

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

MARLON BRANCHER

***AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂S EM
UM REATOR ANULAR***

**Florianópolis – SC
2012**

Marlon Brancher

***AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂S EM
UM REATOR ANULAR***

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

Florianópolis – SC
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Brancher, Marlon

Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator
anular [dissertação] / Marlon Brancher ; orientador,
Henrique de Melo Lisboa - Florianópolis, SC, 2012.

116 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. Sulfeto de hidrogênio. 4. Reator anular de fluxo em
pistão. 5. Langmuir-Hinshelwood. I. de Melo Lisboa,
Henrique. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III.
Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

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

Marlon Brancher

***AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂S EM
UM REATOR ANULAR***

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

Florianópolis, 17 de dezembro de 2012.

Prof.º Flávio Rubens Lapolli, Dr.
Coordenador do Programa

Prof.º Henrique de Melo Lisboa, Dr.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof.º Henry Xavier Corseuil, Dr.

Prof.º Paulo Belli Filho, Dr.

Prof.^a Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira, Dr.^a

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado incondicionalmente ao meu pai Ademar Brancher, à minha mãe Clair Teresinha Brancher e à minha irmã Deyse Brancher.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À minha família, por todo o amor, educação e auxílio inconstante que me proporcionaram durante toda a vida. Meu pai Ademar, minha mãe Clair e minha irmã Deyse.

Ao Prof^o. Dr. Henrique de Melo Lisboa pela oportunidade, pela orientação, pelas ideias fornecidas, pelas correções e sugestões no texto e por todo o suporte ao longo do trabalho. Agradeço-o também por ser um grande incentivador de seus orientandos, no sentido pessoal e profissional, querendo sempre o melhor para cada um e nos fazendo crer que o céu é o limite.

Ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr) pelo suporte financeiro necessário a realização da pesquisa, espaço físico e equipamentos disponíveis, além da experiência profissional, acadêmica e pessoal com cada membro da equipe atual e passada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido na forma de bolsa.

A todos os professores e servidores técnico-administrativos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) e Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) por todas as contribuições técnicas, profissionais e pessoais durante a pós-graduação. Especialmente ao Prof^o. Dr. Davide Franco pela pronta disponibilidade em solucionar dúvidas sendo sempre muito atencioso.

A todos os meus amigos e amigas pessoais pelos diversos momentos de alegria compartilhados.

Aos membros da banca que prontamente aceitaram o convite, e pelas contribuições para o melhoramento desta pesquisa.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos dez outros”

(George Bernard Shaw, 1856-1950)

RESUMO

Sulfeto de hidrogênio é um composto com odor desagradável, tóxico e corrosivo emitido na atmosfera por diversas fontes antrópicas e naturais. Filtros de fibra de vidro recobertos com filmes finos de TiO_2 (Degussa P25), preparados por 3 (três) diferentes métodos experimentais, foram empacotados em um reator anular para avaliação da degradação fotocatalítica de H_2S . Os filmes finos de TiO_2 foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). O desempenho dos fotocatalisadores foi avaliado em função do efeito das condições operacionais vazão volumétrica do efluente gasoso e concentração de entrada de H_2S no reator. Foram alcançadas eficiências de até 99% para os experimentos conduzidos com vazão volumétrica de 25 l.h^{-1} (tempo de contato de 121 s) e concentração de entrada de H_2S menor que 20 ppm_v . A manutenção desta eficiência foi avaliada através do experimento de uso em longo prazo (saturação). Uma eficiência superior a 89% foi mantida por 16 horas de uso contínuo. Após 28 horas de experimentação, a eficiência era de 64%, o que leva a crer que o fotocatalisador estava perdendo atividade fotocatalítica devido à saturação. Além disto, a reação fotocatalítica de H_2S em um reator de fluxo em pistão anular foi modelada cineticamente, com os dados experimentais obtidos, de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood, obtendo-se a constante cinética da reação (k) e a constante de adsorção (K).

Palavras-chave: fotocatalise, dióxido de titânio (TiO_2), Degussa P25, sulfeto de hidrogênio (H_2S), reator anular de fluxo em pistão, Langmuir-Hinshelwood (L-H).

ABSTRACT

Hydrogen sulfide is a malodorous, toxic and corrosive compound emitted into the atmosphere by various anthropogenic and natural sources. Glass fiber filters coated with thin films of TiO_2 (Degussa P25), prepared by three (3) different experimental methods, were packed in an annular reactor for evaluation of photocatalytic degradation of H_2S . The TiO_2 thin films were characterized structurally and morphologically by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The performance of the photocatalysts was evaluated according to the effect of operating conditions volumetric flow of gaseous effluent and H_2S inlet concentration. Were achieved efficiencies of up to 99% for the experiments conducted with volumetric flow rate of 25 l.h^{-1} (contact time of 121 s) and H_2S inlet concentration less than 20 ppm_v . The maintenance of this efficiency was evaluated by the experiment of long-term use (saturation). An efficiency exceeding 89% was maintained for 16 hours of continuous use. After 28 hours of experimentation, the efficiency was 64%, which suggests that the photocatalyst was losing photocatalytic activity due to saturation. Moreover, the photocatalytic reaction of H_2S in an annular plug flow reactor was kinetically modeled, with the experimental data obtained according to the Langmuir-Hinshelwood model, yielding the kinetic reaction constant (k) and the adsorption constant (K).

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide (TiO_2), Degussa P25, hydrogen sulfide (H_2S), annular plug flow reactor, Langmuir-Hinshelwood (L-H).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Níveis energéticos dos materiais.	8
Figura 2 – Formas alotrópicas do TiO_2 : anatase (à esquerda); rutilo (à direita)..	9
Figura 3 – Esfera de TiO_2	10
Figura 4 – Processo global de fotoativação de um semicondutor.	12
Figura 5 – Representação esquemática dos componentes do MEV.	23
Figura 6 – Fenômeno da difração de raios X em um cristal.....	26
Figura 7 – À esquerda, vista superior da manta de fibra de vidro de aproximadamente 35 cm de comprimento por 20 cm de largura; à direita, detalhe do perfil de várias mantas de fibra de vidro.	38
Figura 8 – Preparação dos fotocatalisadores: à esquerda: água deionizada; ao centro: Degussa P25 sendo adicionado; à direita, suspensão aquosa de TiO_2 sendo ajustado o pH. Para o Método 2 ainda foi incorporado Triton X-100 e para o Método 3 Triton X-100 e acetilacetona.....	41
Figura 9 – Detalhe do processo de deposição por imersão.	42
Figura 10 – Detalhe do tratamento térmico em forno mufla: à esquerda, fibra de vidro sendo posicionada na câmara; à direita, aparelho em operação.....	43
Figura 11 – Diagrama esquemático do processo experimental inicial.	44
Figura 12 – MEV utilizado nas análises de caracterização.	46
Figura 13 – Preparação das amostras: (A) <i>sputter coater</i> ; (B) amostras recobertas com ouro; (C) câmara de amostras; (D) análises de MEV e EDS.	47
Figura 14 – Difratorômetro de raios X utilizado nas análises de caracterização: à esquerda: aparelho em operação; à direita, detalhe do corpo principal.	48
Figura 15 – Porta-amostra do difratorômetro; detalhe acima: postra-amostra vazio; detalhe abaixo: porta amostra com o pó de Degussa P25 compactado.	50
Figura 16-A – Diagrama esquemático do aparato experimental.	51
Figura 16-B – Seção transversal do reator anular.	52
Figura 17 – Drager X-AM 7000.	55
Figura 18 – Micrografias da fibra de vidro: (A) assim como recebida (escala de 20 μm); (B) fibra de vidro após procedimento de limpeza (escala de 20 μm). ..	59
Figura 19 – Espectro de EDS da fibra de vidro antes (à esquerda) e após procedimento de limpeza (à direita).....	61
Figura 20 – Micrografias da fibra de vidro de acordo com Método 1: (A) um recobrimento (escala de 50 μm); (B) dois recobrimentos (escala de 50 μm); (C) três recobrimentos (escala de 50 μm).	62
Figura 21 – Micrografias da seção transversal do filme fino de TiO_2 de acordo com Método 1: (A) filme fino formado na superfície da fibra de vidro após 3	

recobrimentos (escala de 20 μm); (B) detalhe da espessura do filme fino (escala de 10 μm).	63
Figura 22 – Espectros de EDS da fibra de vidro de acordo com Método 1: (A) após 1 recobrimento; (B) após 2 recobrimentos; (C) após 3 recobrimentos.	65
Figura 23 – Micrografias da fibra de vidro de acordo com Método 2: (A) um recobrimento (escala de 50 μm); (B) dois recobrimentos (escala de 50 μm); (C) 3 recobrimentos (escala de 50 μm).....	67
Figura 24 – Micrografias da seção transversal do filme fino de TiO_2 de acordo com Método 2: (A) filme fino formado na superfície da fibra de vidro após 3 recobrimentos (escala de 10 μm); (B) detalhe da espessura do filme fino (escala de 5 μm).	68
Figura 25 – Espectros de EDS da fibra de vidro de acordo com Método 2: (A) após 1 recobrimento; (B) após 2 recobrimentos; (C) após 3 recobrimentos.	70
Figura 26 – Micrografias da fibra de vidro de acordo com Método 3: (A) um recobrimento (escala de 50 μm); (B) dois recobrimentos (escala de 20 μm); (C) 3 recobrimentos (escala de 20 μm).....	72
Figura 27 – Micrografias da seção transversal do filme fino de TiO_2 de acordo com Método 3: (A) filme fino formado na superfície da fibra de vidro após 3 recobrimentos (escala de 10 μm); (B) detalhe da espessura do filme fino (escala de 5 μm).	73
Figura 28 – Espectros de EDS da fibra de vidro de acordo com Método 3: (A) após 1 recobrimento; (B) após 2 recobrimentos; (C) após 3 recobrimentos.	75
Figura 29 – Difratoograma da Amostra 1.....	76
Figura 30 – Difratoograma da Amostra 2.....	77
Figura 31 – Cálculo do tamanho do cristalito utilizando a Equação de Scherrer.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação de diferentes agentes oxidantes.	6
Tabela 2 – Energia de band gap e comprimento de onda necessários para excitação de semicondutores.	11
Tabela 3 – Aplicações selecionadas de fotocatalise.....	21
Tabela 4 – Principais características físicas e químicas do H_2S	27
Tabela 5 – Efeitos do Sulfeto de Hidrogênio em seres humanos.	31
Tabela 6 – Códigos JCPDS E ICSD.	78
Tabela 7 – Tamanho do cristalito para as amostras 1 e 2.....	79
Tabela 8 – Vazões volumétricas e tempos de contato.	85
Tabela 9 – Parâmetros de L-H obtidos a partir da degradação fotocatalítica de H_2S em um reator anular de fluxo em pistão para o Método 1.	94

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Equilíbrio de adsorção gás-sólido. Condições operacionais: $Q = 50 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de contato = 60,5 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %).	83
Gráfico 2 – Avaliação da fotólise. Condições operacionais: $Q = 50 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de contato = 60,5 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).....	84
Gráfico 3 – Influência do efeito da vazão volumétrica para o Método 1. Condições operacionais: C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).....	86
Gráfico 4 – Influência do efeito da vazão volumétrica para o Método 2. Condições operacionais: C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).....	87
Gráfico 5 – Influência do efeito da vazão volumétrica para o Método 3. Condições operacionais: C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).....	88
Gráfico 6 – Influência do efeito da concentração de entrada de H_2S no reator para o Método 1. Condições operacionais: $Q = 25 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de contato = 121 segundos; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).....	90
Gráfico 7 – Avaliação da saturação dos filtros fotocatalíticos preparados de acordo com o Método 1. Condições operacionais: $Q = 25 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de residência = 121 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} < 20$ ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C.	92
Gráfico 8 – Modelagem cinética de acordo com L-H e o tipo de reator.	94

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	ampère
BC	banda de condução
BV	banda de valência
DRX	difração de raios X
e^-	elétron
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EMC	Departamento de Engenharia de Mecânica
eV	elétron volt
g	grama

h	hora
h ⁺	lacuna
H ₂ S	sulfeto de hidrogênio
ICDS	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	constante de adsorção
k	constante da taxa de reação
kHz	kilohertz
kV	kilovolt
l	litro
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
L-H	Langmuir-Hinshelwood
M	mili
m ²	metro quadrado
m ³	metro cúbico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
min	minuto
ml	mililitro
nm	nanômetro
NR	norma regulamentadora
OH•	radical hidroxila
P25	fotocatalisador Degussa P25
P _{ad}	poluente adsorvido
PEL	limite de exposição permitido
pH	potencial hidrogeniônico
POA	processos oxidativos avançados
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
REL	limite de exposição recomendável
s	segundo
STEL	limite de exposição a curto prazo
TiO ₂	dióxido de titânio
TWA	limite médio cumulativo
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

UV	radiação ultravioleta
UV _A	radiação ultravioleta com λ entre 400 a 315 nm
UV _B	radiação ultravioleta com λ entre 315 a 280 nm
UV _C	radiação ultravioleta com λ entre 280 a 200 nm
V	volt
W	watt
λ	comprimento de onda
μ	micro
Å	angstrom
°C	graus Célsius

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.2. Justificativa.....	3
1.3. Objetivos	4
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)	5
2.2. Semicondutores	7
2.3. Fotocatalisadores Usais	8
2.3.1. TiO_2 como fotocatalisador	8
2.3.2. Fotoativação do TiO_2	11
2.4. Radiação Ultravioleta (UV).....	13
2.5. Fotocatálise Heterogênea com TiO_2	15
2.6. Condições operacionais que influenciam o processo de fotocatálise	16
2.6.1. Concentração de entrada do poluente	17
2.6.2. Projeto do reator para o processo.....	17
2.6.3. Dosagem de fotocatalisador.....	18
2.6.4. Comprimento de onda e intensidade da fonte de irradiação	19
2.6.5. Umidade relativa (UR).....	19
2.6.6. Temperatura	20
2.7. Aplicações relacionadas à fotocatálise	20
2.8. Limitações da técnica fotocatalítica	22
2.9. Caracterização de fotocatalisadores.....	22
2.9.1. Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	22
2.9.2. Difração de Raios X (DRX).....	24
2.10. Informações gerais sobre o sulfeto de hidrogênio (H_2S)	27
2.11. Fontes de exposição ao H_2S	28
2.11.1. Fontes naturais	28
2.11.2. Fontes antrópicas	29
2.12. Níveis de H_2S em ar ambiente e limite de percepção olfativo (LPO).....	29
2.13. Toxicidade respiratória do H_2S	30
2.14. Legislação e normas referentes ao H_2S (saúde ocupacional).....	31
2.15 . Degradação fotocatalítica de H_2S	33
2.16 . Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	34

3. Materiais e Métodos.....	36
3.1. Procedimento experimental inicial.....	37
3.1.1. Limpeza do substrato (fibra de vidro).....	37
3.1.2. Preparação dos fotocatalisadores.....	39
3.1.2.1. Método 1.....	39
3.1.2.2. Método 2.....	40
3.1.2.3. Método 3.....	40
3.1.3. Deposição por imersão.....	41
3.1.4. Tratamento térmico.....	42
3.2. Caracterização de filmes finos de TiO ₂ depositados em fibra de vidro.....	45
3.2.1. Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	45
3.2.1.1. Preparação das amostras.....	46
3.2.2. Difração de Raios X (DRX).....	47
3.2.1.1. Preparação das amostras.....	49
3.3. Intensidade de radiação UV.....	50
3.4. Aparato experimental.....	50
3.5. Número de Reynolds.....	53
3.6. Fonte geradora de H ₂ S.....	54
3.7. Analisador de H ₂ S.....	55
3.8. Testes de degradação de H ₂ S.....	55
3.9. Avaliação de condições operacionais que afetam o processo de fotocatalise.....	56
3.10. Modelagem da reação de degradação fotocatalítica de H ₂ S.....	57
4. Resultados.....	59
4.1. Caracterização de filmes finos de TiO ₂ depositados em fibra de vidro.....	59
4.1.1. MEV e EDS – Avaliação do procedimento de limpeza.....	59
4.1.2. MEV e EDS – Avaliação do procedimento experimental desenvolvido pelo Método 1.....	61
4.1.3. MEV e EDS – Avaliação do procedimento experimental desenvolvido pelo Método 2.....	66
4.1.4. MEV e EDS – Avaliação do procedimento experimental desenvolvido pelo Método 3.....	71
4.1.5. DRX do pó de TiO ₂ (Degussa P25).....	76
4.2. Número de Reynolds.....	80
4.3. Procedimentos utilizados para a avaliação da atividade fotocatalítica de degradação do H ₂ S.....	82
4.3.1. Equilíbrio de adsorção gás-sólido.....	82

4.3.2. Avaliação do efeito da fotólise na degradação do H ₂ S.....	83
4.3.3. Avaliação do efeito da vazão volumétrica do efluente gasoso sobre a atividade fotocatalítica do H ₂ S	85
4.3.3.1. Avaliação do efeito da vazão - Método 1.....	85
4.3.3.2. Avaliação do efeito da vazão - Método 2.....	87
4.3.3.3. Avaliação do efeito da vazão - Método 3.....	88
4.3.4. Avaliação do efeito da concentração de entrada de H ₂ S	89
4.3.5. Avaliação da saturação dos filtros fotocatalíticos	91
4.4. Modelagem da reação de degradação de H ₂ S de acordo com Langmuir-Hinshelwood (L-H) e o tipo de reator	93
5. Conclusões.....	95
6. Recomendações.....	97
7. Referências Bibliográficas	99

1. INTRODUÇÃO

A poluição tem sido amplamente discutida em todas as partes do mundo e a contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

No que tange à poluição atmosférica, a emissão de poluentes no meio ambiente causa preocupação. A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível tem crescido consideravelmente nos últimos anos. O mercado globalizado, cada vez mais competitivo busca incessantemente soluções que gerem inovação em processos e produtos. Novos materiais, com propriedades que podem ser usadas com sucesso em aplicações nos mais variados campos científicos, tecnológicos, e domésticos são descobertos todos os dias. Um grande número de descobertas e invenções recentes, relacionadas à modificação de superfícies de materiais por deposição de filmes finos micrométricos ou nanométricos, está revolucionando as indústrias metalúrgicas, vidreiras, cerâmicas, entre outras (PASCOALI, 2007).

Entre os novos processos de tratamento de poluentes ambientais que estão sendo desenvolvidos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse da comunidade científica por serem mais sustentáveis em longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A oxidação é atualmente considerada a tecnologia mais eficaz para a degradação de poluentes gasosos. Em especial, processos de oxidação que envolve a radiação ultravioleta (UV) – fotooxidação – e tecnologias relacionadas, são muito eficazes, em comparação com outros processos de oxidação, para remoção de contaminantes no ar em baixos níveis (GENG *et al.*, 2008). Os POA são baseados na geração de radicais hidroxilas, que promovem a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos. Isto é, o composto não apenas é transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador, tem recebido grande atenção nos últimos anos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; KONSTANTINUO e ALBANIS, 2004; KARKMAZ *et al.*, 2004). A fotocatalise heterogênea tem aparecido como a mais nova tecnologia emergente dentre os POA, com mais de 2000 publicações até o começo do século XXI (BLAKE, 2001 *apud* HERRMANN, 2010)

Além dos poluentes orgânicos, os POA também são capazes de promover a oxidação de uma variedade de compostos inorgânicos em superfícies de semicondutores como, por exemplo, cianeto de hidrogênio (HCN), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃) (HOFFMANN *et al.*, 1995; QUADROS *et al.*, 2008).

No final de 1960, Fujishima começou a investigar a fotoeletrolise da água utilizando um eletrodo semicondutor de TiO₂. Este se apresentou como um material extremamente estável, mesmo quando presente em soluções eletrolíticas aquosas, muito mais do que outros tipos de semicondutores que estavam sendo tentados na época. A possibilidade da fotoeletrolise a partir da energia solar foi demonstrada pela primeira vez em 1969. Por conseguinte, esta fotólise eletroquímica da água foi relatada na revista Nature em 1972 em analogia a fotossíntese natural (HASHIMOTO, IRIE e FUJISHIMA, 2005).

Desde 1977, quando Frank e Bard investigaram pela primeira vez a possibilidade de uso do TiO₂ para decompor íons cianeto em água, o interesse em aplicações ambientais só tem aumentado (FUJISHIMA e ZHANG, 2006). Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de artigos científicos e patentes abordam a aplicação do processo ao tratamento de gases.

No que diz respeito à problemática do H₂S, o tratamento de atmosferas gasosas contendo o poluente é importante por questões ambientais como, por exemplo: precursor da chuva ácida; corrosivo a equipamentos, exigindo manutenção; gás odorante e tóxico causando preocupação sobre a saúde humana e desconforto ambiental (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012).

A pesquisa aqui apresentada está vinculada ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Este laboratório desenvolve pesquisas e trabalhos voltados à avaliação e monitoramento da qualidade do ar ambiente e de espaços internos, e contribui para a formação de recursos humanos especializados no controle da poluição atmosférica. O projeto em questão se enquadra em uma linha de pesquisa consolidada dentro do LCQAr, a qual visa o tratamento de poluentes gasosos e micro-organismos através de fotocatalise.

1.2. Justificativa

O crescente desenvolvimento mundial, provocado pelo acelerado crescimento populacional e industrial das últimas décadas, vem aumentando a complexidade e a quantidade de poluentes emitidos no meio ambiente. Isto tem levado ao consumo desenfreado de matérias primas e energia. Neste contexto, a busca por processos ambientalmente limpos, aliando alta eficiência e baixo custo, tem despontado consideravelmente nos últimos anos.

Entre as novas tecnologias ambientais em desenvolvimento, os POA estão atraindo grande interesse da comunidade científica. Os POA são novos métodos, altamente eficientes, que aceleram a oxidação e degradação de uma enorme variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, as quais são, muitas vezes, resistentes aos métodos de tratamentos convencionais. O princípio dos POA consiste na geração espécies transitórias de elevado poder oxidativo, destacando-se os radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$) com potencial de oxidação de 2,8 Volts (V), sendo maior que o ozônio (2,07 V) e o peróxido de hidrogênio (1,78 V), por exemplo. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como fotocatalisador, é uma tecnologia emergente e promissora por apresentar vantagens como: não usar reagentes químicos; o TiO_2 é um composto atóxico, estável, de baixo custo e alta disponibilidade; é muito apropriada para o tratamento de efluentes gasosos e líquidos que contém concentração de poluentes da ordem de ppm (partes por milhão) e ppb (partes por bilhão).

Entre as aplicações para efluentes gasosos pode-se citar o uso da fotocatalise para degradação de composto tóxicos e causadores de maus odores, os quais geralmente contém nitrogênio e enxofre. Dentre estes, destaca-se o H_2S , poluente inorgânico passível de remediação por fotocatalise.

O H_2S é um gás incolor em seu estado natural, mais denso do que o ar, corrosivo, venenoso, com odor desagradável característico e extremamente tóxico, podendo causar até a morte. É bastante inflamável e sua temperatura de autoignição é de 260 °C. O seu limite inferior de explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume).

O H_2S pode ter origem na natureza e/ou decorrente da atividade antrópica. Na natureza, é proveniente dos campos de petróleo e gás

natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Entre as atividades antrópicas, a procedência do H_2S é geralmente oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de estações de tratamento de águas residuárias, de fermentações, de decapagens ácidas, entre outras.

1.3. Objetivos

Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a degradação fotocatalítica de sulfeto de hidrogênio (H_2S) em um reator anular empacotado com fibra de vidro recoberta com filmes finos de TiO_2 .

Objetivos Específicos

- Depositar e caracterizar filmes finos de TiO_2 em substrato de fibra de vidro preparados por 3 (três) diferentes métodos experimentais;
- Avaliar a degradação de H_2S em um reator anular somente com a presença de luz UV (fotólise);
- Avaliar a influência das condições operacionais vazão volumétrica e concentração de entrada de H_2S no reator anular frente à eficiência de degradação fotocatalítica do poluente teste;
- Avaliar o uso em longo prazo (saturação) dos filmes finos de TiO_2 depositados em fibra de vidro;
- Modelar cineticamente a reação de degradação fotocatalítica de H_2S .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)

A maioria dos compostos orgânicos é resistente aos tratamentos químicos e biológicos convencionais. Por essa razão, outros métodos estão sendo estudados como alternativa a tais processos. Nesse contexto, os POA provavelmente constituirão a melhor opção num futuro próximo (ESPLUGAS *et al.*, 2002) já que estão sendo bastante desenvolvidos e mostram ter aplicações industriais bastante promissoras (JOSEPH *et al.*, 2009). Os POA também são capazes de promover a oxidação de uma variedade de compostos inorgânicos, como HCN e H₂S (este último altamente odorante), sendo degradados com satisfatória eficiência em relação aos métodos de oxidação convencionais (QUADROS *et al.*, 2008).

Os POA são métodos que aceleram a oxidação e degradação de uma grande gama de substâncias orgânicas e inorgânicas que são resistentes aos métodos de tratamentos convencionais, podendo atingir altas eficiências. Os POA produzem *in situ* espécies transitórias, principalmente os radicais hidroxilas (OH•), os quais são introduzidos no processo de degradação até que as espécies do poluente alvo são degradadas. Os POA envolvem várias combinações de ozônio, peróxido de hidrogênio, sonólise, radiação ultravioleta (UV) e tratamentos fotocatalíticos, que são capazes de oxidar uma larga faixa de poluentes na água, ar, e solos contaminados (JOSEPH *et al.*, 2009).

Portanto, o princípio dos POA consiste na geração de radicais livres hidroxilas (OH•), espécies de elevado poder oxidativo, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO₂ e H₂O (SURI *et al.*, 1993). Quando estes radicais são gerados, eles reagem rapidamente, e em geral indiscriminadamente, com a maioria dos compostos orgânicos, seja por adição à ligação dupla ou por abstração de um átomo de hidrogênio das moléculas orgânicas alifáticas (CANIZARES *et al.*, 2009). Além disso, os radicais hidroxilas são poderosos agentes oxidantes capazes de degradar uma enorme variedade de compostos orgânicos biorrecalcitrantes (HAPEMAN e TORRENTS, 1998).

A Tabela 1 apresenta o potencial de oxidação do radical hidroxila comparado com diferentes agentes oxidantes.

