

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS COMO  
LIGANTES NA IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM TECIDOS DE  
ALGODÃO**

Porto Alegre – RS

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS COMO  
LIGANTES NA IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM TECIDOS DE  
ALGODÃO**

**CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Cinética, Reatores e Fotocatálise.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre – RS

2016



CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS COMO  
LIGANTES NA IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM TECIDOS DE  
ALGODÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 26 de fevereiro de 2016.

Comissão examinadora:

---

Dr<sup>a</sup>. Melissa Machado Rodrigues (L3FNANO/UFRGS)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andrea Moura Bernardes (DEMAT/UFRGS)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliana Amaral Ferris (PPGEQ/UFRGS)



“Um mundo diferente não pode ser construído por pessoas indiferentes”  
Peter Marshall

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos os integrantes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo auxílio despendido na realização deste trabalho, em especial à minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin e aos colegas e amigos do Laboratório de Reatores por todo apoio, dedicação, aprendizado e amizade. Estar nesse ambiente leve e alegre fez com que todos os momentos que compartilhamos ao longo de nossos projetos tenham sido ainda mais especiais. Obrigada!

Agradeço também à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Agradecimentos especiais a minha família pela paciência, apoio, compreensão e carinho em todos os momentos. Sou verdadeiramente muito grata pela oportunidade de compartilharmos tantos desafios e vitórias juntos. Amo vocês!

Muito obrigada a todos que compartilharam comigo suas experiências e/ou contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Um dos fatores críticos nos processos de fotocatalise, que inviabiliza sua utilização em larga escala, é a necessidade de operações unitárias para a separação entre fotocatalisador e efluente. Uma solução para este problema é o uso do catalisador imobilizado em suportes. Assim, neste trabalho, o dióxido de titânio foi fixado em tecido de algodão, pelo uso de ácidos policarboxílicos (ácido succínico, cítrico e maleico) como ligantes, através do método deposição-enxugamento-cura. Foram usados planejamentos de experimentos para estabelecer as condições mais adequadas de concentração do ligante, tempo e temperatura de cura. Além disso, foram avaliados a massa de catalisador depositada, pelo método gravimétrico e a morfologia resultante nos materiais formados, pela Microscopia Eletrônica de Varredura. A melhor condição de tratamento, para cada um dos ligantes, foi utilizada para preparação de amostras que foram expostas ao UV, à vazão de água e ao borbulhamento de ar por 24 h, comparando-se a atividade e a estabilidade dos materiais obtidos. Os testes fotocatalíticos foram realizados adaptando-se uma metodologia existente na literatura para imobilização em vidro. Nesta, a partir da formulação de uma tinta indicadora de atividade e dispositivos de coleta e avaliação de imagem, é possível acompanhar o andamento da reação fotocatalítica. Os resultados mostraram que a atividade fotocatalítica e a massa depositada aumentam, dentro dos limites do planejamento, com a elevação da temperatura de cura, variável significativa estatisticamente para todos os ligantes testados. Contudo, o aumento na massa de fotocatalisador depositada não é sempre acompanhado pelo aumento na atividade fotocatalítica, indicando que a distribuição das partículas de fotocatalisador na matriz têxtil também é de grande importância para a eficiência fotocatalítica. Os resultados para o comportamento das variáveis na atividade fotocatalítica obtidos para o ligante ácido maleico diferenciam-se dos resultados obtidos para os outros ligantes, o que possivelmente pode ser explicado pela interação do mesmo com o catalisador  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  e pelas diferenças na reação de reticulação da celulose. Além disso, imagens de MEV evidenciaram a deposição do catalisador de forma heterogênea, característica de superfícies irregulares como as dos têxteis. A avaliação dos resultados e de fatores econômicos e ambientais sugere que o ácido cítrico seja o agente mais promissor no processo de imobilização de dióxido de titânio em tecidos de algodão.

Palavras-chave: Fotocatálise. Compostos de titânio. Ácidos policarboxílicos. Métodos de imobilização. Substratos têxteis.

## ABSTRACT

A critical factor in photocatalytic processes, which prevents its large scale usage, is the need for unit operations in order to remove the photocatalyst from the effluent. One possible solution to this problem is the use of photocatalyst immobilized on supports. In this work, titanium dioxide was immobilized into cotton textile by polycarboxylic acids binders (succinic, citric and maleic acid), through deposition-pad-cure method. Experimental design tests were performed to establish the most appropriate conditions of each binder concentration, curing time and temperature. In addition, the photocatalyst deposited mass was evaluated by gravimetric method and the resulting material morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM). The optimum conditions of treatment for each binder was used to prepare samples that were exposed to UV, water flow and aeration for 24 h, in pursuance of comparing the materials activity and stability. The photocatalytic tests were performed by adapting an existing literature method for glass substrates. From a photoactivity indicator ink formulation and image capture and evaluation devices, it is possible to follow the photocatalytic reaction progress. The results showed an increase on the photocatalytic activity and deposited mass, within the experimental design limits, by raising curing temperature, variable statistically significant for all tested binders. However, the increase in photocatalyst mass deposition is not always followed by an increase in photocatalytic activity, indicating that photocatalyst particles distribution in the textile matrix is also of great importance for the photocatalytic efficiency. The results of variables behavior on photocatalytic activity for maleic acid binder are different from results obtained for other binders, which can possibly be explained by its interaction with the catalyst  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  and differences in the cellulose crosslinking reaction. Moreover, SEM images showed heterogeneous photocatalyst deposition, characteristic of uneven surfaces such as textiles. The evaluation of these results and the economic and environmental factors suggests that citric acid is the most promising binder for titanium dioxide immobilization process into cotton fabrics.

Keywords: Photocatalysis. Titanium compounds. Polycarboxylic acids. Immobilization methods. Textile substrates.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da composição do tecido e tecelagem de tafetá .....	17
Figura 2 – Representação da aparência da fibra de algodão .....	18
Figura 3 – Representação da estrutura das cadeias celulósicas .....	20
Figura 4 – Representação genérica da reação de esterificação da celulose por um agente de esterificação (AR) .....	20
Figura 5 – Representação genérica da reação de reticulação da celulose por um agente de reticulação (R) .....	21
Figura 6 – Esquema da reação de fotocatalise indireta .....	23
Figura 7 – Estrutura cristalina do $TiO_2$ na fase anatase (a) e rutilo (b).....	24
Figura 8 – Estrutura química do ácido succínico.....	31
Figura 9 – Representação da reação de esterificação da celulose com ácido succínico seguido pela atração eletrostática de $TiO_2$ .....	32
Figura 10 – Estrutura química do ácido cítrico .....	33
Figura 11 – Representação da reação de esterificação da celulose com ácido cítrico seguido pela atração eletrostática de $TiO_2$ .....	34
Figura 12 – Estrutura química do ácido maleico .....	34
Figura 13 – Representação da reação de reticulação da celulose com ácido maleico na presença de hipofosfito de sódio.....	36
Figura 14 – Curva característica $Rt$ versus tempo .....	39
Figura 15 – Esquema da reação de fotorredução com resazurina.....	39
Figura 16 – Método de imobilização de $TiO_2$ em tecidos de algodão.....	43
Figura 17 – Ilustração do processo de deposição com suporte .....	45
Figura 18 – Organizador multiuso plástico utilizado para espalhamento da TIF sobre os substratos têxteis.....	49
Figura 19 – Imagens da etapa de espalhamento da TIF .....	49
Figura 20 – Imagem da caixa do ensaio fotocatalítico .....	50
Figura 21 – Imagem da caixa de coleta das fotografias .....	50
Figura 22 – Esquema de avaliação das imagens.....	51
Figura 23 – Esquema do ensaio de desativação.....	53
Figura 24 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 't90' para amostras preparadas com o ligante ácido succínico .....	62

Figura 25 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função da temperatura de cura e concentração de ácido succínico, no tempo de cura central (6,5 min) .....	63
Figura 26 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo e temperatura de cura, na concentração de ácido succínico central (6% m/m).....	64
Figura 27 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo de cura e concentração de ácido succínico, na temperatura de cura central (160 °C) ..	66
Figura 28 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 'massa de catalisador' para amostras preparadas com o ligante ácido succínico .....	67
Figura 29 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada 'm <sub>c</sub> ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido succínico, no tempo de cura central (6,5 min).....	67
Figura 30 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada 'm <sub>c</sub> ' em função do tempo de cura e concentração de ácido succínico, na temperatura de cura central (160 °C) .....	68
Figura 31 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 't90' para amostras preparadas com o ligante ácido cítrico .....	70
Figura 32 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função da temperatura de cura e concentração de ácido cítrico, no tempo de cura central (6,5 min).....	70
Figura 33 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo de cura e concentração de ácido cítrico, na temperatura de cura central (160 °C) .....	71
Figura 34 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo e temperatura de cura, na concentração de ácido cítrico central (6% m/m).....	71
Figura 35 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 'm <sub>c</sub> ' para amostras preparadas com o ligante ácido cítrico .....	74
Figura 36 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada 'm <sub>c</sub> ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido cítrico, no tempo de cura central (6,5 min).....	75
Figura 37 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 't90' para amostras preparadas com o ligante ácido maleico.....	76

Figura 38 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't <sub>90</sub> ' em função do tempo de cura e concentração de ácido maleico, na temperatura de cura máximo (210 °C) ...	77
Figura 39 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't <sub>90</sub> ' em função do tempo de cura e concentração de ácido maleico, na temperatura de cura central (160 °C) .....	77
Figura 40 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't <sub>90</sub> ' em função do tempo e temperatura de cura, na concentração de ácido maleico central (6% m/m).....	79
Figura 41 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't <sub>90</sub> ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura mínimo (3 min) .....	81
Figura 42 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't <sub>90</sub> ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura central (6,5 min) .....	81
Figura 43 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't <sub>90</sub> ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura máximo (10 min).....	82
Figura 44 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 'm <sub>c</sub> ' para amostras preparadas com o ligante ácido maleico .....	83
Figura 45 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada 'm <sub>c</sub> ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura mínimo (3 min) .....	84
Figura 46 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após lavagem com detergente não-iônico e sem tratamento.....	85
Figura 47 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido succínico .....	86
Figura 48 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido succínico no ponto ótimo .....	86
Figura 49 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido cítrico no ponto ótimo .....	86
Figura 50 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido maleico no ponto ótimo .....	87
Figura 51 – Atividade fotocatalítica em função do tempo de exposição à radiação UV .....	88
Figura 52 – Massa de catalisador remanescente nas amostras em função do tempo de exposição à radiação UV.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do algodão.....	19
Tabela 2 – Composição do algodão .....	19
Tabela 3 – Pontos relevantes da literatura para o processo de imobilização de TiO <sub>2</sub> em algodão com uso de ácidos policarboxílicos.....	30
Tabela 4 – Propriedades físicas do ácido succínico .....	31
Tabela 5 – Propriedades físicas do ácido cítrico .....	33
Tabela 6 – Propriedades físicas do ácido maleico.....	34
Tabela 7 – Resumo dos procedimentos, resposta e equipamentos utilizados para avaliação da atividade de fotocatalisadores imobilizados.....	37
Tabela 8 – Lista de materiais utilizados no trabalho .....	41
Tabela 9 – Informações adicionais sobre o tecido de algodão (Coats) .....	41
Tabela 10 – Informações adicionais sobre o fotocatalisador TiO <sub>2</sub> (P25 - Evonik) ....	42
Tabela 11 – Lista de equipamentos utilizados no trabalho .....	42
Tabela 12 – Planejamento composto central circunscrito com três repetições do ponto central e razão mássica entre ligante e catalisador da reação de reticulação .....	46
Tabela 13 – Valor relativo do espectro vermelho (R <sub>t</sub> ): avaliação da repetibilidade... 56	56
Tabela 14 – Média, desvio absoluto médio e erro absoluto médio percentual calculados ponto a ponto para R <sub>t</sub> .....	56
Tabela 15 – Parâmetros do modelo calculados para a curva R <sub>t</sub> <i>versus</i> tempo das amostras e respectivo coeficiente de determinação .....	57
Tabela 16 – Valores de 't <sub>90</sub> ' e variáveis estatísticas descritivas referentes ao conjunto de dados.....	58
Tabela 17 – Valores da massa de catalisador depositada nos tecidos e variáveis estatísticas descritivas referentes ao conjunto de dados.....	59
Tabela 18 – Valores observados (obs), preditos (pred) e erro relativo para variável 't <sub>90</sub> ' dos ligantes: ácido succínico, cítrico e maleico .....	60
Tabela 19 – Valores observados (obs), preditos (pred) e erro relativo para variável 'm <sub>c</sub> ' dos ligantes: ácido succínico, cítrico e maleico .....	61
Tabela 20 – Valores críticos para as variáveis independentes do planejamento de experimentos para amostras preparadas com ácido succínico .....	63
Tabela 21 – Valores críticos para as variáveis independentes do planejamento de experimentos para amostras preparadas com ácido cítrico.....	73

Tabela 22 – Temperatura de decomposição dos ligantes: ácido succínico, ácido cítrico e ácido maleico .....	80
Tabela 23 – Valores de referência dos ligantes e respectivo valor para tratamento .	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$	Distância do ponto axial
AC	Ácido cítrico
AM	Ácido maleico
AMI	Ácido málico
AP	Ácido 1,2,3-propanotricarboxílico
AS	Ácido succínico
BTCA	Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico
CCC	Composto Central Circunscrito
$D_m$	Desvio médio absoluto
DPC	Deposição-Enxugamento-Cura ( <i>Dip-Pad-Cure</i> )
ECCC	<i>Environment and Climate Change Canada</i>
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
$E_m$	Erro absoluto médio percentual
HEC	Hidróxietilcelulose
IR	Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Número de variáveis independentes
PE	Planejamento de experimentos
$R_t$	Valor relativo de vermelho (u.a.)
$RGB_{red}$	Valor de vermelho presente na imagem (u.a.)
$RGB_{blue}$	Valor de azul presente na imagem (u.a.)
$RGB_{green}$	Valor de verde presente na imagem (u.a.)
$R_{t90}$	Valor relativo de vermelho para 90% de degradação
$R_t(min)$	Valor relativo de vermelho mínimo
$R_t(máx)$	Valor relativo de vermelho máximo
t90	Tempo para alcançar 90% de conversão do valor relativo de vermelho
TGA	Análise termogravimétrica
TIF	Tinta indicadora de atividade
UV	Ultravioleta
$\bar{X}$	Média aritmética

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>17</b>
2.1	INFORMAÇÕES BÁSICAS SOBRE MATERIAIS TÊXTEIS	17
2.2	FUNDAMENTOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	22
<b>2.2.1</b>	<b>Fotocatalisadores</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Sistemas fotocatalíticos</b>	<b>25</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Suportes para imobilização de fotocatalisadores</b>	<b>26</b>
2.3	MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO EM TÊXTEIS	27
2.4	PRÉ-TRATAMENTO COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS	29
<b>2.4.1</b>	<b>Ácido succínico</b>	<b>31</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Ácido cítrico</b>	<b>32</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Ácido maleico</b>	<b>34</b>
2.5	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM CATALISADORES IMOBILIZADOS	36
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>41</b>
3.1	MATERIAIS	41
3.2	MÉTODOS	42
<b>3.2.1</b>	<b>Deposição do fotocatalisador no substrato têxtil</b>	<b>42</b>
3.2.1.1	Lavagem	43
3.2.1.2	Secagem	44
3.2.1.3	Imersão na solução de ligante	44
3.2.1.4	Enxugamento	44
3.2.1.5	Cura do ligante	44
3.2.1.6	Deposição de TiO <sub>2</sub>	45
3.2.1.7	Cura do TiO <sub>2</sub>	45
3.2.1.8	Ultrassom	45
<b>3.2.2</b>	<b>Planejamento de experimentos</b>	<b>46</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Atividade fotocatalítica</b>	<b>47</b>
3.2.3.1	Preparação da tinta indicadora de atividade	48
3.2.3.2	Preparação das amostras	48
3.2.3.3	Espalhamento da tinta	48
3.2.3.4	Sistema fotocatalítico	49
3.2.3.5	Avaliação das imagens	51

3.2.3.6	Avaliação das curvas .....	52
3.2.4	<b>Determinação da massa de fotocatalisador depositada .....</b>	<b>52</b>
3.2.5	<b>Verificação da desativação das amostras .....</b>	<b>53</b>
3.2.6	<b>Análise da morfologia.....</b>	<b>54</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1	VERIFICAÇÃO DA REPETIBILIDADE.....	55
4.2	AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRÉ-TRATAMENTO.....	59
4.2.1	<b>Ácido Succínico .....</b>	<b>62</b>
4.2.2	<b>Ácido Cítrico .....</b>	<b>69</b>
4.2.3	<b>Ácido Maleico .....</b>	<b>75</b>
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	84
4.4	AVALIAÇÃO DA DESATIVAÇÃO .....	87
4.5	AVALIAÇÃO COMPARATIVA EM TERMOS DE FATORES ECONÔMICOS E AMBIENTAIS DOS LIGANTES.....	89
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE A – Procedimento de teste de atividade fotocatalítica pela degradação de Rodamina B.....</b>	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE B – Artigo publicado no VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados .....</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE C – Ajuste das curvas para avaliação da repetibilidade .....</b>	<b>106</b>
	<b>APÊNDICE D – Curvas ‘R<sub>t</sub> versus tempo’ para as amostras preparadas com ácido succínico.....</b>	<b>108</b>
	<b>APÊNDICE E – Curvas ‘R<sub>t</sub> versus tempo’ para as amostras preparadas com ácido cítrico .....</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE F – Curvas ‘R<sub>t</sub> versus tempo’ para as amostras preparadas com ácido maleico .....</b>	<b>114</b>
	<b>APÊNDICE G – Tabela dos parâmetros calculados pelo melhor ajuste para as curvas das amostras tratadas com ácido succínico .....</b>	<b>117</b>
	<b>APÊNDICE H – Tabela dos parâmetros calculados pelo melhor ajuste para as curvas das amostras tratadas com ácido cítrico .....</b>	<b>118</b>
	<b>APÊNDICE I – Tabela dos parâmetros calculados pelo melhor ajuste para as curvas das amostras tratadas com ácido maleico .....</b>	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea, um processo que pertence à classe dos Processos Avançados de Oxidação, vem sendo amplamente estudada devido ao seu potencial para alcançar altos níveis de degradação, ou até mesmo a mineralização completa, de poluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos ou gasosos, utilizando condições brandas de operação (IBHADON e FITZPATRICK, 2013; UMAR e AZIZ, 2013). Em comparação aos demais processos utilizados para tratamento de poluentes, a fotocatalise heterogênea possui uma série de vantagens como o baixo custo quando utilizada luz solar ou lâmpadas LED, baixa seletividade, baixa ou nenhuma formação de lodo, baixa quantidade necessária de reagentes, possibilidade de reutilização do fotocatalisador, entre muitas outras.

No entanto, por maior que seja o potencial dos processos fotocatalíticos, ainda há desafios a serem superados para que estes possam ser utilizados em larga escala. Entre eles, o alto custo decorrente do uso do catalisador em suspensão, pois há necessidade de operações unitárias adicionais para separar o fotocatalisador do efluente.

O uso de fotocatalisadores imobilizados em substratos aparece como uma alternativa para superar estes desafios. Para isso, são necessários suportes que se adaptem aos equipamentos, mantenham uma transferência de massa satisfatória, permitam a passagem da luminosidade e tenham afinidade com os poluentes a serem tratados. Além disso, os processos de imobilização devem manter as propriedades físicas e químicas que os fotocatalisadores originalmente apresentam.

Diversos estudos recentes avaliaram a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em suportes como esferas de vidro, fibra de vidro, paletes de vidro, folhas de vidro, sílica, organo-argilas, aço inoxidável, fibra têxtil de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , grânulos de quartzo, polietileno e polipropileno, filmes, tecidos de algodão e poliéster, carvão ativado e zeólitas (DONG *et al.*, 2015; OLA e MAROTO-VALER, 2015). Os suportes de vidro e sílica foram os mais estudados até o momento, pois possuem a vantagem de ser transparentes e, portanto, beneficiam o alcance da luz no fotocatalisador (IBHADON e FITZPATRICK, 2013). Contudo, ainda há espaço para discussão quanto às vantagens e desvantagens que estes suportes apresentam e principalmente, às diversas metodologias de

imobilização. A adequação dos reagentes e métodos em busca de menor impacto ambiental também é um critério importante nessa discussão.

Dentre tantas alternativas de materiais a serem usados como suporte, os têxteis surgem apresentando como vantagem adicional a sua elevada flexibilidade, permitindo facilmente adaptação a pequenos reatores, formando um leito poroso de grande área superficial que pode ser iluminada. Em especial, os tecidos a base de algodão são de maior interesse, devido à grande disponibilidade e a capacidade de adesão química com o fotocatalisador. A adesão química é alcançada a partir de pré-tratamento com agentes de reticulação, neste trabalho chamados de ligantes, que foram amplamente estudados para outros propósitos na indústria têxtil.

Neste contexto, este estudo teve como objetivo geral a imobilização de dióxido de titânio em tecidos de algodão, com o uso de ácidos policarboxílicos como ligantes, para formação de materiais fotoativos estáveis. Para que o objetivo geral fosse alcançado, foram desenvolvidas atividades que focalizaram os objetivos específicos listados a seguir:

- a) identificar os parâmetros mais importantes no processo de imobilização em substratos têxteis e avaliar a influência dos mesmos;
- b) buscar um método que permitisse a comparação entre as atividades fotocatalíticas dos materiais resultantes;
- c) estabelecer as melhores condições de tratamento com ácidos policarboxílicos promissores, com base nos resultados de atividade fotocatalítica e massa de catalisador depositada;
- d) comparar o desempenho dos ligantes, na melhor condição de tratamento, levando em consideração a desativação dos mesmos em períodos prolongados de exposição à radiação ultravioleta e ao atrito;
- e) definir o ligante mais promissor para formação de materiais com aplicação em reações fotocatalíticas

A presente dissertação de mestrado foi desenvolvida na linha de pesquisa “Cinética Aplicada, Catálise e Reatores Químicos e Biorreatores” do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), junto ao Laboratório de Reatores (LARET) onde são realizados estudos sobre cinética de reações heterogêneas, em especial, das reações fotocatalíticas.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico serão apresentados conceitos e definições da indústria têxtil e da fotocatalise heterogênea, assim como um apanhado da literatura dos principais métodos utilizados para imobilização de fotocatalisadores em substratos têxteis. Ainda, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a avaliação da atividade fotocatalítica aplicada a fotocatalisadores suportados.

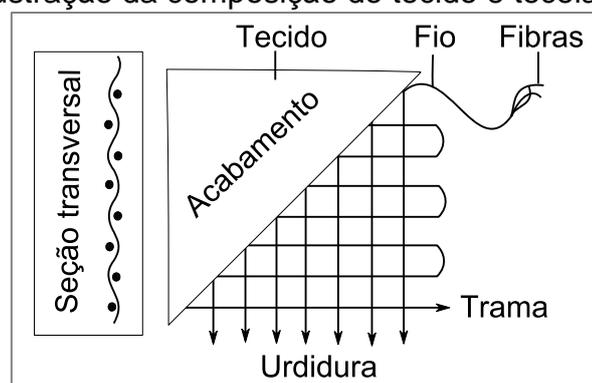
### 2.1 INFORMAÇÕES BÁSICAS SOBRE MATERIAIS TÊXTEIS

Os materiais têxteis estão entre os mais ubíquos na sociedade, sendo usados para vestuário, conforto e decoração em artigos domésticos, e para uma variada gama de aplicações industriais, desde reforço em pneus e materiais compósitos, a meios filtrantes, isolamentos e outros (COX, 2000).

Os tecidos podem ser classificados em tecnológicos ou convencionais. Os tecnológicos são desenvolvidos para atender necessidades específicas e, assim, podem não envolver características estéticas e decorativas (BYRNE, 2000).

O material têxtil convencional é formado pela fibra, que compõe o fio e que posteriormente se transforma no tecido pelo processo de tecelagem (HUMPHRIES, 2009; MISNON *et al.*, 2014). O ponto de tafetá, padrão mais simples de entrelaçamento, é produzido por levantar e abaixar um fio de trama através de um fio de urdidura, alternadamente, como mostra a Figura 1. Raramente as tramas formadas são perfeitamente regulares e a pressão entre as extremidades tende a distorcer a forma das seções transversais (SONDHELM, 2000).

Figura 1 – Ilustração da composição do tecido e tecelagem de tafetá



Fonte: o autor

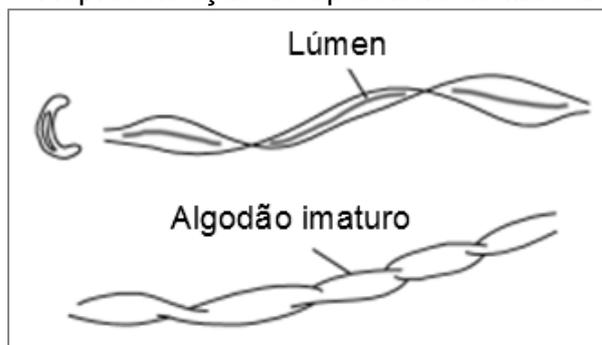
A divisão dos tecidos pode ser realizada, quanto à origem de suas fibras, em sintéticas e naturais. As fibras naturais são responsáveis por metade do consumo global de tecidos devido, principalmente, ao consumo do algodão, que é uma das fibras mais utilizadas na composição de roupas e vestuário (COX, 2000; MIRAFTAB, 2000; MISNON *et al.*, 2014).

A variedade *Gossypium hirsutum* é a maior fonte de algodão, representando 87% da produção mundial total (MOHANTY, MISRA e DRZAL, 2005). O Brasil está entre os maiores produtores de algodão, contabilizando cerca de 9% da exportação mundial. Esse número é bastante expressivo e deve-se, principalmente, ao desenvolvimento recente da tecnologia agrária, que aumentou o rendimento do algodão por área de plantação tornando o Brasil um dos produtores mundiais mais eficientes. Devido a estes desenvolvimentos tecnológicos e aos incentivos governamentais, o mercado econômico de algodão no país tende a crescer ainda mais (KIAWU, VALDES e MACDONALD, 2012).

A atratividade do algodão deve-se não somente às vantagens econômicas, mas também devido às suas ótimas propriedades como conforto, toque suave, maciez, habilidade de criar ventilação natural, alta hidrofiliabilidade, resistência estática, fácil tingimento, provir de fontes renováveis e ainda, ser biodegradável (COX, 2000; HUMPHRIES, 2009; GUGLIUZZA e DRIOLI, 2013).

Uma representação da morfologia das fibras de algodão está disposta na Figura 2. A fibra de algodão possui um canal central, chamado lúmen, por toda sua extensão, exceto nas pontas. As fibras possuem formato cônico nas pontas e curvo ao longo de toda sua extensão, conhecido como enrolamento (COX, 2000; HUMPHRIES, 2009).

Figura 2 – Representação da aparência da fibra de algodão



Fonte: HUMPHRIES (2009), tradução nossa

As propriedades físicas e a composição do algodão podem ser visualizadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, onde se observa que o algodão é composto predominantemente por celulose, e sua estrutura e propriedades químicas são essencialmente aquelas do polímero de celulose (COX, 2000).

Tabela 1 – Propriedades físicas do algodão

<b>Propriedade</b>	<b>Faixa de valor<sup>1</sup></b>	<b>Unidade</b>
Massa específica	1,5 – 1,6	g cm <sup>-3</sup>
Resistência à tração	287 – 800	MPa
Modulo de Young	5,5 – 12,6	GPa
Alongamento na ruptura	3,0 – 10,0	%
Comprimento	10 – 60	mm
Diâmetro	10 – 45	μm

Nota: <sup>1</sup>Dados retirados de GUGLIUZZA e DRIOLI (2013)  
Fonte: o autor

Tabela 2 – Composição do algodão

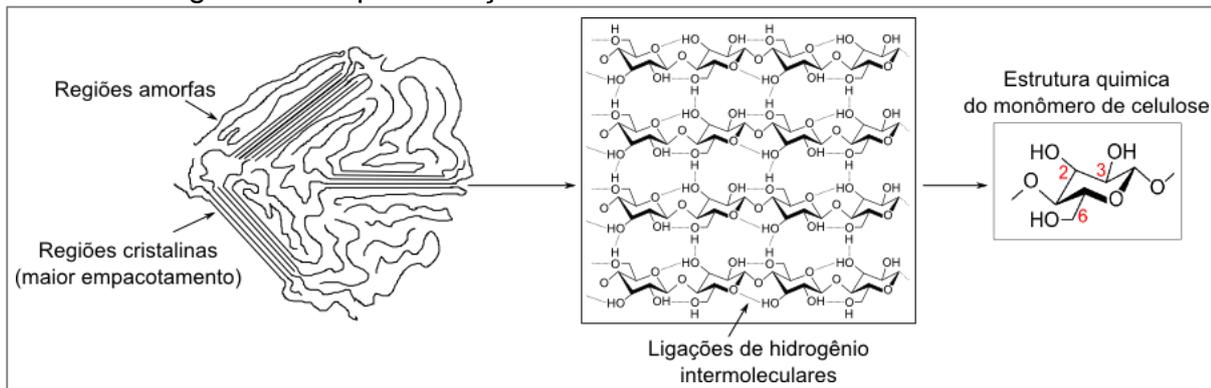
<b>Composto</b>	<b>Faixa de composição em peso seco<sup>1</sup> [%]</b>
Celulose	88,0 – 96,0
Proteínas	1,1 – 1,9
Substratos pécticos	0,7 – 1,2
Cerume	0,7 – 1,6
Cinzas	0,4 – 1,0
Açúcares	~0,3
Pigmentos	Traços
Outros	~1,3

Nota: <sup>1</sup>Dados retirados de COX (2000)  
Fonte: o autor

A celulose, por sua vez, é formada por longas cadeias naturais que contém carbono, hidrogênio e oxigênio, conhecidos como polissacarídeos. Quando degradada, sua estrutura é reduzida a dímeros de celulose ou ainda, a glicose. A representação do arranjo e da estrutura das cadeias celulósicas e da estrutura química do monômero de celulose está apresentada na Figura 3.

Uma média de 10.000 monômeros celulósicos compõe uma única cadeia celulósica, que possui aproximadamente 2 mm de extensão. Para a formação da fibra de algodão, as moléculas lineares combinam-se em microfibras por ligações intermoleculares, sendo arranjadas em regiões cristalinas e amorfas (MIRAFTAB, 2000).

Figura 3 – Representação da estrutura das cadeias celulósicas

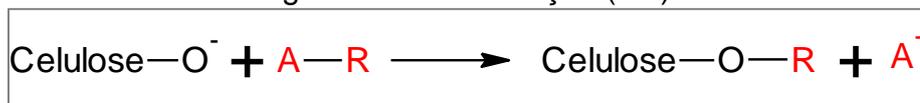


Fonte: modificado de LAGHI (2016)

A partir dessa estrutura, é possível perceber que os grupos hidroxilas presentes nas posições 2, 3 e 6 são sítios potenciais para reações similares às dos álcoois. Contudo, a ocorrência de ligações de hidrogênio intermoleculares, nas regiões cristalinas, dificulta as reações em condições brandas (COX, 2000). Ainda assim, o composto é bastante reativo quando empregados calor e/ou na presença de catalisadores. Nesse contexto, existem duas reações muito importantes na indústria têxtil que envolvem a celulose: a de esterificação e a de reticulação.

A reação de esterificação ocorre quando os grupos hidroxila disponíveis da celulose são transformados em grupos éter ou éster a partir da utilização de algum composto de esterificação, conforme exposto na Figura 4.

