

Francielle da Silva Ahmann

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NH₃ EM MANTA DE
POLIÉSTER COM CARVÃO ATIVADO NANOESTRUTURADA
COM TiO₂**

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.

Coorientadora: Mst. Valéria Vidal de Oliveira.

Florianópolis (SC)
2016

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

Ahmann, Francielle da Silva

Degradação Fotocatalítica de NH_3 em manta de poliéster com carvão ativado nanoestruturada com TiO_2

/ Francielle da Silva Ahmann ; orientador, Henrique de Melo Lisboa ; coorientadora, Valéria Vidal de Oliveira - Florianópolis, SC, 2016.

125 p. ; 21cm

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

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Fotocatálise Heterogênea. 3. Amônia gasosa (NH_3). 4. Nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO_2). 5. Manta de poliéster com carvão ativado (CA). I. Lisboa, Henrique de Melo. II. Oliveira, Valéria Vidal de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Francielle da Silva Ahmann

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NH₃ EM MANTA
DE POLIÉSTER COM CARVÃO ATIVADO
NANOESTRUTURADA COM TiO₂**

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

Florianópolis, 15 de julho de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Valéria Vidal de Oliveira, Mst.
Coorientadora
Empresa – Nanoativa

Prof.^a Denice Schulz Vicentini., Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Paulo Belli Filho, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos
meus pais, Ademir e Glace
e à minha irmã Laura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me mostrar que sou capaz e a principal responsável pelo meu destino, por me dar condições suficientes para não fazer da minha vida superficial e pequena.

Aos meus pais Ademir Luiz Ahmann e Glace Fernandes da S. Ahmann, por todas as vezes que abriram mão dos seus sonhos, para dar condições da realização dos meus, por me ensinarem o quão valioso é ser humilde e a não ser indiferente aos problemas que nos cercam.

À minha melhor amiga e irmã Laura C. da Silva Ahmann, pelo apoio nos momentos difíceis, pelo carinho e ombro amigo, de sempre.

Ao Prof^o Dr. Henrique de Melo Lisboa por acreditar em mim, e conceder a honra, de ser uma das últimas alunas orientandas da sua carreira como Prof. Titular. Além disso, pela oportunidade de conhecer a pessoa além do professor, através dos memoráveis encontros do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQar), os quais sempre serão lembrados com muito carinho.

À Mst. Valéria Vidal de Oliveira, por toda a sua dedicação na coorientação deste trabalho. Foi um grande prazer trabalhar ao seu lado e conhecer um pouco da sua história.

Ao meu “pai científico” Prof^o Dr. Ivan Evseev, meu primeiro orientador, e hoje um grande amigo, o qual sempre será lembrado na minha carreira acadêmica.

Aos membros da banca Professores, Dr. Paulo Belli Filho, Dr. William Gerson Matias, e Professora Dr.^a Denice Schulz Vicentini por aceitarem o convite, e contribuírem com a melhoria deste trabalho. Agradeço também, a contribuição da Professora Dr.^a Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira.

Ao LCQAr/UFSC, Laboratório de Efluentes Líquidos e gasosos (LABEFLU/UFSC), Empresa Nanoativa, Mtec e Capes por conceder todos os recursos necessários para elaboração desta pesquisa.

Aos meus colegas do LCQar, Marlon, Cássia, Thiago, Diogo, Vicente, Leonardo, Fernando, Bradis, Virgínia e Vitor pelo ótimo local de trabalho.

Aos meus amigos Bruna, Camila, Flora, Leia, Sophia, Taise, Adri, Bia, Nary, Diandra, Léia M., Benjamin, Fabrízio, João, Joaquim, Jorge, amigos do Espaço Mais Saúde, Prof. Consuelo e em especial Andy e Yenny. Gostaria que soubessem que "Ser amigo é um jeito bonito e raro de ser eterno na vida de alguém".

E por fim, porém não menos importante ao *mon petit ami* e brilho dos meus olhos Florent Deloly.

*Cada sonho que você deixa para trás, é um
pedaço do seu futuro que deixa de existir.*

Steve Jobs

RESUMO

O gás amônia (NH_3) é um composto odorífero apontado como um dos principais compostos nitrogenados reativos (NR). Quando presente na atmosfera afeta negativamente a qualidade ambiental. Os malefícios à saúde humana e animal, somados aos impactos odoríferos causados por este composto, fomentam o desenvolvimento de técnicas eficazes para sua remoção. A oxidação fotocatalítica representa uma nova geração de tecnologia de tratamento destrutivo. A sua aplicação na degradação de NH_3 se mostra interessante, uma vez que o principal produto gerado da reação é o N_2 , um composto inerte ao ambiente. O objetivo deste trabalho é a degradação fotocatalítica do gás amônia em manta de poliéster com carvão ativado, impregnada com TiO_2 em um reator tubular de leito fixo, com fluxo ascendente e contínuo de 30 l.h^{-1} e lâmpada UV-A 365 nm. A eficiência do tratamento foi avaliada segundo a porcentagem de conversão do NH_3 nas seguintes condições: volumes de $9,8 \text{ cm}^3$ e $19,6 \text{ cm}^3$ de manta de poliéster com carvão ativado impregnadas com $2,5 \text{ g.m}^{-2}$ de nanopartículas de TiO_2 na fase cristalina anatase; concentrações de entrada de amônia no reator de 20 e 60 ppm; e, a influência da variação da umidade relativa, de 0% e 75%. As mantas contendo carvão ativado, com e sem deposição de TiO_2 , foram caracterizadas por MEV, EDS e DRX. A oxidação fotocatalítica, atingiu 100% de eficiência de degradação de NH_3 durante todo o período de reação avaliado, 160 minutos, quando o sistema operou com a seguinte configuração: volume de manta de poliéster com carvão ativado e TiO_2 de $9,8 \text{ cm}^3$, concentração de entrada no reator de 20 ppm de NH_3 , e em regime seco.

Palavras-chave: Fotocatálise, Dióxido de titânio, Amônia, manta de poliéster com Carvão ativado.

ABSTRACT

The gas ammonia (NH_3) is an odorous compound identified as one of the main reactive nitrogen compounds (NR). When volatilized into the atmosphere, it affects negatively the air quality. Hazards to human and animal health added to environmental impacts caused by ammonia promote the development of techniques and efficient odor control systems to remove this component. The photocatalytic oxidation represents a new generation of destructive treatment technologies. Its application in the NH_3 degradation is interesting, once the main product generated by the reaction is N_2 , a compound inert to the environment. This work touches on the study of photocatalytic degradation of the gas ammonia NH_3 in a polyester coat with activated charcoal impregnated with TiO_2 nanoparticles (MPCadt) in a fixed bed reactor void with continuous up flow of $30 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ and UV-A light 365 nm. The treatment efficiency has been validated according to the percentage of conversion of NH_3 in following conditions: volumes of $9,8 \text{ cm}^3$ and $19,6 \text{ cm}^3$ of polyester coat with activated charcoal impregnated with $2,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ of TiO_2 nanoparticles in the crystalline anatase phase; ammonia inlet concentrations of 20 and 60 ppm; influence of the relative humidity variation of 0 and 75 %. Coats containing activated charcoal, with and without TiO_2 deposits, have been characterized by scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and x-ray diffraction (XRD). The photocatalytic oxidation reached 100% of NH_3 degradation efficiency during the entire reaction period measured, 160 minutes, when the system was operating with the following configuration: polyester coat volume with activated charcoal and TiO_2 of $9,8 \text{ cm}^3$, inlet NH_3 concentration in the reactor of 20 ppm, in dry conditions.

Keywords: Photocatalysis, Titanium Dioxide, Gaseous ammonia, Activated carbon polyester filter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio simplificado.	30
Figura 2 - Principais aplicações da fotocatalise heterogênea.	36
Figura 3 - Processos de transferência de massa na oxidação fotocatalítica dos poluentes do ar dentro de um catalisador.	38
Figura 4 - Espectro electromagnético.	41
Figura 5 - Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO ₂	44
Figura 6 - Mecanismo da oxidação fotocatalítica de amônia, com irradiação UV em uma partícula de TiO ₂	46
Figura 7 – Reator fotocatalítico e disco de MPca adequada ao formato do reator.	63
Figura 8 – Procedimento de limpeza da MPca: (a) Banho de ultrassom em solução ácida e básica; (b) Enxague da MPca; e (c) Secagem em estufa com recirculação.	63
Figura 9 – Procedimento de preparação da suspensão de TiO ₂ 50 g.l ⁻¹ : (a) Agitação magnética e ajuste de pH 3; (b) Agitação em banho de ultrassom.	64
Figura 10 – Imobilização de TiO ₂ pelo Método 1 na MPca: (a) Aquecimento da suspensão de TiO ₂ 50 g.l ⁻¹ ; (b) Adaptação da haste do agitador magnético para não comprometer a MPca; (c) Agitação da suspensão de TiO ₂ aquecida com MPca.	66
Figura 11 – Imobilização de TiO ₂ pelo Método 2 na MPca: (a) MPca em Banho de ultrassom com Suspensão de TiO ₂ 50 g.l ⁻¹ ; (b) Organização para a secagem das MPca, métodos 1 e 2, (c) Secagem dos materiais em estufa com recirculação.	67
Figura 12 – Amostras de MP, MPca e MPcadt fixadas nos stubs com cola condutora.	69

Figura 13 – Disposição dos aparatos do sistema piloto: 1) Cilindro de mistura gasosa NH ₃ ; 2) Controlador mássico de vazão; 3) Câmara de mistura; 4) Compressor de Ar e filtros; 5) Rotâmetro; 6) Umidificador; 7) Termo-higrômetro; 8) e 9) Reator fotocatalítico; 10) Sonda de Temperatura; 11) Analisador multigases Dräger X- AM 7000; 12) Computador.....	72
Figura 14 - Analisador Multigases Dräger X-AM 7000.	73
Figura 15 – MEV e EDS da amostra de manta de poliéster (MP).	81
Figura 16 – MEV e EDS da amostra de manta de poliéster com carvão ativado (MPca) sem TiO ₂	83
Figura 17 – MEV e EDS da amostra de manta de poliéster com carvão ativado impregnado com TiO ₂ (MPcadt).....	84
Figura 18 – Difratomogramas de TiO ₂ comercial, MP, MPca, MPcadt método 2 e MPcadt método 3.	87
Figura 19 – Difrátograma TiO ₂ comercial US Research Nanomaterials, Inc. e Manta de poliéster com carvão ativado (MPcadt) impregnada pelo método 3,	88
Figura 20 - a) Curvas de diluição do NH ₃ ; b) Teores de O ₂ do sistema de diluição em função do tempo em minutos (20 ± 2 ppm e 60 ± 2 ppm a 0% e 75± 1% de UR, em fluxo de 30 ± 1.h ⁻¹).....	90
Figura 21 - Branco 1: Comportamento do NH ₃ em MPca sob irradiação em todo processo (9,8 cm ³ de MPca, 20 ± 2 ppm - 0% e 75± 1% de UR, em fluxo de 30 ± 1.h ⁻¹).....	92
Figura 22 - Branco 2: Comportamento do NH ₃ em MPca - irradiação após C _s /C _e =1 (9,8 cm ³ de MPca, 20 ± 2 ppm - 0% e 75± 1% de UR, em fluxo de 30 ± 1.h ⁻¹).	93
Figura 23 – Branco 3:Avaliação da fotólise sob o efeito direto de irradiação UV-A de 365 nm, comportamento do NH ₃ em função do tempo de irradiação em minutos (20 ± 2 ppm - 0% e 75± 1% de UR, em fluxo de 30 ± 1.h ⁻¹).	94

- Figura 24 – Branco 4: Adsorção do NH_3 em MPcadt ($9,8 \text{ cm}^3$ - $0,5\text{g TiO}_2$.) em função do tempo em minutos (ausência de irradiação, $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% e $75 \pm 1\%$ de UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$). 95
- Figura 25 – Comparação da adsorção da MPcadt (Branco 4, $9,8 \text{ cm}^3$ - $0,5\text{g TiO}_2$.)com MPca (Branco2, $9,8\text{cm}^3$, ausente de TiO_2) (ausência de irradiação, $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% e $75 \pm 1\%$ de UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$). 96
- Figura 26 – Para condição experimental de $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$: (a) Comportamento do NH_3 em 1 e 2 discos de MPcadt com ($0,5\text{g}$ de TiO_2 cada) sob irradiação, após $\text{Cs/Ce} = 1$; (b) Acompanhamento da estabilidade da concentração de entrada através de O_2 98
- Figura 27 – Eficiência da oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 a 0% e $75 \pm 1 \text{ UR}$ a) $20 \pm 2 \text{ ppm}$; b) $60 \pm 2 \text{ ppm}$ (Irradiação em todo processo, $9,8 \text{ cm}^3$ de MPcadt, $0,5 \text{ g}$ de TiO_2 , em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$). 100
- Figura 28 – Acompanhamento da estabilidade da concentração de entrada através de O_2 ($20 \pm 2 \text{ ppm}$, e $60 \pm 2 \text{ ppm}$, 0% e $75 \pm 1 \text{ UR}$, irradiação em todo processo, $9,8 \text{ cm}^3$ de MPcadt, $0,5 \text{ g}$ de TiO_2 , em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$). 102
- Figura 29 - Eficiência da oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 em MPcadt para $20 \pm 2 \text{ ppm}$, e $60 \pm 2 \text{ ppm}$. Condição experimental: 0% e $75 \pm 1 \text{ UR}$, $9,8 \text{ cm}^3$ de MPcadt, $0,5 \text{ g}$ de TiO_2 104

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Principais características físicas e químicas do NH_3	29
Quadro 2 - Classificação dos processos oxidativos avançados.	34
Quadro 3 – Principais estruturas cristalinas do dióxido de titânio utilizadas na oxidação fotocatalítica.....	40
Quadro 4 - Característica da luz solar em um dia sem nuvens.....	42
Quadro 5 - Superfícies de deposição do TiO_2	53
Quadro 6 – Descrição da MPca segundo o fabricante Mtec.....	61
Quadro 7 - Calibração Dräger X-AM 7000.....	74
Quadro 8 - Cálculos de diluição.	76
Quadro 9 – Condições experimentais dos ensaios brancos.	79
Quadro 10 - Condições dos ensaios fotocatalíticos.	80

LISTA DE FLUXOGRAMA

Fluxograma 1- Procedimento experimental.	60
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATM – Atmosférica
•OOH - Radical Hidroperoxil
BC - Banda de Condução
BLB - Black Light Blue
BV - Banda de Valência
c - Velocidade da Luz
CA - Carvão Ativado
CAS - Chemical Abstracts Service
CdS - Sulfeto de Cádmiio
CLT - Consolidação das Leis do Trabalho
COV - Compostos Orgânicos Voláteis
CO₂ – Dióxido de Carbono
C_s – Concentração de Saída
C_{SNH₃} - Concentração de Saída de NH₃
C_e – Concentração de Entrada
C_{eNH₃} - Concentração de Entrada de NH₃
CF_{NH₃} - Concentração Final de Amônia
CC_{NH₃} - Concentração de NH₃ no cilindro
CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão
C_{NH₃ar} - Concentração de NH₃ no Fluxo de Ar Comprimido
DRX - Difração de Raios X
e⁻ - Elétron
E – Energia
E_g - Energia de Gap
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva
eV - Elétron Volt
Fe₂O₃ - Óxido de Ferro III
FIS PQ - Ficha de Segurança de Produto Químico
FL - Fluorescente
h⁺ - Lacuna Positiva
H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio
HNO - Ácido Hiponitroso
H₂S – Gás Sulfídrico
HO° - Radicais Hidroperoxila
ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
JCPDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*
Lc qar - Laboratório de Controle e Qualidade do Ar
LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEV - Microscopia Elettrônica de Varredura

MoO₃ - Óxido de Molibdeno
MP – Manta de Poliéster
MPca – Manta de Poliéster com Carvão Ativado
MPcadt – Manta de Poliéster com Carvão Ativado com Dióxido de Titânio
NH₃ - Amônia
NH₄⁺ - Amônio
NiO - Óxido de Níquel
NH₄OH - Hidróxido de Amônio
NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health
NO - Óxido Nítrico
NO₂⁻ - Nitrito
NO₃⁻ - Nitrato
NR - Nitrogênio Reativo, 26; Norma Regulamentadora
O₂•⁻ - Radicais Superóxido
OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA - Oxidação Fotocatalítica
OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA-UV - Fotocatálise com luz ultravioleta
OH^o - Radicais Hidroxila
OSHA - Occupational Safety & Health Administration
pH - Potencial Hidrogeniônico
POA - Processos Oxidativos Avançados
ppm - Partes por Milhão
Q_{NH3} - Vazão de NH₃
Q_{ar} - Vazão de ar Comprimido
Q_f - Vazão Final
SiO₂ - Dióxido de Silício - Quartzo
TiO₂ - Dióxido de Titânio
τ - Tempo de Residência
UV – Ultravioleta
UR – Umidade Relativa
ν - Frequência da Radiação
V₂O₅ - Pentóxido de Vanádio
V_u - Volume Útil
γ - Raios Gama
λ - Comprimento de Onda
h - Constante de Planck
h_v - Energia de Ativação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVOS	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	AMÔNIA.....	29
2.2	TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DA AMÔNIA	32
2.3	OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	35
2.3.1	Mecanismo das Reações da oxidação fotocatalítica	37
2.3.1.1	Transferência de Massa em Meios Porosos	37
2.3.1.3	Radiação Ultravioleta e Fotoativação do TiO ₂	41
2.3.1.4	Mecanismo da oxidação fotocatalítica do gás amônia com luz UV e TiO ₂	43
2.3.2	Fatores que influenciam o processo de oxidação fotocatalítica	48
2.4	SUPERFÍCIES DE DEPOSIÇÃO	53
2.4.1	Adsorção de NH₃ em carvão ativado.....	56
2.4.2	Carvão ativado suportado em filtros de poliéster	56
3	MATERIAIS E MÉTODO.....	59
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
3.2	PREPARAÇÃO DAS MANTAS - ETAPA 1	61
3.2.1	Descrição do material suporte - MPca	61
3.2.2	Limpeza do Suporte MPca.....	62
3.2.3	Preparação da suspensão do fotocatalisador comercial de Dióxido de Titânio (TiO₂).....	64
3.2.4	Imobilização de TiO₂ no Material Suporte - MPCA.....	65
3.2.5	Caracterização das Amostras de MP, MPca e MPcad.....	68
3.2.5.1	Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva por raios-x (EDS).....	69
3.2.5.2	Caracterização por Difração de raio X (DRX).....	70
3.3	CONCEPÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL - ETAPA 270	
3.3.1	Sistema piloto	70
3.3.3.1	Analizador Multigases Dräger X-AM 7000.....	73
3.3.2	Definição das condições experimentais	74
3.3.2.1	Concentrações do NH ₃ e vazão de gases	74
3.3.2.2	Irradiação e temperatura	76
3.3.2.3	Umidade Relativa	77
3.4.1	Ensaio branco.....	78
3.4.2	Ensaio de oxidação fotocatalítica -UV do NH₃.....	79
3.4.3	Eficiência de degradação fotocatalítica do NH₃	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81

4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS - ETAPA 1	81
4.1.1	Caracterização por MEV e EDS da MP, MPca e MPcadt..	81
4.1.2	Caracterização por DRX do TiO ₂ , MP, MPca e MPcadt.....	85
4.2	CONSIDERAÇÕES DO SISTEMA PILOTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS - ETAPA 2	89
4.2.1	Avaliação da Diluição do NH ₃	89
4.3	EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS – ETAPA 3	91
4.3.1	Avaliação dos brancos 1, 2, 3 e 4	91
4.3.2	Avaliação da variação da carga de recheio do reator (MPcadt) na oxidação fotocatalítica -UV do NH ₃	97
4.3.3	Avaliação do efeito da concentração de entrada na oxidação fotocatalítica-UV do NH ₃ em MPcadt.....	99
4.3.4	Avaliação do efeito da umidade na oxidação fotocatalítica- UV do NH ₃ em MPcadt	102
4.3.5	Avaliação da eficiência da oxidação fotocatalítica-UV em MPcadt na remoção do NH ₃	103
5	CONCLUSÃO.....	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

As emissões atmosféricas odorantes atingem diretamente a qualidade de vida da população. Muitas vezes, o desconforto olfativo é inerente a determinadas atividades industriais e rurais, e a escolha de locais para suas instalações é influenciada por esta característica (CAPELLI et al., 2011). Segundo Sales et al., (2014) mais de 50% das reclamações ao ministério público referente à poluição atmosférica, está relacionada aos odores desagradáveis ocasionados por atividades humanas.

A poluição odorante é um tema de recente preocupação no Brasil. A complexidade dos gases, o caráter subjetivo dos receptores frente ao odor, e a fiscalização ineficiente da poluição odorante, através dos órgãos ambientais responsáveis, ocasionam um desenvolvimento moroso de legislações nacionais.

O gás amônia (NH_3) é um composto odorífero apontado como um dos principais compostos nitrogenados reativos (NR), pois é suscetível à reações químicas que levam à formação de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), óxido nitroso (N_2O) ou, óxido nítrico (NO). Essas transformações ocorrem naturalmente em um ciclo denominado “Ciclo do Nitrogênio”. No entanto, a interferência antrópica nos últimos 100 anos causada pela produção industrial de amônia pode estar causando um desequilíbrio no ciclo natural do nitrogênio (GALLOWAY et al., 2008).

O sistema de confinamento de animais também contribui para aumentar a emissão atmosférica de NH_3 . Sutton et al., (2008) justificam que, através da conversão ineficiente de nitrogênio suplementado de forma excessiva na ração de suínos, bovinos e aves, o nitrogênio excedente, não absorvido é convertido pelo trato alimentar do animal, sendo então liberado para atmosfera na forma de NH_3 .

O gás NH_3 na atmosfera afeta negativamente a qualidade ambiental, pois causa irritações no sistema respiratório humano, e prejudica o bem estar e a saúde do trabalhador (XUE et al., 2016). Devido a sua reatividade, está associado à produção secundária de N_2O , um dos principais gases de efeito estufa (STOCKER et al., 2013; SUTTON et al., 2008). O NH_3 está também vinculado à formação de aerossóis finos, gerados da reação com ácidos atmosféricos, que quando depositados, causam acidificação do solo (OLIVIER et al., 1998; HUCKABY et al., 2012). Além disso, o NH_3 causa a redução da produtividade de animais confinados, pois reduz o apetite, causa convulsões e perturbações respiratórias aos animais expostos.

Estudos que propõem o uso de tratamentos não convencionais deste poluente tem recebido atenção. Um exemplo é a utilização da oxidação fotocatalítica (OFC), que vem se consolidando como uma técnica eficaz no tratamento de compostos odoríferos. A sua aplicação no tratamento de NH_3 se mostra interessante, uma vez que o principal produto gerado da reação é o N_2 , ou seja, composto mais amigável ao ambiente (KOLINKO & KOZLOV, 2009).

A oxidação fotocatalítica de forma geral, tem a capacidade de operar em condições de temperatura e pressão ambientes, pode apresentar um custo relativamente baixo e devido a sua baixa seletividade, permite reduzir ou até mesmo eliminar a toxicidade de um grande número de poluentes (HOFFMANN et al., 1995).

Dentre os diferentes fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta uma excelente atividade (HOFFMANN et al., 1995; NOSAKA et al., 2003; NOSAKA et al., 2004). O TiO_2 apresenta alta estabilidade sob condições adversas de temperatura, umidade e pH, longa durabilidade, não toxicidade e baixo custo (CHEN & MAO, 2006). Todas estas vantagens justificam a utilização do TiO_2 como o principal fotocatalisador em reações fotocatalíticas (YASMINA et al., 2014).

Geralmente, no tratamento de gases, o TiO_2 é fixado em um material suporte, o que evita a sua emissão para a atmosfera. O carvão ativado (CA) e derivados, como mantas poliméricas com CA, tem sido estudado e aplicado como material suporte para este fotocatalisador (HOU et al., 2014; WU et al., 2014).

A utilização simultânea do carvão ativado e TiO_2 já apresentou resultados promissores na degradação fotocatalítica do gás NH_3 . Isto ocorre devido a um efeito sinérgico desses componentes com a irradiação UV, favorecendo a atividade catalítica do TiO_2 e conseqüentemente, promovendo degradação do NH_3 (KOLINKO & KOZLOV, 2009; WU et al., 2014).

Com base no que foi aqui descrito, a proposta deste trabalho foi estudar a degradação fotocatalítica do gás amônia, o qual é um composto representativo dos nitrogenados reativos. Para isto, será utilizado um reator tubular de leito fixo com fluxo ascendente e contínuo, preenchido com manta de poliéster com carvão ativado e impregnada com nanopartículas de TiO_2 .

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a degradação fotocatalítica do gás amônia através de um reator tubular de leito fixo, com fluxo ascendente contínuo, preenchido com manta de poliéster com carvão ativado, impregnada com nanopartículas de TiO_2 .

Objetivos Específicos

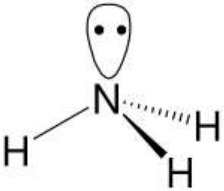
- Avaliar um sistema piloto de diluição de amônia acoplado a um reator fotocatalítico de fluxo contínuo;
- Adequar uma metodologia para impregnar com o fotocatalisador TiO_2 a manta comercial de poliéster com carvão ativado, sem comprometer a estrutura do material comercial. Caracterizar o material sintetizado, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX);
- Avaliar a eficiência da oxidação fotocatalítica do gás amônia para o material desenvolvido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AMÔNIA

O gás amônia é um composto químico inorgânico constituído por um átomo de nitrogênio (N) ligado à três átomos de hidrogênio (H). Esses átomos distribuem-se numa geometria molecular piramidal (FISPQ, 2011). No Quadro 1, são apresentadas as informações mais relevantes a respeito do NH_3 .

Quadro 1- Principais características físicas e químicas do NH_3 .

Numero de Registro CAS	7664-41-7
Sinônimos	Amônia; amoníaco
Fórmula química	NH_3
Massa molecular	17,03
Aparência	Solução incolor
Odor	Característico de amônia
Solubilidade	Totalmente solúvel em água
pH	13.8 (solução)
Ponto de Fusão	-72°C (-98F)
Ponto de Ebulição	36°C
Densidade de Vapor	0,006928 g.cm ⁻³ a 21,1 °C
Vapor de Pressão (mm Hg)	115 a 20°C para solução a 10%; 580 a 20°C para solução a 28%
Geometria molecular de Amônia	

Fonte: FISPQ, 2011.

