

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Alex Basso

**DECOMPOSIÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ETILENO  
VISANDO O CONTROLE DA MATURAÇÃO DE TOMATE-  
CEREJA**

Florianópolis  
2019



ALEX BASSO

**DECOMPOSIÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ETILENO  
VISANDO O CONTROLE DA MATURAÇÃO DE TOMATE-  
CEREJA**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Coorientadora: Prof. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

FLORIANÓPOLIS  
2019

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

Basso, Alex

Decomposição fotocatalítica do etileno visando o controle da maturação de tomate-cereja. / Alex Basso; orientador, Humberto Jorge José, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira-Florianópolis, SC, 2019.

105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Imobilização de Fotocatalisador. 3. Fotocatálise. 4. Fase gasosa. 5. Estudo Cinético. I. José, Humberto Jorge. II. de Fátima Peralta Muniz Moreira, Regina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Alex Basso

**“DECOMPOSIÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ETILENO  
VISANDO O CONTROLE DA MATURAÇÃO DE TOMATE-  
CEREJA”**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, Área de Concentração Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Profa. Dra. Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Orientador

---

Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
Coorientadora

---

Dr. José Luciano Soares

---

Prof. Dr. Marco Di Luccio

---

Prof. Dr. Acácio Antônio Ferreira Zielinski

Florianópolis, 3 de julho de 2019.



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui registrados os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que se tornasse possível a realização desta tese de doutorado.

Agradeço a toda minha família, principalmente meu Pai Agostinho Basso (*in memoriam*) e minha Mãe Marinês Lucia Damin Basso, os quais me ajudaram muito durante minha vida, minhas irmãs Jocimara Basso e Patrícia Basso, as quais também contribuíram com grandes ensinamentos, dedicação e companheirismo.

À Cibele Dalmoro pelo companheirismo, carinho, atenção, e principalmente por acreditar em mim.

Aos professores Humberto Jorge José e Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela orientação, incentivo, e colaboração para a elaboração deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela disponibilização da infraestrutura, materiais, equipamentos e todo apoio para a realização da tese.

À todos os colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

À todos os professores e funcionários da UFSC, que foram muito importantes para a realização desta tese.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.





## RESUMO

O etileno é um fitormônio que promove a maturação de frutos climatéricos. Quando presente em ambientes de transporte e armazenamento de frutas e hortaliças, esse composto pode ocasionar a aceleração da maturação, promovendo a senescência e podendo causar o descarte destes produtos. O objetivo deste estudo foi avaliar o processo de oxidação fotocatalítica na remoção de etileno visando o controle da maturação de tomates. Para tanto, foi construído um reator de fluxo contínuo para experimentos em laboratório. Para isto, foi aprimorado e avaliado um método de deposição de fotocatalisador utilizando diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  em suspensão com etanol, e diferentes ciclos de deposição. Nesta etapa também foi avaliado os efeitos na espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  e a conversão de etileno, bem como a formação de dióxido de carbono. Posteriormente, foram estudados os efeitos da vazão volumétrica do gás, concentração inicial de etileno e intensidade luminosa da luz UV-A na conversão de etileno. Por fim, tomates cereja (*S. lycopersicum L.*), utilizados como uma fruta modelo, foram inseridos em um recipiente hermeticamente fechado com circulação de ar através do reator fotocatalítico, e a concentração de etileno e dióxido de carbono foram monitoradas. Os reagentes e os produtos da reação foram identificados e quantificados utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas. Os resultados observados mostraram que a deposição de fotocatalisador usando uma concentração de 1,5 % de  $\text{TiO}_2$  e cinco ciclos de deposição resultou na formação de uma espessura de filme de 1,0  $\mu\text{m}$ . Os menores valores de vazão volumétrica proporcionaram a maior conversão de etileno. O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi capaz de descrever o efeito da concentração do etileno nos valores de taxa de degradação de etileno. O valor da taxa de reação aumentou linearmente com a intensidade luminosa aplicada. O reator fotocatalítico mostrou-se eficiente para eliminação de etileno produzido por tomate-cereja, mostrando ser uma técnica promissora para o controle da maturação, e conseqüentemente redução de perdas na pós-colheita.

**Palavras-chave:** Imobilização de Fotocatalisador. Fotocatálise. Fase gasosa. Estudo Cinético. Pós -colheita.



## ABSTRACT

Ethylene is a phytohormone that promotes the ripening of climacteric fruits. When present in the transport and storage environments of fruits and vegetables, ethylene can cause the acceleration of maturation and senescence, leading to the need to dispose of the products. Thus, the elimination of this gas in storage chambers has been studied as an efficient way to improve the shelf-life of climacteric fruits and vegetables. The aim of this study was to investigate the application of the photocatalytic degradation of ethylene produced by tomato fruits. The results for the catalyst deposition showed a linear increase in the photocatalytic degradation of ethylene with increasing thickness of the catalyst deposited on the inner wall of the reactor, up to a constant degradation value. The dependence of the reaction rate was linear with high values for the flow rate, which is associated with the surface reaction. However, at a low flow rate, mass transfer limitations can affect the ethylene reaction rate. Under a kinetic regime, the Langmuir-Hinshelwood model was able to describe the effect of the ethylene gas concentration on its degradation rate. Increasing incident irradiance led to a linear increase in the ethylene conversion over the range studied. The photocatalytic reactor proved to be efficient for the elimination of ethylene produced by cherry tomatoes, proving to be a promising technique for delaying maturation, and consequently reducing post-harvest losses.

**Keywords:** Catalyst immobilization. Photocatalysis. Gas phase. Kinetic analysis. Post-harvest.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação esquematizada do perfil de crescimento, respiração e produção de etileno durante o desenvolvimento, maturação e senescência de frutos climatérico e não climatéricos. .... 28
- Figura 2. Número de trabalhos disponíveis na base de dados Scopus, palavras-chave ((fruits or vegetables) AND ("Storage Life" or postharvest) AND (ethylene or ethene))..... 30
- Figura 3. Principais técnicas utilizadas para controle e remoção de etileno..... 31
- Figura 4. Diagrama representativo do mecanismo de fotocatalise. .... 37
- Figura 5. Esquema representativo do processo de transferência de massa na partícula do fotocatalisador. 1 -7) etapas de reação heterogênea de fotocatalise, (R) reagente, (Rads)reagente adsorvido na superfície do fotocatalisador, (Pads) produto adsorvido na superfície do fotocatalisador e (P) produto..... 38
- Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de reação de oxidação fotocatalítica de etileno. .... 39
- Figura 7. Representação da vista em corte de um tubo de vidro com fotocatalisador depositado na parede interna. .... 42
- Figura 8. Espectrofotômetro de bancada utilizado para análise óptica do fotocatalisador (A) e detalhe da forma de alocação do tubo de vidro no compartimento de análise do espectrofotômetro (B). .... 54
- Figura 9. Representação esquemática do aparato experimental usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno. 1) controlador de vazão, 2) medidor de vazão, 3) termômetro, 4) reator tubular de vidro borossilicato, 5) ventoinha, 6) tubo externo com filme de alumínio, 7) estabilizador de voltagem, 8) analisador de gases GC/MS, 9) lâmpada UV-A e 10) termo higrômetro. Tubos e conexões *Swagelok* inox 1/8".57
- Figura 10. Representação esquemática do aparato experimental usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomate-cereja. 1) septo para coleta de amostra do gás, 2) entrada e 3) saída do gás, 4) bomba de ar, 5) medidor de vazão, 6) reator fotocatalítico (mesmo equipamento descrito na figura 9), 7) tomate-cereja, e 8) termo higrômetro. .... 63
- Figura 11. Perfil ótico do reator tubular de borossilicato com diferentes concentrações de fotocatalisador (0, 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, e 5,5 % m/m) e um único ciclo de deposição..... 68

Figura 12. Perfil ótico do reator tubular de vidro borossilicato com diferentes ciclos de deposição usando a suspensão contendo 1,5% de TiO <sub>2</sub> em etanol.....	69
Figura 13. Transmitância e espessura do filme de fotocatalisador depositado usando diferentes suspensões de TiO <sub>2</sub> em etanol, no eixo x estão os valores de concentração de TiO <sub>2</sub> avaliados neste trabalho.....	71
Figura 14. Transmitância (%) e espessura do filme (µm) de fotocatalisador depositado usando diferentes ciclos de deposição de TiO <sub>2</sub> (concentração de TiO <sub>2</sub> 1,5% m/m em etanol). .....	72
Figura 15. Imagens de análise MEV de filme de TiO <sub>2</sub> mostrando a vista superior em corte sem o fotocatalisador depositado (A) e vista superior em corte com o fotocatalisador depositado (1,5% e 1 ciclo) (B). Vista superior em corte (C) e a vista frontal superficial do filme de fotocatalisador com presença de agregados/aglomerados de TiO <sub>2</sub> 3,5% (D).....	73
Figura 16. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Espectro de EDX (A), Indicação da área selecionada para análise EDX (B). .....	74
Figura 17. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono em diferentes suspensões de TiO <sub>2</sub> . [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> : 104 ppmv, vazão volumétrica: 30 mL <sub>N</sub> .min <sup>-1</sup> , intensidade luminosa: 31,54 W.m <sup>-2</sup> , temperatura: 28±2°C, um ciclo de deposição. ....	75
Figura 18. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono versus número de ciclos de deposição de TiO <sub>2</sub> . [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> :104 ppmv, vazão volumétrica: 30 mL <sub>N</sub> .min <sup>-1</sup> , intensidade luminosa: 31,54 W.m <sup>-2</sup> , temperatura: 28±2°C.....	76
Figura 19. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono versus espessura do filme de fotocatalisador. [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> :104 ppmv, vazão volumétrica: 30 mL <sub>N</sub> .min <sup>-1</sup> , intensidade luminosa: 31, 54W.m <sup>-2</sup> , temperatura: 25±2°C.....	77
Figura 20. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono em diferentes tempos de residência. Espessura do filme: 0,419µm, [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> :104 ppmv, intensidade luminosa: 31,54 W.m <sup>-2</sup> , temperatura: 25±2°C.....	79
Figura 21. Valores de conversão de etileno, X <sub>etileno</sub> , versus área de catalisador (A)/vazão volumétrica (v), R <sup>2</sup> =0,99. Espessura do filme: 0,419µm, [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> :104 ppmv, intensidade luminosa: 31,54 W.m <sup>-2</sup> , temperatura: 28±2°C.....	80
Figura 22. Conversão de etileno, e concentração de dióxido de carbono na saída do reator em função da concentração inicial de etileno.	

<p>Espessura do filme:0,419 <math>\mu\text{m}</math>, vazão volumétrica:30 <math>\text{mL}_\text{N}.\text{min}^{-1}</math>, intensidade luminosa: 31, 54 <math>\text{W}.\text{m}^{-2}</math>, temperatura: <math>25\pm 2</math> <math>^\circ\text{C}</math>. .....</p> <p>Figura 23. Taxa da reação (<math>r''</math>) em diferentes valores de concentração inicial de etileno (10 a 104 ppmv). Espessura do filme 0,419 <math>\mu\text{m}</math>, vazão volumétrica <math>3,33\times 10^{-7}</math> <math>\text{m}^3_\text{N}.\text{s}^{-1}</math> (30 <math>\text{mL}.\text{min}^{-1}</math>), irradiação incidente 31,54 <math>\text{W}.\text{m}^{-2}</math> e temperatura <math>25\pm 2</math> <math>^\circ\text{C}</math>. .....</p> <p>Figura 24. Efeito da intensidade luminosa nos valores de taxa de reação. Espessura do filme: 0,419<math>\mu\text{m}</math>, <math>[\text{C}_2\text{H}_4]_0</math>:104 ppmv, vazão volumétrica: 30 <math>\text{mL}_\text{N}.\text{min}^{-1}</math> e temperatura: <math>28\pm 2</math> <math>^\circ\text{C}</math>. .....</p> <p>Figura 25. Valores de Log da taxa da reação versus intensidade luminosa incidente na superfície interna do reator fotocatalítico. Espessura do filme de fotocatalisador: 0,419<math>\mu\text{m}</math>, <math>[\text{C}_2\text{H}_4]_0</math>:104 ppmv, vazão volumétrica: 30 <math>\text{mL}_\text{N}.\text{min}^{-1}</math>, temperatura: <math>25\pm 2</math> <math>^\circ\text{C}</math>. .....</p> <p>Figura 26. Concentração volumétrica de etileno sem (Controle) e com circulação de gás através do reator fotocatalítico (Fotocatálise). Valores para 500g de tomates cereja, volume do recipiente 3,2 litros. .</p> <p>Figura 27. Concentração volumétrica de dióxido de carbono sem e com circulação de gás através do reator fotocatalítico. Valores para 500g de tomates-cereja, volume do recipiente 3,2 litros. ....</p> <p>Figura 28. Difratoogramas de raio X obtidos para amostras de <math>\text{TiO}_2</math> antes e <math>\text{TiO}_2</math> após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates-cereja. ....</p> <p>Figura 29. Valores de potencial zeta em função do pH medido, fotocatalisador antes do uso. A linha pontilhada azul indica o valor de pH do ponto de carga zero. ....</p> <p>Figura 30. Valores de potencial zeta em função do pH medido, fotocatalisador após o uso. A linha pontilhada azul indica o valor de pH do ponto de carga zero. ....</p> <p>Figura 31. Difratoogramas de FTIR, antes e depois das reações de oxidação fotocatalítica de etileno emitido por tomate-cereja. ....</p>	<p>82</p> <p>83</p> <p>84</p> <p>85</p> <p>87</p> <p>88</p> <p>89</p> <p>90</p> <p>91</p> <p>93</p>
---	---





## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Taxa de produção de etileno, níveis de sensibilidade ao etileno e os principais efeitos ocasionados em frutas e hortaliças.....	26
Quadro 2. Produtos comercialmente disponíveis para manejo de etileno em produtos hortícolas. Adaptado de PATHAK et al., 2017a...	32
Quadro 3. Produtos comercialmente disponíveis para manejo de etileno em produtos hortícolas. Adaptado de PATHAK et al., 2017a...	33
Quadro 4. Condições experimentais utilizadas em experimentos de oxidação fotocatalítica de etileno. ....	44
Quadro 5. Condições experimentais utilizadas em experimentos de oxidação fotocatalítica de etileno. ....	45



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

- $[C_2H_4]_0$  – Concentração volumétrica inicial de etileno (ppmv)  
 $[C_2H_4]_{entrada}$  – Concentração volumétrica de etileno na entrada (ppmv)  
 $[C_2H_4]_{saída}$  – Concentração volumétrica de etileno na saída (ppmv)  
 $[CO_2]$  – Concentração volumétrica de dióxido de carbono (ppmv)  
CNTP – Condições normais de temperatura e pressão  
 $e^-$  – Elétron  
EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia  
FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier  
GC/MS – Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas  
 $h^+$  – Lacuna positiva  
I – Irradiação, intensidade luminosa ( $W \cdot m^{-2}$ )  
 $I_0$  – Intensidade luminosa incidente ( $W \cdot m^{-2}$ )  
 $k_{app}$  – Constante de velocidade aparente  
 $m/z$  – Razão massa/carga  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
nm – nanômetro  
PCZ – Ponto de carga zero  
ppbv – Partes por bilhão em volume  
ppmv – Partes por milhão em volume  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
 $r''$  – Taxa de reação  
T – Transmitância (%)  
UV-A – Faixa de comprimento de onda ultravioleta A (nm)  
UV-C – Faixa de comprimento de onda ultravioleta C (nm)  
V – Volume útil do reator ( $m^3$ )  
 $v$  – Vazão volumétrica ( $mL_N \cdot min^{-1}$ )  
 $X_{etileno}$  – Conversão de etileno (%)  
 $\alpha$  – Coeficiente de absorção ótica ( $m^{-1}$ )  
 $\delta$  – Espessura do filme (m)  
 $\lambda$  – Comprimento de onda (m)  
 $\tau$  – Tempo de residência (segundos)



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1	OBJETIVOS .....	24
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>24</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAMENÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>25</b>
2.1	ETILENO EM FRUTAS E HORTALIÇAS: PRODUÇÃO E EFEITOS	25
2.2	TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ETILENO .....	30
2.3	FOTOCATÁLISE .....	36
2.4	TIPOS DE FOTOREADORES .....	40
2.5	DEPOSIÇÃO DE FOTOCATALISADOR EM TUBO DE VIDRO BOROSILICATO .....	41
2.6	ESPESSURA DO FILME DE FOTOCATALISADOR .....	41
2.7	PARÂMETROS DE PROCESSO EM REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS DE ETILENO .....	43
2.8	APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE NO CONTROLE DA MATURAÇÃO DE FRUTAS .....	47
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
3.1	DEPOSIÇÃO DO FILME FOTOCATALÍTICO .....	52
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE FOTOCATALISADOR DEPOSITADO NO TUBO DE VIDRO BOROSILICATO .....	54
3.3	MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS .....	55
3.4	TESTES DE OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO .....	59
<b>3.4.1</b>	<b>Vazão volumétrica e tempo de residência .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Concentração inicial de etileno .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Procedimento experimental.....</b>	<b>60</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Amostragem e análise dos gases.....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Determinação dos valores de conversão de etileno.....</b>	<b>62</b>

3.5	OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO PRODUZIDO POR TOMATES-CEREJA .....	62
3.6	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR .....	64
3.6.1	Difração de Raios X (DRX) .....	64
3.6.2	Determinação do Potencial Zeta .....	65
3.6.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	65
4	Resultados e discussão .....	67
4.1	DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE FOTOCATALISADOR .....	67
4.1.1	Perfil óptico do filme de fotocatalisador .....	67
4.1.2	Espessura do filme de fotocatalisador .....	70
4.1.3	Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono em função da espessura do filme de fotocatalisador .....	74
4.2	OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO .....	78
4.2.1	Efeito da vazão volumétrica .....	78
4.2.2	Efeito da concentração inicial de etileno na conversão....	81
4.2.3	Efeito da intensidade luminosa .....	84
4.3	DECOMPOSIÇÃO DE ETILENO EM COMPARTIMENTO DE ESTOCAGEM DE FRUTAS .....	86
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR .....	89
4.4.1	Difração de Raios-X (DRX) .....	89
4.4.2	Potencial Zeta .....	90
4.4.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	92
5	CONCLUSÕES .....	95
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	97
	REFERÊNCIAS .....	99

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 45% do total de frutas e hortaliças produzidas mundialmente, ou seja quase 1,18 bilhão de toneladas, são descartadas por ano durante o período de pós colheita devido à má conservação destes produtos (FAO, 2017). Uma forma de conservar a sua qualidade, e assim prolongar o a vida útil dos produtos hortícolas e, conseqüentemente reduzir as perdas, é eliminar o etileno de ambientes de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças (KELLER et al., 2013; YE et al., 2015).

Em frutos climatéricos, como por exemplo o tomate cereja (*Solanum lycopersicum var. cerasiforme*), a alta taxa de produção de etileno realizada pelo fruto ou o acréscimo de etileno por outra fonte existente no ambiente de armazenamento e transporte e, conseqüentemente, o contato deste gás com os frutos promove uma série de processos fisiológicos que culminam na maturação acelerada, senescência e outras alterações que resultam na redução da qualidade destes frutos e, conseqüentemente inviabilizando a sua comercialização.

Com o intuito de controlar os problemas causados pela presença do etileno na pós-colheita de frutas e hortaliças, diversas tecnologias são amplamente utilizadas. Por exemplo, o armazenamento sob refrigeração, o uso de ventilação forçada, a utilização de adsorventes de etileno, a conservação em atmosfera controlada, etc. Mas, estas técnicas podem resultar em um alto custo e até se tornarem inviáveis em muitos casos. Por exemplo, no uso de luz UV-C para remover o etileno ocorre a formação de ozônio, gás tóxico que pode ocasionar danos na aparência de frutos e também ocasionar danos à saúde humana (DE CHIARA et al., 2015; KELLER et al., 2013; LOURENÇO et al., 2017; NIELSEN et al., 2015).

Assim, um dos grandes desafios nesta área é o desenvolvimento de um sistema de remoção de etileno, que opere a temperatura ambiente, com baixo custo, que não gere produtos indesejados como o ozônio, e que não cause danos diretos aos produtos a serem conservados.

Processos oxidativos avançados são amplamente utilizados para remoção de poluentes líquidos e gasosos. Dentre os processos oxidativos avançados tem-se a fotocatalise, um processo que utiliza um catalisador ativado por luz.

Na fotocatalise tanto os fenômenos de transferência de massa como a reação na superfície do fotocatalisador podem influenciar a velocidade da reação. Assim, estudos cinéticos que avaliam estes aspectos

são comumente considerados em estudos que visam o desenvolvimento e otimização de reatores fotocatalíticos.

A reação de fotocatalise ocorre na superfície de materiais semicondutores como, por exemplo, o dióxido de titânio que quando irradiado por uma radiação com comprimento de onda suficiente para ativação do fotocatalisador, resulta na transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron ( $e^-$ ) - lacuna ( $h^+$ ), posteriormente, uma série de reações de redução e oxidação resultam na oxidação de compostos orgânicos. Como por exemplo, no caso para oxidação de etileno, as reações de fotocatalise resultam na formação de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água (KELLER et al., 2013). Assim, a fotocatalise pode ser uma técnica promissora para a remoção de etileno de ambientes de armazenamento e transporte de frutas.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo foi desenvolver e avaliar a utilização de um reator fotocatalítico para remoção de etileno visando o controle da maturação de frutas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Projetar e montar um reator de fluxo contínuo para oxidação fotocatalítica de etileno;
- Aprimorar e avaliar um método de deposição do fotocatalisador  $TiO_2$  no reator;
- Estudar os parâmetros de operação das reações de oxidação de etileno: espessura do filme de fotocatalisador depositado no reator; vazão volumétrica do gás no reator; concentração inicial de etileno, intensidade luminosa da luz UV-A.
- Determinação dos parâmetros cinéticos de reação.
- Caracterizar o fotocatalisador antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por frutas;
- Avaliar a utilização da fotocatalise na remoção de etileno produzido por frutas.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são apresentados alguns aspectos importantes relacionados aos efeitos do etileno na fisiologia de frutas e hortaliças, destacando a importância da remoção desse gás dos ambientes de armazenamento e transporte. Posteriormente, é apresentada algumas técnicas utilizadas para o controle de etileno, assim como os principais entraves existentes relacionados a utilização delas são apresentados e discutidos. Em seguida, a técnica de oxidação fotocatalítica, bem como seus parâmetros operacionais são abordados. Por fim, são apresentados os trabalhos relacionados a aplicação da fotocatalise na remoção de etileno.

