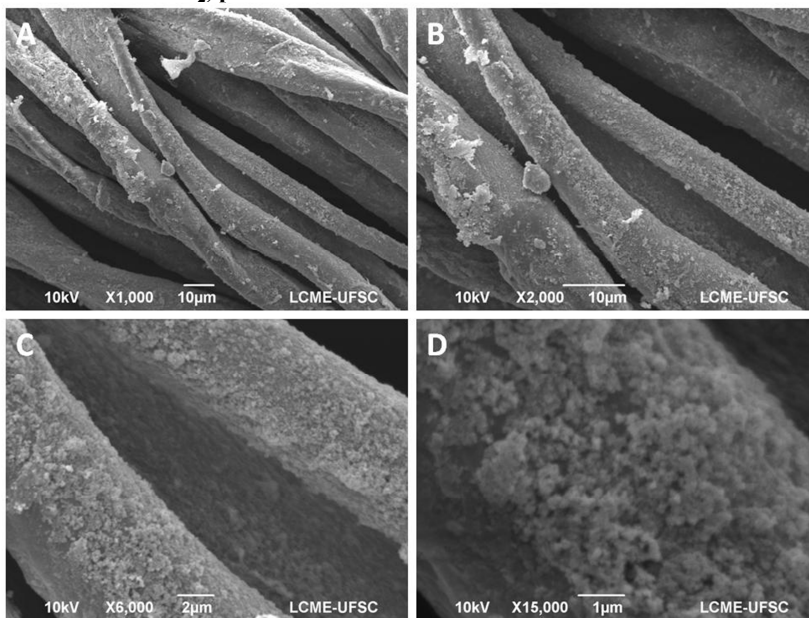
Aumentos de (A) 1000, (B) 2000, (C) 6000, e (D) 15000 vezes. Fonte: produção da própria autora.

Figura 26 - Micrografia de tecido de algodão impregnado com TiO_2 , amostra ESP+ TiO_2 , por MEV



Aumentos de (A) 1000, (B) 2000, (C) 6000, e (D) 15000 vezes. Fonte: produção da própria autora.

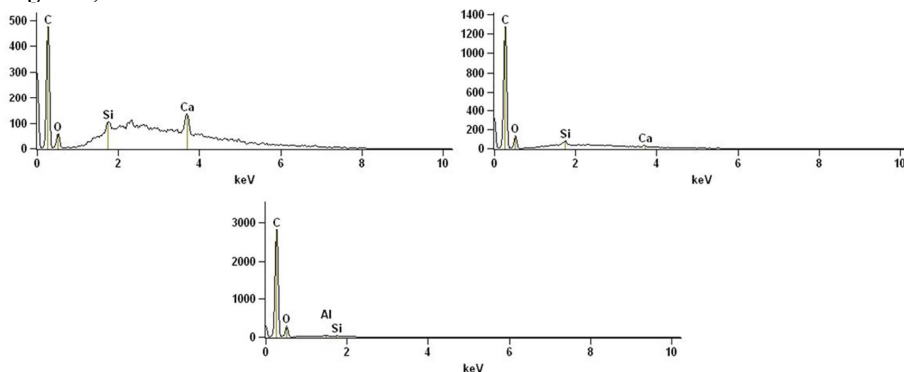
Figura 27 - Micrografia de tecido de algodão impregnado com TiO_2 , amostra NUL+ TiO_2 , por MEV.



Aumentos de (A) 1000, (B) 2000, (C) 6000, e (D) 15000 vezes. Fonte: produção da própria autora.

Na Figura 28 observam-se os espectros de EDS de uma amostra de algodão sem nenhum pré-tratamento ou impregnação com nanopartículas de TiO_2 , amostra BRANCO. As fibras de celulose são compostas por Carbono (C) e Oxigênio (O), elementos encontrados predominantemente nos espectros. Observa-se também a presença de pequenas concentrações de Cálcio (Ca), Silício (Si) e Alumínio (Al).

Figura 28 – Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão, amostra Branco.

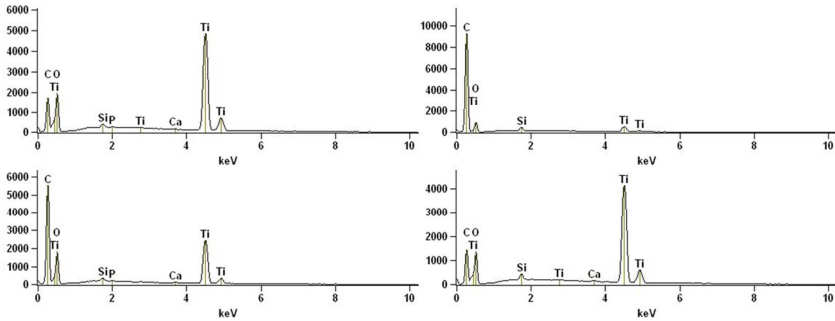


Fonte: produção da própria autora.

Nas Figura 29, Figura 30 e Figura 31 estão apresentados os espectros EDS das fibras de celulose das amostras de tecido de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , $\text{UVC}+\text{TiO}_2$, $\text{ESP}+\text{TiO}_2$ e $\text{NUL}+\text{TiO}_2$. Observam-se para todas as amostras a presença do Titânio (Ti) e dos mesmos elementos encontrados na amostra Branco, Figura 28. Como pode ser observado em cada figura, dentro de uma mesma amostra, os picos de Ti são bastante variáveis. Destaca-se que a análise é pontual, o que justifica a variação dos picos.

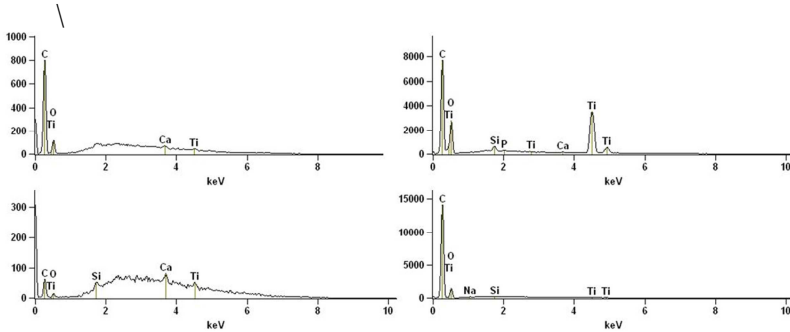
O Quadro 4 traduz em números os picos de Ti-K dos pontos analisados por EDS, cujos espectros estão apresentados nas Figura 29, Figura 30 e Figura 31, através da concentração mássica de Ti em valores percentuais. Observa-se maior percentual mássico médio de Titânio na amostra $\text{UVC}+\text{TiO}_2$ e $\text{NUL}+\text{TiO}_2$. No entanto, ressalta-se que as análises de EDS são pontuais, portanto, os resultados podem ser bastante variáveis dependendo do ponto na amostra onde foram direcionadas.

Figura 29 – Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com TiO_2 , amostra UVC+ TiO_2 .



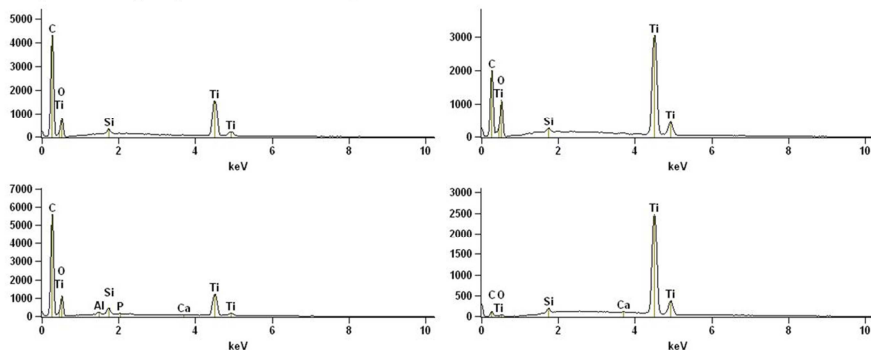
Fonte: produção da própria autora.

Figura 30 - Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 , amostra ESP+ TiO_2 .



Fonte: produção da própria autora.

Figura 31 - Espectros EDS em diferentes pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 , amostra TiO_2 .



Fonte: produção da própria autora.

Quadro 4 – Análise EDS - percentual de Titânio em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , obtido para 4 espectros EDS retirados de cada amostra.

| % Ti (massa) | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| UVC+ TiO_2 | ESP+ TiO_2 | NUL+ TiO_2 |
| 70.07 | 4.29 | 37.54 |
| 10.34 | 38.48 | 62.34 |
| 38.37 | 20.02 | 26.2 |
| 70.95 | 1.06 | 95.14 |

Fonte: produção da própria autora.

4.1.2 Caracterização por Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM)

As amostras preliminares semifinas, de 700 nm de espessura foram avaliadas em microscópio óptico, modelo LEICA CME. Nas imagens, Figura 32, é possível observar a estrutura das fibras. Embora as quatro amostras tenham passado pelo mesmo processo de pigmentação, a pigmentação foi mais eficiente na amostra com tratamento com UVC+ TiO_2 .

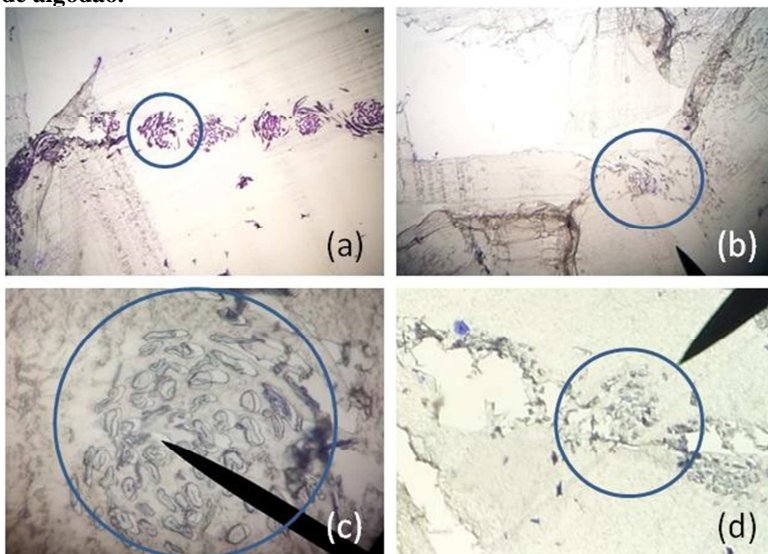
Na Figura 33 A e B observam-se fibras de algodão cobertas com epóxi. As partes escuras no interior da fibra correspondem a dobramentos da mesma.

A

Figura 34 corresponde às imagens, por microscopia de transmissão eletrônica, das amostras UVC+TiO₂, ESP+TiO₂ e NUL+TiO₂. Observa-se que as superfícies fotocatalíticas são constituídas de aglomerados formados por cristais menores, com aproximadamente 10 nm. Meillert *et al.* (2005) observaram aglomerados com diâmetros entre 10 e 30 nm, ao avaliar tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂ Degussa P25. Mejía et al. (2009) obtiveram aglomerados de TiO₂ medindo 8-18 nm, em suas amostras de algodão pré-tratadas com plasma de rádio-frequência e TiO₂ Degussa P25.