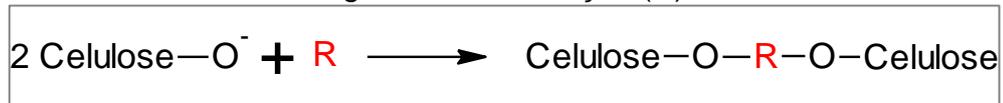
Figura 4 – Representação genérica da reação de esterificação da celulose por um agente de esterificação (AR)



Fonte: o autor

Na reação de reticulação é empregado um agente de reticulação, que reage com os grupos OH da celulose em presença de calor e/ou catalisador, formando ligações cruzadas covalentes com cadeias adjacentes da celulose (HARIFI e MONTAZER, 2012). Um esquema dessa reação está apresentado na Figura 5. É possível verificar que na reação de reticulação também ocorrem reações de esterificação.

Figura 5 – Representação genérica da reação de reticulação da celulose por um agente de reticulação (R)



Fonte: o autor

Uma das desvantagens do uso do algodão é sua baixa resistência ao amarrotamento (HUMPHRIES, 2009). Contudo, a nova estrutura formada a partir da reação de reticulação fornece um aumento significativo nesta propriedade. Na fase amorfa, são as ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias poliméricas da celulose unidas, prevenindo o deslizamento das mesmas. Porém, quando forças de distorção são aplicadas, elas podem ser rompidas, gerando o deslizamento, e, após cessar a fonte de tensão, as ligações de hidrogênio são formadas novamente e tendem a manter o material dobrado, deixando-o com aparência de amarrotado (KARTHIK, RATHINAMOORTHY e MURUGAN, 2012). No entanto, a nova estrutura impede que as cadeias de celulose deslizem uma sobre as outras, e, portanto, a resistência ao amarrotamento é melhorada.

Os agentes de reticulação convencionalmente usados são baseados em formaldeído, um composto relatado como carcinogênico, mutagênico e tóxico (PASTORE e KIEKENS, 2000; HARIFI e MONTAZER, 2012; DEHABADI, BUSCHMANN e GUTMANN, 2013). Com isso, estudos estão sendo direcionados para a aplicação de aditivos, como sequestradores, ou ainda, para a substituição desses por outros livres de formaldeído (VANNESTE, 2015). Entre eles, os ácidos policarboxílicos parecem ser os mais promissores (HARIFI e MONTAZER, 2012). A reatividade do ácido para esterificação da celulose é afetada pelo tamanho da molécula, por isso, ácidos policarboxílicos de menor peso molecular como ácido cítrico (AC), maleico (AM), málico (AMI), 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA), ou uma mistura dos mesmos foram os tratamentos mais utilizados (PASTORE e KIEKENS, 2000; HARIFI e MONTAZER, 2012; DEHABADI, BUSCHMANN e GUTMANN, 2013; VANNESTE, 2015).

Um aspecto importante dessa reação é o emprego do catalisador apropriado, que atua de forma a acelerar a formação do anidrido intermediário e a reação de esterificação pelo enfraquecimento das ligações de hidrogênio (KARTHIK, RATHINAMOORTHY e MURUGAN, 2012). Os compostos que demonstraram alta eficiência catalítica nessa reação são sais metálicos alcalinos de ácidos fosfóricos,

polifosfóricos, fosforosos e hipofosfóricos. Para o BTCA, os compostos foram classificados em ordem decrescente de atividade como  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 > \text{Na}_2\text{HPO}_3 = \text{NaH}_2\text{PO}_3 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 > \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{Na}_5\text{P}_5\text{O}_{10} = (\text{NaPO}_3)_6 > \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  (PASTORE e KIEKENS, 2000). Além disso, estudos apontam o hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) como o catalisador mais ativo para reações de reticulação entre diversos ácidos policarboxílicos e a celulose (HARIFI e MONTAZER, 2012).

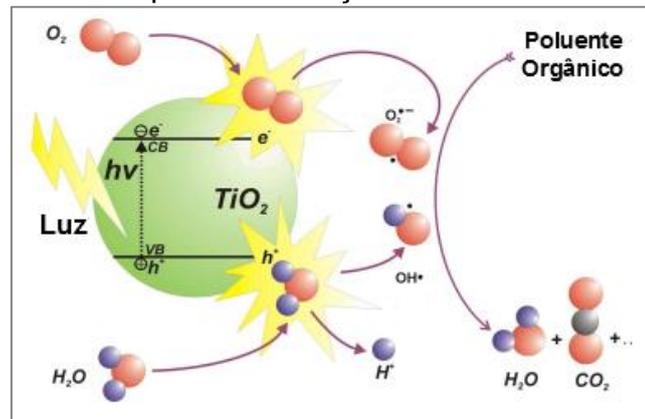
Muitos dos tecidos multifuncionais utilizados hoje em dia são obtidos a partir da cooperação entre agentes de reticulação e outros químicos de acabamento (HARIFI e MONTAZER, 2012). Ou seja, além da aplicação para melhoria da resistência ao amarrotamento, esses agentes cooperam para criação de produtos de maior valor agregado, incorporando propriedades como a proteção contra radiação ultravioleta (UV), proteção antibacteriana, repelência de insetos, hidro ou oleofobia, antichamas, autolimpantes, aumento da resistência biológica, química, elétrica ou mecânica, entre muitas outras (PAUL, 2015).

## 2.2 FUNDAMENTOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de fótons sobre um material semicondutor com energia igual ou superior à banda proibida deste, que permite a transição dos elétrons da banda de valência até a banda de condução, originando elétrons ( $e^-$ ) e lacunas ( $h^+$ ). Estes elétrons ( $e^-$ ), presentes na banda de condução, e a lacuna positiva ( $h^+$ ), presente na banda de valência, produzem reações de redução e oxidação, respectivamente, de compostos absorvidos na superfície do fotocatalisador (OHTANI, VANELDIK e STOCHEL, 2011; EMELINE *et al.*, 2013)

Na fotocatalise indireta, esquematizada na Figura 6, os elétrons e lacunas irão interagir com a água e oxigênio presentes no meio de forma a gerar espécies transitórias altamente reativas e de baixa seletividade, como o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o oxigênio em sua forma excitada ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ), que serão os responsáveis pela degradação dos poluentes (CHONG *et al.*, 2010). Porém, também é possível que o contaminante seja oxidado diretamente na valência positiva, sendo este processo chamado de fotocatalise direta.

Figura 6 – Esquema da reação de fotocatalise indireta



Nota: CB: banda de condução; VB: banda de valência  
 Fonte: IBHADON e FITZPATRICK (2013), tradução nossa

### 2.2.1 Fotocatalisadores

Fotocatalisadores são materiais capazes de produzir, por absorção da radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, alterações em outros compostos químicos presentes na reação e de regenerar sua composição química após cada ciclo de interações químicas (BRASLAVSKY *et al.*, 2011). Algumas características desejáveis para escolha de um bom fotocatalisador são: a alta estabilidade química e fotoquímica, resistência a corrosão, insolubilidade em água, baixa toxicidade, elevada atividade fotocatalítica e área superficial, distribuição de tamanho de partícula uniforme, ativação no visível e baixo custo (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

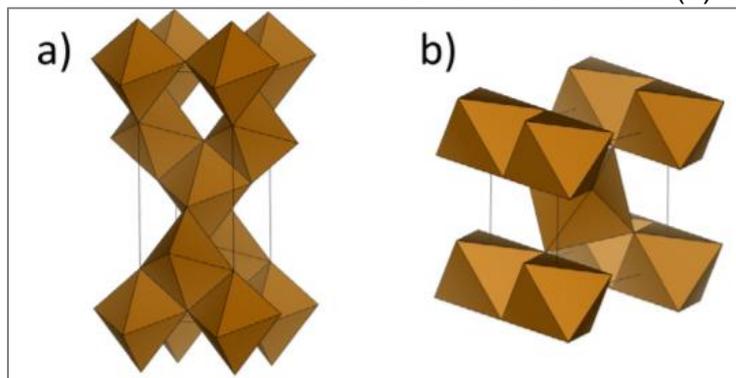
Atualmente, alguns dos semicondutores mais usados na fotocatalise são o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CdS}$ . Dentre estes, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) está entre os mais populares, sendo a fonte básica de diversos materiais compósitos fotoativos modernos (COX, 2000; CHONG *et al.*, 2010; GUPTA e TRIPATHI, 2012; EMELINE *et al.*, 2013).

O  $\text{TiO}_2$ , ou titânia, é um composto estável em solução, não tóxico e apresenta alta atividade fotocatalítica e área superficial, além possuir uma banda de alto poder oxidante e seletividade redox. Aliado a essas características, também está o baixo custo (GUPTA e TRIPATHI, 2012; PELAEZ *et al.*, 2012; IBHADON e FITZPATRICK, 2013). Por esses e outros motivos, diversos trabalhos vêm sendo realizados com esse fotocatalisador, principalmente na busca de suas formas mais ativas, para aplicação na degradação de poluentes orgânicos em meio líquido (HERRMANN, 1999; ZANGENEH *et al.*, 2015) e em meio gasoso (VERBRUGGEN, 2015), como agente

bactericida (MCCULLAGH *et al.*, 2007), e materiais autolimpantes na construção civil, como vidros, telhas, concretos e tintas (GUPTA e TRIPATHI, 2011; LIU, JIANG e CLARKE, 2012) e na indústria de tecidos em geral (RADETIC, 2013; GUPTA e GULRAJANI, 2015).

O  $\text{TiO}_2$  é encontrado na natureza em quatro formas polimorfas: anatase, rutilo, brookita e monoclinico, das quais a fase anatase é a mais fotoativa e a rutilo a mais estável termodinamicamente. Os retículos dos cristais da anatase e do rutilo são compostos por cadeias octaédricas de  $\text{TiO}_6$ , mas diferenciam-se em sua conexão (VERBRUGGEN, 2015). Essas estruturas estão dispostas na Figura 7, na qual é possível verificar que no retículo da anatase, os octaedros compartilham quatro vértices, enquanto o rutilo apenas duas. Esse é o motivo pelo qual as fases apresentam propriedades distintas.

Figura 7 – Estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase (a) e rutilo (b)



Fonte: VERBRUGGEN (2015)

O catalisador comercial Evonik P25, conhecido também como Degussa P25, consiste majoritariamente nas duas formas, em aproximadamente 25% rutilo e 75% anatase, e tem sido amplamente estudado por sua disponibilidade, reprodutibilidade e alta atividade para processos de oxidação (CHONG *et al.*, 2010; OHTANI, VANELDIK e STOCHEL, 2011; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; VERBRUGGEN, 2015; ZANGENEH *et al.*, 2015).

Para ativação deste catalisador, uma energia superior à de sua banda proibida, de aproximadamente 3,2 eV, deve ser fornecida, sendo mais ativo quando o comprimento de onda utilizado está na faixa de 300 a 390 nm (CHONG *et al.*, 2010; GUPTA e TRIPATHI, 2012). Ou seja, uma exceção às vantagens deste catalisador é a impossibilidade de absorção da luz visível (400 a 700 nm). Para superar essa

desvantagem, inúmeras modificações na estrutura do composto também foram propostas, como dopagem, sensitização e acoplamento (PELAEZ *et al.*, 2012; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; DONG *et al.*, 2015).

### 2.2.2 Sistemas fotocatalíticos

Muitas são as variáveis que influenciam na eficiência da reação fotocatalítica; entre as mais importantes estão: a quantidade e tipo de fotocatalisador utilizado, comprimento de onda da fonte luminosa, concentração inicial dos compostos de referência, temperatura, pH, fluxo de radiação, aeração, presença de contaminantes ou compostos iônicos e o projeto do reator.

A reação de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  já foi investigada em sistemas *slurry* (suspensão) e em sistemas imobilizados. Quando comparados, a eficiência do sistema *slurry* é muito maior, sobretudo devido a maior área superficial disponível do fotocatalisador e pela promoção de uma maior transferência de massa (DONG *et al.*, 2015). Contudo, em aplicações industriais, esse sistema é desvantajoso, devido principalmente a necessidade de operações unitárias adicionais para separação do fotocatalisador, o que acaba por gerar uma alta oneração e conseqüente inviabilidade no processo (CHONG *et al.*, 2010). Por esse motivo, a síntese de fotocatalisadores com alta atividade, e simultaneamente apresentando fácil separação do meio reacional é um assunto prioritário (DONG *et al.*, 2015) e a imobilização de fotocatalisadores em substratos é uma das alternativas para solucionar este problema.

Quando o  $\text{TiO}_2$  é imobilizado em algum suporte, há uma redução na área superficial e um aumento nas limitações de transferência de massa. Além disso, também pode haver uma maior dificuldade de penetração dos fótons no meio reacional, o que gera uma redução na eficiência fotocatalítica (CHONG *et al.*, 2010; DONG *et al.*, 2015). Ainda assim, muitos estudos estão sendo realizados para tornar viável a aplicação destes na fotocatalise heterogênea em processos de larga escala.

Para que a utilização do processo no qual fotocatalisador esteja imobilizado em suportes seja proveitosa, é indispensável garantir que desvantagens como as incrustações, o deslocamento do catalisador e a ineficiência na dispersão de luz sejam reduzidas, além de satisfazer a necessidade de adequar os padrões de mistura e aumentar interação entre água e catalisador (DE LASA, SERRANO e SALAICES,

2005). Adicionalmente, é desejável ao fotocatalisador imobilizado às mesmas características dos demais fotocatalisadores, como apresentar alta atividade, resistência ao envenenamento, estabilidade térmica, mecânica e química e resistência ao atrito (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

### 2.2.3 Suportes para imobilização de fotocatalisadores

Fotocatalisadores suportados são sólidos no qual apenas uma pequena quantidade de material ativo é depositado em uma superfície inerte proporcionalmente maior e que pode assumir diversas formas, como paletes, anéis, extrudados, grânulos, placas, entre outros (COX, 2000). O suporte possui a função principal de facilitar a separação entre fotocatalisador e meio reacional e, para tanto, deve: i) possuir grande interação com o fotocatalisador a ser aderido, de forma a evitar deslocamentos, ii) garantir que não haverá a degradação do fotocatalisador durante o tratamento de imobilização, iii) ter uma grande área superficial, e iv) possuir afinidade de absorção com o composto a ser tratado (SHAN, GHAZI e RASHID, 2010). Além disso, seletividade do produto, estrutura e propriedades eletrônicas do  $\text{TiO}_2$  podem ser modificadas com o uso de suportes e estes fatores devem ser levados em consideração na escolha deste. Apesar dos muitos esforços aplicados até o momento, em termos de estabilidade mecânica e seletividade, ainda não é possível definir qual o suporte é o mais apropriado (DONG *et al.*, 2015).

Uma gama extensa de trabalhos pode ser encontrada quanto a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em suportes como esferas de vidro, fibra de vidro, paletes de vidro, folhas de vidro, sílica, organo-argilas, aço inoxidável, fibra têxtil de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , grânulos de quartzo, polietileno e polipropileno, filmes, tecidos de algodão e poliéster, carvão ativado e zeólitas (DONG *et al.*, 2015; OLA e MAROTO-VALER, 2015). Os suportes de vidro e sílica foram os mais estudados até o momento, pois possuem a vantagem de ser transparentes e, portanto, beneficiam o alcance da luz no fotocatalisador (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

A grande vantagem da utilização de materiais têxteis como suporte para catalisador está na flexibilidade deste material, permitindo facilmente adaptação a pequenos reatores, formando um leito poroso de grande área superficial que pode ser

iluminada. Neste cenário, a imobilização de catalisadores em tecidos surge como uma alternativa promissora (MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012).

### 2.3 MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO EM TÊXTEIS

A metodologia mais amplamente utilizada para deposição de fotocatalisadores em substratos têxteis é a imersão em fase líquida seguida de enxugamento e cura, também conhecido pelos termos em inglês *dip-pad-cure* (DPC) ou apenas *padding* (RADETIC, 2013). Outros métodos de deposição também já foram estudados, como o spray (BONET *et al.*, 2015), banho de exaustão (BONET ARACIL *et al.*, 2015), plasma (BOZZI, YURANOVA e KIWI, 2005; GUPTA e GULRAJANI, 2015; ZILLE, OLIVEIRA e SOUTO, 2015), entre outros (MONTAZER e PAKDEL, 2011). Cada metodologia possui aplicações específicas, que resultam em vantagens e desvantagem com relação ao método DPC. Contudo, todas as metodologias tem em comum a busca por boa aderência e estabilidade do fotocatalisador depositado, sem perdas significativas nas propriedades intrínsecas dos materiais utilizados (MONTAZER e PAKDEL, 2011).

O processo em spray foi comparado com o processo de DPC por (BONET *et al.*, 2015) para a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em tecidos de algodão. Com relação ao método utilizado, o processo de DPC apresentou uma carga de catalisador depositada no substrato têxtil maior do que para o caso em spray. Além disso, pela análise das micrografias eletrônicas de varredura (MEV), o tamanho das partículas depositadas pelo método em spray foi aparentemente maior do que as depositadas pelo método DPC.

No processo de deposição utilizando-se um banho de exaustão, o material é imerso na solução, em um reator, e fica o tempo necessário para reduzir significativamente a concentração do reagente pela evaporação do solvente, aplicando uma determinada razão mássica entre tecido e líquido, como também uma concentração inicial de reagente conhecida. (BONET ARACIL *et al.*, 2015) realizaram a comparação entre os métodos de banho de exaustão e DPC para a imobilização de microcápsulas de fragrância de lavanda em tecidos de algodão e concluíram que o método de DPC fornece uma quantidade maior de material depositado no substrato.

A aplicação de um tratamento por plasma de têxteis foi comparado com a aplicação do processo de DPC no artigo de revisão de (ZILLE, OLIVEIRA e SOUTO, 2015), que destacam a melhora da molhabilidade do tecido, da interação entre as fibras e produtos de acabamento e a redução do uso de produtos químicos, água e energia quando esse método é utilizado. Contudo, o processo exige um aparato complexo e envolve altos custos de tratamento (GALKINA *et al.*, 2012; MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012).

O processo de DPC consiste na aplicação de um banho de imersão para contato do substrato ao fotocatalisador, seguido por um processo de cura, geralmente empregando 80-100 °C por 1 h, para formação de ligações entre substrato e fotocatalisador. Após, processos de lavagem e, posteriormente, de secagem podem ser empregados para remoção dos aglomerados que foram eventualmente formados e que não possuem ligação eficiente com a matriz.

O banho de imersão pode ser realizado pelo processo sol-gel ou pela deposição em solução aquosa ou alcóolica de fotocatalisador previamente preparado. Essa forma de preparação do catalisador gera algumas variações no processo de DPC e, a partir da definição do método de preparação é que as estratégias das próximas etapas são deliberadas.

O método sol-gel consiste na preparação de uma suspensão coloidal de partículas de  $\text{TiO}_2$  a partir do uso de algum precursor. A suspensão é então convertida a um gel viscoso e, finalmente, ao material sólido por aquecimento. A vantagem do processo sol-gel está na ligação química formada, pois, devido ao aquecimento, moléculas de OH presentes no substrato e fotocatalisador podem reagir para formar água, deixando fortes pontes de oxigênio que ligam substrato e fotocatalisador e, por conseguinte, uma boa aderência pode ser adquirida. Devido à essas características, aliadas também a facilidade de aplicação e ao baixo custo do tratamento, o sol-gel está entre as metodologias mais amplamente utilizadas (SHAN, GHAZI e RASHID, 2010). Na preparação pelo método sol-gel, o desafio está na calcinação para formação da estrutura cristalina do fotocatalisador em baixas temperaturas, já que os tecidos em geral possuem baixa resistência térmica (GUPTA e GULRAJANI, 2015).

Uma técnica de fácil aplicação e alta reprodutibilidade é a deposição em banho e suspensão de catalisadores já preparados. Diferentemente do método sol-gel, apresentado anteriormente, um catalisador comercial, como o P25, é aplicado em uma

solução aquosa ou alcóolica. A vantagem do método está na estabilidade do material utilizado que garante melhores resultados de reprodutibilidade (DOLL e FRIMMEL, 2004).

Contudo, nessa metodologia ainda é necessário que haja suficiente atração do fotocatalisador pelo substrato têxtil, logo as etapas de pré-tratamento do substrato tornam-se indispensáveis para alcançar produtos com resistência ao deslocamento (BONET *et al.*, 2015). Alguns pré-tratamentos para algodão descritos na literatura incluem o uso de resinas (BONET *et al.*, 2015) e plasma (BOZZI, YURANOVA e KIWI, 2005), mas os agentes ligantes mais promissores e amplamente estudados são os ácidos policarboxílicos (RADETIC, 2013), que serão discutidos a seguir.

#### 2.4 PRÉ-TRATAMENTO COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS

A fibra de algodão é geralmente tratada por agentes de reticulação na combinação com catalisadores fosforados para aumentar a resistência ao amarrotamento, conforme mencionado anteriormente. A partir disso, estudos mostraram que os agentes de reticulação podem interagir com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para aumentar a adesão com a celulose, contanto que tenham em sua estrutura molecular, ao menos dois grupos carboxílicos, um para ligação com a celulose e outro para atração do catalisador por forte atração eletrostática (DHANANJEYAN *et al.*, 2001; MEILERT, LAUB e KIWI, 2005).

Entre os ácidos policarboxílicos testados para imobilização de  $\text{TiO}_2$ , o mais utilizado foi o BTCA na presença de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , demonstrando boa resistência a lavagem e baixo amarelamento (KIM, 2003). Contudo, o alto valor deste composto abre espaço para outras tentativas, como o ácido succínico (AS) e 1,2,3-propanotricarboxílico (AP) (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005) e o ácido cítrico (AC) (MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012). Na Tabela 3 estão dispostos alguns dos trabalhos relevantes para imobilização de fotocatalisadores em algodão com uso de ácidos policarboxílicos. As propriedades químicas e os trabalhos relevantes para imobilização de  $\text{TiO}_2$  com uso dos ácidos policarboxílicos succínico, cítrico e maleico serão discutidos a seguir.

Tabela 3 – Pontos relevantes da literatura para o processo de imobilização de TiO<sub>2</sub> em algodão com uso de ácidos policarboxílicos

Substrato	Catalisador	Ácido Policab.	Análises	Pontos relevantes	Autores
Algodão	TiO <sub>2</sub> P25	AS AP BTCA	Cristalinidade Morfologia Atividade	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não houve influência na atividade quando no aumento da quantidade de grupos carboxílicos utilizados na comparação entre ligantes</li> <li>• Quanto maior temperatura de cura, maior massa depositada, mas não foi verificada relação com atividade.</li> </ul>	MEILERT, LAUB e KIWI, 2005
Algodão	TiO <sub>2</sub> P25	BTCA	Morfologia Gravimetria Resist. deslocamento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O uso do ligante BTCA resulta numa maior massa depositada, mas após 5 ciclos de lavagem, a massa remanescente é levemente superior aos substratos sem o uso do ligante.</li> </ul>	BONET <i>et al.</i> , 2015
Algodão	TiO <sub>2</sub> sol-gel	BTCA	Gravimetria Prop. ópticas Tamanho de partícula Atividade (qualitativo) Resist. deslocamento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A formação de anidridos cíclicos é facilitada quando pH de 2,04 a 2,79 são utilizados.</li> <li>• Comprovação da formação de ligações Ti-O-C por FTIR.</li> <li>• A utilização do BTCA aumentou a atividade fotocatalítica dos substratos. Após 5 ciclos de lavagem, a atividade dos substratos sem ligantes foi reduzida drasticamente, enquanto os com ligantes manteve-se inalterada.</li> </ul>	GALKINA <i>et al.</i> , 2012
Algodão	TiO <sub>2</sub> P25	AS	Gravimetria Atividade Morfologia Prop. mecânicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> foram testadas e após 5 g L<sup>-1</sup>, não há aumento na massa depositada ou na atividade.</li> <li>• Menor massa depositada e atividade fotocatalítica foram obtidas nas amostras sem AS. O aumento da atividade para amostras tratadas com AS é justificado pelo aumento da massa depositada e distribuição mais homogênea das partículas na matriz.</li> </ul>	KARIMI <i>et al.</i> , 2010
Algodão	TiO <sub>2</sub> P25	AS	Gravimetria Morfologia Desativação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As amostras tratadas com AS apresentaram menor perda de massa após banho de ultrassom do que as amostras sem o tratamento.</li> <li>• Amostras mais homogêneas são obtidas com uso do ligante.</li> </ul>	MIRJALILI e KARIMI, 2011
Algodão	TiO <sub>2</sub> P25	AC	Morfologia Atividade Desativação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TiO<sub>2</sub> é mais ativo em pH &lt;6,8. Resultados demonstram degradação eficiente de corante em meio aquoso, mesmo na presença de eletrólitos, com tecidos tratados com AC.</li> <li>• Os substratos tratados com AC apresentam estabilidade na atividade mesmo após 5 ciclos de reação seguidas.</li> </ul>	MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012
Algodão	TiO <sub>2</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	AC	Morfologia PE (pH e concentração) de catalisador Atividade	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH ácido fornece melhor distribuição das partículas na matriz, resultando em atividades superiores.</li> <li>• O aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> aumenta a atividade fotocatalítica até atingir aproximadamente 0,4%<i>m/m</i>, após a atividade se mantém estável.</li> </ul>	ZOHOORI, KARIMI e NAZARI, 2014

Fonte: o autor

### 2.4.1 Ácido succínico

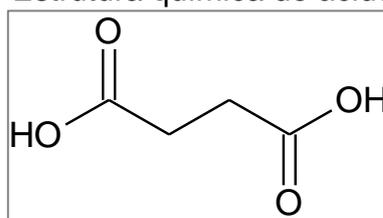
O ácido butanodióico (IUPAC), mais conhecido como ácido succínico, é frequentemente encontrado na natureza em sua forma éster. Do ponto de vista químico, o ácido é classificado pela reatividade de seus dois grupos carboxílicos e metílicos (COX, 2000). As propriedades físicas desta espécie estão apresentadas na Tabela 4 e sua estrutura química na Figura 8.

Tabela 4 – Propriedades físicas do ácido succínico

Propriedade	Valor	Unidade
Peso molecular	118,09	g mol <sup>-1</sup>
Massa específica (20 °C)	1,560	g cm <sup>-3</sup>
Solubilidade em água (20 °C)	58	g L <sup>-1</sup>

Fonte: IFA (2016)

Figura 8 – Estrutura química do ácido succínico



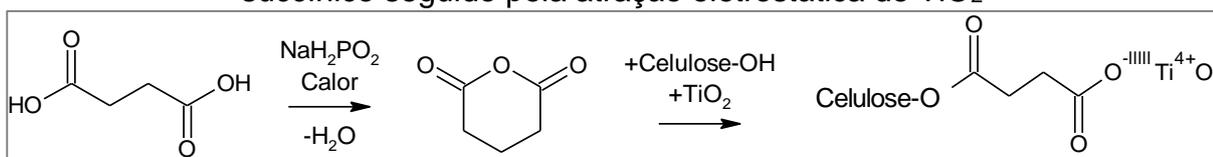
Fonte: o autor

O ácido succínico foi estudado na literatura como um possível ligante entre TiO<sub>2</sub> e celulose (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005; KARIMI *et al.*, 2010; MIRJALILI e KARIMI, 2011). A pesquisa pioneira na área foi realizada por MEILERT, LAUB e KIWI (2005), motivada principalmente pelo desenvolvimento de melhores propriedades autolimpantes para tecidos de algodão a partir da imobilização de TiO<sub>2</sub>. Com isso, ligantes baseados em ácidos policarboxílicos, i.e. ácido succínico (AS), 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA) e 1,2,3-propanotricarboxílico (AP), foram propostos, já que estudos anteriores comprovaram a ligação química por forças eletrostáticas de TiO<sub>2</sub> e grupos carboxílicos (DHANANJEYAN *et al.*, 2001). A ligação éster foi obtida com sucesso entre pelo menos um grupo carboxílico de qualquer um dos ligantes testados e o grupo hidroxila da celulose, o que foi comprovado pela espectroscopia de infravermelho (IR). Ainda, os resultados indicam que a quantidade de ligante aderida a superfície do têxtil aumenta com o aumento da temperatura, porém a

quantidade de massa de catalisador depositada não apresentou correlação aparente com a temperatura.

Além disso, as propriedades fotocatalíticas foram avaliadas por cromatografia gasosa para a liberação de CO<sub>2</sub> em reações fotocatalíticas de manchas de café, vinho, maquiagem e transpiração. Contudo, a atividade medida não foi proporcional a quantidade de catalisador depositada, muito provavelmente pela distribuição e formação de aglomerados de TiO<sub>2</sub>, atribuídos a heterogeneidade e irregularidade da superfície do algodão. Todas as amostras tratadas com ligantes mostraram quantidade de massa depositada e atividade fotocatalítica superior às amostras não tratadas, e a maior massa depositada e melhor atividade para degradação de vinho e transpiração foi verificada para amostras tratadas com ligante ácido succínico. Já a melhor atividade para degradação de maquiagem foi BTCA e, de café, o AP. Contrariando as expectativas, a maior razão molar de grupos carboxílicos não foi responsável pela maior quantidade de massa de catalisador depositada, o que comprova que não somente o grupo carboxílico deve estar presente para reação de esterificação, mas que sua disponibilidade na superfície para atração do catalisador é indispensável. Na Figura 9 encontra-se a representação da reação de esterificação proposta pelos autores supracitados e de atração do fotocatalisador, proposto por KARIMI *et al.* (2010).

Figura 9 – Representação da reação de esterificação da celulose com ácido succínico seguido pela atração eletrostática de TiO<sub>2</sub>



Fonte: adaptado de MEILERT, LAUB e KIWI, (2005) e KARIMI *et al.* (2010)

### 2.4.2 Ácido cítrico

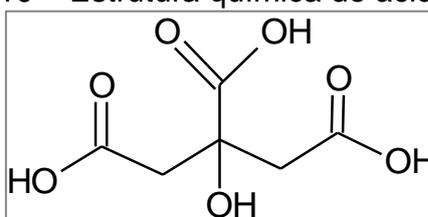
O ácido 2-hidróxi-1,2,3-propanotricarboxílico (IUPAC), comumente chamado de ácido cítrico, é um componente natural e produto metabólico de diversas plantas e animais. Este ácido está propenso à maioria das reações típicas de orgânicos policarboxilatos hidróxi, como de esterificação, oxidação, redução, formação salina e quelatos (COX, 2000). As propriedades físicas deste composto estão apresentadas na Tabela 5 sua estrutura química na Figura 10.

Tabela 5 – Propriedades físicas do ácido cítrico

Propriedade	Valor	Unidade
Peso molecular	192,12	$\text{g mol}^{-1}$
Massa específica (20 °C)	1,542	$\text{g cm}^{-3}$
Solubilidade em água (20°C)	750	$\text{g L}^{-1}$

Fonte: IFA (2016)

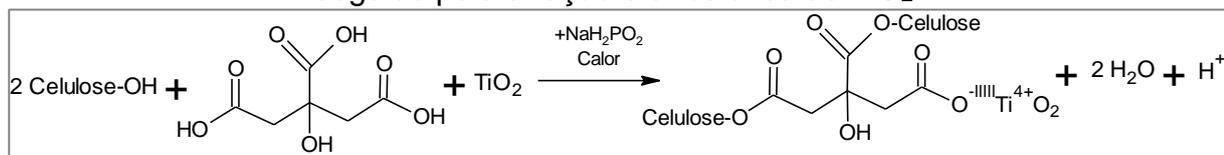
Figura 10 – Estrutura química do ácido cítrico



Fonte: o autor

O ácido cítrico, assim como o succínico, também foi proposto para a atuação como ligante na imobilização de  $\text{TiO}_2$  em tecidos de algodão (MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012). Contudo, neste trabalho, o objetivo dos autores é a utilização de tecidos como suporte de fotocatalisadores para uso em reatores químicos no tratamento de efluentes têxteis. Neste trabalho, eles utilizaram uma concentração de  $60 \text{ g L}^{-1}$  de ácido como ligante e 4% m/m de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  como catalisador da reação de esterificação, imobilizando o  $\text{TiO}_2$  P25 pelo processo DPC. A atividade das amostras formadas foi avaliada pela degradação do corante Preto Reativo 5, no qual foi possível atingir uma máxima degradação de 96,31% em 120 min de reação fotocatalítica. Os autores também testaram a influência de eletrólitos como sulfato de sódio e carbonato de cálcio na reação, simulando um efluente real, e mesmo com decréscimo na velocidade de reação e na máxima degradação alcançada, foi possível realizar o processo de forma satisfatória, atingido até 88% de degradação. Os autores apontam, ainda, que em pH básico, o processo fotocatalítico não ocorreu, devido ao pH do ponto de carga zero do  $\text{TiO}_2$  ser 6,8. Isto é, em pH superiores o mesmo perde sua capacidade fotocatalítica para os compostos testados. Além disso, a morfologia dos substratos obtidos é bastante homogênea quando comparados com outros trabalhos. A representação da reação de esterificação da celulose com ácido cítrico e posterior atração do catalisador proposta pelos autores está disposta na Figura 11.