### 2.1 ETILENO EM FRUTAS E HORTALIÇAS: PRODUÇÃO E EFEITOS

O etileno,  $C_2H_4$ , é um gás que atua como hormônio em plantas e produtos vegetais. É comumente conhecido por ser produzido por vegetais como, por exemplo, por frutas climatéricas. Mas, o etileno também é gerado por fontes antropogênicas como, por exemplo, durante a combustão incompleta de hidrocarbonetos em motores de combustão interna ou aquecedores. Além disso pode ser gerado na combustão de carvão, óleo, gás natural e biomassa. Pode ser também encontrado em fumaça de cigarro, juntamente com gases naturais, etc (GENARD, 2005; KELLER et al., 2013).

O mecanismo de síntese biológica de etileno em plantas inicia com a conversão do aminoácido metionina em ácido 1- carboxílico-1-aminociclopropano (ACC). Esta reação é intermediada por duas enzimas ACC sintetase e ACC oxidase, este mecanismo é amplamente estabelecido e relatado em estudos de fisiologia de plantas (VAN DE POEL; VAN DER STRAETEN, 2014).

A produção de etileno é auto catalítica na maioria das frutas, ou seja, a presença de etileno no interior da fruta ou a presença de etileno no ar que está em contato com a fruta ativa mecanismos relacionados a síntese de etileno e assim ocasiona a aceleração da produção deste gás (GENARD, 2005; ZHANG et al., 2017).

São diversos os fatores que afetam a taxa e a quantidade de etileno produzido pelo sistema fisiológico de frutas, como por exemplo: o tipo e a quantidade de fruta, o grau de maturação, o período de estocagem, a

temperatura e a composição atmosférica do ar ambiente em que está em contato com a fruta, etc. Esses fatores afetam tanto a taxa de produção e, consequentemente, a quantidade, ou seja, a concentração de etileno no local de estocagem, quanto o seu efeito na fruta que fica exposta (KELLER et al., 2013).

O quadro 1 mostra os valores de taxa de produção de etileno, níveis de sensibilidade ao etileno e os principais efeitos/danos ocasionados em frutas e hortaliças.

Quadro 1. Taxa de produção de etileno, níveis de sensibilidade ao etileno e os principais efeitos ocasionados em frutas e hortaliças.

Produto	Taxa de produção ( $\mu\text{L kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Sensibilidade (ppmv)	Efeitos / Danos
Cereja	Muito baixo <0,1	Baixa (3-5)	Redução da firmeza de polpa
Batata	Muito baixo <0,1	Média (0,5-3)	Indução de brotação
Flores	Muito baixo <0,1	Alta (0,01-0,5)	Dobra de folhas
Pepino	Baixo 1 - 1	Alta (0,01-0,5)	Amarelamento
Kivi	Baixo 1 - 1	Alta (0,01-0,5)	Apodrecimento
Banana	Médio 1- 10	Alta (0,01-0,5)	Apodrecimento
Tomate	Médio 1- 10	Alta (0,01-0,5)	Apodrecimento, perda de água
Abacate	Alto 10-100	Alta (0,01-0,5)	Apodrecimento
Maçã	Muito alto >100	Alta (0,01-0,5)	Escaldadura, danos na polpa
Maracujá	Muito alto >100	Alta (0,01-0,5)	Apodrecimento

Fonte: Adaptado de Keller et al., (2013).

Os valores de taxa de produção de etileno variam muito dependendo do tipo do fruto, partindo de valores abaixo de 0,1 até valores acima de 100  $\mu\text{L kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

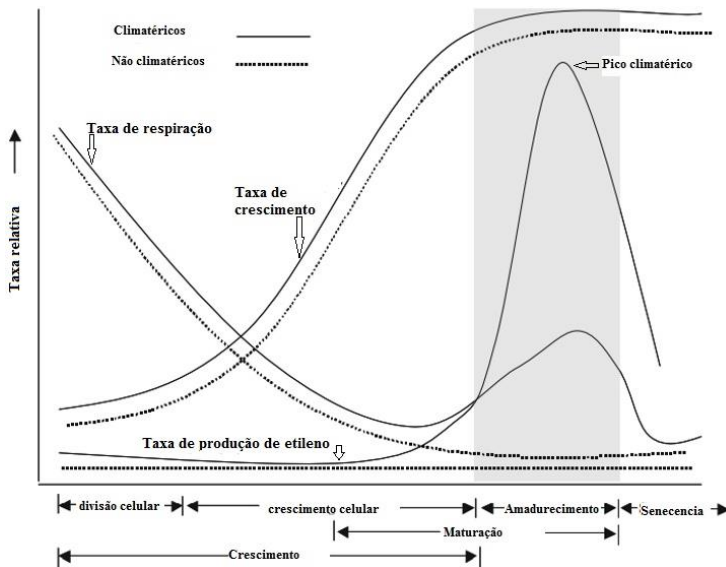
A sensibilidade ao etileno também varia muito, partindo de valores de 0,01 até 5 ppmv de etileno. Estes valores de sensibilidade representam o quanto sensível, ou seja, a concentração volumétrica mínima necessária para que o fruto comece a acelerar o processo de maturação e, a apresentar os sintomas causando danos aos frutos. Por exemplo, no caso do tomate, um fruto altamente sensível ao etileno, valores de concentração entre 0,01

a 0,5 ppmv já propiciam efeitos nos frutos. De outra forma a cereja somente apresenta efeitos quando exposta a uma concentração de etileno maior que 3 a 5 ppmv. Diversos danos podem ser resultantes da exposição do fruto com o etileno, estes danos geralmente culminam no descarte do fruto (KELLER et al., 2013).

O amadurecimento dos frutos é um processo regulado durante o desenvolvimento destes. Este processo é acompanhado por uma série de fenômenos bioquímicos, como: mudança de cor, aumento dos teores de açúcar, redução da acidez, redução da textura de polpa e a formação de compostos voláteis, que, ao final, conferem melhoria nos aspectos relacionados a qualidade sensorial, por exemplo. As alterações bioquímicas e fisiológicas que ocorrem durante o amadurecimento da fruta são conduzidas por uma sequência de eventos a nível molecular que se iniciam com a ativação das vias de sinalização. Na maturação de frutos, o etileno é considerado a principal molécula de sinalização para início deste processo (CHEN; HUANG; YI, 2014; PECH et al., 2012; WARTON; WILLS; KU, 2000).

Os frutos climatéricos e não climatéricos apresentam taxa de respiração e de produção de etileno de acordo com o estágio fenológico em que se encontram (PECH et al., 2012). Conforme apresentado na Figura 1, a taxa de respiração de frutos reduz durante o período de crescimento, apresentando o menor valor antes de iniciar o amadurecimento do fruto. Após este período a taxa de respiração volta a aumentar atingindo um pico no estágio de amadurecimento e, logo após, a taxa de respiração volta a reduzir, apresentando o menor valor no período de senescência do fruto (PAUL; PANDEY; SRIVASTAVA, 2012).

Figura 1. Representação esquematizada do perfil de crescimento, respiração e produção de etileno durante o desenvolvimento, maturação e senescência de frutos climatérico e não climatéricos.



Fonte: adaptado de (PAUL; PANDEY; SRIVASTAVA, 2012).

A taxa de produção de etileno também varia durante os diferentes estágios fenológicos. No primeiro estágio, durante o período de crescimento da fruta, a produção de etileno é mínima. A taxa de produção de etileno começa a aumentar logo após o término do estágio de crescimento da fruta, chegando até um ponto máximo que pode coincidir com o período no qual a taxa de respiração é máxima. Este ponto no qual a taxa de produção de etileno atinge o maior valor é chamado de pico climatérico. Após o pico climatérico o fruto reduz a taxa de produção de etileno até o período de senescência (PAUL; PANDEY; SRIVASTAVA, 2012).

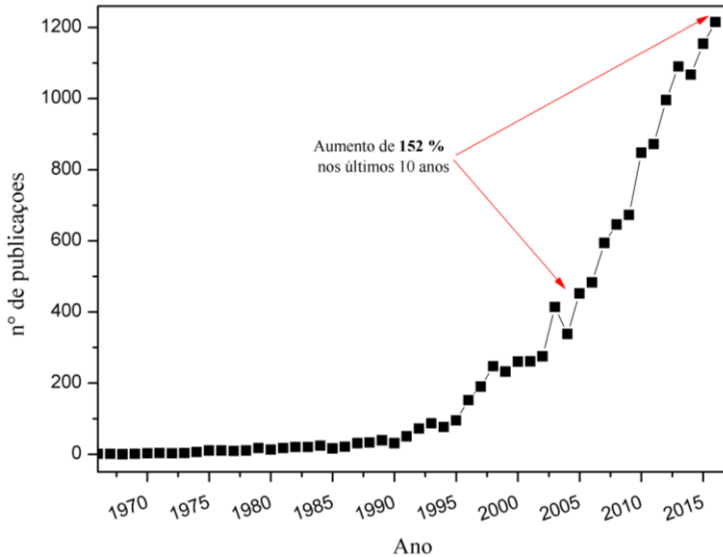
O etileno em concentrações baixas, de aproximadamente 10 microlitros por litro (10 ppmv) quando em contato com alimentos frescos, como frutas climatéricas, desencadeia uma série de reações metabólicas. Estas resultam respostas que são benéficas, como o desenvolvimento de características como o sabor, textura, aroma e coloração. Entretanto, o etileno pode também ocasionar a maturação acelerada dos frutos, resultando na redução de aspectos relacionados a qualidade do fruto,

como por exemplo, a descoloração dos frutos, alterações na textura da polpa, e outros danos que ocasionam a redução do valor de venda e até a inviabilidade de comercialização, fazendo com que estes frutos sejam descartados (FAO, 2017; PECH et al., 2012).

Produtos vegetais como frutas e hortaliças são altamente perecíveis. Atualmente, os valores de descarte de frutas e vegetais anualmente está estimado em 45-50% do total produzido no mundo, correspondendo a 1,18 bilhão de toneladas de alimentos (FAO, 2017). Assim o desenvolvimento de tecnologias que minimizem as perdas relacionadas a pós colheita são amplamente investigadas por ser uma questão de segurança alimentar, principalmente devido à grande população mundial e a disponibilidade limitada de recursos naturais (FAO, 2017).

Fazendo uma busca nas bases de dados Scopus com as palavras: ((fruits or vegetables) AND ("Storage Life" or postharvest) AND (ethylene or ethene)), foi obtido um número expressivo de trabalhos publicados nesta área. Pode ser destacado o aumento de 152% no número de trabalhos publicados nos últimos 10 anos, mostrando assim a importância atual do tema (Figura 2).

Figura 2. Número de trabalhos disponíveis na base de dados Scopus, palavras-chave ((fruits or vegetables) AND ("Storage Life" or postharvest) AND (ethylene or ethene)).

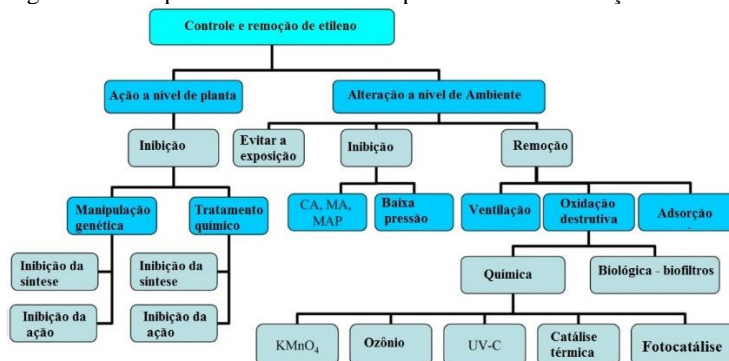


Fonte: o autor.

## 2.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ETILENO

Atualmente, existem diversas técnicas que são aplicadas para o controle e para a remoção do etileno de ambientes de armazenamento de frutas. Dentre as técnicas a inibição da síntese de etileno em frutas, o controle e a remoção do etileno presente em ambientes de transporte e armazenamento de produtos hortícolas são realizados por meio de diversas tecnologias. Os modos de controle de etileno vão desde a redução da taxa de biossíntese até a eliminação por processos oxidativo avançados (KELLER et al., 2013) (Figura 3).

Figura 3. Principais técnicas utilizadas para controle e remoção de etileno.



Fonte: Adaptado de (KELLER et al., 2013).

Para o desenvolvimento destas técnicas são empregadas diversas áreas da ciência, muitas destas envolvem estudos na área da biologia molecular, química, física, entre outros. Entretanto é conveniente cruzar estas informações e fazer o uso de estudos multidisciplinares que levem em conta os diferentes aspectos envolvidos no desenvolvimento e na aplicação destas técnicas de controle do etileno.

Muitas destas técnicas estão disponíveis no mercado e podem ser facilmente utilizadas para esta finalidade. As técnicas incluem modos de ação que vão desde a inibição da biossíntese do etileno ou no controle da sua resposta em processo fisiológicos, até processo que realizam a simples remoção por ventilação, ou o “sequestro” do etileno por adsorção, ou a “eliminação” do etileno por oxidação catalítica, ozonização, fotólise e, recentemente por fotocatálise (DE CHIARA et al., 2015; PATHAK et al., 2017a).

A escolha de qual técnica será utilizada depende do tipo de produto a ser manejado, visto que se o produto tiver um valor de venda elevado, a utilização de uma técnica que apresente maior custo como por exemplo a utilização de embalagem específicas pode ser uma alternativa viável. Por outro lado, se o custo da embalagem for maior que o produto em si, esta pode se tornar inviável.

Algumas destas técnicas e produtos comercialmente disponíveis são apresentadas nos quadros 1 e 2 (PATHAK et al., 2017a).

Quadro 2. Produtos comercialmente disponíveis para manejo de etileno em produtos hortícolas. Adaptado de PATHAK et al., 2017a.

Modo de ação	Nome comercial do produto	Tipo de produto	Material usado	Empresa e País de origem
Inibição de etileno	Retain <sup>®</sup>	Não especificado	aminoetoxivinilglicina	Valent BioScience, USA
	SmartFresh <sup>T</sup> <sub>M</sub>	Sachê e outros	1-metilciclopropeno	AgroFresh, USA
Absorção/Adsorção	It'sFresh!	Folhas/lâminas	Paládio impregnado em zeólitas	It'a Fresh!, UK
	PrimePro <sup>®</sup>	Folhas/lâminas	Não especificado	DeltaTRAK, USA
	Extend-A-Life <sup>™</sup> Produce Saver <sup>™</sup>	Filtro, sachê	Não especificado	AgraCo tech, USA
	KEEPFRESH <sup>®</sup>	Folhas/ sachê	Não especificado	Teck Blue, SL Keepfresh, Espanha
	Não especificado	Sachê, filtro, sistemas de armazenamento	Não especificado	CJS Ethylene filters, USA
	Peakfresh	Bolsas	Filme de LDPE e minerais	Peakfresh, Austrália
	Green Bags <sup>™</sup>	Não especificado	Argila	Ever-fresh, USA
	EC-3+	Sachê, filtro, sistemas de filtração	Zeólita impregnada com KMnO <sub>4</sub>	Ethylene control, USA
	Bi-On <sup>®</sup> , ETHYL STOPPER	Sistemas de filtração, sachê	Não especificado	Bioconservación, Espanha
	Não especificado	Filtro de gás etileno	Alumina impregnada com KMnO <sub>4</sub>	CargoDepot, Mexico
	Ryan <sup>®</sup>	Sachê, filtro	Não especificado	SensitecCo, USA



Quadro 3. Produtos comercialmente disponíveis para manejo de etileno em produtos hortícolas. Adaptado de PATHAK et al., 2017a.

Modo de ação	Nome comercial do produto	Tipo de produto	Material usado	Empresa
Oxidação	ETI 25,50	Sistemas de absorção	Não especificado	Fruit Control Equip, Itália
	Não especificado	Sachê, equipamentos de armazenamento	KMnO <sub>4</sub>	Prodew Water & air, USA
	Air repair ethylene adsorbes	Embalagens, coberturas	Não especificado	DeltaTRAK, USA
	Não especificado	Filtro, sachê	Alumina impregnada com KMnO <sub>4</sub>	Ozeano, Espanha
	Bio-Turbo	Sistema de filtração de ar	Ozônio	Miatech, USA
	Purfresh equipment	Não especificado	Não especificado	Purfresh, USA
	Não especificado	Não especificado	Não especificado	Ozone solution, USA
	Não especificado	Não especificado	Não especificado	Eco Sensors, USA
Oxidação catalítica	SWINGTHERM-B S	Sistema de filtração de ar	Não especificado	Fruit Control equip, Itália
	Não especificado	Não especificado	Não especificado	Absorger, Franca
	Não especificado	Não especificado	Não especificado	Besseling BV, Holanda
	Não especificado	Não especificado	Platina de alumínio	Van Amerongem, Holanda
Oxidação fotocatalítica	ECOscrub	Sistema de filtração de ar	Catalisador + luz UV	Absorger, França
	AiroCide®	Sistema de filtração	Catalisador + luz UV	KES Science, USA
	FRESH+™	Sistema de filtração	Catalisador + luz UV	Fresh Plus int, USA

A aplicação de reguladores de crescimento como os produtos comerciais Retain® (aminoetoxivinilglicina), GA<sub>3</sub> (ácido giberélico), ou 1-MCP. (1-metilciclopropeno) tem apresentado resultados satisfatórios para o controle da maturação (STEFFENS et al., 2009), entretanto os frutos que são tratados com estes produtos químicos acabam tendo seu sistema fisiológico alterado, o que pode resultar em grandes alterações nas características de sabor e outros aspectos sensoriais, reduzindo a sua qualidade e aceitação pelo mercado consumidor. Outro fator importante a ser considerado é que de acordo com a legislação nacional que trata sobre a produção e comercialização de produtos orgânicos, a utilização destes produtos químicos não é permitida no Brasil. O que acaba limitando ainda mais o uso destes produtos, tendo em vista a expansão da produção e o aumento da demanda de produtos orgânicos no Brasil nos últimos anos.

O uso de técnicas mais simples como a ventilação pode parecer eficiente para remoção do etileno produzido pelas frutas. Entretanto, a troca do ar usando ventilação forçada pode promover alterações na temperatura do ambiente de estocagem de frutas, visto que o sistema de ventilação deve estar ligado constantemente, podendo resultar em aumento da temperatura e redução da umidade do local. Além disso, pode promover um incremento na taxa de respiração e até acelerar a maturação, resultando em perdas significativas de qualidade do fruto (KELLER et al., 2013).

Na estocagem e transporte em ambiente com atmosfera controlada é realizada a alteração da concentração original do ar, no qual os valores de oxigênio, nitrogênio, argônio e dióxido de carbono que comumente são de 78%, 21%, 1% e 360 ppmv, respectivamente, são alterados. A alteração da atmosfera é feita reduzindo os valores de concentração volumétrica de oxigênio abaixo de 8% e aumentando os valores de concentração volumétrica de dióxido de carbono entre 1 e 25%. O uso desta técnica tem apresentado bons resultados, entretanto a principal limitação é a necessidade de estudos específicos para cada tipo de cultura e cultivar, visto que os valores ótimos para cada caso pode variar significativamente dependendo do tipo de fruta a ser armazenada (D'AQUINO et al., 2016). Além disso, uma vez estabelecida a atmosfera ideal, é necessário a manutenção desta, o que resulta em altos custos e, também, a inviabilidade de manipulação do produto durante o período de estocagem (KELLER et al., 2013).

Outra técnica também utilizada para eliminar o etileno presente em ambiente de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças é a oxidação térmica com uso de catalisador. Entretanto, na oxidação catalítica uma grande quantidade de energia é necessária para ativar o catalisador, o que resulta em problemas ainda mais graves como a aceleração da maturação devido ao aumento da temperatura do ambiente. Apesar de alguns estudos recentes terem apresentado valores satisfatórios de conversão de etileno em baixas concentrações, ainda o uso desta técnica é limitada devido a necessidade de uso de elevadas temperaturas (LI et al., 2016; NJAGI et al., 2012).

O ozônio, composto altamente oxidante, pode ser utilizado para degradar compostos orgânicos voláteis como, por exemplo, o etileno. Mas, esta técnica apresenta um elevado custo devido a tecnologia empregada. Este elevado custo é devido a necessidade de equipamentos para concentração ou para a produção de oxigênio e dos equipamentos que geram o ozônio a partir do oxigênio do ar. O ozônio é um composto altamente instável e deve ser constantemente produzido para se manter uma concentração mínima suficiente para manter baixo os valores de etileno. Mas o principal fator limitante da utilização desta técnica são os riscos de intoxicação por inalação em caso de vazamento de ozônio. De acordo com o limite de exposição definido pela EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), a concentração volumétrica no ar deve ser menor que 75 ppb para 8 horas de exposição ou menor que 300 ppb para 15 minutos. Assim, o risco de intoxicação é muito alto, o que tem inviabilizado o uso do ozônio (KELLER et al., 2013; NIELSEN et al., 2015).

O controle de etileno usando luz UV-C ou UV-A diretamente no fruto não é recomendado devido a ocorrência de danos nos tecidos vegetais quando exposto a tal radiação. Um estudo realizado por Lourenço et al., (2017), mostrou que o tratamento e controle de etileno usando luz UV-A em mamão papaya promoveu a descoloração, e o aparecimento de manchas escuras na superfície do fruto inviabilizando a comercialização. O uso de luz UV-C também não é aconselhado pois este tipo de irradiação quando em contato com o oxigênio do ar pode resultar na formação de ozônio. Em um trabalho realizado por Pathak et al., (2017b), avaliando a utilização de luz UV-C na decomposição de etileno observou a formação de ozônio como subproduto. Além disso, segundo os autores o emprego desta técnica não foi eficiente para a completa

remoção de etileno quando realizado a aplicação da técnica em um experimento utilizando etileno produzido por frutas.