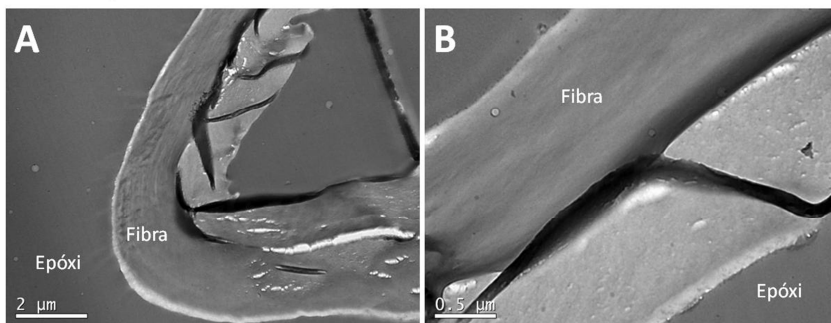
A amostra UVC+TiO₂ mostra-se mais espessa e irregular que as demais, apresentando, frequentemente, espessuras de 500 nm, enquanto as amostras ESP+TiO₂ e NUL+TiO₂ apresentam, com mais frequência, espessuras entre 150 e 200 nm. Bozzi *et al.* (2005a) encontraram espessuras variando entre 180nm a 300nm para amostras de algodão tratadas com plasma de radiofrequência e TiCl₄ como precursor de titânio. Mejía et al. (2009) obtiveram espessura média de 31 nm, em suas amostras de algodão pré-tratadas com plasma de radiofrequência e TiO₂ Degussa P25.

Figura 32 - Imagem por microscopia ótica da seção transversal das fibras de algodão.



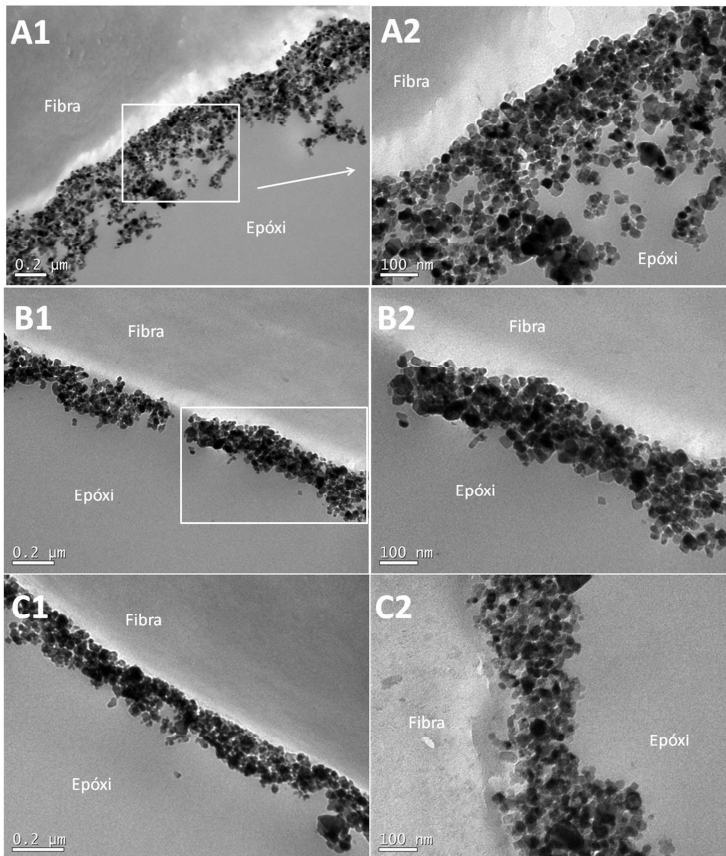
Amostras (a) UVC+TiO₂, (b) ESP+TiO₂, (c) NUL+TiO₂, (d) BRANCO. As imagens estão com aumento diversificado, o círculo indica a posição da vista transversal da fibra. Fonte: produção da própria autora.

Figura 33 - Imagem por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de fibras de algodão, amostra Branco.



Fonte: produção da própria autora.

Figura 34 - Imagem por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de fibras de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 .

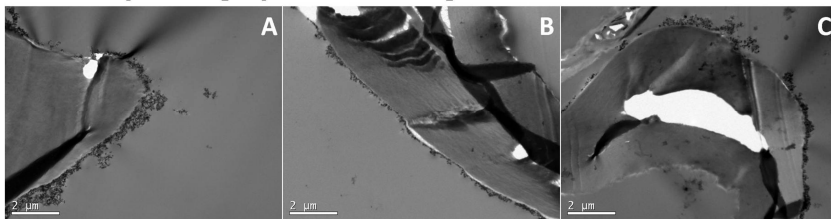


Amostras: UVC+ TiO_2 (A), ESP+ TiO_2 (B) e NUL+ TiO_2 (C). Fonte: produção da própria autora.

Na Figura 35 encontram-se imagens de microscopia de transmissão eletrônica (TEM), das três amostras avaliadas, em menor resolução que as figuras anteriores. O recobrimento de TiO_2 intercala trechos contínuos e fracionados, enquanto a espessura apresenta valores variáveis e densidade irregular. Para as amostras UVC+ TiO_2 e ESP+ TiO_2 observou-se que, embora de forma irregular, a maior parte das fibras encontravam-se sempre recobertas, enquanto na amostras NUL+ TiO_2 parte das fibras encontravam-se completamente limpas (Figura 35C). Meillert *et al.* (2005) também observaram superfícies

fracionadas e contínuas em uma mesma amostra, ao analisar fibras de algodão recobertas com nanopartículas de TiO_2 pelo método do pré-tratamento por espaçadores químicos. Os autores atribuíram este comportamento à falta de homogeneidade do tecido, causando influência na distribuição do TiO_2 .

Figura 35 – Imagem por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de fibras de algodão impregnadas com nanopartículas de TiO_2 .

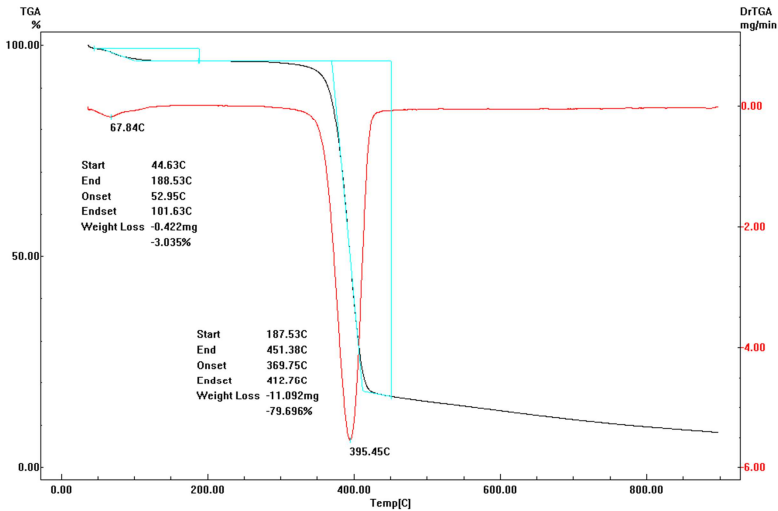


(A) UVC+ TiO_2 , (B) ESP+ TiO_2 , (C) NUL+ TiO_2 . Fonte: produção da própria autora.

4.1.3 Determinação da carga de dióxido de titânio por Análise Termogravimétrica (TGA)

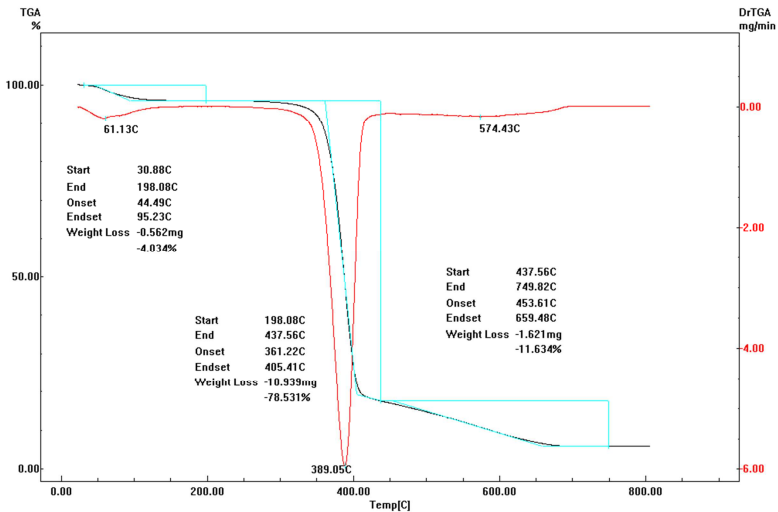
As curvas da variação termogravimétrica, TGA, e sua derivada, DrTGA, estão apresentadas nos Gráfico 3, Gráfico 4, Gráfico 5 e Gráfico 6, para as amostras UVC+ TiO_2 , ESP+ TiO_2 , NUL+ TiO_2 e BRANCO, respectivamente. Nos gráficos, observa-se a presença de dois declives na curva TGA, identificados claramente na curva da derivada de TGA (DrTGA). No Gráfico 4, amostra ESP+ TiO_2 , ocorre um terceiro declive. As faixas de temperatura destes declives estão resumidas no Quadro 5.

Gráfico 3 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 , amostra UVC+ TiO_2 .



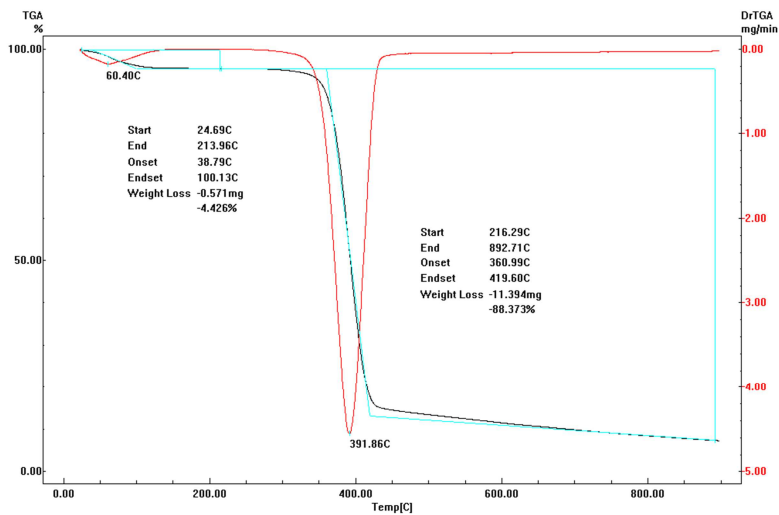
Fonte: produção da própria autora.

Gráfico 4 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO_2 , amostra ESP+ TiO_2 .



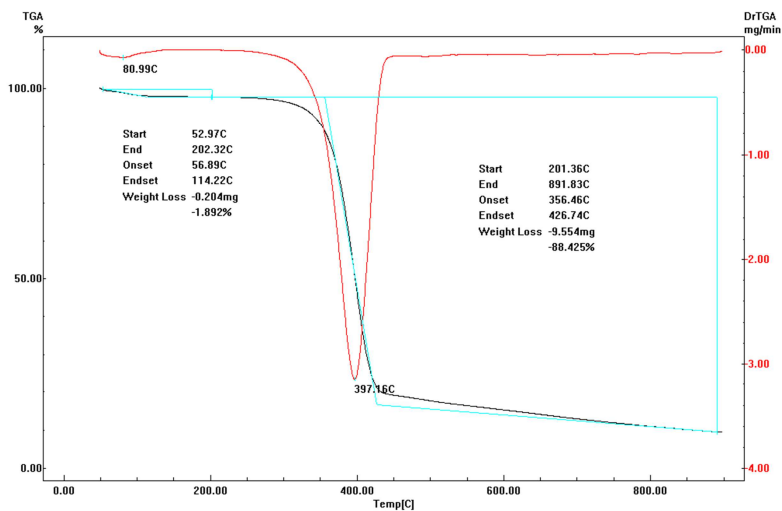
Fonte: produção da própria autora.

Gráfico 5 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO₂, amostra NUL+TiO₂.



Fonte: produção da própria autora.

Gráfico 6 - Curva TGA e derivada (DTG) de tecido de algodão, amostra BRANCO.



Fonte: produção da própria autora.

Quadro 5 - Análise TGA – Faixa de temperatura encontrada nos declives da curva TGA.

| Amostra | 1º declive | | 2º declive | | 3º declive | |
|-----------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | T início (°C) | T final (°C) | T início (°C) | T final (°C) | T início (°C) | T final (°C) |
| UVC+TiO ₂ | 53 | 102 | 370 | 413 | - | - |
| ESP +TiO ₂ | 44 | 95 | 361 | 405 | 454 | 659 |
| NUL+TiO ₂ | 39 | 100 | 361 | 420 | - | - |
| Branco | 56 | 114 | 356 | 427 | - | - |

Fonte: produção da própria autora.