Tabela 1 – Potencial de oxidação de diferentes agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TARR, 2003 e TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

Na presença de $\text{OH}\cdot$, é possível alcançar taxas de reações de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que aquelas encontradas com oxidantes químicos convencionais (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 2008).

Os POA podem ser divididos em dois grandes grupos: os sistemas homogêneos e os sistemas heterogêneos. Os processos que envolvem a presença de catalisadores semicondutores sólidos são classificados como heterogêneos, enquanto que os demais são denominados homogêneos. Além disso, nos sistemas homogêneos o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados. Consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado, geralmente aplicado para efluentes líquidos. Os principais sistemas homogêneos e heterogêneos são listados a seguir (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; DEZOTTI, 2008; QUADROS e SCHIRMER, 2008):

- Processos homogêneos

- Com irradiação: O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, feixe de elétrons;
- Sem irradiação: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{OH}\cdot$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton).

- Processos 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.

Entre os diversos processos que podem ser usados para gerar o radical hidroxila, a fotocatalise, utilizando o dióxido de titânio como catalisador, ocupa um espaço proeminente, principalmente devido a grande exploração da degradação de compostos químicos de relevância ambiental (GOUVÊA *et al.*, 2000; CHEN, EBERLEIN e LANGFORD, 2002).

2.2. Semicondutores

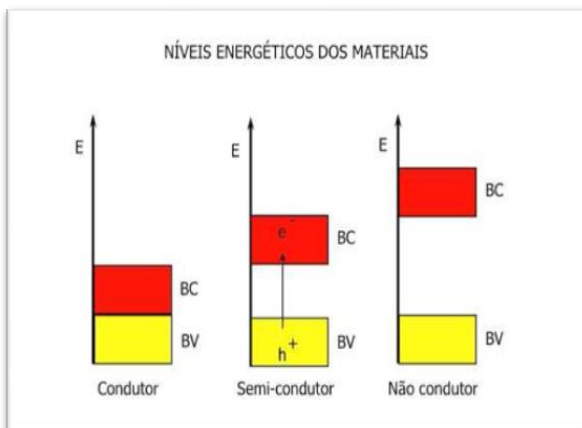
Como já citado anteriormente, os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores sólidos, substâncias que aumentam a velocidade da reação, sem serem consumidos durante o processo.

Os semicondutores são caracterizados por possuírem duas regiões energéticas distintas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV) e a região de energia mais alta energia é a banda de condução (BC). Estas duas bandas são separadas por uma descontinuidade de energia, conhecida como *band gap* (MILLS e LE HUNTE, 1997). A zona de *band gap* (também conhecida como zona proibida) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia, portando da BV para a BC. Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores são classificados em (TEIXERA E JARDIM, 2004):

- Condutores: onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BC e a BV;
- Semicondutores: onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas. Porém, os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;
- Não Condutores ou Isolantes: onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A Figura 1 detalha os níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 1 – Níveis energéticos dos materiais.



Fonte: adaptado de DAVIS e HUANG, 1989 *apud* TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

2.3. Fotocatalisadores usuais

A maioria dos semicondutores usados para fins fotocatalíticos são óxidos metálicos (MILLS e LE HUNTE, 1997). A literatura menciona vários trabalhos envolvendo catalisadores semicondutores, como por exemplo, dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3), kaolin, óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), sulfeto de zinco (ZnS), sulfeto de cádmio (CdS) e trióxido de vanádio (V_2O_3). Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de tratamento de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998); o ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente em baixos valores de pH (LITTER, 1999).

2.3.1. TiO_2 como fotocatalisador

Um dos mais importantes aspectos da fotocatalise é a disponibilidade de um material como o TiO_2 , o qual está perto de ser, entre todos semicondutores, um fotocatalisador ideal em vários aspectos. Por exemplo, o TiO_2 se destaca por possuir custo relativamente barato, altamente estável quimicamente, não apresentar toxicidade e as lacunas

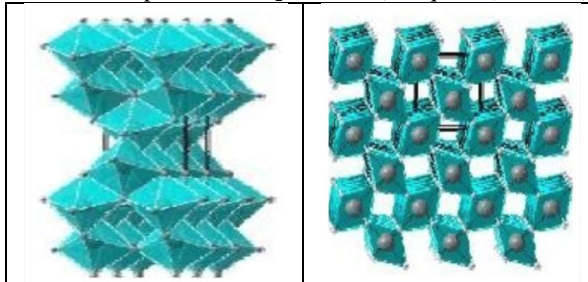
fotogeradas são altamente oxidantes (FUJISHIMA *et al.*, 2000; KANEKO e OKURA, 2002; MILLS *et al.*, 2003).

A maioria dos trabalhos publicados utiliza o TiO_2 como fotocatalisador (FUJISHIMA e ZHANG, 2006). O dióxido de titânio é um pigmento branco, opaco e disponível. É amplamente usado para fazer produtos tão diversos como papel, plástico, protetores labiais, creme dental, e comprimidos farmacêuticos (FRAZER, 2001). Ele também apresenta alto potencial na área de tratamento de poluentes ambientais, sensores de gases e células fotovoltaicas, devido as suas características únicas (ADACHI *et al.*, 2000).

Existem três estruturas cristalinas preponderantes para o dióxido de titânio: anatase, rutilo e brookite. Todas elas podem ser encontradas à temperatura ambiente. O rutilo é a fase mais estável termodinamicamente (LEE *et al.*, 2008). Todavia, Xia *et al.* (1999) descobriram que a forma anatase tem melhores propriedades químicas devido a sua boa capacidade de absorção de fótons e mais baixa taxa de recombinação elétron/lacuna. Além disso, a mobilidade e a difusividade dos elétrons no rutilo é 89 vezes menor que na forma anatase (TANG *et al.*, 1994), tendo portanto essa maior atividade fotocatalítica. A forma anatase do TiO_2 é o melhor fotocatalisador para processos heterogêneos conhecido, sendo particularmente eficaz para a oxidação de moléculas orgânicas e gases inorgânicos simples (CANT e COLE, 1992).

Outras estruturas existem também, como por exemplo, *cotunnite* TiO_2 , que foi sintetizada a altas temperaturas sendo um dos materiais policristalinos mais resistentes já conhecidos (DIEBOLD, 2003). A Figura 2 apresenta as formas alotrópicas anatase e rutilo.

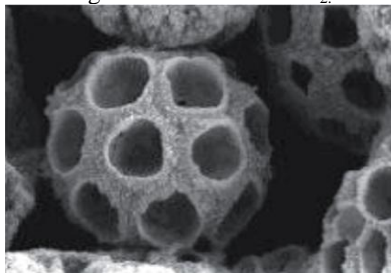
Figura 2 – Formas alotrópicas do TiO_2 : anatase (à esquerda); rutilo (à direita).



Fonte: CANDAL, BILMES e BLESA, 2001.

A Figura 3 mostra em detalhes uma microesfera de TiO_2 de aproximadamente 1 - 50 μ m de diâmetro.

Figura 3 – Esfera de TiO_2 .



Fonte: HOOD, 2004.

No campo das reações fotocatalisadas por TiO_2 , o pó denominado Degussa P25 tem sido usado como um material de referência para comparação com seus modificados/sintetizados de TiO_2 . O P25 tem uma área relativamente grande (49 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), e curiosamente é constituído pelas fases anatase e rutilo na proporção de cerca de 3:1 (OHNO *et al.*, 2001; JOVIC *et al.*, 2012). De acordo com Dong *et al.* (2007) a proporção é de 80% anatase para 20% de rutilo, com tamanho de partícula médio de 30 nm e pureza maior que 99,5%. Resta ainda, segundo Brezová *et al.* (1994), pequenas quantidades de SiO_2 , e Al_2O_3 . Machado e Santana (2005) encontraram em seu estudo a fração de 83% de anatase e 17% de rutilo para o P25. O fato é que ninguém conhece a exata composição cristalina do TiO_2 (OHTANI, 2008).

Reações fotocatalíticas envolvendo o P25 têm sido investigadas em mais de mil trabalhos desde 1990 (OHTANI *et al.*, 2010). Realmente, o fotocatalisador de TiO_2 mais utilizado é o Degussa P25, apresentando os melhores desempenhos, especialmente sob irradiação UV, provavelmente devido à presença das formas anatase e rutilo (DI PAOLA *et al.*, 2012). De fato, Ohno *et al.* (2001) concluíram que as fases anatase e rutilo existem separadamente no pó de Degussa P25. Através das micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os aglomerados tanto de anatase quanto de rutilo foram claramente identificados. Entretanto, em condições de experimentação prática, estes aglomerados se desagregam, e as partículas de anatase e rutilo entram em contato. Esta estrutura mista é a chave para a alta

eficiência do Degussa P25 para os autores. Todavia, para Ohtani *et al.* (2010) esta explicação ainda é um mito, uma especulação sem teoria científica comprovada.

2.3.2. Fotoativação do TiO_2

Já está bem estabelecido que a reação fotocatalítica se inicia quando o TiO_2 é irradiado por uma luz com energia igual ou superior à energia de *band gap*, (3,2 eV para anatase and 3,0 eV para o rutilo). Esta absorção de fótons gera uma separação de cargas devido à promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução, criando concomitantemente uma lacuna (h^+) na banda de valência (MILLS e LE HUNTE, 1997; GAYAA e ABDULLAH, 2008; HERRMANN, 2010).

A Tabela 2, abaixo, fornece os valores de *band gap* e os comprimentos de onda necessários a vários tipos de semicondutores.

Tabela 2 – Energia de band gap e comprimento de onda necessários para excitação de semicondutores.

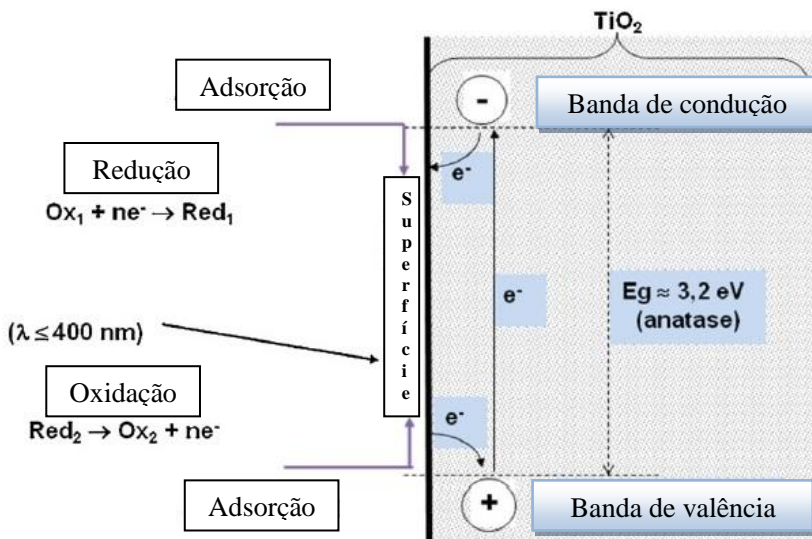
Semicondutor	Energia de band gap (eV)	Comprimento de onda (nm)
Fe_2O_3	2,2	570
CdS	2,4	517
WO_3	2,7	459
TiO_2 (rutilo)	3,0	413
TiO_2 (anatase)	3,2	388
ZnO	3,2	388
ZnS	3,7	335

Fonte: MILLS e LE HUNTE, 1997; BHATKHANDI, PANGARKAR e BEENACKERS (2001).

A energia de *band gap* da anatase é $E_g=3,2$ eV a qual corresponde a um comprimento de onda de 388 nm, enquanto que a energia de *band gap* do rutilo é mais baixa, cerca de $E_g=3,0$ eV (equivalente a 413 nm). Ambas as fases, anatase e rutilo, são ativas fotocataliticamente. Porém, a atividade da anatase é mais alta e é claramente relacionada à sua estabilidade em absorver água e grupos hidroxilas (DING *et al.*, 2000). Uma desvantagem da anatase frente ao rutilo seria relacionada ao fato dela somente ser capaz de usar menos de

10% da energia do espectro solar, devido a sua ampla energia de *band gap* (3,2 eV), enquanto o rutilo (3,0 eV) possui um *band gap* um pouco menor, mas genericamente menor atividade (ROCKAFELLOW *et al.*, 2009). A Figura 4 representa o processo global de fotoativação de um semiconductor. Os símbolos Ox_1 , Ox_2 , Red_1 e Red_2 representam as reações de oxidação e redução, respectivamente. O símbolo e^- representa o elétron gerado na excitação do TiO_2 .

Figura 4 – Processo global de fotoativação de um semiconductor.



Fonte: adaptado de HERRMANN, 2010.

O processo fotocatalítico heterogêneo é uma seqüência de reações muito complexas que podem ser expressas pelo seguinte conjunto de equações simplificadas (TARR, 2003):



Os elétrons (e^-) e a lacuna (h^+) geradas na excitação do semiconductor podem reagir com compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador e iniciar reações de oxidação ou redução.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água ou com os íons hidroxila, produzindo os radicais hidroxilas (SURI *et al.*, 1993):



Onde, P_{ad} representa o poluente diretamente adsorvido.

As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da BC e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido, o qual pode produzir peróxido de hidrogênio. Este, por sua vez, produz mais radicais hidroxilas (SURI *et al.*, 1993):



2.4. Radiação ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético com um comprimento de onda menor que o da luz visível e maior que o dos raios X. Esta faixa está compreendida entre 200 e 400 nm sendo usualmente subdividida em 3 regiões (MASSCHELEIN e RICE, 2002; TARR, 2003):

- UV_A – de 400 a 315 nm: penetram na pele causando alterações indiretas;
- UV_B – de 315 a 280 nm: ultrapassam a camada de ozônio;

- UV_C – de 280 a 200 nm: mais curtos, não atinge a superfície da terra, são filtrados pela camada de ozônio.

Como um componente essencial nos processos fotocatalíticos, a radiação UV (comprimento de onda e intensidade) tem um grande efeito sobre a taxa de reação. Teoricamente, a luz UV com comprimento de onda inferior 380 nm poderia ativar fotocatalisadores de titânio. Embora alguns pesquisadores desenvolvam fotocatalisadores com resposta a luz visível, a lâmpada germicida (UV_C , 254 nm) e a lâmpada fluorescente de luz negra (300-370 nm) são mais comumente utilizadas. Entretanto, é relatado que produtos intermediários são mais gerados usando uma fonte de germicida do que utilizando uma fonte luz negra (MO *et al.*, 2009).

A radiação UV_C também é geralmente usada como agente bactericida em tratamento de água e ar. São empregadas lâmpadas germicidas de 254nm que permitem uma taxa de desinfecção eficiente. Uma limitação no uso desta tecnologia está no fato da radiação UV não eliminar a massa microbiana após sua inativação, uma vez que em fase gasosa, esta pode ser transportada pelo ar e causar reações alérgicas. Isto acontece por que o tratamento UV age somente impedindo com que as células vivas se repliquem. Desta forma, restam à massa microbiana morta e os poluentes químicos a serem tratados no efluente final (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Alguns estudos da taxa de fotodegradação em função da intensidade de iluminação indicam que a velocidade de reação aumenta com a raiz quadrada da intensidade de luz para grandes níveis de intensidade, quando a transferência de massa não é relevante. Para baixos níveis de iluminação, mas, contudo suficientes (dependendo do fotocatalisador), a velocidade de degradação é de primeira ordem na intensidade. Incrementos na iluminação resultam em um incremento volumétrico na velocidade de reação, até que um limite na transferência de massa seja encontrado. Entretanto, a transição destes pontos pode variar com sistemas fotônicos diferentes (CHEN e RAY, 1998 *apud* NETO, 2002).

Outro panorama diz que a geração de pares e^-/h^+ deveria ser independente da potência da fonte de irradiação se o fotocatalisador está sendo suficientemente iluminado. De acordo com Crittenden *et al.*, 1997 *apud* Neto, 2002, a velocidade de degradação fotocatalítica é independente da intensidade de luz para sistemas onde a intensidade de

luz é elevada. Se o sistema não for suficientemente iluminado, com o aumento da potência da lâmpada, maior será a quantidade de fótons emitidos para o filme fino, fazendo com que mais partículas de TiO_2 sejam ativadas (ALFANO, CABRERA e CASSANO, 1997 *apud* NETO, 2002). Por outro lado, quanto maior a taxa de iluminação, a combinação e^-/h^+ é mais frequente, possibilitando uma degradação fotocatalítica mais eficiente e mais rápida, devido a maior produção de radicais OH^\bullet (BLAZKOVA *et al.*, 1998 *apud* NETO 2002).

2.5. Fotocatálise heterogênea com TiO_2

Como pioneiro no campo da fotocatalise heterogênea com TiO_2 , o trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveu a oxidação da água em suspensão aquosa de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica. Os autores deixaram um eletrodo de TiO_2 , em solução aquosa, exposto a luz forte, e perceberam que bolhas de gás evoluíram na superfície do eletrodo e não desapareceram quando a luz foi desligada. As bolhas consistiam de gás oxigênio. No eletrodo contrário, feito de platina, eles observaram que gás hidrogênio havia sido gerado. Deste modo, a água era decomposta em hidrogênio e oxigênio. Na superfície do eletrodo de dióxido de titânio ocorreu a fotocatalise, chamada neste primeiro momento de efeito Honda-Fujishima (FUJISHIMA e HONDA, 1972).

Aplicar a fotocatalise na área ambiental, utilizando TiO_2 como fotocatalisador, foi algo explorado pela primeira vez ao decompor cianeto em água (FRANK e BARD, 1977^{a-b}). Outros trabalhos surgiram anos depois como, por exemplo, a mineralização de clorometanos (CCl_4 , CHCl_3) e tricloroetileno (CH_2Cl_2) a HCl e CO_2 , durante a iluminação de suspensão de TiO_2 em meio aquoso (HSIAO; LEE; OLLIS, 1983; PRUDEN e OLLIS, 1983^{a-b}). Nas três décadas seguintes, uma grande variedade de potenciais aplicações da fotocatalise para purificação do ar têm sido relatados (MO *et al.*, 2009).

De fato, a fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes (ZIOILLI, 1999). A grande vantagem da fotocatalise heterogênea sobre os métodos convencionais de tratamento de gases é o fato de proporcionar a total mineralização de compostos orgânicos, evitando assim a transferência de fase do poluente, aliando alta eficiência a baixos custos operacionais (POULIOS e TSACHPINIS, 1999).

A fotocatalise heterogênea com TiO_2 já vem sendo aplicada para uma inúmera série de compostos, como por exemplo, alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes, corantes, além da destruição de vírus e bactérias. Deste modo, o método tem potencialidade para atingir a remediação de efluentes contaminados, desodorização de ambientes e ainda no uso para superfícies auto-esterilizantes e auto-limpantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

De acordo com Tarr (2003) e Teixeira e Jardim (2004) o tratamento fotocatalítico oferece diversas vantagens:

- não são usados reagentes químicos;
- o TiO_2 é um composto não tóxico, usado como aditivo nas indústrias alimentícia e farmacêutica. É sintetizado em grandes quantidades para outros fins, de modo que a sua preparação já é algo bem dominado. É estável e, a princípio, se auto-regenera quando utilizado apropriadamente;
- forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- pelo fato da adsorção concentrar os poluentes na superfície do TiO_2 , onde as espécies reativas estão presentes, a fotocatalise é muito apropriada para o tratamento de ar em ambientes internos e efluentes líquidos que contém somente traços de concentração de contaminantes.

2.6. Condições operacionais que influenciam o processo de fotocatalise

A fotocatalise heterogênea sofre a influência de diversas condições operacionais, como por exemplo, concentração de entrada do poluente, formação de compostos de degradação intermediários, as propriedades e a concentração do catalisador. Além destes, ainda podem influenciar a forma de utilização do catalisador, adsorção, temperatura, geometria e intensidade de radiação e operação do reator, entre outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Segundo Herrmann (2010) os cinco principais fatores que governam intrinsecamente a cinética fotocatalítica são: massa do fotocatalisador depositada no substrato, comprimento de

onda da radiação eletromagnética incidente, concentração de entrada do poluente alvo, fluxo radiante e, excepcionalmente, a temperatura em que estão ocorrendo as reações fotoquímicas estarem em condições extremas em relação à temperatura ambiente ($T < -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T > 80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Mais detalhes de alguns desses fatores estão descritos a seguir.

2.6.1. Concentração de entrada do poluente

A taxa de degradação é relacionada com a probabilidade de formação de $\text{OH}\cdot$ na superfície do catalisador e, ainda, a probabilidade destes radicais hidroxilas reagirem com os poluentes. À medida que a concentração de entrada do poluente aumenta, a probabilidade de reação entre o poluente e as espécies oxidantes também aumenta, levando a um aumento na taxa de degradação. Entretanto, um aumento adicional de concentração de poluente leva a diminuição da eficiência do sistema. É presumido que para altas concentrações de poluente a geração de $\text{OH}\cdot$ na superfície do fotocatalisador é comprometida, uma vez que os sítios ativos estão saturados de poluente adsorvido. Outra possível causa é a não penetração de radiação UV no fotocatalisador, já que em altas concentrações de poluentes, um montante significativo de radiação UV pode ser absorvida pelas moléculas do poluente (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

2.6.2. Projeto do reator para o processo

O projeto do reator deve ser tal que se tenha irradiação uniforme de toda a superfície do catalisador. Este é o maior problema associado com um projeto em grande escala. Além disso, outro ponto que deve ser levado em consideração é a completa eliminação da resistência à transferência de massa (ALFANO *et al.*, 2000).

A eficiência de conversão de contaminantes gasosos em reatores fotocatalíticos tem sido abordada através de uma diversidade de configurações e designs. Os mais altos rendimentos quânticos observados, ultrapassando o valor de 1, sugerem que a configuração e projeto se tornará uma importante área para aplicações em fotocatalise no futuro (DE LASA, SERRANO e SALAICES, 2005).

Para atingir altos rendimentos quânticos, reatores fotocatalíticos para tratamento de poluentes gasosos requerem cuidados com o design e na seleção de fatores como, por exemplo: fonte de UV, configuração do

reator, localização da lâmpada, tipo, distribuição e impregnação de fotocatalisador, interação entre luz, fotocatalisador e fluido gasoso (DE LASA, SERRANO e SALAICES, 2005).

As técnicas comumente utilizadas para fixação do fotocatalisador em um reator incluem o revestimento interno de suas paredes ou o recobrimento de outros materiais, tais como fibras de vidro ou fibras de alumínio, de modo a serem inseridas (empacotadas) posteriormente no interior do reator. O revestimento das paredes por filmes finos tem a vantagem de elevada iluminação UV por área superficial de fotocatalisador, mas tende a ser impraticável para aplicações em larga escala, uma vez que a área revestida está diretamente relacionada com o tamanho do reator. Ainda, a durabilidade do revestimento é questionável em escala real, pois os filmes finos geralmente são removidos das superfícies recobertas com facilidade (pelo atrito mecânico no manuseio, por exemplo). Entre as diversas configurações, os reatores de leito empacotado¹ se mostram uma melhor opção para implementação em larga escala; o leito fixo deste tipo de reator disponibiliza um aumento da área superficial de fotocatalisador disponível para contato com o poluente. Encontrar o material de empacotamento adequado é um dos desafios desta técnica (AKLY, CHADIK e MAZYCK, 2010). Até o momento, empresas que estão comercializando tecnologias fotocatalíticas para aplicações em fase gasosa tem geralmente adaptado o *design* de leito empacotado (ASHRAE, 2005).

2.6.3. Dosagem de fotocatalisador

Como as reações ocorrem na superfície, em sua grande maioria, torna-se necessário estudar a quantidade ideal de catalisador a ser utilizado (HOFFMANN *et al.*, 1995; ALFANO, CABRERA e CASSANO, 1997 *apud* NETO, 2002). Quando se tem uma quantidade de catalisador menor do que a ideal, o número de sítios ativos necessários para que a reação ocorra se torna um fator limitante, aumentando o tempo de reação e diminuindo a eficiência do processo (NETO, 2002). Excedendo o valor de concentração ideal de fotocatalisador reduz-se a quantidade de foto-energia que será

¹ São reatores preenchidos com um determinado tipo de meio físico, tal como: fibra de vidro, com a finalidade de ser um material suporte para os fotocatalisadores dentro do reator.

transferida ao processo de fotocatalise, em razão do meio opaco oferecido pelo excesso de partículas do catalisador (excesso em massa). A irradiação deve ser uniforme na superfície do catalisador. O valor ótimo de concentração de fotocatalisador (dosagem) a ser utilizada na preparação depende do poluente a ser degradado, além da taxa de geração de radicais livres, a qual é influenciada pelas condições de operação do reator. Os experimentos em escala laboratorial são muito importantes para se obter os valores ótimos de dosagem, a menos que os dados estejam disponíveis na literatura existente para condições de operação similares (GOGATE e PANDIT, 2004). Portanto, a taxa de reação inicial é diretamente proporcional à massa do fotocatalisador efetivamente depositada no substrato. No entanto, acima de uma certa quantidade a taxa de reação torna-se independente da massa de fotocatalisador. Este limite corresponde à quantidade máxima de TiO_2 depositada no substrato em que todas as partículas são totalmente iluminadas. Geralmente, em um processo fotocatalítico qualquer, a quantidade ótima de catalisador deve ser determinada, a fim de evitar o excesso de massa de catalisador, assegurando assim a total absorção de fótons. O valor ótimo depende da geometria do reator e das condições operacionais (HERRMANN, 2005).

2.6.4. Comprimento de onda e intensidade da fonte de irradiação

A radiação UV é a fonte de energia para a fotodegradação dos reagentes em reações fotocatalíticas, possuindo, portanto, fundamental importância no processo. A atividade do fotocatalisador depende fortemente do fluxo fotônico/intensidade (energia por unidade de área) irradiado em sua superfície. Geralmente, são utilizadas lâmpadas UV, com comprimento de onda entre 300-370 nm, como fonte de energia para induzir o processo de foto-sensibilidade (ZHAO e YANG, 2003). Este comprimento de onda corresponde à energia de *band gap* para excitação do fotocatalisador. A luz solar pode também ser usada para ativação do fotocatalisador, resultando em níveis de economia considerável (ALFANO *et al.*, 2000).

2.6.5. Umidade relativa (UR)

A existência de camadas de água, formadas a partir da umidade relativa do fluxo gasoso, cobrindo a superfície do TiO_2 já foi estudado e publicado na literatura por alguns autores (THEVENET, 2008; PICHAT, 2010).

A presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador pode causar diversos efeitos na reação. Tem sido destacado o fato de que as moléculas de água participam do processo fotocatalítico como fonte de radicais hidroxilas, adsorventes competindo pelos sítios ativos do TiO_2 e também como produtos de reação. Por isso, é evidente que a umidade pode ter um efeito importante na eficiência fotocatalítica e no mecanismo de degradação do poluente (GARCIA-HERNANDEZ, 2012).

2.6.6. Temperatura

As velocidades das reações fotoquímicas não são influenciadas de maneira significativa pela temperatura, excepcionalmente quando há temperaturas extremas em relação à temperatura ambiente ($T < -10\text{ °C}$ e $T > 80\text{--}100\text{ °C}$). Este comportamento é típico de reações iniciadas por absorção de fótons (GÁLVEZ *et al.*, 2001; HERRMANN, 2010).

2.7. Aplicações relacionadas à fotocatalise

A fotocatalise tem se tornado um atrativo para a indústria, promovendo o desenvolvimento constante de novas tecnologias. Quando comparada com os tradicionais processos oxidativos avançados (por exemplo: ozonização e peroxidação) é sabido que se tem algumas vantagens, como facilidade de equipamentos e operação a temperaturas ambientes, baixo consumo de energia e consequente diminuição de custos (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

Como são inúmeros os compostos orgânicos e inorgânicos e também micro-organismos passíveis de remediação por fotocatalise heterogênea, a quantidade de trabalhos dentro dessa perspectiva só tende a crescer a cada dia (FUJISHIMA e ZHANG, 2006). Pode-se dizer que as grandes áreas de aplicação da fotocatalise são no tratamento de água, desodorização do ar, geração de hidrogênio, degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, inativação e destruição de bactérias, superfícies auto-limpantes e anti-embaçantes e ainda materiais auto-esterilizantes (FUJISHIMA e ZHANG, 2006; DI PAOLA *et al.*, 2012). A Tabela 3 detalha algumas das principais aplicações da fotocatalise.

Tabela 3 – Aplicações selecionadas de fotocatalise.

Propriedade	Categoria	Aplicação
Auto-limpante	Materiais para residências e escritórios de edifícios	Azulejos exteriores; componentes de cozinha e banheiro decoração de interiores; superfícies de plástico; tapumes de alumínio; cortinas; persianas.
	Luzes interiores e exteriores e sistemas relacionados	Papel translúcido para capas de lâmpadas interiores; revestimentos em lâmpadas fluorescentes, de rodovias e de túneis.
	Materiais para estradas	Parede de túneis; paredes à prova de som; sinais de trânsito e refletores.
	Outros	Materiais de <i>camping</i> ; revestimentos em <i>spray</i> para carros.
Purificação de ar	Tratamento de ar interno	Purificadores de ar interno, ar condicionado.
	Tratamento de ar externo	Aplicações em concreto para rodovias, estradas e trilhas; paredes de túneis, paredes com isolamento acústico e paredes de prédios.
Purificação de água	Água potável	Tanques de água de rios águas subterrâneas, lagos e águas de abastecimento.
	Outros	Águas residuais; águas de piscinas, tanques de alimentação de peixes.
Auto-esterilizante	Hospital	Azulejos para cobrir o chão, paredes e teto de salas de operação; borracha de silicone para cateteres médicos; roupas hospitalares e uniformes.
	Outros	Salas públicas de descanso; banheiros e sala de criação de animais.

Fonte: adaptado de FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2007.

2.8. Limitações da técnica fotocatalítica

A maior limitação da técnica da fotocatalise está na necessidade da presença de dois condicionantes: moléculas de água, para a geração dos radicais hidroxilas, e utilização de radiação UV para ativação do fotocatalisador (TiO₂). Este último geraria gastos com energia, já que somente 4 a 5% da irradiação solar que atinge a superfície da Terra tem comprimento de onda menor que 400 nm (DE LASA, SERRANO e SALAICES, 2005). Esta situação limita a aplicação sob luz solar direta, já que ela responde por somente uma pequena parcela (< 5%) do espectro solar quando compara a região da luz visível (45%) (DIKER *et al.*, 2011).

Com respeito à utilização da fotocatalise para tratamento de efluentes líquidos, pode-se citar que o espectro de absorção de uma suspensão aquosa pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

2.9. Caracterização de fotocatalisadores

Diversas são as técnicas utilizadas para caracterização de fotocatalisadores e materiais de uma forma geral. Entre elas pode-se citar: difração de raios X; espectrometria de fluorescência de raios X; espectrometria de absorção atômica; análise térmica diferencial; espectroscopia de absorção no infravermelho; microscopia ótica; e microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva de raios X.

Para o caso do presente trabalho (por questões de custo e disponibilidade) serão abordadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Energia Dispersiva de Raios X (EDS) e Difração de Raios X (DRX).

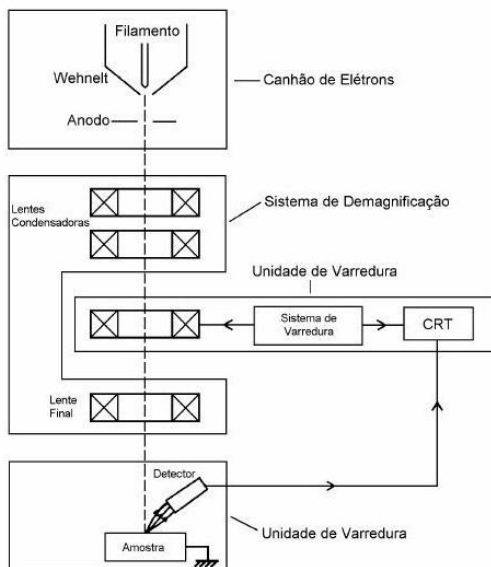
2.9.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)*

O MEV permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos em uma escala de nanômetros (nm) a micrômetros (µm). A escala de aumento tem uma faixa da ordem de 10 a 10000 vezes. A popularidade do MEV se dá pelo fato

deste método ter a capacidade de obter imagens tridimensionais da superfície de uma grande gama de materiais (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). A aparência tridimensional da imagem das amostras é resultado direto da grande profundidade de campo; além de permitir o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Segundo Maliska (2010) o MEV é composto basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (Figura 5).

Figura 5 – Representação esquemática dos componentes do MEV.



Fonte: MALISKA, 2010.

O canhão de elétrons tem a finalidade de produzir um feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado (redução do diâmetro do feixe eletrônico) por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro em uma região específica da amostra (MALISKA, 2010).

Portanto, o MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007). Os tipos de sinais produzidos a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e outros fótons de várias energias. Estes sinais são obtidos a partir de volumes de emissão específica dentro da amostra e podem ser usados para examinar características da amostra, tais como: topografia da superfície, cristalografia, composição (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

Os sinais de maior interesse na microscopia eletrônica de varredura para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra estes sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, 2010).

Como já citado, no MEV raios X característicos são também emitidos como resultado do bombardeamento de elétrons. A análise desta radiação emitida pode fornecer uma identificação elementar qualitativa e quantitativa da amostra (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). De fato, o MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Atualmente, quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS) (MALISKA, 2010).

2.9.2. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X constituem uma faixa da radiação eletromagnética de comprimento de onda da ordem de 10^{-5} Å até 10^2 Å. A aceleração ou

desaceleração de elétrons de alta energia ou transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos leva a geração de raios X (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado, com os espaçamentos conhecidos entre os planos de átomos, é possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1 nm. Desta forma, é possível a caracterização da estrutura cristalina de um material através da difração de raios X (MANSUR, 2012).

Ao colidirem com um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória, mantendo, todavia, a mesma fase e energia do fóton incidente. De acordo com a física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Desta forma, cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X (KAHN, 2009).

Se os átomos do material que geram este espalhamento estiverem organizados de maneira ordenada, como ocorre em estruturas cristalinas, possuindo entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, é possível verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos (KAHN, 2009).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) irão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente (KAHN, 2009).

De acordo com SKOOG, HOLLER e NIEMAN (2002) e ALBERS (2002) a difração de raios X é explicada pela Lei de Bragg (Equação 10). Esta lei estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

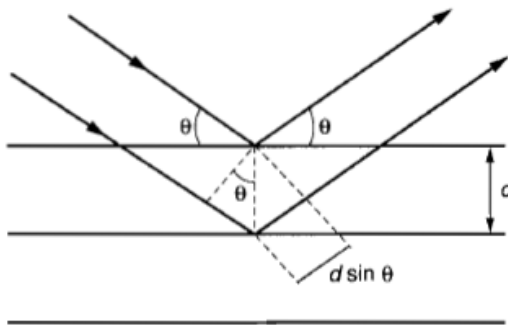
n = número inteiro (ordem de difração/reflexão);

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina;

θ = ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Ainda, de acordo com a Lei de Bragg quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal com um determinado ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos da superfície. Os raios não espalhados penetram na segunda camada de átomos, onde novamente uma fração é espalhada e o restante passa para uma terceira camada. A difração de feixe é o efeito cumulativo desse espelhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal, como pode ser visualizado na Figura 6 (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

Figura 6 – Fenômeno da difração de raios X em um cristal.



Fonte: SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.*, 2002).

Pode-se dizer que a difração de raios X é uma técnica analítica versátil para identificar sólidos cristalinos, o que inclui cerâmicas, materiais eletrônicos, metais, materiais geológicos, orgânicos e polímeros. Estes materiais podem estar na forma de pó, cristais, filmes finos, lâminas, fibras ou até mesmo em formas irregulares, dependendo da avaliação requerida (HANDBOOK OF INSTRUMENTAL TECHNIQUES FOR ANALYTICAL CHEMISTRY, 2009). Esta técnica encontra aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros (KAHN, 2009).

2.10. Informações gerais sobre o sulfeto de hidrogênio (H₂S)

O H₂S é um gás incolor, inflamável, extremamente perigoso e com odor de ovo podre (OSHA, 2005) Na Tabela 4 são apresentadas algumas das propriedades químicas e físicas mais relevantes acerca do H₂S.

Tabela 4 – Principais características físicas e químicas do H₂S.

Número de Registro CAS	7783-06-4
Fórmula molecular	H ₂ S
Peso molecular	34,08
Estado Físico	Gás (em condições ambientes normais)
Pressão de vapor	15,600 mm Hg a 25 °C
Densidade	1,5392 g.L ⁻¹ a 0 °C, 760 mmHg
Ponto de ebulição	- 60,33 °C
Constantes de dissociação	pKa1 = 7,04; pKa2 = 11,96
Fator de conversão	1 ppm = 1.39 mg.m ⁻³
Limite de explosividade	Superior: 45,5% ; inferior: 4,3% (por volume de ar)

Fonte: adaptado de HSDB (1998).

O H₂S é solúvel em determinados solventes orgânicos polares, especialmente em metanol, acetona, carbonato de propileno, sulfolano, tributilfosfato, vários glicóis e ésteres de glicol. É também solúvel em glicerol, gasolina, querosene, dissulfeto de carbono e petróleo cru; em água possui solubilidade de 3980 mg.l⁻¹ à 20 °C (HSDB, 1998)

O tratamento de atmosferas gasosas contendo H₂S é importante por questões ambientais como, por exemplo, ser precursor da chuva

ácida. Este gás também é corrosivo a equipamentos, exigindo manutenção. O H_2S é um gás odorante e tóxico, causando preocupação sobre a saúde humana e conforto ambiental (ALONSO-TELLEZ *et al.*, 2012).

2.11. Fontes de exposição ao H_2S

2.11.1. Fontes Naturais

Um dos compostos naturais resultantes da degradação da matéria orgânica é o sulfeto de hidrogênio (EPA, 2003).

Fontes naturais como vulcões, águas termais e pântanos respondem por cerca de 90% das emissões de sulfeto de hidrogênio na atmosfera (ATSDR, 2006). O H_2S também ocorre em petróleo cru e gás natural (OSHA, 2005).

A geração natural do H_2S está relacionada aos mais variados ambientes geológicos nos quais estejam disponíveis os compostos químicos necessários e suficientes para o desencadeamento das reações. A literatura cita que entre os mecanismos para geração do sulfeto de hidrogênio nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos orgânicos sulfetados (MAINIER, SANDRES e TAVARES, 2007).

De acordo com Mainier e Rodriguez (1994) os processos de geração de H_2S requerem a existência de fontes de enxofre, como, por exemplo:

- o sulfato solúvel (SO_4^{2-}) presente em sedimentos marinhos, sulfato de sódio (Na_2SO_4) ou sulfato de cálcio ($CaSO_4$);
- um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície;
- um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxi-redução.

Para o caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade (cloreto de sódio), temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no

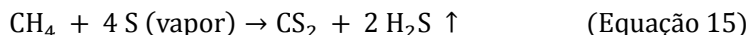
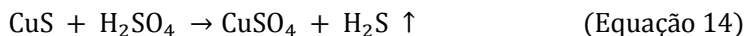
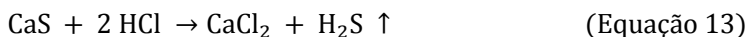
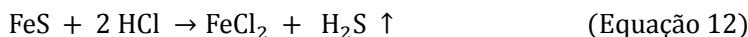
desenvolvimento do processo de geração de H_2S , conforme mostra a Equação 11, a seguir.



2.11.2. Fontes Antrópicas

O H_2S pode ser lançado no meio ambiente por diversas ações humanas, nos segmentos de produção de gás natural, refinarias de petróleo, fornos de coque, estações de coleta e tratamento de esgoto, produção intensiva de suínos, adubação de solos com esterco, curtumes, produção de papel e celulose e tratamento de resíduos sólidos (ATSDR, 2006; OSHA 2005).

As reações apresentadas, a seguir, mostram alguns processos de liberação de H_2S em diversos segmentos industriais (MAINIER, SANDRES e TAVARES, 2007):



2.12. Níveis de H_2S em ar ambiente e limite de percepção olfativa (LPO)

A faixa de concentração de H_2S em ar ambiente varia entre 0,11 e 0,33 ppb. Em áreas urbanas as concentrações são geralmente menores que 1 ppb. Concentrações muito maiores, geralmente excedendo 90 ppb, tem sido detectadas em populações localizadas perto de fontes naturais ou na circunvizinhança de plantas industriais lançando H_2S na atmosfera (ATSDR, 2006). De acordo com Stuetz e Frechen (2001) o odor de fundo (*background level*) do H_2S na atmosfera está geralmente na faixa entre 1 e 2 ppb.

LPO relatados na literatura podem variar de acordo com a definição da resposta de odor, o modo de apresentação ao estímulo, a pureza química do agente utilizado, e o número de jurados e ensaios do estudo (IPCS, 1981). Portanto, pela falta de padronização, existe uma dificuldade prática em se determinar o LPO e diferenças cavalares podem ocorrer entre diferentes autores. Para o H_2S diversos valores de LPO são apresentados na literatura, variando entre 0,0005 - 0,3 ppm (ATSDR, 2006). De acordo com Stuetz e Frechen (2001) o LPO do H_2S está na região do 0,5 ppb. Em altas concentrações de H_2S os indivíduos podem perder a capacidade de sentir o odor, o que se torna extremamente perigoso (IPCS, 1981).

2.13. Toxicidade respiratória do H_2S

Quando uma atmosfera gasosa contendo H_2S é inspirada, esta vai diretamente aos pulmões e, por conseguinte, na corrente sanguínea. No organismo o H_2S é oxidado o mais rapidamente possível em um composto inofensivo. Respirando concentrações muito altas de H_2S , o corpo não consegue promover a oxidação e o H_2S se acumula no sangue, envenenando a pessoa. Os centros nervosos no cérebro, que controlam a respiração, ficam paralisados e os pulmões param de trabalhar. A pessoa fica asfixiada, como se alguém estivesse estrangulando-a (OCAW, 1996).

Considerando a toxicidade do gás sulfídrico, é importante que todos os trabalhadores envolvidos nos mais diversos segmentos industriais e comunidades próximas às instalações industriais, estejam suficientemente informados sobre os riscos apresentados na Tabela 5. É também recomendado o treinamento adequado, para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual, como máscaras com filtros especiais para H_2S e/ou com suprimento portátil de oxigênio estejam prontamente disponíveis para uso (MAINIER e ROCHA, 2003).

Tabela 5 – Efeitos do Sulfeto de Hidrogênio em seres humanos.

Concentração de H ₂ S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito em seres humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 – 8 h	Irritação nos olhos
50 - 100	30 min – 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 – 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 – 15 min	Irritação nos olhos
350 - 450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: MAINIER e ROCHA (2003).

2.14. Legislação e normas referentes ao H₂S (saúde ocupacional)

A publicação da portaria nº 3.214, de 08 de junho de 1978, aprova as Normas Regulamentadoras (NR) do Capítulo V do Título II da Consolidação das Leis do Trabalho, relativo à Segurança e Medicina do Trabalho no Brasil. A NR-15 – Atividades e Operações Insalubres, Anexo nº 11, regula sobre os agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho. Nesta norma ficam determinados os limites de exposição para cada agente tendo por base 48 horas semanais de trabalho. De acordo com a última atualização vigente da NR-15 (BRASIL, 2011) o limite de tolerância de exposição ao H₂S é de 8 ppm (12 mg.m⁻³), para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais, considerando o máximo o grau de insalubridade no caso de sua caracterização. Entende-se por limite de tolerância, a concentração ou intensidades máximas, relacionadas com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral.

Occupational Safety & Health Administration (OSHA, 1989) define o limite de exposição permitido (PEL) de uma substância como a concentração máxima que os trabalhadores podem ser expostos continuamente a uma jornada de trabalho de 8 horas, 5 dias por semana (ou 40 horas semanais). Em 2012, a OSHA estabeleceu PEL específicos

de H_2S para três setores industriais: para a indústria da construção o PEL é definido em 10 ppm; para o setor marítimo (estaleiros) em 10 ppm; e para todas as outras indústrias, no entanto, o PEL de sulfeto de hidrogênio é definido ligeiramente mais elevado, a 20 ppm, com a seguinte excessão: a OSHA define a exposição máxima de pico como os máximos de segurança de um composto que um trabalhador pode ser exposto a um único período de 10 minutos durante uma jornada de trabalho de 8 horas. No entanto, a exposição máxima de pico refere-se apenas a situações em que não há nenhuma outra exposição ao composto para as outras 7 horas e 50 minutos do dia. Para o sulfeto de hidrogênio, esse nível é fixado em 50 ppm.

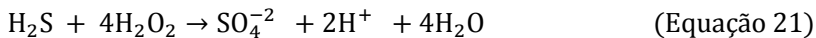
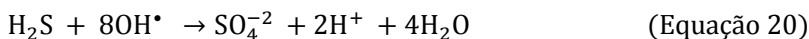
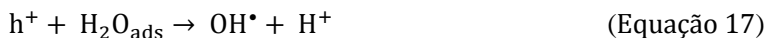
US National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH, 1995) define em “Documentação para concentrações imediatamente perigosas à vida ou à saúde” (IDLH’s) um valor de 300 ppm para o H_2S (1994) tendo o valor revisado para 100 ppm (1995). A NIOSH define o limite de exposição recomendável (REL) para o sulfeto de hidrogênio de 10 ppm para um único período de 10 minutos durante uma jornada de trabalho de 8 horas.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH, 2010) alterou em 2010 seus valores para o limiar de percepção para exposição de sulfeto de hidrogênio em ar ambiente. Anteriormente, a recomendação da ACGIH para o limite médio cumulativo (TWA) de exposição de 8 horas de trabalho, era uma concentração de 10 ppm, tendo como limite de exposição a curto prazo (STEL) uma concentração de 15 ppm para exposições de até 15 minutos. As novas recomendações para a exposição de H_2S no ar são de 1 ppm para o TWA e 5ppm para o STEL.

Independente da legislação a ser adotada na saúde ocupacional referente ao H_2S , é importante que o trabalhador tenha consciência que o sulfeto de hidrogênio tem um odor bastante característico de ovo podre podendo ser sentido em concentrações extremamente baixas, na ordem do ppb. No entanto, é demasiado perigoso confiar no odor de modo a garantir níveis seguros de H_2S no ar, já que este gás provoca rápida fadiga olfativa em concentrações abaixo do PEL.

2.15. Degradação fotocatalítica de H₂S

Canela (1999) e Kato *et al* (2005) propuseram a completa oxidação de H₂S para sulfato através do mecanismo de equações a seguir. Nelas, os elétrons e lacunas gerados na excitação do TiO₂ são preenchidos pela água adsorvida, íons superficiais OH⁻ e O₂ (PORTELA *et al.*, 2010):



A formação de sulfato representa um problema inerente. Tem sido reportado que o SO₄⁻² se acumula na superfície do TiO₂, ocupando os sítios ativos conduzindo a saturação progressiva do fotocatalisador (PORTELA *et al*, 2010). De acordo com Kataoka *et al* (2005) uma vez que o processo de oxidação fotocatalítica produz oxidantes fortes, de fato é possível oxidar completamente H₂S em SO₄⁻² utilizando TiO₂. No entanto, para completar esta reação, uma transferência de oito elétrons é necessária. Além disso, o íon SO₄⁻² não existe em fase gasosa e, presumivelmente, tende a acumular-se sobre a superfície do fotocatalisador. Portanto, íons SO₄⁻² podem, de fato, causar a desativação do fotocatalisador. Neste mesmo estudo, Kataoka *et al.* (2005) avaliaram os produtos da reação fotocatalítica de H₂S em fase gasosa por CG-EM (cromatografia gasosa e espectrometria de massas) e os produtos da reação na superfície do TiO₂ por EFX (espectroscopia fotoeletrônica por raios-x) e concluíram que o sulfeto de hidrogênio foi oxidado à íons sulfato sem produzir compostos intermediários notáveis. Ainda, outras duas espectroscopias *in situ* de FT-IR (Infravermelho por Transformada de Fourier) foram conduzidas para fornecer mais resultados sobre a reação em questão. As análises de DRIFTS (Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier) sugerem que

são produzidos íons SO_4^{-2} e estes se acumulam gradativamente na superfície do fotocatalisador durante a reação. A espectroscopia de IR (infravermelho) indicou que pode haver formação de SO_2 sendo este um possível composto intermediário. Ademais, tem sido reportado em trabalhos passados a formação do gás SO_2 . Em um estudo em uma estação de tratamento de esgotos em escala real, Portela *et al.* (2012), de fato, observaram a presença de SO_2 como composto intermediário. O fato é que o mecanismo de reação fotocatalítica envolvendo o sulfeto de hidrogênio ainda não está totalmente entendido (ALONSO-TELLEZ, 2012). Portanto, diante dos pontos citados, é necessário estudar mecanismos para melhorar a vida útil dos fotocatalisadores e retardar a formação de subprodutos de reação indesejáveis (PORTELA et al, 2010).

2.16. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

A modelagem de processos químicos é uma poderosa ferramenta a partir da qual se pode avaliar, através de simulações, a sensibilidade do processo a variações de parâmetros ou variáveis de operação, estimar parâmetros do modelo, realizar otimização estacionária e/ou dinâmica do processo. Especialmente nas etapas de desenvolvimento e construção de reatores químicos para aplicação em escala industrial, a modelagem se mostra como uma excelente alternativa (BISPO JÚNIOR, 2005).

Para a modelagem de reatores fotocatalíticos, diferentes modelos podem ser usados. Reatores anulares fotocatalíticos, operando sem recirculação, podem ser modelados através de uma abordagem simples, assumindo que as condições sejam de fluxo ideal e estado estacionário. Basicamente, isto é possível usando um modelo unidimensional (JOVIC *et al.*, 2012). Modelos 1-D têm apresentado previsões precisas quando aplicado a sistemas de reações simples (DURAN, MOHSENI e TAGHIPOUR, 2010), o que é o caso do presente trabalho.

Modelos cinéticos, que descrevem a degradação fotocatalítica de poluentes, devem considerar tanto a adsorção-dessorção, quanto a cinética de conversão química. Neste contexto, Langmuir-Hinshelwood é a modelagem mais utilizada e amplamente divulgada para a formulação de equações em processos fotocatalíticos heterogêneos, sejam eles líquidos ou gasosos (TARR, 2003; DEMEESTERE *et al.*,

2004; ASHRAE, 2005; LIU *et al.*, 2005; GARCIA-HERNANDEZ, 2012).

O modelo de L-H é considerado o modelo mais simples, pois faz uma série de suposições: o sistema é ideal; o adsorbato distribui-se sobre a superfície do adsorvente em monocamadas, onde cada sítio da superfície liga-se a apenas uma molécula do adsorbato; admite que a energia de ligação seja igual para todas as interações, independentemente da vizinhança (NETO, 2002). Além disso, a maioria dos trabalhos reportados na literatura despreza a influência da transferência de massa para modelos cinéticos, operando em estado estacionário (BOULINGUIEZ *et al.*, 2008).

Por exemplo, trabalhos como o de Kako *et al* (2005) e Sopyan (2007) modelaram cineticamente a reação de degradação fotocatalítica de H₂S, em fase gasosa, através da abordagem de L-H.

3. MATERIAIS E MÉTODO

✓ **Materiais, equipamentos e acessórios**

Os materiais, equipamentos e acessórios utilizados foram:

- manta filtrante em fibra de vidro, marca Linter, modelo FV-25, classe G2 (capacidade de retenção de partículas grosseiras), conforme ABNT NBR 16401, gramatura 300 g/m²;
- lâmpada UV negra, marca G-light, BLB, FL, T8, 15W, UV-A, 365 nm;
- banho de ultrassom, marca Quimis, modelo Q335D, frequência 40/50 Hz, potência ultrassônica de 135 Watts RMS);
- agitador magnético, marca FiSatom , modelo 752 com 30W de potência;
- balança digital de resolução de 0,0001g e capacidade máxima de 220g, marca Shimadzu modelo AY220;
- Phmetro, marca Lutron, modelo PH-206;
- forno mufla, marca Quimis, modelo Q318S24;
- microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL30;
- difratômetro de raios X, marca Philips, modelo X'Pert;
- *sputter coater*, marca Bal-tec, modelo SCD 005;
- medidor de CO₂ / Temperatura e Umidade, marca Instrutherm, modelo C-2;
- analisador Multigás, marca Drager, modelo X-AM 7000;
- rotâmetro, marca OMEL S/A;
- mangueiras de poliuretano, 8 mm diâmetro externo.