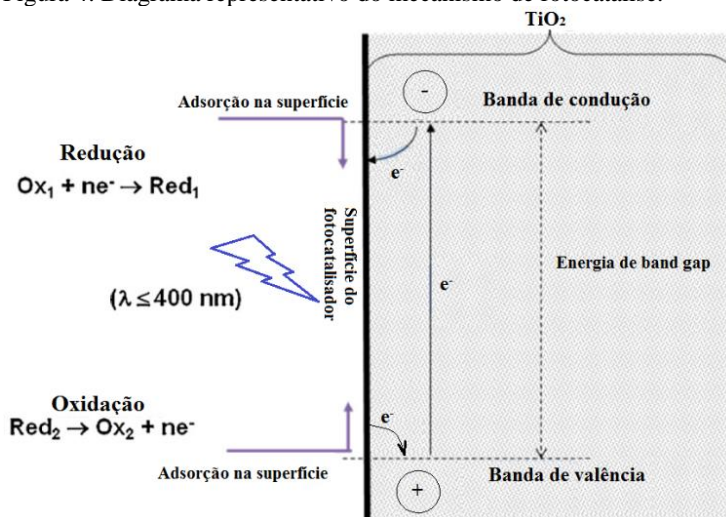
Técnicas de oxidação do etileno usando permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , e outros tipos de produtos produzidos a base deste composto são amplamente utilizadas atualmente devido a sua facilidade de utilização e o seu baixo custo (KELLER et al., 2013; SPRICIGO et al., 2017). Estes produtos podem ser utilizados em recipientes pequenos, onde a quantidade de etileno seja baixa, caso contrário o permanganato de potássio será rapidamente consumido, sendo então necessário a substituição do produto. Além do mais, a utilização deste tipo de produto pode resultar em altas quantidades de resíduos quando utilizado em larga escala.

Neste sentido o desenvolvimento de uma técnica eficiente, ambientalmente amigável e que tenha baixo custo como a fotocatalise pode ser uma alternativa eficaz para o controle de etileno.

### 2.3 FOTOCATÁLISE

O mecanismo de fotocatalise é composto inicialmente pela ativação do catalisador com geração do par elétron-lacuna na sua superfície (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Para ser ativado o fotocatalisador, geralmente um semicondutor, precisa ser irradiado por uma fonte de luz com comprimento de onda relacionado a uma energia igual ou maior que a energia de *band gap*, ou seja, uma energia que seja capaz de promover a migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução do material semicondutor, criando uma lacuna eletrônica na borda da banda de valência. A lacuna formada na banda de valência é fortemente oxidante e o elétron na banda de condução fortemente redutor (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2017). Logo a partícula do semicondutor pode atuar como doador ou receptor de elétrons para moléculas que estão em contato com o fotocatalisador. O mecanismo de reações de fotocatalise está representado na Figura 4.

Figura 4. Diagrama representativo do mecanismo de fotocatalise.



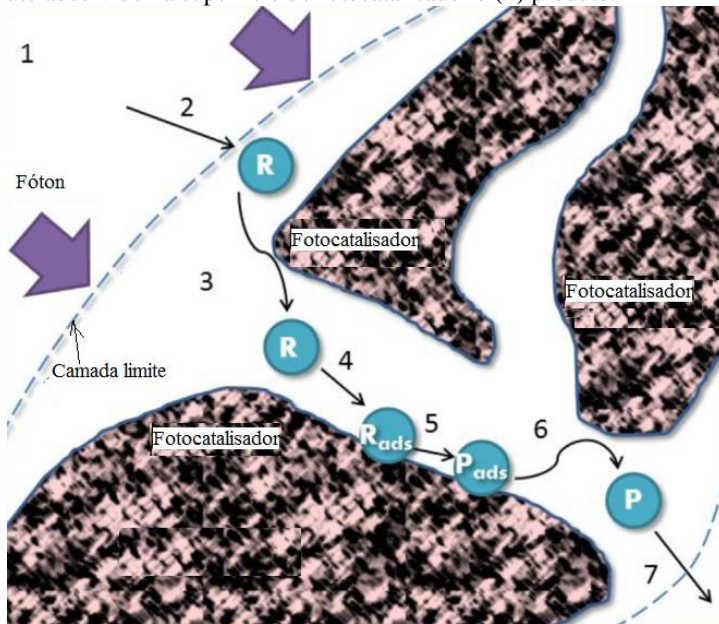
Fonte: Adaptado de Herrmann (2010).

O  $\text{TiO}_2$  é o fotocatalisador mais utilizado em reações de fotocatalise, este necessita ser irradiado por luz UV, com comprimento de onda menor que 380 nm (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Na fotocatalise heterogênea deve ocorrer o contato entre a partícula sólida do fotocatalisador e as moléculas dos reagentes. Assim, na fotocatalise heterogênea ocorrem fenômenos de transferência de massa no qual o mecanismo completo é dividido em sete passos (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015), conforme representado na Figura 5: (1) transferência de massa dos reagentes do interior da fase fluida para a proximidade da superfície do fotocatalisador, difusão externa; (2) difusão interna dos reagentes através dos poros na partícula do fotocatalisador; (3) adsorção do reagente na superfície do fotocatalisador sobre os sítios ativos; (4) interação entre as moléculas de substâncias reagentes adsorvidas ou entre moléculas adsorvidas, e moléculas na fase gás, reação propriamente dita (conforme apresentado na figura 4); (5) dessorção dos produtos de reação da superfície do fotocatalisador; (6) difusão dos produtos do interior da partícula do fotocatalisador para a superfície externa; e (7) transferência de massa dos produtos das proximidades da superfície para o interior da fase fluida. Teoricamente, qualquer uma das etapas, descritas anteriormente, pode ser a etapa limitante que controla a

velocidade da reação como um todo (LEVENSPIEL, 1999; ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

Figura 5. Esquema representativo do processo de transferência de massa na partícula do fotocatalisador. 1 -7) etapas de reação heterogênea de fotocatalise, (R) reagente, (R<sub>ads</sub>) reagente adsorvido na superfície do fotocatalisador, (P<sub>ads</sub>) produto adsorvido na superfície do fotocatalisador e (P) produto.

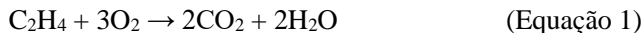


Fonte: adaptado de (ZHONG; HAGHIGHAT, 2015).

Processos oxidativo avançados geralmente seguem o modelo cinético de reação de Langmuir-Hinshelwood, sendo caracterizado pelo equilíbrio de adsorção-dessorção do substrato na superfície do catalisador, seguido da reação de oxidação, onde a adsorção e habilidade para a oxidação fotocatalítica são fatores que controlam a performance destes processos (EINAGA et al., 2015).

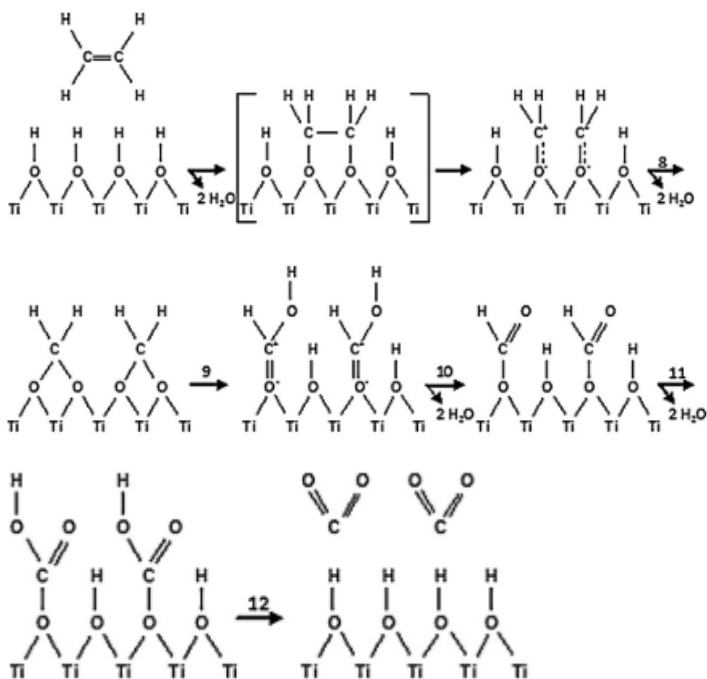
A reação de fotocatalise ocorre na superfície de materiais semicondutores como o  $\text{TiO}_2$  que quando irradiado por uma radiação com comprimento de onda suficiente para ativação do fotocatalisador, resulta na transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron ( $e^-$ ) - lacuna ( $h^+$ ), posteriormente, uma

série de reações de redução e oxidação resultam na oxidação de etileno, formando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água (KELLER et al., 2013), de acordo com a equação (1).



Uma representação esquematizada do mecanismo de oxidação fotocatalítica de etileno foi proposta por (HAUCHECORNE et al., 2011) (Figura 6).

Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de reação de oxidação fotocatalítica de etileno.



Fonte: adaptado de (HAUCHECORNE et al., 2011).

No mecanismo proposto pelos autores uma molécula de etileno gasoso se liga a superfície do fotocatalisador formando um formaldeído ligado coordenadamente ao metal (monodentado e bidentado), em

seguida forma-se ácido fórmico e por fim dióxido de carbono. Conforme proposto e observado pelos autores, apenas dióxido de carbono é observado na fase gasosa. Logo os possíveis intermediários de reação são formados na superfície do fotocatalisador durante a oxidação completa do etileno, e assim nenhum outro composto é detectado na fase gasosa. O mecanismo proposto pelos autores foi desenvolvido avaliando-se a reação de oxidação fotocatalítica de etileno utilizando técnicas de FTIR in situ que possibilitou a identificação dos grupamentos químicos formados na superfície do fotocatalisador.

## 2.4 TIPOS DE FOTOREADORES

Em geral estudos com catálise, utilizam reatores tubulares de leito empacotado, em reatores com tamanho conhecido, onde a taxa de reação é avaliada em condições onde esta não é influenciada pela difusão e convecção das moléculas na fase gasosa, considerando o reator de fluxo pistonado ideal (EINAGA et al., 2015). Entretanto no caso de reações fotocatalíticas, reatores de leito empacotado são pouco utilizados devido a necessidade de ocorrer a absorção de luz para ativar o fotocatalisador. Assim, o fotocatalisador que se encontra no interior, não é ativado e a reação de fotocatalise não ocorre neste caso.

Pode-se observar que em reatores que apresentam dimensões maiores que a capacidade de penetração da luz, a fotoatividade é reduzida, devido a dispersão de luz no reator. Em reatores fotocatalíticos, a área de fotocatalisador exposta à luz deve ser maximizada para se ter um melhor aproveitamento dos fótons de luz emitidos pela lâmpada e assim otimizar a reação (BECHEC et al., 2016).

As reações de fotocatalise são influenciadas por inúmeros parâmetros, como por exemplo: o tipo de lâmpada, tipo de substrato, a geometria do fotoreator, a concentração inicial do poluente, a concentração de oxigênio e a presença de água (umidade) (LIN; WENG; CHEN, 2014; NIELSEN et al., 2015). Entretanto, uma das maiores limitações da utilização desta técnica é a configuração do fotoreator e a deposição do fotocatalisador.



## 2.5 DEPOSIÇÃO DE FOTOCATALISADOR EM TUBO DE VIDRO BOROSILICATO

O vidro de borosilicato é comumente utilizado como suporte devido a sua alta transparência, ou seja, alta razão de transferência de fótons através do vidro. Além disso, o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  P25 tem a capacidade de aderir com facilidade na superfície do vidro de borosilicato sem apresentar redução significativa na sua atividade fotocatalítica, tornando ainda mais favorável à sua utilização nestes casos. Outra característica favorável para sua utilização como suporte é que o vidro borosilicato é inerte tanto em relação ao fotocatalisador como para a maioria dos poluentes, além de ser um material que apresenta um baixo custo comercial.

Neste sentido, visando a utilização de suportes para a utilização de vidro borosilicato como fotoreatores, diversos métodos para deposição de fotocatalisador sobre superfícies de vidro têm sido desenvolvidas e aplicadas. Alguns exemplos de técnicas de deposição de fotocatalisador são: eletrodeposição; cobertura com tinta; deposição ácida e tratamento térmico (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017; PADOIN et al., 2016; VERBRUGGEN et al., 2011).

Entretanto, muitas destes métodos de deposição de fotocatalisador necessitam de equipamentos sofisticados, altas quantidades de energia resultando, na maioria das vezes, em processos caros, o que pode até inviabilizar a utilização da fotocatalise em larga escala, sendo então utilizados apenas para fins de pesquisa.

Aliado a fatores de custo, algumas técnicas de deposição de fotocatalisador podem ocasionar fenômenos que podem culminar na perda de fotoatividade do fotocatalisador. Por exemplo, no uso de tratamento térmico, a utilização de altas temperaturas pode induzir à difusão de heteroátomos do vidro para o fotocatalisador, resultando em alterações nas propriedades do fotocatalisador e consequentemente redução da sua eficiência na reação de fotocatalise (NETI et al., 2010).

## 2.6 ESPESSURA DO FILME DE FOTOCATALISADOR

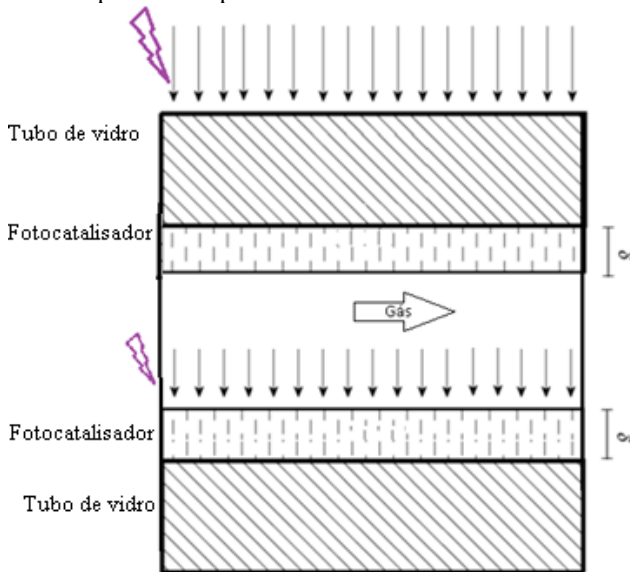
Outro fator de grande importância é a característica do filme de fotocatalisador depositado no vidro. Este deve ter uma distribuição uniforme na parede do vidro, otimizando assim a área de fotoatividade, e

assim maximizando a área útil do fotoreator. Neste sentido, a espessura do filme de fotocatalisador a ser depositado deve ser otimizada.

Como também relatado por Herrmann, (2010) a taxa da reação tende a aumentar linearmente com o incremento da quantidade de fotocatalisador, até chegar a um limite máximo no qual a taxa de reação é constante.

De outro modo, em fotoreatores do tipo tubular (Figura 7), nos quais a deposição do fotocatalisador deve ser feita na parede interna do tubo de vidro, a utilização de grandes quantidades de fotocatalisador, ou de camadas muito espessas, podem resultar na redução da taxa da reação, principalmente devido à baixa distribuição de luz através das camadas de fotocatalisador, e da necessidade de ocorrer a passagem de luz de uma camada e, posteriormente, atingindo a outra camada onde a reação também irá ocorrer.

Figura 7. Representação da vista em corte de um tubo de vidro com fotocatalisador depositado na parede interna.



Fonte: adaptado de Camera-Roda; Santarelli, 2007.

Adicionalmente, os altos valores de espessura de filme de fotocatalisador podem ocasionar uma redução na eficiência fotocatalítica

devido à alta resistência a transferência de massa e cargas na matriz porosa, quando se considera que a reação ocorre em toda parede interna do tubo. Em um reator tubular com fotocatalisador depositado na parede interna, dois mecanismos de ativação são considerados: ativação do catalisador pela parte dorsal do filme fotocatalítico depositado no tubo e a ativação do fotocatalisador pela parte frontal do filme fotocatalítico depositado no tubo, conforme representado na Figura 7 (CAMERA-RODA; SANTARELLI, 2007; PADOIN; SOARES, 2017; QUICI et al., 2010).

Assim, para maximizar a utilização de fótons e o fotocatalisador empregado, a espessura do filme de fotocatalisador deve ser otimizada para permitir uma melhor eficiência nas reações fotocatalíticas.

## 2.7 PARÂMETROS DE PROCESSO EM REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS DE ETILENO

A seguir são apresentados os valores de parâmetros experimentais utilizados em experimentos de oxidação fotocatalítica de etileno e as respectivas referências (Quadro 4 e 5). Os dados foram obtidos de estudos publicados que aplicaram a fotocatalise para a degradação de etileno. Estão apresentados os valores de temperatura do gás na reação, concentração inicial de etileno utilizada para as reações, valores de umidade relativa do gás, tipo de catalisador, especificação da lâmpada, valores de vazão volumétrica utilizada nos experimentos e a referência dos trabalhos nos quais os dados foram coletados.

Quadro 4. Condições experimentais utilizadas em experimentos de oxidação fotocatalítica de etileno.

Temperatura (°C)	Concentração inicial de etileno (ppmv)	Umidade relativa (%)	Catalisador	Lâmpada	Vazão volumétrica	Referência
30 – 110	500	-	TiO <sub>2</sub> , Pt/TiO <sub>2</sub>	UV (GE F4T5, 4W)	60 mL min <sup>-1</sup>	(FU et al., 1996)
30	-	-	JRC-TiO <sub>2</sub>	UV (Toshiba SHL, 100W)	0 (volume 100 cm <sup>3</sup> )	(PARK et al., 1999)
30 - 40	48,99 ; 1055	60	TiO <sub>2</sub> - pellets	UV (Wyco, 8 W)	10 - 90 mL min <sup>-1</sup>	(SIRISUK; HILL; ANDERSON, 1999)
25	-	0	TiO <sub>2</sub> -N	UV (100W) e visível (15 - 100W)	1,75 mL min <sup>-1</sup> (0,5 litros)	(KUMAR; FEDOROV; GOLE, 2005)
3 ± 1	45,5	90 ± 3	TiO <sub>2</sub> /ACF -Pt	UV (Osram 300W)	0,28 mm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	(YE et al., 2009)
25	200	60	1g, TiO <sub>2</sub> - TNP	UV (Osram 300W)	100 mL min <sup>-1</sup>	(HUSSAIN; RUSSO; SARACCO, 2011)
90	75	-	Aerolyst® 7710 TiO <sub>2</sub>	UV (Sadechaf, 20W)	2,0 L min <sup>-1</sup>	(VERBRUGGEN et al., 2011)
26±2	5000	-	Aerolyst® 7710	UV-LEDs	-	(HAUCHECORNE et al., 2011)
90	50-75-100	0-12,5-25	Aerolyst 7710 TiO <sub>2</sub>	UV (Sadechaf)	2,0 L min <sup>-1</sup>	(TYTGAT et al., 2012)

Quadro 5. Condições experimentais utilizadas em experimentos de oxidação fotocatalítica de etileno.

Temperatura (°C)	Concentração inicial de etileno (ppmv)	Umidade relativa (%)	Catalisador	Lâmpada	Vazão volumétrica	Referência
25	150	-	TiO <sub>2</sub> -nanofibra	UV	0 (volume 160 mL)	(LI et al., 2012)
30 - 45	55-753	-	TiO <sub>2</sub> -C	Halógena (500W)	0,2 - 3 L min <sup>-1</sup>	(LIN; WENG; CHEN, 2014)
25	55 - 770	-	TiO <sub>2</sub> -N	Halógena (500W)	0 (volume 1,4 litros)	(LIN et al., 2014)
15	1; 1,5; 2,5; 8; 10	0	TiO <sub>2</sub> -Si; TiO <sub>2</sub> ; SiO <sub>2</sub>	UV (Osram) LI8/73 SUPRABLACK™	0 - 0,5 mL min <sup>-1</sup>	(DE CHIARA et al., 2015)
3 ± 1	30	75-90 ± 3	TiO <sub>2</sub> /ACF-irrad	UV (Bvrigth, 2 W)	0 (volume 50 litros)	(YE et al., 2015)
25 - 60	0,25 - 4,0	20-80	Quartzel® PCO - TiO <sub>2</sub>	UV (NNI 50/26 XL, Heraeus) 50W	2 - 12 L min <sup>-1</sup>	(NIELSEN et al., 2015)
22	50 - 400	-	TiO <sub>2</sub> P25	UV (Hg 500W)	50-250 mL min <sup>-1</sup> (volume 40 mL)	(EINAGA et al., 2015)
12; 25	0,5; 5,0; 10	90	TiO <sub>2</sub> - placa de vidro e PP	UV (STC, 8 W)	83,3 L min <sup>-1</sup>	(LOURENÇO et al., 2017)

Em geral, experimentos de laboratório utilizam concentração volumétrica de etileno em faixas que variam de 1 a 1000 partes por milhão volume (ppmv). No caso do etileno é recomendado realizar experimentos com uma concentração inicial variando de 1 a 100 ppmv, sendo esse o valor de concentração comumente observado em ambientes de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças. Além disso, nesta faixa de valores, comumente são observadas respostas fisiológicas relacionadas à presença do etileno. Assim, é conveniente estudar reações fotocatalíticas com valores de concentração próximos aos valores geralmente observados em ambientes de estoque, transporte e comercialização de frutas e hortaliças (KELLER et al., 2013).

Os valores de umidade relativa comumente utilizados em estudos variam de acordo com a aplicação proposta. No interior de câmeras frigoríficas, a umidade relativa fica em torno de 90%, devido ao mecanismo de respiração das frutas, que promove a formação de água como um dos produtos. Esta alta quantidade de água disponível no ambiente, seja em função da respiração da fruta ou proveniente do ambiente inicial mantém os valores de umidade relativa próximo a 90%. Entretanto, é sabido que o aumento da umidade para valores próximo a 90% pode reduzir a taxa de oxidação de etileno devido a adsorção preferencial da água nos sítios ativos do fotocatalisador (LIN; WENG; CHEN, 2014).

A lâmpada geralmente empregada nas reações de fotocatalise é do tipo UV-A. Entretanto, muitos estudos realizam experimentos com lâmpadas de alta potência, ocasionando aquecimento do sistema reacional e num maior custo de operação. Além disso, devido às características das reações de fotocatalise, é aconselhado utilizar lâmpadas que tenham menor potência, evitando assim a recombinação dos pares elétron-lacuna formados (EINAGA et al., 2015; NIELSEN et al., 2015).

Os valores de vazão volumétrica utilizados nos experimentos geralmente são limitados pelo tipo do aparato experimental montado, nas quais a configuração e a especificação, por exemplo, dos controladores de fluxo volumétrico podem limitar esta aplicação.