O primeiro declive, por apresentar-se em faixas entre 39 e 114°C, provavelmente corresponde à evaporação da água presente nas amostras. Portanto, a massa obtida após o primeiro declive representa a massa seca das amostras. No Quadro 6 estão apresentadas as variações mássicas do primeiro declive.

Quadro 6 – Análise TGA – variação mássica das amostras em função da perda de umidade.

| Amostra | Massa inicial (mg) | Variação mássica 1º declive | | massa seca (mg) |
|-----------------------|--------------------|-----------------------------|-------|-----------------|
| | | (mg) | % | |
| UVC+TiO ₂ | 13.92 | -0.42 | -3.0% | 13.50 |
| ESP +TiO ₂ | 13.93 | -0.56 | -4.0% | 13.37 |
| NUL+TiO ₂ | 12.89 | -0.57 | -4.4% | 12.32 |
| BRANCO | 10.8 | -0.20 | -1.9% | 10.60 |

Fonte: produção da própria autora.

O segundo declive, consideravelmente mais acentuado, e o terceiro correspondem à decomposição do algodão. A estimativa da fração de TiO₂ das amostras foi realizada observando a variação mássica entre a massa seca, produto do primeiro declive, e a massa residual a 900°C, produto dos segundo e terceiro declives. Presume-se que a massa

residual é composta por cinzas e TiO_2 . A comparação entre as massas residuais das amostras com TiO_2 (UVC+ TiO_2 , ESP+ TiO_2 e NUL+ TiO_2) e a amostra controle (BRANCO), permitiram estimar qual a massa de cinzas e a massa de TiO_2 em cada amostra.

No Quadro 7 estão apresentadas as variações mássicas de cada declive e a estimativa da carga de TiO_2 de cada amostra. Em comparação com a amostra controle, BRANCO, a amostra UVC- TiO_2 apresenta 8,9% de carga de TiO_2 . Em contrapartida, as estimativas da carga de TiO_2 das amostras ESP+ TiO_2 e NUL+ TiO_2 apresentam valores negativos. Isto ocorre pois a amostra controle apresentou maior percentual de resíduos que as citadas amostras.

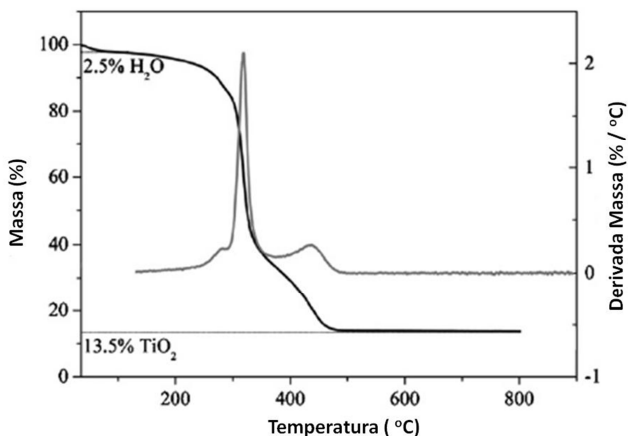
Uddin *et al.* (2007) ao utilizarem várias técnicas de caracterização, afirmam que a análise termogravimétrica com fluxo de ar é adequada à determinação da carga e TiO_2 em tecidos de algodão. O Gráfico 7 ilustra as curvas TGA e DTGA obtidas. Verifica-se que a curva TGA é semelhante àquela encontrada no Gráfico 4, onde se observam três declives. O percentual de massa resultante total, 13,5%, foi considerada pelos pesquisadores como a carga de TiO_2 da amostra.

Quadro 7- Análise TGA – variação mássica das amostras em função da decomposição do algodão e estimativa da fração de TiO₂ das amostras.

| Amotra | massa inicial seca (mg) | Variação mássica 2º declive | | Massa residual l (mg) | Variação mássica 3º declive | | Massa residual (mg) | Carga de TiO ₂ | |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------------|--------|-----------------------------|--------------------------------|--------|---------------------------|---------------------------|-------|
| | | (mg) | % | | (mg) | % | | (mg) | % |
| UVC+TiO ₂ | 13.50 | -11.09 | -82.2% | 2.41 | 0 | 0.0% | 2.41 | 1.20 | 8.9% |
| ESP +TiO ₂ | 13.37 | -10.94 | -81.8% | 2.43 | -1.621 | -12.1% | 0.81 | -0.56 | -4.2% |
| TiO ₂ | 12.32 | -11.39 | -92.5% | 0.93 | 0 | 0.0% | 0.93 | -0.32 | -2.6% |
| Branco | 10.60 | -9.55 | -90.2% | 1.04 | 0 | 0.0% | 1.04 | 0.00 | 0.0% |

Fonte: produção da própria autora.

Gráfico 7- Análise TGA em tecidos de algodão, realizada por Uddin *et al.* (2007)



Fonte: Uddin *et al.* (2007)

Bozzi (2005a) e Meilert *et al.* (2005) estimaram a carga de TiO_2 por outra técnica: espectrometria de absorção atômica. Bozzi (2005a) sintetizou amostras de algodão com nanopartículas de TiO_2 utilizando o pré-tratamento das fibras através de irradiação UV-Vácuo, em condições de baixa pressão. O resultado de sua análise apontou valores entre 1 e 1,5% (m/m). Meilert *et al.* (2005) inseriu nanopartículas de TiO_2 em tecido de algodão através do uso de espaçadores químicos semelhantes aos utilizados neste trabalho, alcançando cargas de TiO_2 próximas de 1%. Algumas inconsistências em amostras duplicadas levaram Meilert *et al.* (2005) a concluir que a superfície não homogênea das amostras de algodão causam interferências nos resultados.

Apesar de ter usado diferente metodologia para impregnação de nanopartículas de TiO_2 aos tecidos e de não ter descontado o percentual de cinzas, o resultado obtido por Uddin *et al.* (2007) está condizente daquele obtido para as amostras UVC+ TiO_2 . Os resultados obtidos por Bozzi (2005a) e Meilert *et al.* (2005) mostram-se muito diferentes, provavelmente devido à técnica utilizada para a estimativa.

Considerando a magnitude da inconsistência encontrada entre os resultados da análise termogravimétrica deste trabalho, para as diferentes amostras analisadas, destaca-se a existência de incerteza na determinação das cargas de TiO_2 obtidas. Destaca-se ainda que o

recobrimento pouco homogêneo das amostras pode interferir nos resultados obtidos para as amostras que foram carregadas com nanopartículas de TiO_2 .

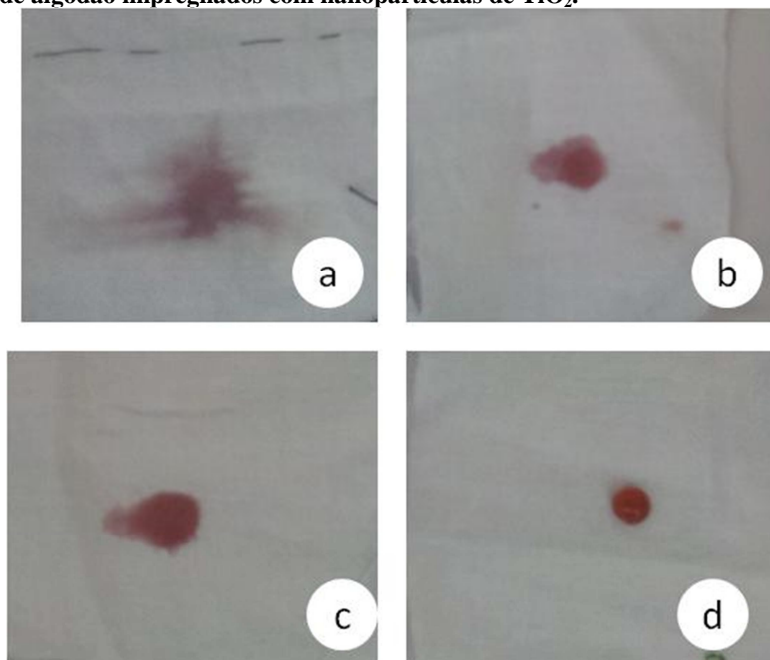
4.2 *Avaliação visual da propriedade autolimpante e hidrofílica dos tecidos*

- Avaliação da propriedade hidrofílica

Ao pingar o suco de uva nas amostras avaliadas, observou-se a absorção rápida (<1 minuto) e maior espalhamento nas amostras tratadas com irradiação UVC e nanopartículas de TiO_2 . O segundo melhor desempenho foi apresentado nas amostras pré-tratadas com espaçadores químicos e TiO_2 (≈ 3 minutos) seguido das amostras tratadas apenas com TiO_2 (≈ 6 minutos). Na amostra de algodão controle, sem nenhum tratamento, o pigmento não foi absorvido em 45 minutos.

Quanto ao espalhamento da mancha, a amostra UVC+ TiO_2 apresentou maior distribuição do pigmento. Não foi possível observar muita diferença entre as amostras com ESP+ TiO_2 e NUL+ TiO_2 . A Figura 36 apresenta as amostras de tecido manchadas com suco de uva, 20 minutos após a inserção do pigmento.

Figura 36 - Espalhamento da mancha de suco de uva sobre amostras de tecido de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 .



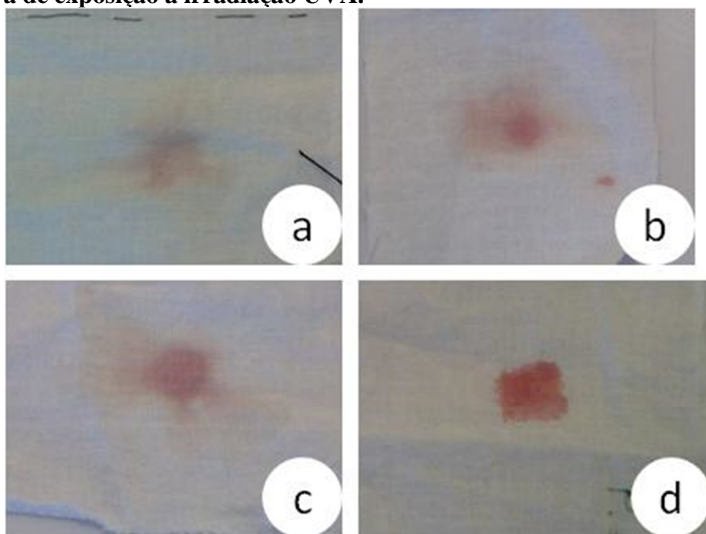
Onde (a) UVC+ TiO_2 , (b) ESP+ TiO_2 , (c) NUL+ TiO_2 e (d) branco. Fonte: produção da própria autora.

- Avaliação da propriedade autolimpante

As amostras com nanopartículas de TiO_2 apresentaram melhor desempenho autolimpante quando comparadas à amostra controle, sem TiO_2 . Após uma hora de exposição à irradiação UVA, Figura 37, observou-se o maior espalhamento do pigmento e o início da formação de um alo mais claro em torno da mancha. Após nove horas de exposição, Figura 38, o alo mais claro em torno das manchas estava mais definido. Embora a amostra UVC+ TiO_2 tenha aparentado remoção sensivelmente maior. No entanto, não fica claro se este nível de degradação foi beneficiado pelo melhor espalhamento da amostra ou se é devido à atividade fotocatalítica superior do tecido.