Figura 11 – Representação da reação de esterificação da celulose com ácido cítrico seguido pela atração eletrostática de  $\text{TiO}_2$



Fonte: adaptado de MONTAZER e HASHEMIKIA (2012)

### 2.4.3 Ácido maleico

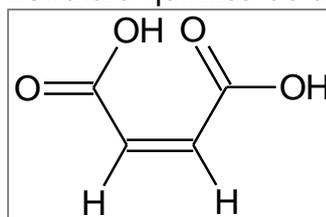
O ácido *cis*-butenodíico (IUPAC), mais conhecido como ácido maleico, não se encontra espontaneamente na natureza. Este composto e seu isômero *trans*, ácido fumárico, são largamente utilizados em reações químicas com propósitos industriais (COX, 2000). As propriedades físicas deste composto estão apresentadas na Tabela 6 e sua estrutura química na Figura 12.

Tabela 6 – Propriedades físicas do ácido maleico

Propriedade	Valor	Unidade
Peso molecular	116,07	$\text{g mol}^{-1}$
Massa específica (20 °C)	1,590	$\text{g cm}^{-3}$
Solubilidade em água (25°C)	479	$\text{g L}^{-1}$

Fonte: IFA (2016)

Figura 12 – Estrutura química do ácido maleico



Fonte: o autor

Diferentemente dos demais ligantes mencionados anteriormente, não foram encontrados dados na literatura de autores que tentaram realizar a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em tecidos de algodão com este ligante. Recentemente, os autores PENG, YANG e WANG (2012) relataram que é possível realizar reações de reticulação da celulose com ácido maleico na presença de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , o que há pouco tempo acreditava-se não ser possível, pois as concentrações e condições de temperatura testadas anteriormente a esse trabalho não geravam resultados satisfatórios.

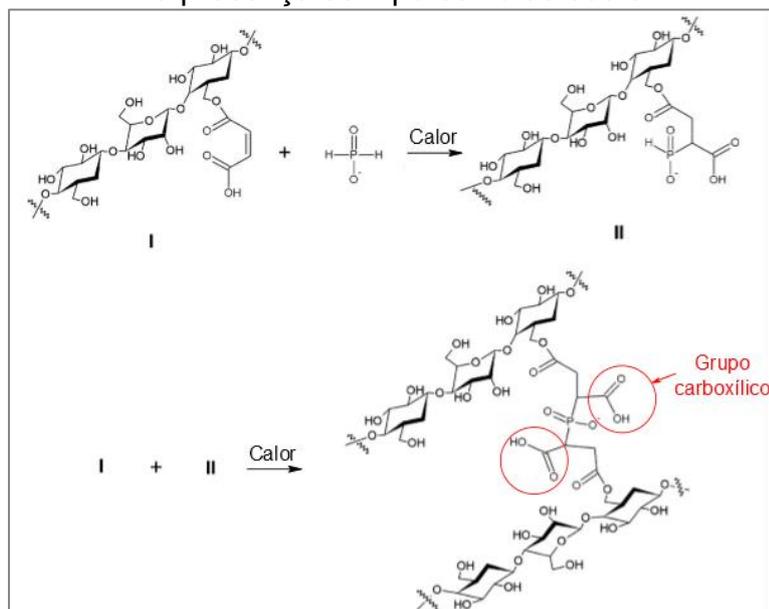
Em seu trabalho, os autores fizeram um estudo da influência da concentração de AM, da razão molar de AM/ $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  e da temperatura de cura no ângulo de

contato, que representa o processo de reticulação da celulose. Os autores relatam a formação de um anidrido cíclico de cinco pontas quando aplicada uma temperatura de cura de 100 a 180 °C, sem a presença de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , observado por espectroscopia de infravermelho (IR). Ou seja, mesmo sem o catalisador, ocorre a reação de esterificação da celulose, que não pode ser observada alteração no ângulo de contato, pois não ocorrem ligações cruzadas, i. e., reações de reticulação.

Quando o  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  foi acrescentado, os autores verificaram que a quantidade de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  aderida à superfície em função da temperatura demonstra uma dependência diferente da formação de anidrido de AM. Contudo, foi visto que o ângulo de contato (WCA) possui dependência com a temperatura similar a quantidade de fósforo presente na amostra. Ou seja, eles verificaram que a reação de reticulação da celulose com ácido maleico ocorre simultaneamente à reação com o  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , o que contribuiu para a representação proposta da reação de reticulação da celulose com ácido maleico presente na Figura 13. Como pode-se observar, no caso do ácido maleico e diferentemente dos outros ligantes, o  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  também reage, formando a ligação cruzada a partir de duas celuloses esterificadas, mas essa reação ocorre apenas em temperaturas superiores a 140 °C. Além disso, quando as concentrações de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  e AM foram aumentadas, houve aumento do ângulo de contato, e a relação entre as curvas foi linear, com  $R^2=0,99$  e  $0,98$ , respectivamente, o que corrobora com a hipótese de que o AM reage com o  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  para formação de ligações cruzadas com a celulose. A partir do tratamento com concentração e temperatura mais altas do que o usual para reação de esterificação, foi possível obter amostras com resultados similares a utilização de DMDHEU para reticulação da celulose, com considerável redução na perda de resistência mecânica.

Agora, para a imobilização do catalisador de  $\text{TiO}_2$ , é necessário que pelo menos um grupo carboxílico esteja disponível para ligação, o que possivelmente ocorre, tanto nas moléculas esterificadas quanto nas moléculas que realizaram ligações cruzadas. Com isso, esse ligante torna-se potencial para aplicação deste processo.

Figura 13 – Representação da reação de reticulação da celulose com ácido maleico na presença de hipofosfito de sódio



Fonte: adaptado de PENG, YANG e WANG (2012)

## 2.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM CATALISADORES IMOBILIZADOS

Há diversos métodos presentes na literatura que podem ser utilizados na avaliação da atividade de fotocatalisadores imobilizados. Entre os mais populares está a fotodegradação de corantes orgânicos, como a rodamina B, azul de metileno e outras. Um resumo das metodologias mais comumente empregadas está disposto na Tabela 7 (MILLS, HILL e ROBERTSON, 2012; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; BANERJEE, DIONYSIOU e PILLAI, 2015).

Uma das desvantagens do uso de corantes é que o fotocatalisador imobilizado possui uma atividade muito mais lenta com relação ao seu par livre, logo o tempo de ensaio para sua avaliação é maior (MILLS *et al.*, 2005). Além disso, os corantes possuem mecanismos de degradação complexos, fazendo com que a determinação da eficiência fotocatalítica nem sempre seja de fácil obtenção.

A tentativa de comparar a atividade de fotocatalisadores entre laboratórios também pode ser frustrada, principalmente devido às diferenças na geometria dos reatores, pureza dos reagentes, sensitização da molécula padrão, entre outras. (PELAEZ *et al.*, 2012; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; BANERJEE, DIONYSIOU e PILLAI, 2015).

Tabela 7 – Resumo dos procedimentos, resposta e equipamentos utilizados para avaliação da atividade de fotocatalisadores imobilizados

Procedimento	Medida	Equipamento	Norma relacionadas	Exemplos de aplicação
Filme de ácido esteárico (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	Liberção de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O	Cromatógrafo gasoso	Sugerido para aprovação	EVANS <i>et al.</i> , 2007
Batelada com corantes	Concentração do corante	Espectro de UV/Vis	ISO 10678: 2010	ZITA <i>et al.</i> , 2011 KARIMI <i>et al.</i> , 2010 MIRJALILI e KARIMI, 2011 MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012 ZOHOORI, KARIMI e NAZARI, 2014
Limpeza de manchas (qualitativo)	Desaparecimento da cor	Não necessita	Não encontrado	MEILERT, LAUB e KIWII, 2005 GALKINA <i>et al.</i> , 2012

Fonte: o autor

Nesse contexto, o grupo de pesquisa de Andrew Mills da Universidade de Strathclyde, na cidade de Glasgow (UK), vem desenvolvendo uma alternativa frente aos testes convencionais para superfícies fotocatalíticas, com o objetivo da obtenção de um teste simples, rápido e de boa reprodutibilidade e repetibilidade (MILLS *et al.*, 2005; MILLS, HILL e ROBERTSON, 2012; MILLS e WELLS, 2015). Considerando que a atividade fotocatalítica de filmes de TiO<sub>2</sub> podem variar significativamente devido a fatores como espessura do filme, substrato, rugosidade, tamanho da estrutura cristalina, temperatura de deposição, entre muitos outros, essa tarefa torna-se desafiadora.

O ensaio proposto baseia-se na utilização de *tintas indicadoras de fotoatividade* (TIF), compostas por um corante que quando impresso ou depositado sobre um filme fotoativo, troca sua coloração irreversível e rapidamente devido à irradiação, com taxa mensurável (MILLS *et al.*, 2005). Diversas formulações podem ser utilizadas, dependendo do range de operação do fotocatalisador, mas a mais explorada pelo grupo foi a resazurina/glicerol na presença de hidróxietilcelulose (HEC) em água.

A TIF é depositada em uma fina camada sobre o material a ser analisado e, posteriormente, ambos são expostos a radiação UV, sendo a reação monitorada por auxílio de dispositivos de imagem, como um *scanner* ou uma câmera digital.

Após, as imagens são analisadas em *software* de imagem, como por exemplo o Image J<sup>1</sup>. O *software* é utilizado para obter o valor das cores da foto, separadas por vermelha (*red*), azul (*blue*) ou verde (*green*), isto é, uma varredura no espectro RGB é realizada resultando num valor distinto para cada uma das cores. Uma normalização pode ser realizada de forma a reduzir as variações da luminosidade, conforme exposto na equação (1). Dessa forma, obtém-se o valor relativo de vermelho ( $R_t$ ) presente na região selecionada.

$$R_t = \frac{RGB_{red}}{RGB_{red} + RGB_{blue} + RGB_{green}} \quad (1)$$

Onde:

$RGB_{red}$ : valor de vermelho presente na imagem

$RGB_{blue}$ : valor de azul presente imagem

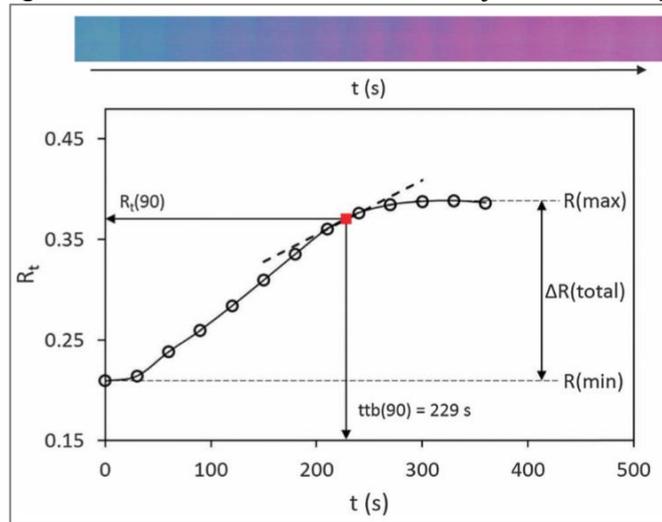
$RGB_{green}$ : valor de verde presente na imagem

Com os dados, é possível obter os valores mínimo,  $R_t(min)$ , e máximo,  $R_t(max)$ , observados e calcular o valor de  $R_t$  para 90% da degradação,  $R_{t90}$ , conforme exposto na equação (2). Calcula-se o tempo para atingir essa conversão,  $t_{90}$ , sendo esta a variável de resposta do teste fotocatalítico proposto pelo grupo. Com esses valores, é possível obter uma curva de  $R_t$  em função do tempo característica, conforme exemplo exibido na Figura 14. As variáveis calculadas também estão representadas na imagem.

$$R_{t90} = 0,9 \left( \frac{\Delta R(total)}{R_t(max) - R_t(min)} \right) + R_t(min) \quad (2)$$

---

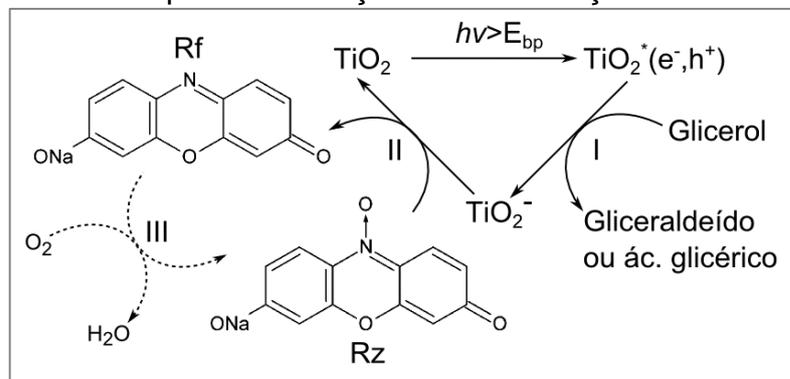
<sup>1</sup> O programa Image J é um *freeware* utilizado em diversas áreas acadêmicas. O *download*, assim como mais informações sobre ele podem ser encontrados em [www.imagej.net](http://www.imagej.net).

Figura 14 – Curva característica  $R_t$  versus tempo

Fonte: MILLS e WELLS (2015)

Diferentemente dos demais ensaios reportados na literatura, este não foca na ocorrência de um processo foto-oxidativo, mas sim do foto-redutivo. Um esquema da reação pode ser visualizado na Figura 15. Na etapa I, ocorre a oxidação do glicerol para ácido glicérico e/ou a gliceraldeído, isto é, as lacunas foto geradas reagem irreversivelmente com o material de sacrifício, que atua como um doador de elétron, de forma a evitar a recombinação elétron/lacuna. Na etapa II, a resazurina (Rz), inicialmente azul, é rapidamente reduzida a resorufina (Rf), de coloração rosa. Contudo, mesmo que muito lentamente, quando se cessa a fonte de radiação UV, ocorre a oxidação da resorufina para resazurina, representada pela etapa III, devido à presença de oxigênio no ambiente (MILLS e WELLS, 2015).

Figura 15 – Esquema da reação de fotorredução com resazurina



Legenda: (I) oxidação do glicerol que evita a recombinação elétron/vacância; (II) redução da resazurina (azul) para resorufina (rosa); (III) oxidação da resorufina à resazurina após cessar exposição ao UV e entrar em contato com oxigênio presente no ambiente.

Fonte: o autor

É importante mencionar que a tinta, quando depositada em superfícies sem a presença de um fotocatalisador, não apresenta variação em sua coloração azul (fotólise). Além disso, a exposição prolongada faz com que uma nova reação ocorra, levando a descoloração total do substrato devido à formação de um terceiro composto, a dihidroresorufina, que não possui coloração.

EVANS *et al.* (2007) compararam três metodologias para avaliação da atividade fotocatalítica: degradação de ácido esteárico, medição do ângulo de contato e fotorredução com resazurina, para diversas amostras de vidro preparada com TiO<sub>2</sub> (precursores TIPP e TiCl<sub>4</sub>), além de amostras comerciais de vidro autolimpantes. Os resultados apontam o método de fotorredução com resazurina mostrou-se como uma alternativa para determinação de filmes de TiO<sub>2</sub> de forma qualitativa. Os testes ainda apresentaram correlação entre si, o que encoraja a utilização da metodologia.

ZITA *et al.* (2011) avaliaram a influência da porosidade de filmes de TiO<sub>2</sub>, em vidro, no teste fotocatalítico em meio aquoso e em meio sólido, e concluíram que os métodos de determinação em meio aquoso dependem exclusivamente da massa de catalisador depositado e não da porosidade, mas que esse comportamento não é visto nos testes em meio sólido, que dependem da porosidade. Ou seja, o aumento da porosidade gerou aumento da atividade fotocatalítica verificada em meio sólido.

PICCININI, LEVI e TURRI (2013) avaliaram com sucesso a atividade fotocatalítica de camadas híbridas de TiO<sub>2</sub> amorfo baseados em resinas poliméricas de fluorocarbono pelo teste com resazurina. Os autores apenas apontaram uma limitação no método com resazurina, pois o mesmo é sensível às alterações de pH no ambiente.

Ao longo dos dez anos em que o teste esteve sendo avaliado pelo grupo, houveram diversas adaptações para reduzir possíveis fontes de erro e para facilitar o manuseio do experimento. O grupo já recomendou que seja realizada a aprovação desta metodologia como uma nova norma para avaliação da atividade fotocatalítica, devido às diversas vantagens comentadas anteriormente. Contudo, ainda há algumas desvantagens que devem ser consideradas, como a influência do pH, relatado por PICCININI, LEVI e TURRI (2013), e a heterogeneidade da camada, relatado por ZITA *et al.* (2011), que podem gerar variações significativas na análise.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente Capítulo se destina a descrição dos materiais e métodos utilizados para obtenção, teste fotocatalítico e caracterização das amostras. No Apêndice A, encontra-se o procedimento para teste de atividade fotocatalítica com Rodamina B.

#### 3.1 MATERIAIS

A relação dos materiais utilizados neste trabalho está apresentada na Tabela 8. Informações adicionais sobre as características do tecido de algodão e do TiO<sub>2</sub>, obtidas com os fornecedores, estão apresentadas nas Tabelas 9 e 10. Já os equipamentos utilizados estão relacionados na Tabela 11.

Tabela 8 – Lista de materiais utilizados no trabalho

<b>Material</b>	<b>Estado físico</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>	<b>Utilização</b>
Tecido de algodão	Sólido	Coats	100%	Suporte
Detergente não-iônico	Líquido	Werken	-	Lavagem
Ácido succínico	Sólido	Sigma-Aldrich	99%	Ligante
Ácido cítrico	Sólido	-	-	Ligante
Ácido maleico	Sólido	-	-	Ligante
Hipofosfito de sódio	Sólido	Sigma-Aldrich	99%	Catalisador
Dióxido de titânio	Sólido	Evonik	-	Fotocatalisador
Hidróxietilcelulose	Sólido	Sigma-Aldrich	-	TIF
Glicerol	Líquido	Neon	99,5%	TIF
Polissorbato 20	Líquido	Neon	-	TIF
Resazurina	Sólido	Sigma-Aldrich	-	TIF

Fonte: o autor

Tabela 9 – Informações adicionais sobre o tecido de algodão (Coats)

<b>Informação</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Composição	100% algodão	-
Peso <sup>1</sup>	130-139	g m <sup>-2</sup>
Densidade <sup>1</sup>	70	fiós m <sup>-2</sup>
Resistência urdume	54,43	kgf
Resistência trama	31,75	kgf
Temperatura de degradação <sup>2</sup>	305	°C
Tecelagem	Tafetá	-
Acabamento	Calandrado	-

Notas: <sup>1</sup>terminologia usada pelo fabricante; <sup>2</sup>valor encontrado em KIM, EOM e WADA (2010)

Fonte: o autor

Tabela 10 – Informações adicionais sobre o fotocatalisador TiO<sub>2</sub> (P25 - Evonik)

<b>Informação</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Área superficial	50	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Diâmetro médio de partícula	21	nm
Massa específica	4	g m <sup>-3</sup>

Fonte: o autor

Tabela 11 – Lista de equipamentos utilizados no trabalho

<b>Material</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Utilização</b>
Balança analítica	Marte	AY220	Pesagem
Agitador magnético	Fisatom	706	Mistura
Prensa de rolos de alumínio	Malta	Manual	Enxugamento
Estufa 1	DeLeo	1760W	Secagem
Estufa 2	Biomatic	-	Secagem
Mufla	Quimis	Q318.24	Cura
Ultrassom	Ultrasonic	SW2000FI	Lavagem
Organizador plástico	Paramount	Grande	Teste
Lâmpadas de mercúrio	Osram	125W	Teste
Lâmpadas econômicas	Avant	15W	Teste
Radiômetro	Instrutherm	MRUR202	Teste
Termopar	-	K	Teste
Cooler	-	-	Teste
Câmera digital	Sony Cyber-shot	DSC-W7	Teste
pHmetro	Digimed	DM-22	Controle

Fonte: o autor

## 3.2 MÉTODOS

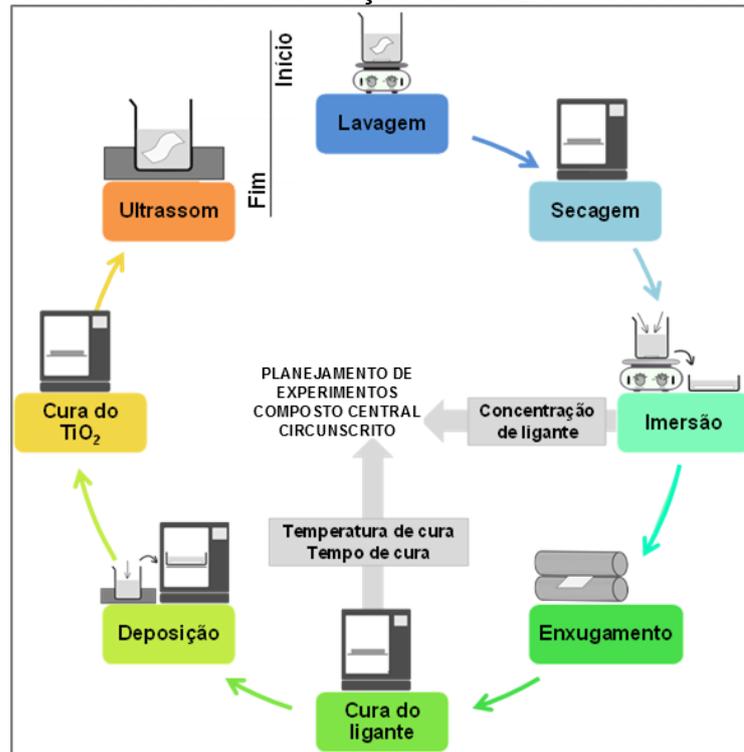
Os métodos utilizados para a deposição do catalisador no substrato têxtil e para a caracterização das amostras pela determinação da atividade fotocatalítica, da massa depositada, da desativação dos substratos e da distribuição da partícula de fotocatalisador na matriz têxtil, estão dispostos a seguir.

### 3.2.1 Deposição do fotocatalisador no substrato têxtil

O método de deposição por DPC do TiO<sub>2</sub> nos tecidos de algodão foi baseado nos estudos realizados por MEILERT, LAUB e KIWI (2005). A partir de mais de 60 ensaios preliminares pelo método de descoloração de rodamina B (descrito no Apêndice A), algumas etapas foram modificadas, afim de melhorar ou adequar as condições de trabalho de acordo com equipamentos disponíveis no laboratório. As modificações estão destacadas na descrição apresentada a seguir para cada etapa. Além disso, nestes ensaios, também foi verificada a etapa mais crítica do processo: o

pré-tratamento com ligantes, objeto de estudo deste trabalho. Um esquema mostrando as etapas do processo de deposição pode ser visualizado na Figura 16. Para isso, o tecido de algodão é inicialmente recortado em amostras de tamanho igual a 4 x 10 cm<sup>2</sup>.

Figura 16 – Método de imobilização de TiO<sub>2</sub> em tecidos de algodão



Fonte: o autor

As condições de tratamento e eventuais particularidades de cada etapa do processo de deposição estão descritos nos tópicos a seguir.

### 3.2.1.1 Lavagem

A etapa de lavagem foi incluída na metodologia de referência para remoção de possíveis impurezas presentes nos tecidos provindas do manuseio, armazenamento ou qualquer outra eventualidade pelo qual o material possa ter passado na sua rota comercial. Para isso, detergente não-iônico, específico para limpeza de tecidos de algodão na indústria têxtil, foi utilizado na concentração recomendada pelo fabricante de 2 g L<sup>-1</sup>. Nessa etapa, os tecidos foram deixados de molho em um banho a 50 °C por 20 min e lavados abundantemente com água destilada e deionizada.

### 3.2.1.2 Secagem

A etapa de secagem foi realizada em estufa por 1 h a 100 °C. Após, as amostras foram armazenadas em dessecador até a próxima etapa. A função desta secagem é fazer com que todas as amostras partam com a mesma umidade inicial para a etapa de tratamento.

### 3.2.1.3 Imersão na solução de ligante

O ligante a ser utilizado, i.e. ácido succínico, cítrico ou maleico, foi primeiramente diluído em água destilada e deionizada na concentração especificada no planejamento de experimentos, que será explicado em detalhes no próximo tópico. Nessa etapa, foi acrescentado aquecimento e agitação magnética com intuito de facilitar a diluição do sólido. Após a completa diluição do ácido, o hipofosfito de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) foi adicionado na concentração de 4%*m/m*, indicada pelos autores de referência. A solução resultante de 50 mL foi então despejada sobre duas amostras de tecido, formando uma proporção de 1 amostra de 4 x 10 cm para cada 25 mL de solução.

### 3.2.1.4 Enxugamento

As amostras foram passadas por uma prensa de rolos manual de uso doméstico, em máxima compressão, por três vezes consecutivas, para retirar o excesso de líquido, promovendo dessa forma o enxugamento dos tecidos.

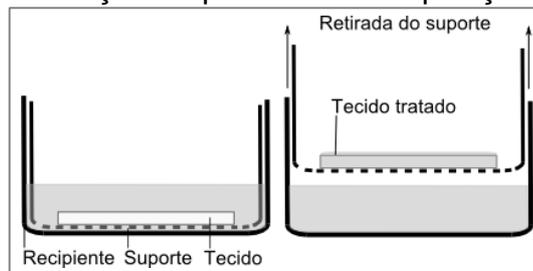
### 3.2.1.5 Cura do ligante

O processo de cura foi realizado em mufla. A temperatura utilizada e o tempo em que as amostras permaneceram dentro do equipamento também foram determinados no planejamento de experimentos, que será apresentado no próximo tópico.

### 3.2.1.6 Deposição de $\text{TiO}_2$

Nesta etapa, realizada conforme MEILERT, LAUB e KIWI (2005), uma solução aquosa de  $5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  foi previamente sonicada por 30 min e então despejada sobre as duas amostras curadas. O recipiente com as amostras foi deixado em estufa já aquecida a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , para evitar a formação de aglomerados, por 1 h, tempo disposto para as partículas de fotocatalisador decantem sobre o tecido. Além disso, os substratos de tecido foram retirados do banho de deposição com auxílio de um suporte colocado dentro do recipiente no início do processo, para que pudesse ser possível mantê-los na mesma posição quando na retirada, como pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 – Ilustração do processo de deposição com suporte



Fonte: o autor

### 3.2.1.7 Cura do $\text{TiO}_2$

Após processo de deposição, as amostras foram imediatamente colocadas em estufa, previamente aquecida, para secagem da umidade e cura do fotocatalisador sobre o têxtil. O processo foi realizado por 1 h a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , de acordo com a literatura citada (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005).

### 3.2.1.8 Ultrassom

No processo de ultrassom, cada amostra foi colocada em 50 mL de água destilada e deionizada e deixadas por 5 min em ultrassom, com objetivo de retirar as partículas de  $\text{TiO}_2$  que estavam em excesso na superfície têxtil, seguindo a literatura (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005).

### 3.2.2 Planejamento de experimentos

Um planejamento composto central circunscrito (CCC) foi executado com o objetivo de obter as melhores condições de pré-tratamento (imersão e cura) das amostras para cada um dos três ligantes testados. Optou-se por um planejamento fatorial completo  $2^3$  (3 fatores variados em 2 níveis), 6 pontos estrelas (para avaliação do termo quadrático) e três repetições no ponto central (para obtenção do erro puro), resultando em 17 experimentos para cada um dos ligantes testados. A Tabela 12 apresenta a variação dos parâmetros e, em parênteses, os valores dos níveis codificados: inferior (-1), superior (+1), central (0) e axiais ( $\pm 1,68$ ). O ponto axial foi obtido conforme a equação (3):

$$\alpha = (2^n)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

Onde:

$\alpha$ : distância do ponto axial

n: número de variáveis independentes

Tabela 12 – Planejamento composto central circunscrito com três repetições do ponto central e razão mássica entre ligante e catalisador da reação de reticulação

Ensaio	Conc. de ligante %/m/m	Temp. de cura °C	Tempo de cura min	Conc. de NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> %/m/m	Razão gLig/gNaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> -
1	3(-1)	110(-1)	3(-1)	4	0,75
2	9(+1)	110(-1)	3(-1)	4	2,25
3	3(-1)	210(+1)	3(-1)	4	0,75
4	9(+1)	210(+1)	3(-1)	4	2,25
5	3(-1)	110(-1)	10(+1)	4	0,75
6	9(+1)	110(-1)	10(+1)	4	2,25
7	3(-1)	210(+1)	10(+1)	4	0,75
8	9(+1)	210(+1)	10(+1)	4	2,25
9	11,04(+1,68)	160(0)	6,5(0)	4	2,76
10	0,96(-1,68)	160(0)	6,5(0)	4	0,24
11	6(0)	244(+1,68)	6,5(0)	4	1,5
12	6(0)	76(-1,68)	6,5(0)	4	1,5
13	6(0)	160(0)	12,38(+1,68)	4	1,5
14	6(0)	160(0)	0,62(-1,68)	4	1,5
15	6(0)	160(0)	6,5(0)	4	1,5
16	6(0)	160(0)	6,5(0)	4	1,5
17	6(0)	160(0)	6,5(0)	4	1,5

Fonte: o autor

A faixa utilizada para cada parâmetro foi estabelecida com base na literatura estudada para cada ligante e a partir de ensaios preliminares previamente citados. A faixa estudada para a concentração de ligante, temperatura e tempo de cura foi de 0,96 a 11,04%*m/m*, 76 a 244 °C e 0,62 a 12,38 min, respectivamente.

As variáveis de resposta definidas para todos os planejamentos de experimentos foram o  $t_{90}$ , obtido na avaliação da atividade fotocatalítica, e a massa de catalisador depositada,  $m_c$ , medida na análise gravimétrica. Os dados foram analisados usando o *software* Statistica 10, onde foram obtidos o modelo que descreve o sistema, os gráficos de contorno em função de cada variável e os pontos críticos do modelo, para cada planejamento experimental. As variáveis significativas foram validadas estatisticamente com o mesmo *software* usando ANOVA, em nível de confiança de 95%.

### 3.2.3 Atividade fotocatalítica

A avaliação da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> imobilizado em substratos têxteis foi realizada com base no artigo publicado por MILLS e WELLS (2015). Como os autores trabalharam com substratos de vidro, algumas modificações precisaram ser feitas para adaptar o método ao substrato têxtil. Deste modo, 50 ensaios preliminares, envolvendo aproximadamente 200 amostras (4 amostras por ensaio), foram realizados até que o método de espalhamento da tinta e a composição estivessem de acordo com a metodologia proposta pelos autores supracitados.

Além do espalhamento da tinta e sua composição, também foi avaliado, o modo de aquisição de imagem, *scanner* ou câmera fotográfica, buscando o equipamento que mais se adaptasse às condições do laboratório e que providenciasse a menor variação em função da luminosidade. A câmera fotográfica digital, listada anteriormente na Tabela 11, mostrou-se a melhor opção.

Todas as avaliações foram realizadas com objetivo de obter uma camada de tinta homogênea de coloração azul, que quando irradiada com UV, apresentasse a curva característica reportada na literatura. O método que atendeu estes requisitos está apresentado a seguir.