✓ **Reagentes**

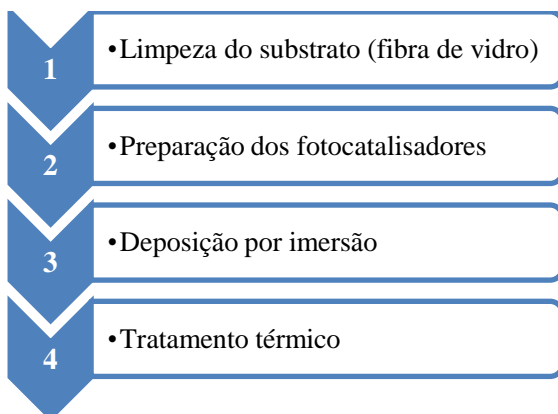
Todos os reagentes foram usados como recebidos e estão listados a seguir:

- ácido clorídrico P.A., marca Vetec;
- hidróxido de sódio, marca Laflan;

- fotocatalisador adquirido na empresa *Evonik Industries*, sendo comercializado sob o nome de *Aeroxide P25* (Degussa);
- triton X-100, marca Vetec;
- acetilacetona, marca Merck;
- ácido ortofosfórico (H_3PO_4) marca Nuclear, grau de pureza P.A. 85%;
- fosfato de sódio (Na_2HPO_4) marca Nuclear, bibásico anidro P.A.;
- sulfeto de sódio ($Na_2S \cdot 9H_2O$) cedido pela empresa Plano Química;
- água deionizada, obtida através de um *Deionizador Permution*.

3.1. Procedimento experimental inicial

O procedimento experimental inicial seguiu quatro fases sequenciais:



3.1.1. Limpeza do substrato (fibra de vidro)

O substrato é o suporte onde as moléculas de dióxido de titânio serão depositadas de maneira a formar filmes finos. Para esta finalidade foi utilizado uma manta de fibra de vidro de aproximadamente 35 cm de comprimento e 20 cm de largura (Figura 7). O substrato foi escolhido por apresentar diversas vantagens, como por exemplo: dispersa eficientemente a luz; altamente estável contra a radiação UV; e é facilmente adaptável a várias formas (ROBERT *et al.*, 1999 *apud* YOU *et al.*, 2001).

A limpeza do substrato é parte fundamental do processo de deposição de filmes finos. Caso a limpeza não seja eficiente, a deposição do filme fino não terá uniformidade completa, formando um filme descontínuo. Para atingir esse objetivo e também melhorar a aderência entre o fotocatalisador e a fibra de vidro, o procedimento de limpeza foi adaptado de Hachem *et al* (2001); Lo e Wu (2005) e Buth (2009).

Figura 7 – À esquerda, vista superior da manta de fibra de vidro de aproximadamente 35 cm de comprimento por 20 cm de largura; à direita, detalhe do perfil de várias mantas de fibra de vidro.



Fonte: Próprio autor.

A fibra de vidro foi tratada primeiramente em solução de HCl 0,5 M durante 30 minutos, em um banho de ultrassom. Imediatamente após a retirada do substrato dessa solução, este foi enxaguado em água deionizada. Sequencialmente, foi mergulhado novamente em banho de ultrassom, em uma solução de NaOH 1 M, durante 30 minutos. Finalmente, a manta de fibra de vidro foi novamente enxaguada em água deionizada e reservada.

Foi constatado, nos experimentos práticos, a fundamental importância de se atentar para a ordem de emprego das soluções e realizar os enxagues com eficiência, pois o excesso dos reagentes presentes na fibra de vidro, principalmente o hidróxido de sódio empregado por último, pode causar elevação do pH da suspensão aquosa de TiO₂ quando da deposição da fibra de vidro por imersão. Isto acarreta

em sedimentação das partículas de TiO_2 o que compromete o recobrimento.

Vale ressaltar que a lavagem básica com NaOH tem por objetivo aumentar a disponibilidade de grupos OH. Durante o tratamento térmico, os grupos OH presentes na superfície do catalisador e na fibra de vidro podem reagir, perdendo uma molécula de água, o que leva a criação de uma ponte de oxigênio (-O-), que por sua vez aumenta a aderência do TiO_2 depositado no suporte. Justamente por este motivo foi empregada por último.

3.1.2. Preparação dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores a base de TiO_2 comerciais estão normalmente disponíveis em grânulos ou em pó. A utilização do catalisador em pó, por exemplo, em um fotoreator de fluxo contínuo para degradação de poluentes em fase gasosa é, no entanto, não recomendada. As principais preocupações são a dificuldade de retenção do catalisador no reator, a perda de carga associada no caso de um leito de enchimento e da necessidade de iluminação eficiente (VERBRUGGEN *et al.*, 2011). Neste contexto, foram testados três diferentes metodologias de preparação de suspensões aquosas do pó de TiO_2 (Degussa P25). O objetivo desta fase é depositar o fotocatalisador na fibra de vidro de maneira a formar filmes finos em sua superfície, evitando desta forma os problemas acima citados. Para os três métodos, apresentados a seguir, o dióxido de titânio foi utilizado assim como recebido, sem nenhum pré-tratamento.

É sabido que a atividade fotocatalítica depende da preparação e do tratamento térmico de deposição dos fotocatalisadores, uma vez que esses tem efeitos decisivos nas propriedades físicas e químicas do TiO_2 depositado no substrato. Por este motivo, é necessário escolher as condições de processamento adequadas a fim de se obter as mais altas atividades fotocatalíticas de recobrimento (KANEKO e OKURA, 2002).

3.1.2.1. Método 1

A preparação do Método 1 seguiu o protocolo descrito por Hachem *et al* (2001), Behnajady (2007) e Vincent, Marquaire e Zahraa (2009) sendo adaptado para o presente trabalho. Uma suspensão de Degussa P25 (4 g.l^{-1}) foi preparada em água deionizada. O pH foi

ajustado para aproximadamente 3, com ácido clorídrico, para evitar a agregação das partículas de TiO_2 evitando desta forma a sedimentação. Para garantir a homogeneidade e melhorar a dispersão das partículas na suspensão, esta foi agitada vigorosamente em agitador magnético durante 30 minutos.

3.1.2.2. Método 2

O Método 2 foi desenvolvido a partir de uma variação do Método 1. Como já citado no item 2.6.3 a dosagem de fotocatalizador tem efeito sobre a taxa de degradação do poluente. Portanto, para fins de comparação entre os métodos foi mantida a mesma concentração comum de Degussa P25 (4 g.l^{-1}) em água deionizada. A diferença é que neste método foi incorporado o surfactante não-iônico Triton X-100 ($12,5 \text{ ml.l}^{-1}$). De acordo com Weest e Harwell (1992) ocorre um fenômeno único com os surfactantes, que é a auto-montagem de sua molécula em aglomerados dinâmicos conhecidos como micelas. O ambiente micelar tem a capacidade de modificar algumas propriedades reacionais, com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade (SILVA, 2008) como, por exemplo, aumentar a viscosidade de uma solução/suspensão. Isto resulta em um revestimento mais estável (CERVANTES, ZAIA e DE SANTANA, 2009). Novamente, o pH foi ajustado para aproximadamente 3, com ácido clorídrico; a suspensão foi agitada vigorosamente em agitador magnético durante 30 minutos.

3.1.2.3. Método 3

Assim como o Método 2, o Método 3 foi desenvolvido a partir de uma variação do Método 1. Novamente, com o objetivo de comparação entre os métodos, foi mantida a mesma concentração comum de Degussa P25 (4 g.l^{-1}) em água deionizada. Para este método foi adicionado, além do surfactante não-iônico Triton X-100 ($12,5 \text{ ml.l}^{-1}$) a acetilacetona (5 ml.l^{-1}). De acordo com Chen, Wang e Chiu (2007) e Attar *et al* (2008) a acetilacetona é um quelante forte (ligante bidentado), atuando como agente estabilizador das partículas de TiO_2 em suspensão. Mais uma vez, o pH foi ajustado para aproximadamente 3, com ácido clorídrico e a suspensão foi agitada vigorosamente em agitador magnético durante 30 minutos.

A Figura 8 ilustra a preparação dos fotocatalisadores através dos três diferentes métodos descritos.

Figura 8 – Preparação dos fotocatalisadores: à esquerda: água deionizada; ao centro: Degussa P25 sendo adicionado; à direita, suspensão aquosa de TiO_2 sendo ajustado o pH. Para o Método 2 ainda foi incorporado Triton X-100 e para o Método 3 Triton X-100 e acetilacetona.



Fonte: próprio autor

3.1.3. *Deposição por imersão*

Para os três métodos de preparação dos fotocatalisadores apresentados, a fibra de vidro foi imersa em suas respectivas suspensões à temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), com tempo de mergulho de 30 minutos, para ser impregnada com o Degussa P25 (MOREIRA, 2011). Este procedimento é ilustrado na Figura 9. Após a deposição por imersão, as mantas de fibra de vidro foram reservadas e secas à temperatura ambiente, durante um período de 24 horas, para completa evaporação da água.

Figura 9 – Detalhe do processo de deposição por imersão.



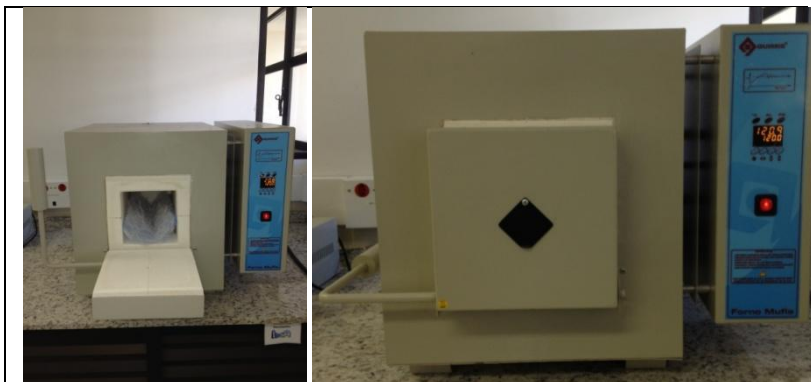
Fonte: próprio autor

3.1.4. Tratamento térmico

O tratamento térmico é recomendado para melhorar a fixação do fotocatalisador no substrato. Além disto, também é importante para eliminar o surfactante utilizado na preparação da suspensão (DASKALAKI *et al.*, 2011), caso dos Métodos 2 e 3, e para evaporação dos reagentes utilizados.

Este procedimento foi realizado conforme descrito por Ao, Lee e Yu (2003). Após a deposição, a manta de fibra de vidro foi calcinada em mufla a uma temperatura de 120 °C (precisão de controle em um único ponto de ± 7 °C) durante 1 hora, com rampa de aquecimento de 5.5 °C.min⁻¹ (Figura 10). Esta temperatura de calcinação foi selecionada pelo fato de altas temperaturas alterarem drasticamente as propriedades do catalisador e do substrato (VERBRUGGEN *et al.*, 2011). Por exemplo, Bowering, Walker e Harrison (2006) estudaram, entre outras coisas, o efeito da temperatura de calcinação sobre o Degussa P25 e concluíram que temperaturas maiores que 450 °C transformaram uma fração da fase anatase em rutilo, alterando, portanto, as propriedades iniciais do fotocatalisador. De acordo com YU, WANG e PARR (2012) a fase anatase tem baixa estabilidade térmica e transforma-se para fase rutilo, a qual é mais estável, entre 400 e 500 °C.

Figura 10 – Detalhe do tratamento térmico em forno mufla: à esquerda, fibra de vidro sendo posicionada na câmara; à direita, aparelho em operação.

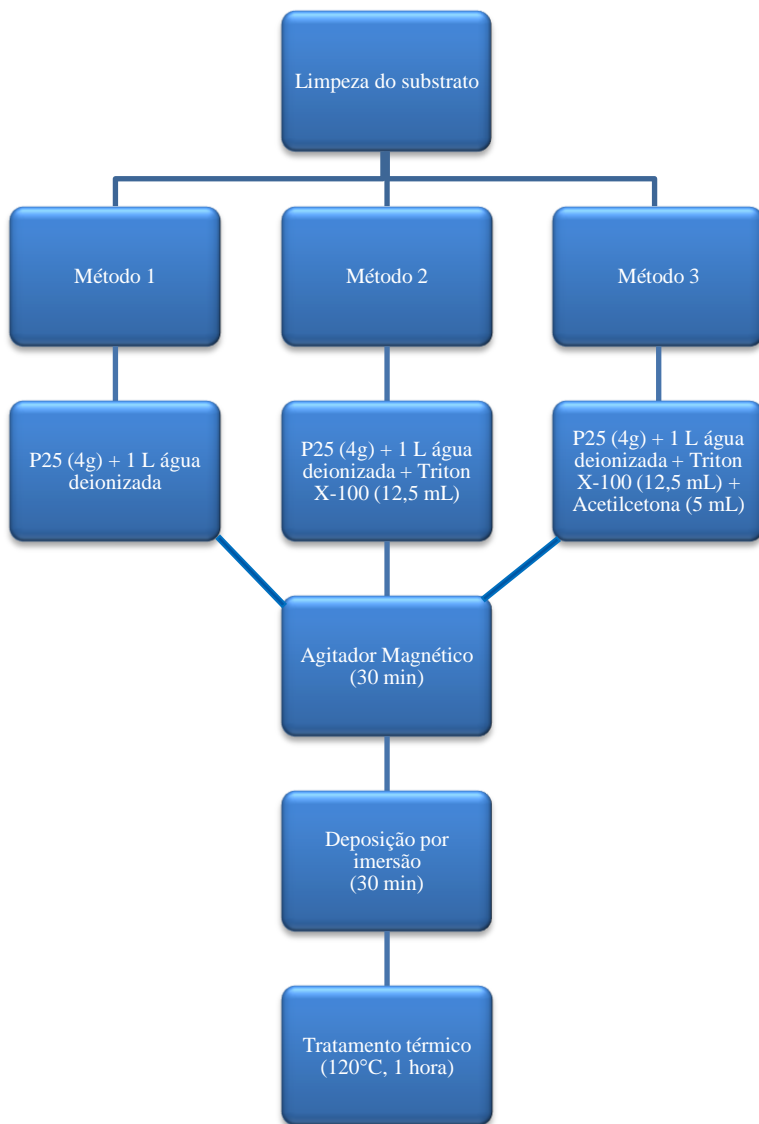


Fonte: próprio autor.

Os processos de imersão e tratamento térmico podem ser repetidos quantas vezes forem necessários até a adequada formação do filme no substrato (GE *et al.*, 2006). No presente trabalho, o recobrimento da fibra de vidro com TiO_2 foi repetido 3 vezes para cada um dos métodos testados.

Um desenho esquemático do processo experimental inicial pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama esquemático do processo experimental inicial.



Fonte: próprio autor

3.2. Caracterização de filmes finos de TiO₂ depositados em fibra de vidro

Os filmes finos de TiO₂ depositados em fibra de vidro, preparados através dos Métodos 1, 2 e 3, foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). A partir destas análises foi possível avaliar algumas características físicas, químicas, e estruturais dos fotocatalisadores utilizados nesta pesquisa.

Tanto o microscópio eletrônico de varredura quanto o difratômetro de raios X utilizado nas análises encontram-se localizados no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) pertencente ao Departamento de Engenharia de Mecânica (EMC), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para a avaliação microestrutural das características morfológicas externas, como textura, topografia e espessura da superfície dos filmes finos depositados sobre o filtro de fibra de vidro, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a identificação qualitativa dos elementos químicos presentes nas amostras foi utilizada a microanálise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). O microscópio eletrônico de varredura é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – MEV utilizado nas análises de caracterização.



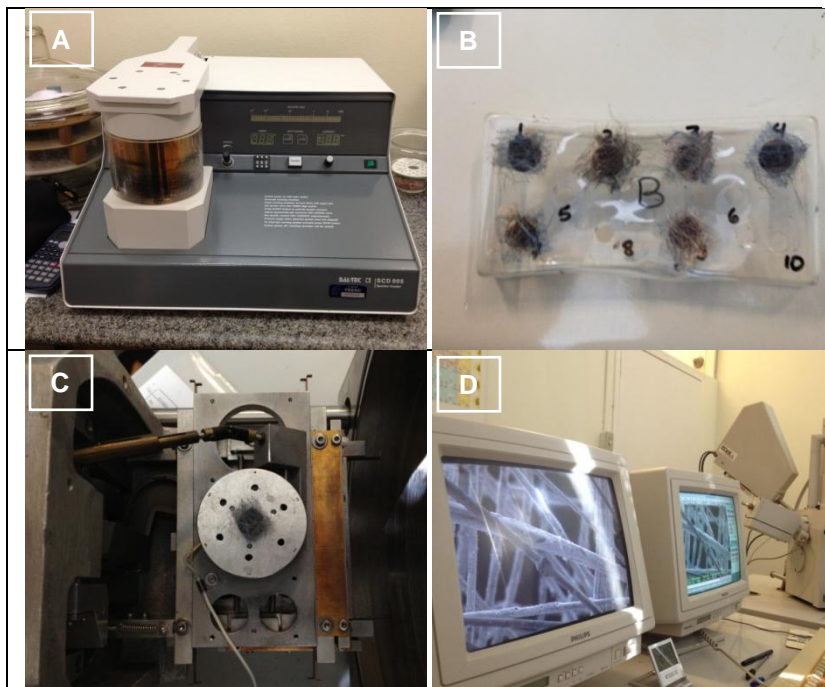
Fonte: próprio autor

3.2.1.1. Preparação das amostras

Anteriormente a varredura, a fibra de vidro sofreu um processo denominado *sputtering* (deposição de íons - metalização), por se tratar de um material não-condutor. Primeiramente, uma adequação de tamanho das amostras ao equipamento foi realizada, amostrando-se aproximadamente 2 cm de comprimento por 2 cm de largura do filtro de fibra de vidro original. As amostras foram então fixadas em um suporte de fita de carbono e conduzidas a um aparelho denominado *sputter coater* para serem recobertas com íons de ouro (Figura 13-A). Uma vez realizado esse procedimento, as amostras (Figura 13-B) foram posicionadas dentro da câmara de amostras do microscópio (Figura 13-C) e iniciaram-se as análises (Figura 13-D). O recobrimento metálico utilizado visa tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com melhor resolução no MEV.

Para mensurar a espessura dos filmes finos de TiO_2 depositados na fibra de vidro, estes tiveram a seção transversal visualizadas no MEV. Esta micrografia foi realizada na ponta da fibra de vidro, não sendo necessário, portanto, realizar o procedimento conhecido por fratura.

Figura 13 – Preparação das amostras: (A) *sputter coater*; (B) amostras recobertas com ouro; (C) câmara de amostras; (D) análises de MEV e EDS.



Fonte: próprio autor

3.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Para a avaliação microestrutural qualitativa e quantitativa das fases cristalográficas do Degussa P25 foi utilizado a técnica de difratometria de raios X. O difratômetro de raios X utilizado no presente trabalho é apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Difratorômetro de raios X utilizado nas análises de caracterização: à esquerda: aparelho em operação; à direita, detalhe do corpo principal.



Fonte: próprio autor.

As análises de DRX foram realizadas com o aparelho operando no modo de reflexão utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) no intervalo de varredura 2θ de 3° a 118° a uma velocidade de $0,05^\circ$ por segundo.

A análise qualitativa (identificação dos picos presentes nos difratogramas) das fases cristalinas foi feita fazendo uso do software “*High Score Plus*”, da PANalytical. Através deste mesmo software, os difratogramas obtidos a partir da varredura das amostras foram comparados com os padrões de difração das fases anatase e rutilo com referência à base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Para a quantificação das fases identificadas foi utilizado o método de Rietveld, baseando-se no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Ao contrário de outros métodos baseados somente na integração da intensidade dos picos característicos de fases, o método de Rietveld baseia-se na simulação de todo o difratograma, o que fornece maior credibilidade aos resultados.

Para determinação do diâmetro médio das partículas de TiO₂ (tamanho do cristalito) presentes do Degussa P25 foi utilizado a equação

de Scherrer incorporada no software “*High Score Plus*”. Essa equação é deduzida com base na largura dos picos de um padrão de difração de raios X e está apresentada a seguir:

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

L - tamanho das partícula;

K - constante de forma das partículas (exemplo: esfera = 0,891);

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ - ângulo de difração de Bragg;

β - largura à meia altura do pico da fase de interesse na escala 2θ .

3.2.2.1. *Preparação das amostras*

As análises de DRX foram realizadas utilizando-se somente o pó de Degussa P25. O fotocatalisador foi submetido ao mesmo procedimento realizado quando este é depositado sobre a fibra de vidro, sem, no entanto, estar depositado sobre este substrato, pela enorme dificuldade prática de caracterização deste tipo de configuração. De fato, Yu *et al* (2005) e Ao, Lee e Yu (2003) reportaram em seus trabalhos que a intensidade dos picos de difração de raios X do TiO₂ depositado em fibra de vidro eram fracos demais para identificar as fases cristalinas. Para realizar as análises de DRX o pó de TiO₂ foi também submetido as mesmas condições de tratamento que o TiO₂ quando recoberto na fibra de vidro.

A amostra do pó de Degussa P25, assim como recebido, e do pó de Degussa P25 calcinado a temperatura de 120 °C (precisão de controle em um único ponto de +- 7 °C) durante 1 hora com rampa de aquecimento de 5.5 °C.min⁻¹ foram depositadas e compactadas no porta-amostra (Figura 15) do difratômetro para proceder com as análises.

Figura 15 – Porta-amostra do difratômetro; detalhe acima: postra-amostra vazio; detalhe abaixo: porta amostra com o pó de Degussa P25 compactado.



Fonte: próprio autor.

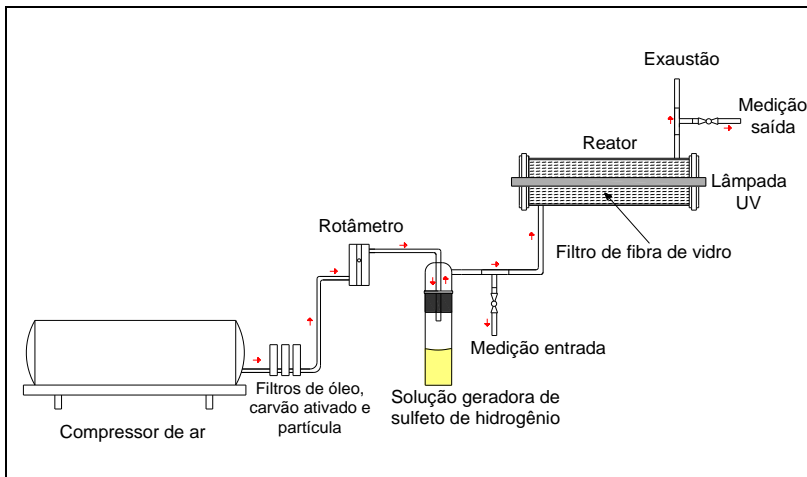
3.3. Intensidade de radiação UV

A intensidade de radiação UV emitida para a lâmpada de luz negra utilizada no presente trabalho foi previamente mensurada no trabalho de Moreira (2011) fazendo uso de um radiômetro com capacidade de medição de radiação UV em uma faixa de 280 a 480 nm. Moreira (2011) em seu trabalho avaliou a intensidade de quatro lâmpadas UV (G-Light, T8, 15W) obtendo o valor de $1,55 \text{ mW/cm}^2$. Como no presente trabalho foi utilizado somente uma lâmpada UV (G-Light, T8, 15W), a intensidade de radiação UV emitida pela lâmpada foi estimada em $0,39 \text{ mW/cm}^2$.

3.4. Aparato experimental

A Figura 16-A apresenta um diagrama esquemático do sistema experimental utilizado no presente trabalho.

Figura 16-A – Diagrama esquemático do aparato experimental.



Fonte: próprio autor.

O gás de arraste foi gerado através de um compressor de ar, que succiona o ar ambiente e o conduz a uma série de filtros (filtro de óleo, filtro de carvão ativado e filtro de partículas) para purificação. Em seguida, o ar foi direcionado a rotômetros volumétricos devidamente calibrados para as condições de operação, para determinação das vazões.

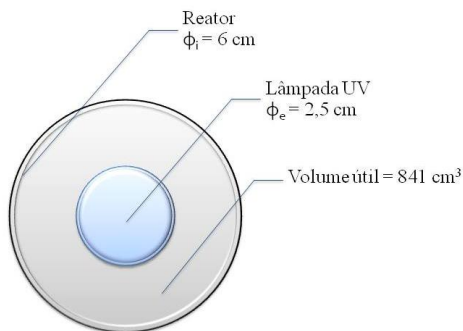
O gás sulfídrico, em fase gasosa, utilizado nos experimentos, foi fornecido por meio de uma solução geradora de H_2S descrita em maiores detalhes, posteriormente, no item 3.7.

Foi utilizado como equipamento de controle um reator anular empacotado com fibra de vidro, com a adição de uma lâmpada ultravioleta em seu eixo central. A lâmpada foi posicionada exatamente no meio do reator, pois esta configuração proporciona as melhores condições de irradiação luminosa. Além disso, o reator foi revestido externamente com plástico filme espelhado e plástico filme escuro com o objetivo de potencializar a capacidade de iluminação da lâmpada por conta do fenômeno de reflexão (espalhamento) e para que a superfície do tubo ficasse opaca à luz ultravioleta, respectivamente.

O reator anular piloto foi construído em uma coluna de vidro borossilicato com 6 cm de diâmetro interno e 36 cm de comprimento,

com borda reforçada, possuindo entrada e saída de gases de 8 mm de diâmetro e tampas de polipropileno removíveis para empacotar o filtro de fibra de vidro. O volume do reator é de aproximadamente 1018 cm^3 . A lâmpada UV possui diâmetro externo de 2,5 cm, possuindo volume de aproximadamente 177 cm^3 . Portanto, o volume útil do reator, obtido subtraindo o volume do reator pelo volume da lâmpada UV, é de aproximadamente 841 cm^3 . Exatamente neste volume útil do reator foi inserido um filtro de fibra de vidro, preparado de acordo com os métodos apresentados, formando desta forma um leito empacotado. Por ser desprezível, o volume ocupado pelo filtro de fibra de vidro foi desconsiderado no cálculo do volume útil do reator. A seção retangular dos filtros utilizados possui aproximadamente 700 cm^2 de área. As fibras de vidro foram aleatoriamente distribuídas ao longo de todo o comprimento do reator durante o empacotamento. A Figura 16-B ilustra a seção transversal do reator.