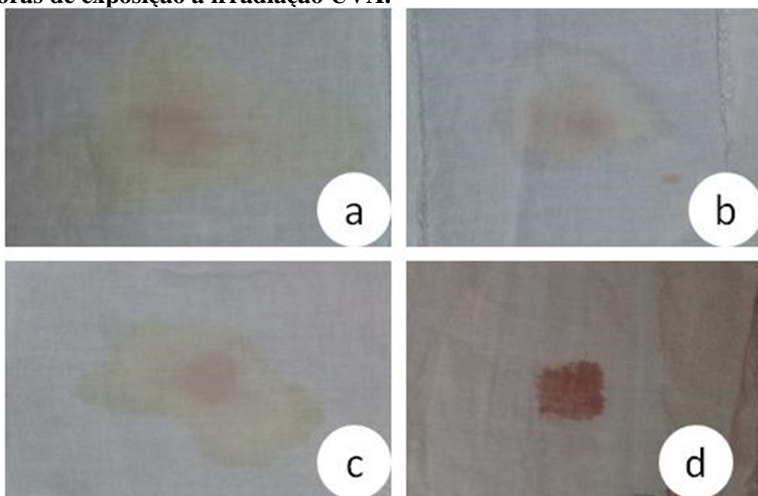
Através da avaliação das propriedades hidrofílica e autolimpante, a amostra UVC+ TiO_2 foi selecionada para investigar a aplicabilidade de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 na degradação do gás sulfídrico.

Figura 37 - Observação da capacidade autolimpante das amostras, após uma hora de exposição à irradiação UVA.



Onde (a) UVC+ TiO₂, (b) ESP+TiO₂, (c) NUL+TiO₂ e (d) branco. Fonte: produção da própria autora.

Figura 38 - Observação da capacidade autolimpante das amostras, após nove horas de exposição à irradiação UVA.



Onde (a) UVC+ TiO₂, (b) ESP+TiO₂, (c) NUL+TiO₂ e (d) branco. Fonte: produção da própria autora.

4.3 *Análise da aplicação de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂ na degradação de H₂S em reator anular*

A análise inicial dos resultados obtidos em experimentos preliminares, realizada com concentrações variando entre 5 e 20 ppm, forneceu algumas informações que balizaram a metodologia aplicada. Através destes testes, observou-se a necessidade de ativação da superfície fotocatalítica no início da execução dos ciclos experimentais.

A fotólise do H₂S também foi avaliada através do experimento BRANCO, de forma a verificar que a degradação observada nos ciclos experimentais seja decorrente, exclusivamente, da atividade fotocatalítica sobre a superfície de TiO₂.

Foram avaliados ciclos experimentais realizados nos experimentos em triplicata (E1, E2 e E3), antes e depois da regeneração (lavagem) dos tecidos. Algumas observações, referentes ao bloqueio de sítios ativos da superfície fotocatalítica e à eficácia do processo de regeneração proposto, foram realizadas a partir da execução destes ciclos experimentais.

A partir dos resultados dos ciclos experimentais e da determinação da eficiência dos mesmos, é selecionado um intervalo de tempo de experimento. As médias das concentrações de entrada (C₀) e saída (C₁) deste intervalo fornecem o par de valores de concentração de entrada (C₀) e saída (C₁) que representa cada ciclo. Este conjunto de pares de valores gerou um banco de dados, que foi utilizado para a avaliação da eficiência e a aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood, para a degradação do H₂S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂.

4.3.1 Ativação das superfícies fotocatalíticas

Durante a execução dos experimentos preliminares, realizados para a verificação do funcionamento dos equipamentos e da existência de possíveis problemas operacionais, foi possível vislumbrar a ocorrência de aumento da eficiência na remoção de gás sulfídrico à medida que os experimentos eram realizados.

A necessidade de um período de ativação foi sinalizada por Portela *et al.* (2007) em seu trabalho. Ao comparar diferentes meios suporte para o dióxido de titânio, os pesquisadores observaram a necessidade de um período mínimo para alcançar a máxima eficiência fotocatalítica da superfície, sugerindo que era necessário ocorrer a

degradação prévia de solventes e outras impurezas residuais que se acumulavam nas superfícies fotocatalíticas.

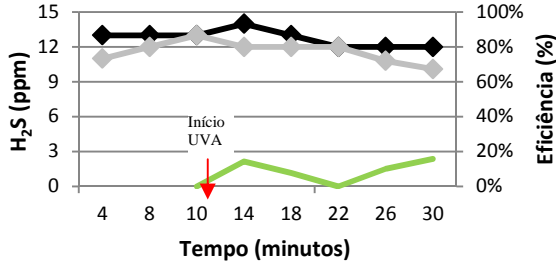
A partir dos resultados preliminares, obtidos no experimento E1, estimou-se que o tempo decorrido entre o início dos testes e o alcance e estabilização da eficiência máxima do reator correspondia ao somatório de 2 horas de experimento, valor superestimado.

Em função das características observadas no experimento E1, a execução dos demais experimentos (E2 e E3) foi precedida de duas horas de ativação, que consistia na passagem do ar ambiente, intercalando períodos com e sem irradiação UVA.

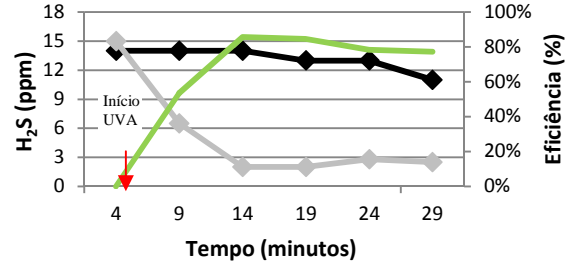
A necessidade de ativação foi confirmada nos experimentos E1 e E2, onde, ao observar baixa eficiência durante o primeiro ciclo experimental das mesmas, procedeu-se com o processo de ativação da superfície de TiO_2 . Na Figura 39 estão apresentados os testes realizados antes e depois do processo de ativação da superfície, proposto na metodologia deste trabalho, evidenciando ganho considerável na eficiência na degradação de H_2S .

Figura 39 – Comparação de ciclos experimentais, para a degradação fotocatalítica do H_2S em tecidos de algodão impregnados com TiO_2 , antes e depois do processo de ativação.

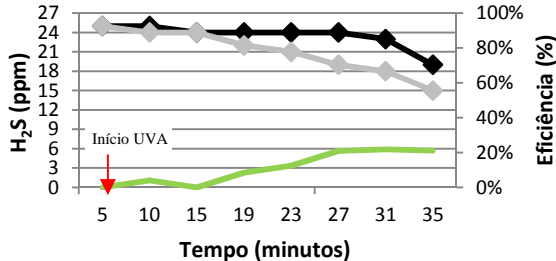
a) Experimento E2- antes do processo de ativação



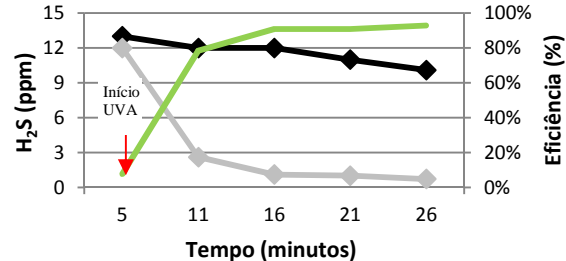
b) Experimento E2- após o processo de ativação



c) Experimento E3 - antes do processo de ativação



d) Experimento E3 - após o processo de ativação

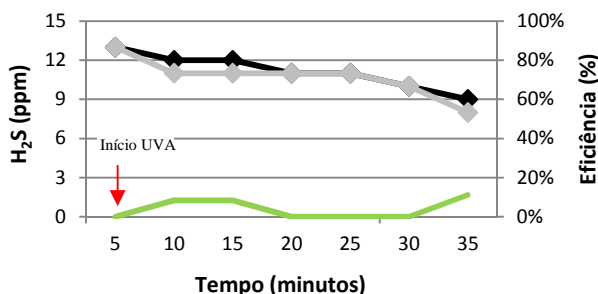


Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

4.3.2 Avaliação da fotólise do H₂S

Com o fim de comprovar o papel do TiO₂ na degradação do H₂S, foi promovido um experimento com uma amostra de tecido de algodão limpo, sem o TiO₂, denominado BRANCO. O experimento demonstrou que não ocorre a fotólise do H₂S para a faixa de irradiação utilizada, próxima do UVA, Figura 40. Brancher (2012) obteve o mesmo resultado em seu trabalho.

Figura 40 – Ciclo experimental com amostra de algodão sem TiO₂, verificação da ausência da fotólise do H₂S.



No gráfico estão representadas: concentração de entrada C₀ (série preta), concentração de saída C₁ (série cinza) e eficiência percentual (série verde). A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: Produção da própria autora.

4.3.3 Resultados dos ciclos experimentais e seleção dos valores representativos

Após o período de testes preliminares, destinados a testar os equipamentos, ajustar o sistema, detectar possíveis problemas operacionais e refinar a metodologia a ser aplicada, procedeu-se à obtenção dos ciclos experimentais. A partir das concentrações medidas na entrada e saída do reator, durante os ciclos experimentais, foram obtidos gráficos relacionando as concentrações pelo tempo de experimento.

A Figura 41, Figura 42 e Figura 43 ilustram os resultados dos ciclos experimentais de degradação de H₂S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂, para os experimentos em triplicata: E1, E2 e E3, respectivamente. Em cada ciclo experimental,

representado por um gráfico, estão apresentadas: a concentração de entrada C_0 (série na cor preta), a concentração de saída C_1 (série na cor cinza) e a eficiência percentual do reator (série na cor verde), calculada para cada par de valores C_0 e C_1 . A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA foi acionada, permanecendo ligada até o final do experimento. Os intervalos destacados pela área laranja foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seleção dos intervalos utilizados para determinar os pares de valores C_0 e C_1 , foi realizada em função da eficiência do reator proposto (identificada pela série verde), a partir do alcance do estado próximo do equilíbrio da mesma. As médias dos valores de concentração selecionados representam cada um dos ciclos experimentais. No Quadro 8, Quadro 9 e Quadro 10, estão relacionados todos os valores de C_0 e C_1 dos intervalos destacados pela área laranja, bem como a média dos valores destes intervalos e a eficiência percentual, calculada em acordo com o Item 3.4.4 da metodologia.

Nas Figura 41 (a), (b), (d), (e) e (f); respectivas aos ciclos experimentais (1), (2), (4), (5), e (6), do experimento E1; observa-se o aumento brusco da eficiência nos primeiros 8 a 15 minutos de experimento após o acionamento da irradiação UVA, mantendo valores aproximadamente constantes até o esgotamento da amostra de H_2S .

As Figura 41 (c), (g) e (h); respectivas aos ciclos experimentais (3), (7) e (8), do experimento E1; se caracterizam por apresentar um pico de eficiência nos primeiros minutos (entre 5 e 13 minutos), seguido de redução gradual da mesma até o término do experimento, sugerindo que está ocorrendo a inativação parcial da superfície. A discussão e conclusões relativas ao fenômeno de inativação das superfícies fotocatalíticas estão consolidadas no Item 4.3.4.

Para os ciclos experimentais onde se observa a inativação parcial da superfície, o intervalo de valores que representa os mesmos foi escolhido dentro do intervalo inicial de experimento, que apresenta maior eficiência. Esta definição apoia-se no trabalho de outros autores, como Gaya e Abdullah (2008) e Kumar *et al.* (2008), que consideram que a razão de degradação (r) corresponde à razão de degradação inicial, para que seja possível desconsiderar a influência da ocupação dos produtos na superfície catalítica. A mesma estratégia não precisou ser aplicada nos demais ciclos experimentais, uma vez que não se observou considerável influência destes produtos na eficiência do reator.

A comparação entre os ciclos experimentais sucessivos (3) e (4), no entanto, sugere que houve um processo de desbloqueio dos sítios ativos. O ciclo experimental (3), representado na Figura 41 (c), indicava

ao final do experimento eficiência de 53%. Após um período de repouso do reator de 15 minutos, necessário à preparação do experimento seguinte, procedeu-se à execução do ciclo experimental (4), Figura 41(d), alcançando eficiência na ordem de 94%. Os ciclos experimentais (7) e (8); Figura 41 (g) e (h), respectivamente; também são sucessivos, com intervalo de 20 minutos entre os mesmos. Neste caso, a reativação observada foi mais discreta, enquanto o ciclo experimental (7) concluiu-se com 78%, o ciclo experimental (8) alcançou eficiência de 92%.