### 3.2.3.1 Preparação da tinta indicadora de atividade

Primeiramente, 50 mL de solução de 0,8%*m/m* de hidróxietilcelulose (HEC) foi preparada por agitação magnética a 50 °C, para melhor solubilização da HEC. Após, foram adicionados 3,96 mL de glicerol, 45 µL de polissorbatato e 25 mg de resazurina, nesta ordem. A solução resultante foi deixada em agitação magnética por 12 h e armazenada em geladeira por até 7 dias. A tinta foi deixada por 2 h sob agitação magnética antes de ser utilizada.

### 3.2.3.2 Preparação das amostras

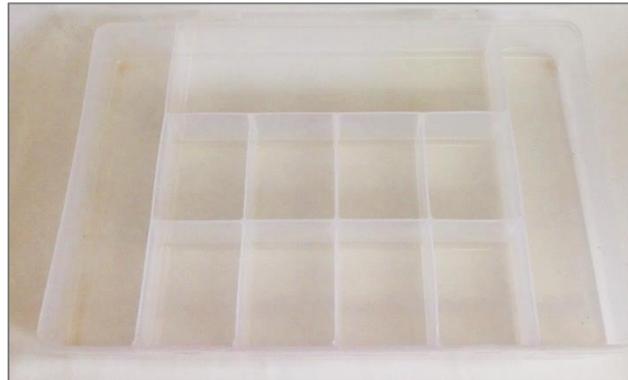
Cada amostra de algodão de 4 x 10 cm<sup>2</sup> foi cortada em duas partes de 4 x 4,5 cm<sup>2</sup>, com sobra de 1 cm para demais testes. Foi aplicada fita crepe adesiva na parte inferior (sem fotocatalisador) pois isto evitava a formação de bolhas retidas debaixo do tecido na aplicação da tinta.

### 3.2.3.3 Espalhamento da tinta

O espalhamento foi realizado por imersão de 6 mL de solução de tinta indicadora de atividade em organizador multiuso plástico, no qual haviam câmaras de tamanho exato das amostras a serem tingidas (Figura 18). Após, as amostras foram colocadas em estufa por 16 h a 50 °C para secagem da camada. As imagens de duas amostras dentro do organizador antes da imersão, imersas e após o processo de secagem estão exibidas na Figura 19.

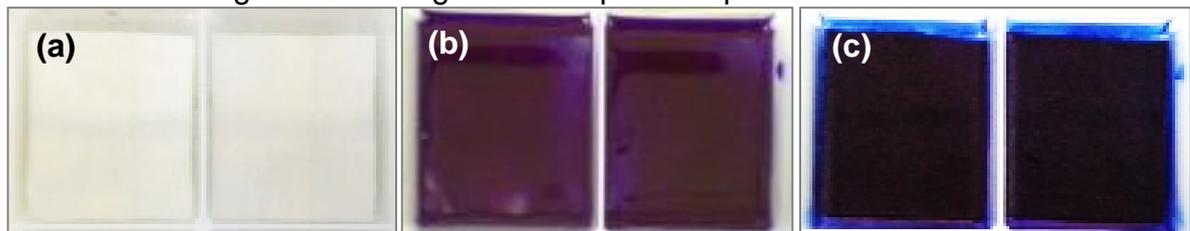
Nas *amostras tratadas com ácido maleico*, após esta secagem, foi necessário o espalhamento de mais uma camada de 6 mL de tinta para atingir a homogeneidade desejada, deixando as amostras por mais 5 h em estufa a 70 °C para secagem da camada adicional. Já que as condições de teste foram diferentes para este ligante, os valores obtidos para *t*<sub>90</sub> no planejamento de experimentos não podem ser comparados com os demais ligantes utilizados.

Figura 18 – Organizador multiuso plástico utilizado para espalhamento da TIF sobre os substratos têxteis



Fonte: o autor

Figura 19 – Imagens da etapa de espalhamento da TIF



Nota: (a) antes da imersão, (b) imersas e (c) após secagem

Fonte: o autor

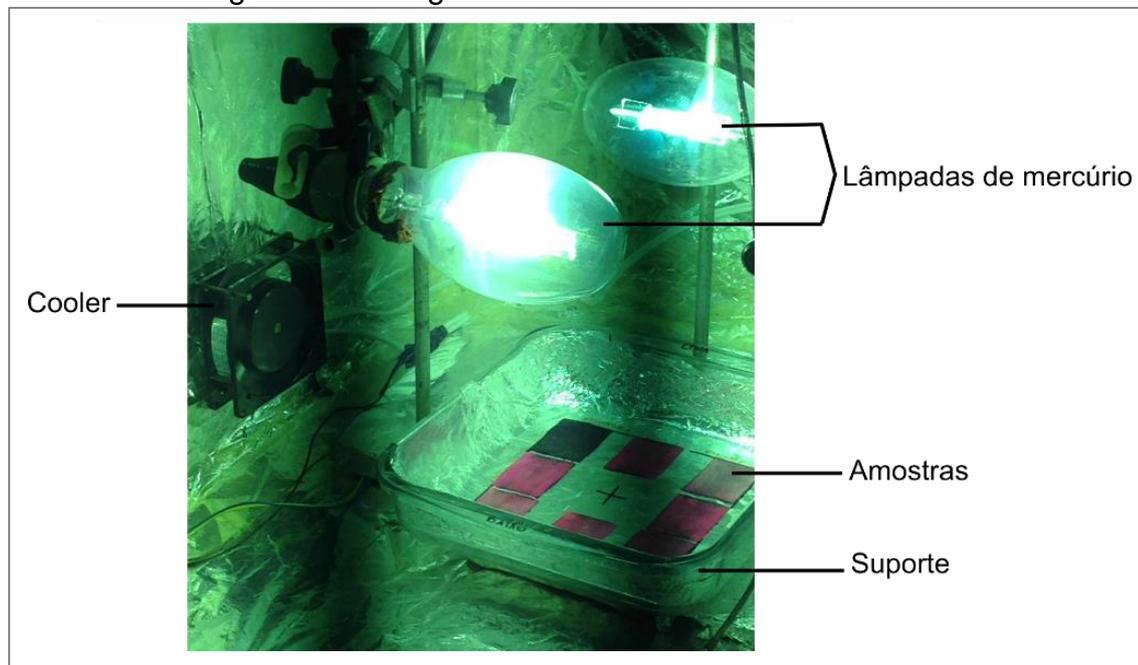
#### 3.2.3.4 Sistema fotocatalítico

O sistema fotocatalítico dos experimentos foi composto por uma caixa de madeira recoberta por papel alumínio, duas lâmpadas de mercúrio modificadas, três suportes metálicos, dois coolers, um termopar e uma bandeja de vidro forrada com papel alumínio que serviu como suporte das amostras (Figura 20). Além disso, outra caixa de madeira recoberta por papel alumínio, composta por duas lâmpadas econômicas, suportes para câmera e bandeja de vidro, foi utilizada para a fotografia das imagens (Figura 21).

A bandeja de vidro com as amostras foi inicialmente colocada na caixa para fotografia, sendo esta a coleta da imagem do ponto inicial (0 min). Em seguida, as amostras foram cobertas por papel alumínio e colocadas na caixa do ensaio fotocatalítico. O fluxo de radiação UV da lâmpada utilizada neste trabalho foi determinado por um radiômetro, no comprimento de onda de 365 nm, em cada local onde haviam amostras. A faixa de trabalho utilizada para o fluxo de irradiação foi de 2

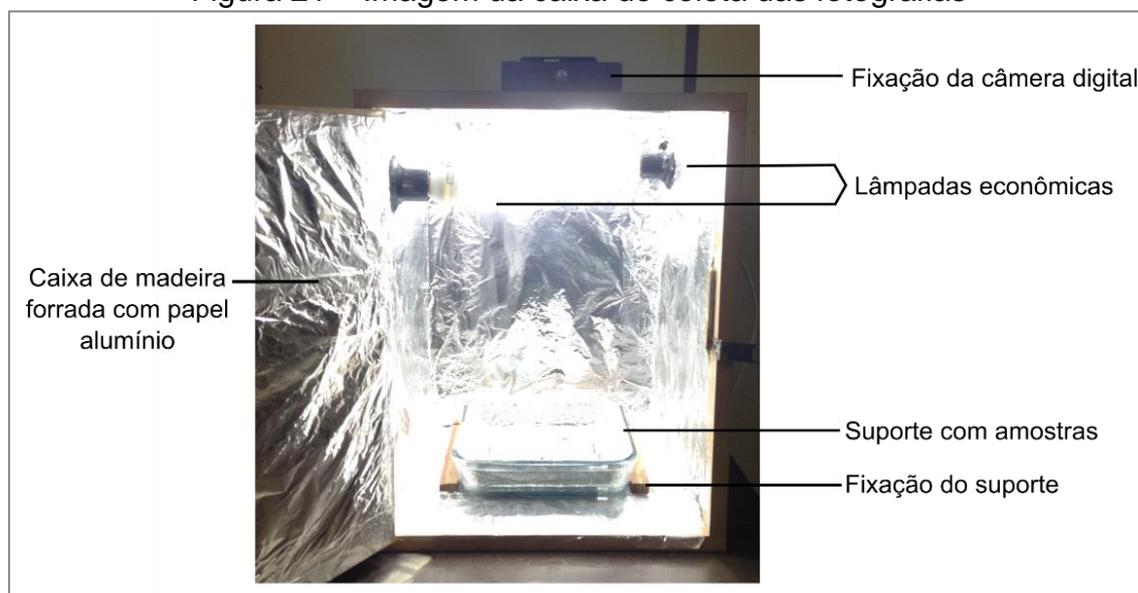
a  $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ , medidas antes do início do experimento, após 15 min de aquecimento das lâmpadas de mercúrio.

Figura 20 – Imagem da caixa do ensaio fotocatalítico



Fonte: o autor

Figura 21 – Imagem da caixa de coleta das fotografias



Fonte: o autor

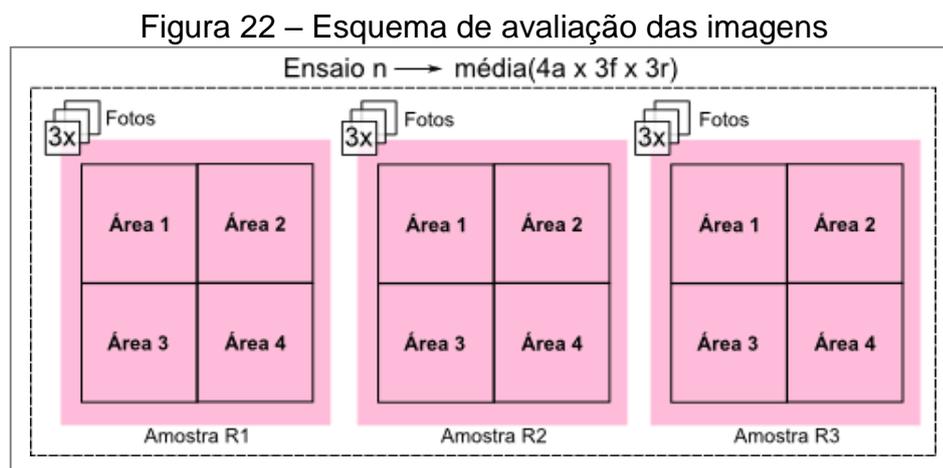
Depois de realizar as medidas e ajustes da irradiação, retirou-se a tampa de alumínio que cobria as amostras e simultaneamente iniciou-se a contagem do cronômetro. A cada dois minutos de reação, as amostras eram novamente tapadas com papel alumínio, parava-se a contagem no cronômetro e as mesmas eram

colocadas na caixa de fotografia para coleta da imagem. As imagens foram coletadas em triplicata utilizando-se a função da câmera digital 'burst'. Posteriormente, as amostras eram novamente recobertas com o papel alumínio e retornadas à caixa de reação, e, ao serem destampadas, continuava-se o tempo no cronômetro. As coletas foram realizadas a cada dois minutos até quatorze minutos, e uma última coleta foi realizada no final do ensaio, em 20 min.

### 3.2.3.5 Avaliação das imagens

A avaliação das imagens foi realizada no *freeware* Image J, com auxílio do *plugin* gratuito 'Template matching', utilizado para alinhamento da sequência de imagens obtidas da coleta dos pontos.

Cada amostra foi avaliada no *software* em 4 áreas de 100 x 100 pixel e em três fotos distintas da mesma amostra. Cada ensaio do planejamento foi avaliado dessa forma em triplicata (R1, R2 e R3). Ou seja, 54 amostras foram avaliadas por esta metodologia no planejamento para cada ligante, resultando em 216 amostras avaliadas, em mais de 20 ensaios (cada ensaio foi realizado com até 8 amostras). Um esquema da avaliação está disposto na Figura 22.



Fonte: o autor

O *software* avalia o espectro RGB das imagens e disponibiliza o valor das medições em todas as áreas selecionadas, para todas as imagens da sequência. A partir disso, obtém-se o valor relativo de vermelho,  $R_t$ , para cada área, de cada foto, de cada amostra em função do tempo. Essa metodologia auxiliou na avaliação do erro

para heterogeneidade na amostra (entre áreas), luminosidade (entre fotos) e da variação do teste (entre repetições). A média de todos os valores de  $R_t$  gerou a curva de  $R_t$  versus tempo característica, que representa cada ensaio do planejamento.

### 3.2.3.6 Avaliação das curvas

Os valores de  $R_t$  em função do tempo para cada ensaio foram plotados em gráficos com auxílio do *software* Origin 8. O ajuste dos dados a uma equação foi realizado em cada curva com o mesmo *software*, então:

$$R_t = \mathcal{F}(t) \quad (4)$$

Adicionalmente era calculado o valor de  $R_t$  para 90% da variação total de vermelho,  $R_{t90}$ , pela equação (5):

$$R_{t90} = R_{tmin} + 0,9 * (R_{tmáx} - R_{tmin}) \quad (5)$$

Onde:

$R_{t90}$ : Valor relativo do espectro vermelho para 90% de conversão

$R_{min}$ : Valor relativo do espectro vermelho mínimo

$R_{máx}$ : Valor relativo do espectro vermelho máximo

Finalmente, usando-se as equações (4) e (5) foi possível calcular a variável  $t_{90}$ , o tempo necessário para se alcançar 90% de conversão, usada como variável de resposta nos planejamentos de experimentos.

### 3.2.4 Determinação da massa de fotocatalisador depositada

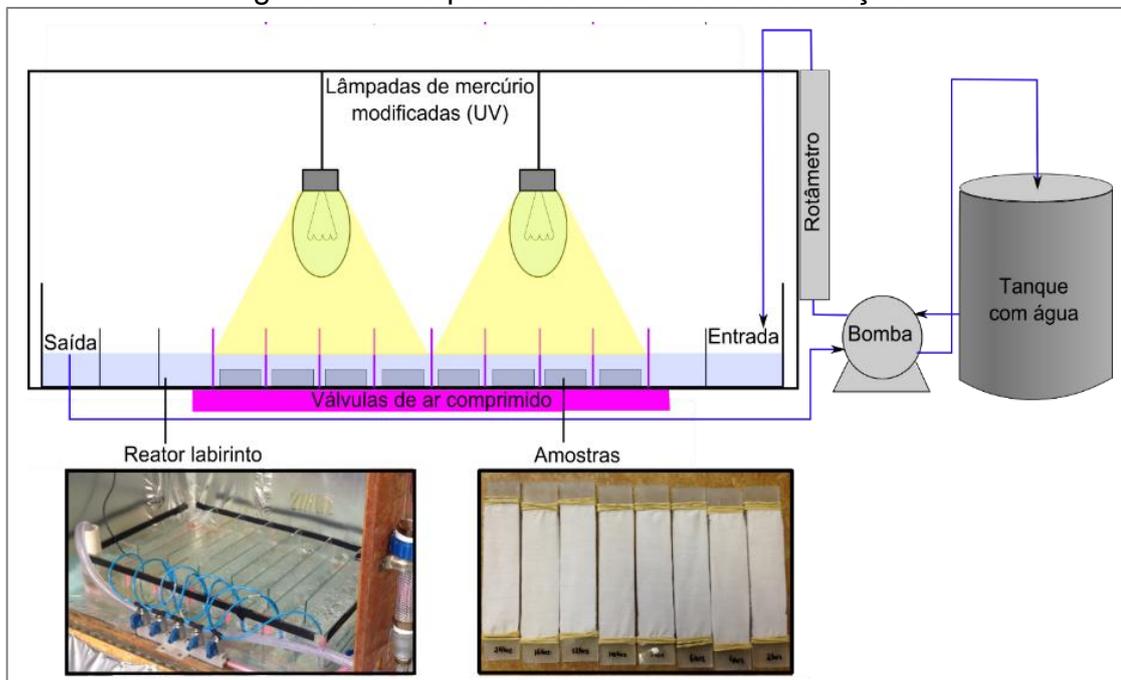
A análise gravimétrica foi realizada pela queima das amostras em mufla. Primeiramente os cadinhos de porcelana foram secos a 100 °C por 1 h e após resfriamento em temperatura ambiente, os mesmos foram pesados em triplicata utilizando-se uma balança analítica. Uma amostra sem tratamento (branco) e as demais amostras tratadas foram colocadas na mufla a 600 °C por 140 min. Os

cadinhos foram então novamente pesados em triplicata na balança analítica. A média dos valores da triplicata do cadinho final foi subtraído da média dos valores em triplicata do cadinho inicial, resultando na medida de cinzas para cada amostra. Para obtenção da massa de catalisador, a massa de cinza da amostra branco foi subtraída da massa de cinza das amostras tratadas.

### 3.2.5 Verificação da desativação das amostras

Com o objetivo de comparar a resistência ao deslocamento (perda de massa de catalisador fixado ao tecido) alcançada com cada um dos ligantes e, também, a atividade fotocatalítica remanescente após várias horas de uso, foi realizado um ensaio em Reator Labirinto. Utilizou-se um fluxo volumétrico de  $200 \text{ L min}^{-1}$  de água, com borbulhamento de ar e irradiação UV, por um intervalo de até 24 h. Foram coletadas amostras em 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16 e 24 h de ensaio, as quais foram avaliadas quanto a sua atividade fotocatalítica ( $t_{90}$ ) e massa de catalisador depositada ( $m_c$ ). Uma imagem desse sistema está na Figura 23.

Figura 23 – Esquema do ensaio de desativação



Fonte: o autor

### 3.2.6 Análise da morfologia

A análise da morfologia das amostras foi realizada por microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol modelo JSM 6060. As amostras foram fixadas com emprego de uma fita adesiva dupla-face de carbono sobre um suporte de alumínio, mantidas por 24 h em dessecador e metalizadas com uma camada de ouro por processo de *sputtering*. A voltagem de aceleração utilizada foi de 10 kV. As ampliações utilizadas foram 1000, 2000 e 5000x.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos ao longo deste trabalho. Inicia-se pela verificação da repetibilidade dos métodos utilizados. Na sequência são apresentados os planejamentos de experimentos usados para determinar as condições de pré-tratamento com os ligantes (ácido succínico, cítrico e maleico), as imagens de MEV dos materiais formados e ainda, a avaliação da desativação dos substratos após exposição ao UV. No Apêndice B está o artigo publicado no VIII Encontro de Processos Oxidativos Avançados. No Apêndice C encontram-se as curvas das amostras de repetibilidade. No Apêndices D, E e F estão dispostas as curvas do ensaio de atividade de cada uma das amostras tratadas com ligantes ácido succínico, cítrico e maleico, respectivamente, e nos Apêndices G, H e I estão os parâmetros e coeficientes de determinação do ajuste destas curvas.

### 4.1 VERIFICAÇÃO DA REPETIBILIDADE

A avaliação da repetibilidade foi realizada a partir do erro absoluto médio percentual ( $E_m$ ) calculado pela equação (6). A média ( $\bar{X}$ ) e o desvio médio absoluto ( $D_m$ ) foram calculados conforme exposto nas equações (7) e (8), respectivamente.

$$E_m = \frac{D_m}{\bar{X}} \quad (6)$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n x_i \quad (7)$$

$$D_m = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |(\bar{X} - x_i)| \quad (8)$$

Onde:

n: número de amostras

Para realizar este estudo, foram utilizadas dez amostras, preparadas pelo método descrito na seção 3.2.1, empregando ácido succínico como ligante e curando a 210 °C por 2 min. A atividade fotocatalítica foi avaliada conforme a metodologia descrita na seção 3.2.3. Os resultados para o valor relativo do espectro vermelho ( $R_t$ )

estão dispostos na Tabela 13 e as variáveis estatísticas relativas a este conjunto de dados estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 13 – Valor relativo do espectro vermelho ( $R_t$ ): avaliação da repetibilidade

Tempo [min]	Valor relativo de vermelho ( $R_t$ ) [u.a.]									
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
0	0,233	0,231	0,234	0,223	0,237	0,238	0,238	0,226	0,243	0,231
1	0,291	0,289	0,334	0,342	0,346	0,360	0,312	0,315	0,333	0,339
2	0,303	0,304	0,347	0,349	0,358	0,370	0,344	0,353	0,360	0,369
3	0,326	0,328	0,367	0,367	0,381	0,390	0,366	0,371	0,374	0,382
4	0,335	0,341	0,368	0,368	0,384	0,388	0,406	0,405	0,409	0,416
5	0,348	0,355	0,380	0,379	0,400	0,402	0,399	0,393	0,398	0,406
6	0,345	0,352	0,379	0,378	0,403	0,404	0,395	0,384	0,390	0,397

Fonte: o autor

Tabela 14 – Média, desvio absoluto médio e erro absoluto médio percentual calculados ponto a ponto para  $R_t$

Tempo [min]	$\bar{X}$ [u.a.]	$D_m$ [u.a.]	$E_m$ [%]
0	0,234	0,005	2
1	0,326	0,020	6
2	0,346	0,017	5
3	0,365	0,015	4
4	0,382	0,023	6
5	0,386	0,017	4
6	0,383	0,015	4

Fonte: o autor

Com relação a estes resultados, é possível verificar que o erro absoluto médio percentual ( $E_m$ ), observado na coleta bruta dos dados, é de, aproximadamente, 5%. É importante notar que este será o menor erro possível, a ele sendo acrescidos os erros decorrentes das etapas posteriores, que possibilitarão a avaliação da atividade fotocatalítica das amostras.

MILLS e WELLS (2015) sugerem que a avaliação das curvas obtidas por esta metodologia seja realizada a partir da variável 't90', que representa o tempo para atingir 90% da conversão de resazurina, de coloração azul, para resorufina, de coloração rosa. Afim de facilitar os cálculos e utilizar todos os pontos oriundos do experimento, um ajuste não-linear de parâmetros foi realizado utilizando-se o *software* Origin 8. O melhor ajuste foi obtido pela função exponencial *ExpDec1* (equação (9)). Os parâmetros calculados para este modelo utilizando as curvas de cada amostra e o respectivo coeficiente determinação ( $R^2$ ) estão dispostos na Tabela 15.

$$R_t = B_1 e^{\left(-\frac{t}{B_2}\right)} - B_3 \quad (9)$$

Onde:

$R_t$ : valor relativo de vermelho (u.a.)

t: tempo de reação (min)

$B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$ : parâmetros do modelo

Tabela 15 – Parâmetros do modelo calculados para a curva  $R_t$  versus tempo das amostras e respectivo coeficiente de determinação

Amostra	B1	B2	B3	R <sup>2</sup>
A1	-0,122	2,289	0,355	0,9985
A2	-0,134	2,464	0,365	0,9968
A3	-0,144	1,343	0,378	0,9965
A4	-0,154	1,189	0,377	0,9966
A5	-0,166	1,604	0,403	0,9910
A6	-0,163	1,250	0,401	0,9891
A7	-0,174	1,871	0,411	0,9364
A8	-0,172	1,340	0,397	0,9333
A9	-0,160	1,366	0,402	0,9336
A10	-0,178	1,233	0,409	0,9529

Fonte: o autor

Os coeficientes de determinação foram considerados adequados e, ainda, as curvas de todas as amostras convergiram no teste estatístico chi-quadrado calculado pelo mesmo *software*, que avalia o erro entre os pontos da curva e o ajuste. A partir disso, considerou-se que o modelo era satisfatório para representação dos dados e posterior utilização nos demais cálculos. Os pontos experimentais, juntamente com a curva do ajuste de todas as amostras estão dispostos no Apêndice B.

Após a obtenção do modelo que ajusta os dados da curva experimental, o valor de ' $R_{t90}$ ' pode ser calculado utilizando a equação (10), a partir deste valor, é possível calcular o valor do tempo para atingir 90% de conversão, ' $t_{90}$ ':

$$t_{90} = -\ln\left(\left|\frac{R_{t90} + B_3}{B_1}\right|\right) * B_2 \quad (10)$$

Onde:

$R_{t90}$ : Valor relativo do espectro vermelho para 90% de conversão

$t_{90}$ : tempo para atingir 90% de conversão de resazurina para resorufina.

Os valores calculados  $t_{90}$  e as variáveis estatísticas que descrevem este conjunto de dados estão dispostos na Tabela 16. A partir desta, verifica-se que o erro absoluto médio percentual dos ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica é de 15%, o qual será considerado mínimo neste trabalho. Além disso, erros relativos aleatórios de até 30% podem ser percebidos nesta análise, como é o caso das amostras A1 e A2. A fim de reduzir a interferência destes erros aleatórios, todas as avaliações da atividade foram realizadas em triplicata e nos casos em que a diferença entre o valor e a média era discrepante, ou seja, maior que o erro médio esperado, os dados foram excluídos e o experimento repetido.

Tabela 16 – Valores de 't90' e variáveis estatísticas descritivas referentes ao conjunto de dados

$t_{90}$ [min]										$\bar{X}$	$D_m$	$E_m$
A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	[min]	[min]	[%]
4,1	4,2	3,0	2,7	3,4	2,8	3,7	3,0	3,0	2,8	3,3	0,5	15

Fonte: o autor

O erro experimental também foi avaliado por MILLS e WELLS (2015) em ensaios com placas de vidro autolimpantes comerciais, nos quais a repetibilidade foi de 13% e a reprodutibilidade foi de 15%. Os autores supracitados afirmam, ainda, que os testes fotocatalíticos comumente utilizados para avaliação da atividade de fotocatalisadores também fornecem resultados de repetibilidade na faixa de 5-17% para superfícies autolimpantes. Entretanto, estes testes necessitam de aparatos mais complexos e exigem tempos de ensaio superiores. Por exemplo, o ensaio de descoloração de rodamina B em reator batelada exige 2 horas de teste por amostra e, no caso do ensaio com resazurina, é possível testar 15 amostras no mesmo intervalo de tempo.

Neste trabalho, foram realizados ensaios preliminares com rodamina B, conforme procedimento descrito no Apêndice A, nos quais não foi possível obter erros menores que 20% para amostras tratadas com ácido succínico nas mesmas condições de tratamento das descritas acima (ZANROSSO e LANSARIN, 2015).

A análise gravimétrica foi realizada conforme procedimento descrito na seção 3.2.4. As medidas obtidas para as dez amostras estão descritas na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores da massa de catalisador depositada nos tecidos e variáveis estatísticas descritivas referentes ao conjunto de dados

Massa de catalisador [mg]										$\bar{X}$	$D_m$	$E_m$
A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	[mg]	[mg]	[%]
7,7	8,3	10,2	8,8	10,4	8,9	9,1	8,8	9,1	9,7	9,1	0,6	7

Fonte: o autor

O erro absoluto médio percentual foi de 7%. Todavia, verificou-se também erros aleatórios de até 15%, como é o caso das amostras A1 e A5, possivelmente associados a heterogeneidade de composição do tecido de algodão comercial (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005; KARIMI *et al.*, 2010; MIRJALILI e KARIMI, 2011). Nos casos em que a diferença entre o valor e a média foi discrepante, ou seja, maior que o erro médio esperado, os dados foram eliminados e o experimento repetido.

#### 4.2 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRÉ-TRATAMENTO

Os valores calculados para 't90', em cada ponto dos três Planejamentos de Experimentos, utilizando-se os ligantes: ácido succínico (AS), ácido cítrico (AC) e ácido maleico (AM) estão dispostos na Tabela 18. Os valores entre parênteses representam as variáveis codificadas. Salienta-se, por ser pouco usual, que os *menores valores de t90 indicam as amostras mais ativas*.

Os coeficientes de determinação dos modelos utilizados são de 0,7386; 0,7167 e 0,7929 para AS, AC e AM, respectivamente, o que significa que os valores preditos se adaptam a aproximadamente 70% dos pontos analisados para qualquer um dos modelos. É possível verificar, também, erros grosseiros entre o valor real e o predito em alguns pontos do planejamento para os três ligantes. Por este motivo, os modelos não são considerados adequados para prever valores. Todavia, podem ser utilizados para avaliação da influência das variáveis que foram significativas com 95% de confiança, de forma qualitativa.

Na Tabela 19 estão dispostos os valores do planejamento de experimento medidos para a massa de catalisador depositada 'm<sub>c</sub>' das amostras preparadas utilizando-se os ligantes AS, AC e AM.