Figura 17 – Seção transversal do reator anular.



Fonte: próprio autor.

Como a lâmpada UV aquece o fluxo gasoso dentro do reator, a temperatura e a umidade relativa do efluente foram mensuradas imediatamente após a saída do reator fotocatalítico. Isto está de acordo com o trabalho de Li, Zhang e Pan (2012) que mediram UR e temperatura dentro do aparato experimental. Já no trabalho de Chin e colaboradores (2011), por exemplo, a UR foi medida na entrada do reator. No presente trabalho, optou-se por medir a UR imediatamente após a saída do reator, pois a UR varia de acordo com a temperatura, sendo esta condição próxima da real em que estão acontecendo as reações dentro do reator. Pode-se citar também o trabalho de Tang e

Yang (2012) no qual os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e pressão atmosférica, assim como no presente trabalho (aproximadamente 20 °C), porém deve-se ter consciência que esta não é a temperatura de operação dentro do reator.

Dois pontos de amostragem foram posicionados imediatamente antes da entrada e saída do reator a fim de se determinar a concentração do poluente. Para esta finalidade, foram instalados dois registros, que eram abertos quando se pretendia realizar a medição.

A eficiência de degradação do H₂S foi expressa em termos de degradação de sulfeto de hidrogênio, em ppm_v (Equação 23).

$$\eta = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{saída}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (\text{Equação 23})$$

O tempo de contato (tempo de residência) do gás dentro do reator foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (\text{Equação 24})$$

Onde V e Q representam o volume útil do reator e a vazão volumétrica gasosa, respectivamente.

3.5. Número de Reynolds

As reações de fotodegradação ocorrem na superfície de um fotocatalisador e por isso deve-se considerar que podem ocorrer limitações devido à possível transferência de massa dos reagentes do fluido para a superfície do fotocatalisador. Essa limitação é importante para situações nas quais as reações ocorrem rapidamente e a transferência de massa é lenta. Em reatores tubulares, limitações devidas à transferência de massa foram observadas em sistemas cujas paredes internas do tubo possuíam diâmetro razoavelmente grande com relação ao seu comprimento (MATTEWS, 1991 *apud* ROCHETTO, 2012).

Através do cálculo do número de Reynolds será determinado o tipo de regime do fluxo gasoso: laminar, turbulento ou transitório. Dessa forma, a influência da transferência de massa pode ser estimada. O

número de Reynolds (Re) é uma variável dependente da velocidade do fluido (v), do diâmetro equivalente (d_{eq}) do reator, e das propriedades massa específica (ρ) e viscosidade (μ) do fluido, conforme Equação 25.

$$Re = \frac{\rho v d_{eq}}{\mu} \quad (\text{Equação 25})$$

Segundo Rochetto (2012), para um fluxo escoando na região anular entre dois tubos circulares concêntricos, o diâmetro equivalente pode ser calculado através da diferença entre o diâmetro externo (d_{ext}) e diâmetro interno (d_{int}) da seção anular, de acordo com a seguinte equação:

$$d_{eq} = d_{ext} - d_{int} \quad (\text{Equação 26})$$

O estudo da turbulência do escoamento de um sistema é relevante para entender a influência que a transferência de massa externa exerce sobre o mesmo (ROCHETTO, 2012).

3.6. Fonte geradora de H_2S

O sulfeto de hidrogênio usado como modelo de poluente no presente trabalho foi gerado de acordo com o procedimento descrito por Canela (1999). Para geração do H_2S foi montado um experimento que consistia na geração contínua do gás a partir de um controle rígido do pH de uma solução de sulfeto de sódio e fosfato de sódio. A solução foi preparada contendo 0,6 g de sulfeto de sódio ($Na_2S \cdot 9H_2O$) e 1,44 g de fosfato de sódio (Na_2HPO_4) em 90 mL de água deionizada. Desta maneira, quando o ar comprimido (gás de arraste) passava através da superfície livre da solução (“*headspace*”), sem agitação, uma atmosfera contendo a espécie gasosa H_2S era gerada. Diferentes concentrações podem ser geradas através da mudança do pH da solução de sulfeto e/ou da vazão do gás de arraste. Na maioria dos experimentos o pH foi ajustado a $8,1 \pm 1$ usando ácido ortofosfórico 1 mol/L diluído a 100 mL. Segundo Canela (1999) a solução geradora requer um período de 30 minutos para estabilizar e assim atingir valores reprodutíveis da concentração de H_2S .

3.7. Analisador de H₂S

Os procedimentos de análise da concentração de H₂S foram realizados fazendo uso do Analisador Multigás Dräger X-am 7000 (Figura 17), com limite de detecção de 0 a 1000 ppm. As medições foram feitas com o aparelho operando em modo bomba automática (medição com sonda de amostragem).

Figura 18 – Dräger X-AM 7000.



Fonte: DRAGER.

3.8. Testes de Degradação de H₂S

Todos os testes de fotólise e fotocatalise (para os Métodos 1, 2 e 3 propostos) iniciaram uma vez estabelecido o equilíbrio químico de adsorção entre o poluente e todo o aparato experimental apresentado. Este processo de equilíbrio proporciona uma indicação da afinidade de adsorção entre o reator, fotocatalisador e o poluente, além de ser importante para verificar se não há vazamentos no sistema. A ocorrência de equilíbrio é garantida quando as concentrações de entrada e saída de gás sulfídrico no reator se tornam idênticas, atingindo o estado estacionário no sistema. Diversos autores citam tempos conhecidos de equilíbrio de adsorção. Boulinguez (2008) obteve o valor de 120 min, enquanto Geng *et al* (2008) 50 min. É importante ressaltar que estes valores são dependentes principalmente da configuração e geometria do reator, do método que o fotocatalisador foi preparado e o substrato em que ele está depositado. Por este motivo, esses tempos não podem ser

adotados como referência. Portanto, o tempo do equilíbrio de adsorção no presente trabalho foi otimizado nos experimentos através de testes práticos.

Por conseguinte, em termos gerais, a avaliação da atividade fotocatalítica do sistema experimental para degradação de H_2S em fase gasosa foi realizada em 2 etapas:

1. A lâmpada UV foi ligada e os experimentos foram conduzidos somente com a presença de radiação UV a fim de verificar se a fotólise está ou não degradando o poluente.
2. Por fim, os testes fotocatalíticos foram conduzidos com a inserção do filtro de fibra de vidro no reator, preparado de acordo com os três métodos já descritos. O procedimento de amostragem foi realizado em intervalos de tempos de 5 minutos, durante 60 minutos, em triplicata, para cada sistema de degradação em questão, uma vez atingido o estado estacionário.

3.9. Avaliação de condições operacionais que afetam o processo de fotocatalise

As condições operacionais vazão volumétrica de entrada do efluente gasoso no reator e concentração de entrada de poluente foram variados para avaliar a eficiência de degradação do H_2S . Em contrapartida, umidade relativa, dosagem de fotocatalisador, intensidade de radiação UV, teor de oxigênio e temperatura foram mantidos constantes.

O objetivo de avaliar diferentes condições operacionais tem a finalidade de atingir condições de operação ideais, as quais possibilitem as maiores eficiências de degradação do poluente.

1. Avaliação do efeito da vazão volumétrica

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida para os Métodos 1, 2 e 3. A vazão volumétrica de entrada no reator foi avaliada mantendo-se outros parâmetros constantes. Diferentes tempos de residência do poluente dentro do reator foram investigados variando-se a vazão volumétrica de gás de arraste de 25 l.h^{-1} a 150 l.h^{-1} .

2. Avaliação do efeito da concentração de entrada de H₂S

As etapas desenvolvidas daqui por diante foram realizadas apenas para o método que apresentou a melhor eficiência de degradação de sulfeto de hidrogênio com relação a avaliação da vazão volumétrica.

Há uma concentração de poluente ótima que irá maximizar a taxa de reação fotocatalítica quando as outras condições permanecerem estáveis (MO *et al.*, 2009). A investigação da concentração de entrada de H₂S foi realizada obtendo-se atmosferas menores que 20 ppm_v, até 180 ppm_v.

3.10. Modelagem da reação de degradação fotocatalítica do H₂S

A metodologia para a proposição de um modelo da cinética de degradação do sulfeto de hidrogênio seguirá as premissas da modelagem de Langmuir-Hishelwood, conforme descrito no item 3.10. Para tanto, será levado em conta a forma de operação do reator para o balanço de massa. No caso do presente trabalho o reator anular foi considerado como um reator de fluxo em pistão com leito empacotado operando em estado estacionário. Reafirmando, esta etapa foi desenvolvida apenas para o método que apresentou os melhores resultados de eficiência de degradação do sulfeto de hidrogênio.

A equação para a taxa de reação, de acordo com L-H, usada para modelar a reação de degradação de H₂S foi:

$$r = -\frac{kKC}{1 + KC} \quad (\text{Equação 27})$$

Onde k é a constante de reação, relacionada à taxa limite da reação no recobrimento máximo de fotocatalisador alcançado para as condições experimentais; K é a constante de adsorção, a qual reflete as moléculas de soluto que aderem na superfície do fotocatalisador; e C é a concentração do reagente (ALBERICE e JARDIM, 1997). Esta equação é válida assumindo que os efeitos de transferência de massa previamente avaliados são desprezíveis e a formação de compostos intermediários é desconsiderada (AKLY, CHADIK e MAZYCK, 2010).

De acordo com Alberice e Jardim (1997) sistemas abertos são caracterizados por uma vazão contínua dos reagentes através do corpo

do reator ao longo do tempo. Este tipo de reator é chamado de reator tubular (anular). Combinando a Equação 27 com o balanço de massa de um reator tubular de fluxo em pistão, é obtida a seguinte equação:

$$\frac{V}{Q} = \frac{1}{kK} \ln(C_0/C) + \frac{1}{k} (C_0 - C) \quad (\text{Equação 28})$$

Onde Q e V representam a vazão volumétrica gasosa e o volume do reator, respectivamente. A razão, V/Q , é conhecida como *tempo de contato* (tempo de detenção hidráulico ou tempo de residência), que representa o tempo médio que uma molécula leva para atravessar o reator (ALBERICE e JARDIM, 1997); C é a concentração do poluente na saída do reator, k é a constante de reação, K é a constante de adsorção no equilíbrio, C_0 é a concentração de entrada de H_2S no reator (DONG *et al.*, 2007).

A forma linear da Equação 28 pode ser escrita como segue (ALBERICE e JARDIM, 1997; DONG *et al.*, 2007):

$$\frac{V/Q}{(C_0 - C)} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{\ln(C_0/C)}{C_0 - C} \quad (\text{Equação 29})$$

A Equação 29 será usada para ajustar os dados experimentais obtidos através do plot de $(V/Q)(C_0 - C)^{-1}$ vs $\ln(C_0/C)(C_0 - C)^{-1}$. Esta equação pode ser testada utilizando diferentes valores de V/Q , seja variando o volume ou a vazão do reator ou, ainda, variando a concentração de entrada do poluente (ALBERICE e JARDIM, 1997; DONG *et al.*, 2007). No presente trabalho a modelagem cinética foi conduzida em função da concentração de entrada do poluente, mantendo-se fixo o tempo de residência.

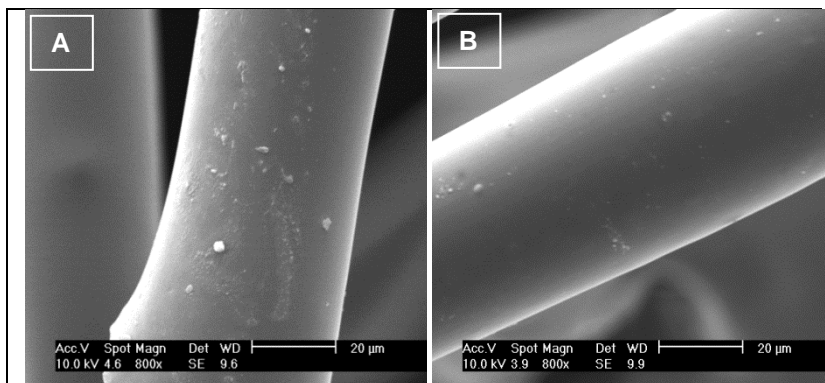
4. RESULTADOS

4.1. Caracterização de filme finos de TiO_2 depositados em fibra de vidro

4.1.1. MEV e EDS – Avaliação do procedimento de limpeza

Anteriormente à deposição do fotocatalisador, as fibras de vidro sofreram um processo de limpeza de sua superfície conforme já descrito no item 3.3.1. Na Figura 18 é apresentada as micrografias de MEV referentes à fibra de vidro assim como recebida e da fibra de vidro após realizado o procedimento de limpeza. Mais especificamente, na Figura 18-A (escala de 20 μm) observa-se a presença de partículas aderidas em sua superfície, o que possivelmente é atribuído a sujeiras ou óleos e gorduras; na Figura 18-B (escala de 20 μm), após o procedimento de limpeza, observa-se que as partículas existentes aparentemente foram eliminadas, restando somente alguns resquícios. Pontualmente, uma das fibras teve seu diâmetro medido apresentando aproximadamente 40 μm (fibra da Figura 18-A).

Figura 19 – Micrografias da fibra de vidro: (A) assim como recebida (escala de 20 μm); (B) fibra de vidro após procedimento de limpeza (escala de 20 μm).



Fonte: próprio autor.

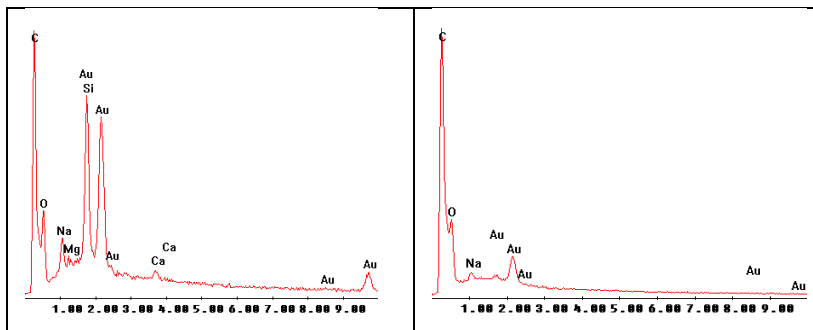
Uma identificação qualitativa dos elementos químicos existentes na fibra foi realizada através de microanálise de EDS. A finalidade das análises foi possibilitar a distinção entre os elementos que foram efetivamente depositados na fibra de vidro e os que pertencem à

composição original da fibra (MOREIRA, 2011). É importante ressaltar que o resultado apresentado no espectrograma é altamente dependente da região da fibra em que foi selecionada a janela de análise, o que pode levar a resultados variáveis dentro de uma mesma amostra. Por este motivo, um padrão de seleção das janelas foi adotado. As janelas foram definidas sempre de forma a sua área estar totalmente dentro de uma mesma fibra de vidro. Isso era geralmente conseguido nas micrografias com maior aumento.

O espectro, à esquerda, da Figura 19 representa o resultado da microanálise de EDS em uma região específica da superfície da fibra de vidro observada na micrografia da Figura 18-A. É possível constatar que não houve picos de titânio presentes no espectro, obviamente por não haver deposição nesta etapa. Foram identificados no espectro a presença de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio) e Au (ouro). Os picos de oxigênio e sódio podem ser atribuídos principalmente à composição natural da fibra de vidro. O pico de carbono é decorrente principalmente da presença da fita de carbono utilizada para fixação das amostras no equipamento e das sujeiras orgânicas presentes na fibra, como foi observado na micrografia 18-A. A presença dos picos de ouro é consequência da necessidade de recobrimento das amostras com íons de ouro.

O espectro apresentado na Figura 19, à direita, representa o resultado da microanálise de EDS em uma região específica da superfície da fibra de vidro observada na micrografia da Figura 18-B. Novamente, é possível constatar que não ocorreram picos de titânio presentes no espectro, por não haver deposição nesta etapa. Foram identificados no espectro a presença de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), Mg (magnésio), Si (silício), Ca (cálcio) e Au (ouro). Para este espectro e todos os que serão apresentados posteriormente, o pico de carbono é decorrente principalmente da presença da fita de carbono utilizada para fixação das amostras no equipamento, e em menor grau dos resquícios de sujeiras orgânicas restantes na fibra como foi observado na micrografia 18-B. A presença dos picos de ouro é decorrente da necessidade de recobrimento das amostras com íons de ouro. Os picos de silício, magnésio, oxigênio, cálcio e sódio podem ser atribuídos principalmente à composição natural da fibra de vidro. A presença do sódio é decorrente da última etapa do processo de limpeza, no qual a fibra de vidro foi limpa em uma solução de NaOH.

Figura 20 – Espectro de EDS da fibra de vidro antes (à esquerda) e após procedimento de limpeza (à direita).

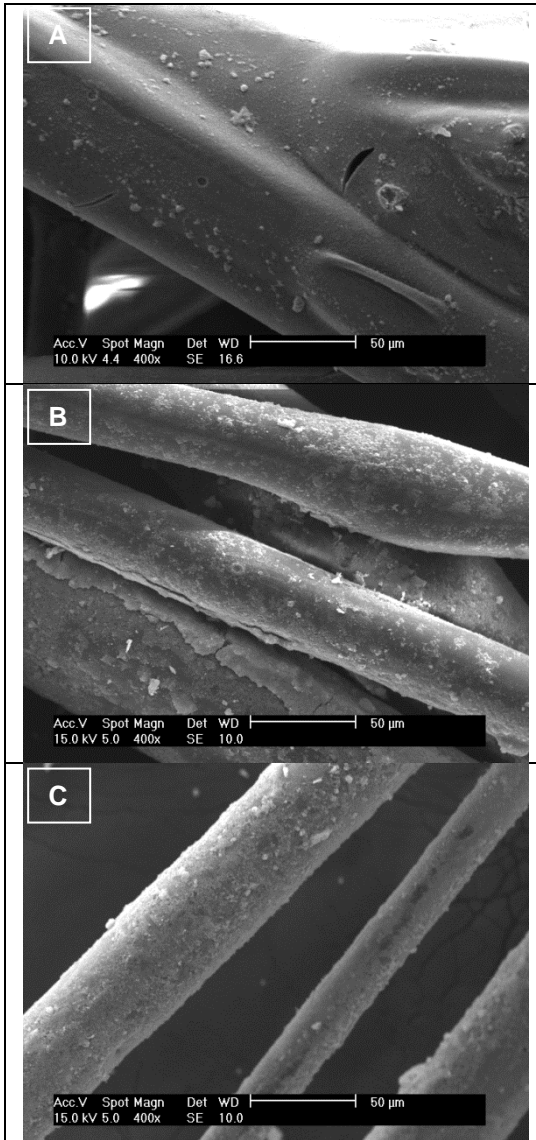


Fonte: próprio autor.

4.1.2. MEV e EDS – Avaliação do procedimento experimental desenvolvido pelo Método 1

Após o procedimento de limpeza, as fibras de vidro foram submetidas ao procedimento descrito no Método 1. As micrografias de MEV estão apresentadas na Figura 20. Mais especificamente, na Figura 20-A (escala de 50 μm), observa-se a presença de partículas aderidas na superfície da fibra de vidro de forma heterogênea e bastante dispersa. Nesta etapa, a fibra sofreu apenas um recobrimento. Na Figura 20-B (escala de 50 μm), após dois recobrimentos, observa-se que as partículas existentes aumentaram consideravelmente, indicando maior deposição. Porém, ainda pode-se observar algumas regiões com descontinuidades. Na Figura 20-C (escala de 50 μm), após três recobrimentos, observa-se que a cobertura da fibra de vidro aumentou ainda mais, formando um recobrimento praticamente uniforme no sentido longitudinal em toda a superfície da fibra de vidro. Isso comprova a necessidade de se repetir o processo de imersão e tratamento térmico mais de uma vez. Além disso, com os aumentos utilizados, não é possível identificar a morfologia das partículas nas micrografias, estando estas distribuídas em aglomerados.

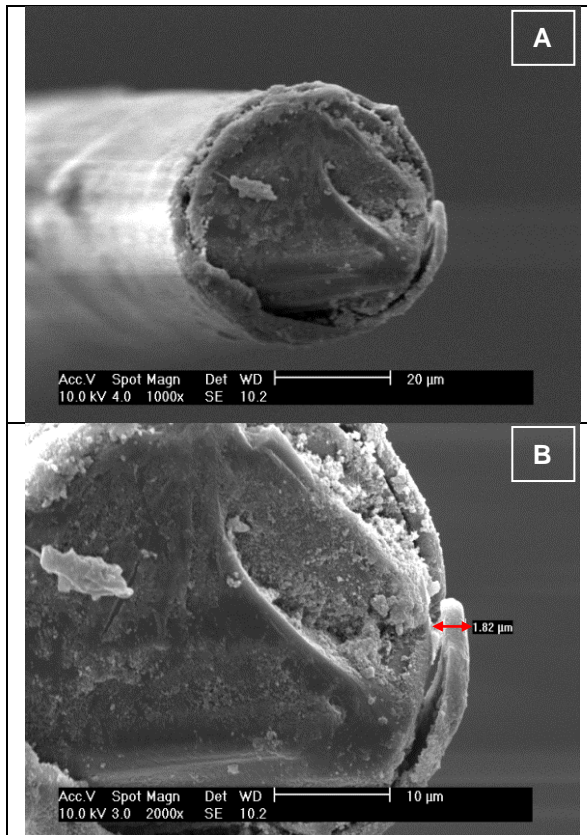
Figura 21 – Micrografias da fibra de vidro de acordo com Método 1: (A) um recobrimento (escala de 50 μm); (B) dois recobrimentos (escala de 50 μm); (C) três recobrimentos (escala de 50 μm).



Fonte: próprio autor.

A micrografia de MEV apresentada na Figura 21-A (escala de 20 μm) ilustra a morfologia da seção transversal do filme fino de TiO_2 formado sobre a fibra de vidro após 3 recobrimentos pelo Método 1. No detalhe da Figura 21-B (escala de 10 μm) a espessura do filme medida foi de aproximadamente 1,82 μm , como indicado pela seta.

Figura 22 – Micrografias da seção transversal do filme fino de TiO_2 de acordo com Método 1: (A) filme fino formado na superfície da fibra de vidro após 3 recobrimentos (escala de 20 μm); (B) detalhe da espessura do filme fino (escala de 10 μm).



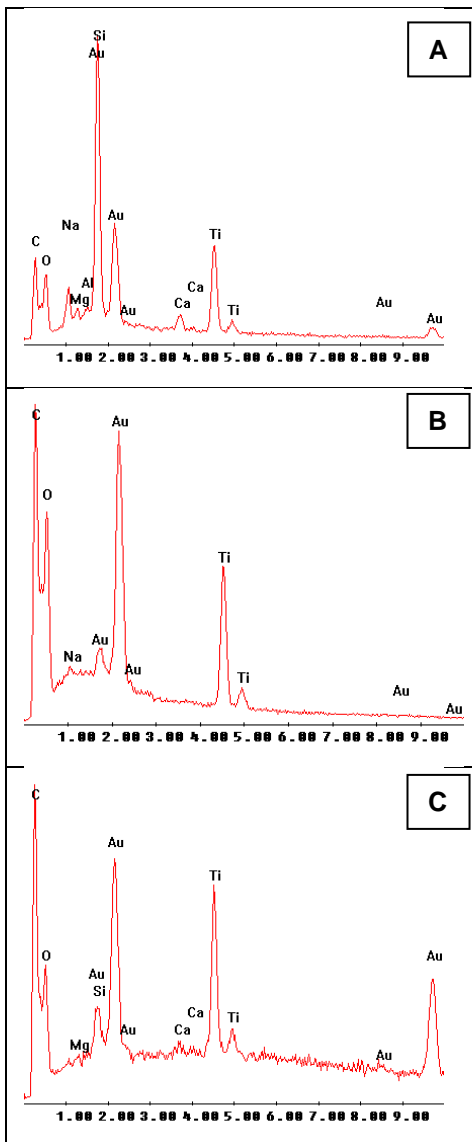
Fonte: próprio autor.

Para confirmação qualitativa das partículas presentes na superfície da fibra de vidro foi utilizado a microanálise de EDS.

Os espectros apresentados na Figura 22 (A, B e C) representam o resultado da microanálise de EDS em uma região específica da superfície da fibra de vidro, observada na micrografia da Figura 21 (A, B, C), respectivamente. Foram identificados no espectro a presença de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), Mg (magnésio), Si (silício), Ca (cálcio) e Au (ouro). É possível constatar a presença de picos de titânio presentes nos três espectros. Apesar da pontualidade desta técnica, pode-se, ainda, observar o aumento de intensidade desses picos, o que é claramente relacionado ao maior recobrimento visualizado nas micrografias (maior quantidade em massa de TiO_2).

Em virtude de impossibilidades práticas devido a falta de equipamentos e recursos, não foi possível determinar a quantidade em massa de fotocatalisador depositado em cada filtro de fibra de vidro preparado tanto pelo Método 1 já apresentado, quanto para os Métodos 2 e 3 que serão apresentados na sequência.

Figura 23 – Espectros de EDS da fibra de vidro de acordo com Método 1: (A) após 1 recobrimento; (B) após 2 recobrimentos; (C) após 3 recobrimentos.



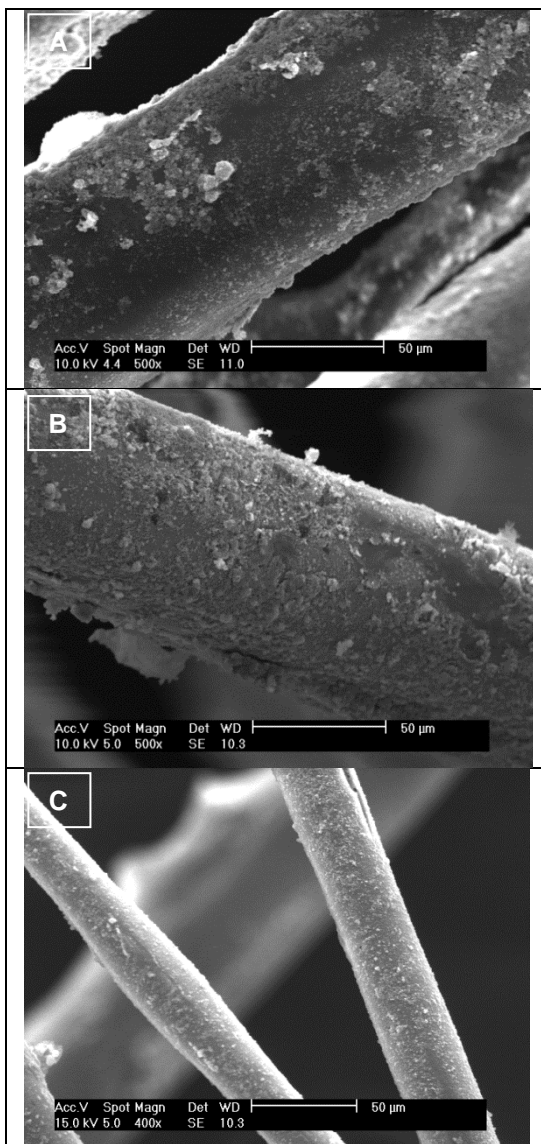
Fonte: próprio autor.