A temperatura de operação das reações de fotocatalise comumente são temperaturas estabelecidas pelo aquecimento da lâmpada devido a proximidade com a superfície do reator. Alguns estudos são realizados em ambientes que simulam a atmosfera de uma câmara de refrigeração de frutas ou hortaliças. Nestes experimentos a temperatura utilizada para reações fica próxima a 2 °C. Também são observados estudos realizados em temperatura ambiente, situação mais favorável quando se busca obter

resultados mais próximos a situações onde esta técnica possa ser aplicada no dia-dia.

## 2.8 APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE NO CONTROLE DA MATURAÇÃO DE FRUTAS

Os estudos que utilizam a fotocatalise como forma de controle de etileno de ambientes de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças em geral são realizados diretamente na avaliação da oxidação do etileno sem levar em conta outros fatores que podem interferir na eficiência do uso desta técnica. Como, por exemplo, a presença de outros gases juntamente com o etileno, e os que fazem parte da composição do ar de ambientes de estocagem (Quadro 5).

De Chiara et al. (2015) estudaram a oxidação fotocatalítica de etileno em um reator de fluxo contínuo, neste estudo os autores avaliaram a aplicação da fotocatalise no controle de maturação de tomates. Para a realização do experimento in vivo, os autores colocaram em dois sacos plásticos devidamente fechados, tomates verdes, em um destes sacos foi conectado uma alimentação contínua de etileno com 8 ppmv, e ao outro saco plástico foi conectado a saída de um reator fotocatalítico composto por nanocompósitos mesoporosos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

No trabalho em questão, os autores realizaram a degradação de etileno de uma fonte externa, e não do etileno que era produzido pelos tomates. Logo, o reator fotocatalítico permaneceu degradando continuamente o etileno proveniente da corrente de gás de entrada (contendo ar e etileno sintético), ou seja, a aplicação do trabalho acabou não sendo realizada de modo a eliminar o etileno produzido pelos frutos e sim uma fonte externa de etileno sintético. Dentre os resultados obtidos, os autores observaram que os tomates que foram expostos ao fluxo de saída de etileno após a reação de fotocatalise, ou seja, sem etileno (sendo este degradado ao passar pelo reator), apresentaram melhores aspectos fisiológicos (cor) do que os frutos que foram submetidos ao tratamento com 8 ppmv de etileno. Além disso, cabe ressaltar que a aplicação de uma corrente contínua contendo etileno e o efetivo contato deste gás com os frutos pode acelerar a maturação destes frutos.

No estudo realizado por De chiara et al., (2015), foram avaliados apenas valores referentes à mudança de cor da pele, sendo este um fator relacionado diretamente à mudança de estágio de maturação. Entretanto, os parâmetros de operação do reator não foram estudados, visto que

estudos que relacionam parâmetros fisiológico, químicos e de engenharia também devem ser considerados.

Também com o objetivo de estender a vida de prateleira, ou seja, atrasar a maturação e senescência de frutos, Lourenço et al. (2017) estudaram a aplicação da fotocatalise para controle de etileno produzido por mamão papaya em um experimento usando caixas de plástico hermeticamente fechadas. Estudando parâmetros fisiológicos como firmeza e cor dos frutos, os autores observaram que nas caixas onde o etileno foi eliminado usando fotocatalise, os frutos apresentaram maior firmeza de polpa e uma coloração mais esverdeada, indicando a ocorrência de um retardo na maturação, possivelmente devido a eliminação do etileno no ambiente.

Entretanto no estudo de Lourenço et al. (2017) não foram considerados os valores de concentração dos gases dióxido de carbono e oxigênio, gases estes que estão diretamente relacionados à taxa de respiração de frutos e, conseqüentemente ao grau de maturação. A não consideração destes parâmetros pode prejudicar os resultados, caso seja feita uma aplicação a longo prazo ou usando um recipiente onde a concentração de dióxido de carbono atinja um valor elevado rapidamente (BOTH et al., 2017; FAGUNDES et al., 2015).

No estudo de Lourenço et al. (2017), os autores utilizaram um reator e um sistema de recirculação de gases no qual a velocidade do gás em e o tempo de residência no interior do reator e da câmara de armazenamento de frutos não era controlada. Além disso, não foi realizado um dimensionamento buscando determinar uma condição operacional mínima para que o reator fosse efetivo na eliminação do etileno ali presente.

Pathak et al. (2018) realizaram o estudo de oxidação de etileno utilizando diferentes tipos de lâmpadas. Neste estudo foram testadas lâmpadas de comprimento de onda variando do visível até o UV-C (100–280 nm). Os autores observaram uma maior redução na concentração de etileno utilizando uma lâmpada de luz UV-C. Entretanto, os autores também citam os problemas que o uso de lâmpada com comprimento de onda na faixa do UV-C pode ocasionar, como por exemplo problemas de saúde devido à geração de ozônio gasoso que pode ser inalado e causar graves danos à saúde. Assim, a utilização de uma lâmpada que emita irradiação luminosa em um comprimento de onda para ativar o catalisador é suficiente para tal aplicação. Evitando a formação de compostos indesejados como o ozônio e obten-se uma melhor eficiência maior na



aplicação da técnica, como também observados em outro trabalho realizado pelo mesmo grupo de pesquisa (PATHAK et al., 2019).

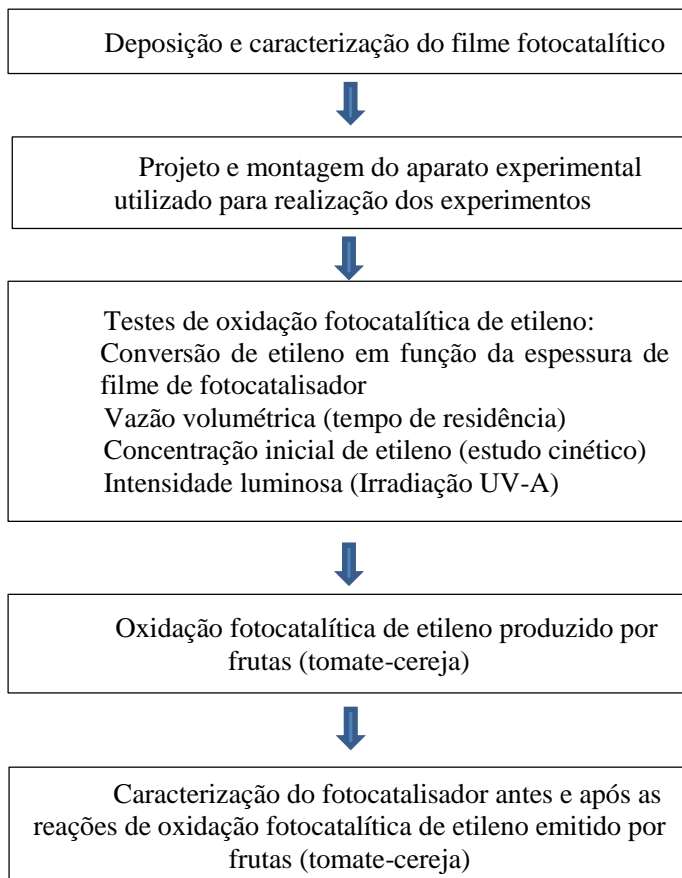
Apesar dos estudos recentes no tema em questão, nenhum estudo na literatura tem abordado parâmetros relacionados ao reator fotocatalítico em conjunto com a aplicação desta técnica para o controle de etileno em ambientes de armazenamento e transporte de frutas e hortaliças. Também, não foram encontrados estudos que relacionem a produção e eliminação de etileno utilizando fotocatalise, e as alterações na composição dos gases no ambiente de estocagem dos frutos armazenados. Logo, a realização de estudos mais detalhados visando a aplicação da fotocatalise como técnica de controle da maturação de frutos se tornam necessários.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material e os métodos utilizados para a realização deste trabalho. Na primeira parte está apresentada uma descrição detalhada do procedimento de deposição e caracterização do fotocatalisador, seguida pela descrição da montagem do reator fotocatalítico utilizado para os experimentos. Posteriormente estão apresentadas as condições experimentais estudadas neste trabalho, o procedimento utilizado para a avaliação da oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates-cereja, e a caracterização do fotocatalisador antes e após as reações de oxidação fotocatalítica e etileno emitido por tomates-cereja.

Um organograma da sequência de etapas realizadas nesta tese é apresentado no esquema a seguir.



### 3.1 DEPOSIÇÃO DO FILME FOTOCATALÍTICO

A deposição do fotocatalisador foi realizada em tubos de vidro borosilicato (Duran, Schott), com dimensões de 7 mm de diâmetro externo, 5 mm de diâmetro interno e comprimento de 100 mm cada (área superficial interna de 1570,8 mm<sup>2</sup>). O comprimento do tubo de vidro foi previamente definido a fim de possibilitar a realização de estudos cinéticos. O tubo de vidro borosilicato foi escolhido para esta aplicação por ser de fácil manuseio, baixo custo comercial, por apresentar uma boa porcentagem de transmitância de luz através da parede do tubo, e pela característica inerte do vidro borosilicato para esta aplicação.

Foi utilizado o fotocatalisador comercial TiO<sub>2</sub> P25 (Evonik-Degussa), contendo 80 % da sua composição a fase anatase e 20 % fase rutilo, com área específica calculada pelo método BET de aproximadamente 56 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, e tamanho de partícula de 30 nm conforme previamente caracterizado em um estudo realizado pelo grupo de pesquisa (VIEIRA et al., 2018). O fotocatalisador utilizado neste trabalho não passou por nenhum tratamento prévio.

Para realização da deposição do filme de fotocatalisador na parte interna dos tubos, foi utilizada um método adaptado da literatura. Para tanto, seis suspensões com diferentes concentrações mássicas de TiO<sub>2</sub> em etanol (padrão analítico, Neon) foram preparadas (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 e 5,5% m/m). Nesta etapa de deposição do fotocatalisador foi utilizado etanol por ser um composto que facilita a suspensão do TiO<sub>2</sub>, possuir ponto de ebulição mais baixo que a água (78,3 °C), o que facilita a sua evaporação tanto na fase de deposição do fotocatalisador quanto na etapa de secagem para completa remoção deste composto que serve como um veículo para deposição do TiO<sub>2</sub> na superfície interna do tubo de vidro borosilicato.

Para o preparo das suspensões, com as devidas concentrações mássicas, estas foram colocadas em um banho ultrassônico e agitadas por 30 min para completa suspensão do TiO<sub>2</sub> no etanol, e em seguida, cada uma das suspensões foram utilizadas para a deposição de fotocatalisador na superfície interna do tubo de vidro borosilicato. Estas foram aplicadas utilizando um método adaptado, proveniente de estudos disponíveis na literatura, com modificações e descrito a seguir (BLOMMAERTS et al., 2017; VERBRUGGEN et al., 2011).

O procedimento para deposição do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> no tubo de vidro borosilicato foi composto por três etapas. Inicialmente, o tubo foi imerso dentro de uma proveta contendo uma das suspensões acima

descrita. Para a imersão foi utilizado uma velocidade linear controlada de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  e o tubo de vidro borosilicato foi mantido imerso na suspensão durante 30 segundos. Em seguida, o tubo foi removido da proveta contendo a respectiva suspensão de  $\text{TiO}_2$  em etanol a uma velocidade linear de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , com o objetivo de formar um filme estável e homogêneo de  $\text{TiO}_2$ .

Para o controle da velocidade de imersão e remoção do tubo de vidro borosilicato de dentro da proveta contendo a suspensão de  $\text{TiO}_2$  em etanol foi utilizado um sistema mecânico de elevação (Dip Coating, Dist Equipamentos), este equipamento possui um motor elétrico acoplado a um sistema mecânico que promove a movimentação de um suporte onde é preso o tubo de vidro de borosilicato e este é imerso dentro de uma proveta contendo uma suspensão  $\text{TiO}_2$  (conforme descrito acima).

Posteriormente, o tubo de vidro borosilicato contendo o fotocatalisador foi seco em uma estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, com o objetivo de remover o excesso de solvente (etanol), e por fim o tubo de vidro contendo o fotocatalisador foi exposto a um tratamento com luz UV-A (8 W blb, Express) durante 30 minutos, com uma irradiação incidente de  $31,58 \text{ W.m}^{-2}$  resultando em uma dose de irradiação UV-A total de  $1,10 \text{ J.cm}^{-2}$ . Esta etapa final foi utilizada para remover todo o solvente que possa ter ficado adsorvido no fotocatalisador, sendo este completamente oxidado e eliminado do tubo de vidro borosilicato pela reação de fotocatalise.

Foi estudado o efeito da realização de diferentes ciclos de deposição de fotocatalisador, ou seja, a deposição de “camadas” consecutivas e sobrepostas de fotocatalisador na superfície interna do tubo de vidro borosilicato. Para tanto, foi utilizada uma suspensão de 1,5 %  $\text{TiO}_2$  (m/m) em etanol, preparada conforme descrito anteriormente. Para realizar a imobilização do fotocatalisador na superfície interna do tubo de vidro borosilicato foi utilizado a técnica de deposição “layer by layer”. O procedimento foi repetido ciclicamente a fim de formar um filme com diferentes números de ciclos de deposição/“camadas” (1, 3, 5, 7, 9 e 11 ciclos de deposição/“camadas”, respectivamente), o principal objetivo de realizar consecutivos ciclos de deposição de fotocatalisador é promover a formação de um filme mais espesso e homogêneo de fotocatalisador na superfície interna do tubo de vidro borosilicato.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE FOTOCATALISADOR DEPOSITADO NO TUBO DE VIDRO BOROSILICATO

Após a deposição do fotocatalisador, conforme descrito no item anterior, foi realizada a análise ótica em cada um dos tubos contendo o fotocatalisador depositado. Para tanto foi utilizado um espectrofotômetro de bancada (UV-VIS DR-5000, HACH). A transmitância de luz foi obtida no intervalo de comprimento de onda de 180 a 800 nm, foi utilizado um passo de 1 nm. Para esta análise, os tubos foram cuidadosamente colocados na posição normal (90 °) a fonte de luz do espectrofotômetro, conforme ilustrado na figura 8.

Figura 8. Espectrofotômetro de bancada utilizado para análise óptica do fotocatalisador (A) e detalhe da forma de alocação do tubo de vidro no compartimento de análise do espectrofotômetro (B).



Fonte: o autor.

De acordo com a literatura, para catalisadores imobilizados, a dispersão de luz devido a rugosidade do filme de catalisador depositado é frequentemente negligenciada, logo os fenômenos de dispersão de luz podem ser desconsiderados neste estudo (VISAN et al., 2014).

Visto que a dispersão de luz no bulk não é relevante para sistemas com catalisador imobilizado, principalmente devido a absorção de luz incidente no material ser muito maior que a dispersão de luz e os efeitos relacionados a fotoluminescência (VISAN et al., 2014), logo a lei de Beer-Lambert pode ser considerada para estimar a espessura do filme de fotocatalisador, conforme equação 2.

Utilizando a lei de Beer-Lambert foi possível estimar a espessura do filme de fotocatalisador ( $\delta$ ) depositado na parede interna do tubo de vidro borossilicato.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \delta) \quad (\text{Equação 2})$$

Foram utilizados os valores de absorvância no comprimento de onda de 365 nm de cada filme ( $I \cdot I_0^{-1}$ ), e o coeficiente de absorção ótica ( $\alpha$ ) do  $\text{TiO}_2$  no comprimento de onda 365 nm, cujo valor é  $6,264 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  (CHEN; LI; RAY, 2001; PADOIN et al., 2016),  $\delta$  é a espessura do filme de fotocatalisador depositado calculado com a equação 2.

A espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do tubo de vidro borosilicato utilizando diferentes suspensões e distintos ciclos de deposição de  $\text{TiO}_2$  foi estimada e os valores apresentados em  $\mu\text{m}$ . Foram apresentados os valores de espessura relativo a uma única secção do fotocatalisador depositado no tubo de vidro.

Além da análise óptica descrita acima, também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura, MEV (JSM-6390LV, JEOL), com uma magnificação de 150 e 500 vezes, para analisar a morfologia dos filmes de fotocatalisador depositado na parede interna do tubo de vidro borosilicato. Com as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível estimar a espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do tubo de vidro borosilicato. Para tanto os tubos foram cortados com uma ferramenta apropriada, e posicionados em um ângulo normal ( $90^\circ$ ) ao coletor de imagens do equipamento de MEV.

Foram realizadas análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia, EDX, na superfície contendo o fotocatalisador depositado com o objetivo de identificar a composição química das amostras. As análises de MEV e de EDX foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.3 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

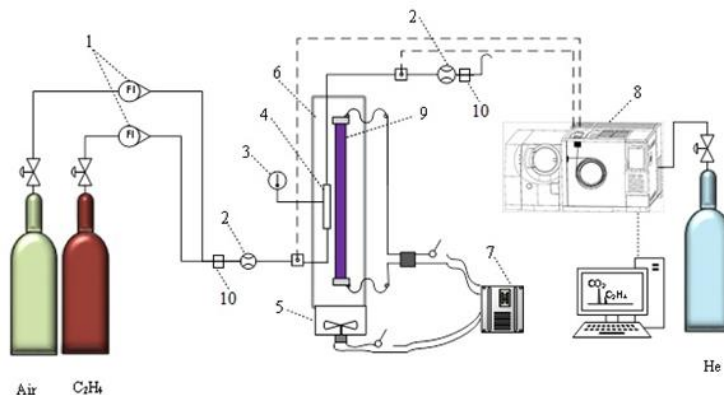
Reações de fotocatalise foram realizadas usando um reator de fluxo contínuo (BASSO et al., 2018), projetado e montado para este estudo (Figura 9).

O aparato experimental foi montado sobre uma bancada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA). Os componentes do reator foram fixados em uma estrutura de metal. A estrutura de metal foi construída utilizando de duas chapas de metal (aço carbono) com medidas de  $80 \times 40 \times 3 \text{ mm}$  (altura x largura x espessura). As duas chapas foram fixadas uma na outra, formando um “L”, utilizando-se parafusos de metal.





Figura 9. Representação esquemática do aparato experimental usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno. 1) controlador de vazão, 2) medidor de vazão, 3) termômetro, 4) reator tubular de vidro borossilicato, 5) ventoinha, 6) tubo externo com filme de alumínio, 7) estabilizador de voltagem, 8) analisador de gases GC/MS, 9) lâmpada UV-A e 10) termo higrômetro. Tubos e conexões Swagelok inox 1/8".



Fonte: Basso et al., 2018.

Os componentes do reator foram fixados na estrutura de metal descrita anteriormente. Conforme mostrado na Figura 9, foram instalados controladores de fluxo volumétrico para controlar o fluxo de entrada dos gases utilizados nos experimentos (OM 0310P, Omel). Os rotâmetros foram calibrados com ajuda de um bolhômetro de vidro nas CNTP e com um medidor digital de fluxo volumétrico (DCL-M Dry Cal, BIC). Uma válvula de seis vias foi utilizada para realizar a mistura dos gases (etileno e ar sintético) na entrada do reator.

Foram utilizadas tubulações, conexões, válvulas, anilhas e demais materiais compostos por aço inox. Para conexão dos componentes foram utilizados tubos de diâmetro de 1/8" (SS 6M, Swagelok), visando evitar alterações no fluxo do gás, e reduzir a perda de carga na tubulação. O metal utilizado é considerado inerte, logo qualquer interação ou reação química com os gases de reação podem ser desconsiderados. Em todas as conexões foi utilizado um líquido para verificação e prevenção de possíveis vazamentos de gás (Snoop, Swagelok).

Uma lâmpada que emite radiação no espectro UV-A (T5 blb 8W, Light Express) foi posicionada longitudinalmente no centro do aparato experimental, como representado na figura 9. A irradiação incidente na superfície do reator foi mensurada utilizando um radiômetro portátil (UV-

int 150+, UV-Int). A lâmpada utilizada emite radiação no comprimento de onda de 343 e 400 nm com o máximo pico de irradiância a 365 nm, comprimento de onda ideal para a ativação do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). A utilização de uma lâmpada com comprimento de onda menor, como por exemplo lâmpadas que emitem radiação no espectro UV-C, não são ideais para esta aplicação pois podem promover a formação de gás ozônio (FAGAN et al., 2015; SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018).

A distância da lâmpada até a superfície externa do reator foi mantida em 2,5 mm nos experimentos com diferentes valores de deposição de fotocatalisador, vazão volumétrica e concentração inicial. A distância constante neste teste promove uma iluminação pseudo uniforme em toda a superfície do reator (VERBRUGGEN et al., 2011).

Nos estudos com diferentes intensidades de irradiação luminosa incidente, a irradiação incidente na superfície do reator foi regulada alterando a distância entre a lâmpada e a superfície do reator (2,5, 6, 20, 28 ou 40 mm), resultando em diferentes valores de irradiação incidente (31,54, 26,14, 11,75, 9,8 e 5,18  $\text{W.m}^{-2}$ ). Visto que a intensidade luminosa emitida pela lâmpada é sempre constante, conforme especificado pelo fabricante.

Um estabilizador de energia foi utilizado para promover o fornecimento constante de uma tensão de 110 volts para todos os componentes elétricos do aparato experimental (ventoinhas, lâmpada, bomba de ar).

Uma ventoinha foi acoplada na parte externa do reator para promover a circulação forçada de ar, mantendo a temperatura do reator constante em  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . Além disso, a temperatura da sala era mantida constante devido à existência de um sistema de ar condicionado presente no laboratório. Para monitorar a temperatura de reação, um termômetro digital (30.1009, TFA) foi anexado junto ao reator. Além disso, um termo higrômetro (30.5000.02, TFA) foi anexado a saída da tubulação para monitorar a temperatura e a umidade relativa da corrente do gás de saída. Por questões de segurança laboral a parte externa do reator foi protegida com um filme de alumínio, para evitar a passagem/ saída de radiação e causar danos relacionados a exposição a luz UV.

### 3.4 TESTES DE OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO

#### 3.4.1 Vazão volumétrica e tempo de residência

O efeito da vazão volumétrica ( $v$ ) do gás foi estudado variando os valores de vazão volumétrica no intervalo de 4,0 a 120,0 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup>, correspondendo a uma variação de tempo de residência teórico de 29,45 a 0,98 segundos. O tempo de residência teórico ( $\tau$ ) do gás, dentro do reator, é calculado de acordo com a Equação 3, onde  $V$  é o volume útil do reator, e  $v$  é a vazão volumétrica da corrente gasosa que passa pelo reator.