Tabela 18 – Valores observados (obs), preditos (pred) e erro relativo para variável ‘t90’ dos ligantes: ácido succínico, cítrico e maleico

Ensaio	Conc. de ligante %/m/m	Temp. de cura °C	Tempo de cura min	Ácido succínico			Ácido cítrico			Ácido maleico		
				t90 <sub>obs</sub>	t90 <sub>pred</sub>	E <sub>r</sub>	t90 <sub>obs</sub>	t90 <sub>pred</sub>	E <sub>r</sub>	t90 <sub>obs</sub>	t90 <sub>pred</sub>	E <sub>r</sub>
				min	min	%	min	min	%	min	min	%
1	3(-1)	110(-1)	3(-1)	12,1	12,7	5	13,4	11,3	15	17,8	16,6	6
2	9(+1)	110(-1)	3(-1)	14,1	11	22	16,6	13,3	20	16,3	14,2	13
3	3(-1)	210(+1)	3(-1)	3,6	3,6	2	8,6	10,6	23	15,4	16,1	5
4	9(+1)	210(+1)	3(-1)	3,8	6,6	74	2,9	1,4	52	8,2	7,5	9
5	3(-1)	110(-1)	10(+1)	15,7	11,8	25	10,1	8,9	12	12,9	12,2	6
6	9(+1)	110(-1)	10(+1)	6,4	5,3	17	13,3	8,6	35	17,2	15,0	13
7	3(-1)	210(+1)	10(+1)	3,3	5,4	64	14,3	15,0	4	18,8	19,4	3
8	9(+1)	210(+1)	10(+1)	5,2	3,6	31	4,2	3,5	16	16,2	15,9	2
9	11,04(+1,68)	160(0)	6,5(0)	3,0	4,4	44	1,6	6,4	298	8,7	11,2	29
10	0,96(-1,68)	160(0)	6,5(0)	7,2	7,3	2	15,3	14,4	6	16,5	16,1	2
11	6(0)	244(+1,68)	6,5(0)	6,5	3,9	39	8,3	6,7	19	16,7	15,8	5
12	6(0)	76(-1,68)	6,5(0)	9,0	13	44	6,1	11,6	89	12,4	15,4	24
13	6(0)	160(0)	12,38(+1,68)	3,6	5,8	60	4,3	6,5	53	15,8	16,7	6
14	6(0)	160(0)	0,62(-1,68)	9,8	9,1	7	5,2	6,8	30	12,2	13,4	10
15	6(0)	160(0)	6,5(0)	2,4	3,1	29	4,7	3,4	27	17,4	17,1	2
16	6(0)	160(0)	6,5(0)	3,7	3,1	17	2,6	3,4	33	17,8	17,1	4
17	6(0)	160(0)	6,5(0)	3,4	3,1	10	3,6	3,4	7	16,3	17,1	4

Fonte: o autor

Tabela 19 – Valores observados (obs), preditos (pred) e erro relativo para variável ‘m<sub>c</sub>’ dos ligantes: ácido succínico, cítrico e maleico

Ensaio	Conc. de ligante %/m/m	Temp. de cura °C	Tempo de cura min	Ácido succínico			Ácido cítrico			Ácido maleico		
				m <sub>c</sub> obs	m <sub>c</sub> pred	E <sub>r</sub>	m <sub>c</sub> obs	m <sub>c</sub> pred	E <sub>r</sub>	m <sub>c</sub> obs	m <sub>c</sub> pred	E <sub>r</sub>
				mg	mg	%	mg	mg	%	mg	Mg	%
1	3(-1)	110(-1)	3(-1)	9,9	10,7	9	2,9	4,3	51	12,5	11,6	7
2	9(+1)	110(-1)	3(-1)	5,7	5,8	1	2,1	1,0	51	12,3	11,9	3
3	3(-1)	210(+1)	3(-1)	13,0	13,1	1	5,4	6,5	19	10,6	10,6	0
4	9(+1)	210(+1)	3(-1)	10,9	10,6	3	8,9	8,7	3	13,2	12,7	4
5	3(-1)	110(-1)	10(+1)	8,2	8,8	7	2,6	4,5	73	14,0	13,4	4
6	9(+1)	110(-1)	10(+1)	10,9	11,0	1	3,7	4,4	17	10,2	9,1	11
7	3(-1)	210(+1)	10(+1)	9,6	9,8	2	1,9	4,7	143	11,8	11,1	6
8	9(+1)	210(+1)	10(+1)	15,1	14,5	4	9,9	10,1	2	8,9	8,7	2
9	11,04(+1,68)	160(0)	6,5(0)	8,7	9,2	7	6,0	7,1	18	7,9	8,7	10
10	0,96(-1,68)	160(0)	6,5(0)	10,4	9,4	9	8,8	5,3	39	9,7	10,5	8
11	6(0)	244(+1,68)	6,5(0)	13,8	14,2	3	11,9	10,5	12	11,3	11,7	3
12	6(0)	76(-1,68)	6,5(0)	10,1	9,3	8	4,8	3,9	19	11,7	12,9	11
13	6(0)	160(0)	12,38(+1,68)	11,9	11,8	1	6,3	3,8	39	9,2	10,2	11
14	6(0)	160(0)	0,62(-1,68)	10,4	10,1	3	2,3	2,4	5	11,4	12,0	5
15	6(0)	160(0)	6,5(0)	15,1	13,0	14	4,9	5,3	9	9,1	8,9	2
16	6(0)	160(0)	6,5(0)	13,0	13,0	0	5,6	5,3	4	6,4	8,9	38
17	6(0)	160(0)	6,5(0)	10,8	13,0	20	5,1	5,3	4	11,4	8,9	22

Fonte: o autor

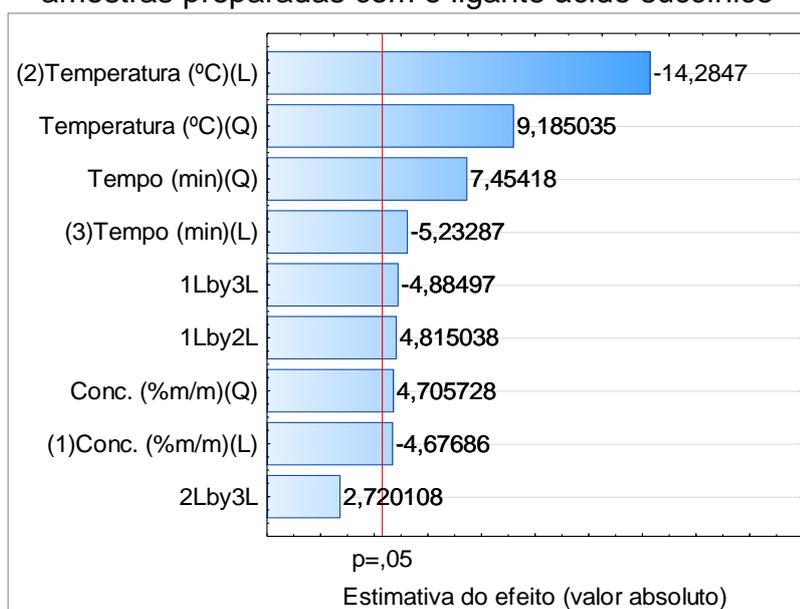
Os coeficientes de determinação dos modelos utilizados são de 0,8661; 0,7194 e 0,6767 para AS, AC e AM, respectivamente. Isto significa que os valores preditos se adaptam entre 70% a 80% dos pontos analisados para qualquer um dos modelos. Novamente, é possível verificar erros grosseiros entre o valor real e o predito em alguns pontos do planejamento para os três ligantes. Com isso, estes modelos também não são considerados adequados para prever valores. Todavia, podem ser utilizados para avaliação da influência das variáveis a partir das tendências obtidas de forma qualitativa, que foram significativas com 95% de confiança, de forma qualitativa.

Os resultados dos planejamentos de experimentos supracitados foram diferentes para cada ligante e, por isso, para melhor compreensão, passam a ser discutidos individualmente.

#### 4.2.1 Ácido Succínico

O diagrama de Pareto obtido com os dados resultantes do uso do ácido succínico pode ser visto na Figura 24. As variáveis significativas foram: temperatura de cura, tempo de cura, concentração de ligante e as interações entre as variáveis concentração/temperatura e concentração/tempo. O valor crítico de cada variável do planejamento foi calculado pelo *software* Statistica e está apresentado na Tabela 20

Figura 24 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 't<sub>90</sub>' para amostras preparadas com o ligante ácido succínico



Fonte: o autor

Tabela 20 – Valores críticos para as variáveis independentes do planejamento de experimentos para amostras preparadas com ácido succínico

Variáveis	Conc. [%m/m]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
Valores críticos	7,5	190	7

Fonte: o autor

A temperatura de cura foi a variável independente de maior influência na variável de resposta 't<sub>90</sub>'. Tanto o termo linear, quanto o quadrático foram significativos. Com isso, dentro dos limites do planejamento, pode-se afirmar que quanto maior a temperatura de cura utilizada, maior a atividade obtida, até um ponto de máxima atividade atingido em aproximadamente 190 °C. A partir desse ponto, maiores valores da variável 't<sub>90</sub>' são observados, isto é, menor a atividade fotocatalítica, o que pode ser verificado nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't<sub>90</sub>' em função da temperatura de cura e concentração de ácido succínico, no tempo de cura central (6,5 min)

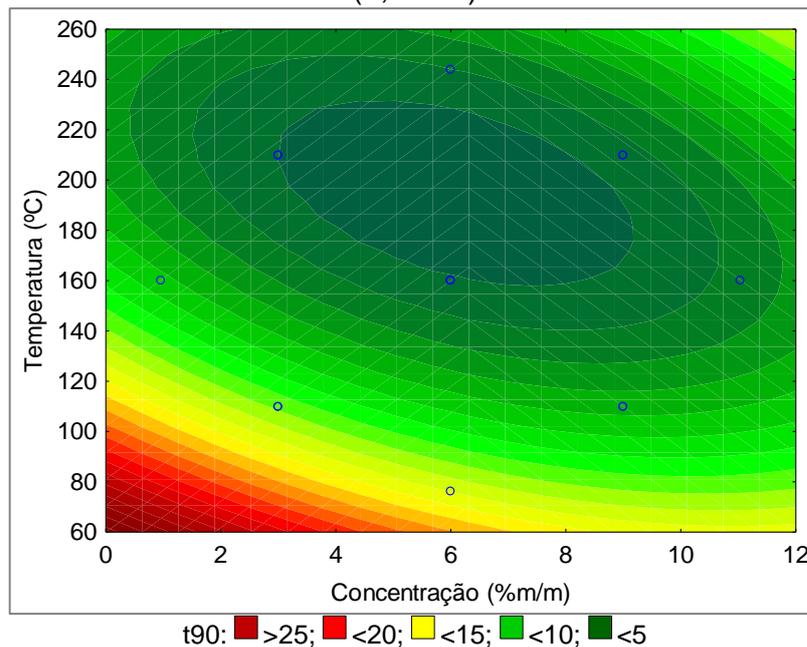
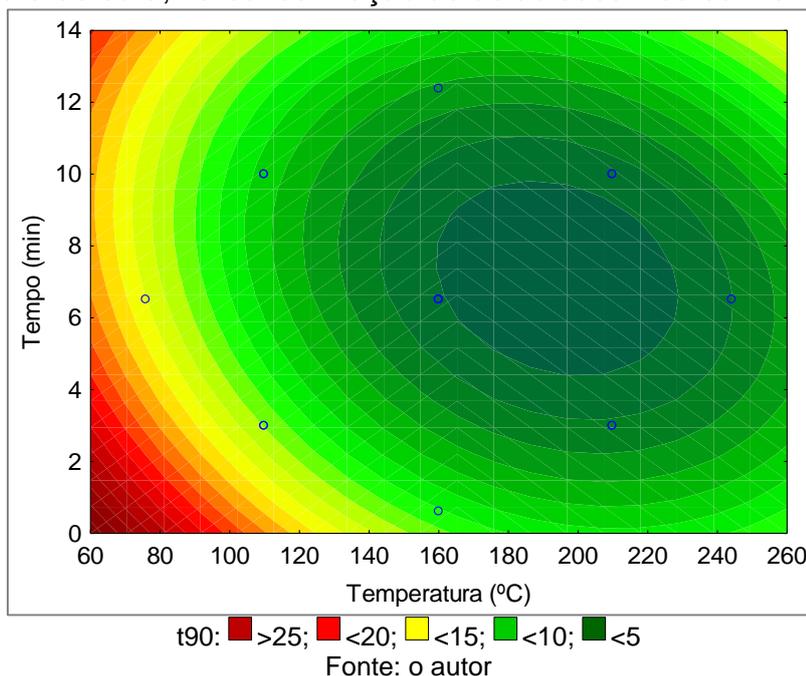


Figura 26 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo e temperatura de cura, na concentração de ácido succínico central (6% m/m)



Os ácidos policarboxílicos usados como ligantes em tecidos de algodão devem ter ao menos dois grupos carboxílicos, já que os grupos carboxílicos são responsáveis tanto por esterificar a celulose quanto por atrair as partículas de dióxido de titânio por forças eletrostáticas. Espera-se que quanto maior a temperatura de cura, maior o grau de avanço da reação de esterificação da celulose e, portanto, maior adesão do ácido policarboxílico na superfície do tecido (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005; KARIMI *et al.*, 2010; HARIFI e MONTAZER, 2012). Ou seja, o aumento da atividade em temperaturas superiores é justificado pelo aumento do ácido aderido na superfície da celulose, mas também, pela maior disponibilidade dos grupos carboxílicos responsáveis por atrair uma maior massa de catalisador, o que pode ser também verificado na análise gravimétrica. Todavia, a partir de aproximadamente 190 °C, há uma redução da atividade. Segundo MEILERT, LAUB e KIWI (2005), a formação de mais de uma ligação éster entre a celulose e o ligante, isto é, uma reação de reticulação, pode ser favorecida por temperaturas de cura mais altas, tornando os grupos carboxílicos indisponíveis para ancorar o catalisador ao tecido.

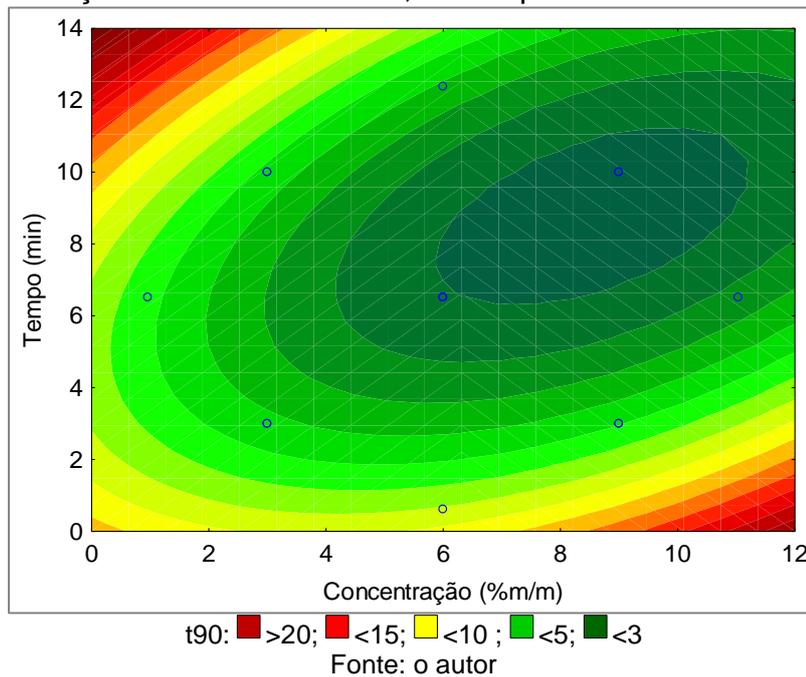
Com relação à variável 'tempo de cura', ambos os termos quadrático e linear foram significativos. Isto é, quanto maior o tempo de cura, maior a atividade, atingindo um valor de máxima atividade em aproximadamente 7 min (Tabela 20). Este comportamento pode ser entendido de forma análoga a temperatura, uma vez que há

relação entre estas variáveis para qualquer reação química. Quanto maior a temperatura, maior será a velocidade de reação e, portanto, menor o tempo para atingir determinado grau de avanço. Dessa forma, tempos inferiores à 7 min podem não ser suficientes para atingir o grau de avanço máximo da reação. Entretanto, valores superiores desta variável podem contribuir para a degradação da amostra ou, ainda, para a inutilização dos grupos carboxílicos, que estariam disponíveis para atrair o catalisador, pela formação de mais de uma ligação éster entre ligante e celulose.

A concentração de ligante e sua interação com a temperatura e tempo aparece com menor influência na variável de resposta. Ambos os termos linear e quadrático foram significativos, logo, também foi possível atingir uma atividade máxima, calculada em aproximadamente 7,5%*m/m* (Tabela 20). Com o aumento da concentração de ligante, há maior quantidade de moléculas possíveis para adesão e, portanto, maior quantidade de grupos carboxílicos disponíveis. Ainda, o pH da solução pode influenciar na esterificação da celulose, visto que pH ácidos de 1,5 até 5,5 favorecem a reação de esterificação (YANG, 1993; DEHABADI, BUSCHMANN e GUTMANN, 2013; ZOHOORI, KARIMI e NAZARI, 2014). Todavia, quando na preparação das amostras, foi possível observar que concentrações superiores ao valor crítico causam a saturação da solução, o que pode justificar o decréscimo da atividade (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005).

Nota-se, ainda, que a interação da concentração de ligante com a temperatura ou tempo de cura foram mais significativas que o termo da concentração apenas. A partir da Figura 25, é possível verificar que o aumento da concentração em temperaturas baixas é mais influente na atividade do que em temperaturas superiores. Quando a taxa é maior, em altas temperaturas, a quantidade de material disponível na superfície é menos significativa, desde que seja suficiente, ou seja, aproxima-se de um limite de moléculas aderidas, independente da concentração utilizada. Já a partir da Figura 27, observa-se que o aumento da concentração, em tempo de cura baixo, não é tão importante quanto o aumento da concentração em tempo de cura alto, no qual baixas concentrações levam a atividades consideravelmente menores que em altas concentrações. Quando o tempo de reação não é suficientemente alto, o aumento na quantidade de ácido colocada sobre a superfície do tecido pode não resultar em mais ligações com a celulose e possivelmente moléculas não reagidas ficarão na superfície.

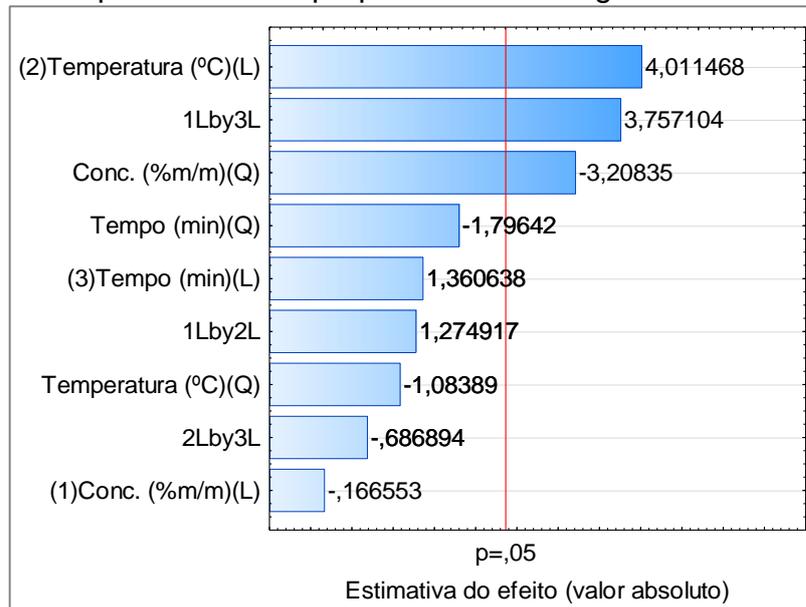
Figura 27 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo de cura e concentração de ácido succínico, na temperatura de cura central (160 °C)



Os valores críticos calculados pelo *software* Statistica, portanto, fornecem as condições em que a amostra resultante terá a melhor atividade possível dentro dos limites propostos neste planejamento. Com isso, estabelece-se o ponto ótimo utilizado para a posterior avaliação de desativação.

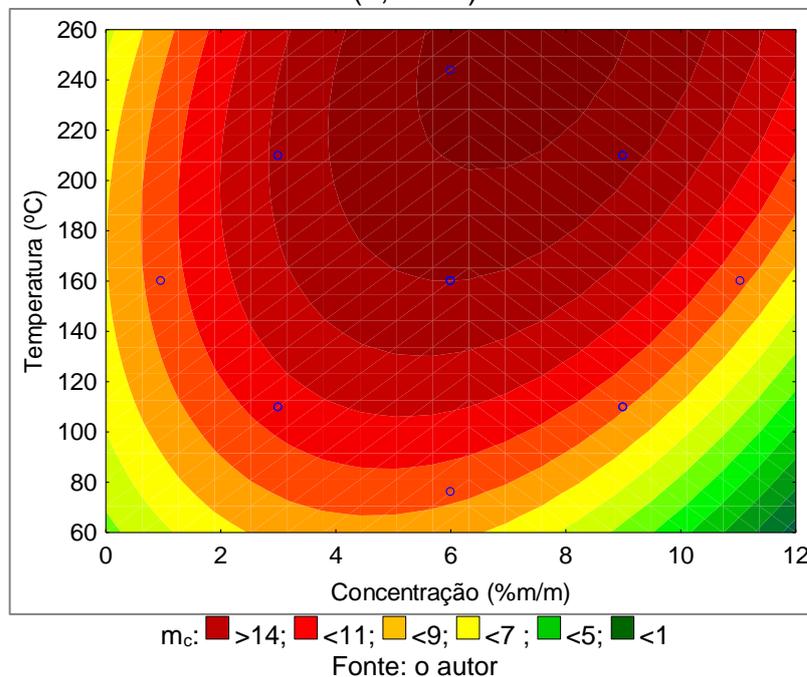
O diagrama de Pareto dos dados do planejamento de experimentos realizado para a variável 'massa de catalisador' está disposto na Figura 28. As variáveis significativas foram: temperatura de cura, concentração de ligante e a interação entre as variáveis concentração e tempo. Nas Figuras 29 e 30 estão apresentados os gráficos de contorno obtidos pelo modelo para concentração *versus* temperatura (tempo central) e concentração *versus* tempo (temperatura central), respectivamente.

Figura 28 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 'massa de catalisador' para amostras preparadas com o ligante ácido succínico



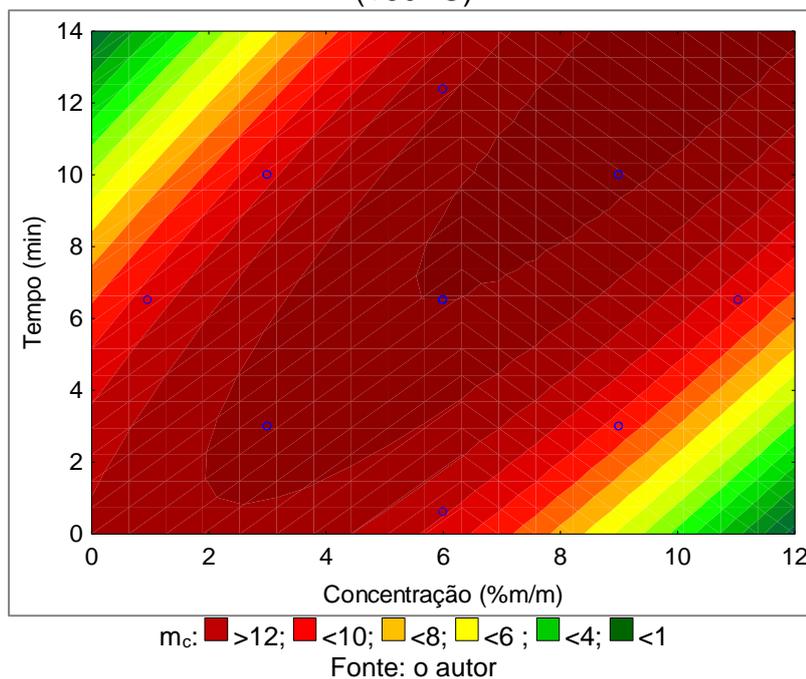
Fonte: o autor

Figura 29 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada 'm<sub>c</sub>' em função da temperatura de cura e concentração de ácido succínico, no tempo de cura central (6,5 min)



Fonte: o autor

Figura 30 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada ' $m_c$ ' em função do tempo de cura e concentração de ácido succínico, na temperatura de cura central (160 °C)



A variável de maior influência para a massa de catalisador foi a temperatura. Apenas o termo linear foi significativo, isto é, dentro do limite de temperaturas utilizados no planejamento, é possível afirmar que quanto maior a temperatura, maior a massa de catalisador depositada. Este resultado corrobora com os efeitos obtidos para a atividade fotocatalítica, e pode ser justificado pelo aumento dos grupos carboxílicos disponíveis para atração do catalisador a partir da maior esterificação da celulose promovida pelo acréscimo na temperatura (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005).

Entretanto, a atividade fotocatalítica reduziu consideravelmente em temperaturas superiores a 190 °C, embora a massa de catalisador depositada tenha crescido. Em outras palavras, a maior quantidade de catalisador depositada nas amostras tratadas com temperaturas superiores a 190 °C não fornece maior atividade. É possível que aglomerados de catalisador estejam reduzindo a área superficial, fator de grande importância para reações de fotocatalise, e por consequência, menor atividade fotocatalítica é obtida. Para confirmar, ou não, esta possibilidade, foi usada a MEV, que será discutida mais adiante.

MEILERT, LAUB e KIWI (2005) relatam que não foi possível obter uma relação clara entre a temperatura de cura e a massa de catalisador depositada e afirmam que atividade fotocatalítica testada a partir da descoloração de manchas de café, vinho e

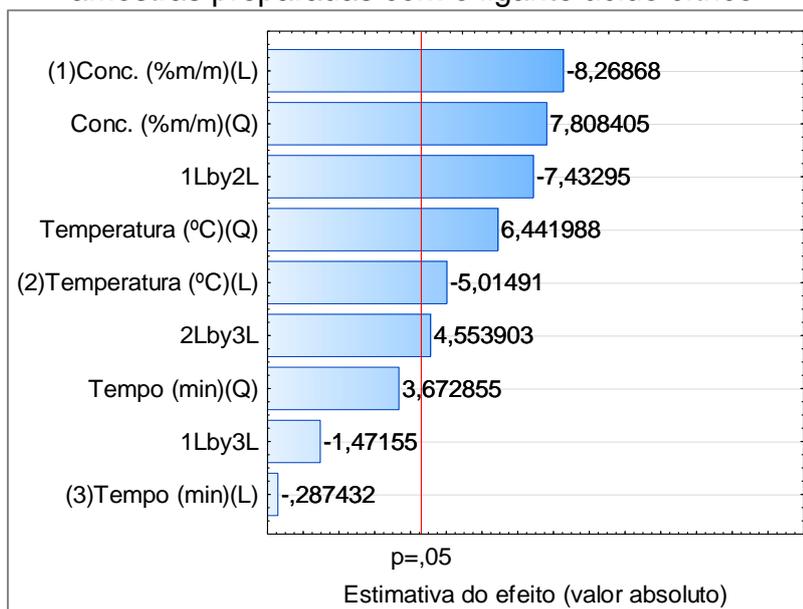
maquiagem não é proporcional a quantidade de  $\text{TiO}_2$  depositada devido a heterogeneidade e distribuição dos aglomerados de catalisador na superfície do tecido. Entretanto, os autores supracitados destacam que não utilizaram nenhum método estatístico para otimização dos dados. Já para os autores KARIMI *et al.* (2010), as amostras que obtiveram a maior massa depositada com o uso do ligante ácido succínico, também forneceram os catalisadores mais ativos. A partir da concentração de catalisador de 1% O.B.W. (*on bath weight*), a massa depositada foi constante, assim como a atividade do catalisador (KARIMI *et al.*, 2010).

É necessário mencionar, ainda, que há limitações em relação a medida gravimétrica, principalmente, pela massa de catalisador resultante da deposição ser muito pequena e, por conseguinte, insuficiente para que o erro da balança seja não significativo. Com isso, o tamanho adotado para as amostras nessa análise foi escolhido de forma a evitar massas de catalisadores depositadas menores do que o limite de detecção da balança. Outra limitação inclui a heterogeneidade do algodão comercial, pois análises mais sofisticadas como a análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) podem gerar discrepâncias com o valor real por utilizar proporções de amostra muito pequenas e que não representam a amostra como um todo (KARIMI *et al.*, 2010).

#### 4.2.2 Ácido Cítrico

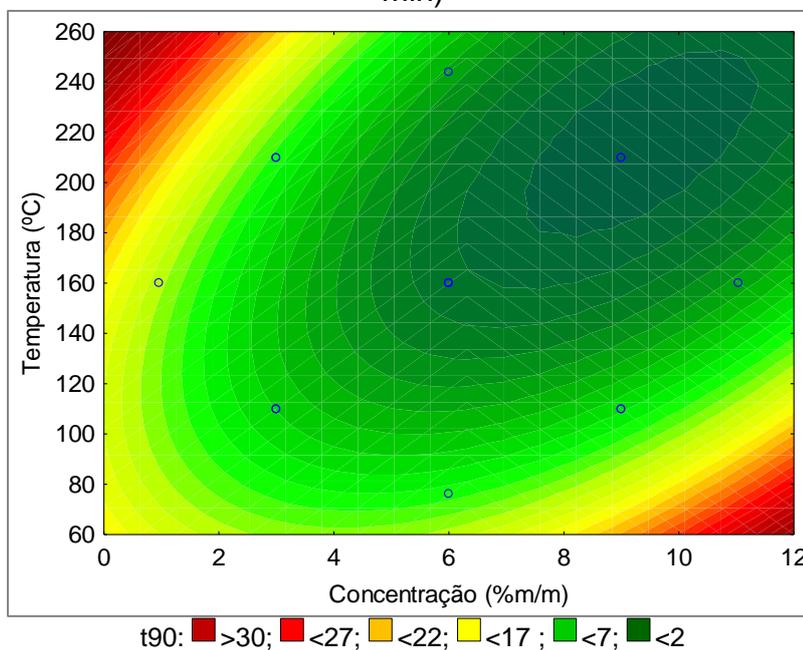
Na Figura 31 está disposto o diagrama de Pareto para o planejamento de experimentos da atividade, onde as variáveis significativas foram a concentração de ligante, temperatura de cura e as interações entre as variáveis concentração/temperatura e temperatura/tempo. Nas Figuras 32, 33 e 34 estão apresentados os gráficos de contorno obtidos pelo modelo para concentração *versus* temperatura (tempo central), concentração *versus* tempo (temperatura central) e temperatura *versus* tempo (concentração central), respectivamente.

Figura 31 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 't<sub>90</sub>' para amostras preparadas com o ligante ácido cítrico



Fonte: o autor

Figura 32 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't<sub>90</sub>' em função da temperatura de cura e concentração de ácido cítrico, no tempo de cura central (6,5 min)



Fonte: o autor

Figura 33 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo de cura e concentração de ácido cítrico, na temperatura de cura central (160 °C)

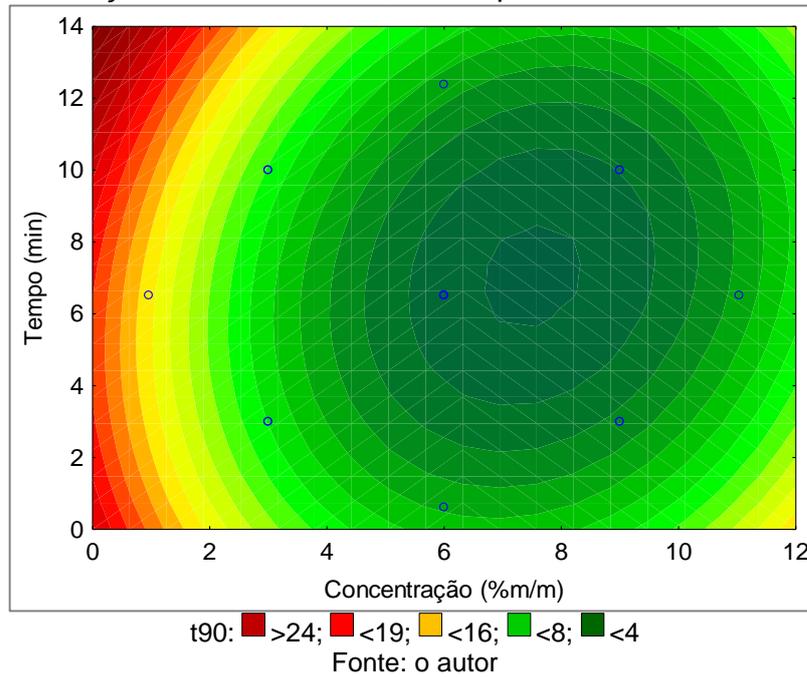
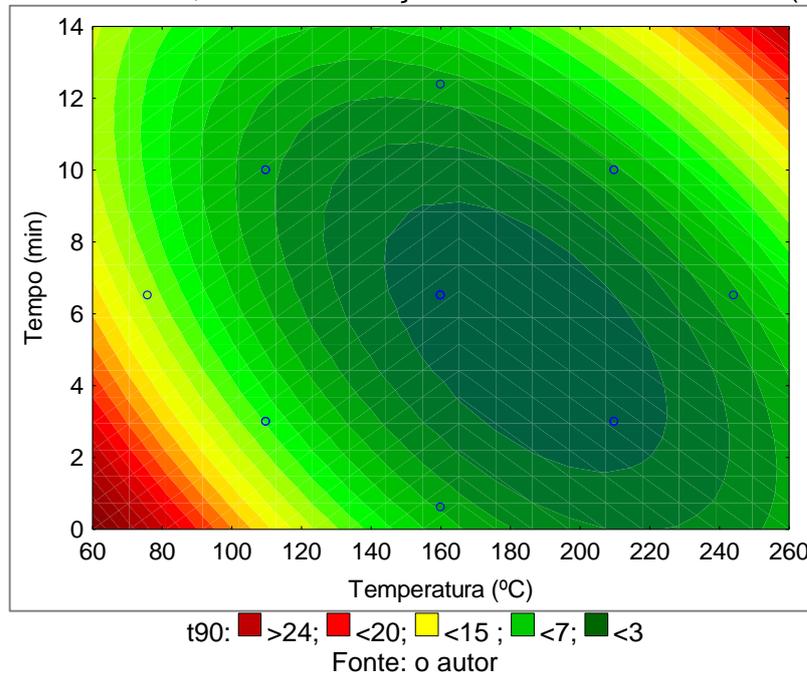


Figura 34 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo e temperatura de cura, na concentração de ácido cítrico central (6% m/m)



A concentração de ligante foi a variável de maior influência em 't90' para o planejamento de experimentos com amostras preparadas com ácido cítrico. Tanto o termo linear, quanto o quadrático foram significativos. Com isso, pode-se afirmar que quanto maior concentração utilizada dentro dos limites do planejamento, maior a

atividade obtida, até um ponto de máxima atividade, atingido em aproximadamente 10%*m/m*. A partir desse ponto, maiores valores da variável 't90' são observados, isto é, menor a atividade fotocatalítica, o que pode ser verificado nas Figuras 32 e 33.