O NH_3 pode ser produzido naturalmente, através de processos biogeoquímicos no Ciclo do Nitrogênio. Este ciclo é mediado por microorganismos presentes no solo e, portanto, sofre interferências de condições ambientais e climáticas. O princípio básico do ciclo

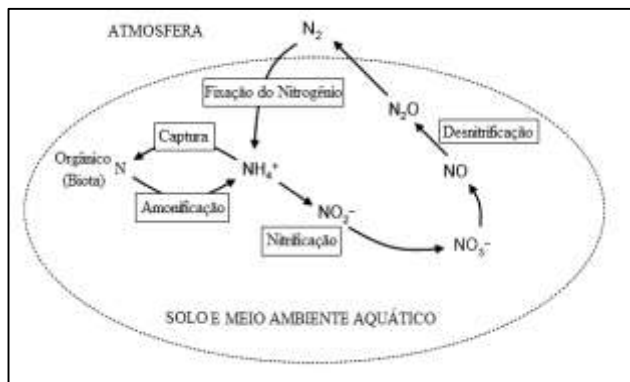
corresponde na conversão do nitrogênio (N_2) não reativo, da atmosfera para formas passíveis de utilização pelas plantas e demais organismos vivos.

Através de atividades de microorganismos específicos, quatro processos básicos são realizados, resumidos na Figura 1: a fixação do nitrogênio no solo; a amonificação; a nitrificação via bactérias nitrificantes; e a desnitrificação.

A fixação é o processo pelo qual o nitrogênio atmosférico é convertido em amônia. Esta captura é realizada por um pequeno grupo de microrganismos capazes de incorporar o N_2 em suas moléculas orgânicas e convertê-lo a NH_3 . O gás amônia convertido entra em contato com moléculas de água presentes no solo e forma o hidróxido de amônio (NH_4OH), que ao ionizar-se produz o amônio (NH_4^+). Esse processo é denominado de amonificação.

A nitrificação ocorre sequencialmente e corresponde a oxidação do NH_4^+ , através de bactérias quimiossintetizantes, transformando-se em nitrato (NO_3^-), tendo o nitrito (NO_2^-) como o intermediário. O NO_3^- , permanece livre no solo, podendo ser absorvido pelas plantas. Entretanto, ele pode ser desnitrificado ou atingir corpos hídricos, o que não é o desejado. Caso ocorra a desnitrificação, o nitrato e o nitrito, serão reduzidos sob condições anaeróbicas para N_2 e N_2O . Estes percorrem canais preferenciais do solo e voltam para atmosfera (SOARES, CANTARELLA & MENEGALE, 2012; SHAN et al., 2015).

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio simplificado.



Fonte: Adaptado de (DHHS, 2004).

A ocorrência de amônia em altas concentrações na atmosfera normalmente está associada à influência humana, uma vez que os processos naturais geralmente não ultrapassam concentrações acima de 5 ppm (OSHA, 2012). A amônia pode ser gerada industrialmente por um processo denominado Haber-Bosch. Esse processo foi descrito pela primeira vez em escala laboratorial e industrial em 1908, na Alemanha, para fins bélicos. Fritz Haber e Carl Bosch, os desenvolvedores do método, observaram que por meio da reação entre os gases N_2 , obtido a partir da atmosfera, e H_2 , do gás natural, numa razão de 1 a 3 respectivamente, na presença de um catalisador à alta pressão e temperatura, era possível produzir a amônia (VOJVODIC et al., 2014).

Com o passar do tempo, o domínio da técnica para a fabricação do NH_3 possibilitou aplicá-lo em vários setores. Atualmente, as atividades agrícolas representam o maior uso da amônia, para a produção de fertilizantes do solo, representando quase 90% de toda amônia no mundo Liu et al., (2013). O restante do percentual é subdividido na fabricação de plásticos, fibras sintéticas e resinas, explosivos e produtos farmacêuticos, dentre outros.

A alta carga de amônia produzida antropicamente, pode interferir no ciclo natural do Nitrogênio (SUTTON et al., 2008). Além disso, sabe-se que em processos secundários como, a geração de resíduos animais, a queima de biomassa, as perdas de solos sob vegetação natural, culturas agrícolas, e a queima de combustíveis fósseis, contribuem também para disponibilizar esse composto sob forma reativa e volatilizada no ambiente. No estado volatilizado, o composto apresenta as características de maiores impactos ao ser humano, como: cheiro desagradável acre, efeito corrosivo e irritante quando em contato com umidade nas vias respiratórias; causar irritação nos olhos; problemas agudos e crônicos na pele; e em casos de contato excessivo pode afetar e comprometer o sistema nervoso (MICHEL, 2000; HUCKABY et al., 2012). Os riscos associados a este composto fomentaram o desenvolvimento de legislações para amparar principalmente aqueles expostos diariamente a esse poluente. A seguir, são apresentadas as principais normas regulamentadoras referentes ao NH_3 .

Normas Regulamentadoras

Segundo a Consolidação das Leis do Trabalho (CLT) brasileira apresentada na Norma Regulamentadora Nº 15 (NR 15) de 1978, o anexo número 11 expõe os aspectos balizadores a exposições a agentes

agressivos como o NH_3 . Neste anexo, recomenda-se que durante a jornada de trabalho semanal, de até 48 horas, a exposição ao NH_3 deve ser de no máximo 20 ppm ou 14 mg.m^{-3} , não devendo exceder 30 ppm. Nessa situação a norma considera que o ambiente é medianamente insalubre ao trabalhador.

Contextualizando a uma realidade nacional de grande geração de NH_3 pela agropecuária, os trabalhadores rurais são amparados pela Lei do Trabalho Rural (5.889/73, art. 13, v. índice da Legislação) que remete à regulamentação ao Ministério do Trabalho; NR Rurais: Port. MT 3.067/88; quanto à insalubridade e periculosidade. Essa portaria manda aplicar, no que couber a NR 15, tanto às questões de insalubridade como às de periculosidade.

As legislações internacionais (como a OSHA¹) consideram que o nível máximo de exposição ao gás de NH_3 , não prejudicial ao homem, é de 50 ppm, durante 8 horas diárias. Um pouco mais cauteloso, o NIOSH², agência federal dos Estados Unidos responsável pela realização de pesquisas e produção de recomendações para a prevenção de lesões e doenças relacionada com o trabalho, apresenta três diferentes limites: um referente a um longo período de exposição de 25 ppm, durante 10 horas; outro como limite de curto prazo de 35 ppm, durante no máximo 15 minutos; e em casos de exposição à 300 ppm considera como imediata periculosidade à vida e à saúde (DHHS, 2004).

2.2 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DA AMÔNIA

Os malefícios à saúde humana e animal, somados aos impactos ambientais causados pelo gás amônia, fomentam o desenvolvimento de técnicas e sistemas de controle de odores eficazes na remoção desse composto. De forma geral, as técnicas de tratamento podem ser destrutivas e não destrutivas.

As tecnologias não destrutivas (como a adsorção e a condensação, por exemplo) objetivam transferir os compostos da fase gasosa para a fase líquida ou sólida. As destrutivas removem o poluente através da sua destruição ou oxidação total do composto.. Dentre as tecnologias destrutivas, pode-se citar a , lavagem química, o tratamento biológico através da biofiltração, a incineração térmica ou catalítica ou

¹ *Occupational Safety & Health Administration*

² *National Institute for Occupational Safety and Health*

não catalítica, e os processos oxidativos avançados (POA), como a oxidação fotocatalítica (BUSCA & PISTARINO, 2003).

A escolha da técnica de tratamento pode ser balizada segundo os seguintes critérios: concentração inicial do poluente na corrente gasosa; o capital disponível para o investimento; a disponibilidade de área física para implementação do tratamento; o consumo de energia; e o interesse ou não na eliminação completa do poluente e/ou subprodutos gerados (BAQUERIZO et al., 2007), dentre outros

Nos últimos anos, as técnicas destrutivas, como os tratamentos biológicos, tornaram-se uma alternativa eficaz e barata quando comparados aos tratamentos convencionais (SAKUMA et al., 2008; KAWASE, 2014). A biofiltração tem sido utilizada com sucesso para eliminar compostos presentes em correntes de ar com grandes volumes, contendo níveis baixos a moderados de uma variedade de poluentes, tais como, compostos orgânicos voláteis (COV), amônia e compostos sulfurosos (KAWASE, 2014).

A degradação de amônia através da biofiltração, geralmente ocorre segundo as reações do ciclo do nitrogênio. Quando os microrganismos são suportados em algum material, a filtração pode ser denominada de biolavagem-*biotrickling* (DESHUSSES & GABRIEL, 2005). A utilização deste tratamento é uma prática conhecida no controle de odores do gás amonia proveniente da suinocultura (KENNES & VEIGA, 2001; SHERIDAN et al., 2002). Entretanto, as suas limitações estão relacionadas à dependência dos fatores ambientais como pH, temperatura e umidade. Além disso, requer espaços físicos consideráveis e apresentam redução da eficiência na remoção de poluentes para operação de longo prazo.

Outra técnica que está começando a ganhar destaque é a oxidação fotocatalítica. Esta técnica, também conhecida como fotocatalise heterogênea, pertence aos processos oxidativos avançados. Esses processos são considerados como destrutivos de poluentes, uma vez que espécies altamente oxidantes, como radicais hidroperoxila (HO_2°), radicais superóxido (O_2°) e, principalmente, os radicais hidroxila (OH°) gerados em reações fotocatalíticas, são capazes de reagir com compostos orgânicos e inorgânicos mineralizando-os ou causando a redução da sua toxicidade (RIBEIRO et al., 2015; CANIZARES et al., 2009; SURI et al., 1993).

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em sistemas heterogêneos, quando na presença de catalisadores sólidos; e homogêneos, para os demais catalisadores, com ou sem a utilização da irradiação para a geração dos radicais (Quadro 2). Correspondem ao

grupo dos processos oxidativos avançados a oxidação fotocatalítica através de semicondutores como o TiO_2 ; a utilização de oxidantes fortes, como o de ozônio (O_3); peróxido de hidrogênio (H_2O_2); decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) (LEGRINI et al. 1993; HUANG et al., 1993).

Quadro 2 - Classificação dos processos oxidativos avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	$\text{H}_2\text{OS}/\text{US}$
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/OH^-
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FE}_{2+}$ (FENTON)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

Fonte: Adaptado de (HUANG et al, 1993).

A aplicação da oxidação fotocatalítica no tratamento do gás amônia é oportuna uma vez que o principal produto gerado da reação é o N_2 (KOLINKO & KOZLOV, 2009; WU et al., 2014) Por outro lado, muitas pesquisas abordam investigações sobre os subprodutos gerados dessa reação, os quais podem ser tão poluentes quanto o NH_3 . Neste cenário, fica evidente a importância de estudos complementares, uma vez que a oxidação fotocatalítica ainda é recente e tem capacidade de ser melhorada, como no caso da aplicação em NH_3 .

O grupo de pesquisas do LCQar – Laboratório de Controle e Qualidade do Ar, da Universidade Federal de Santa Catarina, vem desenvolvendo alguns estudos relacionados ao tratamento de compostos odoríficos através da oxidação fotocatalítica (BRANCHER, 2012; GODKE, 2011; OLIVEIRA, 2011; CAMPUS, 2009). O presente

trabalho corresponde ao primeiro estudo realizado pelo laboratório aplicando a oxidação fotocatalítica no tratamento do NH_3 .

2.3 OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Os primeiros relatos sobre fotocatalise heterogênea datam da década de setenta. Fujishima e Honda (1972), foram considerados os precursores da técnica, o que justifica o termo “efeito Honda-Fujishima” ainda hoje associado à oxidação fotocatalítica. No princípio, as pesquisas visavam à produção de combustíveis através da transformação de energia solar em química. Honda-Fujishima foram capazes de gerar hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água, em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica.

A aplicação da oxidação fotocatalítica na degradação de poluentes na fase gasosa foi iniciada por Djeghri (1974). Quase dez anos depois, a fotocatalise ganhava uma nova aplicação no tratamento de água, realizada por Pruden & Ollis (1983). Já nesse período, foi demonstrado que a oxidação fotocatalítica aplicada à oxidação de compostos presentes em fase gasosa apresentava resultados mais eficientes, a custos menores, que quando comparada a da aplicação para líquidos (MÉNDEZ et al, 1998). Desde então, a utilização de fotocatalise em sistemas gasosos tem sido investigada com interesse exponencial, especialmente durante as últimas duas décadas (VERBRUGGEN, 2015).

A aplicação da técnica vai além de sistemas gasosos. Os principais fatores que contribuíram para isso referem-se à técnica apresentar bons resultados no tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos, presentes em misturas complexas; à facilidade de operação uma vez que é operada em temperatura e pressão ambiente; à baixa seletividade, possibilitando o tratamento de uma gama de compostos; e o mais recente fator, que é o uso de ferramentas da nanotecnologia para aperfeiçoar os fotocatalizadores. Todas essas características apontam a oxidação fotocatalítica como uma tecnologia de ponta (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015).

A Figura 2 exemplifica algumas das principais aplicações da fotocatalise heterogênea, como a desodorização do ar; a converção de energia solar em energia química; incluindo a geração de hidrogênio; a inativação e destruição de bactérias; o desenvolvimento de superfícies auto-limpantes e auto-esterilizantes; e superfícies anti-embaçantes, dentre outras (FUJISHIMA & ZHANG, 2006).

Figura 2 - Principais aplicações da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se que grande parte das aplicações da oxidação fotocatalítica estão direcionadas em melhorar a rotina do ser humano através de aplicações pertinentes, com potencial de novos produtos comerciais. Apesar de todos os benefícios que a técnica já faz ou pode proporcionar, existem alguns fatores que a limitam e postergam a sua industrialização.

A necessidade da presença de moléculas de água para a geração dos radicais hidroxilas, é um fator de difícil solução uma vez que, geralmente maiores eficiências de conversão de poluentes estão associadas à umidade presente no processo (DONG et al., 2015). A utilização de radiação ultravioleta para ativação dos fotocatalisadores, requer manutenção e gera gastos, através do consumo de energia. Essa limitante está começando a ser solucionada através de dopantes nos semicondutores, que aumentam a absorção de luz visível (DIKER et al., 2011).

Tem-se também como inconvenientes a possibilidade de geração de produtos mais tóxicos que o poluente precursor e/ou a desativação dos fotocatalisadores através de compostos indesejáveis, muitas vezes, os subprodutos das reações. Quando apresentado o mecanismo da oxidação fotocatalítica do NH_3 no item 2.3.1.4., será abordado com maior detalhamento sobre os subprodutos gerados desse poluente.

2.3.1 Mecanismo das Reações da oxidação fotocatalítica

A fotocatalise com luz ultravioleta (OFC-UV), pode ser compreendida como uma reação química provocada por fotoativação, através da ação de radiação ultravioleta, em um semicondutor inorgânico, como o TiO_2 . Pode-se dizer que as reações de oxidação fotocatalítica com ultravioleta possuem três pilares essenciais: a transferência de massa em meios porosos; a excitação eletrônica; e o mecanismo de reação fotoquímica (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015; LÓPEZ, 2015).

Nos tópicos a seguir, serão abordados os conceitos fundamentais da fotocatalise e o mecanismo de reação fotoquímica com o gás amônia.

2.3.1.1 Transferência de Massa em Meios Porosos

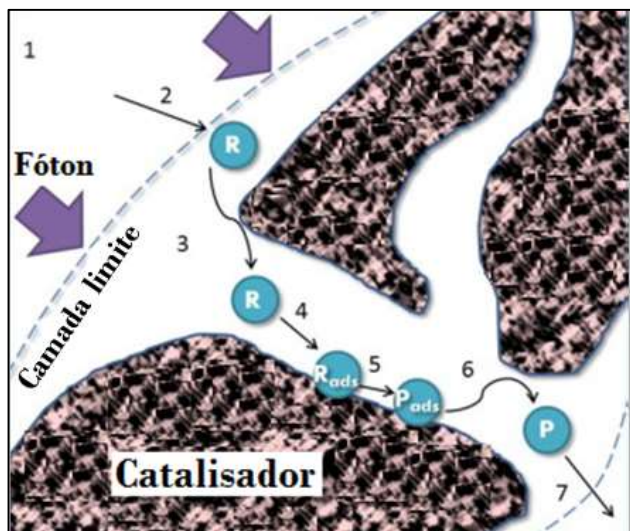
A transferência de massa em sistemas heterogêneos ocorre na interface gás-sólido, através de interações entre a superfície sólida do catalisador e as moléculas do reagente em fase gasosa (FOGLER, 2006). A irradiação UV fornece a energia para a iniciação das reações fotoquímicas na superfície do catalisador.

Geralmente, a transferência de massa na oxidação fotocatalítica com radiação ultravioleta pode ser dividida em sete processos elementares, ocorridos sequencialmente, conforme apresentado na Figura 3: (1) Transporte de poluentes precursores por correntes de ar; (2) Difusão externa - transferência de massa dos reagentes do fluxo principal para a superfície externa da partícula de catalisador; (3) Difusão interna dos reagentes através dos poros da partícula catalisadora; (4) Adsorção do reagente na superfície catalítica sobre os sítios ativos; (5) Reação fotoquímica sobre a superfície do catalisador; (6) Dessorção do produto de reação a partir da superfície do catalisador; (7) Transferência de massa dos produtos das proximidades da superfície para o interior da fase fluida (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015; LÓPEZ, 2015).

Em suma, as sete etapas descritas podem controlar a velocidade e o desempenho geral da oxidação fotocatalítica, uma vez que, por definição, quando reações heterogêneas ocorrem em estado estacionário as velocidades de adsorção, reação na superfície e dessorção são iguais (LEVENSPIEL, 2000; HAGEN, 2005; ZHONG & HAGHIGHAT, 2015).

A característica da molécula, as condições dinâmicas do fluido e a morfologia do catalisador são fatores que influenciam na transferência de massa dos reagentes na fotocatalise heterogênea (LÓPEZ, 2015). Desta forma, as etapas 3 e 7, correspondentes a difusão interna da molécula, são dependentes da temperatura, peso molecular, colisão integrante, pressão e comprimento característicos dos reagentes de difusão (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015). A transferência de massa durante as etapas 2-3 e 6-7, segundo López (2015) devem ocorrer em altas velocidades, a fim de que a equação da velocidade de reação seja dependente do regime cinético. Na Etapa 5 as interações fotoquímicas de reagentes e produtos, são identificadas como a transferência de massa mais complicada (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015).

Figura 3 - Processos de transferência de massa na oxidação fotocatalítica dos poluentes do ar dentro de um catalisador.



Fonte: Adaptado de (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015).

2.3.1.2 Excitação Eletrônica e Reação Fotoquímica

Os semicondutores são definidos como materiais que apresentam propriedades de condução elétrica intermediária. Em virtude disso, possuem duas regiões energéticas distintas: a de baixa energia refere-se à banda de valência (BV); e a de alta energia a banda de condução (BC). A energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo para banda de maior energia (BC) é conhecida como *band gap* (MILLS & LE HUNTE, 1997). Isso ocorre, quando o semicondutor absorve um fóton (reação fotoquímica) com energia $h\nu$ igual ou maior que a energia *band gap*, então é iniciada a excitação e a transferência de elétrons da BV à BC (e BC^-), e ao mesmo tempo criam-se lacunas positivas na BV ($h\nu^+$) (MUNIR et al., 2015). Como resultado, a promoção dos elétrons da BV para a BC, gera um par elétron/lacuna ($BC\ e^-/BV\ h^+$), essa superfície portadora de cargas reage com espécies químicas como H_2O , OH^- , e O_2 , e formam radicais fortemente reativos, como radicais hidroxila ($\bullet OH$) e radicais superóxido ($O_2\bullet^-$). Esses últimos, iniciam uma série de reações com os poluentes adsorvidos na superfície do catalisador, como quebra de ligações, substituição e transferência de elétrons. (YASMINA et al., 2014; ZHONG & HAGHIGHAT, 2015; LÓPEZ, 2015).

Durante as reações dos poluentes adsorvidos no catalisador Geng et al (2008) e Kolinko & Kozlov (2009), esclarecem que é possível ocorrer a conversão de algumas espécies com alterações químicas, ocasionando na geração dos subprodutos indesejáveis. Sabe-se que para o NH_3 a formação de subprodutos pode ser influenciada pelo tempo de reação e a concentração inicial deste poluente (GENG et al., 2008a; GENG et al., 2008b).

Na literatura vários trabalhos envolvem diversos catalisadores semicondutores, como o TiO_2 , Óxido de Zinco (ZnO), Óxido de Ferro III (Fe_2O_3), Dióxido de Estanho (SnO_2) e Óxido de Alumínio (Al_2O_3), Sulfeto de Zinco (ZnS), Sulfeto de Cádmio (CdS) e Pentóxido de Vanádio (V_2O_5) (NAKATA & FUJISHIMA, 2012; YASMINA et al., 2014).



O TiO_2 é considerando o mais estudado e utilizado na degradação do NH_3 gasoso, e a fase cristalina anatase geralmente apresenta melhores resultados que a fase cristalina rutilo. Isso é justificado uma vez que o *band gap* (a energia mínima para excitar o TiO_2) está relacionado com as estruturas de rede cristalina dos semicondutores (ZHONG & HAGHIGHAT, 2015). No caso do TiO_2 a fase cristalina anatase (3,2 eV) apresenta maior fotoatividade na degradação de

compostos, devido à baixa taxa de recombinação de seus elétrons fotogerados (QING et al., 2015).

Alguns estudos utilizam o TiO_2 na fase rutilo (3,0 eV) devido a sua energia de *band gap* ser menor que da anatase, o que via de regra facilitaria o salto eletrônico e favoreceria a oxidação fotocatalítica. Entretanto, isso não ocorre.

As justificativas para o não favorecimento da oxidação fotocatalítica com o TiO_2 na fase rutilo são baseadas em hipóteses levantadas por autores, uma vez que isso ainda está sob investigação. Por exemplo, Yao et al. (2016) apontam a recombinação de elétrons e a menor capacidade de adsorção de oxigênio, como razões para o desfavorecimento da oxidação fotocatalítica em rutilo. Em contrapartida, é verificado que a mistura das duas fases anatase/rutilo apresenta benefícios durante a recombinação de elétrons e lacunas fotogerados, proporcionando melhor atividade fotocatalítica (YAN, 2005). Um exemplo trivial são os ótimos resultados, em diversas aplicações, oferecidos pelo material comercial Degussa P25. Conforme apresentado em Brancher (2012) esse material é composto de 90,3% anatase e 9,7 % rutilo, Moreira (2011) apresenta resultados semelhantes: 90,2% para anatase e 9,8% rutilo. No Quadro 3 a seguir, são apresentadas as formas alotrópicas do TiO_2 mais representativas na fotocatalise.

Quadro 3 – Principais estruturas cristalinas do dióxido de titânio utilizadas na oxidação fotocatalítica.

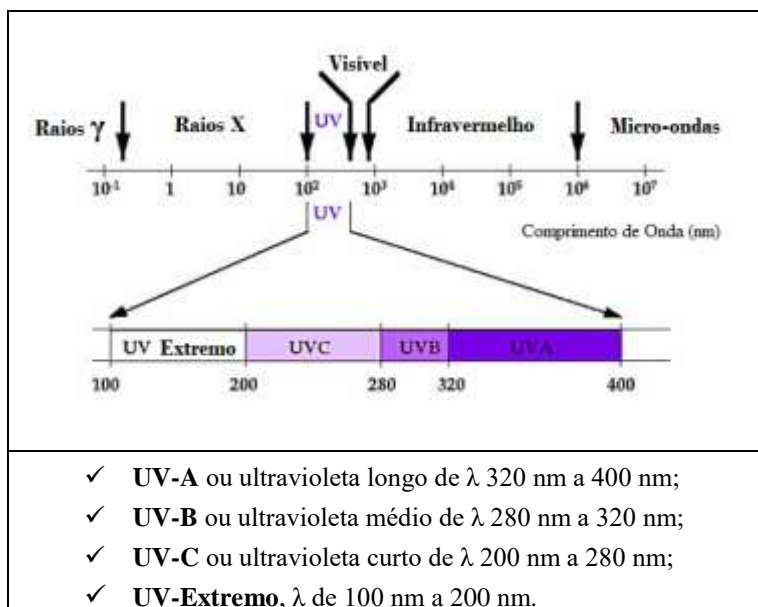
ESTRUTURAS CRISTALINAS	FORMAS ALOTRÓPICAS	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (<i>band gap</i>)
ANATASE Tetragonal		3,2 eV
RUTILO Tetragonal		3,0 eV

Fonte: Adaptado de (QING et al., 2015).

2.3.1.3 Radiação Ultravioleta e Fotoativação do TiO_2

O espectro eletromagnético compõe todas as ondas eletromagnéticas conhecidas, incluindo raios gama (γ), raios x, luz ultravioleta, luz visível, a luz infravermelha, microondas e ondas de rádio, conforme apresentado na Figura 4. A luz solar é composta de um espectro contínuo de radiação eletromagnética que está dividido em três principais regiões de comprimentos de onda (λ): ultravioleta; visível e infravermelho. A radiação Ultravioleta (UV) apresenta maior frequência e menor λ do que a luz visível. As frequências variam de 7.5×10^{14} Hz a 3×10^{17} Hz; a energia de 3×10^3 eV; o λ de 100 a 400 nm. A radiação UV é ainda dividida em quatro seções: UV-A; UV-B; UV-C e UV-Extremo (SOEHNGE, et al.,1998).

Figura 4 - Espectro electromagnético.



Fonte: Adaptado de (SOEHNGE et al.,1998).

Aproximadamente apenas 3 % da radiação UV emitida pelo sol chega à superfície terrestre. Dessa totalidade, conforme apresentado no

Quadro 4, a radiação do tipo UV-A corresponde a (2,4 %) dos raios ultravioleta que efetivamente chegam à superfície da Terra; UV-B (0,5%) sendo parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera, a parcela UV-C que chega à Terra é totalmente absorvida pelo oxigênio e pelo ozônio da atmosfera (MO et al., 2009).

Quadro 4 - Característica da luz solar em um dia sem nuvens.

Faixa	Intensidade (W.M ⁻²)	Proporção (%)
UV-C	0	0
UV-B	5	0,5
UV-A	27	2,4

Fonte: Adaptado de (BRANCHER, 2012).

