

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL**

Mariana Mota Godke

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DE H₂S
POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para a
conclusão do Curso de Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Henrique de
Melo Lisboa
Co-orientadora: Ma. Valéria Vidal de
Oliveira

Florianópolis

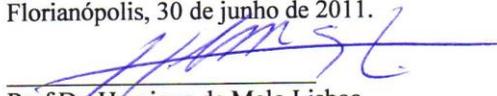
2011

Mariana Mota Godke

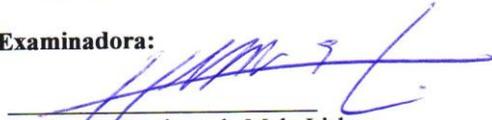
AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DE H₂S POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

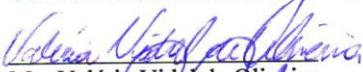
Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheira Sanitarista e Ambiental” e aprovado em sua forma final pela banca examinadora.

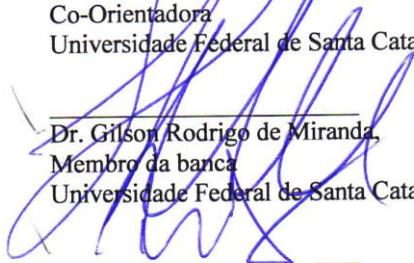
Florianópolis, 30 de junho de 2011.

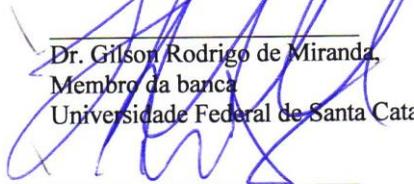

Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:


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


Ma. Valéria Vidal de Oliveira,
Co-Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina


Dr. Gilson Rodrigo de Miranda,
Membro da banca
Universidade Federal de Santa Catarina


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

Dedico este trabalho aos meus pais por me darem todo o apoio, educação e vida e às minhas irmãs por serem as melhores que alguém pode ter.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Nilza, por acreditar em mim mesmo quando todos duvidavam e me apoiar para que eu alcançasse meus desejos, sonhos e realizações e também, por me ensinar a ter prazer em estudar e buscar sempre ser alguém melhor.

Ao meu pai, João, por fazer sempre o possível e o impossível para ser o melhor pai do mundo e dar base para alavancarmos as nossas conquistas.

Às minhas queridas irmãs, Ana Luísa e Larissa, que vieram ao mundo para deixar minha vida mais completa e feliz. Estarei sempre aqui para vocês, e não digo isso só por dar caronas na madrugada.

Ao Vinícius, por sempre me incentivar e discutir as questões da engenharia e me ajudar a desenvolver minhas idéias. Por ser sempre meu companheiro, me fazer rir e entender meus sonhos.

Ao pessoal do laboratório, Valéria, Magnun, Isabel, Marlon, Marina, Vicente, Álvaro, Felipe, Diego e Mayra, por deixarem sempre um ambiente descontraído e unido, colaborando para a produtividade e criatividade, individual e coletiva. Agradecimento especial para Valéria que é a coorientadora mais parceira que já vi, e ao Magnun por falar francês comigo.

Ao professor Henrique, que sempre apoiou e valorizou o potencial de cada um de nós, respeitando as diferenças e dando liberdade para que desenvolvêssemos nossos trabalhos da melhor forma.

Aos meus amigos, de infância e de faculdade. Sinto saudades dos dias alegres de festa e de estudos na madrugada, regados a café e brigadeiro de colher. E especialmente à Thaís, que desde sempre dividiu suas loucuras comigo e por ser alguém que o tempo e as situações provaram que é uma amiga para a vida toda.

“Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”

(Augusto Curry, 2003)

RESUMO

Com a evolução dos processos industriais, os resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados na produção tem se diversificado e exigem tratamentos eficientes para assegurar a qualidade ambiental. Dentre as novas tecnologias criadas para degradação dos poluentes, destaca-se a fotocatalise. O processo forma radicais hidroxila (OH), agente altamente oxidante, a partir de reações redox induzidas pela radiação de luz ultravioleta (100-400 nm) na superfície de semicondutores minerais (catalisadores). Existem diversos catalisadores, porém, o dióxido de titânio (TiO₂) é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado. A grande vantagem deste processo é que durante o tratamento os poluentes são eliminados e não simplesmente transferidos de uma fase para outra. O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial de degradação de H₂S por fotocatalise heterogênea. Para tanto, foram produzidos quatro tipos de suspensões fotocatalíticas a base de TiO₂, utilizando água deionizada ou álcool etílico como solventes, combinados a acetilacetona e/ou Triton-X 100 como agentes de mobilidade. Cada suspensão foi depositada por *dip-coating* em películas de plástico automotivo, formando 4 tipos de filmes finos, os quais foram inseridos separadamente em um reator iluminado com luz UVA, por onde passava o ar contendo H₂S. Também foi realizado um teste de aderência dos filmes finos ao substrato vidro, realizado utilizando uma fita adesiva. Os resultados obtidos mostraram que dentre os filmes finos sintetizados o que apresentou maior potencial de degradação de H₂S foi o filme fino resultado da deposição da suspensão contendo TiO₂, álcool etílico, acetilacetona e Triton-X 100, suspensão identificada pelo número 2, com uma eficiência de degradação máxima de 40,0%, e média de 19,2%. O melhor resultado no teste de aderência também foi atribuído à suspensão 2.

Palavras-chave: fotocatalise, dióxido de titânio (TiO₂), filme fino, sulfeto de hidrogênio (H₂S).

ABSTRACT

With the development of industrial processes, waste solids, liquids and gases generated in the production has diversified and require effective treatment to ensure environmental quality. Among the new technologies designed to degradation of pollutants, stands out the photocatalysis. The process forms hydroxyl radical (OH), highly oxidizing agent, based on redox reactions induced by ultraviolet radiation (100-400 nm) in the surface of semiconductors minerals (catalysts). There are several catalysts, however, titanium dioxide (TiO₂) photocatalyst is more active and has been more used. The great advantage of this process is that during treatment the pollutants are eliminated and not simply transferred from one phase to another. The main objective of this study is to assess the potential degradation of H₂S by heterogeneous photocatalysis. To do this, were produced four types of photocatalytic suspensions based in TiO₂, using deionized water or ethanol as solvents, combined with acetylacetone and / or Triton X-100 as mobility agents. Each suspension was deposited by dip-coating in automotive plastic film to form 4 types of thin films, which were inserted separately into a reactor illuminated with UVA light, which the air containing H₂S passed through. It was performed a test of thin film adhesion to the substrate glass, made using a tape. The results showed that, among the synthesized thin films presented, the greatest potential for degradation of H₂S was the thin film resulted of the deposition of the suspension containing TiO₂, ethanol, acetylacetone and Triton X-100, suspension identified by number 2, with 40.0% of efficiency maximum degradation and an average of 19.2%. The best result in the adhesion test was also given to the suspension 2.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide (TiO₂), hydrogen sulfide (H₂S)

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	29
Figura 02- Níveis energéticos dos materiais.....	30
Figura 03- Estruturas dos cristais das formas alotrópicas de TiO ₂	31
Figura 04- Processo de <i>spin-coating</i>	32
Figura 05- Processo de <i>dip-coating</i>	33
Figura 06- Etapas da formação de um filme fino.....	34
Figura 07- Espectro eletromagnético.....	35
Figura 08- Suspensões sol-gel de TiO ₂	38
Figura 09- Balança analítica utilizada para as pesagens.....	39
Figura 10- Imersão do substrato através de <i>dip-coating</i>	40
Figura 11- Lâminas com filme de TiO ₂ depositado.....	40
Figura 12- Teste de aderência. Fita adesiva fixada sobre o filme fino formado.....	41
Figura 13- Aparelho Dräger X-am 7000.....	42
Figura 14- Esquema do sistema.....	43
Figura 15- Estrutura do reator.....	43
Figura 16- Película introduzida no interior do reator.....	44
Figura 17- Reator com filme e lâmpada UVA.....	44
Figura 18- Filme formado pela suspensão 1. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.....	50
Figura 19- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 1 após a retirada da fita adesiva.....	50
Figura 20- Filme formado pela suspensão 2. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.....	51
Figura 21- Crescimento de núcleos no filme fino da suspensão 2, na forma ramificada.....	51
Figura 22- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 2 após a retirada da fita adesiva.....	52
Figura 23- Filme formado pela suspensão 3. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.....	52
Figura 24- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 3 após a retirada da fita adesiva.....	53