Além disso, a interação entre concentração e temperatura também foi significativa. A partir da Figura 32, é possível verificar que em temperaturas inferiores, o aumento de ácido cítrico é prejudicial à atividade e, em temperaturas superiores, essa tendência é invertida, ou seja, o aumento na concentração de ácido cítrico favorece o aumento da atividade fotocatalítica. Isso se deve principalmente ao fato de que, em temperaturas altas e concentrações baixas, maior é a possibilidade de inutilizar grupos carboxílicos que seriam utilizados para atrair as partículas de catalisador. Em especial, ácidos policarboxílicos que apresentam mais de dois grupos carboxílicos, como no caso do ligante ácido cítrico, a tendência de realizar mais de uma ligação éster é ainda maior, principalmente em virtude da possibilidade de formar anidridos intramoleculares (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005; MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012).

A variável temperatura também foi significativa, tanto o termo linear quanto quadrático, assim como a interação entre as variáveis temperatura e tempo. De forma análoga aos resultados das amostras preparadas com ácido succínico, quanto maior a temperatura cura, maior será o avanço da reação de esterificação e, quando em tempo de cura médios ou inferiores, maior será a quantidade de grupos carboxílicos disponíveis para ancorar o catalisador na superfície do têxtil, logo, maior massa de catalisador pode ser depositada, o que pode ser verificado na análise gravimétrica. Contudo, no caso do ácido cítrico, a temperatura não foi tão influente na atividade quanto no ácido succínico, possivelmente devido à formação e distribuição dos aglomerados ao longo da matriz.

MONTAZER e HASHEMIKIA (2012) avaliaram a atividade de TiO<sub>2</sub> imobilizado em tecidos de algodão com a utilização do ligante ácido cítrico em concentração 30 g L<sup>-1</sup> e 6%*m/m* de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, curado a 150 °C por 4 min para remoção de corantes provenientes de efluentes têxteis e reportaram boa estabilidade da imobilização nas condições de pré-tratamento utilizadas, obtendo razoável eficiência de descoloração durante repetições sucessivas no processo de descoloração de corante com o mesmo substrato.

O valor crítico de cada variável do planejamento foi calculado pelo *software* Statistica e está apresentado na Tabela 21. Nesse caso, há restrições que impedem que os valores críticos calculados pelo *software* Statistica sejam utilizados para o ponto ótimo deste planejamento: i) limitações no teste realizado com resazurina devido a concentração alta de ácido cítrico e ii) degradação da amostra em temperaturas elevadas observada experimentalmente pelo amarelamento acentuado da amostra, o qual indica a formação de outros compostos, como por exemplo, o ácido aconítico na forma *cis* e *trans* (HARIFI e MONTAZER, 2012; DEHABADI, BUSCHMANN e GUTMANN, 2013).

Portanto, foi realizado uma avaliação simples do melhor resultado, a partir dos pontos do planejamento. Por mais que o Ensaio 9 tenha resultado na melhor atividade, também não seria prudente utilizá-lo pois este apresenta o maior erro entre o valor observado e o predito. Isso deve-se principalmente a limitações do teste com resazurina observados experimentalmente para esta amostra, como o pH e o tempo de atividade, mencionados em outros trabalhos (PICCININI, LEVI e TURRI, 2013; MILLS e WELLS, 2015). Neste caso, outros corantes seriam recomendados para assessorar atividades superiores, como por exemplo o *Acid Violet 7* (AV7) de fórmula molecular  $C_{20}H_{16}N_4Na_2O_9S_2$  (MILLS e WELLS, 2015).

Por isso, o ponto no qual o melhor resultado de atividade é obtido, para uma faixa de atividade avaliada efetivamente no teste com resazurina, é o Ensaio 4, no qual a concentração utilizada foi de 9%*m/m*, temperatura de cura de 210 °C e tempo de cura de 3 min.

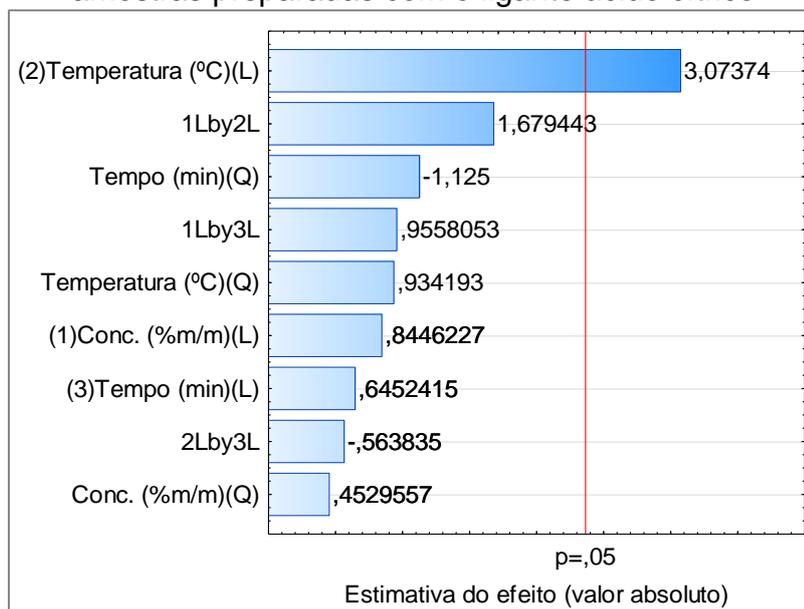
Tabela 21 – Valores críticos para as variáveis independentes do planejamento de experimentos para amostras preparadas com ácido cítrico

Variáveis	Conc. [% <i>m/m</i> ]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
<b>Valores críticos</b>	10	240	4

Fonte: o autor

O diagrama de Pareto utilizado dos dados do planejamento de experimentos para a massa de catalisador está disposto na Figura 35. Apenas o termo linear da temperatura de cura foi significativo para o modelo estatístico.

Figura 35 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 'm<sub>c</sub>' para amostras preparadas com o ligante ácido cítrico

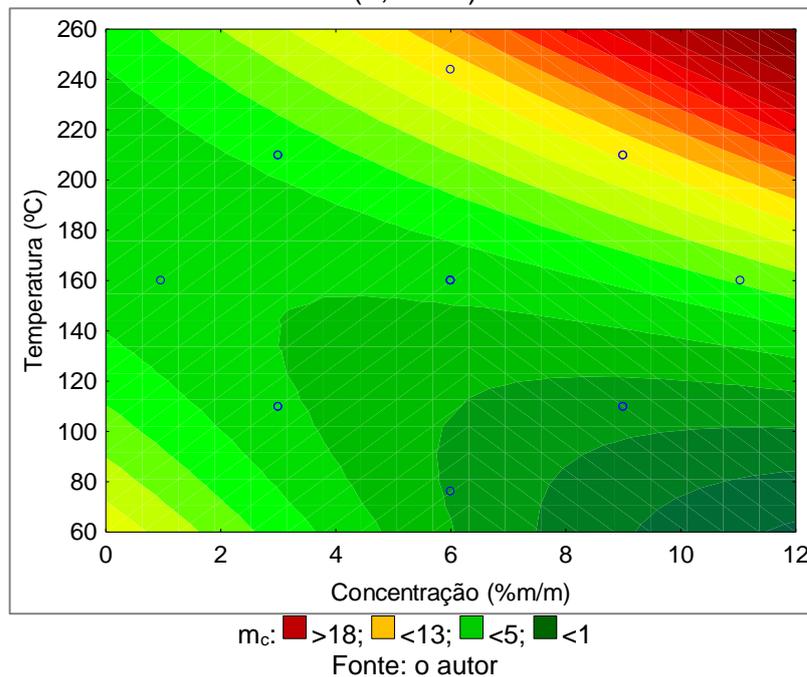


Fonte: o autor

Na Figura 36 está disposto o gráfico de contorno obtido pelo modelo para concentração *versus* temperatura (tempo central). Quanto maior a temperatura de cura, maior a massa de catalisador depositada dentro dos limites de temperatura utilizados neste planejamento. Esse resultado corrobora a avaliação realizada para a variável de resposta 't<sub>90</sub>', no qual o aumento de temperatura de cura gerou um aumento na atividade, até um máximo valor de aproximadamente 210 °C. Após o valor crítico, há a redução da atividade, mas não há redução na massa de catalisador depositada, o que indica que essa massa de catalisador pode estar distribuída de forma heterogênea no substrato têxtil. Além disso, é possível que a presença de três grupos carboxílicos esteja favorecendo a formação de aglomerados, que reduzem a atividade catalítica. Ou seja, não apenas um aumento da massa de catalisador é desejado, mas também uma distribuição efetiva da mesma.

A maior quantidade de grupos carboxílicos presentes na estrutura do ácido policarboxílico utilizado como ligante, nem sempre é responsável pelo o aumento de massa depositada na superfície, mas sim, a massa de catalisador depositada depende apenas da quantidade de grupos carboxílicos que ficam disponíveis na superfície do substrato têxtil, então responsável pela adesão do catalisador (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005).

Figura 36 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada ' $m_c$ ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido cítrico, no tempo de cura central (6,5 min)

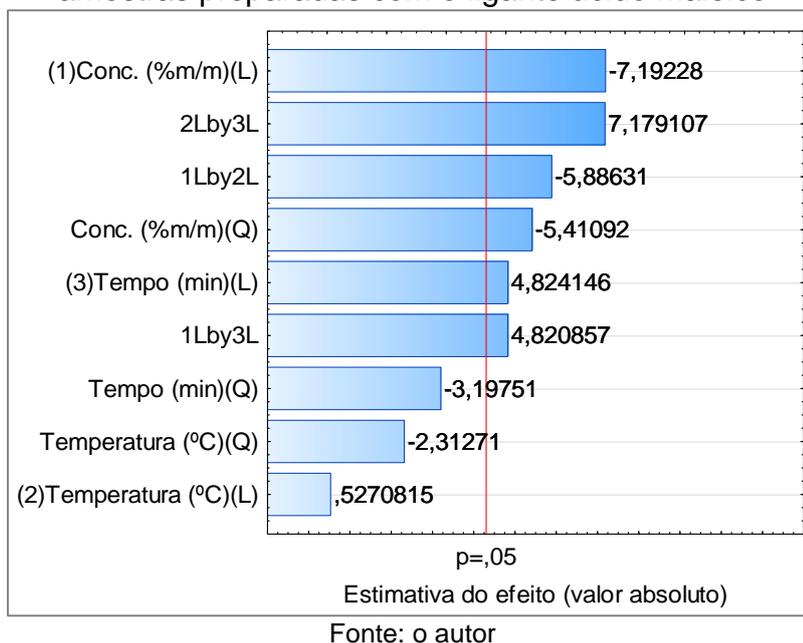


### 4.2.3 Ácido Maleico

O diagrama de Pareto dos dados do planejamento de experimentos para a atividade está disposto na Figura 37. As variáveis significativas foram a concentração de ligante, tempo de cura e as interações entre as variáveis temperatura/tempo, concentração/temperatura e concentração/tempo.

É válido mencionar, novamente, que os ensaios de atividade das amostras preparadas com ligante ácido maleico foram realizados utilizando-se duas camadas de corante resazurina e dessa forma, os valores não podem ser comparados com os resultados das amostras tratadas com os demais ligantes. Possivelmente, devido ao pH e quantidade de catalisador presente na amostra, não foi possível realizar o teste com apenas uma camada, uma vez que a coloração inicial (azul) e o formato da curva característico da metodologia não pôde ser obtido desta forma.

Figura 37 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 't<sub>90</sub>' para amostras preparadas com o ligante ácido maleico



A concentração de ligante foi a variável de maior influência na variável de resposta 't<sub>90</sub>' para o planejamento de experimentos com amostras preparadas com ácido maleico. Tanto o termo linear, quanto o quadrático foram significativos. Dentro dos limites do planejamento utilizados, quanto maior a concentração de ligante, maior a atividade obtida. Esse comportamento pode ser visualizado a partir da Figura 38, na temperatura de cura máxima. Todavia, diferente do comportamento dos outros ligantes utilizados neste trabalho, há uma região de menor atividade quando concentrações na faixa de 4-8%<sub>m/m</sub> são utilizadas, a qual pode ser verificada na Figura 39.

Figura 38 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo de cura e concentração de ácido maleico, na temperatura de cura máximo (210 °C)

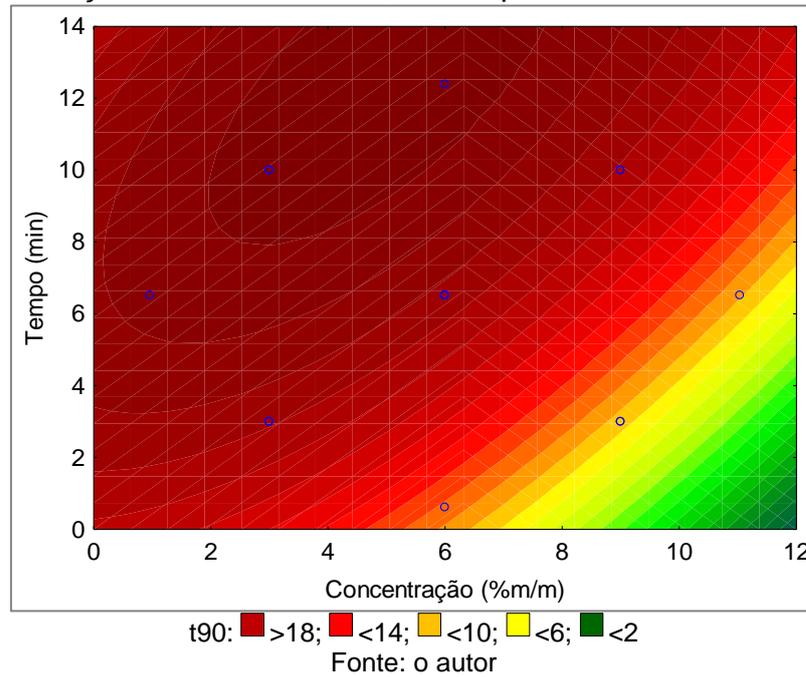
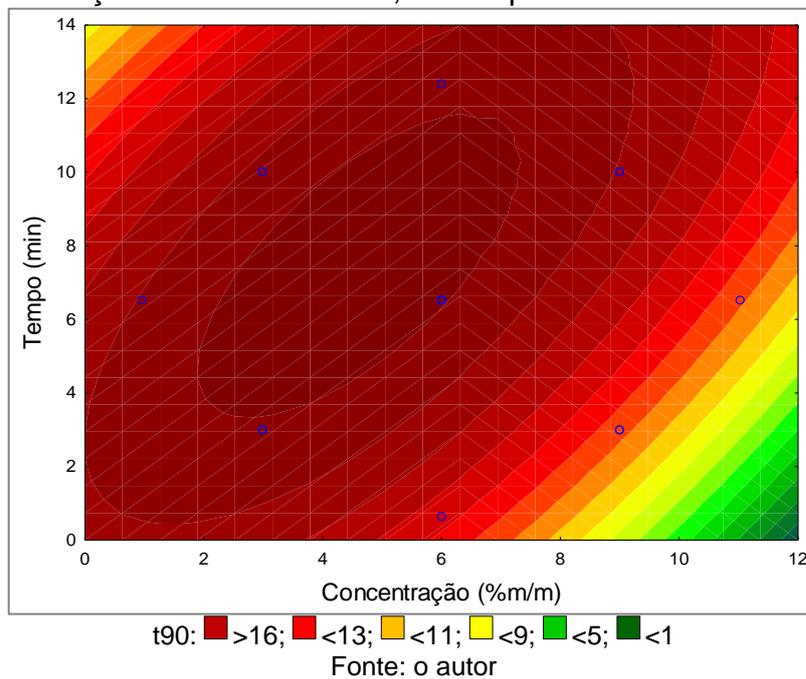


Figura 39 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo de cura e concentração de ácido maleico, na temperatura de cura central (160 °C)



É possível que estes resultados demonstrem um efeito simultâneo gerado por dois fatores: quantidade de moléculas de ácido maleico e razão molar entre ligante e catalisador  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Quanto maior a quantidade de moléculas de ácido maleico presentes na reação, maior será o grau de avanço da reação, gerando maior

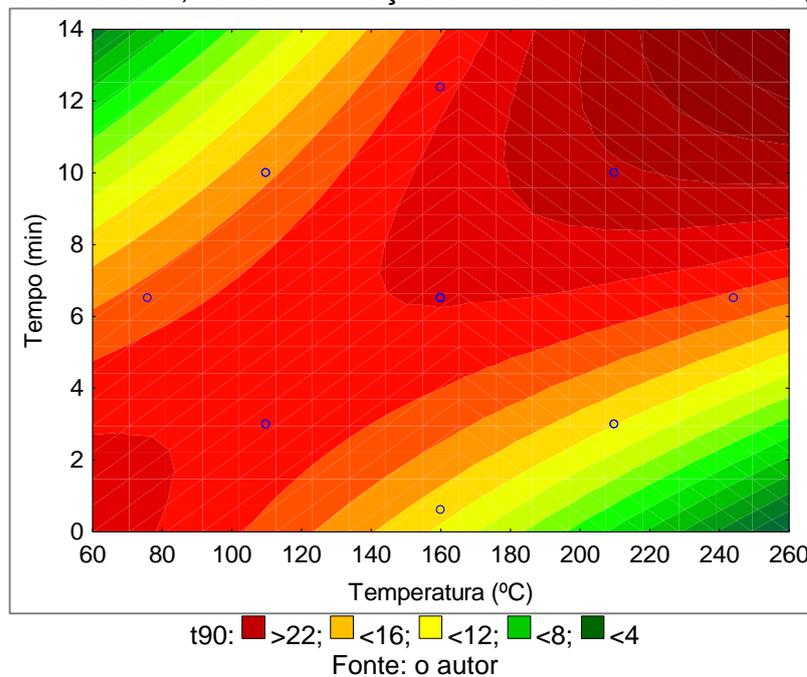
quantidade de celulose esterificada. Contudo, há reações de esterificação e de reticulação que ocorrem concomitantemente quando o ácido maleico é utilizado (PENG, YANG e WANG, 2012). Portanto, enquanto há uma maior quantidade de celulose esterificada, também há um maior número de moléculas consumindo o catalisador  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  para realizar a reação de reticulação. Nesse trabalho, o percentual de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  manteve-se em 4%*m/m* para todos os experimentos. É possível que este seja o agente limitante da reação de reticulação e com isso, em tempos de cura superiores, começa-se a verificar a degradação da amostra, ao invés do aumento de material aderido à superfície, já que as ligações éster são menos resistentes aos efeitos da temperatura que as ligações cruzadas formadas entre duas moléculas de celulose (KIM, JANG e KO, 2000).

Dessa forma, quando a concentração de ácido maleico é baixa, há excesso de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  que pode estar favorecendo a formação de ligações cruzadas entre duas moléculas de celulose e, por ser este composto ser mais resistente à temperatura, atividades maiores ainda são alcançadas. Contudo, em concentrações de ligante superiores, a razão molar  $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{AM}$  reduz e isso desfavorece formação de ligações cruzadas, mais estáveis termicamente, e, portanto, o composto formado não fornece boa atividade fotocatalítica. Já em concentrações de ligantes muito altas, há aumento da formação de ligações éster, que também são capazes de atrair o catalisador  $\text{TiO}_2$  e aumentar a atividade. Todavia, quando tempos de cura altos são utilizados, ocorre a rápida decomposição do composto formado, já que este, conforme citado anteriormente, é menos resistente aos efeitos da temperatura.

Os autores KIM, JANG e KO (2000) avaliaram a influência da razão molar de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  e ácido málico na resistência ao amarrotamento e afirmam que com o aumento desta razão, também há um aumento das ligações cruzadas realizadas entre moléculas de celulose. A influência da concentração de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  na resistência ao amarrotamento de tecidos também foi avaliada por (PENG, YANG e WANG, 2012) em tecidos tratados com ácido maleico que também verificaram um acréscimo nesta propriedade em função do acréscimo da concentração do catalisador, também explicada pela maior quantidade de ligações cruzadas. É importante ressaltar, ainda, que essa dependência da razão molar e o aumento das reações de reticulação não foi visualizada quando na utilização de ácido succínico e  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (YANG *et al.*, 2010).

A interação entre temperatura e tempo de cura também foi significativo e está apresentada na Figura 40. É possível verificar duas regiões de máxima atividade, em tempo baixo e temperatura alta e tempo alto e temperatura baixa. Como qualquer reação química, esses dois fatores estão relacionados de forma que quando há um aumento na temperatura utilizada, a velocidade de reação é maior e com isso, um menor tempo de reação é necessário para atingir determinada conversão, que também pode ser alcançado em temperaturas mais baixas, mas apenas em um maior tempo de reação.

Figura 40 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função do tempo e temperatura de cura, na concentração de ácido maleico central (6% m/m)



A temperatura de decomposição do ácido maleico é de 138°C (COX, 2000). Quando o tempo de cura é baixo, possivelmente esta temperatura não é alcançada na superfície da amostra, logo, ainda há um aumento da temperatura que favorece a adesão do ácido à superfície. Todavia, é possível verificar que temperaturas e tempos superiores fornecem amostras de baixa atividade fotocatalítica, possivelmente pela decomposição do ácido. É importante destacar que o efeito da temperatura em tempo de cura máximo foi acentuando-se com relação a cada ligante utilizado. A estabilidade térmica dos compostos é de forma que  $AS > AC > AM$ , como pode ser visto na Tabela 22, e o decréscimo da atividade foi verificado na mesma tendência dentro de cada

planejamento, no qual AS sofre menor redução da atividade em altas temperaturas do que AC, que, por conseguinte, sofre menor redução que o AM.

Tabela 22 – Temperatura de decomposição dos ligantes: ácido succínico, ácido cítrico e ácido maleico

<b>Ligante</b>	<b>Temperatura de decomposição<sup>1</sup> [°C]</b>
Ácido succínico	235
Ácido cítrico	175
Ácido maleico	138

Nota: <sup>1</sup>informações retiradas de COX (2000)

Fonte: o autor

Com relação à temperatura de cura, o comportamento do ligante ácido maleico é mais complexo do que os ácidos policarboxílicos utilizados anteriormente, principalmente pelos efeitos da interação entre as variáveis serem mais significativos para esse ligante. A partir da Figura 41, é possível analisar o efeito das variáveis concentração de ligante e temperatura de cura, para tempo de cura mínimo, no qual apenas uma região de máxima atividade é verificada, em ambas temperatura e concentração altas. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da quantidade de grupos carboxílicos disponíveis gerados pelo aumento do grau de avanço da reação de esterificação da celulose em temperatura e concentração superiores. Em toda região de temperatura e concentração médias e baixas (abaixo de 180 °C e 9%*m/m*), os valores de 't90' são altos, ou seja, a atividade fotocatalítica é baixa, já que possivelmente, há baixa adesão do ácido maleico na superfície têxtil.

Com o aumento do tempo de cura, visto na Figura 42, há um aumento da atividade na região de baixas temperaturas e concentrações. Nesse caso, há duas regiões de alta atividade, em baixas concentração e temperatura e altas concentração e temperatura. Isso indica que, quando a concentração é alta, ou seja, a razão molar NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/AM é pequena, combinado com temperatura e o tempo de cura que não são suficientemente altos para formação de ligações éster entre o ligante e a celulose, a atividade obtida é baixa.

Figura 41 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't<sub>90</sub>' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura mínimo (3 min)

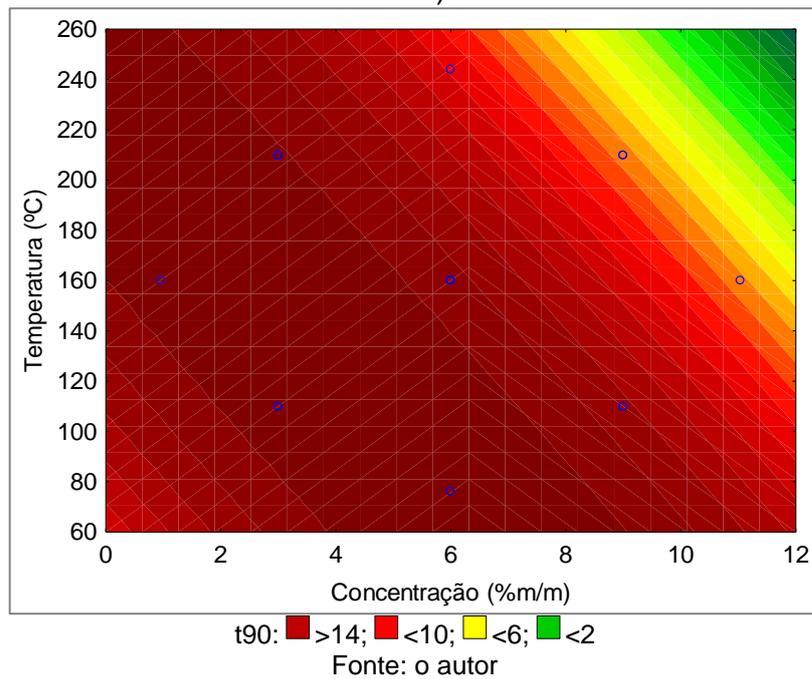
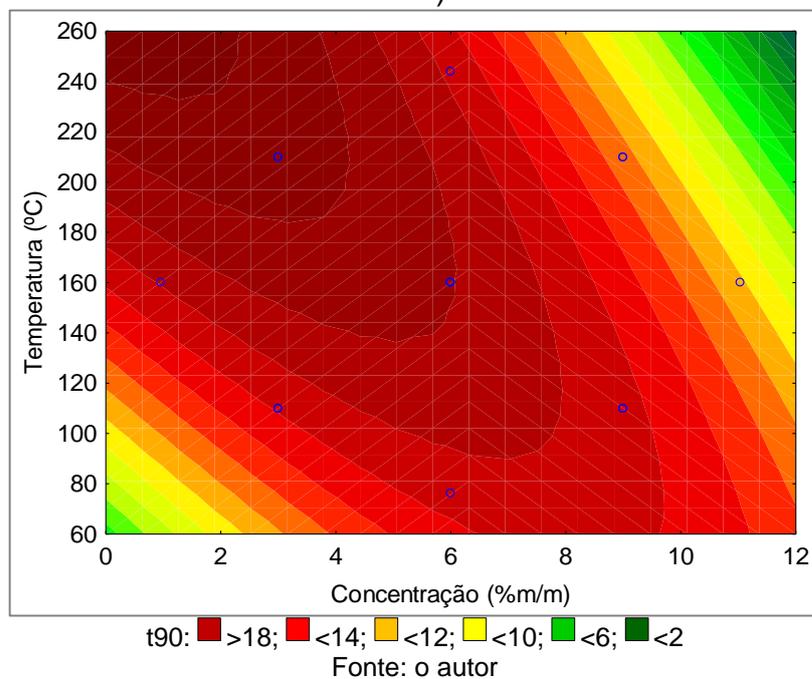


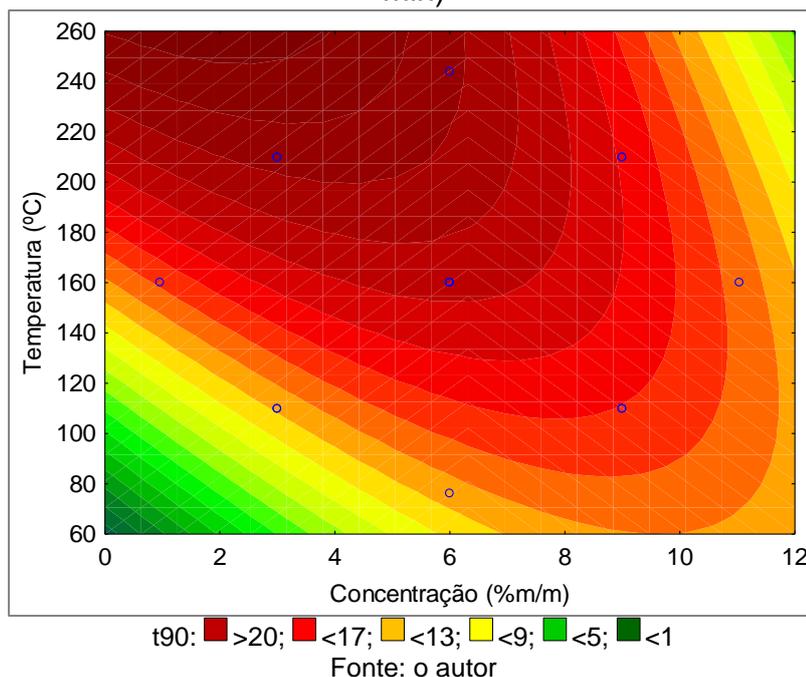
Figura 42 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't<sub>90</sub>' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura central (6,5 min)



Quando o tempo é máximo, conforme Figura 43, há redução da atividade para as amostras preparadas por temperatura e concentração superiores, possivelmente devido a degradação do ligante mencionada anteriormente, o que prejudica a

disponibilidade de grupos carboxílicos para atração do catalisador. Já nas concentrações e temperaturas inferiores, há um aumento da atividade em comparação com os outros tempos, possivelmente devido ao aumento do grau de avanço da reação de esterificação promovida pelo maior tempo de cura.

Figura 43 – Gráfico de contorno do tempo de redução 't90' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura máximo (10 min)



Esses resultados corroboram com a hipótese de que devido a razão molar  $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{AM}$  estar reduzindo com o aumento da concentração de ligante e à medida que o tempo de cura aumenta, há aumento da atividade na região de baixa temperatura e concentração e uma redução da atividade em temperatura e concentração superiores, novamente explicado pela formação de ligações éster ao invés de ligações cruzadas entre moléculas de celulose, as quais são mais termicamente estáveis.

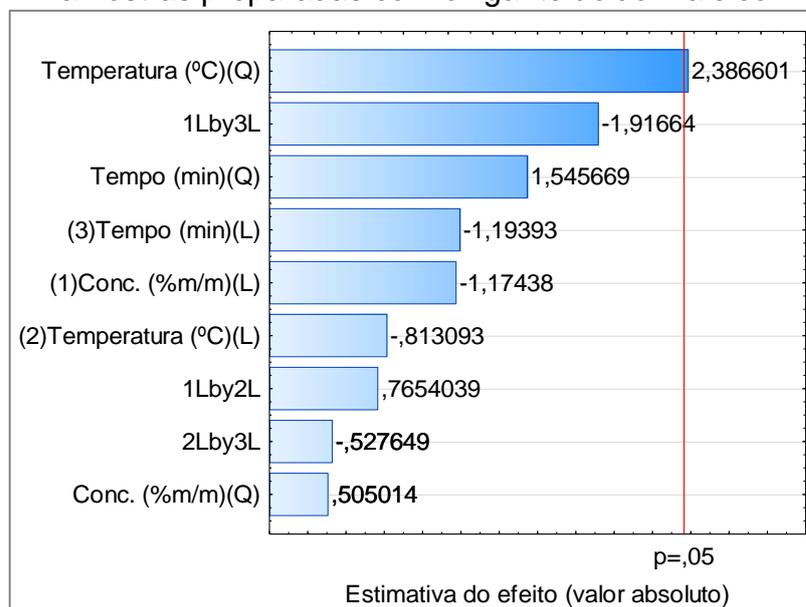
Não foi possível calcular os valores críticos para o planejamento com ácido maleico pelo *software* Statistica, pois o resultado informado no cálculo é o ponto de inflexão do modelo, que no caso do ácido maleico seria o de menor atividade. Com isso, a partir da avaliação simples dos pontos do planejamento, é possível afirmar que a amostra que obteve maior atividade foi quando na utilização das condições do Ensaio 9, no qual a concentração de ligante era de 9%*m/m*, temperatura de cura de

210 °C e tempo de cura de 3 min. A partir desses valores, também é possível afirmar que, dentro das condições utilizadas no planejamento, o favorecimento de ligações éster ao invés de ligações cruzadas parece gerar melhores resultados para a atividade.