Na Figura 41 estão representados ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 antes (Figura 41 (a), (b), (c) e (d)) e depois (Figura 41 (e), (f), (g) e (h)) de um processo de regeneração (lavagem). A comparação entre estes dois grupos de ciclos experimentais, tanto pela avaliação dos gráficos da Figura 41 como pela observação dos resultados numéricos no Quadro 8, indicam que existe similaridade entre os resultados obtidos nos conjuntos de ciclos experimentais elaborados antes e depois do processo de regeneração dos tecidos.

Nas Figura 42 (a), (b), (d) e (e); respectivas aos ciclos experimentais (1), (2), (4), e (5), do experimento E2; observa-se o aumento brusco da eficiência nos primeiros 10 a 15 minutos de experimento após o acionamento da irradiação UVA, mantendo valores aproximadamente constantes até o esgotamento da amostra de H_2S .

Na Figura 42 (c); respectiva ao ciclo experimental (3) do experimento E2; o tempo necessário para a estabilização da eficiência ocorreu após um período de 30 minutos de experimento sob irradiação UVA.

A Figura 42 (f); respectivas ao ciclo experimental (6); do experimento E2; se caracteriza por apresentar um pico de eficiência nos primeiros 10 a 15 minutos, seguido de redução gradual da mesma até o término do experimento. Este comportamento foi identificado em ciclos experimentais do experimento E1, apresentada anteriormente na Figura 41. As conclusões relativas ao fenômeno de inativação das superfícies fotocatalíticas estão consolidadas no Item 4.3.4.

Assim como na Figura 41, na Figura 42 estão representados ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 antes (Figura 42 (a) e (b)) e depois (Figura 42 (c), (d), (e) e (f)) de um processo de regeneração (lavagem). A comparação entre estes dois grupos de ciclos experimentais, tanto pela avaliação dos gráficos da Figura 42 como pela observação dos resultados numéricos no Quadro 9, indicam que existe similaridade entre os resultados obtidos nos conjuntos de ciclos

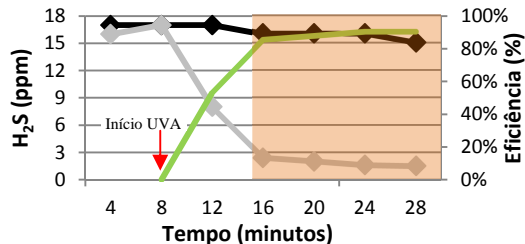
experimentais elaborados antes e depois do processo de regeneração dos tecidos.

Nos ciclos experimentais da Figura 43, do experimento E3; observa-se a estabilização da eficiência ocorreu nos primeiros 11 a 15 minutos de experimento com a irradiação UVA, com exceção do ciclo experimental (4), Figura 43(d), onde a estabilização da eficiência foi observada apenas após 20 minutos depois do acionamento da UVA.

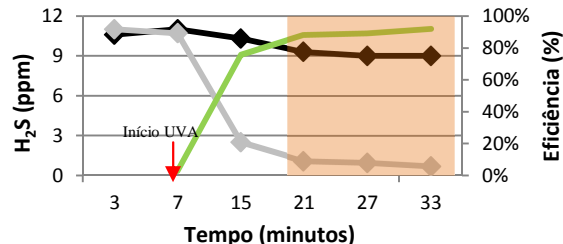
Na Figura 41 (f), Figura 42(c), Figura 42(d), Figura 42(e), Figura 43(a), Figura 43(d) e Figura 43(e), observa-se a existência de uma queda gradual na concentração de H_2S do fluxo gasoso afluente. As causas para este comportamento, neste trabalho, não puderam ser apuradas com segurança. No entanto, o que pode ser afirmado, é que apesar da variação na entrada, a eficiência do reator manteve-se constante, de forma que os dados foram considerados válidos para a avaliação do experimento.

Figura 41 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , experimento E1.

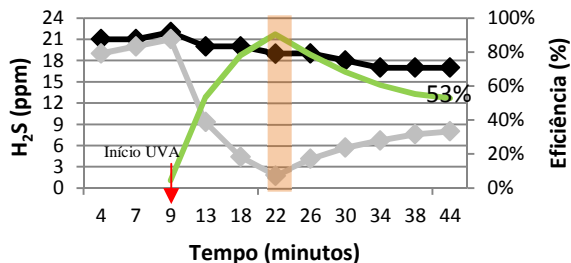
a) Ciclo experimental 1 – Experimento E1



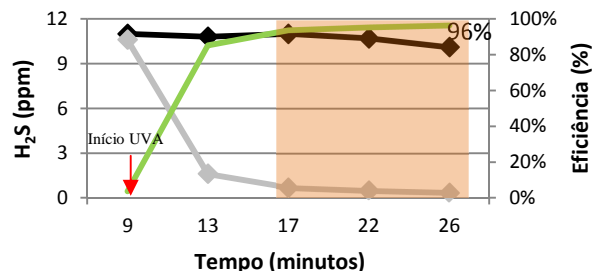
b) Ciclo experimental 2 – Experimento E1



c) Ciclo experimental 3 – Experimento E1



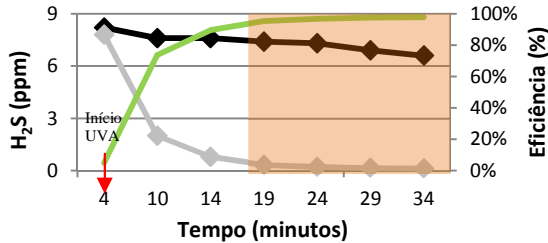
d) Ciclo experimental 4 – Experimento E1



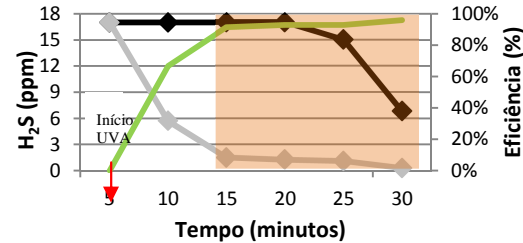
Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). (*) indica que a amostra passou pelo processo de regeneração. Os intervalos destacados pela área laranja foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

Figura 41 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , experimento E1 (continuação).

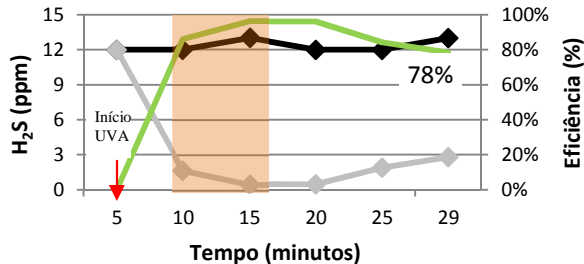
e) Ciclo experimental 5 – Experimento E1*



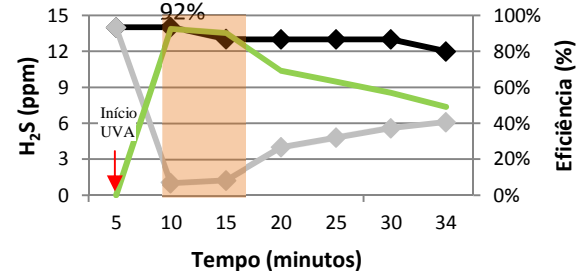
f) Ciclo experimental 6 – Experimento E1*



g) Ciclo experimental 7 – Experimento E1*



h) Ciclo experimental 8 – Experimento E1*



Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). (*) indica que a amostra passou pelo processo de regeneração. Os intervalos destacados pela área laranja foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

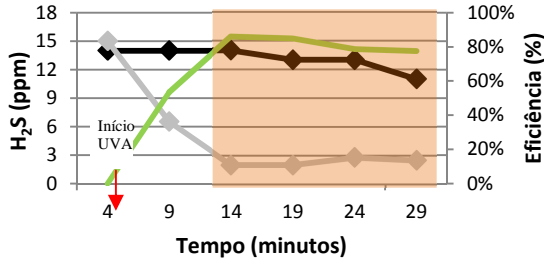
Quadro 8- Valores seleccionados dos ciclos experimentais da degradação de H₂S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂, Experimento E1.

| Experimento | Nº ciclo experimental | intervalo | | Valores médios do intervalo | | Eficiência (%) |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| | | C ₀ | C ₁ | C ₀ | C ₁ | |
| E1 | 1 | 16 | 2.4 | 15.75 | 1.88 | 88% |
| | | 16 | 2 | | | |
| | | 16 | 1.6 | | | |
| | | 15 | 1.5 | | | |
| | 2 | 9.3 | 1.1 | 9.1 | 0.93 | 90% |
| | | 9 | 0.98 | | | |
| | | 9 | 0.72 | | | |
| | 3 | 19 | 1.8 | 19 | 1.8 | 91% |
| | 4 | 11 | 0.7 | 10.60 | 0.52 | 95% |
| | | 10.7 | 0.5 | | | |
| | | 10.1 | 0.37 | | | |
| | E1* | 5 | 7.4 | 0.35 | 7.05 | 0.23 |
| 7.3 | | | 0.24 | | | |
| 6.9 | | | 0.17 | | | |
| 6.6 | | | 0.15 | | | |
| 6 | | 17 | 1.5 | 13.95 | 1.04 | 93% |
| | | 17 | 1.26 | | | |
| | | 15 | 1.1 | | | |
| | | 6.8 | 0.3 | | | |
| 7 | | 13 | 0.5 | 12.50 | 0.49 | 96% |
| | | 12 | 0.47 | | | |
| 8 | | 14 | 1.07 | 13.50 | 1.19 | 91% |
| | | 13 | 1.3 | | | |

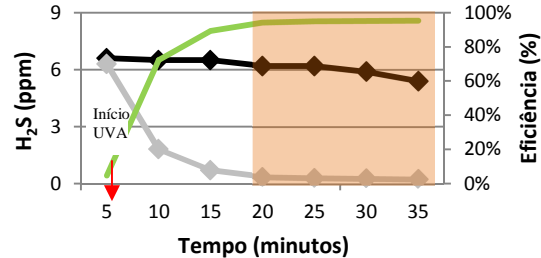
(*) indica que a amostra passou pelo processo de regeneração. Destacado em cinza estão os pares de valores C₀ e C₁ escolhidos para representar cada um dos ciclos experimentais. Fonte: produção da própria autora.

Figura 42 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , experimento E2.