A radiação eletromagnética é emitida de forma descontínua, ou seja, em pequenos “pacotes” de energia chamados quanta (fóton), cada um com energia (E) proporcional à sua frequência da radiação (ν) conforme apresentado na equação (1). O TiO₂ possui característica espectral de absorção por luz solar, ou iluminação artificial, em um comprimento de onda abaixo de 387 nm (equação (2)) considerando que a energia ($h\nu$) necessária para ativar o TiO₂ de 3,2 eV (anatase) (FERREIRA, 2005).

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (2)$$

E: energia

ν : frequência da radiação

$\lambda \leq$: comprimento de onda (nm)

h: Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15}$ (eV .s)

c: velocidade da luz = $2,998 \times 10^8$ (m.s⁻¹)

$h\nu$: energia de ativação do TiO₂ = 3,2 (eV) para anatase

A radiação UV, através do comprimento de onda e a intensidade, apresenta um grande efeito sobre a taxa de reação nos processos fotocatalíticos (MO et al., 2009).

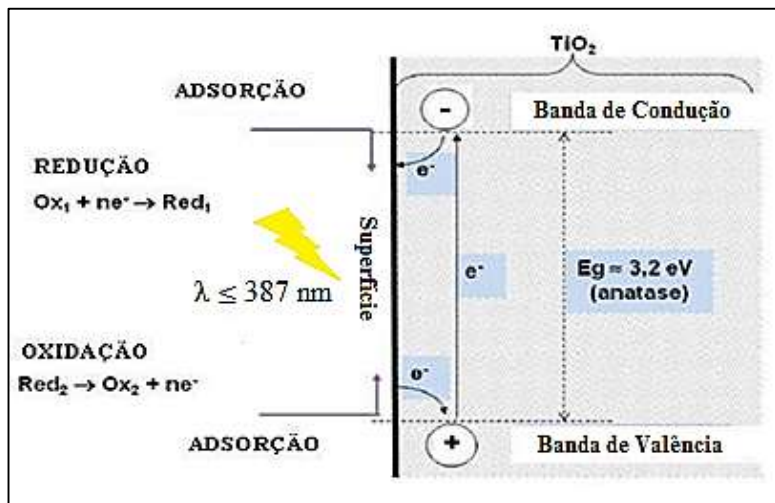
Inúmeras pesquisas são realizadas a fim de aumentar a atividade de luz visível do TiO_2 . Melhorias nesse aspecto trariam, em sistemas reacionais como a oxidação fotocatalítica, benefícios dos pontos de vista ecológico e econômico. São realizadas para este fim a dopagem com elementos não metálicos tais como, Carbono (DONG et al., 2011), Nitrogênio, Enxofre (LI et al., 2007), Flúor, Iodo e Boro (YU et al., 2002; WANG et al., 2008; LI & SHANG, 2010).

A fotoexcitação via irradiação artificial UV (UV-A, UV-B e UV-C) do TiO_2 é a forma convencional de ativação desse semicondutor (MENDONÇA, 2010). As lâmpadas germicidas (UV-C, 254 nm) podem apresentar a limitação de gerar mais produtos intermediários (MO et al., 2009). Já as lâmpadas mais comuns e que apresentam melhores resultados na ativação do TiO_2 correspondem às lâmpadas fluorescentes de luz negra, e BLB "*blacklight blue*" (UV-A 300-370 nm). Investigações foram realizadas com TiO_2 sob luz visível e UV-A, na degradação de NH_3 gasosa. Os autores Wu, et al. (2014) constataram que quando o TiO_2 foi irradiado por UV-A, a irradiação foi mais estável e consequentemente a degradação de NH_3 foi mais constante que quando irradiado sob luz visível.

2.3.1.4 Mecanismo da oxidação fotocatalítica do gás amônia com luz UV e TiO_2

O mecanismo geral da fotocatalise é esquematizado na Figura 5, quando o dióxido de titânio é irradiado com luz no comprimento de onda adequado, menor que 387 nm, ocorre a absorção de um fóton, o par formado e^-_{BC}/h^+_{BV} reage por meio de reações de oxidação e redução com as moléculas de água, oxigênio ou com os poluentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador.

Figura 5 - Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO₂.



*E_g – Energia de Gap.

Fonte: Adaptado de (HERMANN, 2010).

As reações (1) à (11) resumem as principais reações que ocorrem quando o dióxido de titânio é irradiado. Nesse processo, observa-se a formação de várias espécies transitentes de alta reatividade, além dos radicais hidroxila (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; FERREIRA, 2005; ZHONG & HAGHIGHAT, 2015).

Fotoativação da partícula de semicondutor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do TiO₂:



Formação de íon radical superóxido:



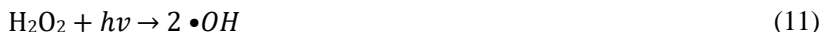
Formação do peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



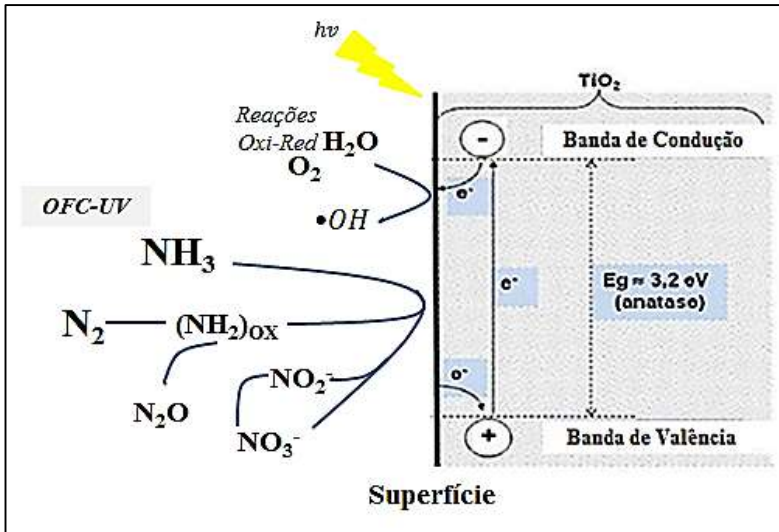
Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxila:



O mecanismo geral de oxidação fotocatalítica com irradiação UV e TiO_2 na degradação de Amônia é apresentado na Figura 6. Observa-se que um fóton com energia $h\nu$ é absorvido pelo semiconductor provocando a excitação das moléculas. Essa excitação favorece o salto eletrônico da banda BV de menor energia para a BC de maior energia. O resultado desse processo corresponde á lacunas positivas fortemente oxidantes (h^+) e elétrons fortemente redutores (e^-) (ALTOMARE & SELLI, 2013; LÓPEZ, 2015). A migração e formação de lacunas na superfície do catalisador, segundo López (2015), corresponde a uma etapa importante para que ocorra uma efetiva fotocatalise heterogênea, pois é neste local que ocorrerá as reações com o NH_3 adsorvido. As reações de superfície das lacunas com o radical OH^- , oriundo da dissociação da água adsorvida, favorece a formação dos radicais $\bullet OH$, os quais são os agentes oxidades do NH_3 . Os elétrons na superfície do

catalisador reduzem rapidamente e os aceptores de elétrons O_2 e intermediários a $\bullet OOH$ e H_2O_2 , produzindo reações em cadeia. O percurso principal da reação de oxidação do NH_3 gera como produto N_2 . Entretanto, reações paralelas e simultâneas formam dentre outros, como sob forma oxidada reativa, a amina (NH_2) (ALDOMARE & SELLI, 2013), óxido nitroso (N_2O) (KOLINKO & KOZLOV, 2009), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) como principais subprodutos (YAMAZOE, OKUMURA & TANAKA, 2007; KOLINKO & KOZLOV, 2009; WU et al., 2014).

Figura 6 - Mecanismo da oxidação fotocatalítica de amônia, com irradiação UV em uma partícula de TiO_2 .



* E_g – Energia de Gap.

Fonte: Adaptado de (HERMANN, 2010; ALDOMARE & SELLI, 2013)

A formação de N_2O ocorre como um resultado da decomposição do ácido hiponitroso (HNO), que por sua vez retorna nas seguintes seqüências de reação (KOLINKO & KOZLOV, 2009):





Segundo Guarino, Costa & Selli, (2008), a produção de N_2 , N_2O e NO_2 em processos fotocatalíticos ocorre segundo três principais reações:



Yamazoe, Okumura & Tanaka, (2007) reportaram que a oxidação fotocatalítica do NH_3 na presença de TiO_2/UV apresentou uma conversão de 100%, obtendo como produto principal N_2 (88%) e N_2O como subproduto. O intermediário dessa reação foi NH_2 , semelhantemente como o proposto por Kolinko & Kozlov, (2009) nas reações (12), (13) e (14).

O óxido nitroso, eventualmente gerado na oxidação fotocatalítica do NH_3 , é um gás de efeito estufa, apresenta um tempo de vida cerca de 150 anos na atmosfera e pode contribuir com a destruição da camada de ozônio até 310 vezes a mais que o CO_2 . Uma das formas de destruição desse composto ocorre na estratosfera, por fotólise e oxidação (GUARINO, 2008). Neste cenário, estudos de redução de subprodutos do N_2O são necessários. Algo semelhante foi proposto no trabalho de Kolinko e Kozlov (2009) através da modificação do semicondutor de TiO_2 . Basicamente, os autores testaram o semicondutor impregnando-o com óxidos de metais de transição como NiO , V_2O_5 , MoO_3 e Fe_2O_3 , e com metais nobres como Ag , Au , Pt , Pd a fim de reduzir a geração dos subprodutos NO_3^- e N_2O provenientes da oxidação fotocatalítica do NH_3 . Foi constatado que o melhor resultado de conversão de amônia em N_2O (7%), N_2 (71%) e HNO_3 adsorbido no semicondutor (22%), foi através de TiO_2 anatase puro, sem nenhuma modificação com metais.

2.3.2 Fatores que influenciam o processo de oxidação fotocatalítica

Vários fatores são reportados como influenciadores do processo fotocatalítico, alguns essenciais como: a presença de oxigênio; tipo de fotocatalisador; e irradiação adequada. Os outros fatores são compreendidos como fundamentais, ou seja quando controlados podem favorecer e otimizar as reações de oxidação fotocatalítica, sendo eles: concentração de entrada do poluente; comprimento de onda; e intensidade da fonte de luz; umidade; quantidade de catalisador; temperatura; formação de compostos de degradação intermediários; operação do reator (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; BERGER, 2011; BRANCHER, 2012; LÓPEZ, 2015). Além disso, a natureza do fotocatalisador através da sua morfologia de superfície, tamanho de partícula e tamanho de agregado, também são apontados como fatores fundamentais (SUAVE, 2013). A seguir, serão abordados alguns dos principais fatores influenciadores da oxidação fotocatalítica.

D) Concentração inicial do poluente

A taxa de degradação fotocatalítica do poluente geralmente exhibe o comportamento de saturação, ou seja, aumenta com o aumento de concentração do poluente até um determinado nível (SUAVE, 2013). A velocidade de reação está relacionada com a probabilidade de que os poluentes reajam com os radicais $\bullet OH$. Quando a concentração do poluente aumenta, essa probabilidade também aumenta, ocasionando uma melhoria na velocidade de degradação. No entanto, para altas concentrações de poluentes, a velocidade de degradação pode diminuir, uma vez que, a geração de $\bullet OH$ se vê comprometida quando os sítios ativos se saturam do poluente adsorvido (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006; BRANCHER, 2012). Além disso, é reportado por Almeida (2011) e López (2015) que altas concentrações dos poluentes podem absorver a radiação, impedindo a chegada dela sobre a superfície do catalisador, o que também influenciaria de forma negativa a velocidade das reações.

Intermediários gerados durante o processo fotocatalítico também podem afetar a taxa de degradação dos compostos precursores. Uma maior concentração inicial produzirá maior concentração de espécies intermediárias adsorvidas, o que prolongaria ainda mais o tempo de irradiação necessário para a mineralização total do poluente precursor devido à competição direta sobre o fotocatalisador não seletivo,

afetando a velocidade global da reação (SUAVE, 2013; CHONG et al., 2010).

Os autores Geng, et al., (2008) demonstraram que a degradação fotocatalítica do NH_3 com TiO_2 é uma função dependente da concentração inicial. A velocidade de degradação de amônia diminuiu quando ocorreu um aumento da concentração inicial de NH_3 (3,68 a 38,10 mg L^{-1}). O decaimento da velocidade de reação pode estar relacionado com as seguintes razões levantadas pelo autor: (i) os subprodutos degradados, NO_2^- ou NO_3^- , os quais são adsorvidos na superfície do catalisador, inibiram a adsorção do NH_3 (precursor) para os locais reativos do catalisador; (ii) os subprodutos degradados (NO_2^- ou NO_3^-), agiram como sequestrantes de furos gerados no processo fotocatalítico, e isso prejudicou a ação fotocatalítica; (iii) O processo de degradação fotocatalítica de amônia, agindo como um mecanismo de radicais, em que amônia transita entre NO_3^- para NO_2^- correspondendo a um produto imediato, pode ser retardada pela transição de NO_2^- para NO_3^- .

II) Dosagem de Catalisador

A importância de se estudar a quantidade ideal de catalisador utilizado em uma reação fotocatalítica é devido ao fato que as reações da oxidação fotocatalítica heterogênea ocorrem na superfície do catalisador, conforme apresentado no Item (2.3.1.1). Se a quantidade depositada no suporte for baixa, pode ocorrer que o número de sítios ativos não sejam suficientes para que a reação aconteça, ocasionando na diminuição da taxa de reação e da eficiência do processo. Por outro lado, tem-se que um excesso de catalisador pode tornar opaco o meio, diminuindo a eficiência da radiação e a quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos, e o excesso de material geraria gastos econômicos. Geralmente, a decomposição tende a aumentar com a dosagem de fotocatalisador, devido a uma maior área superficial de sítios catalíticos para a adsorção e degradação de moléculas do poluente (SUAVE, 2013).

A quantidade ideal de catalisador é estudada de modo que seja evitado o excesso e também que garanta a absorção total dos fótons de radiação para a fotodegradação eficiente (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006). Para balizar os experimentos, a concentração ideal depende da geometria e das condições de trabalho do fotoreator. Esta concentração é definida como a quantidade de fotocatalisador na

qual toda a superfície exposta das partículas está totalmente iluminada, (MALATO et al., 2009).

III) Natureza do Fotocatalisador

Os avanços recentes ocorridos no desenvolvimento de fotocatalisadores a base de TiO_2 , geralmente estão associados em melhorias no processo de síntese e/ou modificação do TiO_2 quanto a sua forma e tamanho de partícula. Em processos fotocatalíticos heterogêneos, a utilização de nanofotocatalisadores ocorre principalmente pelo incremento da área superficial. Essa grandeza expressa em $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ corresponde à área específica do material, e está diretamente ligada às dimensões e a forma da partícula (MENDONÇA, 2010).

Conceitualmente, um nanomaterial, de acordo com a ISO/TR 12885-2008, corresponde à seguinte definição: “Material nanoestruturado e/ou composto por nano-objetos abaixo de 100 nm, de uma ou mais dimensões, onde o aparecimento de fenômenos são dependentes do tamanho da matéria e, tais fenômenos, normalmente permite novas aplicações”.

A nanotecnologia apresenta-se como uma ferramenta para auxiliar na compreensão, no controle da matéria e os processos em nanoescala. Essa tecnologia utiliza-se das propriedades dos materiais em nanoescala, que são diferentes das propriedades dos átomos individuais e das moléculas, e grandes quantidades de matéria, para criar materiais melhores, dispositivos e sistemas que exploram essas novas propriedades (AYAT et al., 2014).

A aplicação de nanofotocatalisadores de TiO_2 na oxidação fotocatalítica tem apresentado resultados promissores em diversos compartimentos ambientais: no tratamento do ar (ASAHI et al., 2014; SANG, ZHAO e BURDA, 2014; TEJASVI, SHARMA e UPADHYAY, 2015); despoluição da água (BOUHADOUN et al., 2015; AYAT et al., 2014; LEE & CHOO, 2014; OZA et al., 2013); bem como no tratamento da amônia (BOULINGUIEZ et al., 2008; ZBIERANOWSKI & AHERNE, 2013).

Novas morfologias de TiO_2 (FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2008) como nanopartículas (BRANDÃO, 2008), nanoesferas (XIANG, YU, JARONIEC, 2011; CHEN et al., 2011), nanofitas, nanotubos (NAKATA et al., 2011; YU & DAI, 2010), nanofibras (CHENG et al.,

2010) possibilitam aperfeiçoar e funcionalizar o semicondutor, que anteriormente apresentava-se em escala *bulk*³. Escolher materiais de TiO₂ com as dimensionalidades adequadas possibilita tirar o máximo proveito das propriedades fotocatalíticas (FUJISHIMA, ZHANG & TRYK, 2008).

Apesar dos benefícios evidentes do TiO₂ em nanoescala, ainda é necessário estudos de longo prazo a fim de esclarecer as questões da sua toxicidade para seres humanos e impacto sobre o meio ambiente. Quando em nanoescala, as interações do TiO₂ com o meio ambiente aquático, solo e atmosférico, podem ser diferentes que quando o material era *bulk*. Os autores Ray, Yu & Fu, (2009) abordam que é necessário entender os efeitos à nível celular que ocorre quando as nanopartículas são submetidas à biodegradação no ambiente, e que as novas propriedades dos nanomateriais pode levar a efeitos biológicos adversos, pois podem possuir o potencial de causar toxicidade aos organismos presentes.

IV) Temperatura

A velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, uma vez que estas apresentam comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons, não necessitando de aquecimento, e a energia de ativação é muito pequena (GÁLVEZ et al., 2001). Entretanto, a temperatura tem uma forte relação na adsorção e na dessorção dos componentes gasosos sobre o catalisador. A adsorção dos poluentes decai progressivamente com o aumento da temperatura, enquanto a cinética da reação propriamente dita é melhorada (LÓPEZ, 2015).

Estudos têm relatado que a temperatura ótima para a reação de oxidação fotocatalítica está na faixa de 20 a 80°C (CHONG et al., 2010; MALATO et al., 2009). Geralmente, uma temperatura acima de 80°C aumenta a taxa de recombinação do par elétron/lacuna e os processos de dessorção das espécies reagentes adsorvidas, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica (CHONG et al., 2010; GAYA & ABDULLAH, 2008; GOGATE & PANDIT, 2004).

³ Bulk, sólido massivo grande o suficiente para que a média estatística de suas propriedades seja independente do número de partículas (XIANG, YU, JARONIEC, 2011).

V) Umidade

A umidade presente na corrente de entrada é considerada, na fotocatalise heterogênea em fase gasosa, a principal fonte de radicais hidroxila. Esses correspondem aos oxidantes primários das reações, e conseqüentemente são consumidos durante as mesmas, conforme apresentado nas Equações (4 - 11) do Item 2.3.1.4 (ROCHETTO, 2012). No entanto, sabe-se que os radicais hidroxila também são formados a partir das reações do íon superóxido.

Nos primeiros estudos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa foram apresentados os benefícios causados pela presença de umidade. De forma geral, na ausência de vapor de água a atividade fotocatalítica do TiO_2 decai rapidamente. Em condições úmidas a reação pode ser mantida sem problemas de desativação do catalisador, associados a umidade (ROCHETTO, 2012). Muitos autores têm mostrado que a umidade até 40-50% pode favorecer a degradação e que em percentuais acima disso a conversão não é mais beneficiada, tornando-se constante (ÂNAGELO et al., 2013). No quesito umidade, não existe uma consonância absoluta, uma vez que por alguns autores é apontado como benéfico o incremento da umidade; outros reportam efeitos negativos e ainda outros observam efeito duplo, tanto positivo quanto negativo, encontrando um valor referencial ótimo na umidade, como o apresentado anteriormente (VILDOZO et al., 2011; LÓPEZ, 2015). No entanto, é conhecido que o recobrimento da superfície do TiO_2 gerado por camadas de água formada a partir de umidade do ar, pode ser prejudicial na absorção da radiação e conseqüentemente, reduzir a ativação do catalisador (GARCIA-HERNANDEZ et al., 2012).

Em condições de 0% de umidade relativa e à 80,4 ppm de NH_3 de concentração inicial, a degradação fotocatalítica do gás amônia, com TiO_2 , obteve conversões de N_2 (71%) (KOLINKO & KOZLOV, 2009). Isto corrobora com a ideia que a umidade não é essencial, mas sim fundamental.

VI) Oxigênio

A presença de O_2 é essencial nos processos de oxidação fotocatalítica. Além de ser o principal reagente, o oxigênio molecular, também gera diversas formas de íons de oxigênio reduzido, que se decompõem em radicais hidroxila. O O_2 atua como receptor de elétrons, na banda de condução do semicondutor, dificultando as reações de recombinação dos pares de elétrons (SUAVE, 2013). A falta de

oxigênio inibe a fotoxidação catalítica, pois além de dificultar a reação da água com as lacunas fotogeradas pela alta taxa de recombinação dos pares de elétrons, também não disponibiliza para o sistema as importantes espécies derivadas de O_2 (ROCHETTO, 2012).

2.4 SUPERFÍCIES DE DEPOSIÇÃO

O TiO_2 pode ser suportado em várias superfícies a fim de aumentar a área superficial através da redução de aglomerados, os quais são geralmente formados quando o TiO_2 apresenta-se em nanoescala (FUKUZUM et al., 2012; OUZZINE et al., 2014). Os autores Puma, et al., (2008) e Shan, et al., (2010), complementam que a deposição em suportes pode ter um efeito profundo e irreversível das propriedades fotocatalíticas do fotocatalisador, podendo melhorar ainda mais as suas taxas de reação. Os materiais de deposição, também conhecidos como substratos ou suportes, apresentam diferentes tipos de matrizes e essas matrizes em diferentes formas. O Quadro 5, a seguir, apresenta alguns suportes já utilizados para a deposição do TiO_2 .

Quadro 5 - Superfícies de deposição do TiO_2 .

Material de Suporte	Autor
Polímero	Sahin & Yranci, 2015
Sílica	Van-Grieken et al., 2002
Vidro	Brancher, 2012; Oliveira, 2011; Wanga et al., 2015; López, 2015
Alumina	Choi et al., 2007
Argila	Mogyorosi, Dekany e Fendler, 2003
Zeólitos	Hisanaga & Tanaka, 2002
Fibras	Araujo, 2014
Carvão ativado	Leary & Westwood, 2011, Jitianu et al, 2004; Ouzzine et al., 2014 Meng et al., 2014; Strachowski & Bystrzejewski, 2015; Puma et al., 2008; Jitianu et al, 2004; Shan et al., 2010; Wang et al., 2009; Velasco, Parra & Ania, 2010; Hakamizadeh et al., 2014; Slimen et al., 2015
Manta polimérica com carvão ativado	Guo et al., 2008; Shi et al., 2008; Ao & Lee 2003; Ao & Lee, 2005.

Fonte: Próprio autor.

Puma et al., (2008) levantaram alguns critérios subjacentes para auxiliar na seleção de um suporte para o fotocatalisador TiO_2 , tais como: (i) apresentar características transparentes ou pelo menos permitir que alguma radiação ultravioleta passe através dela, além disso o material deve ser quimicamente inerte ou não reativo para as moléculas poluentes, seus intermediários e ao sistema circundante; (ii) possuir potencial de vínculo, quer seja através de interação física ou química; (iii) ter uma área superficial elevada e uma forte afinidade de adsorção para os poluentes (compostos orgânicos ou inorgânicos) a ser degradado. Este critério contribui reduzindo os intermediários produzidos durante a degradação fotocatalítica, uma vez que favorece ainda mais o processo de transferência de massa.

O carvão ativado (CA) tem sido extensivamente estudado e usado como suporte para o TiO_2 uma vez que apresenta alguns dos critérios levantados anteriormente (PUMA et al., 2008; JITIANU et al., 2004; SHAN et al., 2010; OUZZINE et al., 2014; MENG et al., 2014; STRACHOWSKI & BYSTRZEJEWSKI, 2015). Os resultados de misturas de carvão ativado com TiO_2 são amplamente relatados por conduzir melhoras na atividade fotocatalítica (WANG et al., 2009; VELASCO, PARRA & ANIA, 2010; HAKAMIZADEH et al., 2014; SLIMEN et al., 2015). Isto é atribuível à porosidade do suporte, proporcionando alta capacidade de adsorção e por permitir passagem livre de espécies para reagir com as partículas de TiO_2 (MENG et al. 2014).

Alguns benefícios da utilização do CA como suporte de TiO_2 foram apresentados por Leary & Westwood (2011), tais como:

- (a) A alta capacidade de adsorção e a grande área de superfície do carvão ativado propiciam a ancoragem de grandes quantidades de fotocatalisadores. A autora Sauer (2006) complementa que os carvões ativados apresentam uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada, principalmente, com a distribuição de tamanhos de poros, área superficial e volume de poros;
- (b) As partículas de TiO_2 se aglomeram na superfície do carvão sem ser adsorvidas nos microporos deste. Os poros do carvão ativado são divididos em microporos ($< 20\text{Å}$), mesoporos (20 a 500 Å) e macroporos ($>500\text{ Å}$) (SAUER, 2006);
- (c) Os compostos orgânicos são hidrofóbicos enquanto que as partículas de TiO_2 , quando expostas a radiação UV, são hidrofílicas. O carvão ativado pode favorecer a aproximação das moléculas dos

poluentes para o local ativo de TiO_2 , ou seja, favorecer o contato com os radicais hidroxila.

(d) Degradação secundária de intermediários, aumento da capacidade de saturação do carvão ativado;

(e) O carvão ativado usado como suporte permite recuperação do fotocatalisador. Isso ocorre quando o CA, em forma granular, é lavado e filtrado, possibilitando uma recuperação da pasta do fotocatalisador.

Por definição, o CA é um material poroso sólido amorfo de carbono, o qual é derivado principalmente a partir de material carbonáceo, tais como carvão (betuminoso, lenhite) ou de material à base de plantas (lignocelulósico), tais como turfa, madeira, coco e cascas de palma (YASUDA et al., 2003). Em suma, o processo de carbonização, inclui a secagem e, em seguida, o aquecimento. A primeira fase tem por objetivo eliminar os subprodutos, tais como alcatrão e outros hidrocarbonetos, incluindo compostos orgânicos voláteis, a partir da matéria-prima, bem como para remover qualquer gás produzido nesta etapa. Este processo é posteriormente completado com pirólise, 400 e 600 °C, em uma atmosfera ausente de oxigênio (YAO et al., 2008). Na segunda fase, o material já carbonizado é então ativado, expondo-o a um agente de ativação térmica, tal como vapor de água, CO_2 , ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados a uma temperatura maior que a do primeiro estágio. Durante a ativação térmica outros subprodutos da primeira etapa são ainda eliminados pelo gás de ativação, produzindo uma estrutura de grafite reticulado altamente porosa, tridimensional, e de uma área superficial elevada: 1 g de carvão ativado apresenta uma área de superfície de entre 500 e 2000 m^2 (BANSAL, DONET & STOECKLI, 1988; YASUDA et al., 2003; YAO et al., 2008).