Figura 25- Filme formado pela suspensão 4. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva. 53

Figura 26- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 4 após a retirada da fita adesiva. 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Classificação dos poluentes atmosféricos.	26
Tabela 02- Potencial redox de alguns oxidantes.	27
Tabela 03- Sistemas típicos de POA.	28
Tabela 04- Efeitos nos seres humanos à exposição ao H ₂ S.	36
Tabela 05 – Descrição das suspensões.	38
Tabela 06- Resultados das medições de eficiência de tratamento.	47
Tabela 07- Análise da eficiência de tratamento de cada filme.	49
Tabela 08 – Massa, em gramas, de TiO ₂ depositada em cada placa.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DP	Desvio padrão
eV	Elétro volt
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
Labeflu	Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
mg	Miligrama
min	Minuto
nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
OH ⁻	Radical hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Partes por milhão
TiO ₂	Dióxido de Titânio
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta de onda longa
UVC	Ultravioleta de onda curta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Poluição Atmosférica	25
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)	26
2.3 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	31
2.4 Radiação Ultravioleta (UV)	34
2.5 Sulfeto de Hidrogênio	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Reagentes	37
3.2 Equipamentos e acessórios	37
3.3 Preparação das suspensões sol-gel	38
3.4 Preparação dos substratos	39
3.4.1 Película plástica	39
3.4.2 Lâmina de vidro	39
3.5 Síntese de filmes finos de TiO ₂	40
3.5.1 Película de plástico	40
3.5.2 Lâmina de vidro	40
3.6 Geração de H ₂ S	41
3.7 Descrição do reator	42
3.8 Considerações finais sobre as metodologias adotadas	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Avaliação do potencial de degradação de H ₂ S	47
4.2 Avaliação da aderência dos filmes finos ao substrato vidro ...	49
4.2.1 Filme fino da suspensão 1	50
4.2.2 Filme fino da suspensão 2	51
4.2.3 Filme fino da suspensão 3	52
4.2.4 Filme fino da suspensão 4	53
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente é um dos grandes problemas da sociedade moderna. Um dos problemas ambientais mais graves, principalmente nas grandes aglomerações urbanas, é a poluição atmosférica. Fontes fixas e móveis emitem centenas de gases tóxicos e materiais particulados que, dependendo das condições meteorológicas, acumulam-se na baixa atmosfera repercutindo em problemas de saúde e degradação material (LANDMANN, 2007).

Visando minimizar os impactos ambientais, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido utilizadas. Neste contexto, existe a necessidade do desenvolvimento de novos processos que assegurem um tratamento adequado dos efluentes com um baixo nível de contaminantes na saída. Os processos de tratamento mais tradicionalmente utilizados para gases e vapores são a absorção, adsorção, incineração e o tratamento biológico. Estes dois últimos e a absorção promovem a destruição de compostos tóxicos pela oxidação e redução dos contaminantes. A incineração, porém, apresenta desvantagens como o alto custo e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta. Com o avanço da microbiologia, os tratamentos biológicos vêm se desenvolvendo bastante nos últimos anos. A desvantagem nesse processo, é que requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998)

Várias tecnologias de despoluição ambiental têm sido desenvolvidas buscando sempre o melhor custo/benefício e sustentabilidade a longo prazo. Um grupo que vem se destacando nestas funções é o dos chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Esses processos são baseados em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente a estrutura química dos poluentes, através da formação de agentes altamente oxidantes, como os radicais hidroxila (HO.), que são capazes de reagir e promover a total mineralização de uma grande variedade de classes de compostos, tornando-os menos ofensivos, como CO₂ e água (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como tecnologia de controle ambiental, a partir da oxidação/degradação de contaminantes orgânicos. Muitos catalisadores tem sido testados, sendo que o dióxido de titânio (TiO₂), na forma cristalina anatase,

parece ter as características mais importantes (CORDEIRO; LEITE; DEZOTTI, 2004).

Compostos inorgânicos, como HCN e H₂S, também são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico de ovo podre, com toxidez capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo matar um ser humano em questão de minutos, de acordo com a sua concentração (MAINIER e VIOLA, 2005).

Este trabalho visou avaliar a influência de variáveis do processo de preparação de filmes finos de TiO₂. Os filmes foram depositados em dois diferentes substratos: sobre película de plástico automotiva para teste da degradação de H₂S; e sobre vidro, para teste da aderência filme/substrato. O estudo foi realizado nas dependências do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Testar a influência de variáveis do processo de preparação de filmes finos de TiO₂ em películas de plásticos automotivos na degradação de H₂S e na aderência dos filmes finos ao substrato vidro.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar diferentes suspensões para filmes finos de TiO₂ variando o tipo de solvente (água deionizada ou álcool etílico anidro) e o tipo de surfactante (Triton-X 100 e/ou acetilacetona);
- Avaliar qual a melhor suspensão para a fotodegradação de H₂S;
- Avaliar qual suspensão origina o filme fino de TiO₂ com melhor aderência ao substrato vidro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Um dos problemas ambientais mais graves, principalmente nas grandes aglomerações urbanas, é a poluição atmosférica. Fontes fixas e móveis emitem centenas de gases tóxicos e materiais particulados que, dependendo das condições meteorológicas, acumulam-se na baixa atmosfera repercutindo em problemas de saúde e degradação material (LANDMANN, 2007).

Através da respiração, os poluentes conseguem adentrar o organismo humano provocando reações como desconforto, irritação das mucosas, alergias, doenças crônicas e até a morte. Os materiais também sofrem com a ação dos poluentes, acelerando o desgaste dos fios das redes elétricas, dos metais em máquinas e equipamentos, e das pinturas e revestimentos das edificações (LANDMANN, 2007).

Segundo a resolução CONAMA n °03 (BRASIL, 1990), o poluente atmosférico é

“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.”

Devido à grande quantidade de substâncias que podem ser encontradas na atmosfera, os poluentes são divididos em duas categorias, para facilitar sua identificação, são elas (CETESB, 2001):

- Poluentes primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
- Poluentes secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.

O nível da qualidade do ar é função da interação entre as fontes de poluição e a atmosfera. Ele é o que vai determinar o surgimento dos efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, que podem ser o homem, as plantas, os animais e os materiais. Na Tabela 01, é possível visualizar a classificação dos poluentes atmosféricos.

Tabela 01- Classificação dos poluentes atmosféricos.

Compostos de Enxofre	SO ₂ , SO ₃ , H ₂ S, mercaptanas, dissulfeto de carbono, sulfatos, etc
Compostos de Nitrogênio	NO, NO ₂ , NH ₃ , HNO ₃ , Nitratos
Compostos Orgânicos	Hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos
Monóxido de Carbono	CO
Compostos Halogenados	HCl, HF, Cloretos, Fluoretos
Material Particulado	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido
Ozônio	O ₃ , Formaldeído, Acroleína, PAN, etc

Fonte: CETESB, 2001

Destes, alguns foram adotados universalmente como indicadores da qualidade do ar em função da sua frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos, são eles (CETESB, 2001):

- Material Particulado (MP);
- Dióxido de Enxofre (SO₂);
- Monóxido de Carbono (CO);
- Oxidantes fotoquímicos, como o Ozônio (O₃);
- Hidrocarbonetos (HC);
- Óxidos de Nitrogênio (NO_x).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Várias tecnologias de despoluição ambiental têm sido desenvolvidas buscando sempre o melhor custo/benefício e sustentabilidade a longo prazo. Um grupo que vem se destacando nestas funções é o dos chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Esses processos são baseados em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente a estrutura química dos poluentes, através da formação de agentes altamente oxidantes, como os radicais hidroxila (HO.). Tais radicais são capazes de reagir e promover a total mineralização de uma grande variedade de classes de compostos, tornando-os menos ofensivos, como CO₂ e água, graças ao seu alto poder oxidante (menor apenas que a do flúor, como pode ser observado

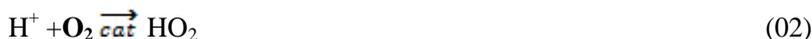
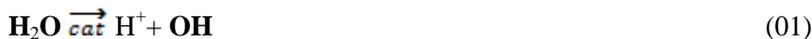
na Tabela 02) (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Tabela 02- Potencial redox de alguns oxidantes.