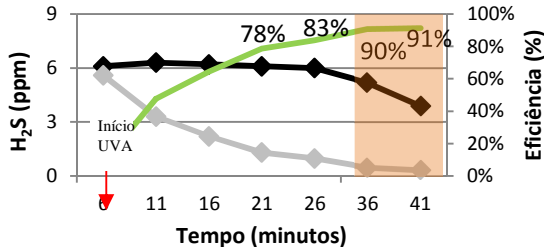
a) Ciclo experimental 1 – Experimento E2



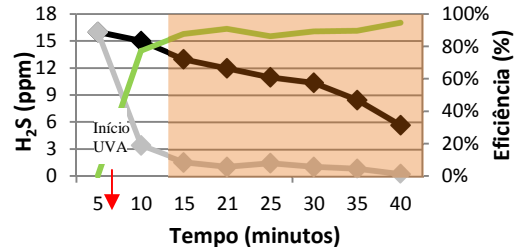
b) Ciclo experimental 2 – Experimento E2



c) Ciclo experimental 3 – Experimento E2*



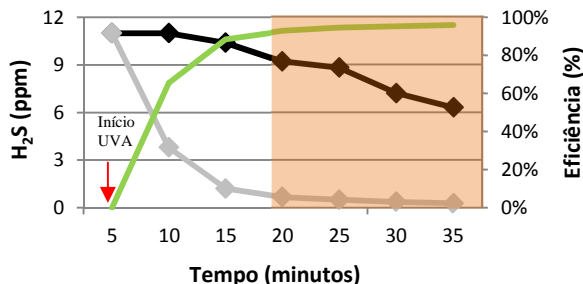
d) Ciclo experimental 4 – Experimento E2*



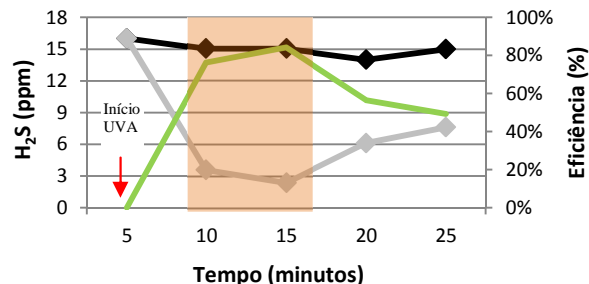
Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). (*) indica que a amostra passou pelo processo de regeneração. Os intervalos destacados pela área laranja foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

Figura 42- Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , experimento E2 (continuação).

e) Ciclo experimental 5 – Experimento E2*



f) Ciclo experimental 6 – Experimento E2*



Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). (*) indica que a amostra passou pelo processo de regeneração. Os intervalos destacados pela área laranjada foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

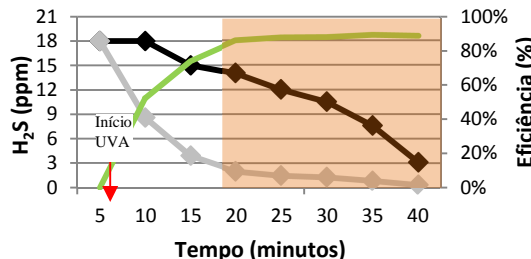
Quadro 9 - Valores selecionados dos ciclos experimentais da degradação de H₂S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂, experimento E2.

| Experimento | N° ciclo experimental | intervalo | | média do intervalo | | Eficiência (%) |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
| | | C ₀ | C ₁ | C ₀ | C ₁ | |
| E2 | 1 | 14.0 | 2.0 | 12.8 | 2.3 | 82% |
| | | 13.0 | 2.0 | | | |
| | | 13.0 | 2.8 | | | |
| | | 11.0 | 2.5 | | | |
| | 2 | 6.2 | 0.4 | 5.9 | 0.3 | |
| | | 6.2 | 0.3 | | | |
| | | 5.9 | 0.3 | | | |
| | | 5.4 | 0.3 | | | |
| E2* | 3 | 5.2 | 0.5 | 4.6 | 0.4 | 91% |
| | | 3.9 | 0.3 | | | |
| | 4 | 13.0 | 1.6 | 10.1 | 1.1 | 89% |
| | | 12.0 | 1.1 | | | |
| | | 11.0 | 1.5 | | | |
| | | 10.4 | 1.1 | | | |
| | | 8.5 | 0.9 | | | |
| | | 5.7 | 0.3 | | | |
| | 5 | 9.2 | 0.7 | 7.9 | 0.4 | 94% |
| | | 8.8 | 0.5 | | | |
| | | 7.2 | 0.4 | | | |
| | | 6.3 | 0.3 | | | |
| | 6 | 15.0 | 3.6 | 15.0 | 3.0 | 80% |
| | | 15.0 | 2.4 | | | |

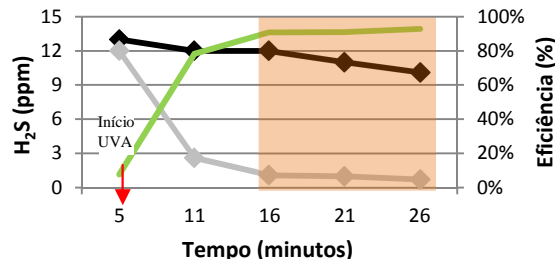
(*) indica que a amostra passou pelo processo de regeneração. Destacado em cinza estão os pares de valores C₀ e C₁ escolhidos para representar cada um dos ciclos experimentais. Fonte: produção da própria autora.

Figura 43 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , experimento E3.

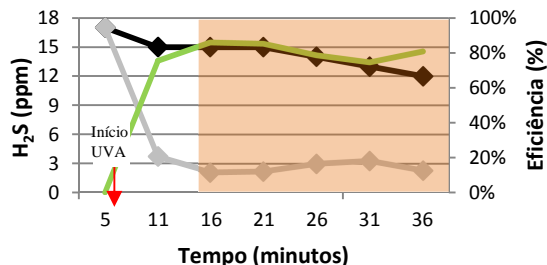
a) Ciclo experimental 1 – Experimento E3



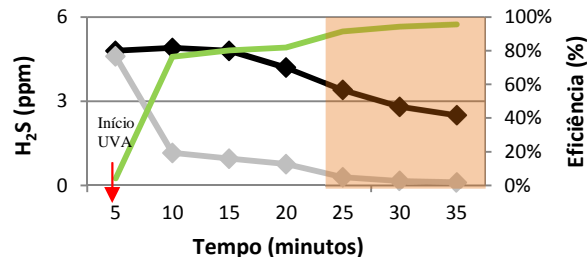
b) Ciclo experimental 2 – Experimento E3



c) Ciclo experimental 3 – Experimento E3



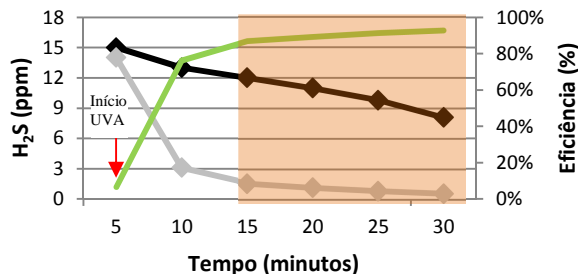
d) Ciclo experimental 4 – Experimento E3



Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). Os intervalos destacados pela área laranja foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

Figura 43 - Gráficos resultantes dos ciclos experimentais da degradação de H_2S em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , experimento E3 (continuação).

e) Ciclo experimental 3 – Experimento E3



Nos gráficos estão representadas: concentração de entrada C_0 (série preta), concentração de saída C_1 (série cinza) e eficiência percentual (série verde). Os intervalos destacados pela área laranja foram selecionados para o cálculo do par de valores C_0 e C_1 de cada ciclo experimental. A seta vermelha indica o momento em que a lâmpada UVA é ligada. Fonte: produção da própria autora.

Quadro 10 – Valores seleccionados dos ciclos experimentais da degradação de H₂S em tecidos de algodão impregnados com TiO₂, experimento E3.

| Experimento | Nº ciclo experimental | intervalo | | média do intervalo | | Eficiência (%) |
|-------------|-----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
| | | C ₀ | C ₁ | C ₀ | C ₁ | |
| E3 | 1 | 14.0 | 2.0 | 9.4 | 1.2 | 87% |
| | | 12.0 | 1.5 | | | |
| | | 10.5 | 1.3 | | | |
| | | 7.6 | 0.8 | | | |
| | | 3.1 | 0.4 | | | |
| | 2 | 12.0 | 1.1 | 11.0 | 0.9 | 91% |
| | | 11.0 | 1.0 | | | |
| | | 10.1 | 0.7 | | | |
| | 3 | 15.0 | 2.1 | 13.8 | 2.6 | 81% |
| | | 15.0 | 2.2 | | | |
| | | 14.0 | 3.0 | | | |
| | | 13.0 | 3.3 | | | |
| | | 12.0 | 2.3 | | | |
| | 4 | 3.4 | 0.3 | 2.9 | 0.2 | 94% |
| | | 2.8 | 0.2 | | | |
| | | 2.5 | 0.1 | | | |
| | 5 | 12.0 | 1.6 | 10.2 | 1.1 | 90% |
| | | 11.0 | 1.2 | | | |
| | | 9.8 | 0.9 | | | |
| | | 8.1 | 0.6 | | | |

Destacado em cinza estão os pares de valores C₀ e C₁ escolhidos para representar cada um dos ciclos experimentais. Fonte: produção da própria autora.

4.3.4 Inativação das superfícies fotocatalíticas

No decorrer dos ciclos experimentais, foram observados alguns episódios de inativação parcial da superfície fotocatalítica dos tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂. Estes episódios se caracterizam por apresentar um pico na eficiência da degradação de H₂S

nos primeiros minutos de experimento após o acionamento da irradiação UVA (entre 5 e 13 minutos), seguido de redução gradual da mesma, até o término do experimento por esgotamento da amostra de H₂S. A figura 41, gráficos (c), (g), (h), e a Figura 42, gráfico (f), são exemplos destas ocorrências.

Considerando a natureza do contaminante tratado, H₂S, presume-se que a redução da eficiência seja decorrente de um processo de bloqueio dos sítios ativos presentes na superfície fotocatalítica. Este bloqueio ocorre pela ocupação, momentânea ou permanente, de produtos sulfurados resultantes da fotocatalise do H₂S, intermediários ou não.

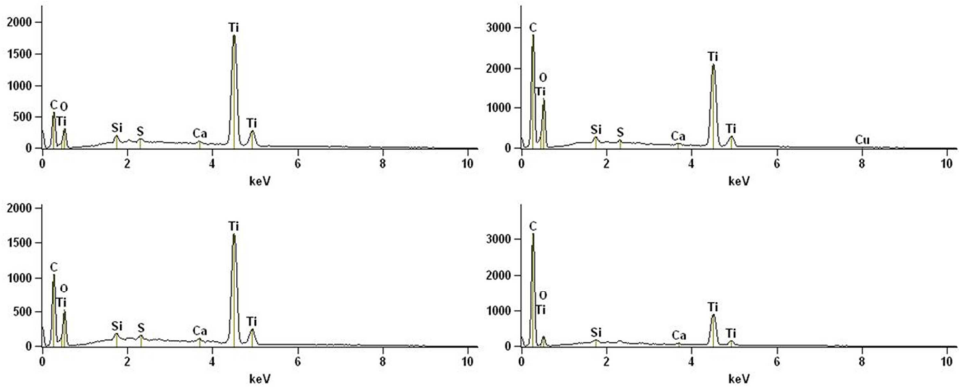
Portela *et al.* (2007; 2008; 2010), Alonso-Tellez *et al.* (2012a; 2012b; 2013) e Kako *et al.* (2005) e Canela (1999) são alguns dos autores que constataram a inativação do TiO₂ durante a degradação do H₂S, apontando íons sulfato (SO₄²⁻) como os principais compostos bloqueadores de sítios ativos, mas também outras espécies, como S(V), S₂O₆²⁻, S₂O₅²⁻ e SO₂. Este tema foi explorado na revisão bibliográfica, no Item 2.8.4 deste trabalho.

Deve-se considerar que as concentrações utilizadas são variáveis, o que proporciona cargas variáveis ao longo do tempo e condições de equilíbrio diferenciadas. Logo, não é possível determinar com segurança o tempo de experimento necessário à inativação com a metodologia proposta neste trabalho.

A comparação entre ciclos experimentais sucessivos em um mesmo experimento, supracitados no item anterior (Item 4.3.3), no entanto, sugere que o processo não seja inteiramente irreversível. Ao submeter a superfície fotocatalítica à atmosfera ambiente (período de repouso entre os ciclos, de aproximadamente 15 minutos), observou-se retrocesso do grau de inativação. A nova condição ambiente (atmosférica) provocou o estabelecimento de um novo estado de equilíbrio, favorecendo a transferência, da superfície fotocatalítica para a fase gasosa, de parte dos compostos sulfurados aderidos, possivelmente espécies intermediárias com fraca aderência, como o SO₂.

Na Figura 44 observam-se os espectros EDS obtidos em 4 pontos de uma amostra de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO₂, após a constatação experimental de inativação da superfície fotocatalítica, experimento 1, e período de repouso a condições ambientes por aproximadamente 24 horas. A análise dos espectros de EDS indica a presença enxofre sobre a superfície do tecido, composto não encontrado nos espectros EDS da mesma amostra antes da degradação do H₂S, resultados anteriormente apresentados na Figura 29.