A deposição do TiO_2 em CA abrange várias técnicas químicas e não químicas, como: mistura mecânica; mistura por ultrassom; pirólise; aquecimento por radiação de microondas; hidrólise térmica; eletrodeposição; métodos eletroquímicos; temperatura elevada de impregnação; *dip-coating*⁴; entre outras (MOURÃO, et al., 2009). O processo de seleção de um método de deposição apropriado depende do tipo do suporte, do catalisador, e do tipo de poluente a ser degradado (PUMA et al., 2008; SHAN et al., 2010).

⁴ Deposição por imersão, o suporte é imerso na solução de TiO_2 a uma velocidade constante.

2.4.1 Adsorção de NH_3 em carvão ativado

O processo de adsorção pode ser compreendido como a transferência de um ou mais constituintes do adsorbato (fase fluida) para a superfície de um adsorvente (fase sólida) (FENG et al., 2005). As moléculas da fase fluida são atraídas através de forças não compensadas na superfície do adsorvente, para a zona interfacial (SAUER, 2006).

A adsorção do NH_3 em carvão ativado pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos, ou até mesmo por esses mecanismos combinados (GUO, 2005). Em carvão ativado preparado por ativação térmica de CO_2 , a adsorção do NH_3 corresponde a um típico mecanismo de fisissorção. Este mecanismo é controlado por interação de Van der Waals entre o adsorbato, NH_3 gasosa e o adsorvente CA. Essa interação é fraca e o aumento da temperatura ocasiona a diminuição da capacidade de adsorção de adsorbato no CA (GUO et al., 2005).

Guo et al., (2005) observaram que no carvão ativado gerado de cascas de palmeira, preparado por processo de ativação química (com H_2SO_4) a adsorção do NH_3 ocorreu por mecânicos combinados de fisissorção e quimissorção. Ou seja, para compreender o mecanismo de adsorção do CA e NH_3 será necessário observar o tipo de carvão ativado e qual o processo que o ativou.

2.4.2 Carvão ativado suportado em filtros de poliéster

O carvão ativado é também encontrado comercialmente suportado em superfícies como em filtro e mantas filtrais de poliéster (GUO et al., 2008; SHI et al., 2008). Os autores Ao & Lee (2005) realizaram a oxidação fotocatalítica de NO com TiO_2 imobilizado em um filtro com carvão ativado. Foi observado que a capacidade de adsorver o NO aumentou, com o aumento do tempo de permanência do composto com o filtro de CA/ TiO_2 . O filtro de CA/ TiO_2 reduziu 25% a mais do produto intermediário NO_2 que o filtro de TiO_2 ausente de CA. Essa maior eficiência de remoção foi justificada pela grande capacidade de adsorção fornecida pelo carvão ativado impregnado no filtro.

Em outro trabalho de Ao & Lee (2003) foi constatado que a capacidade de adsorção do NO em filtro de CA/ TiO_2 diminuiu significativamente com o aumento dos níveis de umidade. Isso pode ocorrer uma vez que altos níveis de umidade relativa inibem a adsorção de poluentes sobre o filtro com CA. Os autores Guo et al. (2008) complementam que a alta umidade relativa causa condensação capilar

de vapor de água dentro do CA, causando o bloqueio dos sítios de adsorção para os poluentes.

A impregnação de TiO_2 em filtros de CA envolve basicamente três etapas: o contato do suporte com a suspensão do TiO_2 por certo período de tempo para completa homogeneização; a secagem do sistema para a remoção dos solventes; e por fim, a fixação do catalisador através da calcinação, redução ou outro processo de tratamento térmico apropriado (SHAN et al., 2010).

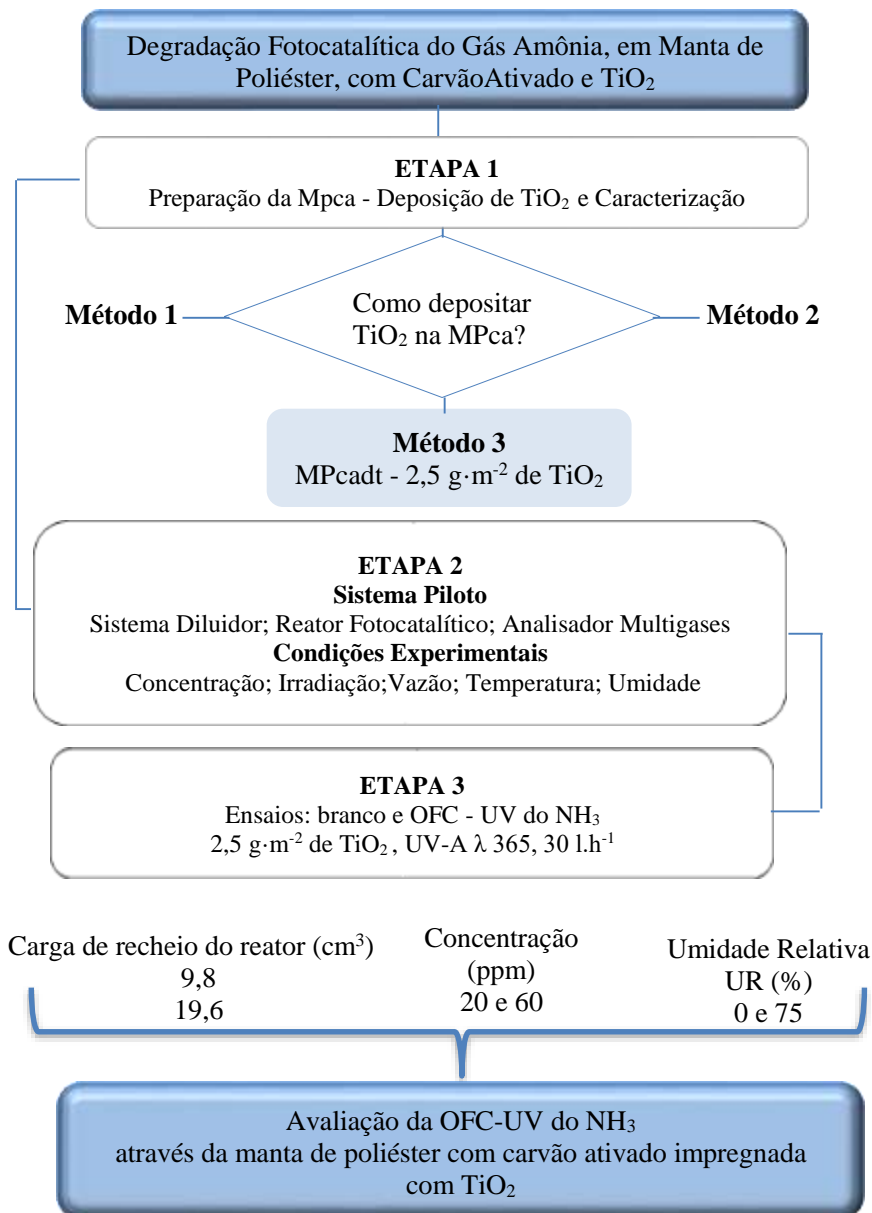
3 MATERIAIS E MÉTODO

Este capítulo tem por objetivo abordar os materiais e a metodologia utilizados no desenvolvimento da presente dissertação. A parte experimental do trabalho foi realizada nas dependências da sala de manipulação pertencente ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e na Empresa Nanoativa Aditivos para Superfícies LTDA ME, localizada na Rodovia Carlos Daux, 600, bairro João Paulo – Florianópolis/SC.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para alcançar os objetivos propostos, esta pesquisa foi desenvolvida em 3 etapas, conforme apresentado no Fluxograma 1. A Etapa 1 consistiu na preparação da manta, deposição do TiO_2 e na caracterização morfológica e elemental das mantas virgens - manta de poliéster (MP), manta de poliéster com carvão ativado (MPca), e do material impregnado denominado de “manta de poliéster com carvão ativado e TiO_2 (MPcadt)”. A Etapa 2 correspondeu à concepção do sistema piloto, através da montagem de um sistema diluidor do NH_3 , acoplado ao reator fotocatalítico e um analisador de gases portátil. Ainda nesta etapa, foram determinadas o efeito das condições experimentais, como a concentração (ppm), vazão (l.h^{-1}), comprimento de onda da luz irradiada (nm), temperatura ($^\circ\text{C}$) e umidade (UR), na eficiência do processo. A Etapa 3 foi caracterizada pela realização dos ensaios brancos e os ensaios de oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 , propriamente ditos.

Fluxograma 1- Procedimento experimental.



3.2 PREPARAÇÃO DAS MANTAS - ETAPA 1

3.2.1 Descrição do material suporte - MPca

O material suporte selecionado baseou-se em uma manta de poliéster com carvão ativado (MPca), correspondente ao material virgem. Seu nome de catalogação é Manta de Poliéster com Carvão Ativado Filtro A150G4-20/24 – Classe G4, conforme a ABN NBR 16401. Ele é produzido e comercializado pela empresa MTec Tecnologia, a qual cedeu o material, via doação para a pesquisa.

A produção da MPca, segundo o fabricante, ocorre através da deposição de fibras sintéticas de poliéster, formando a manta de poliéster (MP), com posterior aplicação de microesferas de carvão ativado vegetal, via pulverização com resina a base de água. As microesferas de CA apresentam um aspecto de pó preto, cuja granulometria é de 80 x 325 mesh. A MPca apresenta 120 g.m⁻² de carvão ativado. Sua estrutura é maleável, com células abertas para aplicações em equipamentos de baixa pressão, como exaustores axiais e microventiladores. Este material é comercializado para fins de filtragem de ar em sistemas de exaustão, cabines de pintura, coifas de cozinhas, refrigeração industrial, ar condicionado central e em tratamento de odores não específicos.

Conforme informações do laudo técnico, a MPca apresenta vida útil limitada à saturação dos poros do CA. Quando isso ocorre é recomendado à troca da manta, uma vez que não existe um procedimento de autolimpeza e/ou desobstrução dos poros do carvão ativado. No Quadro 6 são apresentadas informações adicionais sobre esse material.

Quadro 6 – Descrição da MPca segundo o fabricante Mtec.

Capacidade Térmica	110 °C
Aspecto carvão ativado	Pó preto com ativação térmica com CO ₂
Granulometria	Fina 80 x 325 mesh –120g.m ⁻²
Densidade	0,25 a 0,5 g.cm ⁻³
Umidade	Máx. 7 %
Perda de pressão	Inicial 2,5 mm.c.a (0,5m.s ⁻¹), final recomendada 20 mm.c.a
Validade	24 meses

Fonte: Adaptado do (Laudo técnico MPca, s/d).

3.2.2 Limpeza do Suporte MPca

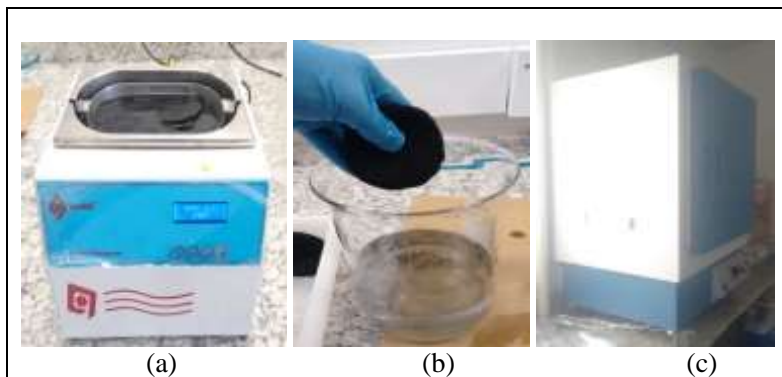
Inicialmente, a Mpca foi cortada em forma circular, com diâmetro externo 5 cm e diâmetro interno 3 cm, conforme é ilustrado na Figura 7. Com área superficial de 19,6 cm² e volume de 9,8 cm³, a manta nesta configuração foi denominada de disco. Posteriormente, conforme apresentado na Figura 8, realizou-se o processo de limpeza, o qual teve por principal finalidade retirar as impurezas presentes nos poros do carvão ativado (LEARY & WESTWOOD, 2011). Para isso, a MPca foi colocada em uma solução de Ácido Clorídrico (HCl, SigmaAldrich - 37% P.A) 0,5 M em um banho de ultrassom (marca Quimis, modelo Q335D, frequência 40/50 Hz), durante 30 minutos. Após a retirada da MPca dessa solução, a manta foi enxaguada em água deionizada. Sequencialmente, foi mergulhada em banho de ultrassom, em uma solução básica de NaOH - hidróxido de sódio perolado (NaOH – LAFAN, 97% P.A.), 1 M, durante 30 minutos. A MPca foi novamente enxaguada em água deionizada e colocada em uma estufa, com circulação e renovação de ar (marca solab, modelo SL – 102), por 6 horas, a 30 °C (EL-SHEIKHA et al., 2004). Após a secagem, a manta foi identificada e pesada em uma balança digital de resolução de 0,0001 g (marca Shimadzu, modelo AY220) e armazenada em local seco. Esse procedimento foi realizado em todas as mantas. Cada disco apresentava a massa de 2,6 g aproximadamente.

Figura 7 – Reator fotocatalítico e disco de MPca adequada ao formato do reator.



Fonte: Próprio autor.

Figura 8 – Procedimento de limpeza da MPca: (a) Banho de ultrassom em solução ácida e básica; (b) Enxague da MPca; e (c) Secagem em estufa com recirculação.



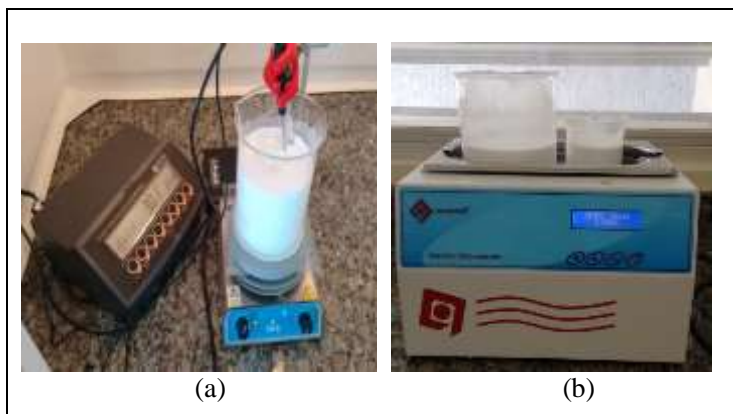
Fonte : Próprio autor.

3.2.3 Preparação da suspensão do fotocatalisador comercial de Dióxido de Titânio (TiO₂)

O fotocatalisador utilizado foi o dióxido de titânio com 99% de fase cristalina anatase, tamanho de partícula de 10 - 25 nm, densidade a 20°C de 4,23 g.cm⁻³, insolúvel em água, fabricado pela empresa *US Research Nanomaterials, Inc.*, e doado pela empresa Nanoativa.

O TiO₂ foi suspenso em água deionizada padrão Merk, a uma concentração de 50 g.l⁻¹. O pH foi ajustado em aproximadamente 3, com HCl. Neste processo, foi utilizado o pHmetro (marca Hanna, modelo HI-2221) previamente calibrado. Todo o procedimento foi realizado sob forte agitação, primeiramente em agitador magnético, (marca SBS, modelo ACS-05), em ~900 RPM por 30 minutos, e posteriormente por mais 30 minutos em banho de ultrassom, marca Quimis, modelo Q335D, frequência 40/50 Hz, conforme apresentado na Figura 9. Os procedimentos de ajuste de pH e agitação foram realizados a fim de evitar a agregação das partículas de TiO₂. O pH minimiza a formação de aglomerados e melhora a dispersão das partículas na suspensão, atenuando a sedimentação (QING et al.,2015).

Figura 9 – Procedimento de preparação da suspensão de TiO₂ 50 g.l⁻¹: (a) Agitação magnética e ajuste de pH 3; (b) Agitação em banho de ultrassom.



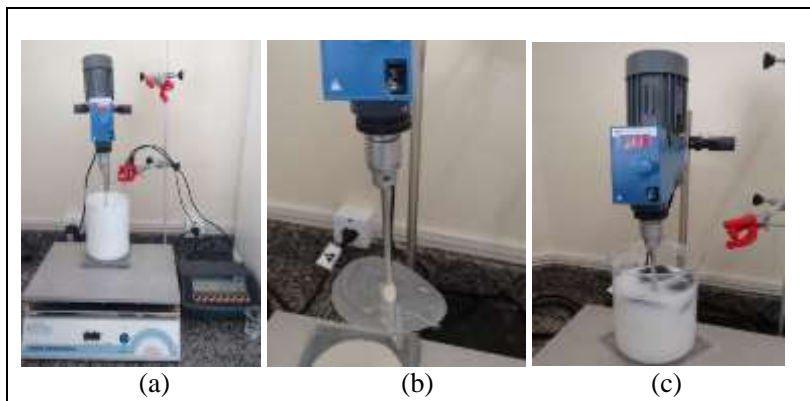
Fonte: Próprio autor.

3.2.4 Imobilização de TiO₂ no Material Suporte - Mpcá

Um vez que a Mpcá possuía as microesferas de CA pulverizadas na sua estrutura, foram necessários realizar testes para encontrar a metodologia de imobilização do TiO₂ mais adequada, a fim de não desprender as microesferas e ao mesmo tempo garantir uma imobilização satisfatória do nanomaterial no suporte. A temperatura máxima utilizada foi de 80°C, respeitando a capacidade térmica da Mpcá, de 110°C. Após passar pelo processo de corte e limpeza e pesagem (Item 3.2.2), três métodos foram testados:

- Método 1: Métodos similares a este foram retratados em trabalhos anteriores em que o suporte era o carvão ativado. Nessas metodologias, era realizado um processo de calcinação do CA e TiO₂. Entretanto, essa etapa foi adaptada mediante a capacidade térmica da manta, de no máximo 110 °C. (KAHN E MAZYCK, 2002; EL-SHEIKHA et al., 2004; ARAUJO, 2014). No Método 1, a suspensão de TiO₂, 50 g.l⁻¹, descrita no Item 3.2.3, foi aquecida a 60 °C, em chapa aquecedora (marca Splabor), e agitada mecanicamente, no agitador digital (marca IKA Werke, modelo RW20), a 140 rpm. A Mpcá foi imersa na suspensão de TiO₂ até total recobrimento, conforme pode ser observado na Figura 10. O material suporte ficou imerso, sob agitação e aquecimento por 1 hora. Posteriormente, a Mpcá passou por um procedimento térmico de secagem em estufa, a 80°C, por 4 horas. Este aquecimento final tinha por objetivo melhorar a fixação do fotocatalisador na manta.

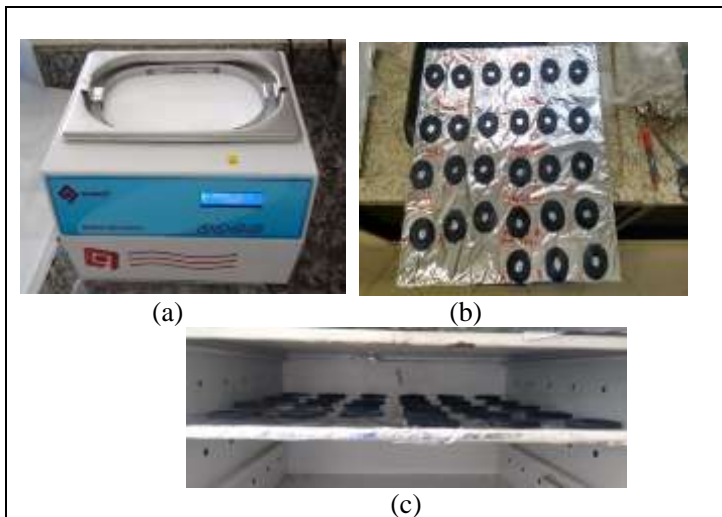
Figura 10– Imobilização de TiO_2 pelo Método 1 na MPca: (a) Aquecimento da suspensão de TiO_2 50 g.l^{-1} ; (b) Adaptação da haste do agitador magnético para não comprometer a MPca; (c) Agitação da suspensão de TiO_2 aquecida com MPca.



Fonte: Próprio autor.

- Método 2: Guo et al., (2008) realizaram a deposição de uma suspensão de TiO_2 (2%) em temperatura ambiente, em filtro com carvão ativado em banho de ultrassom, por 1 hora, com posterior secagem a 105 °C, por 2 horas. Foi obtido 5% de massa de TiO_2 imobilizada no filtro com CA. Essa metodologia foi adaptada às condições da Mpc e ocorreu da seguinte forma: a MPca foi imersa até total recobrimento, na suspensão de TiO_2 , 50 g.l^{-1} descrita no Item 3.2.3, à temperatura ambiente, e agitada em banho de ultrassom, durante 1 hora. Posteriormente, a Mpc passou pelo mesmo procedimento de secagem em estufa descrito no Método 1, a 80 °C, por 4 horas. O aumento de tempo de secagem ocorreu uma vez que as 2 horas propostas por Guo et al., (2008) não foram suficientes para total secagem da MPca. A seguir, é demonstrado o procedimento (Figura 11).

Figura 11 – Imobilização de TiO_2 pelo Método 2 na MPca: (a) MPca em Banho de ultrassom com Suspensão de TiO_2 50 g.l^{-1} ; (b) Organização para a secagem das MPca, métodos 1 e 2, (c) Secagem dos materiais em estufa com recirculação.



Fonte: Próprio autor.

De imediato, foi constatado que os métodos 1 e 2 testados não foram satisfatórios, pois houve desprendimento das microesferas de carvão ativado da MPca.

O Método 1 perdeu aproximadamente 20% de massa e o Método 2 aproximadamente 12%. Essas perdas impossibilitaram a quantificação de TiO_2 via comparação da pesagem da massa inicial e final (após deposição do nanomaterial). Visto isso, a metodologia de deposição adotada (Método 3) foi obtida a partir de adaptações das metodologias testadas anteriormente (métodos 1 e 2). O Método 3 ocorreu da seguinte forma:

- Método 3: A suspensão de TiO_2 , 50 g.l^{-1} , descrita no Item 3.2.3, sob forte agitação, em agitador magnético, foi aquecida até 60 °C. Quando atingida essa temperatura, cessou-se a agitação e imergiu-se até o total recobrimento, a MPCA previamente cortada, limpa e pesada. O material suporte permaneceu sob repouso durante 1 hora, a uma temperatura constante de 60 °C.

Posteriormente, a MPca (encharcada da suspensão de TiO_2) passou pelo procedimento térmico de secagem em estufa, a 80°C , por 4 horas. A cada 30 min os discos de MPca eram viradas dentro da estufa para ocorrer uma deposição mais uniforme do nanomaterial. A MPca, com o nanomaterial depositado, foi resfriada em temperatura ambiente e passada por jato de ar comprimido a fim de remover o excesso de dióxido de titânio, não interagido com o carvão ativado da manta. Por fim, através da diferença da massa inicial do suporte e da massa final (após impregnação) foi quantificada a massa de TiO_2 no suporte. Com esse procedimento, foi possível impregnar aproximadamente 0,5 g de TiO_2 - equivalente à (16%) de massa de TiO_2 em cada disco, o que correspondeu a $2,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de TiO_2 na MPca, cuja concentração volumétrica foi de $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 por volume do reator fotocatalítico. Esse material foi denominado de “manta de poliéster com carvão ativado com dióxido de titânio” cuja sigla é MPcadt.

Para garantir a reprodutibilidade dos experimentos, a fim de manter a mesma massa de $2,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de TiO_2 no suporte, quando um suporte apresentava menor massa de TiO_2 previa-se dispor uma quantidade a mais da suspensão de TiO_2 sobre este suporte. Por outro lado, quando apresentava maior quantidade de TiO_2 era passado em jato de ar comprimido, a fim de manter a quantidade desejada de TiO_2 . Esse procedimento foi proposto por López (2015).

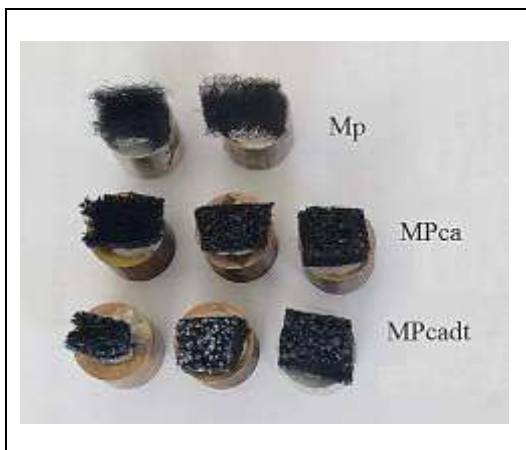
3.2.5 Caracterização das Amostras de MP, MPca e MPcadt

As amostras de MP, MPca e MPcadt foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). As técnicas de imagens e de composição química aplicadas foram realizadas com o objetivo de avaliar a distribuição das fibras de poliéster nas mantas, as características morfológicas e elementares do CA, visualizar a porosidade e a rugosidade do CA, bem como avaliar a eficiência de deposição do nanomaterial do Método 3. Para possibilitar a comparação dos métodos, amostras do Método 2 foram também avaliadas na DRX. O Método 1 não foi caracterizado.

3.2.5.1 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva por raios-x (EDS)

As amostras das mantas foram encaminhadas ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. A caracterização por MEV e EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, (modelo JEOL JSM-6390VL). O equipamento possui filamento de tungstênio, resolução a alta tensão de 3nm e baixa tensão 4nm. As imagens foram digitalizadas em um tempo de 60 segundos e com gamas de ampliação até 1000 vezes. Foi necessário revestir as amostras com uma película ultra-fina de ouro, a fim de se obter uma camada eletricamente condutora. Esse procedimento é realizado no próprio laboratório LCME, através da recobridora de ouro (Sputtering). A Figura 12 apresenta as amostras de mantas nos porta amostras (stubs), antes do processo de recobrimento. A técnica (EDS) complementa as análises de MEV uma vez que informa a composição química elementar das amostras nas regiões visualizadas pelo MEV. Por isso, esta técnica também foi realizada. As imagens foram medidas com o software imagej.