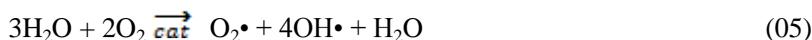
Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004

Através da abstração de um átomo de hidrogênio ou por adição às duplas ligações, os radicais hidroxila atacam as moléculas orgânicas. As equações 01 a 06, a seguir, exemplificam simplificadaamente as possíveis reações de geração do radical hidroxila que ocorrem em contato com um fotocatalisador (LACEY e SCHIRMER, 2008):



Ou seja:



A representação mais aceita do mecanismo de degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila segue as equações 07 a 10 (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).



A formação desses radicais pode ocorrer por diversos processos que são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Aqueles que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Na Tabela 03, estão classificados os sistemas típicos de POA: homogêneos e heterogêneos, com ou sem irradiação.

Tabela 03- Sistemas típicos de POA.

Sistemas homogêneos	<i>Com irradiação</i>
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	<i>Sem irradiação</i>
	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Sistemas heterogêneos	<i>Com irradiação</i>
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	<i>Sem irradiação</i>
	Eletro-fenton

Fonte: HUANG et al., 1993.

Segundo Teixeira e Jardim (2004) os POA apresentam uma série de vantagens, como:

- Mineralizar o poluente e não só transferi-lo de fase;
- Transformar produtos refratários em compostos biodegradáveis;

- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- Possibilitar tratamento *in situ*;
- Menor custo, devido ao menor consumo de energia em alguns casos.

Fotocatálise heterogênea

O processo da fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, tal como TiO_2 , ZnO ou CdS . A energia do fóton deste semicondutor deve ser maior ou igual a energia de seu “*band gap*” para provocar uma transição eletrônica (excitação). O *band gap* é a quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência à banda de condução. Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOILLI e JARDIM, 1997).

O processo descrito está ilustrado na Figura 01:

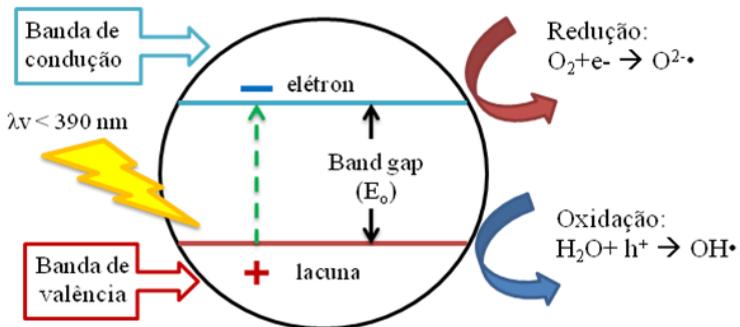


Figura 01- Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.

Os catalisadores podem ser classificados de acordo com a sua condutividade elétrica (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

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

• **Não Condutores ou Isolantes:** onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A ilustração desses três tipos de catalisadores está representada na Figura 02:

NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS MATERIAIS

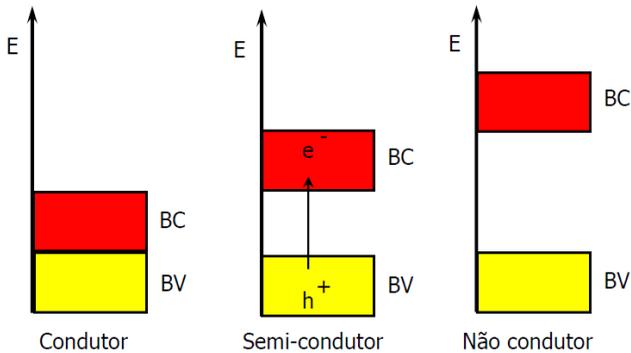


Figura 02- Níveis energéticos dos materiais.

Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Há diversos catalisadores, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 , Al_2O_3 , ZnS , CdS e V_2O_5 . Porém, de todos estes, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado para a degradação de compostos orgânicos. Isto é devido ao seu potencial redox e a uma série de vantagens, como seu baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Aplicações da Fotocatálise heterogênea com TiO_2

Segundo Stamate e Lazar (2007), as principais áreas de aplicação da fotocatalise heterogênea são:

- Efeito anti-embassamento;
- Tratamento de água;
- Efeito anti-bactericida;
- Efeito auto-limpante (em telhas, tintas e vidros, por exemplo);
- Tratamento do ar.

Peças cerâmicas combinadas ao TiO_2 têm sido consideradas extremamente eficientes no tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos, apresentando também efeito bactericida. Tais produtos têm sido aplicados em hospitais, visando reduzir a propagação de infecções e ameaça aos pacientes com sistema imunológico enfraquecido, em estabelecimentos públicos ou comerciais, para melhoria das condições de higiene, e em edifícios residenciais, nas cozinhas, banheiros e pisos para promover a higiene da família e também reduzir o trabalho doméstico (STAMATE e LAZAR, 2007).

2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

Existem três formas estruturais alotrópicas de TiO_2 : a anatase, o rutilo e a brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns (Figura 03).

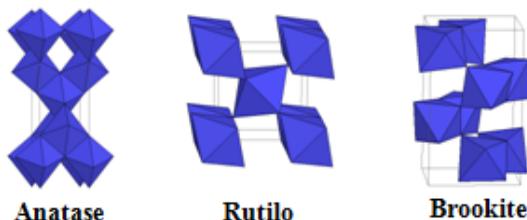


Figura 03- Estruturas dos cristais das formas alotrópicas de TiO_2 .

Fonte: UNIVERSITY OF COLORADO (1997).

O TiO_2 mais comumente utilizado é o fabricado pela marca Degussa, do tipo P25 (mistura de titânio na forma anatase e rutilo, na proporção de 3:1), por apresentar uma alta fotoatividade quando comparado ao de outras fontes. Sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, partículas pequenas (30 nm) e sua complexa microestrutura cristalina, resultante de seu método de preparação, promovem uma melhor separação de cargas elétricas e inibem a recombinação. O tipo rutilo é pouco eficiente na fotodegradação de compostos orgânicos, uma vez que é menos fotoativo, e o tipo brookite não é de comum aplicação.

Ainda que o TiO_2 seja considerado o semicondutor mais fotoativo, há um limitante para o rendimento total do processo, que é a recombinação elétron/lacuna. Há estudos envolvendo a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície visando à minimização dos efeitos de tal recombinação (PASCHOALINO, 2008).

Filmes finos de TiO₂ tipo P25

Há diferentes métodos para a preparação de filmes finos, como por exemplo, o *spin* e o *dip-coating*. Através desses métodos são gerados os filmes finos derivados de suspensões sol-gel não viscosas, geralmente com espessura < 100 nm e com pouca absorvância (<0,1) na região do UVA ($380 \text{ nm} > \lambda > 320 \text{ nm}$). Tal fato pode ser atribuído à turbidez causada pelos agentes de mobilidade (surfactantes) presentes nas suspensões. O filme ideal deve ser limpo, mecanicamente resistente, fotoativo e deve absorver fortemente perto da luz visível. Tal objetivo só pode ser alcançado usando uma espessura de filme de titânio <1 micrón (MILLS et al., 2003).

O método do *spin-coating* utiliza gotas da suspensão inicial sobre um substrato que apresenta movimento de rotação (Figura 04). A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato com a umidade do ar ambiente (NASSAR, 2003).