4.1.3. MEV e EDS – Avaliação do procedimento experimental desenvolvido pelo Método 2

Após o procedimento de limpeza, as fibras de vidro foram submetidas ao procedimento descrito no Método 2. As micrografias de MEV estão apresentadas na Figura 23. Mais especificamente, na Figura 23-A (escala de 50 μm), observa-se a presença de partículas aderidas na superfície da fibra de vidro de forma heterogênea e bastante dispersa. Nesta etapa, a fibra sofreu apenas um recobrimento; na Figura 23-B (escala de 50 μm), após dois recobrimentos, observa-se que a distribuição das partículas existentes aumentou, indicando maior deposição. Porém, ainda, algumas regiões com descontinuidades podem ser observadas. Na Figura 23-C (escala de 50 μm), após três recobrimentos, observa-se que não houve formação de placas, como pode ser percebido nas micrografias anteriores. Além disso, o recobrimento foi praticamente uniforme, no sentido longitudinal, em toda a superfície da fibra de vidro.

Assim como no Método 1, o primeiro recobrimento não é suficiente para recobrir toda a superfície, no entanto recobrimentos adicionais resultam em uma total cobertura da superfície. Além disso, com os aumentos utilizados, não é possível identificar a morfologia das partículas nas micrografias, estando estas distribuídas em aglomerados.

Figura 24 – Micrografias da fibra de vidro de acordo com Método 2: (A) um recobrimento (escala de 50 μm); (B) dois recobrimentos (escala de 50 μm); (C) 3 recobrimentos (escala de 50 μm).



Fonte: próprio autor.

A micrografia de MEV apresentada na Figura 24-A (escala de 10 μm) ilustra a morfologia da seção transversal do filme fino de TiO_2 formado sobre a fibra de vidro após 3 recobrimentos pelo Método 2. No detalhe da Figura 24-B (escala de 5 μm) a espessura do filme medida foi de aproximadamente 4,24 μm como indicado pela seta.

Figura 25 – Micrografias da seção transversal do filme fino de TiO_2 de acordo com Método 2: (A) filme fino formado na superfície da fibra de vidro após 3 recobrimentos (escala de 10 μm); (B) detalhe da espessura do filme fino (escala de 5 μm).

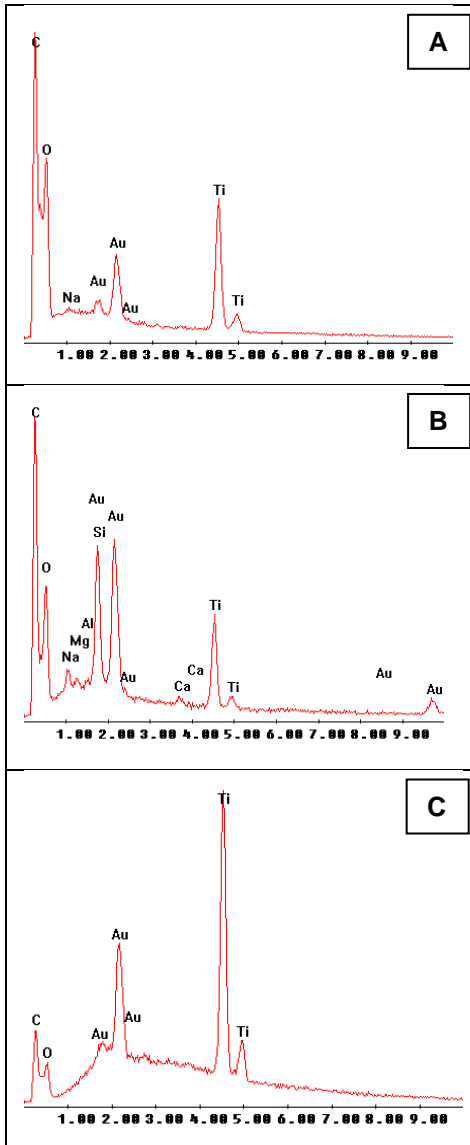


Fonte: próprio autor.

Para confirmação qualitativa das partículas presentes na superfície da fibra de vidro foi utilizado a microanálise de EDS.

Os espectros apresentados na Figura 25 (A, B e C) representam o resultado da microanálise de EDS em uma região específica da superfície da fibra de vidro observada na micrografia da Figura 24 (A, B, C), respectivamente. Foram identificados no espectro a presença de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), Mg (magnésio), Si (silício), Ca (cálcio) e Au (ouro). É possível constatar a presença de picos de titânio presentes nos três espectros. Apesar da pontualidade desta técnica pode-se, ainda, observar a tendência de aumento de intensidade desses picos, o que é relacionado claramente ao maior recobrimento visualizado nas micrografias (maior quantidade em massa de TiO_2).

Figura 26 – Espectros de EDS da fibra de vidro de acordo com Método 2: (A) após 1 recobrimento; (B) após 2 recobrimentos; (C) após 3 recobrimentos.



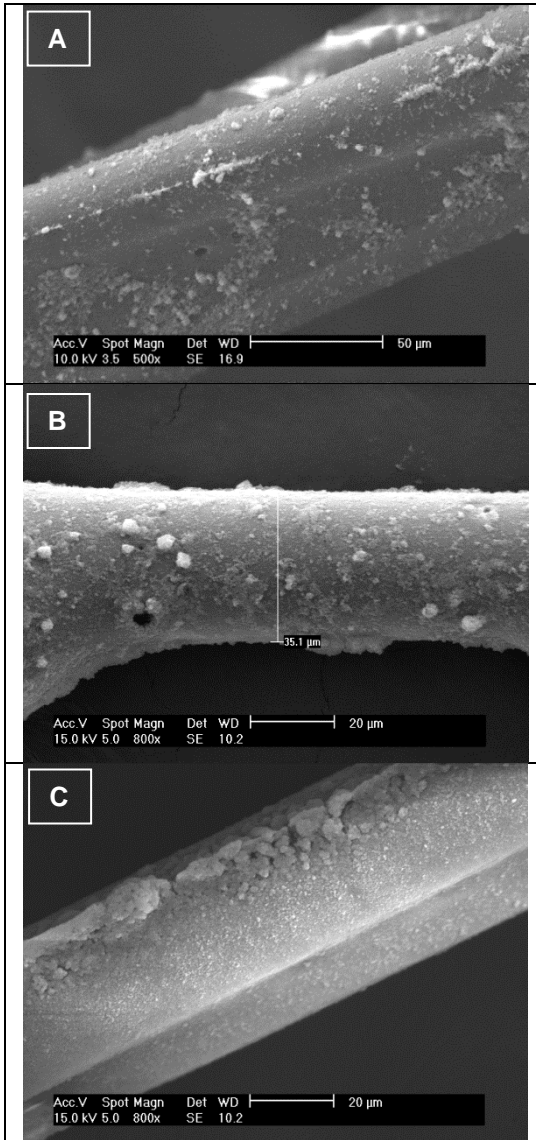
Fonte: próprio autor.

4.1.4. MEV e EDS –Avaliação do procedimento experimental desenvolvido pelo Método 3

Após o procedimento de limpeza, as fibras de vidro foram submetidas ao procedimento descrito no Método 3. As micrografias de MEV estão apresentadas na Figura 26. Mais especificamente, na Figura 26-A (escala de 50 μm), observa-se que o recobrimento ocorreu de forma irregular. Nesta etapa a fibra sofreu apenas um recobrimento. Na Figura 26-B (escala de 20 μm), após dois recobrimentos, observa-se que a distribuição das partículas existentes aumentou, indicando maior deposição. Porém, ainda percebem-se algumas regiões com descontinuidades. Na Figura 26-C (escala de 20 μm), após três recobrimentos, observa-se que houve formação de aglomerados. Além disso, o recobrimento foi praticamente uniforme no sentido longitudinal em toda a superfície da fibra de vidro.

Assim como nos métodos 1 e 2, o primeiro recobrimento não é suficiente para recobrir toda a superfície, no entanto recobrimentos adicionais resultam praticamente na total cobertura da superfície. Novamente, com os aumentos utilizados, não é possível identificar a morfologia das partículas nas micrografias, estando estas distribuídas em aglomerados.

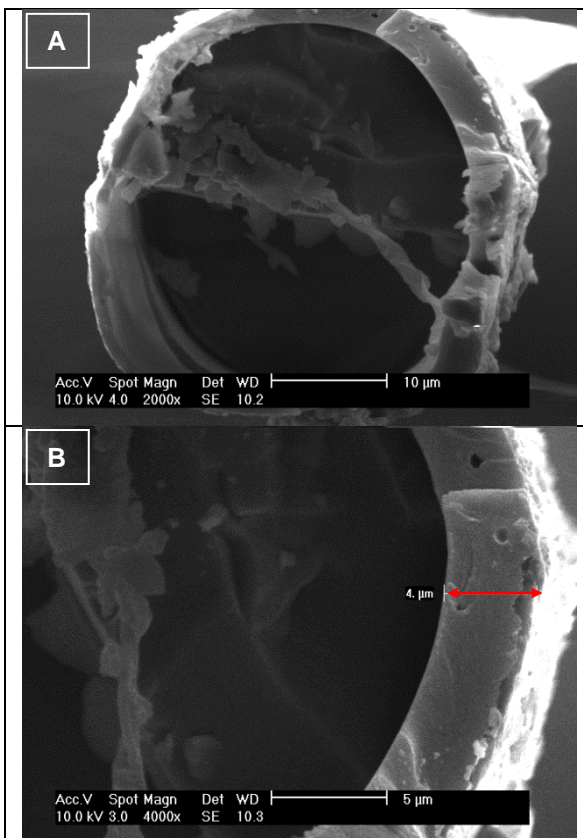
Figura 27 – Micrografias da fibra de vidro de acordo com Método 3: (A) um recobrimento (escala de 50 μm); (B) dois recobrimentos (escala de 20 μm); (C) 3 recobrimentos (escala de 20 μm).



Fonte: próprio autor.

A micrografia apresentada na Figura 27-A (escala de 10 μm) ilustra a morfologia da seção transversal do filme fino de TiO_2 formado sobre a fibra de vidro após 3 recobrimentos pelo Método 3. No detalhe da Figura 27-B (escala de 5 μm) a espessura do filme medida foi de aproximadamente 4,00 μm como indicado pela seta.

Figura 28 – Micrografias da seção transversal do filme fino de TiO_2 de acordo com Método 3: (A) filme fino formado na superfície da fibra de vidro após 3 recobrimentos (escala de 10 μm); (B) detalhe da espessura do filme fino (escala de 5 μm).

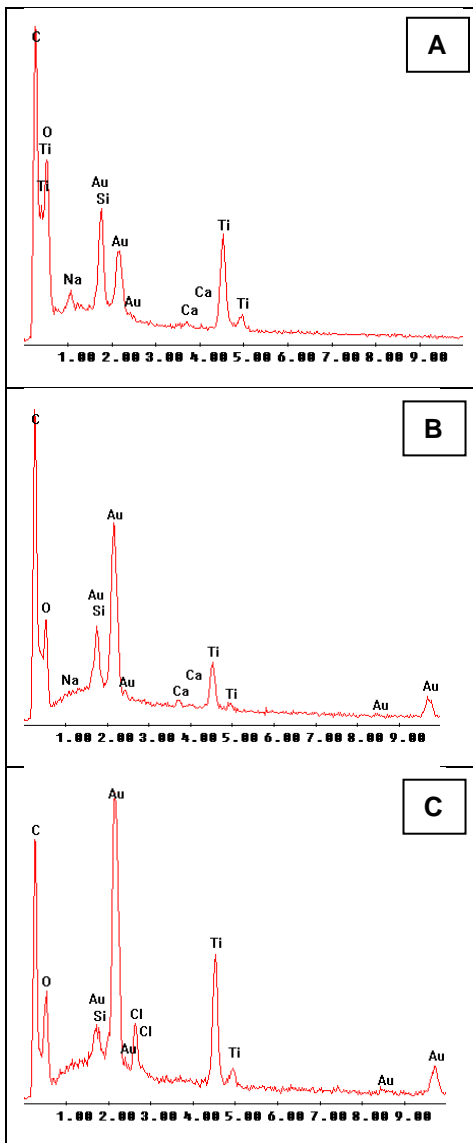


Fonte: próprio autor.

Para confirmação qualitativa das partículas presentes na superfície da fibra de vidro foi utilizado a microanálise de EDS.

Os espectros apresentados na Figura 28 (A, B e C) representam o resultado da microanálise de EDS em uma região específica da superfície da fibra de vidro observada na micrografia da Figura 27(A, B e C), respectivamente. Foram identificados no espectro a presença de C (carbono), O (oxigênio), Na (sódio), Mg (magnésio), Si (silício), Ca (cálcio) e Au (ouro). É possível constatar a presença de picos de titânio presentes nos três espectros. Apesar da pontualidade desta técnica, percebe-se uma tendência de aumento de intensidade desses picos, o que é relacionado claramente ao maior recobrimento visualizado nas micrografias (maior quantidade em massa de TiO_2).

Figura 29 – Espectros de EDS da fibra de vidro de acordo com Método 3: (A) após 1 recobrimento; (B) após 2 recobrimentos; (C) após 3 recobrimentos.

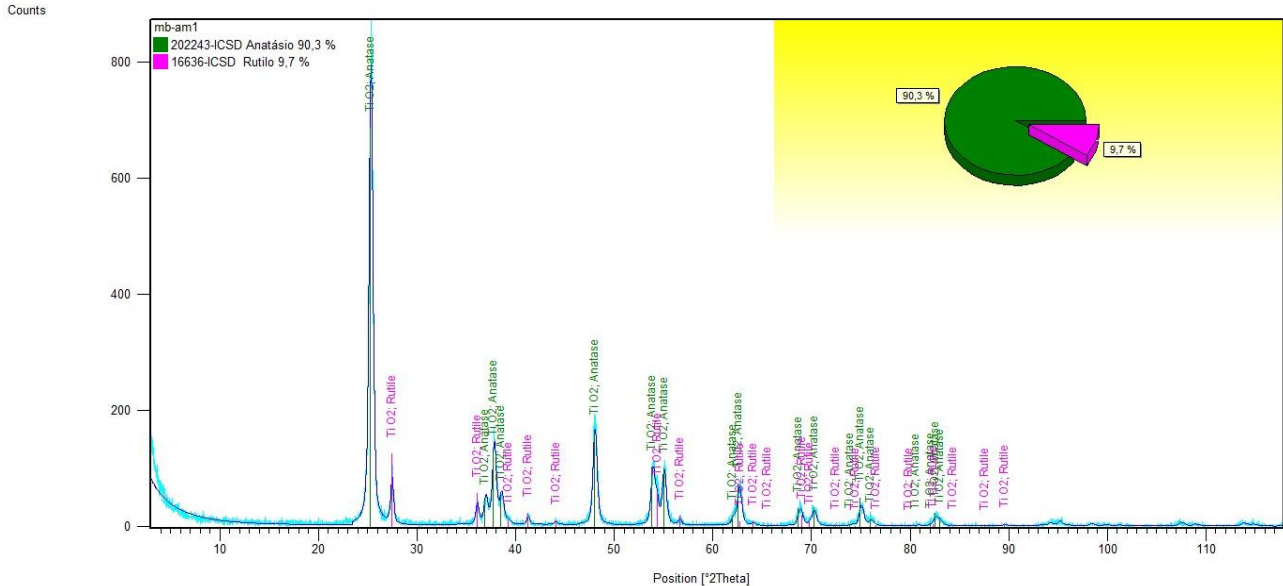


Fonte: próprio autor.

4.1.5. DRX do pó de TiO_2 (Degussa P25)

Os difratogramas da Amostra 1 (pó de Degussa P25, assim como recebido) e Amostra 2 (pó de Degussa P25 calcinado) estão apresentados nas figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 30 – Difratograma da Amostra 1.



Fonte: próprio autor.

Através da análise dos difratogramas das amostras 1 e 2 percebe-se que ambas apresentaram as fases anatase e rutilo exatamente na mesma proporção de 90,3% e 9,7%. Isto está em acordo com os padrões JCPDS² usado para qualificação e ICSD³ usado para quantificação.

A Tabela 6 apresenta os códigos JCPDS, usados para qualificação e os códigos ICSD, usados para quantificação, pelo Método de Rietveld, das amostras 1 e 2 referentes às fases anatase e rutilo.

Tabela 6 – Códigos JCPDS E ICSD.

Amostras 1 e 2		
Fase	Anatase	Rutilo
Fórmula química	TiO ₂	TiO ₂
Código de referência - JCPDS	01-071-1167	01-073-2224
Código de referência - ICSD	202243	16636
Quantificação (%) - Método de Rietveld	90,3	9,7

Fonte: próprio autor.

Como já citado, para Ohno *et al* (2001) e Jovic *et al* (2012), o P25 é constituído pelas fases anatase e rutilo na proporção de cerca de 3:1. Já para Dong *et al* (2007) a proporção é de 80% de anatase e 20% de rutilo. Machado e Santana (2005) encontraram em seu estudo a fração de 83% de anatase e 17% de rutilo. O fato é que ninguém sabe a exata composição cristalina do P25 (OHTANI, 2008). Ohtani *et al* (2010) durante estudos sobre reprodutibilidade da análise da composição cristalina do Degussa P25, verificaram que a proporção é alterada de tempos em tempos, mesmo para amostras avaliadas dentro de um mesmo lote. Entretanto, esta última afirmação não foi corroborada para o trabalho em questão.

Moreira (2011) quantificou as fases cristalinas do Degussa P25 assim como recebido, pertencente ao mesmo lote analisado neste momento, através do mesmo método, e encontrou a proporção de 90,2% para anatase e 9,8% para rutilo, mantendo-se, portanto,

² Conforme apresentado em Materiais e Métodos, item 3.4.2.

praticamente a mesma quando comparada com a encontrada para o presente trabalho.

Os difratogramas também apresentam duas informações intrínsecas, uma relacionada à largura do pico e outra a intensidade do pico. As intensidades dos picos de difração, de forma geral, estão relacionadas à cristalização da amostra avaliada (quanto mais intenso o pico, maior a cristalização). Como foi observado, os picos da Amostra 2 (Figura 30) possuem a metade da intensidade dos picos da Amostra 1 (Figura 29). Esperava-se, contudo, que com o aumento da temperatura (Amostra 2, calcinada), a cristalização aumentaria ou pelo menos se mantivesse constante, o que não foi o ocorrido. A largura dos picos está relacionada ao tamanho do cristalito (OHTANI *et al*, 2010). Neste caso os picos apresentam larguras aproximadamente iguais, já indicando tamanhos de cristalitos similares.

A Equação de Scherrer (Equação 22) fornece valores para o diâmetro médio das partículas, porém não permite a determinação do desvio padrão associado a estes resultados. Portanto, os valores do tamanho do cristalito, calculado para as amostras 1 e 2, são apresentados na Tabela 7, sem incerteza experimental.

Tabela 7 – Tamanho do cristalito para as amostras 1 e 2.

Amostra	Posição do pico de maior intensidade [2θ]	Tamanho do cristalito [nm]
1	25,307	22,1
2	25,270	22,2

Fonte: próprio autor.

A Figura 31 ilustra o procedimento de cálculo utilizando o “*Scherrer Calculator*” presente no software “*High Score Plus*”.

Figura 32 – Cálculo do tamanho do cristalito utilizando a Equação de Scherrer.

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	B struct. [°2Th]	Crystallite size [Å]
2	0.461	0.094	25.270	0.367	222
1	0.462	0.094	25.307	0.368	221

Fonte: próprio autor.

Os valores de 22,1 e 22,2 nm encontrados para a Amostra 1 (Degussa P25, assim como recebido) e Amostra 2 (Degussa P25 calcinado), respectivamente, estão de acordo com os resultados reportados pela literatura para o tamanho de cristalito. Nawi e Zain (2012) apresentaram em seu trabalho o valor de 26 nm como diâmetro médio para as partículas de Degussa P25; Chin *et al* (2011) encontraram 26,9 nm, enquanto Lo e Wu (2005) e Dong *et al* (2007) apresentaram o valor de 30 nm; já Colón, Hidalgo e Navío (2001) forneceram 20 nm como resultado para o tamanho de cristalito.

Portanto, o objetivo inicial proposto para o tratamento térmico, o qual era de somente melhorar a aderência entre o Degussa P25 e a fibra de vidro e eliminar os reagentes utilizados na preparação dos filmes finos, sem, no entanto, alterar as propriedades iniciais do TiO₂ foi atingido. De acordo com o argumentado no Item 3.3.4, para a temperatura de calcinação aqui utilizada, esta conclusão já era esperada para fases as cristalinas do dióxido de titânio, sendo, portanto, corroborada para o trabalho em questão.

4.2. Número de Reynolds

Para determinação do tipo de regime do fluxo gasoso foi calculado o número de Reynolds considerando-se a mais alta vazão volumétrica utilizada no presente trabalho ($Q = 150 \text{ l.h}^{-1}$). Para essa

vazão, considerando-se a área de escoamento dada pela área da seção anular do reator, foi determinada uma velocidade de $0,0178 \text{ m.s}^{-1}$.

De acordo com a Equação 26 o diâmetro equivalente (d_{eq}) para um reator cilíndrico anular é dado pela diferença entre o diâmetro externo e o diâmetro interno da região anular. Por conseguinte, a diferença entre o diâmetro externo do reator (0,06 m) e o diâmetro interno da lâmpada UV (0,025 m) resultou em um $d_{eq} = 0,035 \text{ m}$.

Uma vez que a fração de H_2S presente no efluente gasoso é da ordem de ppm, para as propriedades do fluido considerou-se que este é primariamente e majoritariamente composto de ar atmosférico (ar ambiente). Dessa forma, para ar a pressão de 1 atm e temperatura de 300,55 K (temperatura média dos experimentos de 27,4 °C) foram obtidos os valores de $\rho = 1,177 \text{ kg.m}^{-3}$ e $\mu = 1,857 \times 10^{-5} \text{ kg.(m.s)}^{-1}$ (LIENHARD e LIENHARD, 2002).

Aplicando os dados encontrados na Equação 25 encontrou-se o valor do número de Reynolds de 39,5 (adimensional) para a situação de máxima vazão volumétrica. Este valor é considerado um valor baixo, caracterizando, portanto, um regime laminar. Nesta situação o fluxo comporta-se de maneira ordenada fluindo em camadas lineares paralelas ao eixo de escoamento. Em tubos cilíndricos o regime só é considerado como estando em transição para a turbulência a partir de valores de Reynolds entre 2100 e 3500, valores esses muito distantes do calculado (ROCHETTO, 2012).

Para a modelagem cinética conduzida no presente trabalho considerou-se o reator como um reator anular de fluxo em pistão (*plug flow reactor - PFR*). Este tipo de reator é caracterizado por operar em regime laminar. As propriedades do meio reacional (pressão, temperatura, concentrações de reagentes e produtos) são as mesmas em toda a seção transversal de fluxo, com isso o tempo de residência é o mesmo para todos os elementos do fluido dentro do reator. Além disso, para reatores tubulares, o valor do comprimento do tubo costuma ser maior do que o valor do diâmetro do mesmo. No caso do presente trabalho o comprimento do reator é 6 (seis) vezes maior que seu diâmetro.

4.3. Procedimentos utilizados para a avaliação da atividade fotocatalítica de degradação do H₂S

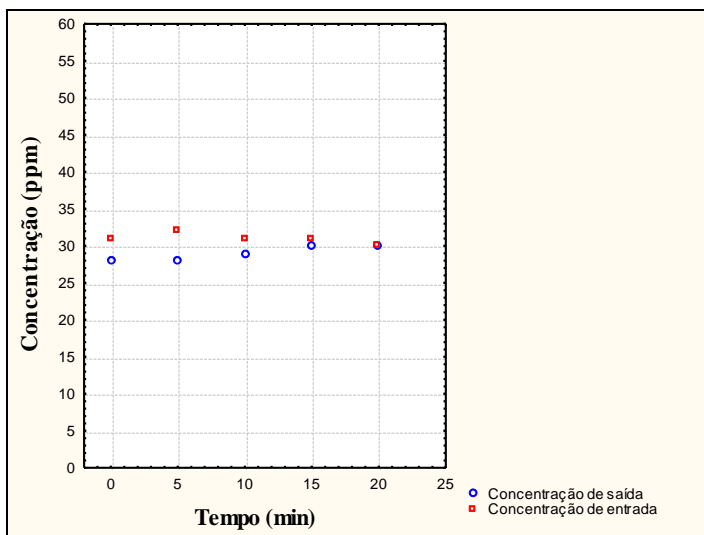
Todos os experimentos realizados no presente trabalho foram conduzidos em triplicata para representatividade dos resultados. Nos gráficos que serão aqui apresentados, o ponto relativo a cada tempo de amostragem (5 em 5 minutos) representa a média aritmética simples dos três valores medidos (triplicata) para cada tempo em questão. Os valores médios representaram os dados satisfatoriamente, pela baixa variabilidade dos mesmos.

A umidade relativa média, temperatura média e concentração média de O₂ mensuradas imediatamente após a saída do reator, nos experimentos realizados, foram em geral de aproximadamente 65%, 27,4 °C e 20,9%, respectivamente.