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (\text{Equação 3})$$

Neste experimento a concentração inicial de etileno foi mantida constante a 104 ppmv (concentração do padrão analítico de gás). Além disso, a intensidade luminosa foi mantida constante a 31,54 W·m<sup>-2</sup> e o reator utilizado foi o tubo de vidro borossilicato com um único ciclo de deposição de 1,5% de TiO<sub>2</sub> (formando um filme de fotocatalisador depositado com espessura de 0,419  $\mu$ m), esses valores foram definidos em um experimento prévio.

#### 3.4.2 Concentração inicial de etileno

A conversão de etileno foi estudada na faixa de valores de concentração volumétrica inicial de etileno diluído em ar sintético entre valores de 10 a 104 ppmv (0,516 a 4,62 mmol·m<sup>-3</sup>).

Foram utilizados um conjunto de controladores de vazão volumétrica para ajustar a razão entre a vazão volumétrica de um padrão de etileno com concentração de 104 ppmv (White Martins) e a vazão volumétrica de ar sintético (99,99%, White Martins) a fim de obter as concentrações volumétricas no intervalo de valores supracitados.

A vazão volumétrica utilizada nos experimentos com diferentes valores de concentração inicial foi mantida constante a 30 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup>. Esta vazão volumétrica foi definida em um experimento prévio (estudo da vazão volumétrica), e corresponde ao valor no qual os efeitos de transferência de massa são negligenciados e apenas a cinética de reação na superfície influencia o processo, valores definidos após a realização de um experimento prévio.

A intensidade luminosa foi mantida constante a 31,54 W·m<sup>-2</sup> e o reator utilizado foi com apenas um ciclo de deposição de uma suspensão

contendo 1,5% de  $\text{TiO}_2$  em etanol, formando um filme de espessura de  $0,419\mu\text{m}$ . Estes valores dos parâmetros foram previamente definidos e fixados a fim de obter resultados representativos e passíveis de posterior análise.

Os controladores de vazão volumétrica foram previamente calibrados utilizando um medidor digital de vazão volumétrico (Dry Cal-DCL-M, Bios International Corporation).

Os valores de concentração volumétrica dos gases, vazão volumétrica, temperatura, e umidade relativa foram corrigidas e utilizadas nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP ( $0^\circ\text{C}$  e 1 atm). Os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica. A temperatura do reator foi mantida a  $28 \pm 2,0^\circ\text{C}$  com uso de uma ventoinha de circulação de ar forçado e a umidade relativa a  $50 \pm 10\%$ .

### 3.4.3 Procedimento experimental

Inicialmente, para cada experimento, foi realizada uma purga do sistema reacional passando uma vazão volumétrica constante de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de argônio (White Martins, 99,99 % de pureza) durante 15 minutos, posteriormente foi introduzido uma corrente contendo etileno com a concentração definida, a qual foi mantida constante por 30 minutos afim de estabelecer o equilíbrio de adsorção/dessorção ou seja, até atingir um valor de concentração de etileno na entrada do reator idêntico ao valor da concentração de etileno na saída do reator.

A etapa de adsorção foi realizada sem a presença de luz. Posteriormente, a lâmpada era acionada, e a reação monitorada por 30 minutos, até atingir o estado estacionário, no qual os valores de concentração volumétrica dos gases na saída do reator era constante.

Nos experimentos com diferentes quantidades de fotocatalisador depositado na superfície do reator (espessura da camada de fotocatalisador), foram mantidos constantes os valores de vazão volumétrica ( $30 \text{ mL}_N\cdot\text{min}^{-1}$ ), concentração inicial de etileno (104 ppmv) e intensidade luminosa ( $31,54 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Nos experimentos com diferentes valores de vazão volumétrica, concentração inicial de etileno e radiação UV-A foi utilizado o reator com aplicação de  $\text{TiO}_2$  1,5% e 1 ciclo de deposição de fotocatalisador (espessura do filme de catalisador igual a  $0,419 \mu\text{m}$ ). Nestes experimentos, o fotocatalisador foi regenerado passando uma corrente de ar sintético durante 30 minutos e sob radiação UV-A. Em experimentos com longo tempo de duração (10 horas) não foi observada alteração

significativa nos valores de conversão, ou seja, não foi observado desativação do fotocatalisador.

### 3.4.4 Amostragem e análise dos gases

Amostras de gases na entrada e saída do reator foram coletadas manualmente usando uma seringa *gastight* de 250  $\mu\text{L}$  (1725RN, Hamilton). A coleta dos gases foi realizada em tempos regulares e a análise da concentração realizada imediatamente após a coleta.

Para determinação da concentração de gases foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/QP 2010 Plus, Shimadzu). No cromatógrafo foi utilizada uma coluna capilar do tipo camada porosa aberta tubular (PLOT), com 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura de filme de 15  $\mu\text{m}$ . A coluna capilar é composta por polímero divinilbenzeno, o qual atua como fase estacionária (Supel-Q-Plot, Supelco). Esta coluna foi utilizada por ser capaz de separar Ar ( $\text{O}_2+\text{N}_2$ ) de dióxido de carbono e outros hidrocarbonetos na mesma amostra e sob temperatura ambiente. Assim, para cada leitura foram obtidos os valores de concentração de etileno e dióxido de carbono no mesmo equipamento e com a mesma amostra.

A temperatura de operação do cromatógrafo gasoso foi mantida constante a 28  $^{\circ}\text{C}$  e a temperatura do injetor a 120  $^{\circ}\text{C}$ . O injetor foi ajustado para operar no modo *Split* na razão de 1:10. Hélio (99,99% pureza, White Martins), foi utilizado como gás de arraste a uma vazão volumétrica constante de 1,33  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os parâmetros do espectrômetro de massas foram: temperatura da interface 250  $^{\circ}\text{C}$ , energia de ionização 70 eV.

Inicialmente foram realizadas análises de aquisição dados pela da busca e identificação de íons utilizando o modo de análise em varredura (SCAN) no intervalo de 10 a 200 (relação massa/carga do íon), para detecção de todos compostos presentes nas amostras. Posteriormente para identificação e quantificação de etileno e dióxido de carbono foram monitorados os íons 28 e 44 respectivamente utilizando o modo de monitoramento de íon seletivo (SIM).

Os valores de concentração volumétrica de etileno e dióxido de carbono foram quantificados usando um padrão de calibração externo. O limite de quantificação para o método utilizado era de aproximadamente 50 ppb para etileno e dióxido de carbono, valores calculados de acordo com método proposto por Harris (2010). O tempo total de cada análise era de dois minutos. Para este estudo, o método de análise, a escolha da

coluna cromatográfica, assim como o desenvolvimento do método cromatográfico foi realizado no Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.4.5 Determinação dos valores de conversão de etileno

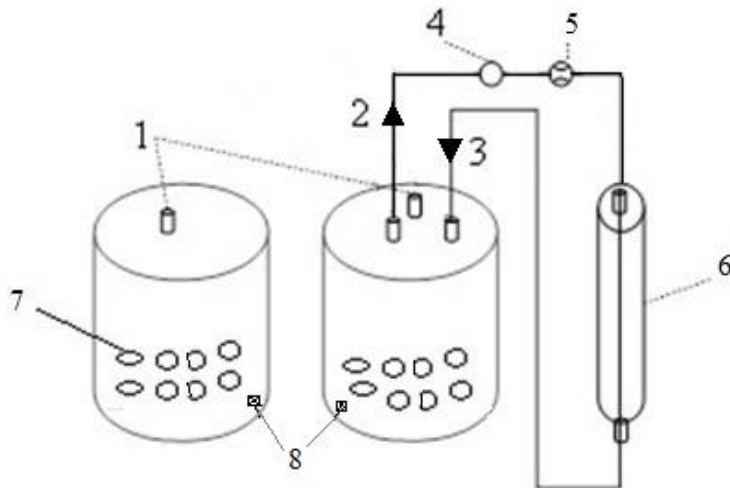
A conversão de etileno,  $X_{\text{etileno}}$ , nos experimentos de oxidação fotocatalítica foi calculada usando a equação (4), sendo  $[\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{entrada}}$  e  $[\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{saída}}$  as concentrações volumétrica do etileno na entrada e na saída do reator, respectivamente.

$$X_{\text{etileno}} (\%) = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{entrada}} - [\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{saída}}}{[\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

## 3.5 OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO PRODUZIDO POR TOMATES-CEREJA

Duas amostras de 500 g de tomate-cereja (*Solanum lycopersicum var. cerasiforme*), cada foram colocadas em recipientes de vidro hermeticamente fechados. O volume útil de cada recipiente utilizado era de 3,25 litros. Um dos recipientes foi mantido fechado e o outro foi ligado ao reator fotocatalítico por tubos flexíveis de PFA de 6 mm de diâmetro externo e 4 mm de diâmetro interno, quimicamente resistentes, e que não adsorvem etileno do sistema experimental (Figura 10).

Figura 10. Representação esquemática do aparato experimental usado para as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomate-cereja. 1) septo para coleta de amostra do gás, 2) entrada e 3) saída do gás, 4) bomba de ar, 5) medidor de vazão, 6) reator fotocatalítico (mesmo equipamento descrito na figura 9), 7) tomate-cereja, e 8) termo higrômetro.



Fonte: Basso et al., 2018.

Uma bomba de circulação de ar, com vazão volumétrica de 30 mL por minuto foi utilizada para recircular o ar do recipiente através do reator e retornar novamente no recipiente (esta bomba de circulação foi construída exclusivamente para este estudo). Testes preliminares foram realizados para garantir o pleno funcionamento do sistema de circulação de ar, no qual não foi observado vazamento de gás do sistema. Os tomates foram mantidos a temperatura ambiente (25°C) durante 310 minutos (controlado com ar condicionado), a temperatura foi monitorada utilizando um termo higrômetro inserido no interior do recipiente de vidro junto aos tomates.

Para o monitoramento da concentração dos gases foram coletados 100µL de cada amostra do gás do interior do recipiente contendo os tomates. O gás era coletado através de um septo de silicone posicionado na parte superior do recipiente de vidro (Figura 10). As amostras do gás foram coletadas a cada 10 minutos por um período total de 310 minutos, e as concentrações de etileno e dióxido de carbono foram determinadas logo após a coleta utilizando o mesmo equipamento e procedimento descrito anteriormente no item 3.4.4.

Valores de taxa de produção de etileno (volume de etileno por quilograma de tomate-cereja por hora) foram calculadas levando em conta o volume do recipiente, a concentração de etileno e a massa de fruta (tomate-cereja), os resultados foram expressos em  $\mu\text{L}$  de etileno por kg de tomate por hora ( $\mu\text{L}\cdot\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ) e os valores de concentração volumétrica de etileno e de dióxido de carbono foram expressos em partes por milhão. Foi avaliada a taxa de produção de etileno e a utilização do reator fotocatalítico para a eliminação de etileno produzido por tomates-cereja. Os experimentos foram realizados em duplicata e o valor médio obtido nos experimentos apresentado.

### 3.6 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

A coleta do fotocatalisador depositado na parede do tubo de vidro, antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno emitido por tomate-cereja, foi realizada com a raspagem do fotocatalisador depositado. Posteriormente, os fotocatalisadores foram reservados e posteriormente submetidos a análises de difração de raios X (DRX), determinação do potencial Zeta e valor de ponto da carga zero, e análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.6.1 Difração de Raios X (DRX)

O fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  foi submetido a análises de DRX. Amostras do fotocatalisador antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomate-cereja foram submetidas a análise de DRX utilizando um difratômetro de raios X (Rigaku, modelo Miniflex®), equipado com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . O difratômetro era equipado com goniômetro do tipo  $\theta:2\theta$  (theta:2theta) baseado na geometria de Bragg-Brentano, fenda divergente variável e filtro de níquel, que possibilita coletar difratogramas entre os valores  $2^\circ$  e  $140^\circ / 2\theta$  (2theta), utilizando um tubo de cobre estacionário como fonte de raios-X ( $\text{K}\alpha_{1,2}$ ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ; aproximadamente 8,0 keV). O tamanho dos cristallitos de dióxido de titânio foi calculado utilizando a equação de Scherrer, sendo utilizado como referência o pico referente ao plano 101 da fase anatase de fotocatalisador.



### **3.6.2 Determinação do Potencial Zeta**

Foram medidos os valores de potencial zeta do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomate-cereja utilizando-se o analisador Zetasizer Nano Zs, marca Malvern. Os resultados de potencial zeta proporcionam uma medida da repulsão ou atração eletrostática ou das cargas entre as partículas. Para cada amostra foi determinado o ponto de carga zero (PCZ) que é o valor de pH no qual o fotocatalisador apresenta carga elétrica líquida igual a zero, equilíbrio entre as cargas negativas e positivas. A alteração dos valores de pH foi realizada automaticamente pelo equipamento, variando os valores de pH de 1 a 12.

### **3.6.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras de  $\text{TiO}_2$ , antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno, foram preparadas em formato de disco pela mistura destas com brometo de potássio (KBr), as quais foram posteriormente prensadas e pesadas. No equipamento as amostras foram posicionadas no percurso da radiação do espectro infravermelho, que após incidir sobre a amostra atinge um transdutor, o qual processa os dados e gera um interferograma.

Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra, é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra, e por fim, o espectrômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para esta técnica se encontra na faixa de valores de número de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi o Spectrum da marca Perkin Elmer.



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE FOTOCATALISADOR**

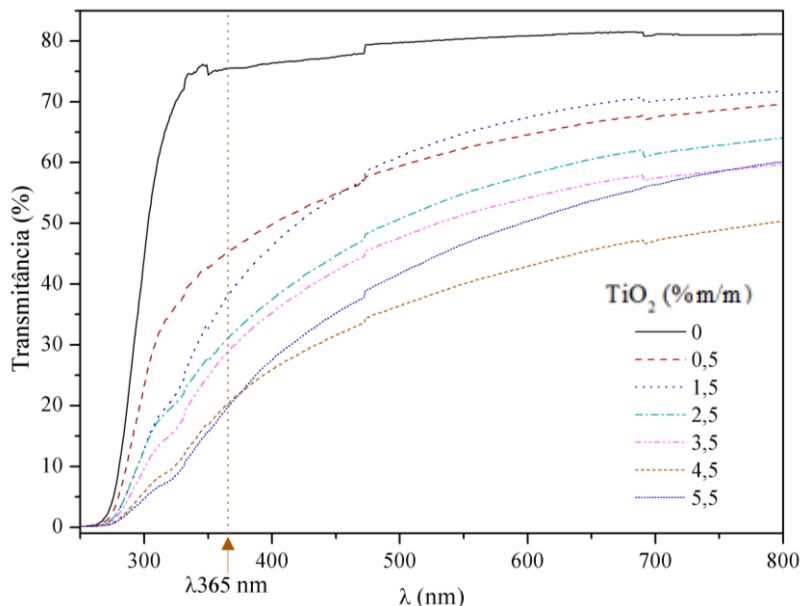
A seguir são apresentados os resultados referentes ao método de deposição utilizado neste estudo.

O filme de fotocatalisador formado com a deposição de diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  e diferentes números de ciclos de deposição foi estudado detalhadamente. Primeiramente é apresentado o perfil ótico resultante da análise de varredura no espectrofotômetro, apresentando os valores de transmitância de luz. Em seguida são apresentadas fotografias de microscopia eletrônica de varredura, e por fim os valores de espessura de filme de fotocatalisador obtido usando diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  e diferentes números de ciclos de deposição são apresentados.

#### **4.1.1 Perfil ótico do filme de fotocatalisador**

Nas Figuras 11 e 12 estão apresentados os perfis óticos de análise de varredura realizadas por espectrofotometria. A transmitância do vidro de borossilicato, sem a aplicação de  $\text{TiO}_2$ , é de aproximadamente 75%, no comprimento de onda de 365 nm (valor de referência para a ativação do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  P25 (SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2015)), o presente valor de transmitância de luz é considerado suficiente e favorável para sua utilização como suporte para deposição de fotocatalisador (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017) pois permite a passagem dos fótons que irão chegar até a superfície do catalisador em uma alta porcentagem favorecendo uma boa utilização da fonte luminosa.

Figura 11. Perfil óptico do reator tubular de borosilicato com diferentes concentrações de fotocatalisador (0, 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, e 5,5 % m/m) e um único ciclo de deposição.



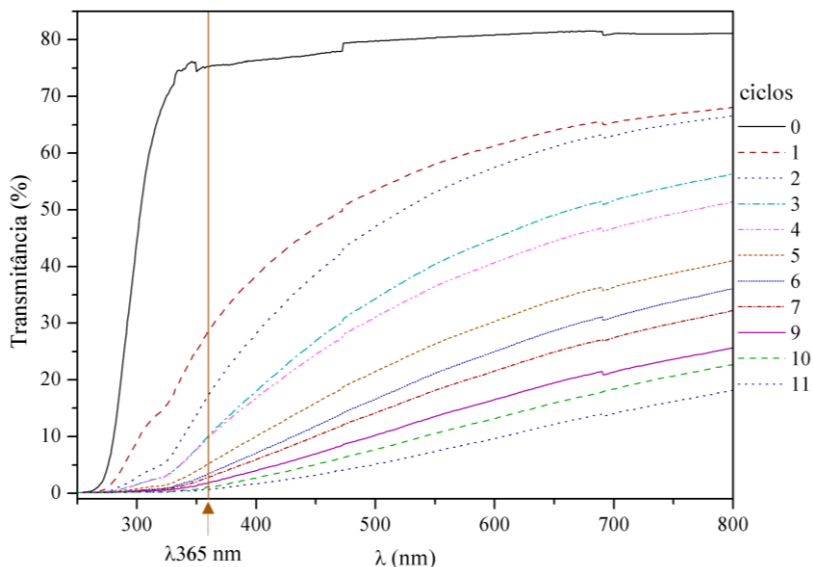
A porcentagem de luz que passa através da parede de vidro borosilicato do reator tubular varia em função do comprimento de onda de luz utilizado. Conforme apresentado na Figura 9, uma transmitância de aproximadamente 80% é observada em comprimento de onda acima de 700 nm e valores de transmitância próximo a zero em comprimentos de onda abaixo de 270 nm (Figura 9). Os resultados apresentam os valores de uma única face/parede do tubo.

Nos tubos com deposição de fotocatalisador, uma redução significativa na transmitância de luz é observada quando a concentração de TiO<sub>2</sub> na suspensão é aumentada e pela deposição de consecutivos ciclos de deposição que formam “camadas” sobrepostas de TiO<sub>2</sub> na superfície do vidro de borosilicato. A redução na transmitância de luz observada está diretamente associada ao aumento na quantidade de TiO<sub>2</sub> depositada na superfície do vidro, o que impede a passagem dos fótons de luz através do tubo de vidro borosilicato contendo TiO<sub>2</sub> impregnado.

A redução da passagem de luz relacionada a um incremento na espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do

tubo de vidro borosilicato está apresentada nas Figuras 13 e 14. As maiores variações no perfil ótico foram observadas na faixa de comprimento de onda de 300-400 nm, correspondendo a região onde o  $\text{TiO}_2$  mais absorve luz, conforme também observado em outros estudos (PADOIN et al., 2016), indicado pelas setas nas Figuras 11 e 12.

Figura 12. Perfil ótico do reator tubular de vidro borosilicato com diferentes ciclos de deposição usando a suspensão contendo 1,5% de  $\text{TiO}_2$  em etanol.



Utilizando diferentes suspensões de  $\text{TiO}_2$  com concentração de 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5 e 5,5 % em massa foi observada uma redução na transmitância luminosa com o aumento da concentração de fotocatalisador (Figura 13). A utilização de uma suspensão contendo uma maior concentração de fotocatalisador pode culminar na formação de um filme mais espesso de fotocatalisador, conforme os resultados de transmitância luminosa mostrados na Figura 9. Entretanto, devido à baixa dispersibilidade do  $\text{TiO}_2$  em etanol, principalmente quando presente em concentrações a partir de 3,5 % em massa, foi observada a formação de agregados de  $\text{TiO}_2$  e a formação de um filme não homogêneo (Figura 15). Neste sentido a utilização de uma concentração menor de fotocatalisador e a utilização consecutivos ciclos de deposição pode ser uma forma mais eficiente para a deposição e formação de um filme mais espesso e homogêneo (BLOMMAERTS et al., 2017; PADOIN et al., 2016). Logo

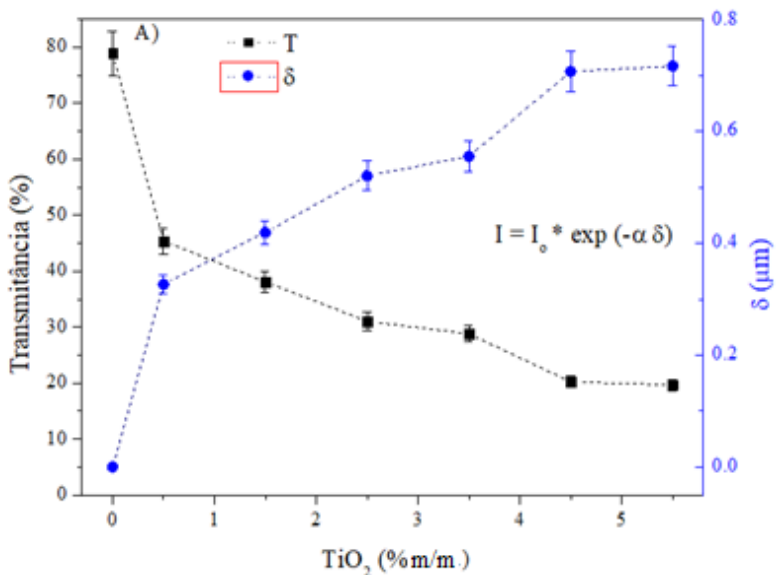
para os experimentos variando o número de ciclos de deposição foi utilizado a solução contendo 1,5% de  $\text{TiO}_2$  em etanol (m/m).

Considerando a suspensão com 1,5% de  $\text{TiO}_2$  em etanol (m/m) e variando o número de ciclos de deposição/camadas, os valores de transmitância luminosa no comprimento de onda de 365 nm tendem a um perfil de estagnação após a aplicação de cinco ciclos de deposição de fotocatalisador, no qual após este valor a taxa de redução dos valores de transmitância é próxima a zero (Figura 14). Estes valores de transmitância luminosa podem ser diretamente relacionados à espessura do filme de fotocatalisador depositada no vidro, calculada de acordo com lei de Beer-Lambert e imagens MEV conforme descrito no item a seguir.