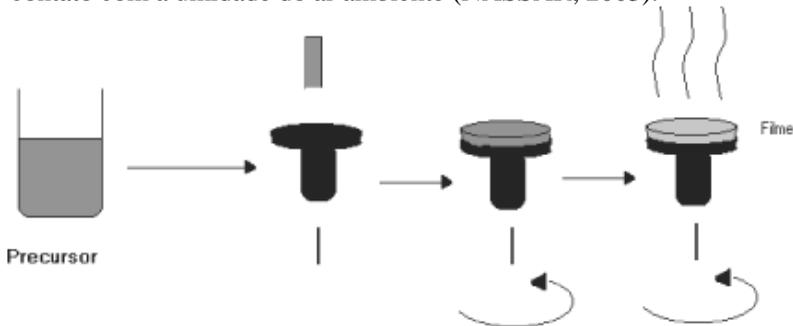


Figura 04- Processo de *spin-coating*.
Fonte: NASSAR (2003)

O processo de obtenção de filmes finos através do método do *dip-coating* está ilustrado na Figura 05, onde é possível visualizar o mergulho e a retirada do substrato no meio aquoso, formando o filme.

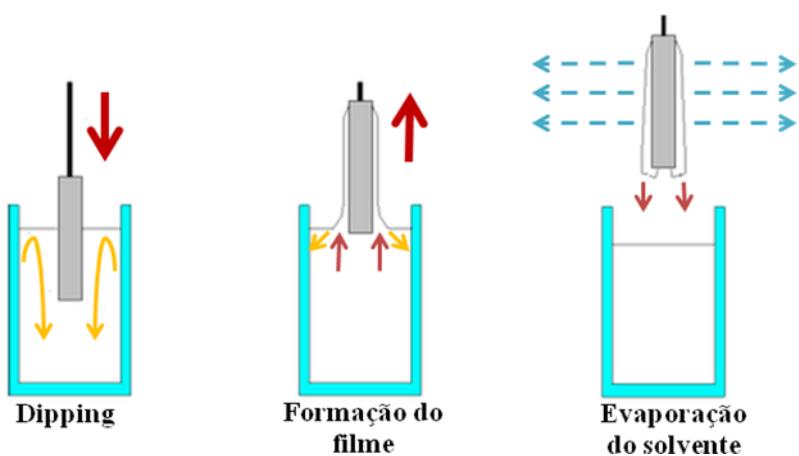


Figura 05- Processo de *dip-coating*.

Fonte: Adaptado de SCHMIDT e MENNIG (2000)

Segundo Araújo (2006), os filmes são geralmente formados pela condensação de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. Tal processo inicia-se pelos núcleos, que são pequenos aglomerados de material dispostos aleatoriamente sobre a superfície do substrato. A fixação ocorre através da adsorção química, que consiste na transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada, podendo também ocorrer a adsorção física, caso a primeira não ocorra.

O processo de nucleação ocorre quando há a transferência para a superfície dos átomos adsorvidos que interagem com outros átomos para a formação de núcleos. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros, ocorre a coalescência, que são estruturas maiores. O processo continua, formando canais e buracos que vão sendo preenchidos por novos núcleos até a obtenção de um filme contínuo. A evolução da formação de filmes pode ser visualizada na Figura 06 (ARAÚJO, 2006).

As condições de deposição e de tratamentos térmicos posteriores têm influência direta na formação do filme. Deposições em temperaturas mais altas tendem a desenvolver filmes menos rugosos devido à maior mobilidade dos átomos ou moléculas, que favorece à coalescência entre os núcleos (ARAÚJO, 2006).

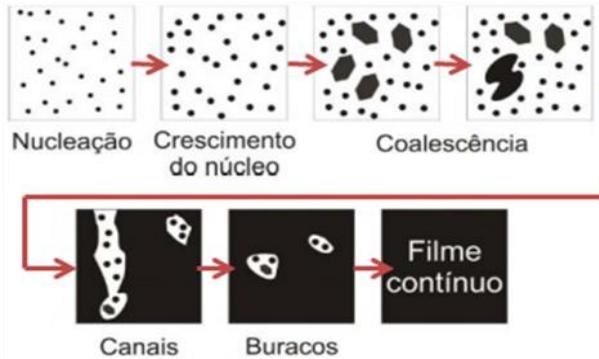


Figura 06- Etapas da formação de um filme fino.
 Fonte: ROMAN, 2010 *apud* BUNSHAH, 1994

2.4 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

A radiação UV é definida como uma onda eletromagnética não-ionizante, ou seja, não possui energia suficiente para ionizar os átomos e as moléculas com as quais interage, podendo passar os elétrons para um nível energético superior, o chamado estado de excitação. A radiação ultravioleta é uma parte da radiação solar referente ao comprimento de onda de 100 a 400 nm, sendo composta de três faixas (CRUZ, 2009):

- Ultravioleta C (UVC) de 100 a 280 nm;
- Ultravioleta B (UVB) de 280 a 320 nm;
- Ultravioleta A (UVA) de 320 a 400 nm.

A Figura 07 mostra o espectro eletromagnético, indicando os comprimentos de onda dos diferentes tipos de emissões eletromagnéticas:

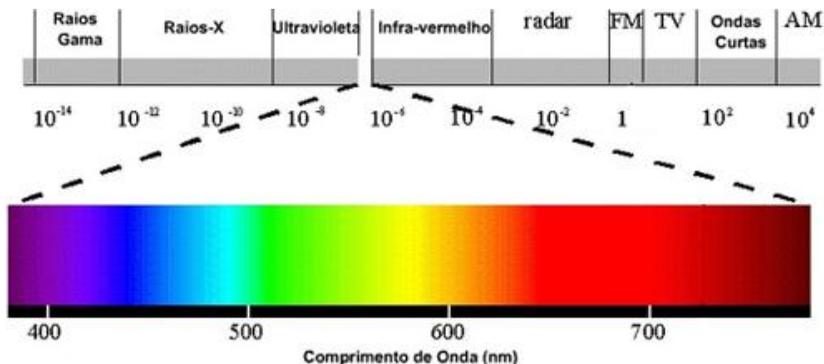


Figura 07- Espectro eletromagnético.

Fonte: CRUZ, 2009.

O efeito microbicida da irradiação ultravioleta já é bastante utilizado para esterilização do ar, superfícies de equipamentos e em embalagens de alimento. É eficiente quando utilizada com intensidade e tempo de exposição suficientes. Deve-se atentar também para o comprimento de onda utilizado, que quando forem inferiores a 200 nm são ineficientes, visto que as ondas são rapidamente absorvidas pelo oxigênio e pela água (CARDOSO, 2007).

Comprimentos de onda na faixa de 210 e 330 nm mostram-se mais eficientes como germicidas devido à absorção pelas proteínas e ácidos nucleicos, provocando rompimento de cromossomo, mutações genéticas e inativação de enzimas e, conseqüentemente, a morte da célula (CARDOSO, 2007).

A forma mais simples de geração de radiação UV é pela passagem de descargas elétricas através de vapor de mercúrio a baixa pressão dentro de tubos de vidro especiais, comercialmente conhecidos como lâmpadas germicidas (ALEXANDRE; FARIA; CARDOSO, 2008).

2.5 SULFETO DE HIDROGÊNIO

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico de ovo podre, com toxidez capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo matar um ser humano em questão de minutos, de acordo com a sua concentração. Sua origem pode ser natural, advindo de processos geológicos baseados em mecanismos físico-químicos ou microbiológicos; ou industrial, oriundo de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de

sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc. (MAINIER e VIOLA, 2005).

A literatura não traz de forma clara os efeitos da exposição controlada a baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio na saúde humana, se são ou não cumulativos e, se são completamente reversíveis. As seqüelas para uma exposição aguda, que é usualmente rápida, podem ser irreversíveis. Na Tabela 04 é possível observar a reação humana de acordo com a concentração de H₂S e o tempo de exposição (MAINIER e VIOLA, 2005).