4.3.1. Equilíbrio de adsorção gás-sólido

Apesar do equilíbrio de adsorção ser dependente da umidade relativa, vazão, temperatura, concentração do poluente e da capacidade adsorptiva do sistema – função do tipo, propriedade, quantidade em massa e material suporte do fotocatalisador (PORTELA, 2008) os ensaios para os métodos 1, 2 ou 3 não levaram mais do que 20 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção. Inicialmente, foi observado um decréscimo na concentração de saída, a qual foi gradativamente diminuindo. O estado estacionário das concentrações foi indicado pela concentração idêntica na entrada e na saída do reator. Neste momento foi ligada a lâmpada UV e avaliou-se a degradação do H₂S. O Gráfico 1 apresenta um ensaio para o equilíbrio de adsorção gás-sólido.

Gráfico 1 – Equilíbrio de adsorção gás-sólido. Condições operacionais: $Q = 50 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de contato = 60,5 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %).

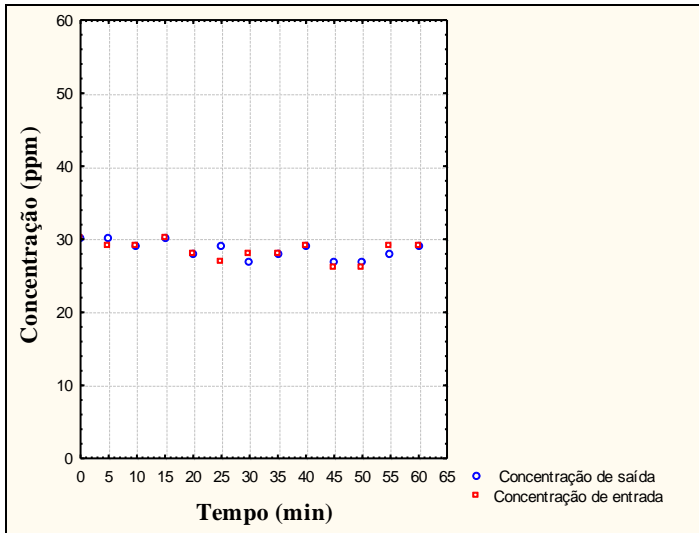


Fonte: próprio autor.

4.3.2. Avaliação do efeito da fotólise na degradação do H_2S

Para garantir que a reação fotocatalítica era exclusivamente a responsável por degradar o sulfeto de hidrogênio, somente a fotólise foi avaliada neste momento (Gráfico 2).

Gráfico 2 – Avaliação da fotólise. Condições operacionais: $Q = 50 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de contato = 60,5 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} = 20$ a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).



Fonte: próprio autor.

Como se pode observar no Gráfico 2 em alguns pontos a concentração de entrada não coincidiu exatamente com a concentração de saída. Isto ocorreu devido à solução geradora de H_2S não ser perfeitamente estável. Entretanto, esta variabilidade foi extremamente baixa e pode-se concluir taxativamente que somente a luz UV não contribuiu para a degradação do poluente em questão. Canela (1999) estudou a degradação fotocatalítica de H_2S utilizando uma lâmpada de luz negra de 30W com um máximo de intensidade luminosa de 365 nm e também concluiu que a fotólise não era capaz promover a degradação do sulfeto de hidrogênio. De fato, gases inorgânicos apresentam baixo coeficiente de absorção de luz na região do ultravioleta (HUANG *et al.*, 2012). Barnes, Hallam e Howells (1974) em seu clássico trabalho sobre a fotólise de H_2S , em matrizes gasosas em baixas temperaturas, relataram que a absorção de radiação UV pelo gás sulfídrico ocorre na região entre 190 nm e 270 nm. Portanto, já se esperava que a degradação via fotólise do poluente fosse insatisfatória, uma vez que utilizou-se radiação UV-A de 365 nm.

4.3.3. Avaliação do efeito da vazão volumétrica do efluente gasoso sobre a atividade fotocatalítica na degradação do H₂S

A influência do efeito do parâmetro de processo vazão volumétrica do efluente gasoso sobre a atividade fotocatalítica na degradação do H₂S para os métodos 1, 2 e 3 foi investigada. Para esta avaliação, outras condições operacionais como concentração de entrada de H₂S, umidade relativa, temperatura, dosagem de fotocatalisador, radiação UV foram mantidos constantes. A Tabela 8 apresenta as vazões avaliadas no presente trabalho e os tempos de contato a elas relacionados, calculados de acordo com a Equação 24, mantendo-se fixo o volume do reator.

Tabela 8 – Vazões volumétricas e tempos de contato.

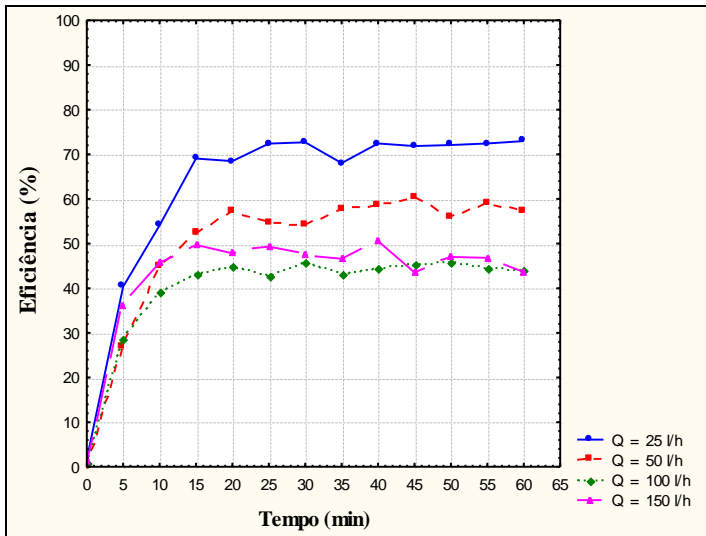
Vazão volumétrica (l.h ⁻¹)	Tempo de contato (s)
25	121
50	60,5
100	30
150	20

Fonte: próprio autor.

4.3.3.1. Avaliação do efeito da vazão – Método 1

Vazões mais baixas resultam em maiores eficiências, uma vez que o tempo de contato é maior. Quando a vazão se torna muito alta, o tempo de residência é diminuído. Com isso, há contato insuficiente entre a corrente gasosa contendo o poluente e o fotocatalisador, diminuindo, portanto, a eficiência do processo – também observado por Dong *et al.* (2007). Isso pode ser comprovado no Gráfico 3. As eficiências de degradação de H₂S em termos de ppm_v foram calculadas através da Equação 23.

Gráfico 3 – Influência do efeito da vazão volumétrica para o Método 1. Condições operacionais: C_i de H_2S = 20 a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).



Fonte: próprio autor.

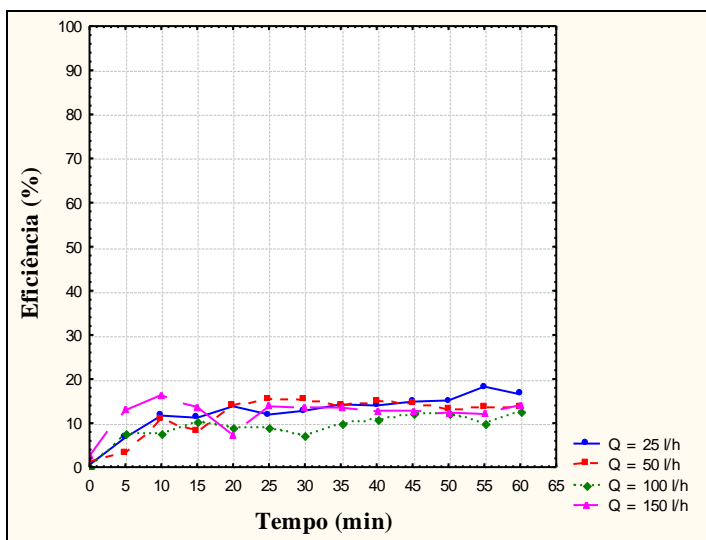
Percebe-se no Gráfico 3, que independente da vazão volumétrica, o sistema levou em torno de 15 min para estabilização. O período de ativação inicial observado é um estado transiente, devido as transformações de superfície do TiO_2 causado pela radiação UV, conforme já observado por Portela *et al.* (2010). A mais alta eficiência foi alcançada com a menor vazão avaliada (25 l.h^{-1}) a qual corresponde a um tempo de residência de aproximadamente 121 segundos. A eficiência máxima de degradação alcançada foi de aproximadamente 73%.

Resultados similares foram encontrados para degradação fotocatalítica de H_2S com respeito à avaliação do efeito da vazão como, por exemplo, o trabalho de Alonso-Tellez *et al.* (2012). Diversos outros trabalhos também são encontrados na literatura com as mesmas conclusões sobre vazão volumétrica e tempo de contato para outros poluentes como NH_3 (DONG *et al.*, 2007) e tolueno (AKLY, CHADIK e MAZYCK, 2010).

4.3.3.2. Avaliação do efeito da vazão – Método 2

O Gráfico 4 apresenta a avaliação da vazão volumétrica do efluente gasoso sobre a atividade fotocatalítica na degradação do H_2S para o Método 2.

Gráfico 4 – Influência do efeito da vazão volumétrica para o Método 2. Condições operacionais: C_i de H_2S = 20 a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).



Fonte: próprio autor.

De acordo com o Gráfico 4, a mais alta eficiência atingida foi aproximadamente de 17% para a vazão de 25 l.h^{-1} . Portanto, o Método 2 foi insatisfatório para a remoção do poluente. Nota-se, ainda, que independente da vazão, o sistema levou em torno de 15 a 20 minutos para estabilização.

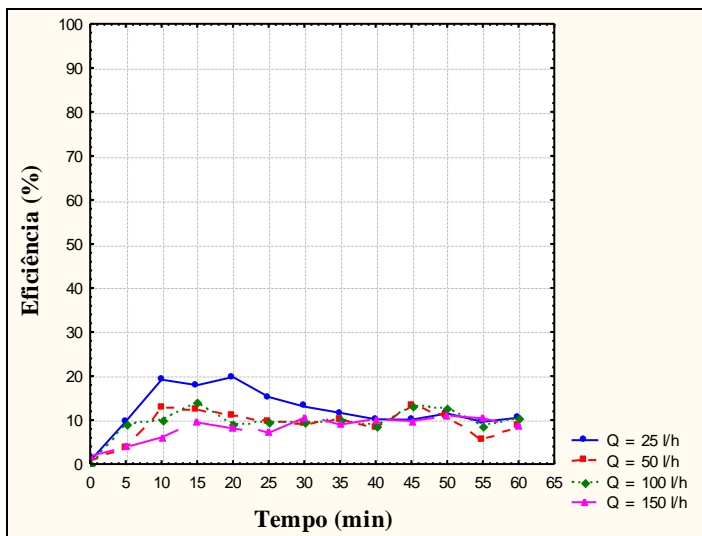
De acordo com o observado nas Figuras 21 e 24, a espessura de recobrimento do Método 2 foi maior quando comparada ao Método 1, o que possivelmente resultou em maior quantidade em massa de TiO_2 depositado na fibra de vidro. Esperavam-se, à priori, resultados promissores. Entretanto, estes não foram satisfatórios, como apresentado no Gráfico 4. Duas explicações podem ser atribuídas: a mais provável é

que, apesar de mais espessa, a radiação UV não consiga atingir a superfície interna do filme fino formado e a superfície externa do filme foi relativamente lisa, proporcionando um acabamento superficial de baixa rugosidade e alta homogeneidade na deposição, o que diminuiu a probabilidade de contato do poluente com os sítios ativos do fotocatalisador; a outra possibilidade é que o surfactante utilizado (Triton X-100) de alguma forma alterou as propriedades iniciais do TiO_2 . Acredita-se que esta última alternativa é menos provável de ter acontecido pelo fato de que em trabalhos anteriores (por exemplo, CAO *et al.*, 2011) também foi utilizado Triton X-100 na preparação de filmes finos e obtiveram-se resultados satisfatórios, apesar das condições experimentais serem outras.

4.3.3.3. Avaliação do efeito da vazão – Método 3

O Gráfico 5 apresenta a avaliação da vazão volumétrica do efluente gasoso sobre a atividade fotocatalítica na degradação do H_2S para o Método 3.

Gráfico 5 – Influência do efeito da vazão volumétrica para o Método 3. Condições operacionais: C_i de H_2S = 20 a 60 ppm; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).



Fonte: próprio autor.

O Método 3, assim como o Método 2, não foi suficiente para atingir elevadas eficiências de degradação do sulfeto de hidrogênio. Todas as vazões avaliadas convergiram para uma eficiência de aproximadamente 10% (Gráfico 5). Percebe-se, ainda, que independente da vazão, o sistema levou em torno de 15 a 20 minutos para estabilização.

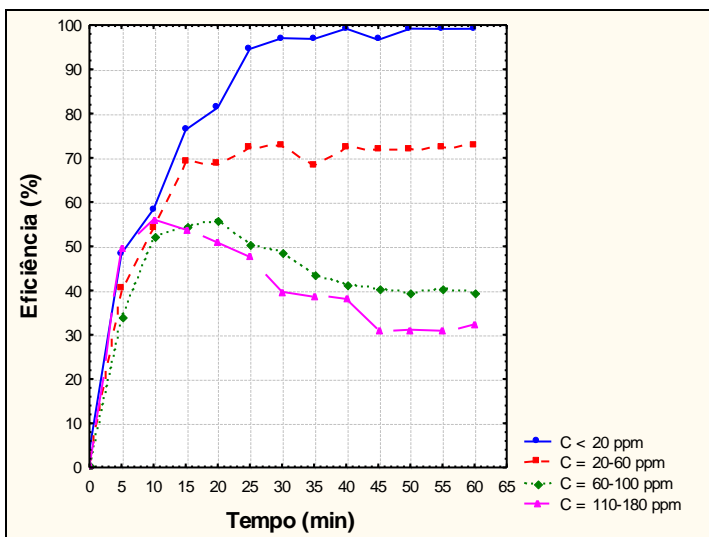
De acordo com o observado nas Figuras 21, 24 e 27, a uniformidade de espessura de recobrimento do Método 3 foi maior quando comparada ao Método 1 e Método 2, o que possivelmente resultou em maior quantidade em massa de TiO_2 depositado na fibra de vidro. Novamente, esperavam-se, à priori, resultados promissores. Entretanto, estes não foram satisfatórios de acordo com o apresentado no Gráfico 4. Mais uma vez, duas explicações podem ser atribuídas: a mais provável é que, apesar de mais espessa, a radiação UV não consiga atingir a superfície interna do filme fino formado e a superfície externa do filme foi relativamente lisa, proporcionando um acabamento superficial de baixa rugosidade e alta homogeneidade na deposição, o que diminuiu a probabilidade de contato do poluente com os sítios ativos do fotocatalisador; a outra possibilidade é que o surfactante utilizado (Triton X-100) de alguma forma alterou as propriedades iniciais do TiO_2 . Como no Método 2 o mesmo também ocorreu, presume-se que a acetilacetona utilizada no Método 3 não teve efeito nos resultados. Por exemplo, a pesquisa de Arconada, Castro e Durán (2010) fizeram uso de acetilacetona e surfactantes na preparação de filmes finos de TiO_2 e atingiram resultados satisfatórios, apesar das condições experimentais serem diferentes para com o presente trabalho. Esses autores concluíram que a atividade fotocatalítica depende do tipo do agente quelante e do surfactante utilizado, da porosidade e distribuição dos poros no filme fino formado e da massa de fotocatalisador depositada, mas principalmente devido à superfície total efetivamente irradiada pela luz UV.

4.3.4. Avaliação do efeito da concentração de entrada de H_2S no reator

Considerando que o objetivo dos experimentos aqui apresentados foi potencializar a eficiência da atividade fotocatalítica na degradação do H_2S , definindo os melhores parâmetros de operação, os ensaios realizados daqui por diante foram conduzidos utilizando exclusivamente o Método 1 e vazão volumétrica de 25 l.h^{-1} (tempo de

contato de 121 segundos). Neste sentido, o Gráfico 6 apresenta os resultados dos experimentos de avaliação da concentração de entrada de H_2S no reator para quatro diferentes faixas de concentração do poluente.

Gráfico 6 – Influência do efeito da concentração de entrada de H_2S no reator para o Método 1. Condições operacionais: $Q = 25 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de contato = 121 segundos; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).



Fonte: próprio autor.

De acordo com o Gráfico 6, os experimentos conduzidos com as concentrações iniciais de H_2S menores que 20 ppm atingiram as maiores eficiências de degradação (aproximadamente 99%). Na medida em que se aumentaram as concentrações de entrada é possível observar uma tendência de diminuição da eficiência.

É presumido que para altas concentrações de poluentes a geração de $OH\cdot$ na superfície do fotocatalisador é comprometida, uma vez que os sítios ativos estão saturados de poluentes adsorvidos. Outra possível causa é a não penetração de radiação UV no fotocatalisador, já que em altas concentrações de poluentes, um montante significativo de radiação UV pode ser absorvida pelas moléculas do poluente, conforme já observado por Konstantinou e Albanis (2004). De acordo com Dong *et al.* (2007) e Boulinguez *et al.* (2008) altas concentrações iniciais de poluentes levam a uma diminuição na eficiência do processo da

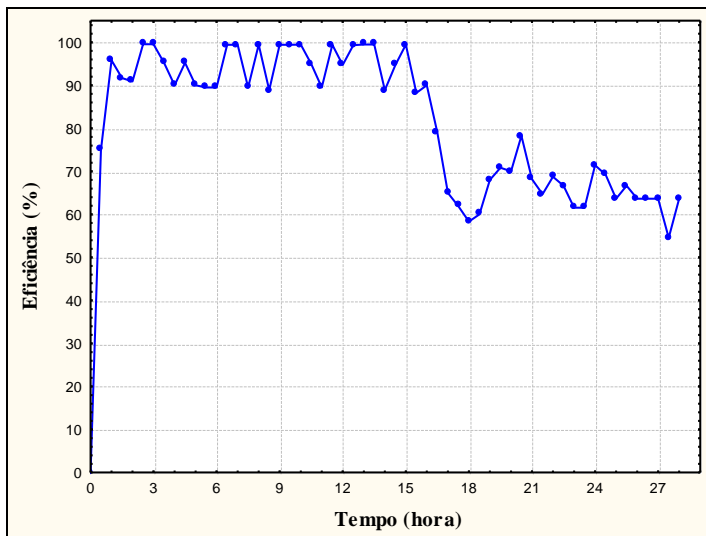
fotocatálise devido à quantidade fixa de sítios ativos na superfície do TiO_2 disponível para adsorção. Portanto, de acordo com a teoria de L-H um aumento de concentração do poluente não resultará em um aumento proporcional da taxa de degradação. Dong *et al.* (2007) ainda citam que resultados similares foram encontrados e discutidos na decomposição de tricloroetileno (KU *et al.*, 2001) e etileno (OBEE e HAY, 1997). Apesar das condições experimentais serem diferentes Li, Zhang e Pan (2012) chegaram as mesmas conclusões com relação ao efeito da concentração de entrada de H_2S .

4.3.5. Avaliação da saturação dos filtros fotocatalíticos

O uso, em longo prazo, dos filmes finos de TiO_2 depositados em vibra de vidro, preparados pelo Método 1, foi avaliado afim de se determinar o tempo de saturação. Os experimentos foram conduzidos para a melhor condição operacional avaliada no desenvolvimento da presente pesquisa ($Q = 25 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de residência = 121 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} < 20 \text{ ppm}$; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C).

O Gráfico 7 apresenta os resultados da avaliação da saturação dos filtros fotocatalíticos com filmes finos de TiO_2 preparados pelo Método 1.

Gráfico 7 – Avaliação da saturação dos filtros fotocatalíticos preparados de acordo com o Método 1. Condições operacionais: $Q = 25 \text{ l.h}^{-1}$; tempo de residência = 121 segundos; C_i de $\text{H}_2\text{S} < 20 \text{ ppm}$; umidade relativa média = 65 %; teor de oxigênio = 20,9 %; temperatura média = 27,4 °C.



Fonte: próprio autor.

Através da análise do Gráfico 7, constata-se que foi mantida por 16 horas uma eficiência superior a 89% de degradação de H_2S . Após esse período, foi observada uma tendência de diminuição da atividade fotocatalítica. Entretanto, mesmo após 28 horas contínuas de experimentação, a eficiência apresentava-se em 64% não sendo ainda observado a completa saturação do TiO_2 .

Uma vez que o processo ocorre em fase gasosa, o SO_4^{2-} formado permanece adsorvido no fotocatalisador – conforme já observado por Portela *et al.* (2010). Portanto, a formação de sulfato representa um problema inerente, já que este composto se acumula na superfície do TiO_2 , cobrindo os sítios ativos, conduzindo à saturação progressiva do fotocatalisador, até a completa desativação (KATAOKA *et al.*, 2005; PORTELA *et al.*, 2010).

A comparação direta de resultados na fotocatalise é algo praticamente impossível pela grande quantidade de fatores envolvidos

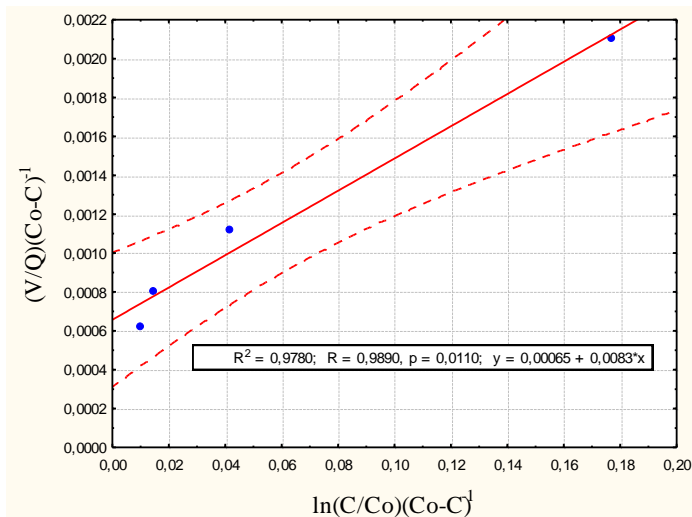
no processo. Entretanto, Portela *et al* (2010) em sua pesquisa, em escala laboratorial, atingiram um máximo de eficiência de aproximadamente 80%, após 2 horas de experimentação. Este percentual manteve-se constante por mais 2 horas, totalizando 4 horas, até ser observada a diminuição da atividade fotocatalítica, devido a acumulação de SO_4^{2-} na superfície do TiO_2 . Os experimentos foram geralmente conduzidos com concentração de entrada de 15 ppm de H_2S , umidade relativa de 1,3% (ar sintético) e tempo de residência de 3,6 segundos (vazão de $75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Comparando-se diretamente os resultados aqui obtidos com Portela *et al* (2010) observa-se a enorme diferença do tempo de contato aplicado no presente trabalho (121 segundos) quando comparado ao tempo de residência (3,6 segundos) do trabalho de Portela *et al* (2010). Esse parâmetro é, muito possivelmente, o responsável pela relativamente rápida saturação do fotocatalisador na pesquisa de Portela *et al* (2010). Em um trabalho combinado de degradação fotocatalítica e fotólise por ozônio Li, Zhang and Pan (2012) apresentam que o rendimento de degradação H_2S caiu de 99,60% para 81,58% após 30 h de experimentação. Este valor diminuiu ainda mais, caindo para 25,88% após 50 h de iluminação, o que implica que o TiO_2 estava finalmente sendo desativado.

Por fim, a principal desvantagem de utilização de filmes finos de TiO_2 para degradação de H_2S é a formação de SO_2 e de SO_4^{2-} . O dióxido de enxofre é tóxico, corrosivo e apresenta odor desagradável. A acumulação de SO_4^{2-} sobre superfície do fotocatalisador leva à desativação do semicondutor (PORTELA *et al.*, 2010). Análises adicionais devem ser conduzidas para confirmação dos produtos da reação fotocatalítica de H_2S e estratégias de regeneração dos fotocatalisadores devem ser estudadas para manutenção de alta eficiência por longos períodos.

4.4. Modelagem cinética da reação de degradação de H_2S de acordo com Langmuir-Hinshelwood (L-H) e o tipo de reator

O Gráfico 8 apresenta a plotagem de $(V/Q)(C_o-C)^{-1}$ vs $\ln(C_o/C)(C_o-C)^{-1}$ para ajustar os dados experimentais com respeito à concentração de entrada de H_2S e tempo de residência de 121 segundos (para o Método 1), de acordo com a Equação 21.

Gráfico 8 – Modelagem cinética de acordo com L-H e o tipo de reator.



Fonte: próprio autor.

As linhas vermelhas tracejadas representam o intervalo de confiança de 95%. Nota-se que as estimativas experimentais estão contidas nesse intervalo, indicando significância estatística. A linha vermelha contínua representa o ajuste de regressão linear do modelo aos pontos experimentais. De acordo com Sopyan (2007) quando a plotagem apresenta boa linearidade, então o tratamento dos dados utilizando a equação de L-H é apropriado. Isto de fato ocorreu, visto o valor de R^2 bastante próximo da unidade. O coeficiente angular fornece a constante de reação (k) de aproximadamente $1538 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$ e o coeficiente linear a constante de adsorção (K) de aproximadamente $0,078 \text{ ppm}^{-1}$. A definição das constantes da reação é importante para o dimensionamento de reatores (ZHAO e YANG, 2003). A Tabela 9 apresenta os parâmetros extraídos do modelo de L-H para a degradação fotocatalítica de H_2S em um reator anular de fluxo em pistão.

Tabela 9 – Parâmetros de L-H obtidos a partir da degradação fotocatalítica de H_2S em um reator anular de fluxo em pistão para o Método 1.

Composto	k ($\text{ppm}\cdot\text{s}^{-1}$)	K (ppm^{-1})	R^2	p	N
H_2S	1538	0,078	0,9780	0,0110	4

Fonte: próprio autor.

5. CONCLUSÕES

As condições operacionais vazão volumétrica e concentração de entrada de poluente foram avaliados quanto à degradação fotocatalítica de H_2S em fase gasosa, em um reator anular, sobre filmes finos de TiO_2 (Degussa P25) depositados em fibra de vidro.

A caracterização dos filmes finos de TiO_2 através de MEV e EDS preparados por três métodos diferentes (Método 1, Método 2 e Método 3), depositados em fibra de vidro, confirmaram quimicamente a deposição dos fotocatalisadores no substrato e apresentaram a diferença entre as propriedades físicas e estruturais dos fotocatalisadores para os 3 diferentes métodos de preparação em estudo. A análise de DRX confirmou que o tratamento térmico ao qual os fotocatalisadores foram submetidos não alterou as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO_2 e nem o tamanho do cristalito.