#### **4.1.2 Espessura do filme de fotocatalisador**

Os valores de espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do tubo de vidro borossilicato utilizando diferentes suspensões e distintos ciclos de deposição de  $\text{TiO}_2$  foram estimados e apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente. No lado esquerdo do eixo vertical é apresentado o valor de transmitância (%), relacionado a porcentagem de luz que passa pela amostra, e no lado direito do eixo vertical do gráfico o valor apresentado é a espessura do filme de fotocatalisador depositado em uma única face do tubo, calculado de acordo com a lei de Beer-Lambert e imagens MEV.

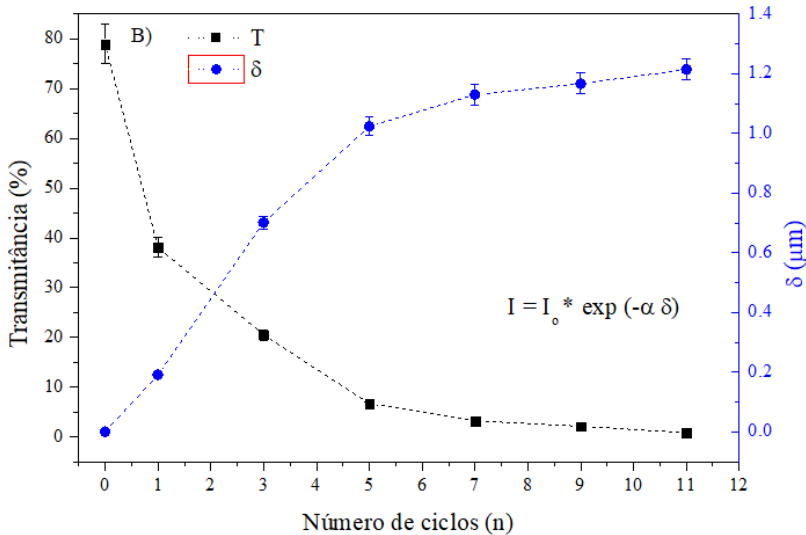
Figura 13. Transmitância e espessura do filme de fotocatalisador depositado usando diferentes suspensões de  $\text{TiO}_2$  em etanol, no eixo x estão os valores de concentração de  $\text{TiO}_2$  avaliados neste trabalho.



O aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$  nas suspensões utilizadas para realização da deposição do filme de fotocatalisador reduziu os valores de transmitância de luz, indicando um aumento na espessura do filme de fotocatalisador depositado. Foi observado que para valores de concentração a partir de 3,5 % de  $\text{TiO}_2$  ocorreu a formação de aglomerados de  $\text{TiO}_2$  na superfície do vidro (Figura 15), Os tubos com deposição de  $\text{TiO}_2$  com concentração a partir de 3,5 % apresentaram uma distribuição não homogênea do fotocatalisador, reduzindo assim a capacidade de utilização dos fótons e de fotocatalisador (LUGO-VEGA; SERRANO-ROSALES; LASA, 2016). Neste sentido o uso de uma suspensão com concentração de fotocatalisador mais baixa é capaz de realizar uma deposição de fotocatalisador mais uniformemente, como também reportado por Blommaerts et al. (2017) em um estudo que utilizou uma técnica de deposição similar.

A técnica de deposição de fotocatalisador utilizada no presente estudo depende principalmente de forças eletrostáticas que mantêm o fotocatalisador aderido à superfície do tubo de vidro de borossilicato.

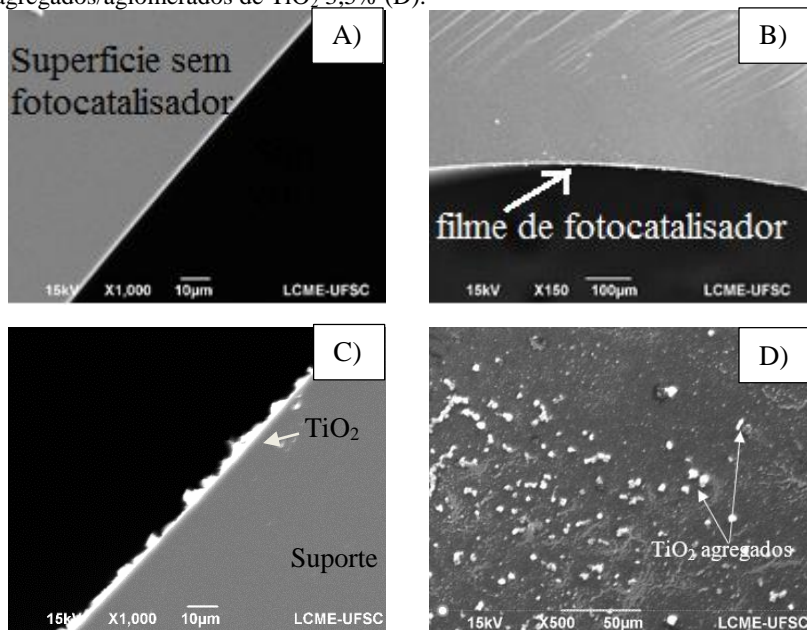
Figura 14. Transmitância (%) e espessura do filme ( $\mu\text{m}$ ) de fotocatalisador depositado usando diferentes ciclos de deposição de  $\text{TiO}_2$  (concentração de  $\text{TiO}_2$  1,5% m/m em etanol).



Com a realização de ciclos consecutivos de deposição foi observada uma redução nos valores de transmitância de luz. As maiores variações nos valores de transmitância e consequentemente na espessura do filme formado foram observados até os cinco primeiros ciclos de deposição, após os valores de transmitância e de espessura do filme de fotocatalisador tendem a atingir um valor de estagnação, atingindo um valor de espessura de filme de aproximadamente  $1,0 \mu\text{m}$ . Neste ponto a redução da transmitância é próxima a zero, atingindo valores de transmitância nulos. Logo, a deposição de ciclos consecutivos de uma suspensão com menor concentração pode ser mais eficaz na deposição de filmes mais homogêneos e com uma espessura suficiente para otimizar o aproveitamento dos fótons (BLOMMAERTS et al., 2017; QUICI et al., 2010), como também observado nas imagens de MEV.

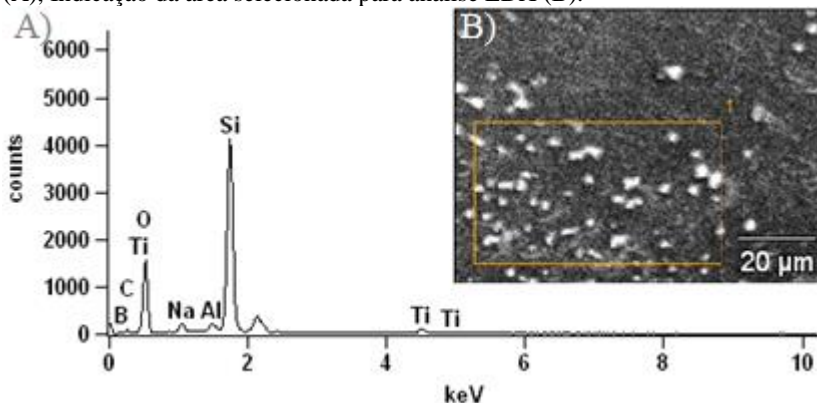


Figura 15. Imagens de análise MEV de filme de  $\text{TiO}_2$  mostrando a vista superior em corte sem o fotocatalisador depositado (A) e vista superior em corte com o fotocatalisador depositado (1,5% e 1 ciclo) (B). Vista superior em corte (C) e a vista frontal superficial do filme de fotocatalisador com presença de agregados/aglomerados de  $\text{TiO}_2$  3,5% (D).



Além da análise óptica e imagens MEV, a presença de dióxido de titânio depositado na superfície do vidro pode também ser confirmada pelos dos resultados de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX) (Figura 16). A partir dos resultados de análise de EDX, seção limitada e destacada no retângulo da Figura 16 B, se confirmou a presença de elementos pertencente a composição do suporte. Os elementos que formam o vidro borossilicato (silício, sódio, alumínio, boro, oxigênio) e mais o elemento titânio, proveniente do fotocatalisador. Nas análises de EDX do vidro sem a deposição de catalisador, não foi observada a presença de titânio, em função deste não fazer parte da composição do vidro e por este não ter sido previamente adicionado (dados não apresentados).

Figura 16. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Espectro de EDX (A), Indicação da área selecionada para análise EDX (B).

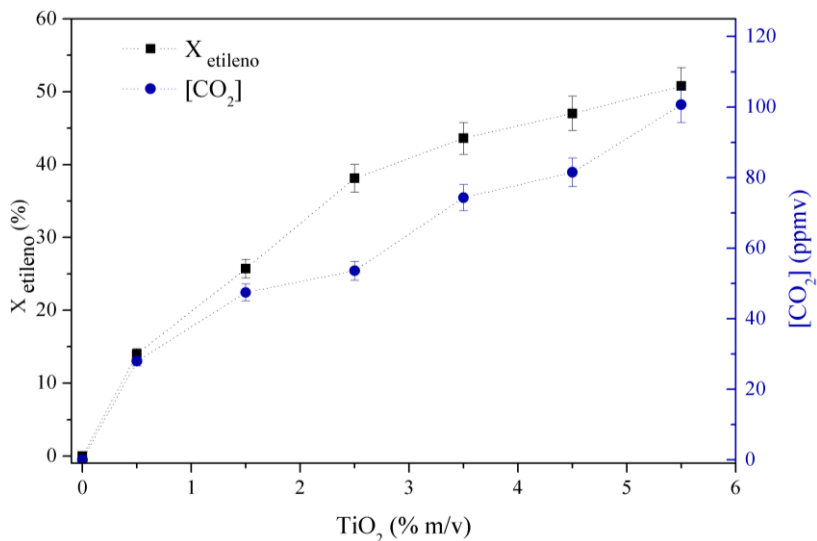


#### 4.1.3 Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono em função da espessura do filme de fotocatalisador

As Figuras 17 e 18 apresentam, respectivamente, os valores de conversão de etileno e concentração de dióxido de carbono utilizando diferentes valores de concentração de  $\text{TiO}_2$  suspenso em etanol, e com diferentes ciclos de deposição de fotocatalisador.

Os valores de concentração volumétrica de etileno e de dióxido de carbono foram determinados a partir da mesma amostra coletada e analisados no mesmo equipamento, conforme descrito na seção de métodos (seção 3.3). Esta prática permite a obtenção de resultados mais confiáveis. Possibilitando também a realização de cálculos mais precisos relacionados ao balanço estequiométrico da reação de oxidação de etileno.

Figura 17. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono em diferentes suspensões de  $\text{TiO}_2$ .  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ : 104 ppmv, vazão volumétrica:  $30 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ , intensidade luminosa:  $31,54 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , temperatura:  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ , um ciclo de deposição.



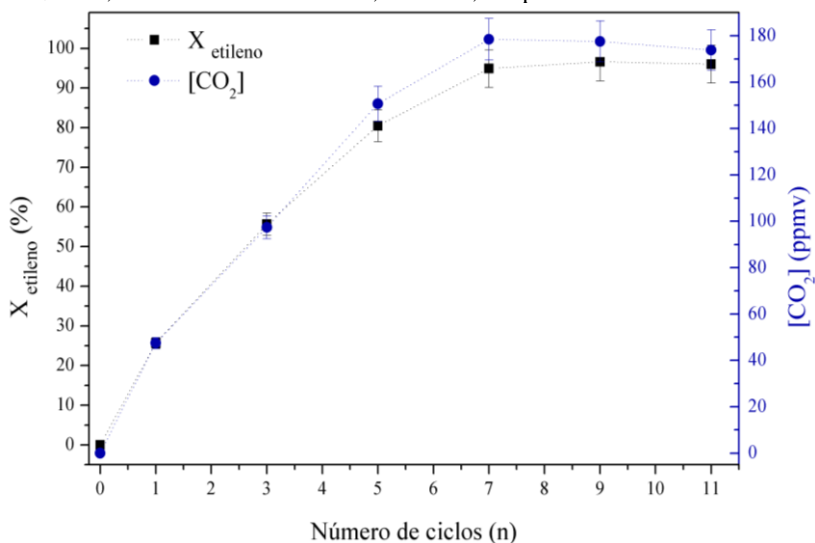
Nos experimentos utilizando tubo de vidro sem a adição de fotocatalisador (Figura 17), os valores de concentração volumétrica de etileno na entrada e na saída do reator eram idênticos, e não foi identificado dióxido de carbono na corrente de gás que saía do reator. Estes resultados mostram que o etileno não era degradado por fotólise unicamente.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 17 foi observado que as maiores taxas de variação na conversão de etileno e formação de dióxido de carbono foram observadas nos experimentos realizados com uma concentração de até 2,5% de  $\text{TiO}_2$ , após este valor foi observado, proporcionalmente, um menor incremento nos valores de conversão de etileno e formação de dióxido de carbono. O incremento inicial observado pode ser relacionado à adição de fotocatalisador na parede interna do reator, o que resulta em uma maior quantidade de catalisador aderido à superfície do tubo de vidro e conseqüentemente maior número de sítios ativados que possibilitam a reação com o etileno. Os valores de conversão de etileno e de formação de dióxido de carbono tiveram um menor incremento quando adicionado 3,5%, 4,5% e 5,5% quando comparado a solução de 2,5% possivelmente devido a uma menor adição na quantidade de fotocatalisador depositada utilizando suspensões

com maior concentração, o que acaba prejudicando a aderência e homogeneidade do filme depositado. Houve um pequeno aumento nos valores de conversão utilizando maiores valores de concentração de  $\text{TiO}_2$  em etanol (valores maiores que 2,5%). Logo, a utilização de altos valores ( $\geq 2,5\%$  concentrações de  $\text{TiO}_2$  em etanol não é aconselhada, principalmente por não geram um aumento significativo nos valores de conversão de etileno.

Na Figura 18, na qual são apresentados os resultados referentes a alteração do número de ciclos de deposição, é observado um incremento na conversão e formação de dióxido de carbono, chegando-se a um valor máximo de 97% de conversão de etileno, e com a formação de  $180 \pm 3$  ppmv de dióxido de carbono no reator tubular de vidro borosilicato que recebeu sete ciclos de deposição de fotocatalisador.

Figura 18. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono versus número de ciclos de deposição de  $\text{TiO}_2$ .  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0: 104$  ppmv, vazão volumétrica:  $30 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ , intensidade luminosa:  $31,54 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , temperatura:  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .

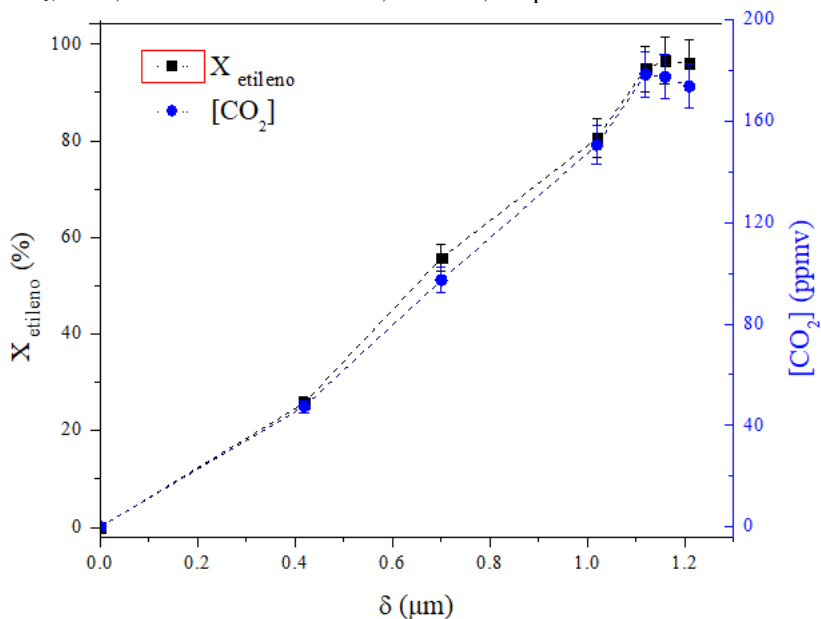


De acordo com a Figura 18, a partir de 7 ciclos de deposição é observado uma estagnação e não é observado incremento nos valores de conversão de etileno. A estagnação nos valores de conversão de etileno pode estar relacionada a um limite de saturação da deposição de fotocatalisador. Após este ponto pode ocorrer uma pequena redução devido à limitação de penetração de luz através do filme de

fotocatalisador até a parte interna do tubo, no qual ocorre contato do etileno do gás com o fotocatalisador. Isso resulta em uma menor fração de fotocatalisador irradiado pela luz UV-A. Logo, parte do etileno que passar pelo reator estará em contato com o catalisador “inativado” e, conseqüentemente, a eficiência na oxidação fotocatalítica de etileno será menor. Sendo assim, é possível observar que a deposição de fotocatalisador formando um filme muito espesso resulta em um menor aproveitamento dos fótons de luz, devido ao bloqueio da passagem de luz e conseqüentemente redução da eficiência (CAMERA-RODA; SANTARELLI, 2007; QUICI et al., 2010).

Plotando-se os valores de conversão de etileno e de formação de dióxido de carbono versus a espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do reator é possível observar uma relação de dependência quase linear (Figura 19), até valores de espessura de filme de 1,13  $\mu\text{m}$ .

Figura 19. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono versus espessura do filme de fotocatalisador.  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ : 104 ppmv, vazão volumétrica: 30 mL<sub>N</sub>.min<sup>-1</sup>, intensidade luminosa: 31, 54W.m<sup>-2</sup>, temperatura: 25±2°C.



Após, é observada uma ligeira redução nos valores de conversão de etileno e de formação de dióxido de carbono, possivelmente relacionado a menor atividade do fotocatalisador que recebe uma menor irradiação luminosa e redução da transferência de fótons através do filme de  $\text{TiO}_2$ , como também observado em outros trabalhos que estudaram a espessura do filme de fotocatalisador (CAMERA-RODA; SANTARELLI, 2007).

Assim, visando uma melhor eficiência na utilização de fotocatalisador a concentração de 1,5% de  $\text{TiO}_2$  em etanol (m/m) apresentou os melhores resultados. E quando avaliado o número de ciclos de deposição, utilizando cinco ciclos obteve-se os melhores resultados. Visto que se for utilizado valores de concentração maior pode até ser observado um maior valor de conversão de etileno, entretanto pode haver um gasto desnecessário de fotocatalisador.

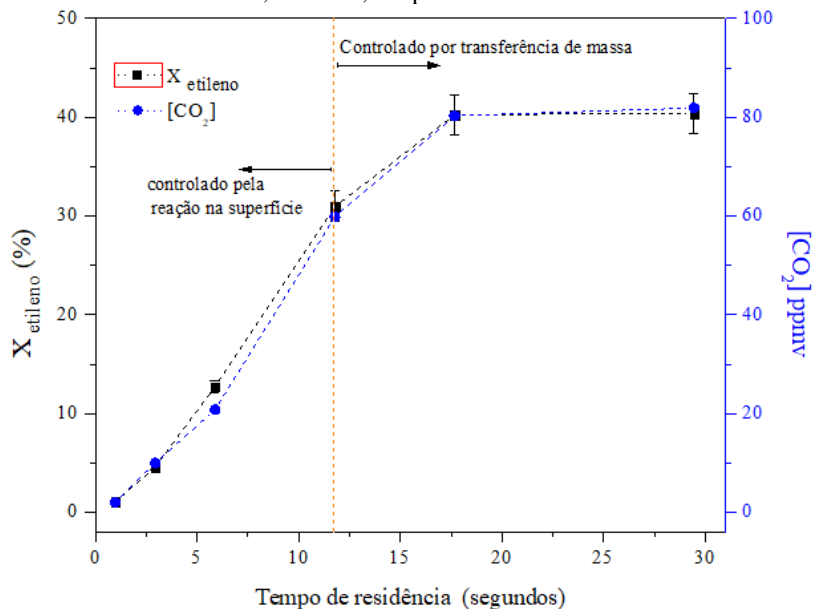
## 4.2 OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ETILENO

### 4.2.1 Efeito da vazão volumétrica

O reator fotocatalítico utilizado neste estudo teve negligenciado a resistência de transporte intrapartícula. Consequentemente, apenas o regime controlado pelo transporte de massa no bulk e o regime controlado pela reação na superfície são importantes. Visto que a espessura do filme depositado é menor que  $1,13 \mu\text{m}$ , e um filme fino não poroso é formado (também observado nas imagens de MEV).

A Figura 20 mostra os valores de conversão de etileno usando diferentes valores de tempo de residência teórico ( $\tau$ ) do gás dentro do reator fotocatalítico (vazão volumétrica entre 4 a  $120 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ ). De acordo com análise gráfica dos resultados, dois regimes são observados: (1) alta vazão volumétrica, acima de  $10 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ , correspondendo a um tempo de residência menor ou igual a 11,78 segundos e, (2) baixa vazão volumétrica, abaixo de  $10 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$  (correspondente a um tempo de residência maior que 11,78 segundos).

Figura 20. Conversão de etileno e formação de dióxido de carbono em diferentes tempos de residência. Espessura do filme:  $0,419\mu\text{m}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0: 104\text{ ppmv}$ , intensidade luminosa:  $31,54\text{ W m}^{-2}$ , temperatura:  $25\pm 2^\circ\text{C}$ .



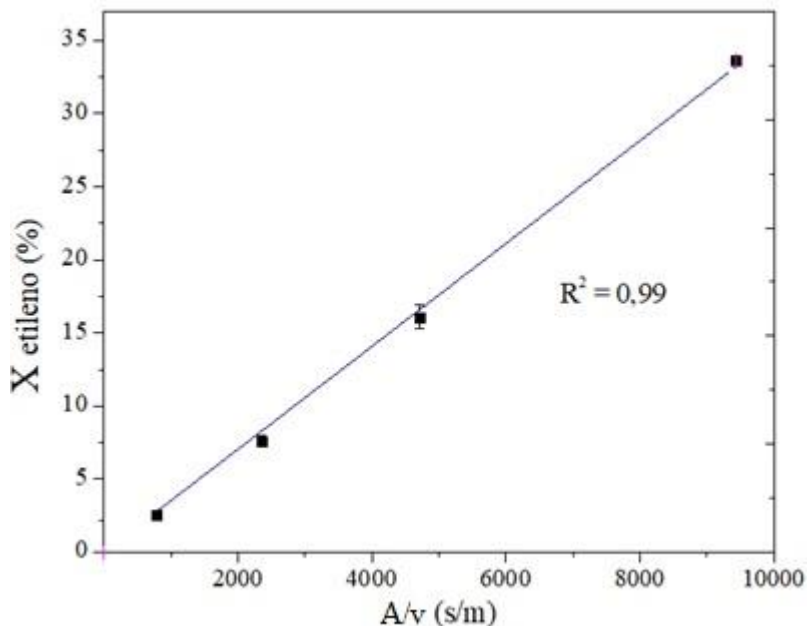
No regime 1, no qual a transferência de massa se torna negligenciável e a taxa da reação é controlada apenas pela reação na superfície do fotocatalisador (LIN et al., 2014). É observado que a redução no tempo de residência reduz os valores de conversão de etileno e de formação de dióxido de carbono (Figura 20).