Para este ligante, recomenda-se uma avaliação mais aprofundada do efeito da razão molar do ligante e do catalisador da reação de reticulação, assim como utilização de outras faixas do planejamento para a concentração de ligante e temperatura de cura, afim de melhor visualizar os efeitos gerados pela interação destas variáveis.

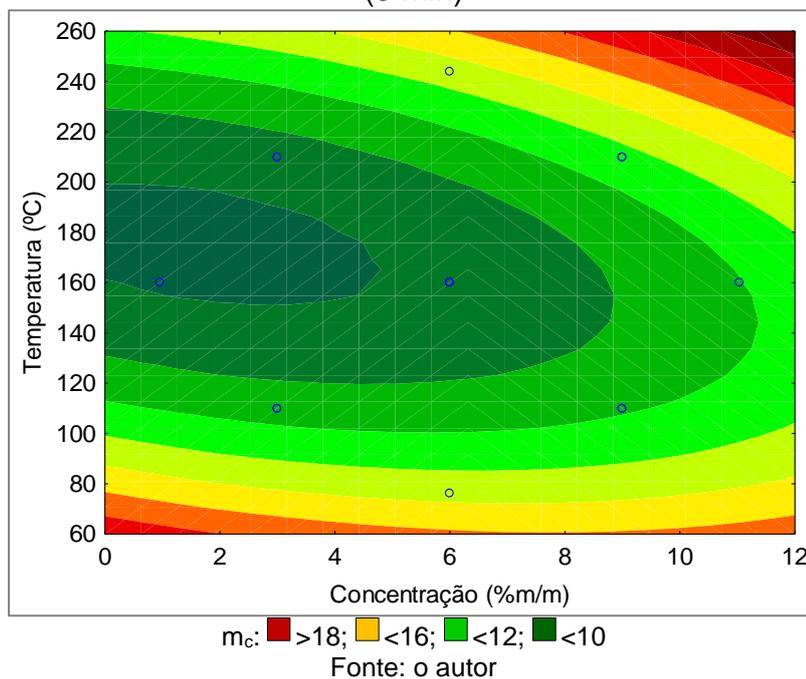
O diagrama de Pareto utilizado para visualização das variáveis significativas dos dados do planejamento de experimentos da massa de catalisador depositada está disposto na Figura 44. A única variável independente significativa neste planejamento é a temperatura, em termo quadrático. Na Figura 45 está disposto o gráfico de contorno obtido pelo modelo para concentração versus temperatura (tempo central).

Figura 44 – Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração, temperatura e tempo de cura e suas respectivas interações na variável 'm<sub>c</sub>' para amostras preparadas com o ligante ácido maleico



Fonte: o autor

Figura 45 – Gráfico de contorno da massa de catalisador depositada ' $m_c$ ' em função da temperatura de cura e concentração de ácido maleico, no tempo de cura mínimo (3 min)



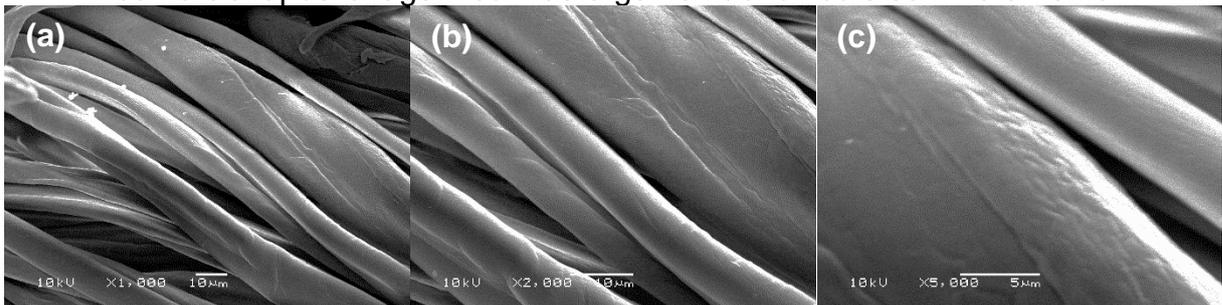
Quando a concentração de ligante é alta, quanto maior a temperatura, maior a massa de catalisador depositada. Todavia, quando a concentração é baixa, há um ponto de mínima deposição localizado em 180 °C. Uma justificativa para o comportamento bastante distinto dos outros ácidos policarboxílicos utilizados nesse trabalho é pela estabilidade térmica do composto. Como já informado, o ácido maleico é o composto de menor estabilidade térmica, logo em temperaturas acima de 140 °C, é possível que também esteja ocorrendo a decomposição do material, reduzindo a quantidade de material presente no tecido e portanto, a quantidade de massa de catalisador depositada é afetada negativamente. Outra possibilidade está no favorecimento de reações de reticulação, entre duas moléculas de celulose esterificadas com ácido maleico, em temperatura elevadas ou baixas concentrações, conforme mencionado anteriormente, no qual a estrutura do composto resultante pode estar influenciando na atração do catalisador pelos grupos carboxílicos.

### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do tecido de algodão após a lavagem com detergente não-iônico e sem tratamento estão dispostas

na Figura 46. A partir destas, é possível notar fibras planas com pequenas irregularidades, característica do algodão (HUMPHRIES, 2009). Pequenos pontos brancos, na magnificação de 1000x podem ser observados, mas devem-se possivelmente a contaminações presentes no tecido comercial, as quais não foram removidas na lavagem.

Figura 46 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após lavagem com detergente não-iônico e sem tratamento

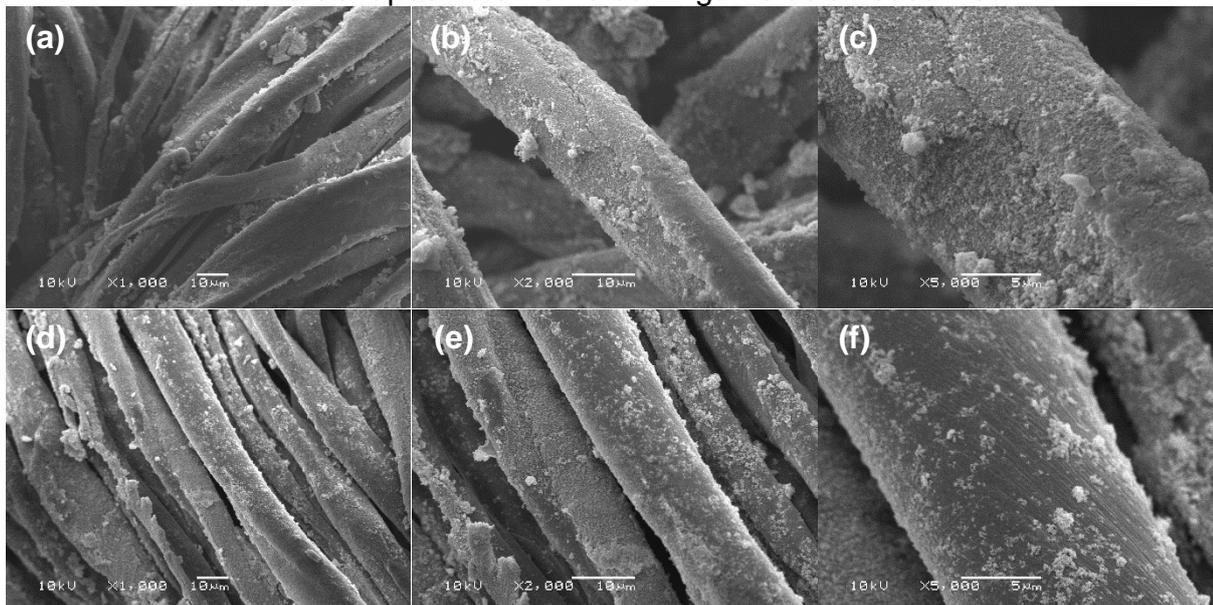


Legenda: ampliações de (a) 1000x (b) 2000x e (c) 5000x  
Fonte: o autor

Na Figura 47, encontram-se as imagens para o tecido de algodão após a etapa de cura com ácido succínico a: (a,b,c) 110 °C e (d,e,f) 210 °C, ambos pelo intervalo de 2 min. Em ambos os tratamentos, é possível perceber a formação de aglomerados de catalisador, que são prejudiciais a atividade fotocatalítica. Todavia, no tratamento a 210 °C, observa-se uma melhor distribuição do catalisador na matriz têxtil. Além disso, não parece haver a formação de 'placas' ao longo da fibra, observadas no tratamento a 110 °C. A melhor atividade apresentada por amostras tratadas em temperaturas superiores também pode ser justificada por essa melhoria na distribuição do catalisador.

Nas Figuras 48, 49 e 50 estão as micrografias do tratamento no ponto ótimo de cada ligante utilizado: ácido succínico, cítrico e maleico, respectivamente. É possível verificar uma boa distribuição do catalisador nas amostras tratadas com ácido succínico, com aglomerados ainda menores do que os tratamentos discutidos anteriormente (Figura 47). É possível observar a formação mais intensa de aglomerados para os ligantes ácido cítrico e maleico, além de uma maior massa de catalisador depositada com relação às amostras tratadas com ácido succínico.

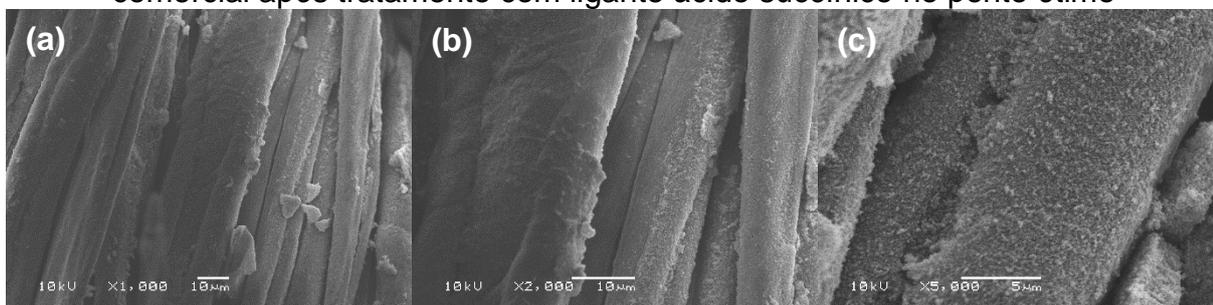
Figura 47 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido succínico



Legenda: imagens das amostras preparadas à 110°C em (a) 1000x, (b) 2000x e (c) 5000x e das amostras preparadas à 210°C em (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 5000x.

Fonte: o autor

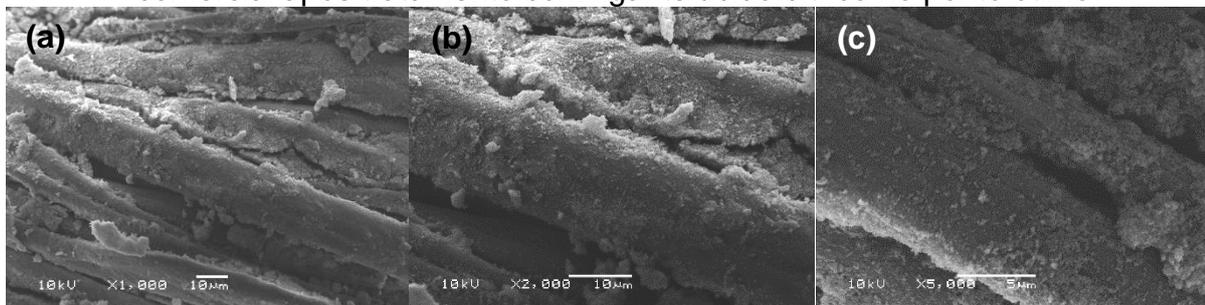
Figura 48 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido succínico no ponto ótimo



Legenda: ampliações de (a) 1000x, (b) 2000x e (c) 5000x

Fonte: o autor

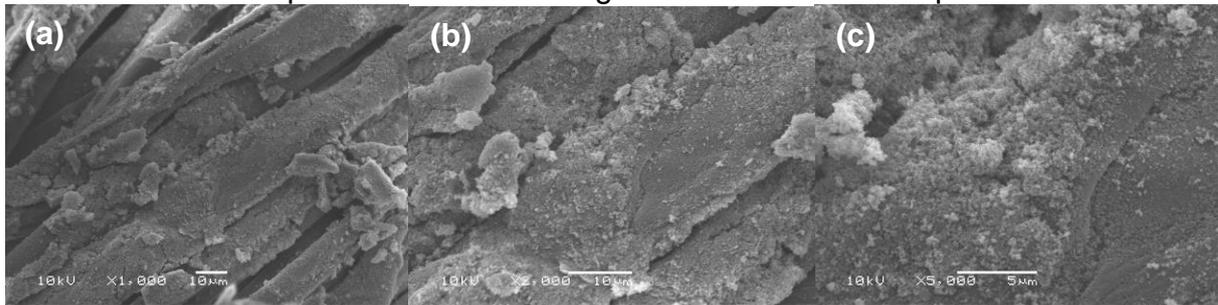
Figura 49 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido cítrico no ponto ótimo



Legenda: ampliações de (a) 1000x, (b) 2000x e (c) 5000x

Fonte: o autor

Figura 50 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de tecido de algodão comercial após tratamento com ligante ácido maleico no ponto ótimo



Legenda: ampliações de (a) 1000x, (b) 2000x e (c) 5000x  
Fonte: o autor

Em todos os tratamentos, observa-se que as fibras de algodão foram completamente recobertas pelo  $\text{TiO}_2$  em comparação ao tecido não tratado. As amostras que demonstraram melhor distribuição do catalisador na matriz foram as tratadas com ácido succínico. Entretanto, há um indício de maior massa depositada nas amostras tratadas com ácido cítrico e maleico.

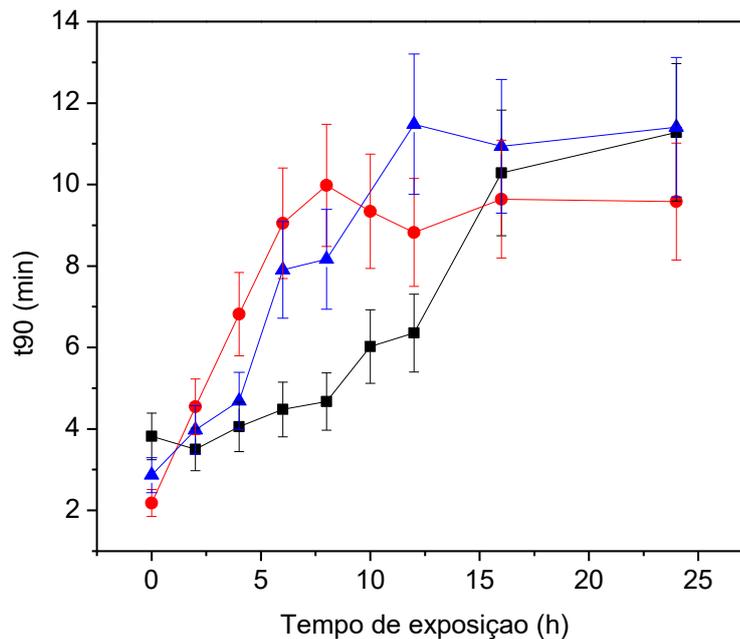
É importante destacar que, considerando-se a irregularidade da superfície das fibras de algodão e da própria trama do tecido, uma distribuição uniforme e homogênea das partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície do algodão é improvável (MEILERT, LAUB e KIWI, 2005; KARIMI *et al.*, 2010). No entanto, através desta análise, foi possível observar claramente melhoras em relação a distribuição de partículas. Ainda, é importante notar que as imagens de MEV são obtidas em uma área muito pequena do substrato e que, por causa disso, podem não representar a amostra como um todo.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA DESATIVAÇÃO

A avaliação da desativação foi realizada em substratos tratados no ponto ótimo obtido no planejamento de experimento para cada um dos ligantes. Nas condições utilizadas, todas as amostras puderam ser avaliadas pelo ensaio com resazurina, utilizando-se apenas uma camada. Portanto, diferentemente do planejamento de experimentos, as amostras podem ser comparadas.

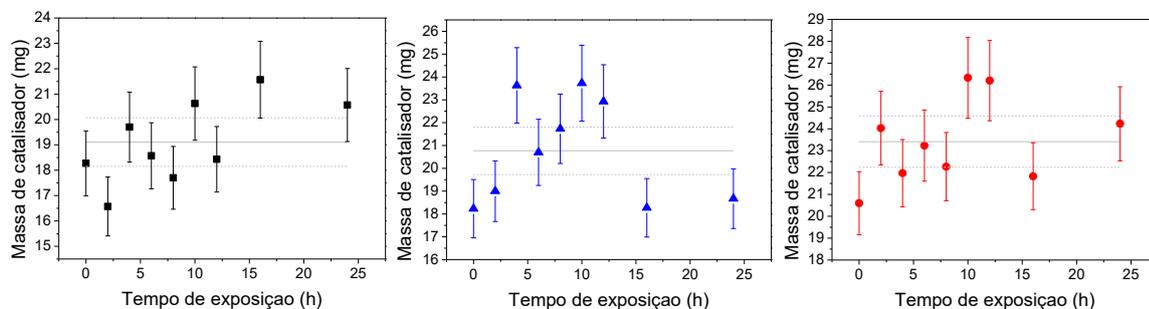
O resultado da atividade após a exposição prolongada à radiação UV pode ser verificado na Figura 51. Já a avaliação da massa de catalisador, presente para essas mesmas amostras, pode ser visualizado na Figura 52. As barras de erro correspondem ao erro esperado conforme calculado na análise de repetibilidade.

Figura 51 – Atividade fotocatalítica em função do tempo de exposição à radiação UV



Legenda: (■) Ácido succínico; (▲) Ácido cítrico; (●) Ácido maleico  
Fonte: o autor

Figura 52 – Massa de catalisador remanescente nas amostras em função do tempo de exposição à radiação UV



Legenda: (■) Ácido succínico; (▲) Ácido cítrico; (●) Ácido maleico  
Fonte: o autor

É possível verificar que há um aumento na variável 't90' com o crescimento da exposição ao UV, ou seja, há uma redução na atividade fotocatalítica para todos os ligantes testados. O ácido maleico e o ácido cítrico apresentaram a mesma trajetória tempo de uso-desativação, enquanto a desativação do material obtido com ácido succínico é mais lenta. Contudo, após 24 h de exposição, os catalisadores atingem a mesma atividade fotocatalítica.

Essa desativação poderia estar relacionada a perda de massa gerada pela vazão de água e borbulhamento no qual os substratos estiveram submetidos.

Entretanto, como pode ser visualizado na Figura 52, não houve redução da massa de catalisador depositada, isto é, não houve deslocamento significativo do catalisador.

A permanência da massa depositada nas amostras após ensaio de exposição ao UV é uma característica muito importante, pois viabiliza o uso deste método de imobilização do catalisador. Por outro lado, torna-se necessário investigar o que causa a desativação do catalisador, sendo necessárias análises complementares, principalmente devido ao fato que na região de 4 a 12 h, os substratos apresentaram atividades distintas entre si.

Na busca por uma explicação para esse comportamento, foi realizado um experimento adicional, no qual o  $\text{TiO}_2$  foi submetido às mesmas condições de exposição ao UV (água e 24h de exposição), porém utilizando-se um reator batelada em modo de operação *slurry*, sem ligante. Após, foi realizado o teste de degradação com rodamina B (descrito no Apêndice A), e os resultados comparados com aqueles usualmente obtidos com o catalisador fresco, nas mesmas condições. Não foi observada redução significativa da atividade e, portanto, o resultado da desativação dos substratos não pôde ser explicado pela decomposição/desativação do fotocatalisador em si.

A estabilidade da atividade e da massa depositada foi estudada por vários autores, em diversas metodologias, como ciclos de lavagem e repetição de ensaios de descoloração de corantes, como rodamina B e azul de metileno. Contudo, os resultados são, em geral, comparados ao tratamento pelo método de deposição dos tecidos de algodão sem o uso do ligante, o que leva a resultados superiores tanto em estabilidade da massa depositada quanto em atividade fotocatalítica (KARIMI *et al.*, 2010; MIRJALILI e KARIMI, 2011; GALKINA *et al.*, 2012; MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012). Não foram encontrados trabalhos na literatura que comparem diferentes ligantes entre si, no que se refere a deslocamento e desativação.

#### 4.5 AVALIAÇÃO COMPARATIVA EM TERMOS DE FATORES ECONÔMICOS E AMBIENTAIS DOS LIGANTES

Os ligantes utilizados nesse trabalho levam a materiais de similar atividade e a resistência a desativação. Dessa forma, a escolha pelo ligante pode ser realizada a partir da avaliação de outras propriedades, como a resistência mecânica, conforto,

usabilidade, coloração, ângulo de retenção, entre outros, dependendo, é claro, da aplicação do produto final. Além desses, o fator econômico e o ambiental também são de grande importância e, por isso, serão utilizados para comparação, buscando-se o ligante de maior potencial para uso em substratos têxteis.

Do ponto de vista ambiental, todos os ácidos utilizados como ligantes são classificados pelo Environment and Climate Change Canada (ECCC) como não tóxico para organismos vivos, não prejudicial à saúde humana, sem riscos ao meio ambiente e não bioacumulativo. Aliás, muitos trabalhos indicam a substituição de agentes de esterificação de base formaldeído pelo uso de ácidos policarboxílicos, alegando que os mesmos são mais 'amigáveis ambientalmente' (HARIFI e MONTAZER, 2012; DEHABADI, BUSCHMANN e GUTMANN, 2013). Entretanto, é necessário avaliar também, o processo de produção dos mesmos e seus impactos ambientais para uma visão ampla da sustentabilidade do composto utilizado.

O ácido maleico é produzido pela reação de hidrólise do anidrido maleico, que por sua vez, é comumente obtido a partir da oxidação catalítica do benzeno, ou seja, o mesmo é dependente de fontes não-renováveis, como os insumos fósseis (COX, 2000). No entanto, o aumento contínuo do valor do petróleo e o grande interesse comercial desse composto nas indústrias química, farmacêutica, têxtil, de plásticos e papel, faz com haja um forte incentivo para a produção de ácido maleico a partir do ácido fumárico, seu isômero *trans*, pelo método fermentativo a partir da utilização do microrganismo *Rhizopus oryzae*, que substitui a rota usual de obtenção desse composto por vias mais sustentáveis e de menor custo (ROA ENGEL *et al.*, 2008).

Atualmente, o ácido succínico é produzido principalmente a partir do uso de recursos fósseis, através da hidrogenação ácida do ácido maleico. Contudo, diversos esforços vêm sendo aplicados para novas vias de produção biotecnológica, como por exemplo, sua obtenção pela fermentação de açúcares de diversos tipos de biomassa. Isso se deve, principalmente, a sua aplicação na produção de polímeros biodegradáveis e como um substituto de diversos produtos químicos de alto impacto ambiental (EUROPEAN COMMISSION, 2014; (SMIDT *et al.*, 2015).

A avaliação do impacto ambiental da produção, já em larga escala, de ácido succínico e de bio-ácido succínico foi realizada por (COK *et al.*, 2014), que afirmam haver um menor impacto do processo fermentativo de baixo pH e cristalização direta em relação à produção partindo de insumos fósseis. Portanto, é possível reduzir seu

efeito nas mudanças climáticas e no consumo de recursos fósseis. Além disso, há muita expectativa no crescimento da demanda e produção, em especial por vias sustentáveis, e o mercado brasileiro é mencionado em diversas oportunidades como uma potencial alocação destas plantas produtivas (COK *et al.*, 2014; SMIDT *et al.*, 2015)

Já a obtenção do ácido cítrico é predominantemente realizada pela síntese por via fermentativa empregando-se o fungo filamentosos *Aspergillus niger*, sobretudo pelo processo submerso, utilizando-se melaços de cana-de-açúcar e de beterraba, principalmente por vantagens em relação a outros processos, como: i) utilização de recursos renováveis, ii) possibilidade de utilizar resíduos para produtos de maior valor agregado, iii) formação de subprodutos de interesse comercial e iv) condições mais amenas de temperatura e pressão (ANGUMEENAL e VENKAPPAYYA, 2013; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013).

Devido à grande gama de aplicações do ácido cítrico em indústrias como alimentícia e farmacêutica, que geram grandes demandas de produto, sua produção pela fermentação continua sendo amplamente estudada, e nos últimos anos, muitos substratos foram introduzidos visando aumentar sua produtividade e alcançar os níveis demandados. Uma das alternativas promissoras destes estudos é a fermentação em meio sólido reutilizando-se resíduos da agroindústria, que favorecem a sustentabilidade do processo, assim como reduzem os custos de produção (SOCCOL *et al.*, 2006; ANGUMEENAL e VENKAPPAYYA, 2013).

De forma geral, o ácido cítrico já possui uma rota de produção de menor impacto ambiental em comparação com o ácido succínico e maleico. Entretanto, novas rotas de produção mais sustentáveis desses compostos estão sendo estudadas e, no caso do ácido succínico, já em fase de implantação. Há grande interesse econômico nos três compostos, o que alavanca o estudo continuado por meios de produção mais sustentáveis e eficientes.

O ácido succínico, produzido pela indústria petroquímica, é vendido pelo valor de \$3,00 a \$5,00 mas há expectativas para redução deste valor pelo processo fermentativo quando atingir demandas maiores de produtos bio (SANTOS, 2013). O preço do ácido cítrico, por sua vez, produzido pelo processo fermentativo submerso, varia na faixa de \$1,00 a \$1,30 (SOCCOL *et al.*, 2006). Entretanto, não foi possível

acessar dados econômicos relativos ao ácido maleico ou seus derivados, como o ácido fumárico.

Apesar disso, sabe-se que o ácido cítrico e o ácido maleico possuem grande vantagem financeira com relação ao ácido succínico (HARIFI e MONTAZER, 2012; MONTAZER e HASHEMIKIA, 2012; PENG, YANG e WANG, 2012; DEHABADI, BUSCHMANN e GUTMANN, 2013). Para uma análise econômica preliminar, a Tabela 23 apresenta os valores disponibilizados pela Sigma-Aldrich, fabricante de produtos químicos para laboratório, e o valor correspondente a quantidade de material utilizada no tratamento no ponto ótimo para cada 100 g de solução.

Tabela 23 – Valores de referência dos ligantes e respectivo valor para tratamento

Ligante	Valor por kg em USD <sup>1</sup>	Valor em USD para cada 100g de solução <sup>2</sup>
Ácido succínico	133,00	1,00
Ácido cítrico	15,70	0,14
Ácido maleico	67,10	0,60

Nota: <sup>1</sup>valores obtidos da Sigma-Aldrich; <sup>2</sup>com referência às concentrações utilizadas no ponto ótimo  
Fonte: o autor

É possível perceber uma grande diferença nos valores das espécies químicas. Entre eles, o mais barato é o ácido cítrico, seguido do ácido maleico e após, ácido succínico. Além disso, para avaliação do ponto ótimo, o reagente de melhor custo benefício também é o ácido cítrico, sendo de 77% a 86% mais barato que o ácido maleico e succínico, respectivamente. Os três ácidos possuem grande potencial para utilização na deposição em fase líquida de fotocatalisadores em substratos têxteis compostos por fibras celulósicas a longo prazo, contudo, as vantagens no impacto ambiental e no custo do ácido cítrico, nas condições atuais de produção dos ligantes, o tornam o mais promissor entre os ligantes testados para uso dos substratos têxteis em reatores químicos.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, avaliou-se o emprego de três ligantes do grupo de ácidos policarboxílicos (ácido succínico, cítrico e maleico) na imobilização do fotocatalisador dióxido de titânio em tecidos de composição 100% algodão pelo método de deposição-enzugamento-cura. Para isso, um teste de fotoatividade para fotocatalisadores imobilizados em vidro, proposto na literatura, foi adaptado para utilização em substratos têxteis. Os tratamentos também foram comparados quanto a massa de fotocatalisador depositada nas amostras. Além disso, a morfologia do material resultante também foi averiguada. Os resultados mostraram ser possível a imobilização de dióxido de titânio em substratos têxteis com o uso de ácidos policarboxílicos como ligantes, formando materiais estáveis e ativos na irradiação UV.

A partir da adaptação para uso em tecidos de um método de avaliação da atividade fotocatalítica existente na literatura, foi possível comparar os diferentes tratamentos realizados entre as amostras. Todos os tratamentos utilizados neste trabalho acarretaram na imobilização das partículas de fotocatalisador, visto pelo aumento da massa do substrato e incorporação de atividade fotocatalítica aos tecidos de algodão. Além disso, para todos os ligantes testados, a temperatura de cura aparece um como um fator muito importante, que está relacionado ao grau de avanço das reações de esterificação e reticulação da celulose. Essas reações são essenciais para adesão do ligante à superfície do tecido, e este deve manter ao menos um grupo carboxílico disponível para que a atração do fotocatalisador seja realizada.

A variação de parâmetros no pré-tratamento do têxtil promove alterações significativas na distribuição das partículas de fotocatalisador, que possivelmente acomete nas alterações de atividade reportadas, já que o aumento da massa de catalisador nem sempre acompanhou o aumento na atividade fotocatalítica.

Os três ligantes, quando empregados nas melhores condições de concentração, temperatura e tempo de cura, as quais foram determinadas através dos planejamentos de experimentos, proporcionaram estabilidade na massa de catalisador depositada sobre o substrato, mesmo após 24 h de exposição ao UV, vazão de água e borbulhamento de ar comprimido. Todavia, cada um dos materiais apresentou um comportamento distinto no teste de desativação quanto a atividade fotocatalítica.

Com base nos resultados da atividade, massa e desativação vistas nesse trabalho e pela análise de fatores econômicos e ambientais, é possível concluir que o ácido cítrico é o ligante que apresenta o maior potencial de aplicação para imobilização de dióxido de titânio em substratos de algodão.

Apesar disso, sugere-se uma repetição do planejamento de experimentos com o ligante ácido maleico, visto que o mesmo apresenta a maior atividade e massa depositada nas condições testadas, mas, possivelmente, teria suas vantagens ampliadas em outra faixa de temperatura e concentração. Além disso, sugere-se a avaliação da influência da razão ácido maleico/ $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  já que, diferentemente dos outros ligantes, este último participa ativamente da reação de reticulação e não apenas como um catalisador.

O estudo da imobilização de outros fotocatalisadores, preferencialmente ativos na luz visível, também pode ser realizado com base na metodologia desenvolvida nesse trabalho. Para isso, a investigação de partículas fotoativas que tenham atração por grupos carboxílicos deve ser realizada.

A avaliação de outras metodologias de aplicação e preparação do fotocatalisador, agregando a utilização de ligantes, também parece ser promissora. Além disso, a avaliação da aplicação destes materiais na remediação de contaminantes, em meio líquido ou gasoso também é sugerida, buscando modelos de reatores e condições apropriadas de operação.

## REFERÊNCIAS

- ANGUMEENAL, A. R.; VENKAPPAYYA, D. An overview of citric acid production. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 367-370, 2013. ISSN 0023-6438.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D.; PILLAI, S. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 176, p. 396-428, 2015. ISSN 0926-3373.
- BONET ARACIL, M. Á. et al. A comparison between padding and bath exhaustion to apply microcapsules onto cotton. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 2117-2127, 2015.
- BONET, M. et al. A comparison between acrylic resin and butanetetracarboxylic acid used to bind TiO<sub>2</sub> nanoparticles to cotton fabrics. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1347-1354, 2015. ISSN 0969-0239.
- BOZZI, A.; YURANOVA, T.; KIWI, J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO<sub>2</sub>-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 27-34, 2005. ISSN 1010-6030.
- BRASLAVSKY, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 931-1014, 2011. ISSN 1365-3075.
- BYRNE, C. 1 - Technical textiles market – an overview A2 - Horrocks, A R. In: ANAND, S. C. (Ed.). **Handbook of Technical Textiles**: Woodhead Publishing, 2000. p.1-23. ISBN 978-1-85573-385-5.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010. ISSN 0043-1354.
- COK, B. et al. Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 1, p. 16-29, 2014. ISSN 1932-1031.
- COX, P. J. Kirk–Othmer Concise Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th Edition, J.L. Kroschwitz (Executive Editor), Wiley, Chichester, 1999. xxxvi+2196 pp., ISBN 0-471-29698-8. £210.00. **Talanta**, v. 51, n. 1, p. 203, 2000. ISSN 0039-9140.
- DE LASA, H. I.; SERRANO, B.; SALAICES, M. **Photocatalytic reaction engineering**. Springer, 2005. ISBN 0387234500.
- DEHABADI, V.; BUSCHMANN, H.; GUTMANN, J. Durable press finishing of cotton fabrics: An overview. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 18, p. 1974-1995, 2013. ISSN 0040-5175.