Através do experimento de fotólise foi comprovado que somente a radiação UV_A (365 nm) não é capaz de degradação do H_2S .

Na parte inicial dos experimentos fotocatalíticos, os Métodos 1, 2 e 3 foram avaliados em função de diferentes vazões volumétricas (tempo de residência) do efluente gasoso a ser tratado. O Método 1 obteve os melhores resultados de eficiência (73%) para uma vazão de 25 l.h^{-1} (tempo de residência de 121 s). O Método 2 apresentou 17% de eficiência para uma vazão de 25 l.h^{-1} , enquanto no Método 3 todas as vazões avaliadas convergiram para uma eficiência de 10%.

Com o objetivo de potencializar a eficiência, na parte final dos experimentos de fotocatalise somente o Método 1, para uma vazão volumétrica de 25 l.h^{-1} , foi avaliado, em função da condição operacional concentração de entrada de H_2S no reator. Foi atingida uma eficiência de 99% para concentrações de entrada de H_2S menores que 20 ppm. A manutenção dessa eficiência foi avaliada através do experimento de uso prolongado (saturação). Os filmes finos de TiO_2 (Degussa P25) mantiveram uma eficiência maior igual a 89% por 16 horas. Após esse período, foi observada uma tendência de diminuição da atividade fotocatalítica. Entretanto, mesmo após 28 horas contínuas de experimentação, a eficiência ainda apresentava-se em 64% não sendo ainda observado a completa saturação do TiO_2 .

Finalmente, a modelagem de Langmuir-Hinshelwood foi aplicada para formulação da reação fotocatalítica de H_2S em um reator anular de fluxo em pistão. Desta forma, foram obtidos os valores das constantes de reação (k), $1538 \text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$, e de adsorção (K), $0,078 \text{ ppm}^{-1}$, a partir do ajuste dos dados experimentais de concentração de entrada de sulfeto de hidrogênio ao modelo.

A partir da obtenção dos valores das constantes k e K , considerando o método de preparação de fotocatalisadores, um reator anular de fluxo em pistão empacotado e as condições operacionais avaliadas, reatores fotocatalíticos em escala real poderão ser dimensionados para tratamento de sulfeto de hidrogênio.

6. RECOMENDAÇÕES

As seguintes recomendações podem ser listadas para trabalhos futuros:

- ✓ Estudar diferentes fatores que influenciam na operação do reator fotocatalítico, de forma a diminuir o tempo de residência mantendo-se altas eficiências, como, por exemplo:
 - umidade relativa do efluente gasoso;
 - formação de compostos intermediários de degradação;
 - dosagem de fotocatalisador utilizada na preparação dos filmes finos;
 - diferentes tipos de radiação e lâmpadas utilizadas para ativação do TiO_2 .

- ✓ Realizar e avaliar diferentes técnicas de caracterização dos fotocatalisadores (filmes finos de TiO_2) como, por exemplo:
 - microscopia eletrônica de transmissão (MET), a partir da qual seria possível avaliar com maior resolução características morfológicas externas como textura, topografia e espessura da superfície dos filmes finos depositados sobre fibra de vidro;
 - análise termogravimétrica (ATG), a partir da qual seria possível identificar e confirmar a formação de sulfato (SO_4^{2-}) já que este composto se acumula na superfície do TiO_2 , ocupando os sítios ativos conduzindo a saturação progressiva do fotocatalisador.

- ✓ Estudar técnicas de regeneração dos fotocatalisadores como, por exemplo:
 - aplicar ar a uma temperatura controlada no filtro de fibra de vidro em contra corrente ao fluxo de operação do reator;
 - lavagem com água e lavagem básica do filtro de fibra de vidro.

- ✓ Determinar a quantidade em massa de TiO_2 depositada no filtro de fibra de vidro para cada um dos métodos de preparação avaliados no presente trabalho;

- ✓ Estudar a influência de outros materiais suportes (substratos) na deposição dos fotocatalisadores como, por exemplo, a própria lâmpada UV;

- ✓ Realizar um experimento de distribuição do tempo de residência (DTR) utilizando traçadores para avaliar o grau de empistonamento do reator anular e verificar o quanto ele se aproxima de um reator de fluxo em pistão ideal.

- ✓ Modelar cineticamente a reação de degradação fotocatalítica de H_2S incorporando o fluxo radiante à equação de L-H em um reator de fluxo em pistão anular;

- ✓ Avaliar o experimento em escala real.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, M.; MURATA, Y.; HARADA, M.; YOSHIKAWA, S.; **Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity.** Chemistry Letters 29 (8), pages 942–943, 2000.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2006. **Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide.** Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, 253 pages, July 2006.

AKLY, C; CHADIK, P.A; MAZYCK, D.W. **Photocatalysis of gas-phase toluene using silica–titania composites: performance of a novel catalyst immobilization technique suitable for large-scale applications.** Applied Catalysis B: Environmental 99, pages 329–335, 2010.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. **Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide.** Applied Catalysis B: Environmental 14, pages 55-68, 1997.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica, vol.48, nº 305, São Paulo, 2002.

ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. **Photocatalysis in water environments using artificial and solar light.** Catalysis Today, v. 58, p. 199-230, 2000.

ALFANO, O.M.; CABRERA, M.I.; CASSANO, A.E.. **Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack.** I. J. Catal., v.172, pages 370-379, 1997.

ALONSO-TELLEZ, A.; ROBERTA, D.; KELLER, N.; KELLER, V. **A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H₂S over TiO₂.** Applied Catalysis B: Environmental 11 –116, pages 209– 218, 2012.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 2010. **Hydrogen Sulfide: TLV Chemical Substances**. 7th Edition Documentation.

AO, C.H.; LEE, S.C.; YU, J. C. **Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156, pages 171–17, 2003.

ARCONADA, N.; CASTRO, Y.; DURÁN, A. **Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO₂-anatase films prepared by sol-gel process**. Applied Catalysis A: General 385, pages 101–107, 2010.

ASHRAE Manuscript. Tompkins, D.T.; Lawecki, B.J.; Zeltner, W.A.; Anderson, M.A.; **Evaluation of photocatalysis for gas-phase air cleaning. Part 1. Process, technical na sizing considerations**. ASHRAE Trans. 111, pages 60–84, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 16401. **Instalações de ar condicionado – Sistemas centrais e unitários**. ISC 91.140.30. ABNT: Rio de Janeiro, 2008.

ATTAR, A.S.; GHAMSARI, M.S.; HAJIESMAEILBAIGI, F.; MIRDAMADI, S. **Modifier ligands effects on the synthesized TiO₂ nanocrystals**. J Mater Sci 43, pages 1723–1729, 2008.

BARNES, A. I.; HALLAM, H. E.; HOWELLS, J. D. R. **Photolysis of hydrogen sulphide: in low-temperature matrices**. Journal of Molecular Structure, Volume 23, Issue 3, Pages 463–467, december 1974.

BHATKHANDI, D.S., PANGARKAR, V.G., BEENACKERS, A.A. **Photocatalytic degradation for environmental applications-a review**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, pages 102-116, 2001.

BISPO JÚNIOR, N. J. O. **Estudo Cinético e Modelagem de um Reator Fotocatalítico Anular com TiO₂ Imobilizado**. Rio de Janeiro, 2005 XVI, 94p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2005) Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

BOULINGUIEZA, B.; BOUZAZAA, A.; MERABET, S.; WOLBERT, 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 A: Chemistry 200, pages 254–261. 2008.

BOWERING, N.; WALKER, G. S.; HARRISON, P. G. **Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25.** Applied Catalysis B: Environmental 62, pages 208–216, 2006.

BUTH, D.F. **Degradação fotocatalítica de tetracilina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado.** 2009. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. **Semiconductores com actividad fotocatalítica. Em Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea.** Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 4, 2001.

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

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. volume 164, n^o1, pp. 120-125, 2009.

CAO, Z.; SUN, L.; CAO, X.; HE, Y. **Preparation and characterization of thin films tio₂ prepared by various amount of triton x-100 surfactant for photodegradation of a dye pollutant.** Advanced Materials Research, volumes 233 - 235, pages 2863-2870, 2011.

CERVANTES, T.N.M.; ZAIA, D.A.M.; DE SANTANA, H. **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos.** Quím. Nova vol.32 no.9 São Paulo, 2009.

CHEN, D.; RAY, A.K. **Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension.** *Wat. Res.*, v.32, No.11, pages 3223-3234, 1998.

CHEN, H.J.; WANG, L.; CHIU, W.Y. **Chelation and solvent effect on the preparation of titania colloids.** *Materials Chemistry and Physics* 101, pages 12–19, 2007.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. **Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 5994 1–7, 2002.

CHIN, S; PARK, E; KIM, M; JEONG, J; BAE, G; JURNG, J. **Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides.** *Powder Technology* 206, pages 306–311, 2011.

COLÓN, G; HIDALGO, M.C; NAVÍO, J.A. **Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 138, pages 79–8, 2001.

CRITTENDEN, J.C.; LIU, J.; HAND, D.W.; PERRAM, D.L.. **Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water.** *Wat. Res.*, v. 31, No. 3, pages 429-438, 1997.

DASKALAKI, V. M; FRONTISTIS, Z; MANTZAVINOS, D; KATSAOUNIS, A. **Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on Ti.** *Catalysis Today* 161 pages 110–11, 2011.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** *Water Sci. Technol.* , v.21, p.455-464, 1989.

DE LASA, H. I.; SERRANO, B.; SALAICES, M. **Photocatalytic Reaction Engineering.** Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO.; G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico] – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEMEESTERE, K.; DE VISSCHER, A.; DEWULF, J.; VAN LEEUWEN, M.; VAN LANGENHOVE, H. **A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas-phase.** *Appl. Catal. B Environ.* 54 , pp. 261-274, 2004.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados.** *Escola Piloto Virtual*, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Volume 5, Série Escola Piloto de Engenharia Química. COPPE, UFRJ, Ed. Epapers, 1ª edição, 2008.

DI PAOLA, A; GARCÍA-LÓPEZA, E; MARCÌA, G; PALMISANO, L. **A survey of photocatalytic materials for environmental remediation.** *Journal of Hazardous Materials* 211– 212, pages 3– 29, 2012.

DIEBOLD, U. **Surface science for titanium dioxide.** *Surface Science Reports*, Volume 48, Issues 5-8, pages 53-229, 2003.

DIJKSTRA, M. F. J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAU, H. J. ; WILKELMAN, J. G. M.; BEENACKERS, A. A. C. M. **Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation.** *Catalysis Today*, v.66, n.2-4, p.487-494, 2001.

DIKER, H.; VARLIKLI, C.; MIZRAK, K.; DANA, A.; **Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO₂ depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources.** *Energy* 36 (2011) p. 1243-1254.

DING, Z.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. **Role of the crystalline phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water.** *J. Phys. Chem., B* 104 pp. 4815–4820, 2000.

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

Drager X-AM 7000 - **Figura 17.** Disponível em: http://www.draeger.com/BR/pt/products/gas_detection/portable/multi/cin_x-am_7000.jsp. Acessado em 21/03/2012.

DURAN, J. E.; MOHSENI, M.; TAGHIPOUR, F. **Modeling of annular reactors with surface reaction using computational fluid dynamics (CFD).** Chemical Engineering Science 65, pages 1201–1211, 2010.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** Water Research 36 1034–1042, 2002.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder.** Journal. Am. Chem. Soc., 1977, 99 (1), pages 303–304, 1977.

FRAZER, L. **Environmental health perspectives.** Volume 109, number 4, april, 2001.

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

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK D. A. **Titanium dioxide photocatalysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry reviews, v. 1, p. 1-21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. **Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches.** C. R. Chimie. 9, 750–760pp, 2006.

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

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte.** In: *CYTED Eliminación de contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea*. 2001.

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

GAYAA, 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 9, 1–12, 2008.

GE, L.; XU, M.; FANG, H.; SUN, M. **Fabrication and characterization of nano TiO₂ thin films at low temperature.** Materials Research Bulletin, v. 41 p. 1596–1603, 2006.

GENG, Q.; GUO, Q.; CAO, C.; ZHANG, Y.; WANG, L. **Investigation into Photocatalytic Degradation of Gaseous Ammonia in CPC.** Ind. Eng. Chem. Res. 47, 4363–4368, 2008.

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.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D. E.; JOY, D.C.; LYMAN, C. E.; ECHIL, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R.; **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** Third Edition. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 689 pages, 2003.

GOUVÊA, C.A.K.; WYPYCH, F.; MORAES, S.G.; DURÁN, N.; NAGATA, N.; PERALTA ZAMORA, P. **Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution.** Chemosphere, v.40, n.4, p. 433-440, 2000.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. **Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process.** *Dyes and Pigments* 49, pages 117–125, 2001.

Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Frank Settle – editor. Prentice Hall PTR, 1024 páginas, 1997.

HAPEMAN, C.J.; TORRENTS, A. **Direct radical oxidation process.** *Pesticide Remediation Soils and Water.* Wiley, New York, pp. 161–180, 1998.

HASHIMOTO K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. **TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects.** *Japanese Journal of Applied Physics.* Vol. 44, No. 12, pp. 8269–8285, 2005.

Hazardous Substances Data Bank (HSDB). **A database of the National Library of Medicine's TOXNET system. 1998. Hydrogen Sulfide.** Last review date: reviewed by SRP on 5/7/1998. Disponível em <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~qXpG09:1>. Acessado em 25/04/2012.

HERRMANN, J.M. **Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications.** *Top. Catal.* 34, pages 49-65, 2005.

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

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOOD, E. **Nanotechnology: Looking As We Leap.** *Environmental Health Perspectives*; Vol. 112(13), pp A740–A749, 2004.

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.

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.

HUANG, L.; XIA, L.; GE, X.; JING, H.; DONG, W.; HOU, H. **Removal of H₂S from gas stream using combined plasma photolysis technique at atmospheric pressure.** Chemosphere 88, pages 229–234, 2012.

International Programme on Chemical Safety (IPCS). 1981. **Environmental Health Criteria 19, Hydrogen Sulfide.** World Health Organization; Geneva, Switzerland. Disponível em <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc019.htm>. Acessado em 19/05/2012.

JOSEPH, C. G.; LI PUMA, G.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D. **Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review.** Ultrasonics Sonochemistry. volume 16. Issue 5. pages 583–589, 2009.

JOVIC, F.; KOSAR, V.; TOMASIC, V.; GOMZI, Z. **Non-ideal flow in an annular photocatalytic reactor.** Chem. Eng. Res. Des. 2012.

KAHN, H. **Apostila difração de raios X.** PMI-2201. 18 páginas. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas, 2009. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFR_ACAO.pdf. Acessado em 12/07/2012.

KAKO, T.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; KAZUHITO, H. **Comparison of photocatalytic properties of a batch reactor with those of a flow reactor in a nearly controlled mass transport region.** Res. Chem. Intermed., Vol. 31, No. 4–6, pp. 371–378, 2005.

KANEKO, M; OKURA, I. **Photocatalysis, Science and Technology.** Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York , 2002.

KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. **Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth, mineralization of the azo-group to nitrogen.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 51, p.181-192, 2004.

KATAOKA, S.; LEE, E.; TEJEDOR-TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A. **Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂**. Applied Catalysis B: Environmental 61, pages 159–163, 2005.

KATO, S., HIRANO, Y., IWATA, M., SANO, T., TAKEUCHI, K., MATSUZAWA, S. **Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide**. Applied Catalysis B: Environmental. no 57, pages 109–115, 2005.

KONSTANTINUO, I.K.; ALBANIS, T.A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations**. A review. Applied Catalysis B: Environ., Amsterdam, v. 49, p. 1-14, 2004.

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

LEE, A. C.; LIN, R. H.; YANG, C. Y.; LIN, M. H.; WANG, W. Y. **Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) via a sol-gel method**. Materials Chemistry and Physics 109 pages 275–280, 2008.

LI, X.; ZHANG, G.; PAN, H. **Experimental study on ozone photolytic and photocatalytic degradation of H₂S using continuous flow mode**. Journal of Hazardous Materials 199– 200, pages 255– 26, 2012.

LIENHARD, J. H. V; LIENHARD, J. H. VI. **A heat transfer textbook**. Phlogistan Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 3rd edition 749 pages, 2002.

LITTER, M. **Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems**. Applied Catalysis B, Environmental, v.23, pages 89-114, 1999.

LIU, H; LAN, Z; YEA, X; SHANGGUAN, W. **Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide**. Chemosphere, volume 60, issue 5, pages 630-635, july 2005.

LO, C.F; WU, J.C. S. **Preparation and Characterization of TiO₂-Coated Optical-Fiber in a Photo Reactor.** J. Chin. Inst. Chem. Engrs., Vol. 36, No. 2, 2005.

MACHADO, N.R.C.F; SANTANA, V.S. **Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25.** Catalysis Today 107–108, pages 595–601, 2005.

MAINIER, F. B.; RODRIGUEZ, M. R. **H₂S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza.** Anais: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 12páginas, 1994.

MAINIER, F.B.; SANDRES, G.C.; TAVARES, S.S.M. **Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial.** In: 8º Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica. 2007, Cuzco, Peru. Anais do 8º Congresso Ibero-Americano de Engenharia Mecânica. Cuzco, 2007.

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

MALISKA, A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Laboratório de Caracterização Microestrutural. Apostila on line. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Acessado em 20/06/2012.

MANSILLA, H.D., YEBER, M.C., FREER, J., RODRÍGUEZ, J. BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry.** Water Sci. Technol. 35, pp. 273–278, 1997.

MANSUR, H.S. **Material Didático. Livro Biomateriais.** Versão Pré-editorial. Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part03.pdf>. Acessado em 12/07/2012.

MASSCHELEIN, W. J.; RICE, R. G. **Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

MATTHEWS, R. W. **Environment: photochemical and photocatalytic processes degradation of organic compounds**. in: PELIZZETTI, E.; SCHIAVELLO, M. **Photochemical conversion and storage of solar energy**. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pages 427-449, 1991.

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

MILLS, A.; LEPRE, A.; ELLIOTT, N.; BHOPAL, S. PARKIN I.P.; O'NEILL, S. A. **Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: A reference film photocatalytic**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 160, p. 213- 224, 2003.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **Normas Regulamentadoras de Segurança e Saúde no Trabalho (NR-15): Atividades e Operações Insalubres**. Portaria n° 3.214 de jul. 1978, última alteração/atualização Portaria SIT n.º 203, de 28 de janeiro de 2011.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q.; LAMSON, J.J.; ZHAO, R. **Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review**. Atmospheric Environment 43. Pages 2229–2246, 2009.

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

NAWI, M.A; ZAIN, S.MD. **Enhancing the surface properties of the immobilized Degussa P-25 TiO₂ for the efficient photocatalytic removal of methylene blue from aqueous solution**. Applied Surface Science 258, pages 6148– 6157, 2012.

NETO, G.C. **Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria de Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Alimentos) Pós-graduação em Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 82 páginas. Fevereiro/2002.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v. 21, n. 1. p. 69-72, 1998.

OBEE, T.N.; HAY, S.O. **Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethane on titinia**. Environmental Science and Technology 31, pages 2034–2308, 1997.

Occupational Safety & Health Administration (OSHA). 1989. **Chemical Sampling Information - Hydrogen Sulfide**. Disponível em http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_246800.html. Acessado em 29/08/2012.

Occupational Safety & Health Administration (OSHA). 2005. **Hydrogen Sulfide Fact Sheet**. U.S. Department of Labor, 2 pages, DSG 10/2005.

OHNO, T; SARUKAWA, K; TOKIEDA, K; MATSUMURA, M. **Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases**. J. Catal., 203 [1] pages 82–86, 2001.

OHTANI, B. **Preparing articles on photocatalysis – beyond the illusions, misconceptions and speculation**. Chemistry Letters, Vol.37, No.3, 2008.

OHTANI, B; PRIETO-MAHANEY, O.O; LI, D; ABE, R. **What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 – pages 179–182, 2010.

Oil, Chemical and Atomic Workers - International Union (OCAW). **Hydrogen Sulfide Gas**. August, 1996. Disponível em: <http://www.webshells.com/ocaw/txts/doc999903.htm>. Acessado em: 12/06/2012.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering *dc***. 2007. 185 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PICHAT, P. **Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO₂: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C1– C3 carbonyl pollutants**. Applied Catalysis B 99, 428-434, 2010.

PORTELA, R. R. **Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A**. Memoria de Doctorado. Universidade de Santiago de Compostela. Programa de Doctorado en Ingeniería Química y Ambiental. Departamento de Enxeñaría Química, abril de 2008.

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

PORTELA, R.; SUÁREZ, S.; RASMUSSEN, S.B.; ARCONADA, N.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; ÁVILA, P.; CORONADO, J.M.; SÁNCHEZ, B. **Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination**. Catalysis Today 151 pages 64–70, 2010.

PORTELA, R.; TESSINARI, R. F.; SUÁREZ, S.; RASMUSSEN, S. B.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; CANELA, M. C.; ÁVILA, P.; SÁNCHEZ, B. **Photocatalysis for Continuous Air Purification in Wastewater Treatment Plants: From Lab to Reality**. Environ. Sci. Technol. 46, 5040–5048, 2012.

POULIOS I.; TSACHPINIS I. **Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v. 74. p. 349-357, 1999.

PRUDEN, A. L; OLLIS, D. F. **Assisted heterogeneous mechanism of the photo assisted catalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase**. Environ. Sci. Technol. 1983.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** Journal of Catalysis, v.82, p. 404-417, 1983.

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

QUADROS, M. E.L.; SCHIRMER, W. N. **O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno.** Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V. 4 N. 2 Maio/Ago. 2008.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry – fundamentals and its applications in pollution abatement.** Academic Press, 1997.

ROBERT, D., PISCOPO, A., HDNTZ, O. AND WEBEL; J. M. **Photocatalytic Detoxification with TiO₂ Supported on Glass-Fibre by Using Artificial and Natural Light.** Catat. Today 54, 291, 1999.

ROCHETTO, U.L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV.** 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

ROCKAFELLOW, E. M.; STEWART, L. K.; JENKS, W. S. **Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation?** Applied Catalysis B: Environmental 91 554–562, 2009.

SILVA, S.G. **Desenvolvimento de procedimentos limpos para extração de íons metálicos em ponto nuvem.** 2008, 83 páginas, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química. Universidade de São Paulo, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

SOPYAN, I. **Kinetic Analysis on Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde, Ammonia and Hydrogen Sulfide on Nanosized Porous TiO₂ Films.** Science and Technology of Advanced Materials (Elsevier), Vol. 8, pp. 33-39, 2007.

STATHOLOUPOU, O.I.; ASSIMAKOPOULOS, V.D.; FLOCAS, V.A. & HELMIS, C.G. **An experimental study of air quality inside large athletic halls.** Building and Environmental. v.43, n.5, p.793-803, ISSN 0360-1323; 2008.

STUETZ, R.; FRECHEN, F.B. **Odour in Wastewater Treatment – measurement, modeling and control.** IWA Publishing, 231 pages, 2001.

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, Jul./Aug. 1993.

TANG, F.; YANG, X. A “deactivation” kinetic model for predicting the performance of photocatalytic degradation of indoor toluene, o-xylene, and benzene. Building and Environment 56, pages 329 -334, 2012.

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P. E.; LÉVY, F. **Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films.** Journal of Applied Physics 2042, 1994.

TARR, M.A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications.** Environmental Science and Pollution Control Series. CRC, 2003.

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 – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

THEVENET, F.; GUAITELLA, O.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; ROUSSEAU, A. **Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene.** Applied Catalysis, B 84, 813-820, 2008.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2003. **Toxicological Review of Hydrogen Sulfide**. Washington, DC, 67 pages, June 2003.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2005. **Environmental Hazards Weigh Heavy on the Heart Information for Older Americans and their Caregivers**. 4 pages, Publication Number EPA 100-F-05-025, 2005.

US National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). 1995. **Documentation for Immediately Dangerous To Life or Health Concentrations (IDLHs)**. Chemical Listing and Documentation of Revised IDLH Values, 1995.

V. BREZOVÁ; M. JANKOVIČOVÁ; M. SOLDÁN; A. BLAŽKOVÁ; M. REHÁKOVÁ; I. ŠURINA; M. ČEPPAN; B. HAVLÍNOVÁ. **Photocatalytic degradation of p-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide**. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 83 p. 69-75. 1994.

VERBRUGGEN, S. W.; RIBBENS, S.; TYTGAT, T.; HAUCHECORNE, B.; SMITS, M.; MEYNEN, V.; COOL, P.; MARTENS, J.A.; LENAERTS, S. **The benefit of glass bead supports for efficient gas phase photocatalysis: Case study of a commercial and a synthesised photocatalyst**. Chemical Engineering Journal, Volume 174, Issue 1, Pages 318-32, 15 October 2011.

VINCENT, G.; MARQUAIRE, P.M.; ZAHRAA, O. **Photocatalytic degradation of gaseous 1 propanol using an annular reactor: Kinetic modeling and pathways**. Journal of Hazardous Materials 161, pages 1173–1181, 2009.

VOHRA, M.S.; DAVIS, A.P. **Photocatalytic Oxidation: The Process and its Practical Applications**. Proceedings of the Twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference (A.P. Davis, ed.), University of Maryland, 1993.

WANG S.; ANG, H.M.; TADE, M.O. **Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art**. Environmental International, v.33, n.5, p.694-705, Amsterdam: Elsevier, ISSN 0160-4120. 2007.

WEEST, C.C.; HARWELL, J.H. **Surfactants and subsurface remediation**. Environ. Sci. Technol., pp 2324–2330, 26 (12), 1992.

XIA, B.; HUANG, H.; XIE, Y. **Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor- phase hydrolysis**. Mater. Sci. Eng. B57 150p., 1999.

YOU, Y. S.; CHUNG, K-H.; KIM, J-H.; SEO, CON. **Photocatalytic Oxidation of Toluene over TiO₂ Catalysts Supported on glass fiber**. Kore cat Z Chem. Eng., 1816, pages 924-929, 2001.

YU, Y.; WANG, J.; PARR, J.F. **Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials**. Procedia Engineering 27, pages 448 – 45, 2012.

ZHANG, Y. **Indoor Air Quality – Engineering Principles**. 615 pages, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.

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

ZIOLLI, R.L. **Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em Águas de Mar Sob Ação da Luz Solar**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNICAMP, 1999.