Tabela 04- Efeitos nos seres humanos à exposição ao H₂S.

Concentração de H₂S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0,05-5	1 min	Detecção do odor característico
10-30	6-8h	Irritação dos olhos
50-100	30 min- 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150-200	2-15 min	Perda de olfato
250-350	2-15 min	Irritação dos olhos
350-450	2-15 min	Inconsciência, convulsão
500-600	2-15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700-1500	0-2 min	Colapso, morte

Fonte: MAINIER e VIOLA (2005).

De acordo com a NR-15 (Brasil, 1978) o limite de tolerância de exposição ao H₂S é de 8 ppm (12 mg/m³), para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais. Entende-se por limite de tolerância, a concentração ou intensidades máximas, relacionadas com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na sequência, a descrição das etapas relacionadas aos processos de avaliação da degradação do H₂S via fotocatalise heterogênea, baseada em filmes finos depositados em películas de plástico automotivo. Foi também realizado o teste de aderência dos filmes finos de TiO₂ ao substrato vidro. O teste de aderência não foi realizado nas mesmas películas de plástico do teste de eficiência porque essas não são translúcidas, impedindo a imagem no microscópio disponível. Além do que, em escala comercial e em possíveis aplicações, é mais interessante um filme fotocatalítico aderente ao vidro (salas, hospitais, escolas, etc.). Os materiais, equipamentos, e métodos utilizados, estão também descritos a seguir.

3.1 REAGENTES

A seguir, a lista dos reagentes que foram utilizados nos processos de preparação e limpeza dos substratos folhas de plástico e lâminas de vidro, bem como para a síntese de filmes finos de TiO₂.

- Acetona ((CH₃)₂CO) marca Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A. 99,5%;
- Álcool Etilico Absoluto (C₂H₅OH) marca LAFAN Química Fina LTD, grau de pureza P.A. 99,5%;
- Água deionizada;
- TiO₂ marca Degussa tipo P25;
- Acetilacetona (C₅H₈O₂) marca Merck, grau de pureza P.A. 99%;
- Triton X-100 (C₃₄H₆₂O₁₁) marca Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A. 98%.

3.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Os equipamentos utilizados nos processos foram:

- Aparelho de ultra-som marca Ultrasonic Cleaner, modelo 1400 USC, com frequência de 40Khz e potência de 120W;
- Mufla marca QUIMIS;
- Rotâmetro marca OMEL S/A;
- Agitador magnético marca FiSatom modelo 752 com 30W de potência;
- Aparelho de *dip-coating*;
- Phmetro marca HACH modelo HQ40d;

3.3 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES SOL-GEL

As suspensões sol-gel, para a síntese dos filmes finos, foram feitas a partir de quatro diferentes soluções a base de TiO_2 e Triton-X 100, utilizando água deionizada ou etanol anidro como solventes, combinados ou não com acetilacetona (XIAO et al., 2010; LOIOLA; AVELLANEDA; NOGUEIRA, 2009; GUOA et al., 2008; BONANCÊA et. al, 2000). Os elementos e proporções de cada suspensão estão descritos na Tabela 05.

A variação destes compostos foi definida após longa pesquisa na literatura, em que verificou-se que a grande maioria dos trabalhos sobre filmes finos de TiO_2 , utiliza água ou um composto orgânico como solvente, e Triton-X 100 e/ou acetilacetona como agentes de mobilidade da suspensão. Entretanto, nos trabalhos pesquisados não houve a comparação entre o uso de um ou outro composto na influência da atividade fotocatalítica, nem da aderência dos filmes finos a um substrato. Este trabalho procura verificar estas questões, a fim de justificar o uso de um ou de outro em aplicações ambientais, no caso avaliando o potencial fotocatalítico para a degradação do composto inorgânico H_2S e a aderência ao substrato vidro.

Tabela 05 – Descrição das suspensões.

Suspensão	Água deionizada (mL)	Etanol anidro (mL)	Triton-X 100 (g)	TiO_2 (g)	Acetilacetona (mL)
1	200	-	1,0	0,5	2
2	-	200	1,0	0,5	2
3	200	-	1,0	0,5	-
4	-	200	1,0	0,5	-

Os reagentes foram colocados sob agitação na seguinte ordem: solvente (água ou etanol), TiO_2 , acetilacetona (suspensões 1 e 2) e por último, Triton-X 100. Todas as soluções foram agitadas magneticamente durante 15 min e depois colocadas no ultrassom por mais 15 min. A Figura 08 mostra as quatro suspensões sol-gel preparadas.



Figura 08- Suspensões sol-gel de TiO_2 .

3.4 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

3.4.1 Película plástica

Para avaliar o potencial fotocatalítico de degradação do poluente atmosférico H_2S sobre filme fino de TiO_2 tipo P25, foi escolhido como substrato uma película de plástico, usualmente utilizada em vidros de automóveis.

Os substratos de plástico foram inicialmente polidos com lixa (# 360, # 600, e # 1200), e então limpos em ultrassom, com acetona e etanol anidro, durante 15 min, respectivamente, seguido de lavagem com água destilada e secagem em temperatura ambiente (XIAO et al., 2010).

3.4.2 Lâmina de vidro

Inicialmente, as lâminas de vidro foram limpas em ultrassom, com ácido nítrico anidro PA, com acetona e etanol anidro durante 15 min, respectivamente, seguido de lavagem com água destilada, e secas a temperatura ambiente. Ao final foram pesadas em balança analítica 0,0001g (Figura 09).



Figura 09- Balança analítica utilizada para as pesagens.

O método para a deposição das suspensões precursoras sobre os substratos de vidro foi o *dip-coating*. A velocidade de imersão/retirada nas suspensões pré-preparadas foi de 1,0 mm/s, aproximadamente, e secos sobre chapa quente a cerca de 100 °C. O procedimento de deposição foi repetido quatro vezes. Finalizada esta etapa, os substratos com as suspensões depositadas foram calcinados em forno do tipo mufla a 450 °C durante 30 min. Finalmente, as lâminas foram novamente pesadas e realizou-se o teste de aderência.

3.5 SÍNTESE DE FILMES FINOS DE TiO₂

3.5.1 Película de plástico

O método para a deposição das suspensões precursoras sobre os substratos de plástico, para a formação dos filmes finos, foi o *dip-coating* (Figura 10). A velocidade de imersão/retirada nas suspensões pré-preparadas foi de 1,0 mm/s, aproximadamente. Depois, os substratos foram secos com ar quente a cerca de 100 °C.

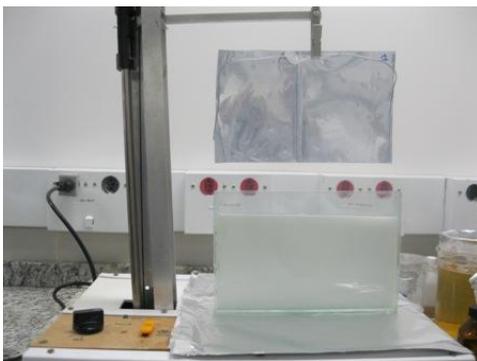


Figura 10- Imersão do substrato através de *dip-coating*.

O procedimento de deposição foi repetido quatro vezes. As lâminas prontas estão dispostas na Figura 11.



Figura 11- Lâminas com filme de TiO₂ depositado.

3.5.2 Lâmina de vidro

Para a avaliação da aderência foi realizado o teste da fita adesiva. Uma fita adesiva (marca 3M) foi colocada sobre o substrato vidro

contendo o filme fino (Figura 12) e retirada. A avaliação foi realizada utilizando um microscópio óptico com iluminação inferior, pertencente ao LIMA, antes e após a retirada da fita. Foi utilizado como substrato lâminas de vidro para microscopia, em triplicata para cada suspensão sintetizada, para melhor avaliação dos resultados.