Figura 12– Amostras de MP, MPca e MPcadt fixadas nos stubs com cola condutora.



Fonte: Próprio autor.

3.2.5.2 Caracterização por Difração de raio X (DRX)

A caracterização por DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. As amostras foram: TiO₂ comercial *US Research Nanomaterials, Inc.*; Mp; MPca; e MPcadt impregnada pelos métodos 3 e 2. As medidas foram feitas em Difrator Philips X'Pert, com tubo de Cobre, radiação 1,54 Å, e varredura de 0,02°/s. A identificação dos picos foi realizada através do software Philips, com base no JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). A quantificação das fases identificadas foi realizada no próprio laboratório pelo Método de Rietveld, utilizando o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.3 CONCEPÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL - ETAPA 2

Neste item são apresentados os aparatos utilizados no sistema piloto e como eles foram dispostos, e as condições experimentais propostas. O sistema foi desenvolvido em fluxo contínuo de diluição de NH₃ acoplado em um reator fotocatalítico compatível a um analisador multigases, atendendo aos objetivos propostos dessa dissertação. As condições experimentais dos testes fotocatalíticos foram obtidas segundo a capacidade do sistema piloto.

3.3.1 Sistema piloto

Sistema diluidor - Os aparatos que compõem o sistema diluidor do NH₃ são apresentados conforme a enumeração dos itens na Figura 13, sendo eles:

- 1) Cilindro contendo mistura certificada de amônia em balanço de nitrogênio com concentração conhecida de 100ppm, obtido na empresa White Martins Gases Industriais;
- 2) Controlador de vazão mássico (marca Aalborg), com intervalo de medição de 0 - 240 l.h⁻¹, com precisão $\pm 0,003$ l.m⁻¹, cuja leitura independe da temperatura e pressão a que está submetido;
- 3) Câmara de mistura de vidro, de 0,025 l, tempo de detenção na câmara de aproximadamente 3 segundos em um fluxo de 30 l.h⁻¹;
- 4) Sistema de compressão de ar do LCQAr, instalado no prédio da Eng Sanitária e Ambiental – UFSC, provido de filtros de carvão ativado, sílica gel e de óleo, para purificação do ar e retirada de umidade;

- 5) Rotâmetro (marca Omel) 0-100 l.h⁻¹ previamente calibrado com bolhometro, responsável pelo ajuste de entrada do ar comprimido;
- 6) Recipiente Umidificador - utilizado apenas nos ensaios com umidade;
- 7) Termo-higrômetro modelo MT-241 (marca Minipa);

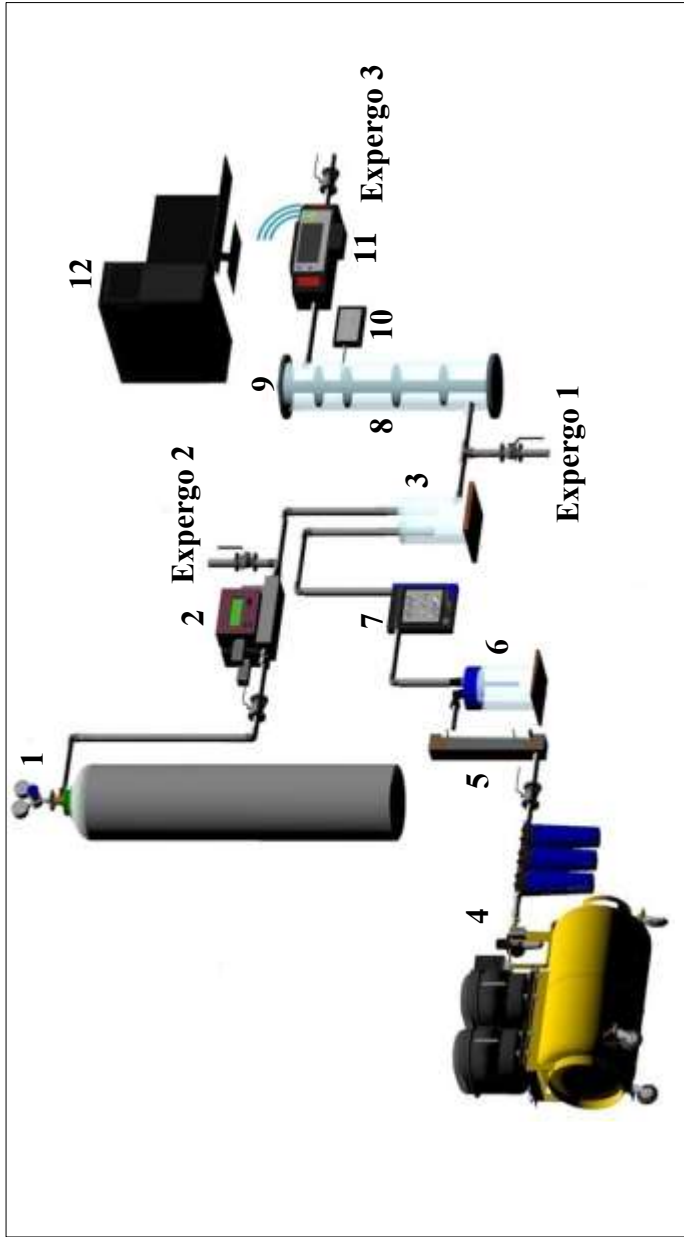
Reator fotocatalítico: O reator fotocatalítico foi baseado naquele desenvolvido por Campos (2009) para a degradação de H₂S. Ele foi adaptado neste trabalho para os ensaios de oxidação fotocatalítica- UV do NH₃. Conforme o enumerado na Figura 14, corresponde:

- 8) Coluna de vidro de borossilicato com 6 cm de diâmetro interno, 36 cm de comprimento e 52 cm considerando a borda reforçada. Nas extremidades da coluna duas tampas de polipropileno removíveis para a entrada das MPcadt no reator. O volume do reator é de aproximadamente 1018 cm³. A entrada do gás fica localizada na parte inferior do reator, o fluxo foi ascendente e contínuo. Acoplado, na entrada do reator, uma mangueira de teflon e uma válvula para facilitar o procedimento de leitura da concentração de entrada. A saída do gás por sua vez, está localizada na parte superior. Os orifícios de saída e entrada possuem 8 mm de diâmetro, conforme apresentado na Figura 8;
- 9) Lâmpada UV negra, marca Sylvania, *Black light Blue* (BLB), fluorescente (FL), modelo T8, com potência de 15W, UV-A, cujo o comprimento de onda é de 365 nm. Ela foi disposta no eixo central do reator. A lâmpada UV-A possui diâmetro externo de 2,5 cm e volume de aproximadamente 177 cm³;
- 10) Sonda de temperatura fixada na parte externa do reator. Este dispositivo possibilitou visualizar quando a temperatura se estabilizava no interior do reator.

Analizador multigases: O procedimento de operação do analisador e a calibração realizada são descritos detalhadamente no Item 3.3.1.1. Na Figura 14, o equipamento corresponde aos numerais:

- 11) Analisador multigases X – Am 7000 (marca Dräger);
- 12) Computador com o software *Gas Vision* 5.8.9.

Figura 13 – Disposição dos aparatos do sistema piloto: 1) Cilindro de mistura gasosa NH_3 ; 2) Controlador mássico de vazão; 3) Câmara de mistura; 4) Compressor de Ar e filtros; 5) Rotâmetro; 6) Umidificador; 7) Umidificador; 7) Termo-higrômetro; 8) e 9) Reator fotocatalítico; 10) Sonda de Temperatura; 11) Analisador multigases Dräger X-AM 7000; 12) Computador.



Fonte: Próprio Autor.

3.3.3.1 Analisador Multigases Dräger X-AM 7000

O equipamento é composto de cinco sensores. Os utilizados neste trabalho foram o sensor eletroquímico de NH_3 , com limite de detecção de 0 a 200 ppm e sensor eletroquímico de O_2 , faixa de medição 0 a 25 vol%. As medições foram feitas operando em modo fluxo contínuo, em condição máxima de trabalho de 30 l.h^{-1} . A seguir, na Figura 14, é apresentado o equipamento com os sensores de NH_3 e O_2 acoplados.

Figura 14- Analisador Multigases Dräger X-AM 7000.



Fonte: Próprio autor.

A calibração do equipamento Multigases Dräger X-AM 7000 foi realizada através de método de comparação direta com gás padrão de referência. Dois sensores eletroquímicos de NH_3 , Dräger sensor XS EC NH_3 , nº de série ARDD-0100 e, nº de série ARZD-0033, foram calibrados e testados. Apesar de o equipamento utilizar apenas um sensor de NH_3 , os dois foram testados para avaliar qual obtinha melhor resposta. O sensor de O_2 apresentava bom funcionamento, por isso não foi realizada sua calibração. O padrão utilizado para a calibração dos sensores de NH_3 foi a mistura certificada de amônia em balanço de nitrogênio, com concentração de 100 ppm. O ar comprimido foi utilizado para a leitura do branco. O procedimento de calibração seguiu a metodologia descrita no caderno de instruções de uso do equipamento (Manual X-am 7000 Dräger, 2003). Os códigos que permitiam o acesso da configuração do equipamento foram cedidos pela empresa Dräger,

sendo eles (0001, 0002). Após a calibração, foram realizadas três leituras do gás padrão de referência, com intervalo entre as leituras de 30 minutos. As condições ambientais do local durante a calibração eram de $25,7 \pm 1^\circ\text{C}$, $62 \pm 1\%$ UR e pressão atmosférica de 1 atm.

O sensor eletroquímico n° de série ARDD 0100, não apresentou estabilidade em concentrações mais elevadas, a partir de 40 ppm. Já o sensor n° de série ARZD-0033 respondeu de forma esperada. O desvio para este sensor foi de 2,68 ppm conforme apresentado no Quadro 7. Este sensor foi o escolhido.

Quadro 7 - Calibração Dräger X-AM 7000.

Descrição do sensor	N° de Série	Valor de Medição esperado	Valor medido antes do ajuste	Valor medido Após calibração	Desvio (ppm)
			$\mu\text{mol/mol}$ (ppm)		
Dräger sensor XS EC NH ₃	ARZD 0033	100	142	102,6	2,68
Dräger sensor XS EC NH ₃	ARDD 0100	100	60	-	-

Fonte: Próprio autor.

3.3.2 Definição das condições experimentais

As condições experimentais dos ensaios foram realizados sob referência da CNTP.

3.3.2.1 Concentrações do NH₃ e vazão de gases

Foram determinadas duas concentrações de entrada do NH₃ (CE_{NH_3}), 20 ± 2 ppm e 60 ± 2 ppm. Esses teores correspondem a uma faixa habitual encontrada em diversas atividades rurais e industriais, bem como estão no limite de tolerância do ser humano e de animais. Os

teores adotados justificam a necessidade do sistema diluidor, uma vez que a concentração de NH_3 no cilindro é de 100 ppm (CC_{NH_3}).

A vazão volumétrica final (Q_f) foi determinada em 30 l.h^{-1} . Isto foi feito para atender as condições de melhor operação do sistema diluidor como rotâmetro, bolhômetro e controlador mássico.

O tempo de residência (τ), ou seja, o tempo de contato do poluente com o suporte, para a vazão adotada, foi calculado através da Equação 20, correspondendo a 1,7 minutos. Foi considerado o volume útil (V_u) equivalente do volume do reator menos o volume da lâmpada, sendo utilizado 0,841 l. Adotou-se como desprezível a perda de carga causada pelas MPcadt.

$$\tau = \frac{V_u}{Q_f} \quad (20)$$

A partir da definição dos termos de CE_{NH_3} , Q_f e CC_{NH_3} , foram calculadas as vazões requeridas para o processo de diluição contínua. Por meio do balanço de massa por componente (FOGLER, 2002) apresentado na e Equação (21), as vazões de ar comprimido [l.h^{-1}] (Q_{ar}) e do cilindro de NH_3 (em l.h^{-1} - Q_{NH_3}) foram estimadas. A seguir, são apresentadas as equações desenvolvidas.

$$\text{CC}_{\text{NH}_3} \cdot Q_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_3\text{ar}} \cdot Q_{\text{ar}} = \text{CE}_{\text{NH}_3} \cdot Q_f \quad (21)$$

Mediante a hipótese de que o ar que entra no sistema não contém moléculas de amônia na sua composição, ou seja, $C_{\text{NH}_3\text{ar}} = 0$ ppm, tem-se:

$$\text{CE}_{\text{NH}_3} = \frac{\text{CC}_{\text{NH}_3} \cdot Q_{\text{NH}_3}}{Q_f} \quad (22)$$

Assumindo que não existe mudança na densidade das diferentes correntes, a vazão final (Q_f) corresponde então à soma das vazões Q_{ar} e Q_{NH_3} (equações 23 e 24).

$$Q_f = Q_{ar} + Q_{NH_3} \quad (23)$$

$$Q_{ar} = Q_f - Q_{NH_3} \quad (24)$$

O Quadro 8 apresenta os resultados dos cálculos, utilizando as equações descritas anteriormente, para as concentrações de entrada de 20 ± 2 ppm e 60 ± 2 ppm, em um fluxo final Q_f de 30 l.h^{-1} .

Quadro 8 - Cálculos de diluição.

$C_{E_{NH_3}}$ (ppm)	Q_f (l.h^{-1})	Equação	Q_{NH_3} (l.h^{-1})	Equação	Q_{ar} (l.h^{-1})
20	30	(22)	6	(24)	24
60			8		12

Fonte: Próprio autor.

3.3.2.2 Irradiação e temperatura

A irradiação usada no sistema foi fornecida por uma lâmpada conforme descrita no Item 3.3.1 (9). A temperatura do reator fotocatalítico era determinada pelo aquecimento da lâmpada. A taxa de aquecimento da lâmpada e do reator foi estimada em aproximadamente $0,4^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Dois arranjos de ligação da lâmpada foram realizados: um para avaliar a adsorção; e outro para melhor observar a oxidação fotocatalítica-UV.

Quando a lâmpada UV-A era ligada previamente durante 1 hora e 30 minutos, era possível alcançar uma temperatura estável do reator, de $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Esta estabilidade foi necessária nos ensaios de oxidação fotocatalítica -UV do NH_3 a fim de evitar a instabilidade nos processos de adsorção e dessorção da MPcadt, influenciados pela temperatura.

O outro regime de aquecimento do reator correspondia a ligação da lâmpada após alcançar o equilíbrio no sistema, representado pela razão da concentração de saída (C_s) sobre a concentração de entrada (C_e) do NH_3 (condição $C_s/C_e = 1$). O ensaio era iniciado com a lâmpada desligada, a uma temperatura ambiente de $25,6 \pm 1^\circ\text{C}$. Nesta condição,

a adsorção era favorecida. Quando $C_s/C_e = 1$ a lâmpada UV-A era ligada. Após aproximadamente 1 hora, a temperatura estabilizava em $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Este modo de aquecimento foi utilizado para observar os processos de adsorção, saturação e dessorção do NH_3 no material suporte.

3.3.2.3 Umidade Relativa

Dois regimes de umidade relativa foram avaliados: seco - 0% e úmido- $75 \pm 1\%$. A adoção de ensaios a seco foi baseada na bibliografia, conforme revisado no Item 2.3.1.5. Já o regime a 75% de UR foi baseado em dados de UR obtidos em uma visita exploratória em baias de suinocultura do Instituto Federal Catarinense – IFC campus Camboriú.

3.4 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS – ETAPA 3

O sistema foi iniciado com a preparação da diluição. O balanço mássico desenvolvido no Item 3.3.2.1 possibilitou determinar as vazões requeridas das duas correntes. O fluxo de ar comprimido (Q_{ar}) foi controlado por um rotâmetro volumétrico. A aferição do fluxo era realizada com um cronômetro e um bolhômetro de vidro, conectado na saída do rotâmetro. O fluxo do NH_3 concentrado (Q_{NH_3}) era injetado no sistema a 1 atmosfera de pressão, ajustado no regulador do cilindro e controlado utilizando um controlador mássico.

A umidade do sistema, era controlada no fluxo de ar comprimido. O ar seco (0% UR) era obtido do sistema de compressão. O ar comprimido era umidificado a $75 \pm 1\%$ de UR com o auxílio de um recipiente com água destilada. Através do contato na interface entre água e ar, era obtido a umidade desejada. O controle do processo ocorria através da redução ou aumento da área de contato do gás com a água no recipiente. O fluxo de ar comprimido (seco ou úmido) através de mangueiras de teflon era direcionado ao analisador Termo-Higrômetro para leituras de umidade.

A mistura dos fluxos de gases (ar comprimido – úmido ou seco + NH_3 concentrado) ocorria na câmara de mistura, o tempo de detenção dos gases no recipiente era de aproximadamente 3 segundos.

A concentração de entrada do NH_3 ($C_{\text{E}_{\text{NH}_3}}$) e os teores de O_2 foram avaliados com o analisador multigases acoplado no Expurgo 1 (ver figura 13). O sensor de O_2 foi uma importante manobra para verificar a estabilidade do sistema de diluição da concentração de

entrada e durante a reação fotocatalítica. Quando era observadas variações de O_2 eram checados pontos de vazamentos, a fim de reparar erros de diluição indesejada e manter a estabilidade da concentração de entrada.

Quando era observada a estabilidade do fluxo, era fechado o Expurgo 1 e o fluxo era direcionado de forma ascendente no reator para a realização dos ensaios. O analisador era então transferido e conectado na saída do reator, localizada na parte superior. O analisador permanecia nesta posição até o final dos ensaios.

A obtenção dos dados de concentração do NH_3 e de O_2 no analisador ocorria a cada 3 segundos, de forma automática. Um conector de infra vermelho transferia os dados ao computador, sob comando do software *Gas Vision* 5.8.9 e em tempo real, eram gerados gráficos da concentração do NH_3 e O_2 em função do tempo decorrido. Ao final, através do Expurgo 3 o fluxo era conduzido para a capela de exaustão.

3.4.1 Ensaios brancos

A fim de criar condições para observar os efeitos de adsorção e dessorção da MPca e Mpcadt sem a ativação do catalisador e garantir que a degradação do gás amônia ocorresse apenas pelo processo fotocatalítico, sem a interferência de processos secundários, como a fotólise, foram propostos quatro brancos. Estes foram realizados em condições de 0% e 75% de UR, totalizando 8 ensaios. A condição experimental foi semelhante aos ensaios fotocatalíticos. O fluxo foi de 30 l.h^{-1} com uma concentração de 20 ppm de amônia, com material suporte disposto a 10 cm abaixo do orifício de saída do reator. A seguir, o Quadro 9 apresenta as demais condições dos ensaios.

Quadro 9– Condições experimentais dos ensaios brancos.

Ensaio Branco	UR (%)	Carga de recheio do reator 9,8 cm ³	Irradiação UVA λ 365	NH ₃ (ppm)
1	0 e 75	MPca	ligada em todo o processo	20
2	0 e 75	MPca	após Cs/Ce=1*	20
3	0 e 75	Ausente	ligada em todo processo	20
4	0 e 75	MPcadt 0,5g de TiO ₂	ausência de UV-A;	20

* Cs / Ce – Razão da concentração de saída e concentração de entrada de NH₃. Quando igual a 1 indica equilíbrio do sistema. Fonte: Próprio autor.

3.4.2 Ensaios de oxidação fotocatalítica -UV do NH₃

As condições experimentais, testadas nos ensaios de oxidação fotocatalítica-UV do NH₃ foram: carga de recheio do reator de 9,8 cm³ e 19,6 cm³ correspondente a um e dois discos de MPcadt respectivamente; concentração de entrada variada em 20 ppm e 60 ppm de NH₃; umidade relativa avaliada em duas condições, 0% e 75% de UR.

Em contrapartida, foram mantidas constantes: a vazão volumétrica de entrada, de 30 l.h⁻¹; dosagem de fotocatalisador, correspondendo a 2,5 g.m⁻² de TiO₂; intensidade de radiação UV-A, de 365nm; e temperatura da oxidação fotocatalítica-UV, em 50± 1°C.

Todos os ensaios ocorreram com nova carga de MPcadt. A disposição do material suporte nos ensaios, com 9,8 cm³ foi a 10 cm abaixo do orifício de saída do reator. Quando utilizado dois discos, ocorrido apenas no ensaio de carga de recheio do reator, o segundo disco, foi disposto a 5 cm de expassamento. Em suma, as condições dos ensaios de oxidação fotocatalítica- UV de NH₃, são apresentados no Quadro 10, a seguir.

Quadro 10 - Condições dos ensaios fotocatalíticos.

Ensaios Fotocatalítico	UR (%)	Mpcadt (cm³) 2,5 (g.m⁻²)TiO₂	Irradiação UVA λ 365	NH₃ (ppm)
Carga de recheio do reator	0	9,8 19,6	após Cs/Ce=1*	20
Concentração/ Umidade	0 e 75	9,8	ligada em todo o processo	20 e 60

* Cs / Ce – Razão da concentração de saída e concentração de entrada de NH₃. Quando igual a 1, indica equilíbrio do sistema. Fonte: Próprio autor.

3.4.3 Eficiência de degradação fotocatalítica do NH₃

A eficiência de degradação fotocatalítica, neste trabalho, foi expressa em termos de eficiência de degradação de amônia (%). Portanto, C_{eNH_3} e C_{sNH_3} correspondem as concentrações de entrada e de saída do NH₃ respectivamente, conforme apresentada na Equação 25 (AO & LEE 2003; AO & LEE, 2005; BRANCHER, 2012; LÓPEZ, 2015).

$$Degradação_{NH_3} (\%) = \frac{C_{eNH_3} - C_{sNH_3}}{C_{eNH_3}} \times 100 \quad (25)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

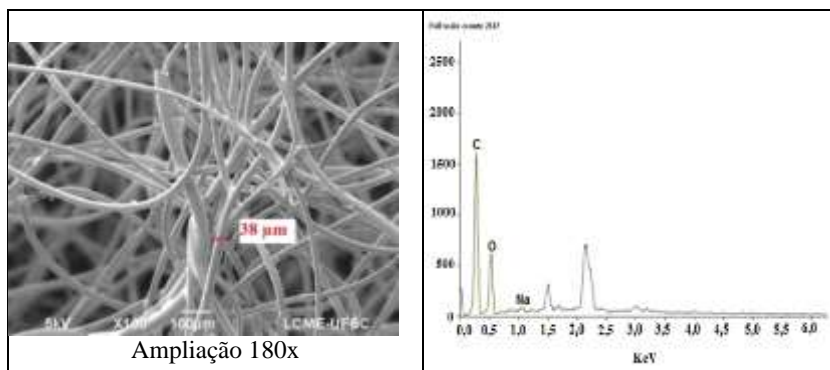
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MANTAS - ETAPA 1

4.1.1 Caracterização por MEV e EDS da MP, MPca e MPcadt

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura acoplado a energia dispersiva por raios-x foi realizada nas amostras previamente lavadas de MP, MPca e MPcadt. Esta última impregnada pelo Método 3, conforme consta no item 3.2.4. Não foi realizada análise de caracterização das mantas sem o procedimento de lavagem. Nas figuras 15, 16 e 17 são apresentados os resultados obtidos.

A Figura 15 corresponde a manta de poliéster sem carvão ativado e TiO_2 (MP). Nela notam-se fibras arrançadas de forma aleatória, com um diâmetro médio de 38 μm . A EDS identificou os elementos Carbono (C) e Oxigênio (O) os quais correspondem à composição elementar da manta de poliéster. Os picos 1,5 e 2,2 KeV correspondem ao recobrimento de ouro realizado na amostra, conforme descrito no item 3.2.5.1. O elemento Sódio (Na) também foi identificado, possivelmente proveniente de resíduos da lavagem com solução de NaOH.

Figura 15 – MEV e EDS da amostra de manta de poliéster (MP).



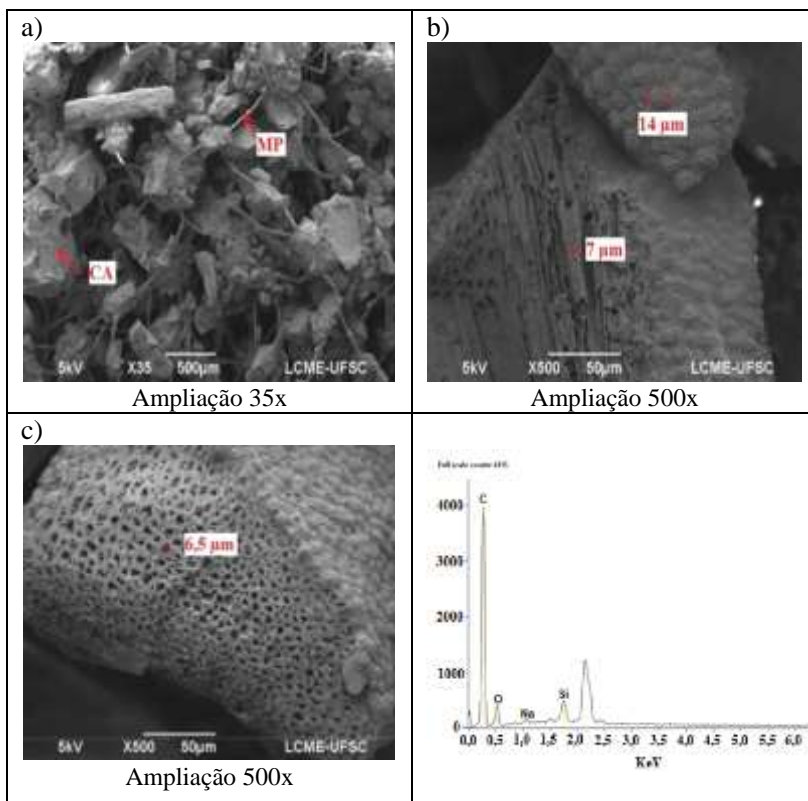
A Figura 16a, 16b e 16c corresponde a manta de poliéster com carvão ativado e sem TiO_2 (MPca). Na Figura 17a observa-se que, a manta de poliéster com carvão ativado, apresenta uma ampla variedade de formas, e aglomerados heterogêneos do carvão ativado, distribuídos

de forma aleatória nas fibras de poliéster da manta. Na Figura 17b e 17c através da ampliação em (500x) é possível observar que os aglomerados de carvão ativado, correspondem à microsferas. O que corrobora com a informação do catálogo do material, conforme apresentado no item 3.2.1.