Figura 44 – Espectro EDS de tecido de algodão impregnado com nanopartículas de TiO₂ e inativado após degradação de H₂S, experimento E1.



Fonte: produção da própria autora.

Por um lado, a avaliação de ciclos experimentais sucessivos mostram que o processo não é inteiramente irreversível, por outro, as análises de EDS mostram que a simples exposição a condições atmosféricas não é suficiente para promover o total desbloqueio dos sítios ativos.

Conforme apontado na revisão bibliográfica, outros autores, como Canela (1999), Gonzales-Garcia *et al.* (2004) e Portela *et al.* (2007) experimentaram a regeneração dos filmes de TiO₂ contaminados com sulfatos com a passagem de ar limpo e úmido. Para Gonzales-Garcia *et al.* (2004) e Portela *et al.* (2007) a tentativa foi insatisfatória, por promover a regeneração parcial apenas. Canela (1999) observou que não ocorria inativação do filme fotocatalítico ao trabalhar com concentrações mais baixas, sugerindo que aportes menores de contaminantes seriam insuficientes para alcançar a inativação da superfície, uma vez que a umidade do fluxo gasoso agiria, concomitantemente, na limpeza da mesma.

Para o presente experimento, devido às limitações impostas pela metodologia aplicada, não foi possível explorar o fenômeno de inativação e estabelecer um padrão ou quantificar parâmetros de influência. Ainda assim, pela observação da existência de um processo de inativação dos sítios ativos, deu-se sequência a um procedimento de regeneração, com vistas a antever possíveis barreiras à implantação desta tecnologia.

4.3.5 Regeneração das superfícies fotocatalíticas

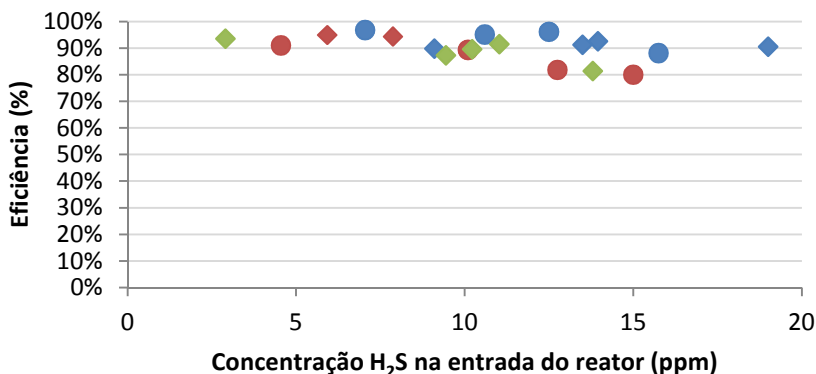
Os ciclos experimentais que sucederam o processo de regeneração (lavagem) demonstraram-se com eficiências semelhantes às aquelas obtidas para tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 antes da regeneração. Conclui-se que, embora no processo de lavagem ocorra o desprendimento de nanopartículas de TiO_2 , esta perda de material não é suficiente para influenciar na eficiência do experimento. No entanto, ressalta-se que, segundo Alonso-Tellez *et al.* (2012b), o aumento da densidade de TiO_2 nos filmes fotocatalíticos retarda a inativação do filme e o aparecimento de dióxido de enxofre no fluxo gasoso, visto que camadas de TiO_2 , mesmo quando não iluminadas, exercem o papel de reservatório de íons sulfato.

Portela *et al.* (2007) e Alonso-Tellez *et al.* (2012b) alcançaram a remoção dos íons sulfato da superfície de TiO_2 , através do processo de lavagem com água destilada e solução básica, respectivamente, obtendo a recuperação da atividade fotocatalítica do TiO_2 .

4.3.6 Determinação da eficiência do reator proposto

Segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood, nas condições insaturadas espera-se um comportamento de pseudo-primeira ordem, logo, percentual de eficiência constante. No entanto, a existência de um processo de inativação, sugere a oscilação do número dos sítios ativos disponíveis e interfere nesta suposição.

O Gráfico 8, obtido a partir dos valores apresentados no Quadro 8, Quadro 9 e Quadro 10, relaciona a eficiência do reator à concentração de H_2S imposta na entrada do mesmo. Algumas observações podem ser realizadas: (1) embora não seja possível fixar um valor exato para a eficiência do reator, pode-se afirmar que o mesmo atua em uma faixa entre 80% a 97%; (2) nos 3 experimentos realizados apresentam-se eficiências semelhantes, de forma que pode-se considerar o experimento reprodutível; e (3) não são observadas diferenças significantes entre os resultados obtidos antes e depois da lavagem das amostras.

Gráfico 8 – Eficiência do reator fotocatalítico para a degradação do H₂S

Valores obtidos através de ciclos experimentais: E1, em azul, E2, em vermelho e E3 em verde. Os losangos e pontos correspondem a dados obtidos antes e depois da lavagem das amostras, respectivamente. Fonte: produção da própria autora.

A comparação da eficiência entre diferentes reatores experimentais é dificultada por diversos fatores de influência, como dimensionamento do reator, área superficial e densidade de TiO₂ do material fotocatalítico utilizado, vazão, concentração do contaminante, além de fatores ambientais, como umidade, temperatura e concentração de O₂. Entre os trabalhos consultados, o experimento que mais se assemelha às condições impostas neste trabalho é aquele realizado por Brancher (2012), colega de equipe do LCQAr. Em seu trabalho, Brancher (2012) utilizou fibra de vidro como suporte para deposição de nanopartículas de TiO₂. Ao testar concentrações entre 20 e 60 ppm e vazão 50 L.h⁻¹, obteve eficiências em torno de 60%. No entanto, ao trabalhar com concentrações abaixo dos 20 ppm e vazão 25 L.h⁻¹ a eficiência alcançou 100%. No presente trabalho as concentrações estiveram abaixo de 20 ppm e a vazão era de 57L/H, atingindo eficiências de 80% a 97%. Embora os resultados estejam próximos e condizentes aos obtidos por Brancher (2012), deve-se considerar que as amostras de algodão com nanopartículas de TiO₂ apresentaram maior tendência à inativação dos sítios catalíticos, quando comparada ao filtro de fibra de vidro proposto pelo outro autor, onde o mesmo comportamento não foi observado antes de 15 horas de experimento.

4.3.7 Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood

O modelo de L-H foi aplicado considerando duas possíveis configurações de reatores ideais, em regime de mistura completa (RMC) ou em regime de fluxo pistão (RFP). A partir da linearização proposta pelas Equações (30) e (35), definidas no Item 3.4.5, foram geradas equações de reta cujos coeficientes lineares e angulares possibilitaram a determinação das constantes de L-H: k e K_L .

Os resultados da aplicação do modelo L-H para os tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 , para cada amostra separadamente e para todas juntas, estão demonstrados no Quadro 11. Inicialmente, observa-se que o valor do coeficiente de determinação, R^2 , apresenta melhores resultados ao simular o reator com RFP. Esta observação não objetiva determinar o regime do reator, visto que os grupos escolhidos para o eixo das abscissas e ordenadas podem possuir menor ou maior afinidade. No entanto, os valores de k e K_L obtidos para o RFP são mais confiáveis.

Os experimentos em triplicata (E1, E2 e E3) apresentaram boa aderência à regressão linear do modelo RFP proposto, apresentando coeficientes de determinação, R^2 , entre 0,9055 e 0,9946. Os valores dos coeficientes de Langmuir-Hinshelwood, K_L e k , para cada amostra de tecido triplicata estão aproximados. Esta constatação indica que as triplicatas alcançaram desempenho semelhante, garantindo a reprodutibilidade do experimento e da técnica de impregnação de nanopartículas de TiO_2 . Os mesmos coeficientes calculados para a regressão linear obtida a partir do somatório dos dados de todas as triplicatas demonstraram valores mais distantes, destacando a existência das diferenças entre as amostras de tecido testadas, seja pelas suas características constitutivas ou pelas pequenas diferenças das condições experimentais a que foram expostas.

Quadro 11 – Resultados obtidos através da linearização do modelo de L-H.

| Experimento | Regime do reator | Coefficiente Angular A, onde $A=1/(k.K_L)$ | Coefficiente linear B, onde $B=1/k$ | R^2 | K_L Constante de adsorção de Langmuir (L/mol) | k constante de reação (mols/L.s) | k constante de reação (mols/m ² s) |
|-------------|------------------|--|-------------------------------------|--------|---|----------------------------------|---|
| E1 | RMC | 1.016 | 8.00E+07 | 0.8639 | 7.88E+07 | 1.25E-08 | 3.50E-07 |
| E2 | | 7.566 | 4.00E+08 | 0.6327 | 5.29E+07 | 2.50E-09 | 7.00E-08 |
| E3 | | 11.180 | 3.00E+08 | 0.987 | 2.68E+07 | 3.33E-09 | 9.33E-08 |
| E1, E2 e E3 | | 5.149 | 3.00E+08 | 0.4306 | 5.83E+07 | 3.33E-09 | 9.33E-08 |
| E1 | RFP | 11.834 | 4.00E+07 | 0.9656 | 3.38E+06 | 2.50E-08 | 7.00E-07 |
| E2 | | 15.900 | 5.00E+07 | 0.9055 | 3.14E+06 | 2.00E-08 | 5.60E-07 |
| E3 | | 17.557 | 4.00E+07 | 0.9946 | 2.28E+06 | 2.50E-08 | 7.00E-07 |
| E1, E2 e E3 | | 17.416 | 2.00E+07 | 0.9344 | 1.15E+06 | 5.00E-08 | 1.40E-06 |

Em destaque os valores do R^2 das regressões lineares obtidos para os experimentos E1, E2, E3 e todas juntas. Fonte: produção da própria autora.

5 Conclusão

Os três métodos propostos para a inserção de nanopartículas de TiO_2 a tecidos de algodão demonstraram-se efetivos no que se refere à formação de superfícies do semicondutor nas fibras de celulose. A confirmação da existência de características hidrofílicas e autolimpantes indicam que a superfície de TiO_2 formada fornece propriedades fotocatalíticas aos tecidos.

O reator anular, cujas paredes estavam revestidas por tecidos de algodão fotocatalíticos, apresentou-se efetivo na degradação de gás sulfídrico. A eficiência do reator oscilou na faixa entre 80% e 97%, onde a vazão do fluxo gasoso era 57 L.h^{-1} e a concentrações de H_2S variava entre 5 e 20 ppm.

Os experimentos em triplicata (E1, E2 e E3) apresentaram boa aderência à regressão linear do modelo RFP proposto, apresentando coeficientes de determinação, R^2 , entre 0,9055 e 0,9946. Os valores dos coeficientes de Langmuir-Hinshelwood, K_L e k , para cada amostra de tecido triplicata estão aproximados. Esta constatação indica que as triplicatas alcançaram desempenho semelhante, garantindo a reprodutibilidade da técnica de impregnação de nanopartículas de TiO_2 .

Embora tenham sido estabelecidas as constantes de Langmuir-Hinshelwood e a eficiência do reator para as condições de projeto, ressalta-se a existência de um processo de inativação, cuja ocorrência deve ser explorada para viabilizar futuras aplicações.

6 Recomendações

Em função dos resultados obtidos nesta pesquisa, algumas recomendações são sugeridas para trabalhos futuros:

- Avaliar o desempenho dos tecidos de algodão, impregnados pelos demais métodos propostos, na degradação do gás sulfídrico;
- Investigar os processos de inativação dos filmes fotocatalíticos, através de experimentos com maior tempo de duração e parâmetros variáveis;
- Estudar a aplicabilidade de tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2 para a degradação de outras substâncias gasosas que, preferencialmente, não apresentem heteroátomos;

7 Referências Bibliográficas

ALONSO-TELLEZ, A.; MASSON, R.; ROBERT, D.; KELLER, N.; KELLER, V. Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.250, p.58– 65, 2012a.