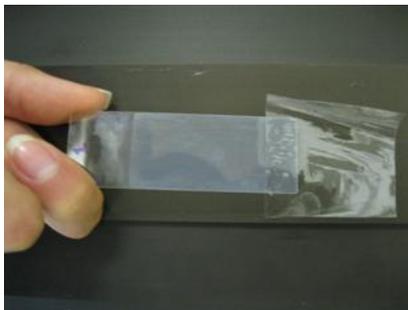


Figura 12- Teste de aderência. Fita adesiva fixada sobre o filme fino formado.

3.6 GERAÇÃO DE H₂S

Para a avaliação do potencial de degradação de H₂S foi necessário, inicialmente, a geração de atmosferas contendo este gás, numa concentração máxima de 50 ppm, visando manter a integridade do equipamento de aferição. Canela (1999) relatou o procedimento para a obtenção de gás H₂S, em concentrações estáveis, a partir da reação em meio aquoso de 0,6 g de sulfeto de sódio e 1,44 g de Na₂HPO₄ em 90 mL de água, obtendo concentrações acima de 300 ppm (pH=8 ± 1). A partir disso, realizou-se, neste trabalho, novas diluições chegando a uma concentração estável, após 30 min., de 30 ± 1 ppm, com os seguintes valores de partida: 0,6 g de sulfeto de sódio (cedido pela empresa Plano Química), 1,44 g de Na₂HPO₄ (marca Nuclear), em 360 mL de água deionizada (pH=10 ± 1).

Analisador de H₂S

Os procedimentos de análise para verificação do desempenho fotocatalítico dos filmes foram feitos através da medida da concentração de H₂S em dois pontos do sistema: entrada e saída do reator. Para isso, foi utilizado o Dräger X-am 7000 (**Error! Reference source not found.** 13), com limite de medição de 100 ppm. O aparelho foi adquirido pelo Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) da UFSC.



Figura 13- Aparelho Dräger X-am 7000.

Fonte: <http://www.draeger.com>

O Dräger X-am 7000 possui sensores eletroquímicos, catalíticos, infravermelhos e de fotoionização. Os sensores são automaticamente reconhecidos pelo instrumento após a inserção. Todos os sensores são pré-calibrados e a combinação desses permite um ajuste individual a tarefas de medição e trabalhos de detecção de diferentes gases.

Há uma bomba de alto rendimento integrada, que aspira o gás a ser medido através de uma mangueira. A bomba é constantemente monitorada eletronicamente.

A medida da concentração de H_2S foi realizada utilizando o equipamento Dräger X-AM 7000. Segundo o fabricante, concentrações acima de 100 ppm podem danificar o sensor do aparelho. Por este motivo, como já exposto, optou-se por concentrações iniciais de H_2S abaixo de 50 ppm. O erro do aparelho é de $\pm 5,0\%$.

3.7 DESCRIÇÃO DO REATOR

O reator utilizado, cedido pelo LCQAr, é tubular (\varnothing 6,5 cm) com 45 cm de comprimento, feito de vidro borossilicato, com entrada e saída de ar de 8 mm de diâmetro e tampas de polipropileno, iluminado internamente com lâmpada UVA fluorescente tubular 15 W, com 45 cm, da marca G-light. A luz UVA foi escolhida por estar mais próxima da luz visível, sendo mais interessante para aplicações reais dos filmes em telhas e vidros de janelas, por exemplo. A lâmpada do tipo UVC, mais reativa, também foi testada, mas não foi adotada neste trabalho, pois apresentou uma degradação quase total do H_2S mesmo na ausência dos filmes finos, ocorrendo fotólise. A Figura 14 mostra o esquema do reator e a Figura 15 mostra a foto da estrutura do reator montado.

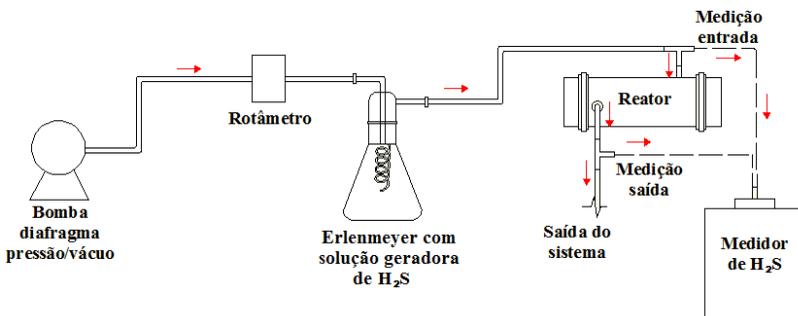


Figura 14- Esquema do sistema.



Figura 15- Estrutura do reator.

O esquema de funcionamento segue o mesmo proposto por Campos (2009) onde o gás H_2S gerado é “arrastado” pelo ar ambiente para o interior do reator, contendo os filmes finos de TiO_2 . O ar ambiente é introduzido no sistema com auxílio de uma bomba vácuo/pressão, com vazão ajustada para 26 L/h. Antes de entrar no reator, o gás H_2S arrastado pelo ar ambiente passa por um rotâmetro (marca Omel).

Para a avaliação fotocatalítica os substratos previamente preparados, para cada uma das quatro suspensões, foram introduzidos separadamente no interior do reator (Figura 16).



Figura 16- Película introduzida no interior do reator.

Após a estabilização do sistema com a luz desligada (concentração de H_2S na entrada do reator igual à concentração na saída), a lâmpada UVA foi acesa e então foi realizada a verificação do desempenho de cada filme, através da medida da concentração de H_2S na saída do reator. A Figura 17 mostra o reator com a película inserida em suas paredes internas e a lâmpada UVA no centro.

Para avaliar se somente a luz era capaz de degradar o poluente (fotólise), foram realizadas medidas com a luz ligada, na ausência dos filmes finos.



Figura 17- Reator com filme e lâmpada UVA.

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE AS METODOLOGIAS ADOTADAS

O reator foi monitorado e operado durante todos os procedimentos de análise do experimento. Primeiramente, foram realizadas medições de concentrações do H_2S na entrada e saída do reator até que o sistema alcançasse o equilíbrio. Feito isso, foram tomadas medidas de concentração na saída do reator em intervalos de

tempo de 5 minutos, durante 60 minutos, para as quatro suspensões estudadas.

O teste de aderência foi realizado para as quatro suspensões depositadas em lâminas de vidro de microscopia, seguidas de observação em microscópio com lente de aumento de 40 vezes para verificação da permanência ou não do filme no substrato.

Os resultados obtidos para a avaliação da degradação de H_2S através de fotocatalise por meio de filmes finos de TiO_2 e teste da aderência dos mesmos ao substrato vidro, são apresentados e discutidos no capítulo a seguir. Os resultados estão dispostos de forma a agrupar cada análise que foi proposta, facilitando assim, a sua visualização e discussão, além de permitir uma comparação entre as alternativas estudadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas medições de eficiência para os casos do reator funcionando apenas com luz e apenas com filme e não foi observado o tratamento, ou seja, os valores medidos na entrada e na saída do reator permaneceram constantes. A partir disso, foram tomadas as medidas no reator com filme e luz ligada para a avaliação do potencial de degradação de H_2S dos filmes derivados das quatro soluções.

4.1 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DE H_2S

Após inserir a película com filme fino de TiO_2 no reator e o sistema alcançar o equilíbrio (das concentrações do H_2S na entrada e na saída), a lâmpada UVA foi ligada dando início ao procedimento de medições de tratamento, que foi repetido para cada uma das quatro diferentes películas.

Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 06. Todos os sistemas tiveram a vazão de entrada de gás igual a 26 L/h. Essa foi a vazão definida, pois permitiu que os valores de entrada da concentração de H_2S fossem estáveis e abaixo de 50 ppm. No tempo zero, encontram-se os valores para as quatro suspensões, em ppm, em que o reator tornou-se um sistema estável para a medição de H_2S .

Tabela 06- Resultados das medições de eficiência de tratamento.