É possível observar (Figura 16b) que as microsferas são unidas, com um diâmetro médio de 14 μm , distribuídas homogêaneamente formando uma superfície rugosa. O interior das microsferas de carvão ativado constituem canais alongados, altamente ásperos, com largura média de 7 μm . Na Figura 16c é observado um grande número de macroporos regulares do carvão ativado, com diâmetro médio de 6,5 μm . Os macroporos presentes no carvão ativado favorece a deposição do TiO_2 . As nanopartículas do fotocatalisador tendem a se aglomerar na superfície, não sendo adsorvidos nos microporos do CA (LEARY & WESTWOOD, 2011).

Os elementos identificados pela EDS foram Carbono (C), Oxigênio (O), Sódio (Na) e Silício (Si). O elemento Si, pode estar associado ao CA, uma vez que é comum o aparecimento de espécies inorgânicas na composição do carvão ativado oriundos de cinzas. É comum também encontrar elementos como Al, Ca, P, Mg, Fe, Ti, Mn e K (SLIMEN et al., 2015) no entanto não foram identificados esses elementos. A não identificação dos demais elementos, pode estar relacionada à baixa percentagem de cinzas do carvão ativado. O pico do elemento Carbono foi mais intenso nesta amostra que na EDS da amostra de manta de poliéster (Figura 15), a qual não possuía carvão ativado.

Figura 16 – MEV e EDS da amostra de manta de poliéster com carvão ativado (MPca) sem TiO_2 .



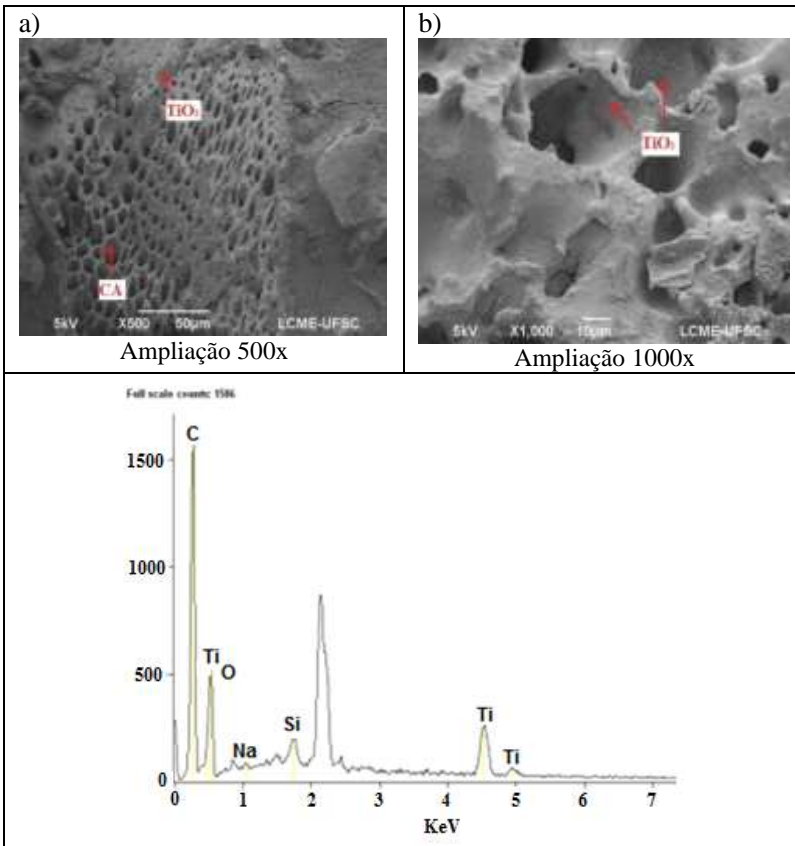
A Figura 17a e 17b, corresponde a manta de poliéster com carvão ativado e com dióxido de titânio (MPcadt) impregnado pelo Método 3, do Item 3.2.4. Nota-se na Figura 17a, que o TiO_2 recobriu a maior parte das microesferas, formando uma camada densa na superfície do carvão ativado. Segundo Alalm et al. (2016), o recobrimento da superfície do suporte com TiO_2 pode proporcionar uma maior exposição à radiação e, conseqüentemente, melhorar o processo de degradação fotocatalítica do gás NH_3 .

Na Figura 17b, foi observado a ocorrência de aglomerados de TiO_2 dentro dos macroporos do carvão ativado. A formação desses aglomerados, pode estar associada ao tratamento térmico utilizado no

preparo da MPcadT, mesmo que baixo (80°C), pode ter promovido uma leve sinterização ou aglomeração de partículas de TiO_2 .

As análises de EDS da MPcadT corroboraram com o MEV. Nelas foram identificadas, os elementos Carbono (C), Titânio (Ti), Oxigênio (O), Sódio (Na) e Silício (Si).

Figura 17 – MEV e EDS da amostra de manta de poliéster com carvão ativado impregnado com TiO_2 (MPcadT).



4.1.2 Caracterização por DRX do TiO₂, MP, MPca e MPcadt

A caracterização por DRX foi realizada nas amostras de TiO₂ comercial *US Research Nanomaterials, Inc.*, MP, MPca, e MPcadt, sendo a MPcadt impregnada pelos métodos 2 e 3, conforme consta no Item 3.2.4. A principal contribuição da DRX orresponde à análise da natureza cristalina dos materiais. Ou seja, se o material sob investigação é cristalino será possível a observação de picos bem definidos, ao contrário de materiais não-cristalinos ou amorfos. Além disso, é possível obter o tamanho médio do cristalito fazendo uso da equação trivial de Scherrer (IKEZAWA & HOMYARA, 2001).

A Figura 18 apresenta os difratogramas resultantes das amostras MP, MPca, MPcadt geradas pelo Método 2 e MPcadt pelo Método 3. A título de comparação também é apresentado o resultado do difratograma do TiO₂ comercial *US Research Nanomaterials, Inc.*

Observa-se que, no difratograma do TiO₂ comercial *US Research Nanomaterials, Inc.*, todos os picos de difração mostram a formação completa da fase cristalina anatase e estão perfeitamente indexados conforme a carta JCPDS N°. 01-078-2486. A estrutura anatase dos nanocristais é confirmada pelos principais picos de difração nos ângulos 2 θ de 25,3, 37,8, 48,0, 53,8, 55,0, 62,7, 75,0. Nenhum pico das fases rutilo e bruquita foi observado no difratograma. Isso corrobora com o catálogo fornecido pela empresa *US Research Nanomaterials, Inc.* no qual apresenta que o material comercial de TiO₂ corresponde a anatase 99%. O diâmetro médio das partículas, segundo informado pela empresa (10 – 25 nm), o diâmetro médio das partículas obtido através de três picos do anatásio foi de 27,2 nm.

A amostra de manta de poliéster (MP), apresentou maior parte de sua estrutura amorfa. Alguns picos de difração emergem da linha de base, no entanto não foi possível de identifica-los pela técnica. A manta de poliéster possuir as fibras bastante abertas, não é descartada a hipótese, dos picos, serem ruídos ou interferência do amostrador. Os autores Bouchelta, Medjram e Bertrand (2008) complementam que quando não é observado uma linha de base horizontal bem definida, o que se aplica a este caso, pode indicar que a estrutura é amorfa.

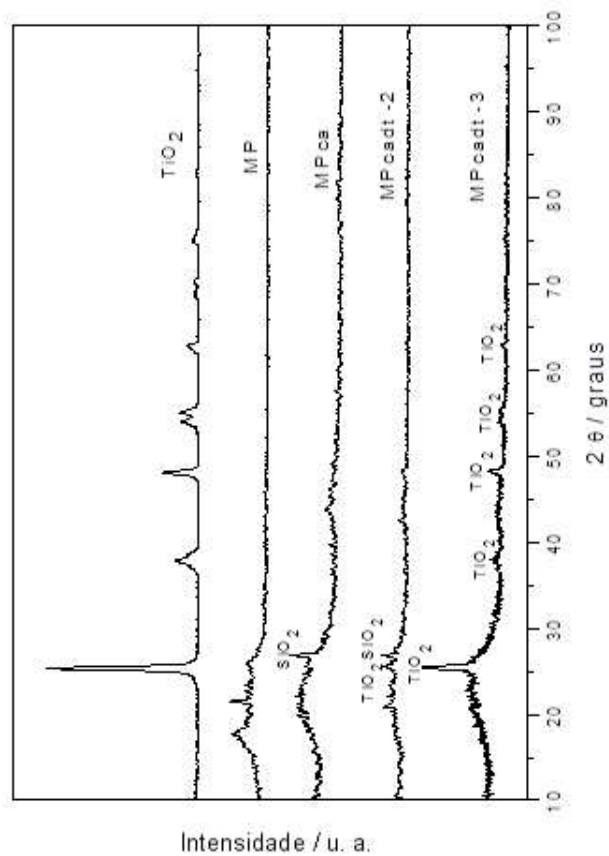
O difratograma da manta de poliéster com carvão ativado e sem TiO₂ (MPca) apresentou um único pico correspondente ao mineral quartzo (SiO₂) indexado conforme a carta JCPDS N°. 01-083-2467, com pico de difração no ângulo 2 θ , 26,8. No caso do carvão ativado, que é uma estrutura naturalmente amorfa (VENTURI, 2011), não são esperados picos definidos. Porém, a presença de minerais, como quartzo

e grafita (C) são comumente identificados pela DRX em materiais de CA (VENTURI, 2011). A identificação desse mineral corroborou ao resultado de EDS, o qual também identificou silício na análise elementar.

A manta de poliéster com carvão ativado e TiO_2 (MPcadT) impregnado pelo Método 2 (Item 3.2.4) apresenta um pequeno pico de TiO_2 , indicando baixo conteúdo de TiO_2 . Por outro lado, a MPcadT depositada pelo Método 3 (Item 3.2.4), apresentou de forma bem definida os picos de TiO_2 fase anatásio. Através destes difratogramas, é possível reafirmar que o Método 3 de deposição do TiO_2 na manta de poliéster com carvão ativado, apresentou melhores resultados que os Métodos 1 e 2. Relembrando que o Método 1 já havia sido desconsiderado, uma vez que o procedimento danificou a estrutura física da manta. A realização da DRX na manta depositada pelo Método 2 corroborou para confirmar a eficiência do Método 3, este adotado para para os ensaios de oxidação fotocatalítica de NH_3 .

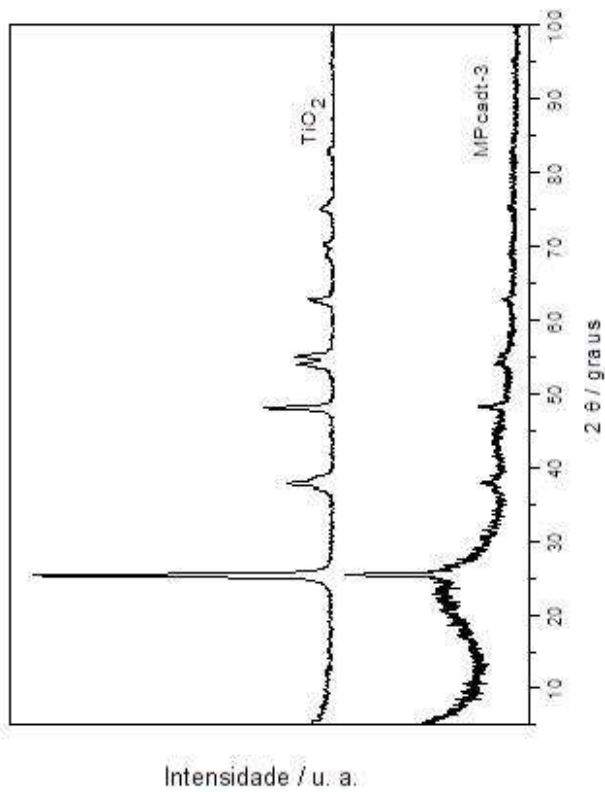
A temperatura aplicada para a fixação do TiO_2 no suporte, não alterou a forma cristalina do nanomaterial, uma vez que, o TiO_2 identificado na MPcadT foi a fase cristalina anatase. É apresentado na Figura 19 o difratograma mais detalhado da MPcadT, Método 3, e a título de comparação novamente o difratograma do TiO_2 comercial *US Research Nanomaterials, Inc.*

Figura 18– Difractogramas de TiO_2 comercial, MP, MPca, MPcadt método 2 e MPcadt método 3.



Fonte: Obtido do difratômetro e software Philips X'Pert.

Figura 19 – Difratoograma TiO₂ comercial US Research Nanomaterials, Inc. e Manta de poliéster com carvão
a



Fonte: Obtido do difratômetro e software Philips X'Pert.

4.2 CONSIDERAÇÕES DO SISTEMA PILOTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS - ETAPA 2

Com os aparatos do sistema piloto (Item 3.3.1) dispostos conforme apresentado na Figura 13, foi possível conceber um sistema prático, eficiente e capaz de gerar as condições experimentais propostas no Item 3.3.2 para a realização dos ensaios de oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 . A seguir, serão apresentados, com maior detalhamento, os resultados do procedimento de diluição das duas concentrações de entrada (20 ± 2 ppm, a 0% e $75 \pm 1\%$ UR) sob a vazão volumétrica de 30 ± 1 l.h⁻¹. As condições de irradiação e temperatura serão abordadas quando discutidos os experimentos fotocatalíticos (Item 4.3).

4.2.1 Avaliação da Diluição do NH_3

Os dados a seguir, foram obtidos com o analisador multigases acoplado no expurgo 1, ou seja, antes da entrada no reator. O tempo zero nas Figuras (20a e 20b) a seguir, corresponde ao primeiro instante de abertura da válvula de expurgo.

A Figura 20a apresenta as curvas características da diluição do NH_3 a 20 ± 2 ppm e 60 ± 2 ppm a 0% e $75 \pm 1\%$ de UR, sob vazão volumétrica de 30 ± 1 l.h⁻¹. Nota-se que alguns pontos das curvas de NH_3 , apresentaram variações. No entanto, é possível admitir como desprezíveis tais variações, uma vez que, são resultantes de um sistema de fluxo contínuo de diluição, passíveis de pequenas oscilações de NH_3 . Além disso, é necessário considerar que as leituras foram realizadas a cada 3 segundos pelo analisador multigases Dräger.

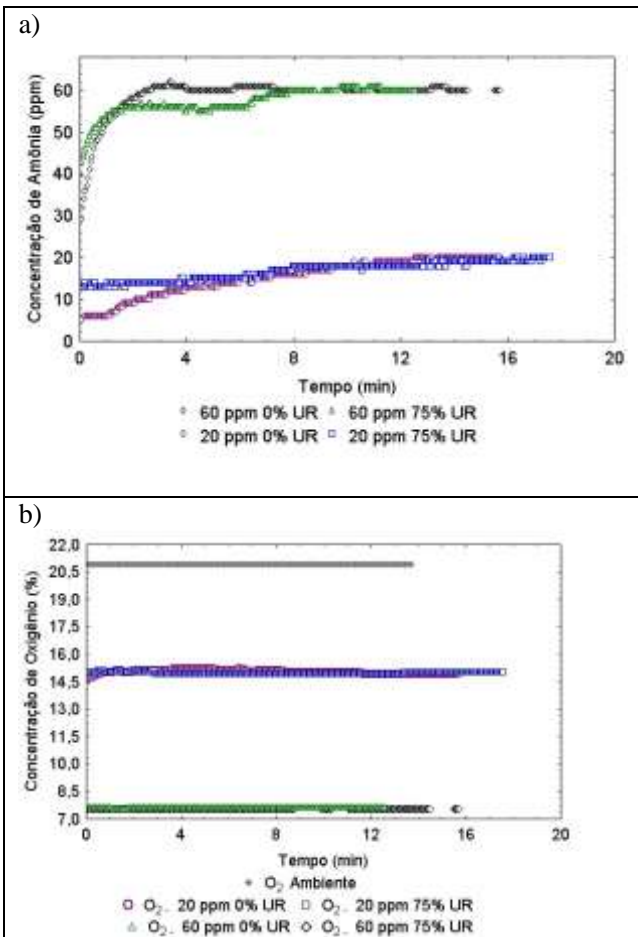
Ainda na Figura 20a, foi observado que após aproximadamente 7 minutos, as diluições secas e umidas, alcançou-se a concentração desejada (de 20 ± 2 ppm), e que mantinha-se estável.

As curvas do sensor de O_2 são apresentadas na Figura 20b. Com relação aos teores do ar ambiente era detectado 20,9% de O_2 . Verificou-se que a diluição de 20 ± 2 ppm gerada apresentava uma faixa de 14,9 % de O_2 no sistema, enquanto que na mistura de 60 ppm detectou-se 7,5% de oxigênio. Esses teores de O_2 atestam que o gás gerado não possuía a mesma densidade do ar ambiente, caracterizando uma amostra de laboratório. Certamente, numa atividade industrial normal o teor de O_2 seria idêntico ao do ambiente. Isto deve relativizar as conclusões chegadas com este experimento.

Os teores do gás gerado (14,9 % e 7,5%) foram adotados como uma referência padrão para os demais ensaios.

Através dos gráficos (Figura 20a e 20b) foi possível compreender que o balanço mássico e o sistema piloto montado permitiram a obtenção das diluições desejadas, de forma estável, com reprodutibilidade aceitável, sob diferentes condições de úmidade a um fluxo contínuo, alcançando o objetivo da sua concepção. Desse modo, foi possível dar continuidade e realizar os ensaios de oxidação fotocatalítica - UV do NH_3 .

Figura 20 - a) Curvas de diluição do NH_3 ; b) Teores de O_2 do sistema de diluição em função do tempo em minutos (20 ± 2 ppm e 60 ± 2 ppm a 0% e $75 \pm 1\%$ de UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$).



4.3 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS – ETAPA 3

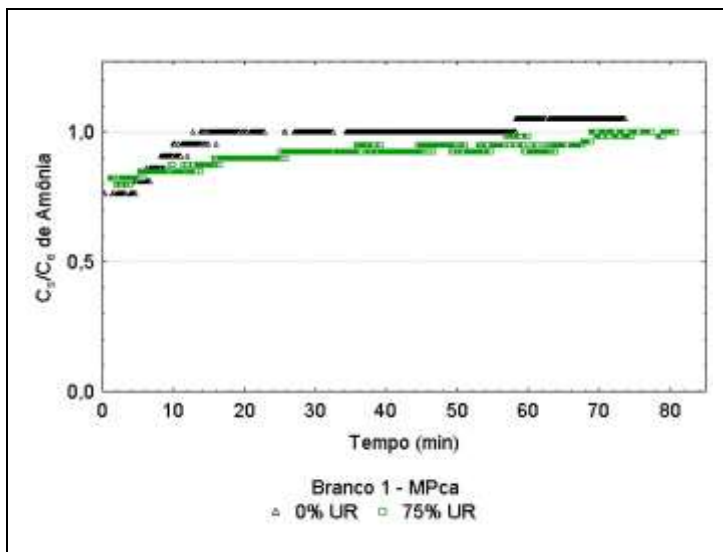
Após a verificação da diluição da concentração de entrada, pelo expurgo 1 (Item 4.2.1), a válvula era fechada e o fluxo era condicionado a entrar no reator, de forma ascendente. Os dados a seguir, foram obtidos com o analisador multigases acoplado na saída do reator, ou seja e na parte superior. O tempo zero dos demais gráficos, corresponde ao instante de fechamento da válvula do Expurgo 1.

4.3.1 Avaliação dos brancos 1, 2, 3 e 4

Nas Figuras 21 e 22 são apresentadas as curvas com 0 % e 75 ± 1% UR dos brancos 1 e 2. Neles foram testados a MPca (1 disco) sob as duas formas de operação de irradiação UV-A.

O Branco 1 (Figura 21) foi realizado com o reator previamente aquecido ($50 \pm 1^\circ\text{C}$). É possível observar que o sistema alcançou o equilíbrio ($C_s/C_e = 1$), e que foi mais lento em condições de $75 \pm 1\%$ UR. A temperatura a qual a manta está submetida dentro do reator, ou seja à $50 \pm 1^\circ\text{C}$, não beneficiou a adsorção do reagente. Segundo Guo et al. (2005) temperaturas acima de 35°C a adsorção dos reagentes no adsorbato de CA é desfavorecida. Esse resultado, confirmou a possibilidade de realizar os ensaios da oxidação fotocatalítica - UV sem interferência de processos adsorptivos, quando operado sob temperaturas de $50 \pm 1^\circ\text{C}$.

Figura 21- Branco 1: Comportamento do NH_3 em MPca sob irradiação em todo processo ($9,8 \text{ cm}^3$ de MPca, $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% e $75 \pm 1\%$ de UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$).

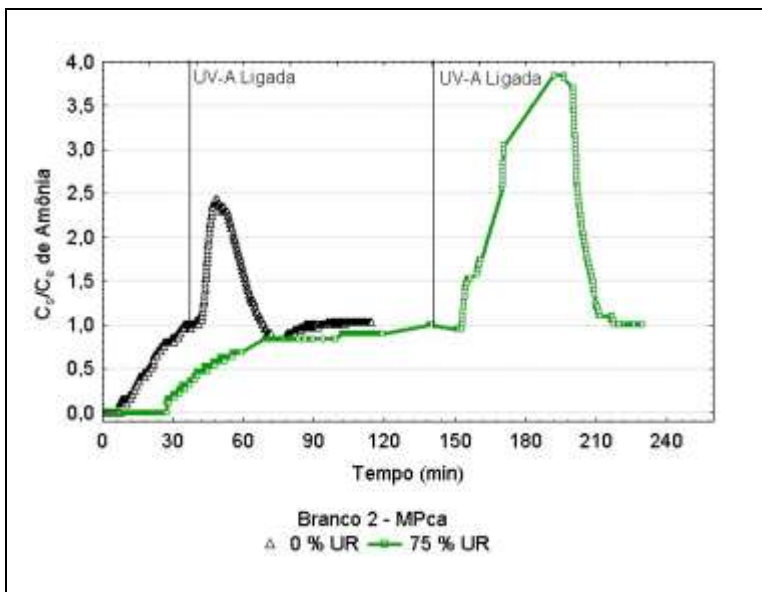


O branco 2 (Figura 22) foi realizado inicialmente à temperatura ambiente ($25,6 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). A MPca adsorve o reagente, e no decorrer do tempo, ela se satura até alcançar o equilíbrio. Na presença de $75 \pm 1\%$ de UR, a MPca apresentou maior capacidade de adsorção do reagente. Quando operado com umidade, foram necessários decorrer 140 minutos para alcançar $C_s/C_e = 1$, enquanto que a 0% UR a saturação ocorreu em 45 minutos de ensaio.

Os autores Guo et al., (2008) observaram efeito contrário, ou seja, altos níveis de umidade relativa inibiam a adsorção de poluentes nitrogenados (NO) sobre o filtro com CA. Isso foi justificado, mediante a condensação capilar de vapor de água dentro do CA, gerando um bloqueio dos sítios de adsorção para os poluentes.

A hipótese levantada, a fim de justificar a maior capacidade de adsorção do reagente na MPca quando operada com umidade, pode estar associada a condensação da umidade nos poros do CA, desta forma causando a retenção do NH_3 por absorção. Isso ocorre mediante a diferença de temperatura entre a corrente gasosa e a manta aquecida dentro do reator.

Figura 22 - Branco 2: Comportamento do NH_3 em MPca - irradiação após $C_s/C_e=1$ ($9,8 \text{ cm}^3$ de MPca, $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% e $75 \pm 1\%$ de UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$).



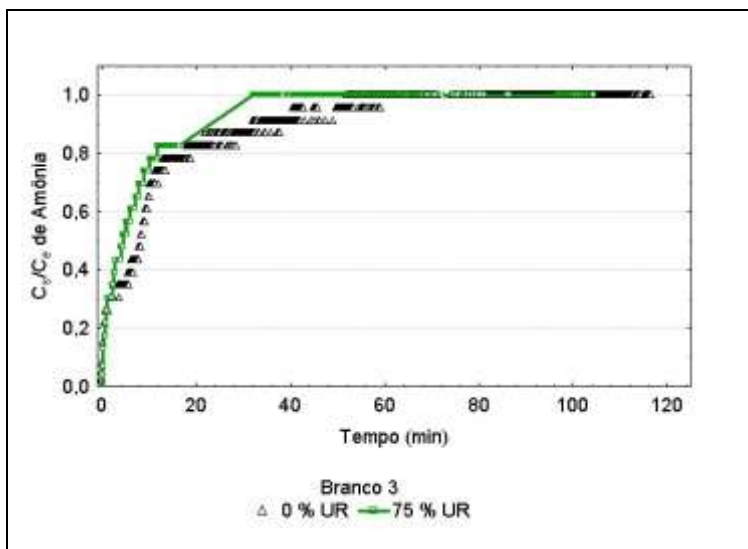
Ainda no Branco 2, (Figura 22), após $C_s/C_e = 1$ a ligação da lâmpada, indicada no gráfico como (UV-A Ligada), gerou o aquecimento gradual do interior do reator. As moléculas do NH_3 , anteriormente adsorvidas e absorvidas, foram dessorvidas da MPca. O mecanismo de adsorção que ocorre entre o CA e o NH_3 gasoso é a fisissorção (GUO et al.,2005). Esse mecanismo, é caracterizado pela ação de forças de atração intermoleculares fracas, denominadas de Van der Waals. Quando um incremento de temperatura ocorre, as forças intermoleculares fracas entre o adsorbato e o adsorvente são reduzidas, favorecendo a dessorção, no caso aqui, do NH_3 . Esse mecanismo é um processo rápido, e reversível, uma vez que não há alterações da natureza química do NH_3 .

Sequencialmente após a dessorção do adsorbato, o sistema entra novamente em estado estacionário de equilíbrio e a MPca, não retorna a adsorver nem absorver o reagente, visto que, a temperatura no reator foi estabilizada ($50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Através desses ensaios (branco 1 e 2) na M_{pca}, é possível observar que não ocorreu reatividade da M_{pca} com o NH₃, mediante ao equilíbrio do sistema alcançado no tempo avaliado.

O Branco 3, é apresentado na Figura 23. Este ensaio foi realizado para investigar a fotólise da mistura gasosa de NH₃ sob o efeito direto de irradiação UV-A de 365 nm. O ensaio ocorreu com aquecimento prévio do reator, em 1h30min, sem material suporte no reator. Após o preenchimento de todo o volume do reator com a mistura gasosa, o sistema entrou em equilíbrio (35 minutos - 0% e 56 minutos - 75± 1% de UR) e permaneceu até o término do teste, indicando não efeito de fotólise durante o tempo avaliado, de 106 minutos. Este resultado era esperado uma vez que a fotólise do NH₃ ocorre em comprimentos de onda menores do que 220 nm, o que não foi o utilizado neste trabalho (MORRANEGA et al., 1979).