Enquanto no regime 2, com valores e tempo de residência maior que 11,78 segundos, a velocidade da reação é controlada por fenômenos de transferência de massa, sendo observado que o incremento do tempo de residência aumenta a conversão de etileno e a formação de dióxido de carbono. Neste regime os efeitos de transferência externa de massa da fase externa para a superfície reacional do fotocatalisador se intensificam com o aumento do tempo de residência do gás (baixo valor de vazão volumétrica), este efeito aumenta até atingir gradualmente um valor máximo de conversão, e em seguida os valores de conversão de etileno e formação de dióxido de carbono permanecem constantes; o efeito de transferência de massa do bulk para a superfície se intensifica com o aumento do tempo de residência.

A Figura 21 mostra a variação da conversão de etileno ( $X_{\text{etileno}}$ ) em

função da razão  $A/v$  (área de fotocatalisador ( $A$ ) / vazão volumétrica ( $v$ )). Para baixos valores de conversão de etileno e altos valores de vazão volumétrica foi observada uma boa correlação linear ( $R^2 = 0,99$ ) (Figura 21), mostrando que a reação na superfície é a etapa controladora do processo para valores de vazão volumétrica acima de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (relação  $A/v < 1000 \text{ s/m}$ ).

Figura 21. Valores de conversão de etileno,  $X_{\text{etileno}}$ , versus área de catalisador ( $A$ )/vazão volumétrica ( $v$ ),  $R^2=0,99$ . Espessura do filme:  $0,419\mu\text{m}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0:104 \text{ ppmv}$ , intensidade luminosa:  $31,54 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , temperatura:  $28\pm 2^\circ\text{C}$ .



Assim, o reator foi considerado como um reator diferencial de fluxo pistonado, no qual não ocorre mistura do fluido e nem mistura de retorno. A taxa da reação experimental ( $r''$ ) foi calculada usando a Equação 5 (EINAGA et al., 2015; SCHMAL, 2014). Nestas condições apresentadas a realização de estudos cinéticos tornou-se possível.

$$r'' = X_{\text{etileno}} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot v/A \quad \text{Equação (5)}$$

sendo  $r''$  o valor da taxa de reação,  $X_{\text{etileno}}$  o valor de conversão de etileno,



[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] o valor de concentração de etileno,  $v$  a vazão volumétrica, e  $A$  a área de fotocatalisador.

A partir da análise das Figuras 20 e 21, fixou-se as condições de reação, considerando-se a região na qual a reação na superfície é a etapa controladora do processo (EINAGA et al., 2015; SCHMAL, 2014). A partir de então, para a realização do estudo do efeito da concentração inicial os valores de vazão volumétrica foram mantidos constantes a 30 mL.min<sup>-1</sup> ( $3,33 \times 10^{-07} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ).

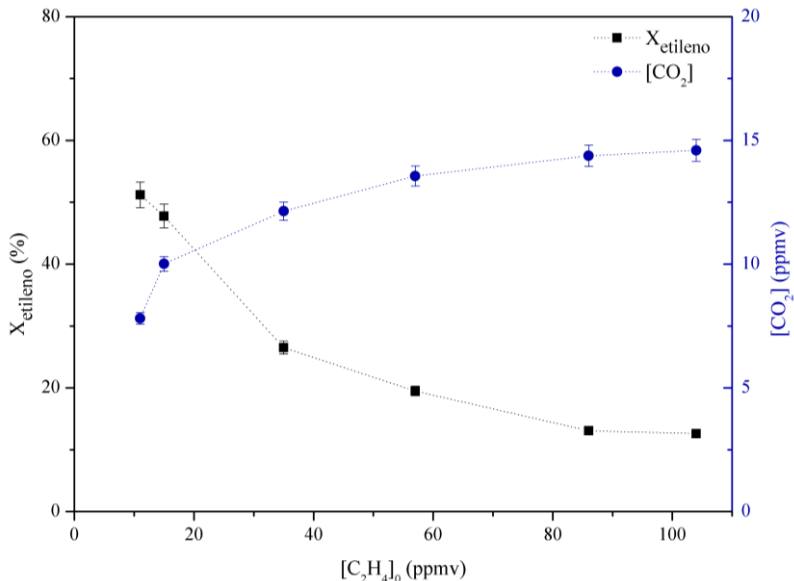
#### **4.2.2 Efeito da concentração inicial de etileno na conversão**

Dióxido de carbono foi o único produto gasoso formado a partir da degradação fotocatalítica de etileno, e foi assumido que sua concentração não afetou a taxa de reação. Assim, o efeito de possíveis intermediários de reação pode ser negligenciado. Além disso, a concentração de oxigênio era muito maior que os demais reagentes (21%) e foi considerada constante para este estudo.

A Figura 22 apresenta os valores de conversão de etileno em função da concentração de etileno na corrente de entrada do reator. São apresentados também os valores de concentração volumétrica de dióxido de carbono na corrente de saída do reator.

De acordo com a literatura, existem outras formas de representar os valores de taxa de reação que se assemelham com o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Entretanto tais modelos levam em conta a presença de outros gases como o oxigênio, umidade relativa, etc. LIN et al., 2012). No presente estudo apenas os valores de etileno foram alterados e estudados.

Figura 22. Conversão de etileno, e concentração de dióxido de carbono na saída do reator em função da concentração inicial de etileno. Espessura do filme: 0,419  $\mu\text{m}$ , vazão volumétrica: 30  $\text{mL}_N\cdot\text{min}^{-1}$ , intensidade luminosa: 31, 54  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ , temperatura:  $25\pm 2$   $^\circ\text{C}$ .



Conforme apresentado na Figura 23, a taxa da reação aumenta com o aumento da concentração inicial de etileno e se torna saturada na região de altos valores de concentração de etileno, comumente descrito como um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Equação 6) (LIN et al., 2014; VERBRUGGEN; LENAERTS; DENYS, 2015).

$$r'' = \frac{k' \cdot K \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]}{1 + K \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]} \quad \text{Equação (6)}$$

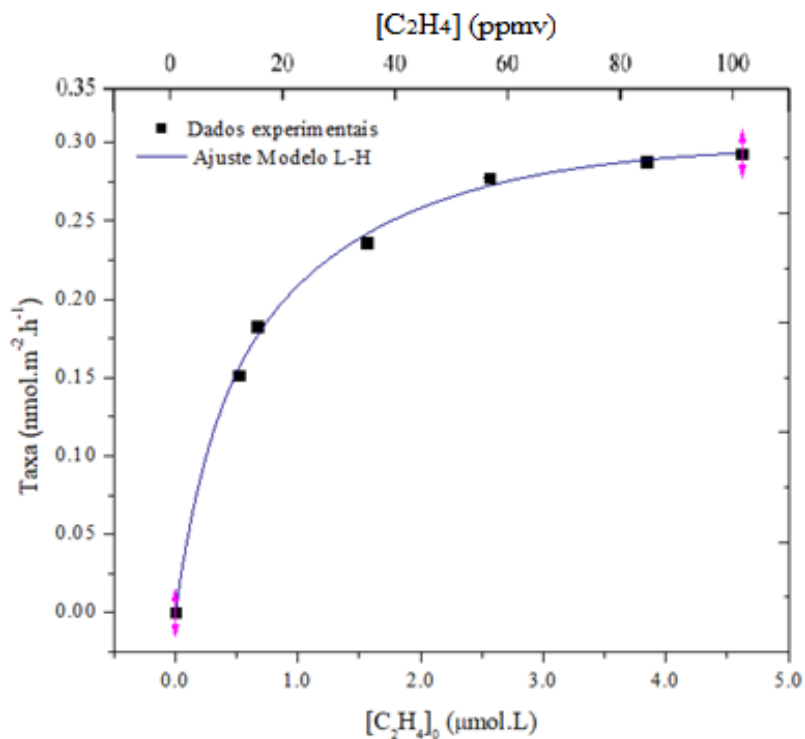
sendo  $k'$  a constante intrínseca da taxa de reação, e  $K$  a constante de equilíbrio de adsorção do etileno.

A constante cinética  $k'$ , e a constante de equilíbrio de adsorção  $K$  foram determinadas pela plotagem dos valores recíprocos da taxa de reação versus o recíproco da concentração de etileno (equação 7) resultando em uma correlação com um coeficiente de determinação,  $R^2=0,99$  (Figura 23). Assim os valores dos parâmetros cinéticos ajustados

são  $k'=0,6694 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $K=1,66 \text{ nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Na Figura 23, os pontos experimentais estão apresentados juntamente com a curva do ajuste do modelo cinético. É possível observar uma boa similaridade do modelo com os dados experimentais.

$$\frac{1}{r''} = \frac{1}{k'} + \frac{1}{k' \cdot K \cdot [C_2H_4]} \quad (7)$$

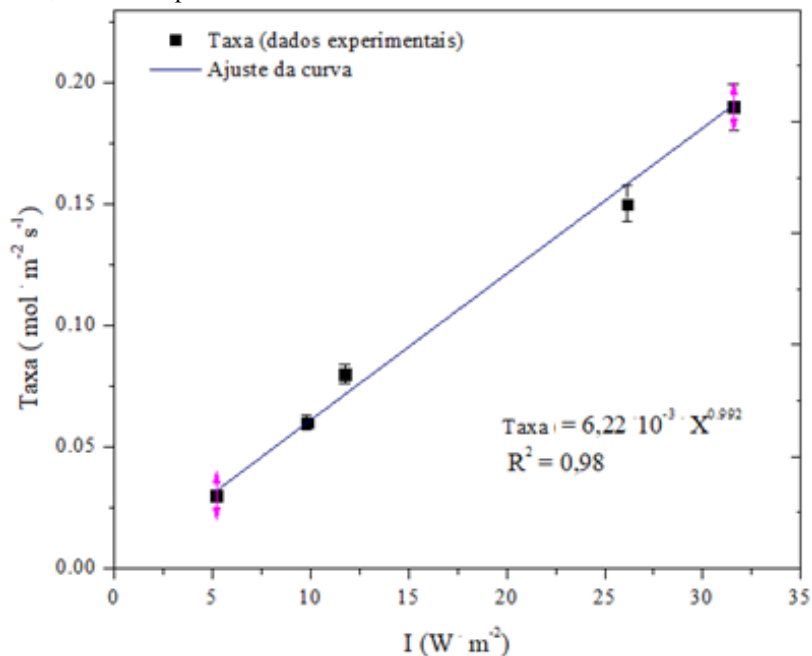
Figura 23. Taxa da reação ( $r''$ ) em diferentes valores de concentração inicial de etileno (10 a 104 ppmv). Espessura do filme  $0,419 \text{ } \mu\text{m}$ , vazão volumétrica  $3,33 \times 10^{-07} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), irradiação incidente  $31,54 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  e temperatura  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .



### 4.2.3 Efeito da intensidade luminosa

A Figura 24 mostra os valores da taxa da reação medida aplicando diferentes valores de intensidade luminosa. Pode ser notado um menor valor de taxa de oxidação fotocatalítica de etileno quando baixos valores de intensidade luminosa são utilizados ( $5,18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ), enquanto em altos valores ( $31,58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) o valor da taxa de reação é mais elevado.

Figura 24. Efeito da intensidade luminosa nos valores de taxa de reação. Espessura do filme:  $0,419 \mu\text{m}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0: 104 \text{ ppmv}$ , vazão volumétrica:  $30 \text{ mL}_\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura:  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .

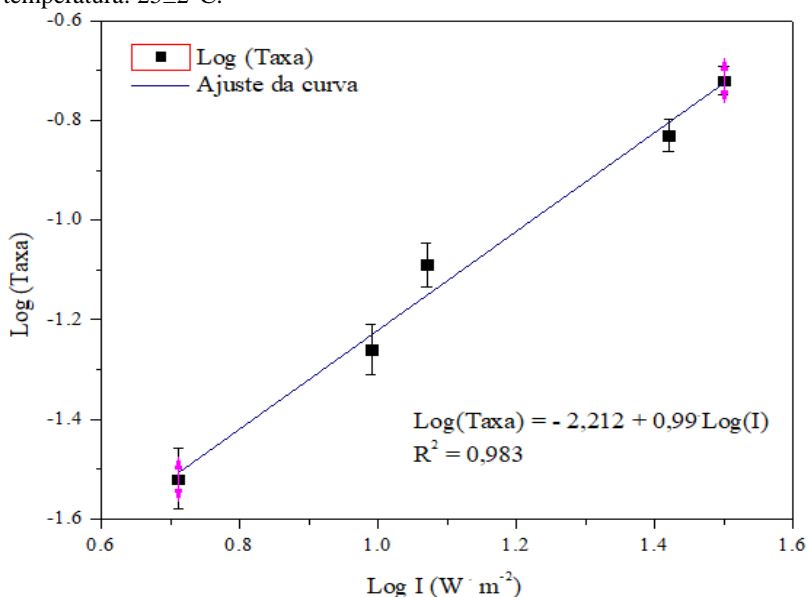


De acordo com a Figura 24, pode se observar um crescimento linear nos valores de taxa de reação em função do aumento da intensidade luminosa utilizada. Este incremento linear é observado apenas na faixa de irradiação incidente que foi estudada ( $5,18$  a  $31,58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). O mesmo comportamento linear foi observado por Puddu et al., (2010) em estudos de oxidação fotocatalítica de etileno utilizando lâmpada UV-A em baixas valores de intensidade luminosa, aplicando a Equação 8, que descreve a taxa de reação em função da irradiação incidente.

$$\text{Taxa de reação} = K_{app} I^\beta \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo  $\beta$  o parâmetro de eficiência de formação elétron-lacuna, deslocando e recombinando na superfície do fotocatalisador,  $k_{app}$  é a constante aparente da taxa de reação, e  $I$  é irradiação incidente. De acordo com a Figura 25, o valor de  $\beta$  é aproximadamente 1, e logo é assumido que a utilização dos fótons incidentes é eficiente. Neste caso, os pares elétron-lacuna formados são consumidos pelo processo químico na superfície do fotocatalisador e o processo de recombinação dos pares elétron-lacuna pode ser desconsiderado na superfície do fotocatalisador (LIN et al., 2014; PADOIN; SOARES, 2017; VERBRUGGEN, 2015). O valor obtido de  $K_{app}$  nas condições experimentais utilizadas para este experimento é  $6,138 \text{ mmol} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Aqui cabe destacar que a utilização de lâmpadas com maior potência pode promover a recombinação dos pares de elétrons gerados, além disso promover o incremento da temperatura no reator, tornando assim o processo menos eficiente (VERBRUGGEN, 2015).

Figura 25. Valores de Log da taxa da reação versus intensidade luminosa incidente na superfície interna do reator fotocatalítico. Espessura do filme de fotocatalisador:  $0,419 \mu\text{m}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ : 104 ppmv, vazão volumétrica:  $30 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ , temperatura:  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .



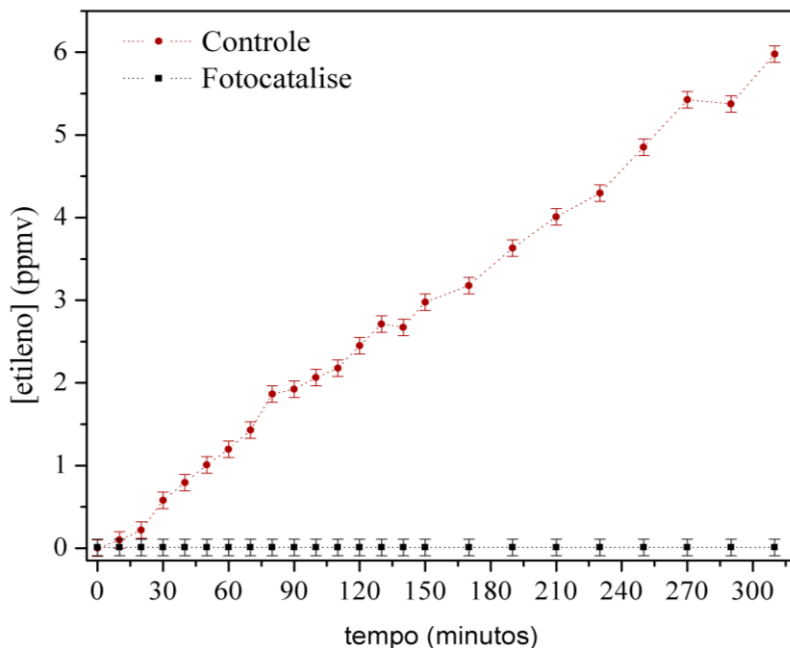
A relação entre a intensidade luminosa e a taxa da reação foi calculada experimentalmente utilizando a forma linearizada da equação 8, com  $\beta$  igual a 0,99, onde  $K_{app}$  é a constante aparente da taxa da reação e  $I$  é o valor da intensidade luminosa. O valor de  $\alpha$  foi calculado linearizando a equação anterior. Pode ser geralmente observado que em baixas valores de intensidade luminosa, a taxa da reação aumenta linearmente com a intensidade luminosa, ou seja para valores de  $\alpha$  igual a 1, onde o aproveitamento da eficiência dos fótons e a formação do par elétron lacuna, são consumidos pelo processo químico na superfície do fotocatalisador, e assim os processos de recombinação dos pares elétron-lacuna na superfície do fotocatalisador podem ser desconsiderados (PADOIN; SOARES, 2017; VERBRUGGEN, 2015).

O aumento linear na taxa de reação em função da intensidade luminosa é observado até um determinado valor, após este valor de intensidade luminosa o aumento da taxa de reação segue o comportamento de uma função do tipo raiz quadrada, com  $\alpha$  igual a 0,5, assim, para esta aplicação, não se recomenda o uso de lâmpadas com intensidade luminosa muito elevada (HERRMANN, 2010; LIN; WENG; CHEN, 2014; NIELSEN et al., 2015). Isso não foi observado neste trabalho devido a utilização de uma lâmpada considerada de baixa intensidade luminosa. Além disso, o uso de lâmpadas que emitem alta intensidade luminosa pode resultar em um superaquecimento do sistema, o que pode alterar a taxa de reação além de aumentar a temperatura do gás ao passar pelo reator (KELLER et al., 2013; LI et al., 2016).

#### 4.3 DECOMPOSIÇÃO DE ETILENO EM COMPARTIMENTO DE ESTOCAGEM DE FRUTAS

A Figura 26 mostra os valores de concentração volumétrica de etileno dentro do recipiente sem e com circulação de ar através do reator fotocatalítico.

Figura 26. Concentração volumétrica de etileno sem (Controle) e com circulação de gás através do reator fotocatalítico (Fotocatálise). Valores para 500g de tomates cereja, volume do recipiente 3,2 litros.



Nos testes realizados, a produção de etileno observada para tomates cereja foi de aproximadamente  $7,78 \pm 0,11 \mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados estão de acordo com a literatura, que mostra que o tomate é classificado com uma moderada taxa de produção de etileno (FAGUNDES et al., 2015; KELLER et al., 2013). Neste experimento foi aplicado a técnica de eliminação do etileno em ambientes de estocagem de frutas com uso do reator desenvolvido com um sistema de circulação de ar. Este possibilitou manter os valores de concentração de etileno no interior do recipiente próximo a zero durante o tempo avaliado (Figura 26).

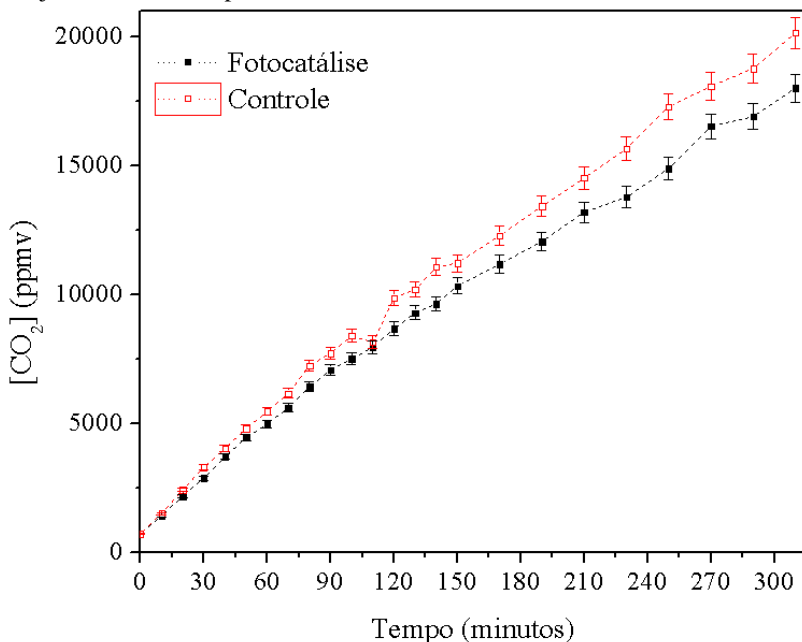
Para isto foi utilizada uma vazão volumétrica de  $30 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ , e um filme de fotocatalisador de aproximadamente  $0,419 \mu\text{m}$  de espessura, um valor de intensidade luminosa de  $5,18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Estes valores foram previamente calculados levando em conta a taxa de produção de etileno pela fruta e a taxa de oxidação fotocatalítica obtida estudando os valores de intensidade luminosa, vazão volumétrica, concentração inicial e

espessura do filme de fotocatalisador depositado na superfície do fotoreator.

No experimento realizado com a recirculação do gás através do reator não foi detectado etileno. Entretanto, no recipiente sem recirculação de ar através do reator fotocatalítico a concentração volumétrica de etileno observada foi de  $6 \pm 1$  ppmv após 300 minutos. Este valor de concentração volumétrica de etileno pode ser suficiente para promover a aceleração da maturação de tomates (KELLER et al., 2013).