	Filme 01	Filme 02	Filme 03	Filme 04
Tempo (min)	Concentração saída (ppm)	Concentração saída (ppm)	Concentração saída (ppm)	Concentração saída (ppm)
0	31	30	30	30
5	31	26	29	29
10	32	24	28	28
15	30	27	27	29
20	28	27	27	29
25	24	27	28	29
30	21	27	29	29
40	22	24	29	28
45	21	21	28	29
50	15	19	27	29
55	21	18	27	29
60	22	19	27	28

No Gráfico 01, é possível visualizar a diferença de resultados entre os quatro filmes finos testados. Observa-se que a suspensão 2 gerou o melhor filme e a suspensão 4, o pior.

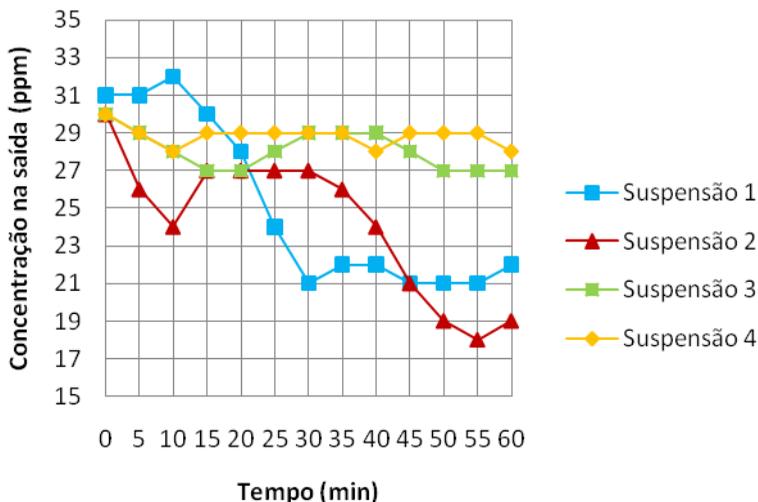


Gráfico 01 – Resultados das medições de eficiência de tratamento.

Segundo a Tabela 07, o filme derivado da suspensão 2, gerou uma eficiência de degradação máxima de 40,0%, e média de 19,2%, apresentando um desempenho superior em relação ao pior filme, suspensão 4, que obteve uma degradação máxima de apenas 6,7% e média de 3,8%.

Em comparação com o último trabalho na área desenvolvido no LCQAr por Brancher (2009), houve um aumento de cerca de 100% no valor da eficiência máxima e de 52% para a eficiência média na degradação de H_2S . Apesar de ambos tratarem de filmes finos a base de titânio, o tipo de suspensão e a marca do TiO_2 utilizados no trabalho anterior foram diferentes.

Por se tratar de um poluente inorgânico, a eficiência do tratamento de H_2S é naturalmente inferior do que se fosse degradado um poluente orgânico, mais vulnerável aos tratamentos fotocatalíticos.

Tabela 07- Análise da eficiência de tratamento de cada filme.

Filme	Concentr. entrada (ppm)	Concentr. máxima degradação (ppm)	Concentr. média na saída (ppm)	% Degradação máxima	% Degradação média
1	31	21	25	32,3	19,1
2	30	18	24	40,0	19,2
3	30	27	28	10,0	6,4
4	30	28	29	6,7	3,8

4.2 AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DOS FILMES FINOS AO SUBSTRATO VIDRO

O teste para verificar a aderência dos filmes foi realizado em lâmina de vidro (mesma utilizada em microscopia), em triplicata, para cada um dos quatro filmes sintetizados. O teste de aderência não foi realizado nas mesmas películas de plástico do teste de eficiência porque essas não são translúcidas, impedindo a imagem no microscópio disponível. As quantidades de TiO_2 depositadas em cada uma das triplicatas de cada uma das suspensões preparadas, constam na Tabela 08.

Tabela 08 – Massas inicial e final das placas, após deposição de TiO_2 .

Susp.	Placa	Mi (g)	Mf (g)	Mf – Mi ($10^{-4}g$)	\bar{M} ($10^{-4}g$)	Var. ($10^{-8}g^2$)	DP ($10^{-4}g$)
1	1	4,3715	4,3717	2	2,67	2,89	1,70
	2	4,3716	4,3717	1			
	3	5,9334	5,9339	5			
2	4	4,3876	4,3882	6	5,67	4,22	2,05
	5	5,0398	5,0401	3			
	6	4,6828	4,6836	8			
3	7	5,0228	5,0230	2	3,67	9,56	3,09
	8	5,0049	5,0057	8			
	9	4,3958	4,3959	1			
4	10	5,9481	5,9486	5	6,33	1,56	1,25
	11	4,8849	4,8857	8			
	12	4,9454	4,9460	6			

Onde: Mi- Massa inicial; Mf- Massa final; \bar{M} -Média; Var. – Variância

O fato da massa depositada nas placas derivadas da suspensão 4 ter sido superior às outras placas, não indica que o filme está mais aderente ao substrato. A aderência está diretamente ligada ao nível de coalescência alcançado pelo filme formado e não na quantidade de filme depositado.

4.2.1 Filme fino da suspensão 1

A aderência dos filmes de TiO_2 formados em triplicata a partir da suspensão 1 mostraram-se resistentes a retirada da fita do substrato. A Figura 18 mostra uma destas placas, visualizada em microscópio óptico, com aumento de 40 vezes.

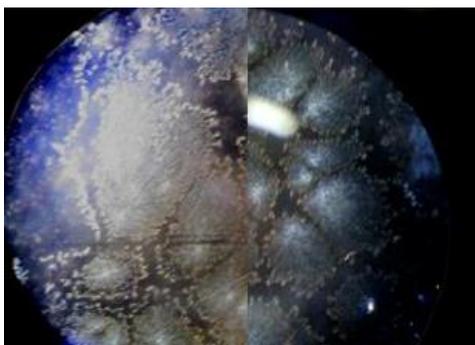


Figura 18- Filme formado pela suspensão 1. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.

Pode-se verificar pela análise da Figura 18, que mesmo após a retirada da fita adesiva, houve a presença de núcleos de TiO_2 em etapa de crescimento. Após esta etapa, ocorreria a coalescência, a qual não foi verificada possivelmente pelo curto tempo adotado na etapa de calcinação (30 min).

A Figura 19 mostra a lâmina com o filme fino formado pela suspensão 1 após a retirada da fita adesiva.



Figura 19- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 1 após a retirada da fita adesiva.

4.2.2 Filme fino da suspensão 2

A aderência dos filmes de TiO_2 formados em triplicata a partir da suspensão 2, mostraram-se mais resistentes à retirada da fita do substrato do que os filmes formados pela suspensão 1. Pode-se notar que os filmes são nucleados em forma radial, representando uma etapa mais desenvolvida (mais próxima da coalescência) em comparação com as placas analisadas da suspensão 1. Foi observada também a presença de núcleos crescendo na forma ramificada. A Figura 20 mostra a imagem em microscópio óptico com aumento de 40 vezes. Nela foi possível observar a formação de núcleos em forma radial. A Figura 21 mostra a presença de núcleos de forma ramificada.

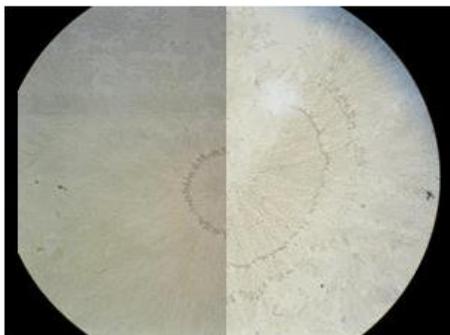


Figura 20- Filme formado pela suspensão 2. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.



Figura 21- Crescimento de núcleos no filme fino da suspensão 2, na forma ramificada.

A Figura 22 mostra a lâmina com o filme fino formado pela suspensão 2, após a retirada da fita adesiva.



Figura 22- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 2 após a retirada da fita adesiva.

4.2.3 Filme fino da suspensão 3

A aderência dos filmes de TiO_2 formados pela suspensão 3 não se mostraram resistentes ao teste de aderência, sendo o pior entre os quatro analisados. A Figura 23 mostra a imagem feita em microscópio óptico com aumento de 40 vezes, onde não se observa a presença de núcleos.