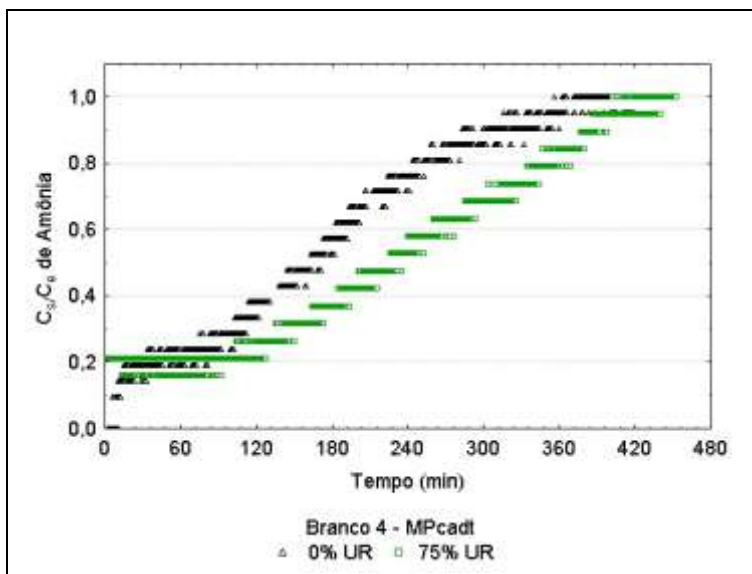
Figura 23– Branco 3: Avaliação da fotólise sob o efeito direto de irradiação UV-A de 365 nm, comportamento do NH₃ em função do tempo de irradiação em minutos (20 ± 2 ppm - 0% e 75± 1% de UR, em fluxo de 30 ± 1.l.h⁻¹).



O Branco 4, apresentado na Figura 24, correspondeu ao ensaio com a M_{pca}dt (0,5g de TiO₂), na ausência da irradiação UV-A. Nota-se que, o TiO₂ impregnado na manta não é ativado sem a presença desse componente e também, não é reativo com a mistura gasosa de amônia,

seja ela seca ou úmida. O equilíbrio do sistema a 0 % UR, foi alcançado em 360 minutos, e a $75\% \pm 1$ de UR em 408 minutos, ficando constante até o final do ensaio em 460 minutos.

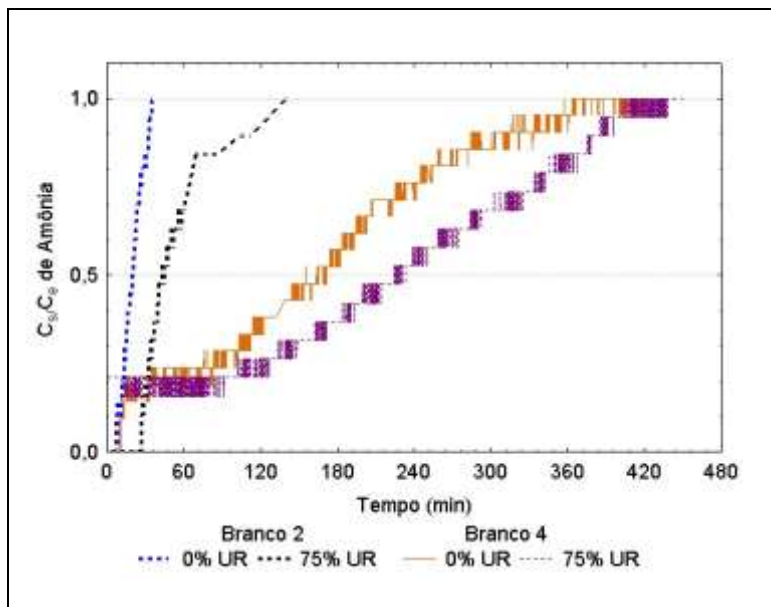
Figura 24– Branco 4: Adsorção do NH_3 em MPcadt ($9,8 \text{ cm}^3$ - $0,5\text{g TiO}_2$) em função do tempo em minutos (ausência de irradiação, $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% e 75 \pm 1% de UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ l.h}^{-1}$).



Na Figura 25 é apresentado um comparativo gerado pelo incremento de $0,5\text{g}$ de TiO_2 da MPcadt na adsorção do NH_3 , através das curvas de adsorção do Branco 2 (MPca sem TiO_2) e Branco 4 (MPcadt com $0,5\text{g}$ de TiO_2).

A MPcadt aumentou drasticamente a capacidade de adsorção comparada com a MPca. Na figura 25, é possível observar que na condição de operação à 0%UR, a MPcadt adsorveu o gás NH_3 , 325 minutos a mais que a MPca (saturada em 35 minutos de ensaio). Com 75 ± 1 % de UR a MPcadt suportou 268 minutos a mais que a MPca (saturada em 140 minutos de ensaio).

Figura 25– Comparação da adsorção da MPCadt (Branco 4, $9,8 \text{ cm}^3$ - $0,5\text{g TiO}_2$.)com MPca (Branco2, $9,8\text{cm}^3$, ausente de TiO_2) (ausência de irradiação, $20 \pm 2 \text{ ppm}$ - 0% e $75\pm 1\%$ de UR, em fluxo de $30 \pm 1\text{h}^{-1}$).



É possível dizer que as nanopartículas de TiO_2 impregnadas na MPCadt, apesar de terem recoberto alguns poros do carvão ativado, conforme observado nas Figuras 17a e 17b, do Item 4.1.1 da caracterização MEV, promoveram um aumento da área de contato do suporte, o que favoreceu a adsorção de um maior volume de moléculas do gás NH_3 . Isto pode beneficiar o processo catalítico, uma vez a velocidade de reação está relacionada com a probabilidade de que os poluentes reajam com os radicais $\bullet\text{OH}$ presentes nos sítios ativos do TiO_2 (SUAVE, 2013).

Por outro lado, foi observado um redução do beneficiamento de adsorção quando a corrente de entrada do NH_3 estava sob umidade. O NH_3 , que apresenta afinidade com a água, pode ter sido repellido nos locais que continham TiO_2 na superfície do CA, uma vez que o TiO_2 apresenta característica hidrofóbica.

Através dos ensaios brancos (1, 2, 3 e 4) realizados, não foram observados a degradação do gás amônia na concentração de entrada de

20 ± 2 ppm nas duas condições de UR avaliadas. Foi assumido que este resultado também ocorre-se à 60 ± 2 ppm. Desta forma, para que ocorra a degradação fotocatalítica da amônia na MPCadt, supõe-se ser necessário a presença simultânea de oxigênio, TiO_2 e irradiação.

Os tópicos a seguir correspondem aos resultados dos ensaios fotocatalíticos do NH_3 propriamente ditos.

4.3.2 Avaliação da variação da carga de recheio do reator (MPCadt) na oxidação fotocatalítica -UV do NH_3 .

A primeira condição experimental testada nos ensaios de oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 correspondeu à variação da carga de recheio do reator, ao qual foi realizado apenas em uma condição de umidade (0%UR). Na Figura 26a é apresentada as curvas do comportamento da mistura gasosa de NH_3 a 0% de UR, avaliadas com $9,8 \text{ cm}^3$ (01 disco) e com $19,6 \text{ cm}^3$ (02 discos) de MPCadt. Cada disco recebeu 0,5g de TiO_2 e estão dispostas conforme descrito no Item 3.4.2.

O equilíbrio do sistema, com 1 disco de MPCadt, ocorreu após 252 minutos e com 2 discos ocorreu com 492 minutos. Esse incremento do tempo, quando comparado ao um disco, pode ser justificado mediante a hipótese que quando dobrada a carga do recheio do reator dobra-se a capacidade de adsorção do adsorbato. Após $C_s/C_e=1$ a lâmpada UV-A foi ligada. O NH_3 adsorvido foi desorvido do adsorbato, e de modo simultâneo ocorria a ativação da MPCadt através da irradiação UV -A.

Imediatamente após a ligação da lâmpada é possível supor que devido ao reator não estar aquecido e estabilizado termicamente, o processo de adsorção ainda esteja ocorrendo na MPCadt. Neste mesmo tempo, moléculas do gás NH_3 e do NH_3 adsorvido no suporte podem estar sendo degradados pelas reações fotocatalíticas. Essas observações são de difícil esclarecimento, uma vez que esses processos podem estar ocorrendo simultaneamente na superfície da MPCadt sob um estado não estacionário, como pode ser visto pelos dois picos de desorção (gráfico 8a).

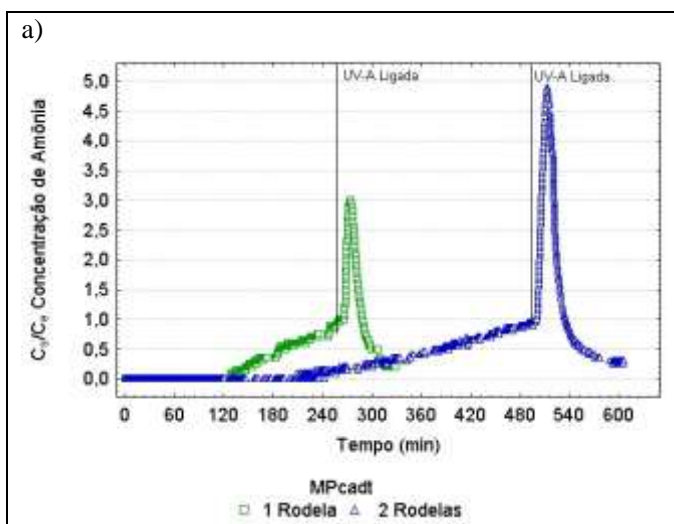
É observado que, em 288 minutos (1 disco) e 528 minutos (2 discos), a razão C_s/C_e é reduzida para <1 . A redução da concentração de saída, foi o indicativo que o sistema esta operando sob o efeito da fotocatalise heterogênea do NH_3 , uma vez que a concentração do poluente que entra é maior que a concentração que sai.

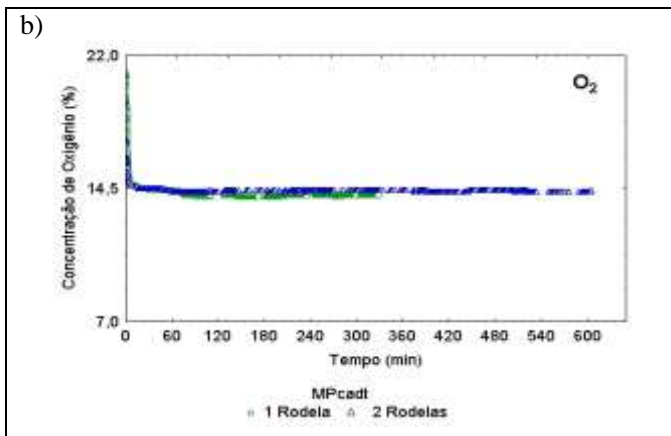
Para observar um estado estacionário sob efeito fotocatalítico, e possibilitar avaliar a degradação do poluente, foram necessários 588

minutos de reação, quando com 2 discos, enquanto que com 1 disco ocorreu com 312 minutos. A variação da carga de recheio do reator não gerou favorecimento da oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 . A razão do NH_3 C_s/C_e , obtida com uma e com dois discos considerando o erro de ± 2 ppm foi considerada a mesma (0,3 e 0,4 respectivamente) avaliadas nos últimos 30 minutos da reação.

Através do acompanhamento dos teores de O_2 foi verificado a estabilidade da concentração de entrada de 20 ± 2 ppm, durante todo o período de reação da MPCadt, apresentado na Figura 26b, tendo por base o estabelecido como padrão (Figura 20b).

Figura 26 – Para condição experimental de 20 ± 2 ppm - 0% UR, em fluxo de $30 \pm 1 \text{ h}^{-1}$: (a) Comportamento do NH_3 em 1 e 2 discos de MPCadt com (0,5g de TiO_2 cada) sob irradiação, após $C_s/C_e = 1$; (b) Acompanhamento da estabilidade da concentração de entrada através de O_2 .





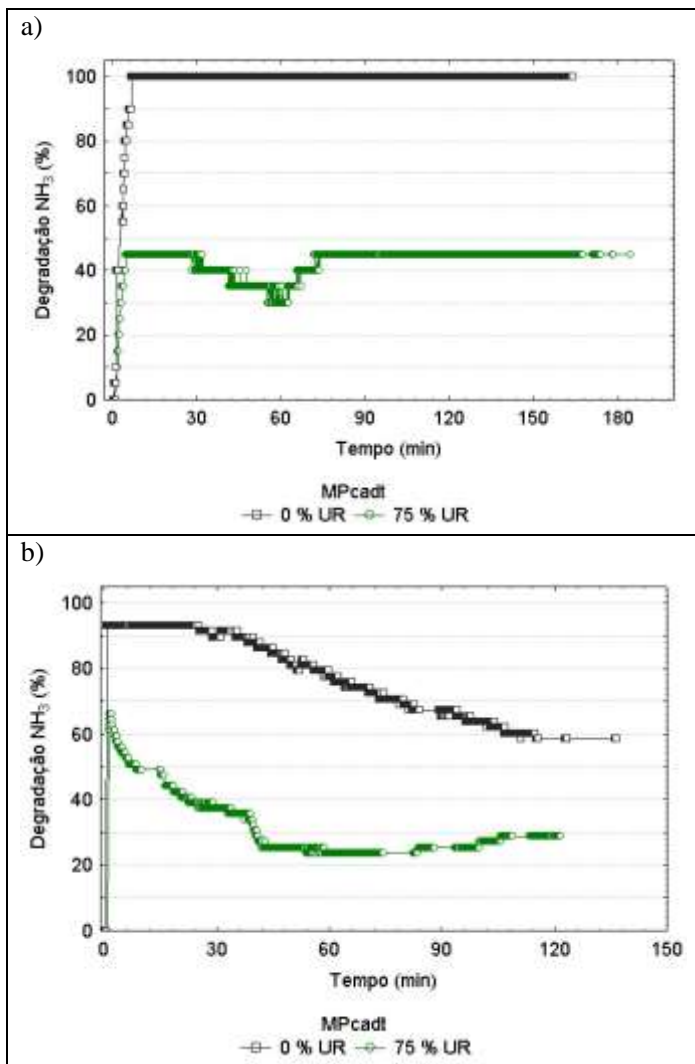
Por fim, mediante a circunstância que a variação da carga de recheio testada não favoreceu a degradação de NH_3 e que os processos de adsorção apresentaram proporcionalidade, optou-se em realizar os demais ensaios fotocatalíticos do NH_3 com a carga mínima de $9,8 \text{ cm}^3$ (1 disco).

4.3.3 Avaliação do efeito da concentração de entrada na oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 em MPcadT

Como pode ser observado na Figura 27a, o sistema (operado em $20 \pm 2 \text{ ppm}$) obteve 100 % de eficiência de degradação fotocatalítica do NH_3 à 0% UR. Essa alta conversão ocorreu durante todo o período avaliado de 160 minutos de irradiação.

A parte superior do gráfico na Figura 27b apresenta os ensaios de $60 \pm 2 \text{ ppm}$ de concentração de entrada, na condição de umidade de 0% UR. Foi observado que nos primeiros 30 minutos a eficiência de degradação fotocatalítica do NH_3 foi de 93%. Entretanto, a conversão decaiu gradualmente até que, em 108 minutos de reação, é observado um estado estacionário com 60% de eficiência. Esta condição se manteve constante, com essa degradação do NH_3 até o final do experimento, em 138 minutos.

Figura 27 – Eficiência da oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 a 0% e 75 \pm 1 UR a) 20 \pm 2 ppm; b) 60 \pm 2 ppm (Irradiação em todo processo, 9,8 cm³ de MPcad^t, 0,5 g de TiO_2 , em fluxo de 30 \pm 1.h⁻¹).



A hipótese que o decaimento da concentração provinha da adsorção na MPcad^t foi rejeitada, mediante ao desfavorecimento desse processo a esta temperatura, conforme apresentando anteriormente no

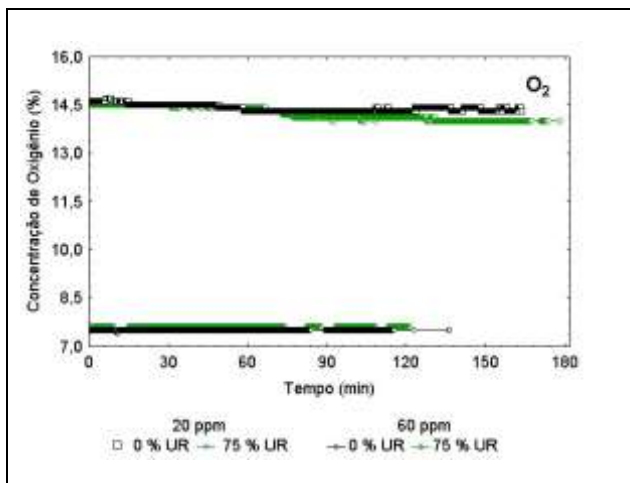
(Gráfico 21). Desta forma, foi possível compreender que o decaimento da concentração do NH_3 correspondeu a reação fotocatalítica do poluente na MPCadt. Foi observado que, a reação é rápida e ocorre desde os primeiros instantes em que as moléculas do poluente entram em contato com a superfície ativada da MPCadt.

Os autores Geng et al., (2008) apontaram que a eficiência da degradação fotocatalítica de NH_3 gasoso com TiO_2 , era dependente da concentração inicial do poluente precursor, e que, melhores conversões ocorriam, geralmente à baixas concentrações.

A velocidade das reações fotocatalíticas está relacionada com a probabilidade de que os poluentes reajam com os radicais hidroxila. O aumento da concentração aumenta essa probabilidade de reação, o que é favorável até certo ponto. As quantidades de produtos N_2 e subprodutos gerados, como N_2O , NO_2^- ou NO_3^- , circundantes ao suporte, podem ser prejudiciais a reação, quando em excesso. Os produtos e subprodutos podem ser adsorvidos na superfície do catalisador, causando uma competição do substrato, e dessa forma, inibindo a adsorção do NH_3 precursor nos sítios ativos da superfície do TiO_2 irradiado (YAMAZOE, OKUMURA & TANAKA, 2007; KOLINKO & KOZLOV, 2009; WU et al., 2014). Isso pode gerar a diminuição da atividade fotocatalítica, e, por conseguinte, um decaimento da eficiência de degradação como pôde ser observado na Figura 27b, para a condição de 60 ± 2 ppm e 0% UR.

O decaimento da eficiência de degradação à 60 ± 2 ppm, pode também estar relacionado com a quantidade de oxigênio presente na diluição. Conforme apresentado na Figura 28, à 60 ± 2 ppm o teor de O_2 no sistema foi de 7,5%, enquanto que na diluição de 20 ± 2 ppm o teor é de 14,5%, teor um pouco abaixo do teor considerado como referência padrão de (14,9%).

Figura 28 – Acompanhamento da estabilidade da concentração de entrada através de O_2 (20 ± 2 ppm, e 60 ± 2 ppm, 0% e 75 ± 1 UR, irradiação em todo processo, $9,8 \text{ cm}^3$ de MPcadt, 0,5 g de TiO_2 , em fluxo de $30 \pm 1 \cdot h^{-1}$).



De acordo com, o mecanismo da oxidação fotocatalítica do gás NH_3 , com luz UV e TiO_2 , apresentado no Item 2.3.1.4, para que ocorra a produção de N_2 , N_2O e NO_2 , é necessário a presença de O_2 . A formação de subprodutos oxigenados pode ser uma justificativa na redução do teor de O_2 ocorrido nos ensaios de 20 ± 2 ppm. O O_2 nas reações fotocatalíticas é um fator essencial na formação dos radicais hidroxila, e na eliminação de elétrons da banda de condução (e^- BC), pois impede a recombinação com buracos da banda de valência (h^+v).

É possível admitir que a eficiência de degradação de amônia no sistema de oxidação fotocatalítica-UV proposto, sofre interferência quando operado à maior concentração de NH_3 , apresentando melhor resultado à 20 ± 2 ppm.

4.3.4 Avaliação do efeito da umidade na oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 em MPcadt

A umidade representou alta interferência no processo fotocatalítico do NH_3 em MPcadt. Foi observado que esse fator desfavoreceu a oxidação fotocatalítica-UV do poluente. Nos ensaios de 20 ± 2 ppm, à $75 \pm 1\%$ de UR, a eficiência foi de 45% de degradação de NH_3 durante a maior parte do tempo avaliado (Figura 27a). Notou-se

que ocorreu um decaimento dessa eficiência após 30 minutos de irradiação. Entretanto o processo voltou a se estabilizar e manteve esta eficiência até o final da irradiação, em 180 minutos.

Nos ensaios à alta concentração de entrada do NH_3 (Figura 27b), 60 ± 2 ppm em 75 ± 1 % de UR) foi observado também o processo de decaimento da conversão até a estabilização ao final, com uma eficiência de degradação do NH_3 de 30%.

A umidade relativa afeta significativamente a velocidade da oxidação fotocatalítica em sistemas heterogêneos. Vários argumentos são observados nessa temática. A umidade presente no fluxo gasoso faz com que as moléculas de água sejam adsorvidas na superfície do catalisador. Estas moléculas atuam de diversas maneiras na reação, tais como: participantes do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas; competem pelos sítios ativos do TiO_2 quando estão adsorvidas; e também são produtos de reação. Por isso, é evidente que a umidade tem um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo de degradação dos poluentes (BRANCHER, 2012; KOROLOGOS et al., 2012; ZHANG, 2013; LÓPEZ, 2016).

A redução de eficiência do sistema fotocatalítico com Mpcadt, quando em presença de umidade, pode estar associada ao recobrimento da superfície do TiO_2 com camadas finas de água, oriundas da alta umidade aplicada (75 ± 1 % de UR). As camadas formadas podem ter prejudicado a absorção da radiação e conseqüentemente ter reduzido a ativação do catalisador (PICHAT, 2010; GARCIA-HERNANDEZ et al., 2010). Portanto, o sistema de oxidação fotocatalítica-UV proposto é melhor operado, nesta condição experimental, à 0% de UR.

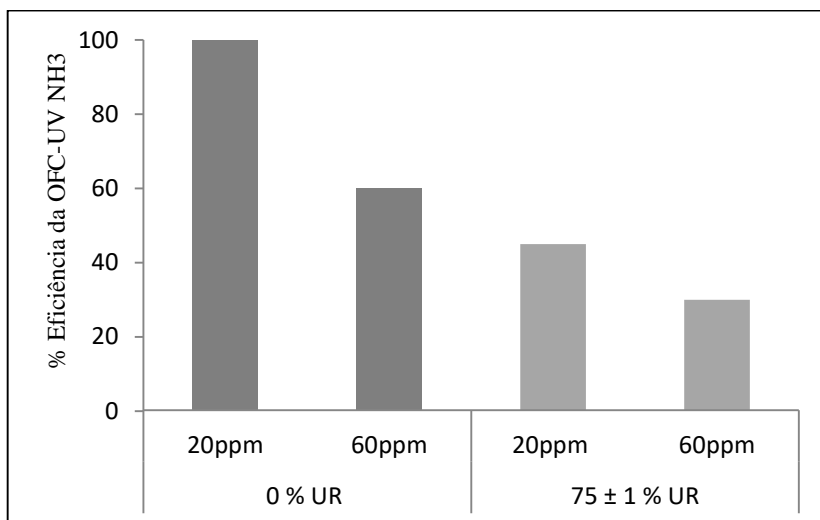
4.3.5 Avaliação da eficiência da oxidação fotocatalítica-UV em Mpcadt na remoção do NH_3

A eficiência do sistema de oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 , nas condições experimentais avaliadas, são apresentadas na Figura 29. Quando o sistema operou em 20 ± 2 ppm, à 0% UR, a eficiência obtida foi de 100%. Enquanto no ensaios de 20 ± 2 ppm, à 75 ± 1 % de UR, a eficiência foi de 45% na degradação fotocatalítica de NH_3 . Os ensaios de 60 ± 2 ppm, à 0% UR, foi alcançado 60% de eficiência da degradação fotocatalítica e em 60 ± 2 ppm, com 75 ± 1 % de UR, obteve eficiência de degradação de NH_3 de 30%.

A umidade representou maior influência do que a concentração de entrada de NH_3 , uma vez que os melhores resultados foram obtidos quando o sistema era operado a seco, tanto à baixa, quanto à e alta

concentração. Nos ensaios úmidos à baixa concentração, a umidade reduziu a eficiência da reação em 55%. Nos ensaios à alta concentração de entrada de NH_3 a redução de eficiência causada pela umidade foi de 30%. Referente ao incremento da concentração de entrada, o sistema operado a seco apresentou uma redução da eficiência de 40%. Quando úmido à alta concentração, reduziu-se a eficiência da oxidação fotocatalítica-UV em 15%.

Figura 29 - Eficiência da oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 em MPcadt para 20 ± 2 ppm, e 60 ± 2 ppm. Condição experimental: 0% e 75 ± 1 UR, 9,8 cm³ de MPcadt, 0,5 g de TiO_2 .



5 CONCLUSÃO

Para avaliar a degradação fotocatalítica do gás amônia, um sistema de fluxo contínuo de diluição do NH_3 , acoplado a um reator fotocatalítico, preenchido com MPCadt, foi desenvolvido. O sistema era compatível ao analisador de multigases portátil Dräger X-AM 7000. Isso permitiu a sua automatização, através do acompanhamento, em tempo real, da degradação do poluente. As medições tiveram boa reprodutibilidade a cada 3 segundos.

A metodologia de impregnação do TiO_2 na MPCadt, foi obtida a partir de adaptações metodológicas, as quais possibilitaram depositar 0,5 g de TiO_2 em um disco de MPCadt. As análises de caracterização MEV, EDS e DRX mostraram que o TiO_2 formou uma camada considerável na superfície das microesferas de CA, que compunham o suporte. Os elementos C, Ti, O₂, Na e Si foram identificados. O elemento Na correspondia a resíduos do processo de lavagem, enquanto o Si também identificado na DRX, provinha do CA. Além disso, foi possível observar que a temperatura aplicada para a imobilização do TiO_2 no suporte não alterou a forma cristalina (anatase) do nanomaterial depositado.

Os testes de fotólise mostraram que a UV-A (365 nm) aplicada diretamente na amônia gasosa não foi capaz de promover a degradação do poluente.