ALONSO-TELLEZ, A.; ROBERT, D.; KELLER, N.; KELLER, V. A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H₂S over TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental** 115– 116, p. 209– 218, 2012b.

ALONSO-TELLEZ, A.; ROBERT, D.; KELLER, V.; KELLER, N. H₂S photocatalytic oxidation over WO₃/TiO₂ Hombikat UV100. **Environ Sci Pollut Res** DOI 10.1007/s11356-013-2329-y, 2013.

ANPO, M.; KAMAT, P. Environmental benign photocatalysis: application of titanium oxide-based materials. Editora: Springer. 768 p. 2010.

ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; ÁLVAREZ, P.; MENÉNDEZ, R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. 55, p. 62–69, 2013.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J.S.; PALMISIANO, L.; TILLEY, R.J.D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Solid State Chemistry**, 92, p. 178-190, 1991.

BOZZI, A., YURANOVA, T., GUASAQUILLO, D.; LAUB, D.; KIWI, J. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V 174, pg 156-164, 2005a.

BOZZI, A., YURANOVA, T., KIWI, J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V 172, pg 27-34, 2005b.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator de fluxo pistão: caracterização, influência de parâmetros de operação e modelagem cinética.** 2012. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; COLÓN, G. GELOVER, S. SANTOS, E. V. Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogênea*. Ed.; Red CYTED VIII, Argentina, cap. 7, 2001.

CANELA, M. C. **Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes**, Tese de Doutorado - Unicamp, Campinas, 1999.

CANELA, M.C.; ALBERICI, R.M; JARDIM, W. F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry I**, v. 12, p.73-80, 1998.

CARBERRY, J. J. **Chemical and Catalytic Reaction Engineering**. Editora: Courier Dover Publications, p. 642 , 2001.

CARP, O.; HUISSMAN, C.L.; RELLER, C.L. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry** 32, p.33–177, 2004.

DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. Editora: Mc Graw-Hill, p. 384, 2003.

DEAVIDE, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura :aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007. Disponível em <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acessado em Nov/2013.

DHANANJEYAN, M. R., MIELCZARSKI, E., THAMPI, K. R., et al. Photodynamics and Surface Characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ Photocatalysts Immobilized on Modified Polyethylene Films. **J. Phys. Chem. B**. 105, 12046-12055, 2001.

DONG, Y.; BAI, Z.; LIU, R.; ZHU, T. **Decomposition of indoor ammonia with TiO₂-loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods.** *Atmospheric Environment* 41, pages 3182–3192, 2007.

DONG, Y.; BAI, Z.; ZHANG, L.; LIU, R.; ZHU, T. **Finishing of cotton fabrics with aqueous nano-titanium dioxide dispersion and the decomposition of gaseous ammonia by ultraviolet irradiation.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol 99, p. 286-291, 2006.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Engineering*. 4th Edition. Editora: Pearson Education. 2006.

FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *Journal of the American Chemical Society*, v.99, p 303-304, 1977a.

FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry*, n. 81, p. 1484-1488, 1977 b.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v.238, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; DONALD, A. T. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v.63, n.12, p.515-582. 2008.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, H. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. V 9, p.1-12, 2008.

GODISH, T. **Air Quality**. Editora: Lewis Publisher, 4th Edition, p519. 1997.

GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; AYLLÓN, J.A; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, p. 69–77, 2004.

HASHEMIKIA, S.; MONTAZER, M. Sodium hydrophosphite and nano TiO₂ inorganic catalyst along with citric acid on textile producing multi-functional properties. **Applied Catalyst A: General**, 417-418, 200-208. 2012.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v 53, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J.M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, p. 85–93, 2010 (b).

HERRMANN, J.M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 99, p. 461-468, 2010a.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis**. *Chemical Reviews*, v 95, p. 69-96, EUA, 1995.

HURUM D.C.; AGRIOS, A.G.; CRIST S.E.; GRAY K.A.; RAJH T.; THURNAUER, M.C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 150, P. 155-164, 2006.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 21348:2007** - Space environment (natural and artificial) – Process for determining solar irradiances. 20 p. Suíça, 2007.

IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (The “Gold book”). Copiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson Oxford (1997).

JACOBY, W., BLACK, D., FENNEL, D., BOUTLET, J., VARGO, L., GEORGE, M., AND DOLBERG, S. Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air. **Air and Waste Manage Assoc.** 46:891- 898. 1996.

KAKO, T.; IRIE, H.; HASHIMOTO, K. Prevention against catalytic poisoning by H₂S utilizing TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, p.131–135, 2005.

KANDIYOTI, R. **Fundamentals of Reaction Engineering**. Editora: Ventus Publishing ApS. 112p. 2009.

KANECO, M; OKURA, I. **Photocatalysis: Science and Technology**. Editora: Springer, 356p, Japão , 2002.

Kataoka, S.; LEE, E.; Tejedor, M. E.; Anderson, M. A. Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p.159–163, 2005.

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

KEESE, A. Investigation of dye functionalized TiO₂ nanoparticles using vibrational sum-frequency-generation spectroscopy, Ph.D. Thesis, Combined Faculty of Natural Sciences and Mathematics of the University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 2012.

KU, Y.; MA, C. M.; SHEN, Y.S. Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 34, p. 181–190, 2001.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v.9, p. 82–84, 2008.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045. 2013.

LASA, H. SERRANO, B.; SALAICES, M. **Photocatalytic Reaction Engineering**. Editora: Springer, 1 edição. 199p. 2005.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. UFSC - Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens, 2010. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev_apostila.pdf. (Acessado em dez/2013).

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew Publishing/Noyes, 1998.

MEILERT, K. T.; LAUB, D.; KIWI, J. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V 237, PG 101-108, 2005.

MEJÍA , M. I.; MARIN, J. M.; RESTREPO, G.; RIOS, L.A.; PULGARÍN, C.; KIWI, J. Preparation, testing and performance of TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**. V 94, pg 166-172, 2010.

MEJÍA , M. I.; MARIN, J. M.; RESTREPO, L.A.; PULGARÍN, C.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; ARROYO, Y.; LAVANCHY, J.C.; KIWI, J. Self-cleaning modified TiO₂-cotton pretreated by UVC-light (185nm) and RF-plasma in vacuum and also under atmospheric pressure. **Applied Catalysis B: Environmental**. V 91, pg 481-488, 2009.

MISSEN, R.; MIMS, C.; SAVILLE, B. **Chemical Reaction Engineering and kinetics**. Editora: John Wiley & Sons , 692p. 1999.

MOREIRA, I.M. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados**. 2011. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MUGGLI, D.S.; DING, L. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, Issue 3, p. 181-194, 2001.

NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. Surface structure of the TiO₂ thin film photocatalyst. **Journal Of Materials Science** v. 33, p. 5789 – 5794, 1998.

NOBELPRIZE.ORG. The Transmission Eléctron Microscope. 2013. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/> acesso em Nov/2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; e JARDIM, W. F. A. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21(1), 1998.

OHAMA, Y.; GEMERT, D.V. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. State-of-the-art Report of the RILEM Technical Comitee 194-TDP. Editora: Springer, p.61, 2011.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, T.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis** 203, p. 82–86. 2001.

OLLIS, D.F. Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. **C. R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, Chimie : Chemistry** 3, 405–411, 2000.

OSHA- Occupational Safety and Health Administration. OSHA Factsheet – Hydrogen Sulfide, 2005. Disponível em: www.osha.gov, acesso 11/2011.

PADILHA, A. F. **Apostila de microscopia de transmissão elétrica**. Anotações de aula da disciplina Microscopia Eletrônica de Transmissão, Faculdade EPUSP (200?). Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf Acesso em Nov/2013.

PAÉZ, C. A. J.; OCAMPO, G. T. La Fotocatálisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. **Revista Universidad de Caldas**. Janeiro-Dezembro, p. 77-88, 2006.

PAKDEL, E.; DAOUD, W. A.; WANG, X. Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite, *Applied Surface Science*, 275, p.397-402, 2013.

PASCHOALINO, M.P. **Utilização da fotocatalise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas**. 140p. Dissertação (Mestrado em Química na Área de Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, São Paulo, 2006.

PAZ, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents overview. **Applied Catalysis B: Environmental**. 99: 448–460. 2010.

PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications (2nd Edition)**. William Andrew Publishing/Noyes, 1999.

PORTELA, R.; CANELA, M.C.; SÁNCHEZ, B.; MARQUES, F.C.; STUMBO A. M.; TESSINARI, T. R.; CORONADO, J.M.; SUÁREZ, S. H₂S photodegradation by TiO₂/M-MCM-41 (M = Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p.643-650, 2008.

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

PORTELA, R.; SUÁREZ, S.; RASMUSSEN, B.; ARCONADA, N.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; ÁVILA, P.; CORONADO, J.M.; SÁNCHEZ, B. Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. **Catalysis Today**, v. 15, p. 164–70, 2010.

QI, K.; XIN, J.H.; DAOUD, W.A.; MAC, C.L. Functionalizing polyester fiber with self-cleaning property using anatase TiO₂ and low-temperature plasma treatment. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 4 (6), p. 554-563, 2007.

RADETIC, M. Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 2013.

RAJESHWAR, K., AND IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry, fundamentals and fundamentals in pollution abatement**. Academic Press Inc., San Diego. 1997.

RIEGEL, G.; BOLTON J.R. Photocatalytic Efficiency Variability in TiO₂ Particles. **J. Phys. Chem.**, 99 (12), p. 4215–4224, 1995.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Apostila da disciplina de Caracterização de Materiais III, do curso de Graduação de Eng de Materiais, Departamento de Eng. Mecânica, UFSC.

ROSSI, S. C. **Estudo ecotoxicológico da exposição ao chumbo e à nanopartícula de dióxido de titânio em *Hoplias malabaricus***. 2013. 101p. Dissertação (Doutorado em Farmacologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SAPONJIC, Z.V.; DIMITRIJEVIC, N.M.; TIEDE, D.M.; GOSHE, A.J.; ZUO, X.; CHEN, L.X.; BARNARD, A.S.; ZAPOL, P.; CURTIS, L.; RAJH, T. Shaping nanometer-scale architecture through surface chemistry *Advanced Materials* 17 (8), p. 965-971, 2005.

SCHIAVELLO, M. **Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments**. Editora: Springer, primeira edição. 660 p. 1985.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. Editora: John Wiley & sons. Segunda edição, 1327 p. 2003.

Sigma Aldrich. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product>, acesso em Novembro de 2013.

SOPYAN. Kinetic Analysis on Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde, Ammonia and Hydrogen Sulfide on Nanosized Porous TiO₂ Films. **Science and Technology of Advanced Materials**. V 8, p. 33-39, 2007.

STAFFORD, U.; GRAY, K.A.; KAMAT, P.V.; VARMA, A. An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface. **Chemical Physics Letters**, v 205 n 01, 1993.

UDDIN, M.J.; CESANO, F.; BONINO, F.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; SCARANO, D.; ZECCHINA A. Photoactive TiO₂ films on cellulose fibers: synthesis and characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.189, p. 286–294, 2007.

WADE, J. **An investigation of Tio₂-ZnFe₂O₄ nanocomposites for visible light photocatalysis**. University of South Florida. Theses and Dissertations. Paper 898, 2005.

WIDMANN, G. Interpreting TGA curves. **USERCOM**, 1/2001. Disponível em: http://www.masontechnology.ie/x/Usercom_13.pdf, acesso em Nov/2013.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. Editora Springer, segunda edição, 804 p. 2009.

WU, D., LONG, M., ZHOU, J. Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach. **Surface & Coatings Technology**. 203, 3728–3733, 2009.

YURANOVA, T., LAUB, D., KIWI, J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. **Catalysis Today**. V 122, pg 109-117, 2007.

YURANOVA, T., MOSTEO, R., BANDARA, J., et al. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V 244, pg 160-167, 2006.

ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, 104, p. 3481-3487, 2001.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**. V 38, p. 645 – 654, 2003.