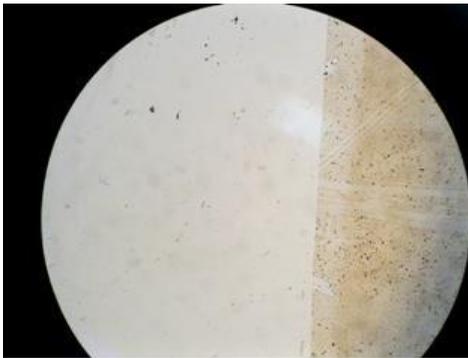


Figura 23- Filme formado pela suspensão 3. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.

A Figura 24 mostra a lâmina com o filme fino formado pela suspensão 3, após a retirada da fita adesiva.



Figura 24- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 3 após a retirada da fita adesiva.

4.2.4 Filme fino da suspensão 4

A aderência dos filmes de TiO_2 formados em triplicata a partir da suspensão 4, mostraram-se pouco resistentes. Os filmes apresentam poucos aglomerados em fase de nucleação na forma ramificada, conforme Figura 25.



Figura 25- Filme formado pela suspensão 4. Na direita, área onde não foi fixada a fita adesiva; e na esquerda, área onde foi fixada fita adesiva.

A Figura 26 mostra a lâmina com o filme fino formado pela suspensão 4 após a retirada da fita adesiva.



Figura 26- Lâmina com o filme fino formado pela suspensão 4 após a retirada da fita adesiva.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Conclui-se que a fotocatalise pode ser utilizada como tratamento para a degradação do composto inorgânico H_2S , e que, dentre os quatro tipos de suspensões preparadas, a que originou o filme fino com maior potencial de degradação de H_2S , com um máximo de 40% de tratamento, e valor médio de 19,2%, foi a suspensão 2, contendo TiO_2 , álcool etílico, acetilacetona e Triton-X 100.

Conclui-se também, que a suspensão 2 deu origem ao filme fino mais aderente ao substrato vidro, seguida das suspensões 1, 4 e 3, sendo que na última não observou-se aderência ao substrato.

Como recomendações, a partir dos resultados obtidos, sugerem-se para trabalhos futuros:

- Realização de testes de aderência com a película plástica automotiva, utilizando um microscópio que permita a correta visualização do filme;
- Testar no reator o filme derivado da suspensão 2 (melhor dos quatro filmes estudados) até sua saturação, para obter sua curva de rendimento no tratamento da amostra;
- Criar novas soluções com valores de solvente e soluto próximos aos da suspensão 2 e realizar os mesmos testes para verificação de uma possível melhoria de desempenho;
- Testar o tratamento efetivo para amostras reais, como por exemplo, biogás derivado de uma estação de tratamento de esgotos;
- Caracterizar os filmes finos;
- Correlacionar o valor depositado da suspensão 2 na película plástica com a concentração de H_2S que foi tratada, montando uma equação de proporção de TiO_2/H_2S e sua capacidade de tratamento;
- Testar o sistema para degradação de um poluente orgânico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, Fernanda Antunes; FARIA, José de Assis Fonseca; CARDOSO, Claudio Fernandes. Avaliação da eficiência da radiação ultravioleta na esterilização de embalagens plásticas. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 32, n. 5, Oct. 2008 .Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542008000500025&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 jan. 2011.

AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Belo Horizonte, n. , p.543-550, nov. 2009.

ARAÚJO, Francisco Odolberto de. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 2006. 113 f. Dissertação (Doutor) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BONANCÊA, C. E. ; SANTANA, Henrique de ; SCARMÍNIO, J. ; SOLCI, M. C. ; TAKASHIMA, Keiko . **Fotocatálise de atrazina mediada por dióxido de titânio em diferentes suportes**. In: VIII Encontro de Química da Região Sul, 2000, Santa Cruz do Sul - RS. Livro de Resumos, 2000. p. FQ04.

BRANCHER, Marlon. **Avaliação da degradação do poluente atmosférico sulfeto de hidrogênio através de fotocatalise por TiO₂**. 2009. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA n° 03/90**, de 28 de junho de 1990.

CAMPOS, P. B. **Avaliação do Tratamento de Sulfeto de Hidrogênio Através de Fotocatálise**. 55 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CANELA, Maria Cristina. Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes, Tese de Doutorado - Unicamp, Campinas, 1999. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000202231B.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2010.

CARDOSO, C. F. **Avaliação da esterilização de filme de polietileno com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CETESB - **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, São Paulo/SP, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 20 out. 2010.

CORDEIRO, Angela Cristina de Souza; LEITE, Selma Gomes Ferreira; DEZOTTI, Márcia. **Inativação por oxidação fotocatalítica de Escherichia coli e Pseudomonas sp.** Quím. Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, Oct. 2004 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422004000500002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 02 nov. 2010

CRUZ, Luana Cristina da. Câncer de pele causado pela radiação ultravioleta solar. 2009. 40 f. Universidade Estadual De Mato Grosso Do Sul, Dourados, 2009. Disponível em: <<http://fisica.uems.br/curso/tcc/tcc2009/luana.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2010.

DRÄGER. Dräger X-am 7000. Disponível em: <www.draeger.com>. Acesso em: 10 jan. 2011.

GUOA Yupeng; LEEA Nam-Hee; OHA Hyo-Jin; YOONA Cho-Rong; PARKA Kyeong-Soon; LEEA Won-Hee; LIB Yuanzhi Lib; LEEC Hee-Gyoun; LEED Kyung-Sub; KIMA Sun-Jae. Preparation of titanate nanotube thin film using hydrothermal method. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 8363-8371, 2008.

HUANG, C.p.; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous

waste treatment. Symposium On Emerging Technologies, Newark, p.361-377, 1993.

LACEY, Marina Eller Quadros; SCHIRMER, Waldir Nagel. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. *Ambiência*, Guarapuava, v. 4, n. 2, p.309-325, 05 mar. 2008.

LANDMANN, M. C.; RIBEIRO, H.; DEAK, CSABA. **Uma proposta metodológica para estimar o custo da poluição do ar nas análises de viabilidade de sistemas de transportes urbanos.** Revista TRANSPORTES, v. XV, n. 1, p. 42-49, junho 2007.

LOIOLA, Livia Mesquita Dias Loiola; AVELLANEDA, César; NOGUEIRA, Ana Flávia. Preparação e caracterização de nanocópsitos de nanotubos de carbono e TiO₂ e sua aplicação em células solares. **61ª Reunião Anual da SBPC.** 2009.

MAINIER, Fernando B.; VIOLA, Eliana Delaidi Monteiro. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, Rio de Janeiro, n. , p.612-618, 2005. Disponível em: <http://www.aedb.br/seget/artigos05/261_H2S.pdf>. Acesso em: 17.set. 2010.

MILLS, Andrew et al. Preparation and characterisation of novel thick sol-gel titania film photocatalysts. *Photochem. Photobiol. Sci*, Londres, p. 591-596. 12 fev. 2003.

NASSAR, Eduardo J. et al . Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, Oct. 2003.

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

NORMA REGULAMENTADORA- 15; **Atividades e operações insalubres**, Brasil, 1978. Disponível em: < http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf>

PASCHOALINO, Flavia Cristina Sertori. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ROMAN, Daiane. **Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais**. 2010. 69 f. Dissertação (Mestre) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

SCHMIDT, H.; MENNIG, M.. Wet Coating Technologies for Glass. The Sol-gel Gateway, Saarbrücken, Alemanha, nov. 2000. Disponível em: <<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>>

STAMATE, Marius; LAZAR, Gabriel. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. **Romanian Technical Sciences Academy**, Bacau, n. , p.280-285, 2007.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. Campinas, ago. 2004.

University Of Colorado, EUA. Mineral Structure and Property Data: TiO₂ Group, 1997. Disponível em <<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>>. Acesso em: 15 dez. 2010.

XIAO, Ning; LI Zhonghua; LIU Jiwen; GAO Yuan. Effects of calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of titanate nanotubes thin films. *Thin Solid Films*, v. 519, p.541-548, 2010.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, Campinas, n. , p.319-325, 23 jul. 1997.