Com os ensaios de adsorção, foi possível concluir que a massa de 0,5 g em um disco de MPCadt beneficiou a adsoção da NH_3 gasosa

A degradação do NH_3 foi afetada pela variação das condições experimentais testadas. Os resultados da variação da carga de preenchimento do reator (9,8 cm³ e 19,6 cm³ de MPCadt), revelaram que ao se dobrar a carga de MPCadt do reator a adsorção era acrescida na mesma proporção. No entanto, não foi observado favorecimento da oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 através dessa variação.

A degradação fotocatalítica do gás NH_3 na MPCadt mostrou ser dependente da concentração inicial. Foi obtido 100% de eficiência à 20 ppm e 0% UR.

A umidade relativa apresentou alta interferência no processo de adsorção da MPCadt, e no processo fotocatalítico do NH_3 . Concluiu-se que a umidade desfavoreceu os processos em termos de porcentagem de decomposição da amonia. Na oxidação fotocatalítica-UV, a umidade mostrou ser mais influente que a concentração de entrada, uma vez que os melhores resultados foram obtidos quando o sistema era operado a seco tanto à baixa e alta concentração.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se como sugestões para trabalhos futuros:

- São imprescindíveis investigações sobre os subprodutos gerados das reações de oxidação fotocatalítica do NH_3 em MPcadt. Através da avaliação dos subprodutos, seria possível identificar se os compostos gerados da degradação fotocatalítica são de fato inertes ao ambiente;
- Realizar análise de área superficial específica total (BET) a fim de mensurar a contribuição em nível de área superficial, que $2,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de TiO_2 gerou na MPcadt;
- É sugerido caracterizar por MEV/EDS e DRX os suportes MP, MPca e MPcadt sem a lavagem, e fazer um comparativo com os resultados dessa dissertação. Sugere-se também fazer ensaio de oxidação fotocatalítica-UV do NH_3 na MPcadt sem a lavagem, a fim de avaliar a contribuição desse procedimento no processo fotocatalítico;
- Avaliar a MPcadt através do experimento de uso prolongado. Esse ensaio foi inviável até o momento desta dissertação mediante a limitação de bateria do equipamento analisador multigases Dräger. No entanto, é relevante apontar a importância deste ensaio, o qual pode informar a vida útil da MPcadt com $2,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de TiO_2 na degradação fotocatalítica do NH_3 .

REFERÊNCIAS

ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1929–1937, 2016.

ALMEIDA, M. K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-b utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. Dissertação (Mestre em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, p. 97, 2011.

ALTOMARE, M.; SELLI, E. Effects of metal nanoparticles deposition on the photocatalytic oxidation of ammonia in TiO₂ aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v.15, p. 127–133, 2013.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, M. L.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v.129, p. 522-539, 2013.

AO, C. H.; LEE, S. C. Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. **Applied Catalysis B:Environmental**, v. 44, p. 191-205, 2003.

AO, C. H.; LEE, S. C. Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 103-109, 2005.

ARAÚJO, E. M. **Avaliação da degradação fotocatalítica do gás sulfídrico em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de tio₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 85, 2014.

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; IRIE, H.; OHWAKI, T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9824–9852, 2014.

AYAT, A.; AHMADPOUR, A.; BAMOHARRAM, F. F.; TANHAEI, B.; MÄNTTÄRI, M.; SILLANPÄÄ, M. A review on catalytic

applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. **Chemosphere**, v. 107, p. 163-174, 2014.

BANSAL, R. C.; DONET, J. B.; STOECKLI, F. Active carbon **Marcel Dekker**, New York, 1988.

BAQUERIZO, G.; GAMISANS, X.; GABRIEL, D.; LAFUENTE, J. A dynamic model for ammonia abatement by gas-phase biofiltration including pH and leachate modelling. **Biosystems Engineering**, v. 97, n. 4, p. 431-440, 2007.

BERGER, C. **Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em meio aquoso utilizando catalisadores modificados de dióxido de titânio**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 100, 2011.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J.P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 70-77. 2008.

BOUHADOUN, S.; GUILLARD, C.; DAPOZZE, F.; SINGH, S.; AMANS, D.; BOUCLÉ, J.; HERLIN-BOIME, N. One step synthesis of N-doped and Au-loaded TiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis. **Applied Catalysis: Environmental**, v. 174-175, p. 367-375, 2015.

BOULINGUIEZ, B.; BOUZAZA, A.; MERABET, S.; WOLBERTA D. Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. **Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry**, p. 254-26, 2008.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 116, 2012.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em nanocristais e nanopartículas de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, p. 130, 2008.

BRASIL. Lei nº 5.889, de 8 de junho de 1973. Estatui normas reguladoras do trabalho rural e da outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, v. 152, 8 jun. 1973. Seção I, p.5585.

BUSCA, G.; PISTARINO, C.; BONINO, G. B.; Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 16, p. 157–163, 2003.

CAMPOS, P. **Avaliação do tratamento de sulfetos de hidrogênio através de fotocatalise**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 55, 2009.

CANIZARES, P.; HERNANDEZ, O. M.; RODRIGO, M. A.; BARRERA, D. C. E.; ROA-MORALES G.; SAEZ, C. A. Comparison between conductive-diamond electrochemical oxidation and other advanced oxidation processes for the treatment of synthetic melanoidins. **Journal of hazardous materials**, vol. 164, n. 1, p. 120-125, 2009.

CAPELLI, L.; SIRONI, S.; ROSSO, R. D.; CENTOLA, P.; ROSSI, A. Odour impact assessment in urban areas: case study of the city of Terni. **Procedia Environmental Sciences**, v. 4, n. 4, p. 151– 157, 2011.

CHEN, J.S.; CHEN, C.; LIU J.; XU R.; QIAO S.Z.; LOU X.W. Ellipsoidal hollow nanostructures assembled from anatase TiO₂ nanosheets as a magnetically separable photocatalyst. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2631–2633, 2011.

CHEN, X.; MAO, S.S. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. **Journal Nanoscale Nanotechnology**, v. 1, p. 906–925, 2006.

CHENG, Y.; HUANG, W.; ZHANG, Y.; ZHU, L.; LIU, Y.; FAN, X.; CAO, X. Preparation of TiO₂ hollow nanofibers by electrospinning combined with sol–gel process cryst. **Chemical Engineering Communications**, v. 12, p. 2256–2260, 2010.

CHOI, J.; BAN, J. Y.; CHOUNG, S. J.; KIM, J.; ABIMANYU, H.; YOO, K. S. Sol– gel synthesis, characterization and photocatalytic

activity of mesoporous $\text{TiO}_2/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ granules. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 44, p. 21-28, 2007.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

DESHUSSES, M. A.; GABRIEL, D.; SHAREEFDEEN, Z.; SINGH, A. Biotrickling filter technology: Biotechnology for odor and air pollution control, **Springer**, p. 147-168, 2005.

DIKER, H.; VARLIKLI, C.; MIZRAK, K.; DANA, A. Characterizations and photocatalytic activity comparisons of doped nc-TiO_2 depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources. **Energy**, v. 36, p. 1243-1254, 2011.

DJEGHRI, N.; FORMENTI, M.; JUILLET, F.; TEICHNER, S. J. Photointeraction on surface of titanium-dioxide between oxygen and alkanes. **Faraday Discuss**, v. 58, p. 185-193, 1974.

DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y. An overview on limitations of TiO_2 -based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128-146, 2015.

EL-SHEIKHA, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H.; PHULL, S.; CRESSWELL, N.; YORK, S. Deposition of anatase on the surface of activated carbon. **Surface & Coatings Technology**, v. 187, n. 2-3, p. 284-292, 2004.

FENG, W.; KWON, S.; BORGUET, E.; VIDIC, R. Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39 p. 9744-9749, 2005.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogenea com TiO_2 aplicada ao Tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São paulo, p.187 2005

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO- NH_3 - **FISPQ**. Petrobras, 2011. Disponível em:

<<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/8398430041d08507b73cb7877b7bfb4a8/fispq-quim-amonia-amonia.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 23 Mar, 2015.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4^o. ed. Rio de Janeiro: Prentice Hall, 2006.

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

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes rendus Chimie**, v. 9, p. 750–760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, p. 750–760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. D. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. International. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2664–2672, 2007.

FUKUZUM, S.; AMASAKI, I.; OHKUBO, K.; GROS, C.P.; GUILARD, R.; Barbe. J. M. Photoinduced electron transfer in supramolecular complexes of a π -extended viologen with porphyrin monomer and dimer. **RSC Advances**, v. 2, p. 3741–3747, 2012.

GALLOWAY, J. N.; TOWNSEND, A. R.; ERISMAN, J. W.; BEKUNDA, M.; CAI, Z.; FRENEY, J. R.; MARTINELLI, L. A.; SEITZINGER, S. P.; SUTTON, M. A. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, v. 320, n. 5878, p. 889–892, 2008.

GÁLVEZ, J. B; RODRIGUEZ, S. M.; PERAL, J.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I. Diseño de reactores para fotocatalise: Evaluación

comparativa de las disitntas opciones. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. **Red Cyted VIII-G**, v.11, p. 243-66, 2001.

GARCIA-HERNANDEZ, J.M. **Photocatalytic Reactors for Air Treatment: Energy Efficiencies and Kinetic Modeling**. Graduate Program in Chemical and Biochemical Engineering (Monograph) - The University of Western Ontario London, Ontario, Canada, p.126, 2012.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. 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.

GENG, Q. J.; WANG, X. K.; TANG, S. F.; Heterogeneous photocatalytic degradation kinetic of gaseous ammonia over nano-TiO₂ supported on latex paint film. **Biomedical and Environmental Sciences**, v. 21, p. 118–123. 2008b.

GENG, Q.; GUO, Q.; CAO, C.; ZHANG, Y.; WANG L. Investigation into Photocatalytic Degradation of Gaseous Ammonia in CPR. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4363–4368, 2008a.

GODKE, M. **Avaliação do potencial de degradação de H₂S por fotocatalise heterogênea**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 60, 2011.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004

GUARINO, M.; COSTA, A.; SELLI, E. TiO₂ based photocatalysis in animal husbandries: effects on ammonia, greenhouse gases, dust concentration and emission in a farrowing and a weaning room. **Bioresource technology**, p. 2650–265, 2008.

GUO, J.; XU, W. S.; CHEN, Y.L.; LUA, A. C. Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with

H₂SO₄. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 285–290, 2005.

GUO, T.; BAI, Z.; WU, C.; ZHU, T. Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.79, p. 171-178, 2008.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2^o. ed. Alemanha: Wiley-VCH, 2005.

HAKAMIZADEH, M.; AFSHAR, S.; TADJARODI, A.; KHAJAVIAN, R.; FADAIE, R. M.; BOZORGI, B. Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7262-7269, 2014.

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

HISANAGA, T.; TANAKA, K. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film. **Journal Hazard Mater**, v. 3, P. 331–7, 2002.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n.1, p. 69-95, 1995.

HOU, H.; XU, X.; XU, J.; ZHANG, X. TiO₂-loaded activated carbon fiber: Hydrothermal synthesis, adsorption properties and photocatalytic activity under visible light irradiation. **Particuology**, v. 14, p. 38–43, 2014.

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

HUCKABY, E.C. K.; WOOD, C.W.; GUERTAL, E. A. Nitrogen source effects on ammonia volatilization from warm-season. **Crop Science Society of America**, v. 52, n. 3, p. 1379 - 1384, 2012.

IKEZAWA, S.; HOMYARA, H.; KUBOTAA, T.; SUZUKI, R.; KOH, S.; MUTUGA, F.; YOSHIOKA, T.; NISHIWAKI, A.; NINOMIYA, Y.; TAKAHASHI, M.; BABA, K.; KIDA, K.; HARA, T.; FAMA KINWA, T. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam excited plasma. **Thin Solids Films**, v. 386, p. 173-176, 2001.

INSTRUCTIONS FOR USE X-AM 7000 DRÄGER, 2003, p. 56.
Disponível em: < http://draeger-mo.com/files/x-am_7000_instructions.pdf> Acesso em: 25 jun 2016.

JITIANU, A.; CACCIAGUERRA, T.; BENOIT, R.; DELPEUX, S.; BE´GUIN, F.; BONNAMY, S. Synthesis and characterization of carbon nanotubes–TiO₂ nanocomposites. **Carbon**, v. 42, p. 1147–51, 2004.

KAHN, A.; MAZYCK, D.; Wu, C., TiO₂ Coated Activated Carbon: A Regenerative Technology for Water Recovery. **Journal of undergraduate research**, p. 10, 2002.

KAWASE, Y.; HIRATA, A.; KOJIMA, T.; OHMORIA, S.; AKUTAGAWA, O.; UEHARAB, K.; IWATA, K.; NAKAJIMA, T.; YAMAMOTO, K. Improvement of biodegradation in compact co-current biotrickling filter by high recycle liquid flow rate: Performance and biodegradation kinetics of ammonia removal. **Process Biochemistry**, v. 49, n.10, p. 1733–1740, 2014.

KENNES, C.; VEIGA, M. C. Conventional biofilter: Bioreactors for waste gas treatment. **Kluwer Academic Publishers**, p. 47–98, 2001.

KOLINKO, P.A.; KOZLOV, D.V. Products distribution during the gas phase photocatalytic oxidation of ammonia over the various titania based photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n.1, p. 126–131, 2009.

KOROLOGOS, C.A.; NIKOLAKI, M.D.; ZERVA, C.N.; PHILIPPOPOULOS, C.J.; POULOPOULOS, S.G. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. **Journal Photochem Photobiol A Chemistry**, v. 244, p. 24–31, 2012.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, n. 3, p.741–772, 2011.

LEE, K. C.; CHOO H. K. Optimization of flocculation conditions for the separation of TiO₂ particles in coagulation-photocatalysis hybrid watertreatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 78, p. 11-16, 2014.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M., Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671, 1993.

LI, Q.; XIE, R.; LI, Y, W.; MINTZ, E. A.; SHANG, J. K. Enhanced visible-light-induced photocatalytic disinfection of E. coli by carbon sensitized nitrogen-doped titanium oxide. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 6, 2007.

LIU, X. J.; ZHANG, Y.; HAN, W. X.; TANG, A. H.; SHEN, J. L.; CUI, Z. L.; VITOUSEK, P.; ERISMAN, J. W.; GOULDING, K.; CHRISTIE, P.; FANGMEIER, A.; ZHANG, F. S. Enhanced nitrogen deposition over China. **Nature**, v. 494, p. 459–462, 2013.

LÓPEZ, Y. N. L. B. **Degradação fotocatalítica de tolueno gasoso em reator anular de fluxo contínuo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p.107, 2015.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MÉNDEZ, R. **Improved binary and ternary nanostructured photocatalysts for gas phase detoxification of toluene**. 2005. 168f. Tese (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - University of Puerto Rico Mayagüez Campus.

MENDONÇA, V. R. **Nanocristais de TiO₂: Relação entre parâmetros morfológicos do TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 69, 2010.

MENG, H.; HOU, W.; XU, X.; XU, J.; ZHANG, X. TiO₂-loaded activated carbon fiber: Hydrothermal synthesis, adsorption properties and photo catalytic activity under visible light irradiation. **Particuology**, v. 14, p. 38–43, 2014.

MICHEL, O. R. **Toxicologia Ocupacional**. 1º Ed. Rio de Janeiro: Revinter. 2000.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, v. 108, p. 1-35, 1997

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **Normas Regulamentadoras de Segurança e Saúde no Trabalho (NR-15): Atividades e Operações Insalubres**. Portaria nº 3.214 de jul. 1978, revisão de alteração da legislação Portaria nº 06, Brasília, 1983.

MO, J. et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2229–2246, 2009.

MOGYOROSI, K.; DEKANY, I.; FENDLER, J. H. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 19, n.7, p. 2938–2946, 2003.

MOREIRA, I. M. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados à desinfecção do ar de ambientes internos climatizados**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 94, 2011.

MORRANEGA, H., HERRMANN, J., PICHAT, P. NH₃ oxidation over UV-irradiated TiO₂ at room temperature. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 83, p. 2251–2255, 1979.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MUNIR, S.; DIONYSIOS, D. D.; KHANC, S. B.; SHAHA, S. M.; ADHIKARID, B.; SHAHA, D. A. Development of photocatalysts for

selective and efficient organic transformations. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 22, p.148-209, 2015.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigments**, v.68, p.133-142, 2006.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NAKATA, K.; LIU B.; ISHIKAWA, Y.; SAKAI, M.; SAITO, H.; OCHIAI, T.; SAKAI, H.; MURAKAMI, T.; ABE M.; TAKAGI K.; A. FUJISHIMA. Fabrication and photocatalytic properties of TiO₂ nanotube arrays modified with phosphate. **Chemistry Letters**, v. 40, p. 1107 1109, 2011.

NOSAKA, Y.; DAIMON, T.; NOSAKA, A.Y.; MURAKAMI, Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 2917–2918, 2004.

NOSAKA, Y.; KOMORI S.; YAWATA K.; HIRAKAWA T. Photocatalytic radical do OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 4731–4735, 2003.

OLIVEIRA, V. V. **Síntese de nanofitas de titanato de sódio com potencial fotocatalítico bactericida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 94, 2011.

OLIVIER, J. G. J.; BOUWMAN, A. F.; VAN DER HOEK, K. W.; BERDOWSKI, J. J. M. Global Air Emission Inventories for Anthropogenic Sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. **Environmental Pollution**, v. 102, p. 135-148, 1998.

OSHA. **Occupational Safety and Health Guideline for Turpentine**. Washington, 2011. Disponível em: <<https://www.osha.gov/SLTC/ammoniarefrigeration/>>. Acesso em: 29 abr 2015.

OUZZINE, M.; ROMERO-ANAYA, A.J.; LILLO-RODENAS, M.A.; LINARES-SOLANO, A. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts. **Carbon**, v. 6, p. 104–118, 2014.

OZA, G.; PANDEY, S.; GUPTA, A.; SHINDE, S.; MEWADA, A.; JAGADALE, P.; SHARON, M.; SHARON, M. Photocatalysis-assisted water filtration: Using TiO₂-coated vertically aligned multi-walled carbon nanotube array for removal of Escherichia coli. **Materials Science and Engineering**, v. 33, n. 7, p. 4392-4400, 2013.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, p.628-631, 1983.

PUMA, G. L.; BONO, A., KRISHNAIAH, D.; COLLIN, G. J. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, **Journal of hazardous materials**, v. 157, p. 209–219, 2008.

QING S.; XIAOLONG H.; ZHENG S.; ZHIMING S.; SHUSHU L.; HUI L. Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. **Powder Technology**, v. 274, p. 88–97, 2015.

RAY, P. C.; YU H.; FU, P. P. Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs. **Journal of environmental science and health**, v. 1, p. 1-35, 2009.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched. **Directive Environment international**, v. 75, p. 33–51, 2015.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 145, 2012.

SAHIN, M.; AYRANC, E. Electrooxidation of NADH on modified screen-printed electrodes: Effects of conducting polymer and nanomaterials. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 261–270, 2015.

SAKUMA, T.; JINSIRIWANIT, S.; HATTORI, T.; DESHUSSES, M. A. Removal of ammonia from contaminated air in a biotrickling filter – Denitrifying bioreactor combination system. **Water Research**, v.42, p. 4507–4513, 2008.

SALES, E. M.; SANTOS, J. C. M.; COSTA, A. B.; LISBOA, V. N. F.; MEDEIROS, A. M. Odores provenientes de graves problemas ambientais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Cobec 2014. Florianópolis: **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, 2015.

SANG, L. X.; ZHAO, Y. X.; BURDA, C. TiO₂ NPs ad functional building blocks. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9283–9318, 2014.

SARAIVA, M. F. O.; SARAIVA, K. S. O.; MÜLLER, A. M. Apostila Aula 16: Teoria da Radiação. Disponível em: < <http://www.if.ufrgs.br/~fatima/fis2010/Aula16-132.pdf> > Acesso em: 29 mai 2015.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 279, 2006.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis**, v. 389, n.1-2, p. 1–8, 2010.

SHAN, L.; HEI, Y.; CHEN, J.; HUANG, Q.; WANG, H. Ammonia volatilization from a chinese cabbage field under different nitrogen treatments in the taihu lake basin. **China Journal of Environmental Sciences**, v. 38, p. 14–23, 2015.

SHERIDAN, B.; CURRAN, T.; DODD, V.; COLLIGAN J. Biofiltration of odour and ammonia from a pig unit-a pilot-scale study. **Biosystems Engineering**, v. 82, p. 441–453, 2002.

SHI, J.; ZHENG, J.; WU, P.; JI, X. Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for

dye compounds with different molecular size. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1846-1850, 2008.

SILVA, R. B.; T. R. DA , NÄÄS, I. A.; SILVEIRA, N.; MOURA, D. J. Insalubridade do trabalhador na produção animal: uma questão de educação e informação. **Segurança e Trabalho Online**, p.1-1, 2010.

SLIMEN, H.; LACHHEB, H.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; HOUAS, A. The effect of calcination atmosphere on the structure and photoactivity of TiO₂ synthesized through an unconventional doping using activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p.922-929, 2015.

SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; CAMPOS, M.; LEITE, M. Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. **Soil Biology e Biochemistry**, v. 52, p. 82-89, 2012.

SOEHNGE, A.; HONNAVARA N. A. Mechanism of induction of skin cancer by uv radiation. Department of Immunology, **Front Biosci.** v. 1, p. 38-51,1998

STOCKER, T.F.; QIN, D.; PLATTNER, G. K.; TIGNOR, M.; ALLEN, S. K. J.; BOSCHUNG, A.; NAUELS, Y. X.; BEX, V.; MIDGLEY, P. M. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. In: Climate Change 2013. Cambridge: **The Physical Science Basis**, 2013.

STRACHOWSKI, P.; BYSTRZEJEWSKI, M. Comparative studies of sorption of phenolic compounds onto carbon-encapsulated iron nanoparticles, carbon nanotubes and activated carbon. **Colloids and Surfaces: Physicochem**, v. 467, p. 113–123, 2015.

SUAVE, J. **Degradação fotocatalítica de polivinilpirrolidona dissolvida em água.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 169, 2013.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.; MULLINS, M. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental. Research**, v. 65, n. 5, p. 665-73, 1993.

SUTTON, M. A.; ERISMAN, J. W.; DENTENER, F.; MOLLER, D. Ammonia in the environment: from ancient times to the present. **Environmental Pollution**, v. 156, n. 3, p. 583–604, 2008.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados** – Conceitos Teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química, laboratório de química ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TEJASVI, R.; SHARMA, M.; UPADHYAY, K. Passive photo-catalytic destruction of air-borne VOCs in high traffic areas using TiO₂-coated flexible PVC sheet. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 875–881, 2015.

TOXICOLOGICAL PROFILE FOR AMMONIA. **U.s Department of Health and Human Services - DHHS**: public health service agency for toxic substances and disease registry, p.267, 2004.

VAN GRIEKEN, R.; AGUADO, J.; LOPEZ-MUNOZ, M. J.; MARUGAN, J. Synthesis of size controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts. **Journoul Photochem Photobiol**, v. 148, n.1-3 p. 315–322, 2002.

VELASCO, L. F.; PARRA, J. B.; ANIA, C. O. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. **Applied Surface Science**, v. 256, n.17, p. 5254-5258, 2010.

VENTURI, F. A. P. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p.166, 2011.

VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64–82, 2015.

VILDOZO, D. et al. Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 347–354, 2011.

VOJVODIC, A.; MEDFORD, A. J.; STUDDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; KHAN, T. S.; BLIGAARD, T.; NORSKOV, J.K. Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber–Bosch process. **Chemical Physics Letters**, v. 598, p. 108–112, 2014.

WANG, X.; HU, Z.; CHEN, Y.; ZHAO, G.; LIU, Y.; WEN, Z. A novel approach towards high-performance composite photocatalyst of TiO₂ deposited on activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 255, n.7, p.3953-3958, 2009.

WANG, Y.; MA, L. N.; QIU, Y.; HUB, H.; ZHAO, J.; LIANG, D.; XIA, S.; LIA, X.; ZHUA, Z.; CUI, C. Visible-light-driven TiO₂/Ag₃PO₄/GO heterostructure photocatalyst with dual-channel for photo-generated charges separation Bingqing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 630, p. 163–171, 2015.

WU, H.; MA, J.; ZHANG, C.; HE, H. Effect of TiO₂ calcination temperature on the photocatalytic oxidation of gaseous NH₃. **Journal of Environmental Sciences**, vol. 26 p. 673–682, 2014.

XIANG Q.; YU J.; JARONIEC M. Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂ films consisted of flower-like microspheres with exposed facets **Chemical Communications**, v. 47, p. 4532–4534, 2011.

XUE, J. F.; PU, C.; LIU, S. L.; ZHAO, X.; ZHANG, R. ; CHEN, F.; XIAO, P. X.; ZHANG, H. L. Carbon and nitrogen footprint of double rice production in Southern China. **Ecological Indicators**, v. 64, p. 249–257, 2016.

YAMAZOE, S., OKUMURA, T., TANAKA, T. Photo-oxidation of NH₃ over various TiO₂. **Catalysis Today**, v. 120, n. 2, p. 220–225, 2007.

YAN, M.; CHEN, F.; SHANG, J.; ANPO, M. J. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 8673–8678, 2005.

YAO, H.; FU, W.; LIU, LI.; LI, X.; DING, D.; SU, P.; FENG, S.; YANG, H. Hierarchical photoanode of rutile TiO₂ nanorods coupled with anatase TiO₂ nanosheets array for photoelectrochemical

application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, n. 25, p. 206–211, 2016.

YAO, Y.; LI, G.; CISTON, S.; LUEPTOW, R. M.; GRAY, K. A. Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 4952–7, 2008.

YASMINAA, M.; MOURADB, K.; MOHAMMEDA, S. H.; KHAOULAA, C. Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, vol. 50, p. 559–566, 2014.

YASUDA, E.; INAGAKI, M.; KANEKO, K.; ENDO, M.; OYA, A.; TANABE, Y. Novel concepts to develop carbon science and technology. **Carbon**, p. 109–142, 2003.

YU J.; DAI G.; CHENG, B. Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 19378–19385, 2010.

ZBIERANOWSKI, A. L.; AHERNE J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid in an intensive agricultural region. **Environmental and Life Science**, v. 70, p. 289–299, 2013.

ZHANG, Y.; XU, Q; MO, J. Effect of water vapor on the by-products and decomposition rate of ppb-level toluene by photocatalytic oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132–133, p. 212–218, 2013.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations. **Building and Environment**, v. 91, p. 191–203, 2015.