A concentração volumétrica de dióxido de carbono no recipiente com utilização da fotocatalise foi menor que no recipiente sem eliminação de etileno, possivelmente devido à redução na taxa de respiração (FAGUNDES et al., 2015). Houve uma diferença de 2144 ppmv, ou seja, uma redução de aproximadamente 10% em relação ao compartimento com eliminação de etileno via fotocatalise, este resultado pode ser devido a menor concentração de etileno neste recipiente que possibilitou uma redução na taxa de respiração da fruta (Figura 27).

Figura 27. Concentração volumétrica de dióxido de carbono sem e com circulação de gás através do reator fotocatalítico. Valores para 500g de tomates-cereja, volume do recipiente 3,2 litros.



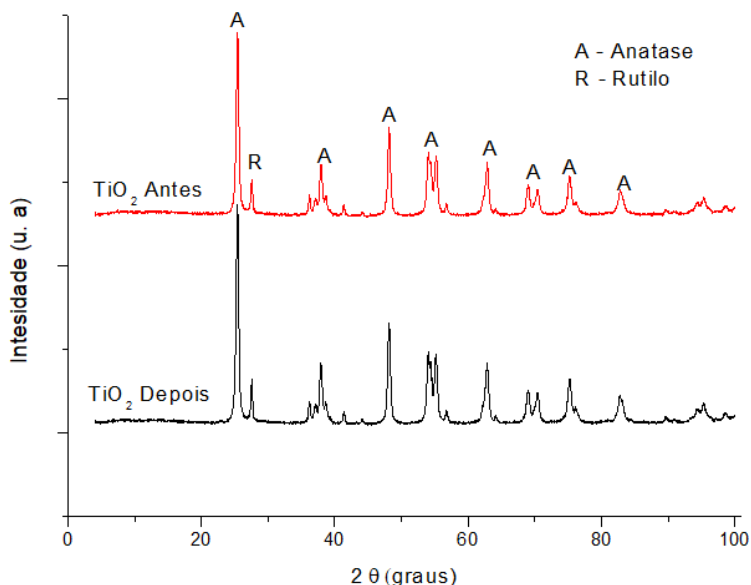


## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

### 4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates cereja foram submetidas a análise de difração de raios X. Conforme a Figura 28, é possível observar que não houve variação nos difratogramas de raio X, mostrando que não houve alteração nas fases cristalinas que compõem o  $\text{TiO}_2$ .

Figura 28. Difratogramas de raio X obtidos para amostras de  $\text{TiO}_2$  antes e  $\text{TiO}_2$  após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates-cereja.



Os difratogramas obtidos são característicos do  $\text{TiO}_2$  comercial. Conforme também observado por outros autores (BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017) as fases cristalinas são anatase (80%) e rutilo (20%) (Figura 28). Pode-se observar que a incidência de luz UV-A pelo período utilizado não promove alterações em mudanças de fases. Sendo este fenômeno observado quando o fotocatalisador é submetido ao tratamento térmico a altas temperaturas (CHEN; NANAYAKKARA; GRASSIAN,

2012). O método de deposição de fotocatalisador assim como a utilização do fotocatalisador durante um longo período não alterou as propriedades cristalina do  $\text{TiO}_2$ , tendo este catalisador mantido sua performance nas reações ao longo do tempo.

#### 4.4.2 Potencial Zeta

A Figura 29 e 30 apresentam os valores de potencial zeta para as amostras de dióxido de titânio antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno emitido por tomate-cereja sob diferentes valores de pH.

Figura 29. Valores de potencial zeta em função do pH medido, fotocatalisador antes do uso. A linha pontilhada azul indica o valor de pH do ponto de carga zero.

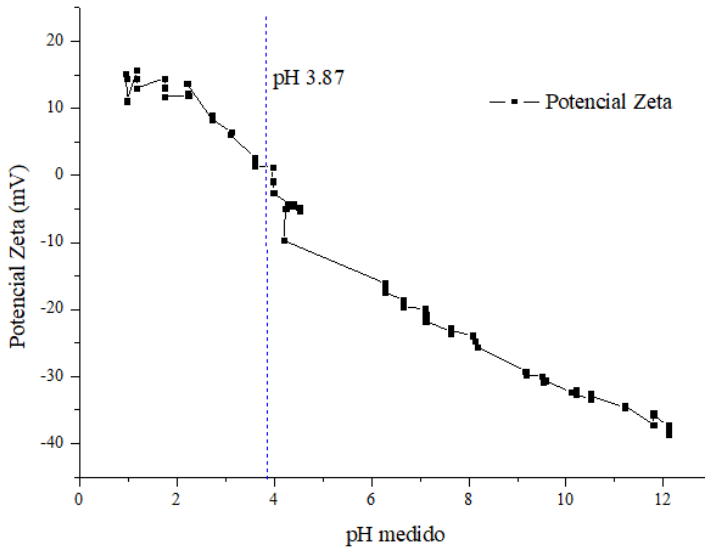
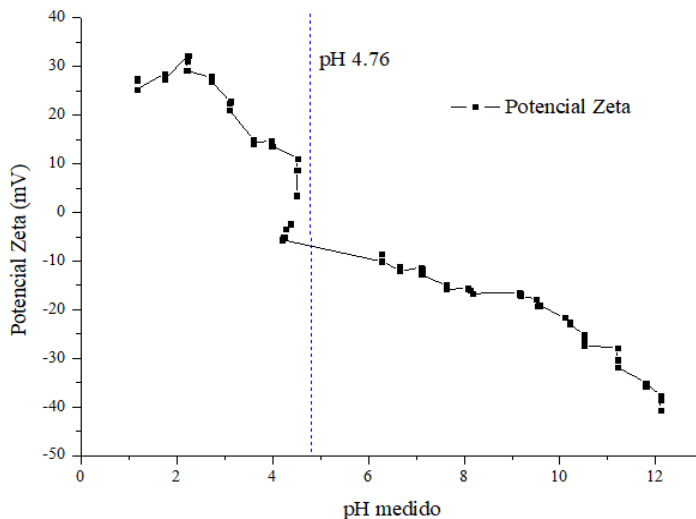


Figura 30. Valores de potencial zeta em função do pH medido, fotocatalisador após o uso. A linha pontilhada azul indica o valor de pH do ponto de carga zero.



O pH influencia significativamente no processo de fotocatalise, pois este parâmetro determinará a carga superficial do fotocatalisador e a capacidade deste em adsorver os componentes a serem degradados, como no caso do etileno.

Comumente, quando um material, em determinado pH, tem cargas positivas e negativas em equilíbrio na sua superfície denomina-se de ponto de carga zero. O pH necessário para que se atinja esta condição é denominado como pH PCZ. Quando em soluções ácidas ( $\text{pH} < \text{pH PCZ}$ ) este sólido apresentará uma superfície positivamente carregada, possuindo afinidade com compostos aniônicos, e, quando em meios alcalinos ( $\text{pH} > \text{pH PCZ}$ ) uma superfície negativa, atraindo para si moléculas catiônicas. A linha vertical marca o valor de pH no qual o valor do potencial zeta é nulo, ponto de carga zero.

De acordo com a Figura 29 e 30 é possível observar que o valor de PCZ aumenta, partindo de 3,8 no fotocatalisador antes da reação para 4,6 no fotocatalisador após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomate-cereja. Indicando que o valor de cargas positivas na superfície do fotocatalisador após as reações aumentou. Este aumento no valor de PCZ pode ser devido à adsorção de compostos intermediários da reação de oxidação de etileno, formaldeído mono e bidentado e ácido fórmico, conforme observado por Hauchecorne et al.

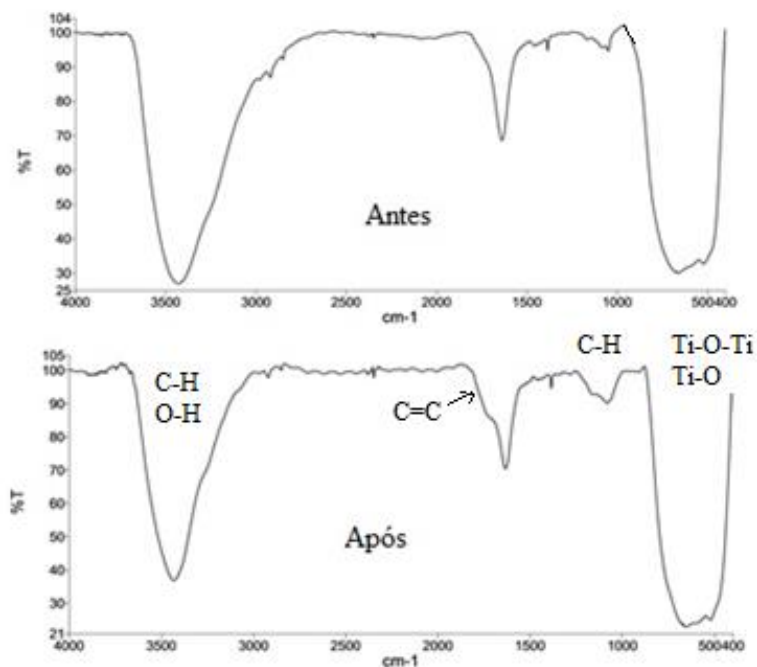
(2011) em reações de oxidação fotocatalítica de etileno. Além disso, o incremento de cargas positivas na superfície do fotocatalisador pode ser relacionado à adsorção de compostos orgânicos voláteis emitidos pelos frutos de tomate-cereja ou por intermediários da degradação destes compostos, o que ocasiona a alteração do valor de ponto de carga zero, conforme observado na Figura 30.

Como etapa complementar foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para pesquisar possíveis intermediários de reação adsorvidos no fotocatalisador e/ou presentes na fase gasosa, entretanto não foi observado a existência destes compostos (dados não apresentados).

#### **4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os resultados das análises de FTIR das amostras de fotocatalisador comercial  $\text{TiO}_2$  antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates-cereja estão apresentadas na Figura 31. Na Figura 31, pode ser observado uma banda de absorção significativa na faixa de número de onda de 3434, faixa esta correspondente a estiramento de ligações C-H e de ligações O-H, ambos presentes no solvente utilizado para análise e extração, assim como nas moléculas de etileno e água.

Figura 31. Difratomogramas de FTIR, antes e depois das reações de oxidação fotocatalítica de etileno emitido por tomate-cereja.



É observado uma absorção próxima ao número de onda de 520, faixa correspondente ao estiramento de ligações Ti-O e Ti-O-Ti, está proveniente do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> utilizado na reação de fotocatalise.

Dobramento de ligações C-H é observado no número de onda de 1080. Quando comparado o espectro FTIR da amostra de TiO<sub>2</sub> antes da reação e após, é observado a ocorrência de picos mais alargados, e que sugerem a presença de outros compostos. O alargamento da banda de absorção na faixa de 1930 é resultante da presença de ligações duplas conjugadas que promovem a absorção neste número de onda. O alargamento da banda de absorção em 3400, 1750, 1000 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionado à presença de grupamentos químicos formados na oxidação incompleta de etileno ou de possíveis compostos orgânicos voláteis, como também sugerido pela variação do valor de potencial zeta na análise

de ponto de carga zero das amostras de fotocatalisador antes e após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno produzido por tomates-cereja (Figura 29).

## 5 CONCLUSÕES

O método de deposição de fotocatalisador na parede interna de tubo de vidro borossilicato mostrou resultados promissores para sua aplicação na eliminação de etileno.

Foi observada uma relação direta entre a espessura do filme e a conversão de etileno. O melhor valor de conversão de etileno foi obtido com um filme de espessura de aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$ .

A intensidade luminosa da lâmpada utilizada alterou proporcionalmente a taxa de reação.

Os parâmetros cinéticos foram determinados utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood, o qual se ajustou bem aos dados experimentais.

A caracterização do fotocatalisador após as reações de oxidação fotocatalítica de etileno indicaram alteração química na superfície do fotocatalisador com adsorção de intermediários de reação.

O processo fotocatalítico de degradação de etileno, assim como o reator desenvolvido apresentaram resultados promissores para a manutenção de valores de concentração volumétrica de etileno próximo a zero, e assim prolongar o tempo de vida de prateleira de frutas, como por exemplo o tomate-cereja.





## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Novas possibilidades de investigação para ampliar a compreensão sobre o tema e dar continuidade ao trabalho são apresentadas a seguir:

- Avaliar a aplicação da técnica usando outros frutos, realizando análises de pós-colheita, a fim de estudar demais atributos físicos, químicos e sensoriais dos frutos.
- Estudar novos materiais fotocatalisadores que apresentem atividade fotocatalítica e capacidade de adsorver o etileno.
- Estudar a aplicação de novos materiais que possam servir como embalagens para a adsorção e/ou que sejam fotoativos usando luz visível (380-750 nm).
- Investigar estratégias para o aumento de escala, realizando estudos de laboratório e estudos de modelagem computacional visando a criação de um produto comercial.
- Avaliar a utilização de dispositivos microfluídicos visando a intensificação do processo fotocatalítico de degradação de etileno.



## REFERÊNCIAS

- BARRY, C. S.; GIOVANNONI, J. J. Ethylene and Fruit Ripening. **Journal of Plant Growth Regulation**, v. 26, n. 2, p. 143–159, 27 jul. 2007.
- BASSO, A., MOREIRA, R., JOSÉ, H. Effect of operational conditions on photocatalytic ethylene degradation applied to control tomato ripening. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p.294 – 301, dec. 2018.
- BECHEC, M. LE et al. Gas-Phase Photooxidation: Reactors and Materials. **Chemical Engineering & Technology**, v. 39, n. 1, p. 26–38, jan. 2016.
- BLOMMAERTS, N. et al. Gas phase photocatalytic spiral reactor for fast and efficient pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 850–856, maio 2017.
- BOTH, V. et al. Effects of dynamic controlled atmosphere by respiratory quotient on some quality parameters and volatile profile of Royal Gala apple after long-term storage. **Food Chemistry**, v. 215, p. 483–492, 2017.
- BOUARIOUA, A.; ZERDAOUI, M. Photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1565–1574, abr. 2017.
- CAMERA-RODA, G.; SANTARELLI, F. Optimization of the thickness of a photocatalytic film on the basis of the effectiveness factor. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1–2, p. 161–168, nov. 2007.
- CHEN, D.; LI, F.; RAY, A. K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. **Catalysis Today**, v. 66, n. 2–4, p. 475–485, 2001.
- CHEN, H.; NANAYAKKARA, C. E.; GRASSIAN, V. H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5919–5948, 14 nov. 2012.
- CHEN, X.; HUANG, X.; YI, Z. Enhanced ethylene photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with direct

Z-scheme configuration. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 20, n. 52, p. 17590–17596, 2014.

D'AQUINO, S. et al. Influence of modified atmosphere packaging on postharvest quality of cherry tomatoes held at 20 °C. **Postharvest Biology and Technology**, v. 115, p. 103–112, maio 2016.

DE CHIARA, M. L. V. et al. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61–70, abr. 2015.

EINAGA, H. et al. Kinetic analysis of TiO<sub>2</sub>-catalyzed heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene using computational fluid dynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 325–335, mar. 2015.

FAGAN, R. et al. A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, p. 1–13, 2015.

FAGUNDES, C. et al. Effect of active modified atmosphere and cold storage on the postharvest quality of cherry tomatoes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 73–81, nov. 2015.

FAO. **Food Loss and Waste Facts**. Disponível em: <[www.fao.org/save-food](http://www.fao.org/save-food)>. Acesso em: 11 ago. 2017.

FU, X. et al. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 97, n. 3, p. 181–186, jul. 1996.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 15 dez. 2008.

GENARD, M. ETHY. A Theory of Fruit Climacteric Ethylene Emission. **PLANT PHYSIOLOGY**, v. 139, n. 1, p. 531–545, 1 set. 2005.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 8. ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2010.

HAUCHECORNE, B. et al. Photocatalytic degradation of ethylene: An FTIR in situ study under atmospheric conditions. **Applied**

**Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1–2, p. 111–116, jun. 2011.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 9 set. 2010.

HUSSAIN, M.; RUSSO, N.; SARACCO, G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

KELLER, N. et al. Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5029–5070, 10 jul. 2013.

KUMAR, S.; FEDOROV, A. G.; GOLE, J. L. Photodegradation of ethylene using visible light responsive surfaces prepared from titania nanoparticle slurries. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 2, p. 93–107, abr. 2005.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. third ed ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. v. 38

LI, Q. et al. Preparation of sol-gel modified electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers for improved photocatalytic decomposition of ethylene. **Materials Letters**, 2012.

LI, W. et al. Low temperature catalytic combustion of ethylene over cobalt oxide supported mesoporous carbon spheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 243–251, 2016.

LIN, Y. T. et al. Effect of oxygen, moisture, and temperature on the photo oxidation of ethylene on N-doped TiO<sub>2</sub> catalyst. **Separation and Purification Technology**, 2014.

LIN, Y.; WENG, C.; CHEN, F. Key operating parameters affecting photocatalytic activity of visible-light-induced C-doped TiO<sub>2</sub> catalyst for ethylene oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 175–183, 2014.

LOURENÇO, R. E. R. S. et al. Photodegradation of ethylene by use of TiO<sub>2</sub> sol-gel on polypropylene and on glass for application in the postharvest of papaya fruit. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6047–6054, 12 mar. 2017.

LUGO-VEGA, C. S.; SERRANO-ROSALES, B.; LASA, H. DE.

Applied Catalysis B: Environmental Immobilized particle coating for optimum photon and TiO<sub>2</sub> utilization in scaled air treatment photo reactors. "**Applied Catalysis B, Environmental**", v. 198, p. 211–223, 2016.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 247–269, 2017.

NETI, N. R. et al. Thick film titania on glass supports for vapour phase photocatalytic degradation of toluene, acetone, and ethanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 219–229, out. 2010.

NIELSEN, M. G. et al. Removal of low concentration contaminant species using photocatalysis: Elimination of ethene to sub-ppm levels with and without water vapor present. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 648–657, fev. 2015.

NJAGI, E. C. et al. Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 421–422, p. 154–160, 2012.

PADOIN, N. et al. Intensification of photocatalytic pollutant abatement in microchannel reactor using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-graphene. **AIChE Journal**, v. 62, n. 8, p. 2794–2802, 1 ago. 2016.

PADOIN, N.; SOARES, C. An explicit correlation for optimal TiO<sub>2</sub> film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 381–388, fev. 2017.

PARK, D.-R. et al. Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Ultrafine Powdered TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in the Presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. **Journal of Catalysis**, v. 185, n. 1, p. 114–119, jul. 1999.

PATHAK, N. et al. Photocatalytic and Photochemical Oxidation of Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—a Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 6, p. 982–1001, 20 jun. 2017a.

PATHAK, N. et al. Effect of process variables on ethylene removal by vacuum ultraviolet radiation: Application in fresh produce storage. **Biosystems Engineering**, v. 159, p. 33–45, jul. 2017b.

PATHAK, N. et al. Effect of light wavelength and TiO<sub>2</sub> on photocatalytic removal of ethylene under low oxygen and high humidity

storage conditions. **Acta Horticulturae**, v. 1194, n. 1194, p. 1345–1352, mar. 2018.

PATHAK, N. et al. Efficacy of photocatalysis and photolysis systems for the removal of ethylene under different storage conditions. **Postharvest Biology and Technology**, v. 147, n. April 2018, p. 68–77, jan. 2019.

PAUL, V.; PANDEY, R.; SRIVASTAVA, G. C. The fading distinctions between classical patterns of ripening in climacteric and non-climacteric fruit and the ubiquity of ethylene—An overview. **Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 1–21, 11 fev. 2012.

PECH, J. C. et al. Ethylene and Fruit Ripening. **The Plant Hormone Ethylene**, v. 44, p. 275–304, 2012.

PUDDU, V. et al. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3–4, p. 211–218, fev. 2010.

QUICI, N. et al. Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254+185nm UV irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3–4, p. 312–319, abr. 2010.

SCHMAL, M. **Chemical reaction engineering: essenciais,exercises and examples**. 1 Ed. Taulor and Francis, Londo, 2014. 700p.

SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO<sub>2</sub>: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 72–80, 2015.

SHAYEGAN, Z.; LEE, C.-S.; HAGHIGHAT, F. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. September 2017, p. 2408–2439, fev. 2018.

SIRISUK, A.; HILL, C. G.; ANDERSON, M. A. Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. **Catalysis Today**, v. 54, p. 159–164, 1999.

SPRICIGO, P. C. et al. Nanoscaled Platforms Based on SiO<sub>2</sub> and

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Impregnated with Potassium Permanganate Use Color Changes to Indicate Ethylene Removal. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 9, p. 1622–1630, 2017.

STEFFENS, C. A. et al. Aplicação pré-colheita de reguladores vegetais visando retardar a maturação de ameixas “Laetitia”. **Ciência Rural**, v. 39, n. 5, p. 1369–1373, ago. 2009.

TYTGAT, T. et al. Photocatalytic process optimisation for ethylene oxidation. **Chemical Engineering Journal**, 2012.

VAN DE POEL, B.; VAN DER STRAETEN, D. 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC) in plants: more than just the precursor of ethylene! **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. November, p. 640, 11 nov. 2014.

VERBRUGGEN, S. W. et al. The benefit of glass bead supports for efficient gas phase photocatalysis: Case study of a commercial and a synthesised photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 318–325, out. 2011.

VERBRUGGEN, S. W. TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64–82, set. 2015.

VERBRUGGEN, S. W.; LENAERTS, S.; DENYS, S. Analytic versus CFD approach for kinetic modeling of gas phase photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1–8, fev. 2015.

VIEIRA, G. B. et al. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 325–336, fev. 2018.

VISAN, A. et al. Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 93–100, maio 2014.

WARTON, M. A.; WILLS, R. B. H.; KU, V. V. V. Ethylene levels associated with fruit and vegetables during marketing. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 40, n. 3, p. 465, 2000.

YE, S. Y. et al. Photoelectrocatalytic decomposition of ethylene using TiO<sub>2</sub>/activated carbon fiber electrode with applied pulsed direct



current square-wave potential. **Applied Surface Science**, 2015.

YE, S. YING et al. Photoelectrocatalytic degradation of ethylene by a combination of TiO<sub>2</sub> and activated carbon felts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 208, n. 1, p. 27–35, nov. 2009.

ZHANG, J. et al. Ethylene Control Technologies in Extending Postharvest Shelf Life of Climacteric Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 34, p. 7308–7319, 30 ago. 2017.

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