DHANANJEYAN, M. et al. Photodynamics and surface characterization of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts immobilized on modified polyethylene films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 48, p. 12046-12055, 2001. ISSN 1089-5647.

DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. Development of easy and reproducible immobilization techniques using TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of aquatic pollutants. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 32, n. 3, p. 201-213, 2004. ISSN 1521-401X.

DONG, H. et al. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128-146, 2015. ISSN 0043-1354.

EMELINE, A. V. et al. Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology A2 - Suib, Steven L. In: (Ed.). **New and Future Developments in Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p.1-47. ISBN 978-0-444-53872-7.

Environment and Climate Change Canada – DSL Categorization. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=5F213FA81&wsdoc=D031CB30-B31B-D54C-0E46-37E32D526A1F>>. Acesso em: 21 de janeiro de 2016.

European Commission. Environmental factsheet: succinic acid. Disponível em: <[https://biobs.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/generated/files/documents/BISO-EnvSust-Bioproducts-Succinic-Acid%20v2\\_150728.pdf](https://biobs.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/generated/files/documents/BISO-EnvSust-Bioproducts-Succinic-Acid%20v2_150728.pdf)>. Acesso em: 21 de janeiro de 2016.

EVANS, P. et al. A comparative study of three techniques for determining photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 188, n. 2-3, p. 387-391, 2007. ISSN 1010-6030.

Food Ingredients Brasil. Aplicações do ácido cítrico na indústria de alimentos. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>>. Acesso em 21 de janeiro de 2016.

GALKINA, O. L. et al. Development of the low-temperature sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> to provide self-cleaning effect on the textile materials. **Nanotechnologies in Russia**, v. 7, n. 11-12, p. 604-614, 2012.

GUGLIUZZA, A.; DRIOLI, E. A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 350-375, 2013. ISSN 0376-7388.

GUPTA, D.; GULRAJANI, M. L. 8 - Self cleaning finishes for textiles A2 - Paul, Roshan. In: (Ed.). **Functional Finishes for Textiles**: Woodhead Publishing, 2015. p.257-281. ISBN 978-0-85709-839-9.

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011. ISSN 1001-6538.

\_\_\_\_\_. An Overview of Commonly Used Semiconductor Nanoparticles in Photocatalysis. **High Energy Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 1-9, 2012. ISSN 0018-1439.

HARIFI, T.; MONTAZER, M. Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1125-1140, 2012. ISSN 0144-8617.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999. ISSN 0920-5861.

HUMPHRIES, M. **Fabric Reference**. Pearson Prentice Hall, 2009. ISBN 9780131588226.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013. ISSN 2073-4344.

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). GESTIS - Substance database. Disponível em: <gestis-en.itrust.de>. Acesso em: 21 de janeiro de 2016

KARIMI, L. et al. Effect of nano TiO<sub>2</sub> on self-cleaning property of cross-linking cotton fabric with succinic acid under UV irradiation. **Photochemistry and Photobiology**, v. 86, n. 5, p. 1030-1037, 2010.

KARTHIK, T.; RATHINAMOORTHY, R.; MURUGAN, R. Enhancement of wrinkle recovery angle of cotton fabric using citric acid cross-linking agent with nano-TiO<sub>2</sub> as a co-catalyst. **Journal of Industrial Textiles**, v. 42, n. 2, p. 99-117, 2012. ISSN 1528-0837.

KIAWU, J.; VALDES, C.; MACDONALD, S. Brazil's cotton industry: Economic reform and development. In: (Ed.). **Brazil's Ethanol and Cotton Industries**, 2012. p.57-92.

KIM, B. H.; JANG, J.; KO, S. W. Durable press finish of cotton fabric using malic acid as a crosslinker. **Fibers and Polymers**, v. 1, n. 2, p. 116-121, 2000.

KIM, U.-J.; EOM, S. H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 5, p. 778-781, 2010. ISSN 0141-3910.

LAGHI, L. **Cellulose Strand**. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose\\_strand.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_strand.svg), 2016.

LIU, K.; JIANG, L.; CLARKE, D. Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces. **Annual Review of Materials Research**, Vol 42, v. 42, p. 231-263, 2012. ISSN 1531-7331.

MCCULLAGH, C. et al. The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, n. 3-5, p. 359-375, 2007. ISSN 0922-6168.

MEILERT, K.; LAUB, D.; KIWI, J. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> clusters attached by chemical spacers. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 237, n. 1-2, p. 101-108, 2005. ISSN 1381-1169.

MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p. 7-23, 2012. ISSN 1010-6030.

- MILLS, A. et al. An intelligence ink for photocatalytic films. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2721-2723, 2005. ISSN 1359-7345.
- MILLS, A.; WELLS, N. Reductive photocatalysis and smart inks. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 2849-2864, 2015. ISSN 0306-0012.
- MIRAFTAB, M. 2 - Technical fibres A2 - Horrocks, A R. In: ANAND, S. C. (Ed.). **Handbook of Technical Textiles**: Woodhead Publishing, 2000. p.24-41. ISBN 978-1-85573-385-5.
- MIRJALILI, M.; KARIMI, L. Photocatalytic degradation of synthesized colorant stains on cotton fabric coated with nano TiO<sub>2</sub>. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, v. 3, n. 4, p. 208-215, 2011.
- MISNON, M. I. et al. Potentiality of utilising natural textile materials for engineering composites applications. **Materials & Design**, v. 59, p. 359-368, 2014. ISSN 0261-3069.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press, 2005. ISBN 0203508203.
- MONTAZER, M.; HASHEMIKIA, S. Textile with immobilised nano titanium dioxide for repeated discoloration of CI Reactive Black 5 under UV-A. v. 128, n. 5, p. 409, 2012. ISSN 1478-4408.
- MONTAZER, M.; PAKDEL, E. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 293-303, 2011. ISSN 1389-5567.
- OHTANI, B.; VANELDIK, R.; STOCHEL, G. Photocatalysis by inorganic solid materials: revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. **Advances in Inorganic Chemistry, Vol 63: Inorganic Photochemistry**, v. 63, p. 395-430, 2011. ISSN 0898-8838.
- OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015. ISSN 1389-5567.
- PASTORE, C.; KIEKENS, P. **Surface Characteristics of Fibers and Textiles**. Taylor & Francis, 2000. ISBN 9780824700027.
- PAUL, R. 1 - Functional finishes for textiles: an overview. In: (Ed.). **Functional Finishes for Textiles**: Woodhead Publishing, 2015. p.1-14. ISBN 978-0-85709-839-9.
- PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012. ISSN 0926-3373.
- PENG, H.; YANG, C.; WANG, S. Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics using the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 491-499, 2012. ISSN 0144-8617.

PICCININI, F.; LEVI, M.; TURRI, S. Photoactive sol–gel hybrid coatings from modified fluorocarbon polymers and amorphous titania. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 9, p. 1265-1272, 2013. ISSN 0300-9440.

RADETIC, M. Functionalization of textile materials with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 16, p. 62-76, 2013. ISSN 1389-5567.

ROA ENGEL, C. A. et al. Fumaric acid production by fermentation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin/Heidelberg, v. 78, n. 3, p. 379-389, 2008. ISSN 0175-75981432-0614.

SANTOS, V. E. N. **Proposta metodológica para criação de biorrefinaria de bagaço de cana produtora de bioplataformas químicas: um ensaio preliminar como parte de um de sistema de simbiose industrial em campos dos Goytacazes-RJ**. 2013. 229 (Mestrado). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SHAN, A.; GHAZI, T.; RASHID, S. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis a-General**, v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010. ISSN 0926-860X.

SMIDT, M. et al. Life Cycle Assessment of Biobased and Fossil-Based Succinic Acid. In: (Ed.). **Sustainability Assessment of Renewables-Based Products**: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. p.307-321. ISBN 9781118933916.

SOCCOL, C. R. et al. New perspectives for citric acid production and application. **Food Technology and Biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 141-149, 2006.

SONDHELM, W. S. 4 - Technical fabric structures – 1. Woven fabrics A2 - Horrocks, A R. In: ANAND, S. C. (Ed.). **Handbook of Technical Textiles**: Woodhead Publishing, 2000. p.62-94. ISBN 978-1-85573-385-5.

UMAR, M.; AZIZ, H. A. **Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water**. 2013.

VANNESTE, M. 7 - Easy care finishes for textiles A2 - Paul, Roshan. In: (Ed.). **Functional Finishes for Textiles**: Woodhead Publishing, 2015. p.227-256. ISBN 978-0-85709-839-9.

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, 2015. ISSN 1389-5567.

YANG, C. et al. Cross-Linking Cotton Cellulose by the Combination of Maleic Acid and Sodium Hypophosphite. 1. Fabric Wrinkle Resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8325-8332, 2010. ISSN 0888-5885.

YANG, C. Q. Effect of pH on nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabric: FT-IR spectroscopy study. Part I: Ester crosslinking. **Textile Research Journal**, v. 63, n. 7, p. 420-430, 1993.

ZANGENEH, H. et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015. ISSN 1226-086X.

ZANROSSO, C. D.; LANSARIN, M. A. **Desenvolvimento de um método para avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores imobilizados em tecido.** VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados. Belo Horizonte - BR: 144 p. 2015.

ZILLE, A.; OLIVEIRA, F.; SOUTO, A. Plasma Treatment in Textile Industry. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 2, p. 98-131, 2015. ISSN 1612-8850.

ZITA, J. et al. Photocatalytic properties of different TiO<sub>2</sub> thin films of various porosity and titania loading. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 29-34, 2011. ISSN 0920-5861.

ZOHOORI, S.; KARIMI, L.; NAZARI, A. Photocatalytic Self-cleaning Synergism Optimization of Cotton Fabric using Nano SrTiO<sub>3</sub> and Nano TiO<sub>2</sub>. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 22, n. 2, p. 91-95, 2014. ISSN 1230-3666.

## APÊNDICE A – Procedimento de teste de atividade fotocatalítica pela degradação de Rodamina B

Volume reacional: 50 mL

Temperatura: 30 °C

Concentração catalisador: 0,55 g L<sup>-1</sup>

### AJUSTE DA RADIAÇÃO

Materiais: Béquer para radiômetro, radiômetro, cronômetro

- Ajustar ponta do radiômetro dentro do béquer
- Centralizar a ponta no meio do reator
- Ajustar a lâmpada próxima ao reator, deixando um espaço razoável para tampar. Cuidar a posição altura e giro da lâmpada. Fazer alinhamento da lâmpada com reator (mão/régua)
- Ligar a lâmpada e aguardar 15 min
- Ligar radiômetro e realizar a medição
- Fazer a marcação da posição da lâmpada no suporte

OBS.: A medição deve estar próxima a 5,5 mW cm<sup>-2</sup>, se estiver mais alta, levantar a lâmpada até ajustar o valor no radiômetro.

CUIDADOS: Não tocar na parte traseira do soquete. Lâmpada estará quente. Utilizar óculos e protetor solar enquanto a lâmpada estiver acesa.

### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (FOTOCATALISADOR TiO<sub>2</sub>)

Materiais: Béquer rodamina, TiO<sub>2</sub>, espátula, balança, Proveta 50 mL, Solução RhB 40 ppm

- Pesar 0,0275 g de TiO<sub>2</sub> no béquer
- Medir 50mL de solução RhB 40ppm com a proveta
- Adicionar a solução ao béquer com catalisador
- Separar 1mL da solução RhB no tubo de Eppendorf (Ponto -60)
- Medir o pH da solução – pH inicial
- Tampar a solução com papel alumínio e levar ao reator

### PREPARAÇÃO DO ENSAIO

- Ligar banho com temperatura ajustada em 30 °C

- Centralizar reator com âncora dentro do reator
- Colocar água no banho até cobrir o nível de solução dentro do reator
- Ligar agitador e ajustar velocidade
- Fixar as mangueiras de coleta, borbulhador e termopar no reator
- Ligar borbulhador e termopar
- Tampar o reator e aguardar 30min
- Ligar a lâmpada e aguardar 30min
- Coletar a primeira amostra de 1mL (Ponto 0) e retirar a tampa do reator (simultâneo)
- Coletar amostras de 1mL nos tempos 5, 15, 30, 60 min
- Anotar a temperatura em cada ponto

#### ANÁLISE DAS AMOSTRAS

- Medir pH final da solução
- Centrifugar as amostras por 20 min no método 2 da centrifuga
- Diluir 0,5 mL de cada amostra em 4,5 mL de água destilada e deionizada nos tubos âmbar – utilizar o sobrenadante
- Ler as amostras no espectrofotômetro

## APÊNDICE B – Artigo publicado no VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados



VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados  
II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados  
3 a 6 de novembro de 2015  
Escola de Engenharia-UFMG - Belo Horizonte – MG - Brasil

### DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE CATALISADORES IMOBILIZADOS EM TECIDO

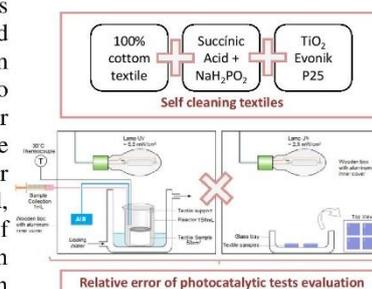
### METHOD DEVELOPMENT FOR EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF IMMOBILIZED PHOTOCATALYST IN TEXTILE MATERIAL

Crissiê D. Zanrosso<sup>\*</sup>; Marla A. Lansarin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luiz Englert, s/n°, Porto Alegre, Brasil. \*crissie@enq.ufrgs.br

#### RESUMO

New photocatalytic activity evaluation methods for textiles are required due mainly to the samples characteristics and high relative error provided by standard tests. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) immobilized in cotton samples were used to check, through relative error, a new approach for photocatalytic activity evaluation with Resazurin (Rz) and the results were compared with standard test relative errors. For standard test, relative errors of 11,3±9,5% were obtained, meanwhile for Rz test, it was possible to achieve errors of 6,9±1,4%. The Rz tests had proved to be more efficient than standard tests for the evaluation of catalysts immobilized in cotton textiles.



#### INTRODUÇÃO

É possível obter tecidos com propriedades autolimpantes e bactericidas recobrando-se suas fibras com fotocatalisadores. Encontram-se na literatura diversos trabalhos que tratam da imobilização de TiO<sub>2</sub> sobre algodão, poliéster e outros têxteis (GUPTA; GULRAJANI, 2015). Nestes estudos, os autores procuraram avaliar a qualidade dos têxteis obtidos através da descoloração de manchas de café, vinho, suor, entre outros (MEILERT *et al.*, 2005). Ocorre que este mecanismo se dá através de uma reação fotocatalítica e o que está sendo medido é a atividade dos fotocatalisadores. O desenvolvimento de um ensaio padrão para a determinação desta atividade é, portanto, de grande importância, pois permitiria uma comparação adequada entre os diferentes têxteis que estão sendo obtidos.

O ensaio mais usado para a determinação de atividade fotocatalítica é feito em bateladas, com o material a ser analisado submerso em um meio líquido no qual a molécula teste, geralmente um corante, encontra-se dissolvida. É necessário empregar algum tipo de agitação, aeração e uma fonte de radiação UV ou visível. Este tipo de ensaio é difícil de ser aplicado para a avaliação de catalisadores imobilizados em tecidos, pois o mesmo tende a se deslocar no meio líquido, o que dificulta a agitação e distribuição de luz e ainda permite pequenos deslocamentos de catalisador que não podem ser mensurados, mas que influenciam de forma aleatória nos resultados. Por conta disso, novos métodos de avaliação da atividade precisam ser explorados.

Mills *et al.* (2013) desenvolveram um método de avaliação semi-quantitativa para superfícies autolimpantes, em especial vidro, a partir de uma reação de fotoredução de Resazurin (Rz) na presença de glicerol. O teste é realizado a partir da formação de uma



VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados  
 II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados  
 3 a 6 de novembro de 2015  
 Escola de Engenharia-UFMG - Belo Horizonte – MG - Brasil

película sobre a superfície da amostra, que altera a cor inicial azul para vermelho quando exposto à luz UV (MILLS *et al.*, 2013). O método apresenta grande potencial para avaliação de catalisadores imobilizados em tecidos por evitar o deslocamento e permitir que a amostra seja uniformemente iluminada.

O presente estudo busca identificar um método para avaliação de atividade fotocatalítica de catalisadores imobilizados em tecidos, mais especificamente para dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) depositados em tecidos de algodão.

#### METODOLOGIA

**IMOBILIZAÇÃO:** Tecidos 100% algodão com área de 50 cm<sup>2</sup> foram primeiramente mergulhados em detergente não iônico incolor em temperatura ambiente, e, após, foram lavadas com água destilada em abundância. As amostras foram secas em estufa a 100 °C durante 1 h e, então, submergidas em uma solução aquosa de ácido succínico (6%/m/m) na presença do catalisador NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (4%/m/m) durante 1 h. Após secagem de 3 min a 90 °C, os tecidos foram curados a 200 °C por 2 min. As amostras pré-tratadas foram então submergidas em uma solução de TiO<sub>2</sub> P25 5 g L<sup>-1</sup>, previamente sonicada por 30 min, pelo período de 30 min, e secas em estufa por 1 h à 100 °C. As amostras secas foram mergulhadas em água destilada e deionizada e colocadas em banho de ultrassom por 5 min com o objetivo de remover partículas de TiO<sub>2</sub> em excesso. O método de queima por mufla foi utilizado para determinação do percentual de TiO<sub>2</sub> presente no tecido. A superfície das amostras foi caracterizada por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM 6060.

**ENSAIO PADRÃO:** Foi utilizado teste de decomposição de Rodamina B (RhB) (20 mg L<sup>-1</sup>). O sistema foi deixado no escuro por 2 h para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção e em seguida, utilizou-se uma lâmpada UV (5,5 mW cm<sup>-2</sup>) e o progresso da reação foi monitorado pela coleta de amostras em diferentes períodos de tempo, as quais foram analisadas por espectrofotômetro UV/visível ( $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ ). Amostras de 50 cm<sup>2</sup> foram utilizadas para um volume reacional de 150 mL.

**ENSAIO Rz:** A solução de Resazurin foi preparada por meio da mistura por agitação magnética de 50 g de Hidróxietilcelulose (0,8%/m/m), 25 mg de corante Resazurin, 4 mL de glicerol e 90 µL de Polissorbato 20 por 12 h consecutivas. As amostras foram recortadas e dispostas em recipientes de tamanho idêntico de 18 cm<sup>2</sup>. Após, 5 mL de solução foram postos sobre os tecidos para então, suporte e amostras, serem mantidas em estufa por 5 h e posteriormente testadas em ensaio utilizando lâmpada UV (2,5 mW cm<sup>-2</sup>) e um suporte no qual as amostras ficaram fixadas. As amostras foram digitalizadas em impressora multifuncional Hewlett-Packard modelo CB022A e então avaliadas pelo software Image J versão 1.48. Dez amostras foram utilizadas para obtenção dos erros percentuais médios.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora adaptações de diversos tipos, como por exemplo, imobilizar o tecido em uma moldura, tenham sido realizadas na tentativa de melhorar a reprodutibilidade do ensaio convencional, a análise dos resultados apresentados na Tabela 1 mostra que este ensaio não é adequado para a medida da atividade fotocatalítica deste tipo de material. O erro relativo médio entre todos os pontos da curva de concentração em função do tempo para o ensaio padrão é 63% maior do que para o ensaio Rz. Esta diferença é ainda maior quando considerado apenas o último ponto, em torno de 3x. O pior desempenho do ensaio convencional é, provavelmente, causado pelo catalisador que se desprende do tecido. Embora em pequena quantidade, este catalisador passa a atuar em



VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados  
II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados  
3 a 6 de novembro de 2015  
Escola de Engenharia-UFMG - Belo Horizonte – MG - Brasil

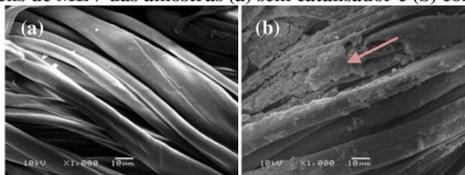
suspensão, situação na qual é muito mais ativo, o que deturpa os resultados. Além disso, a quantidade de catalisador que se desprende não pode ser medida com exatidão, e os cálculos das constantes cinéticas, que devem ser avaliadas por grama de catalisador, tornam-se insatisfatórios.

Tabela 1. Erros percentuais médios dos ensaios padrão e Rz.

Ensaio	Erro percentual médio entre todos os pontos (%)	Erro percentual médio no último ponto (%)
Padrão	11,3±9,5	29,3
Rz	6,9±1,4	9,1

Também foi possível notar que o método escolhido para fixação do catalisador não proporciona uma cobertura uniforme da amostra, como mostra a Figura 1, onde se observam espaços vazios e aglomerados, que reduzem a área iluminada disponível e consequentemente impactam a atividade fotocatalítica. Logo, a diferença observada entre os ensaios realizados com Rz também é devida à heterogeneidade das amostras.

Figura 1. Imagens de MEV das amostras (a) sem catalisador e (b) com catalisador.



O tempo de branqueamento médio foi de 42,1±5,5 min, um erro relativo de 13%, também creditado à heterogeneidade das amostras. Todavia, este ainda é consideravelmente menor do que o que os erros alcançados com o ensaio convencional, tanto no presente trabalho, como reportados na literatura (~20%) (MILLS *et al.*, 2013).

## CONCLUSÕES

É possível concluir que a avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores imobilizados em tecido é melhor realizada com o ensaio Rz, levando a resultados que apresentam erros relativos menores quando comparados ao método convencional, comumente utilizado para catalisadores imobilizados em outras matrizes.

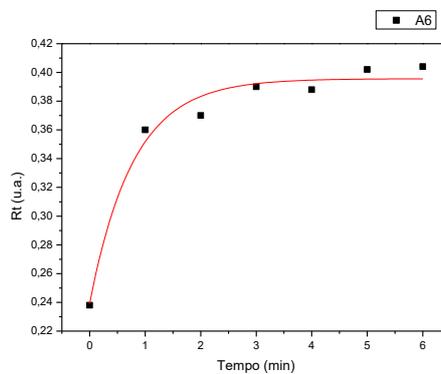
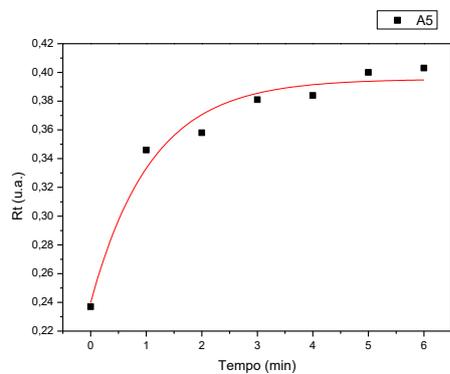
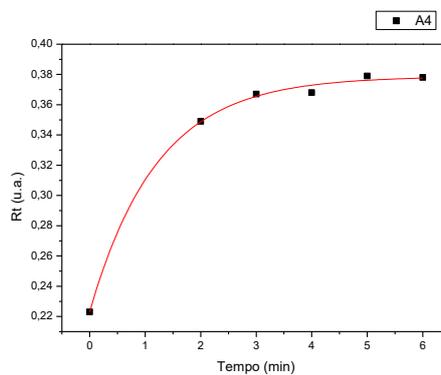
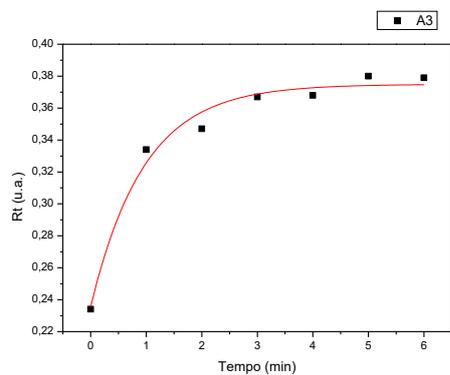
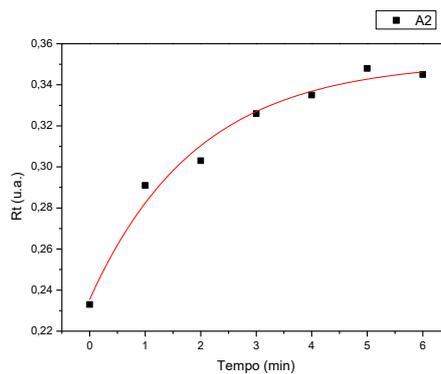
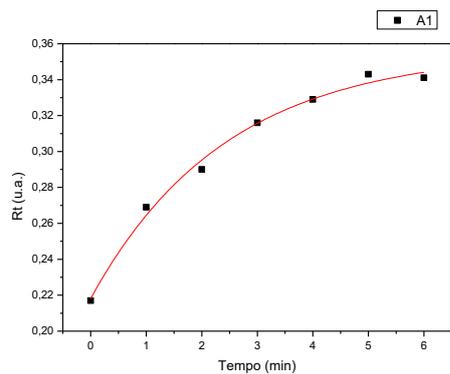
## AGRADECIMENTOS

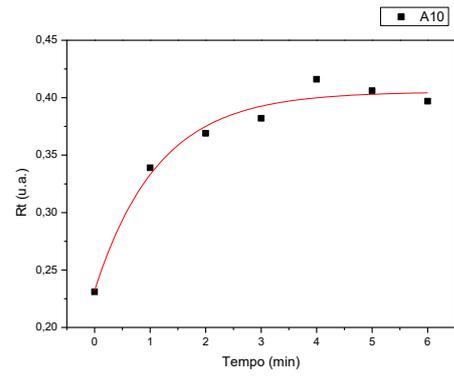
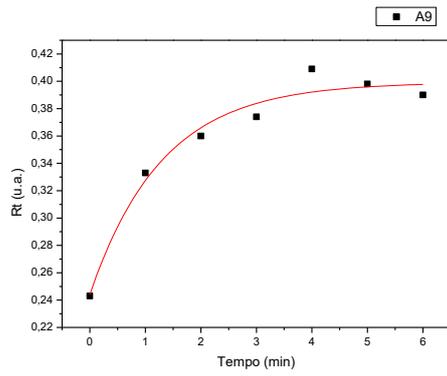
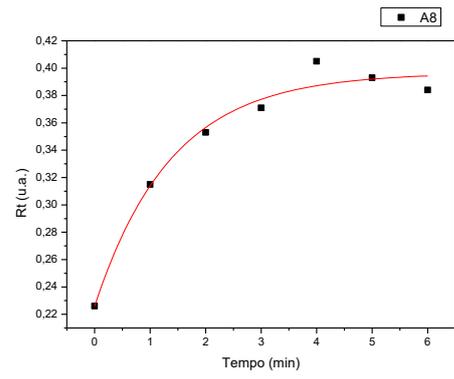
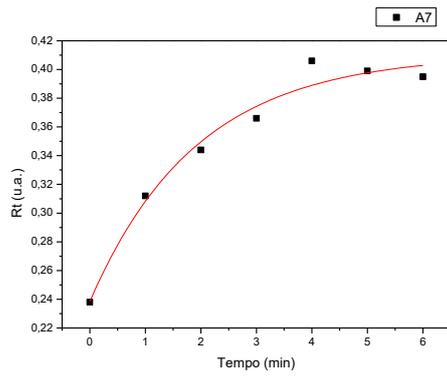
Os autores agradecem o auxílio financeiro da CAPES e do CNPq para realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

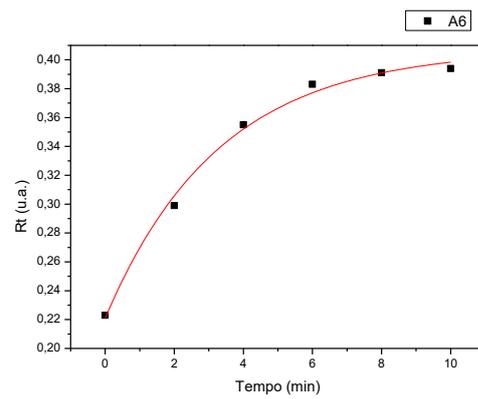
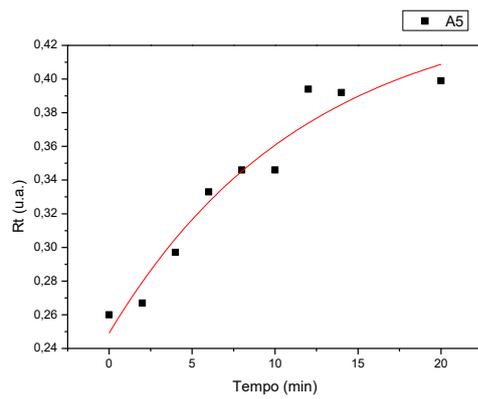
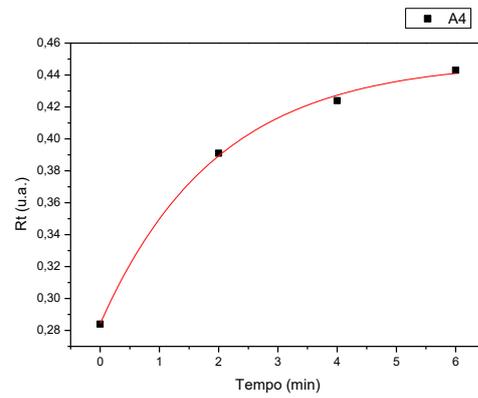
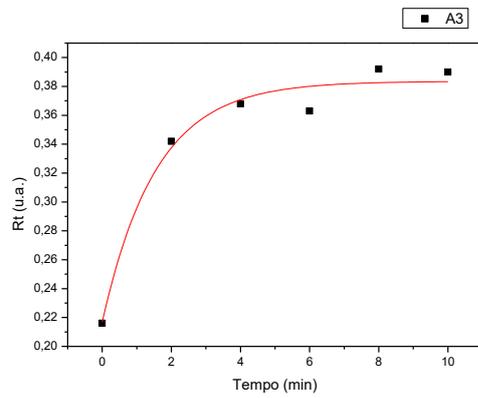
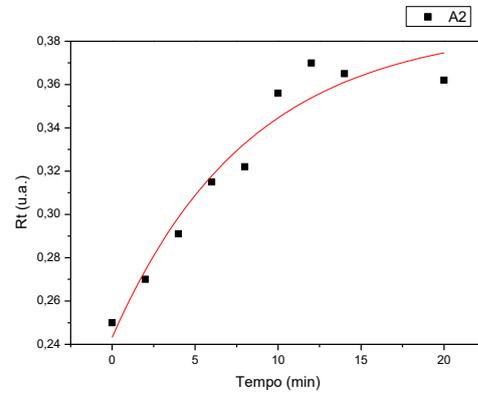
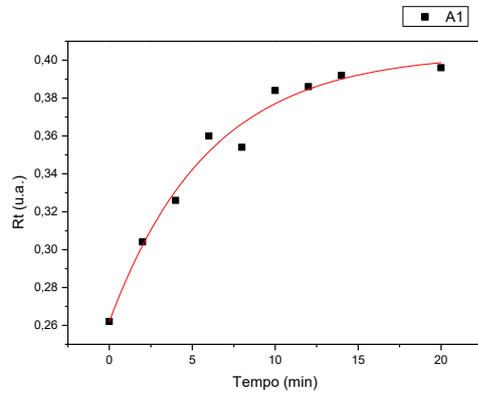
- GUPTA, D; GULRAJANI, M. L. Self-cleaning finishes for textiles. In: PAUL, R. *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*. Cambridge: Elsevier, 29 oct 2015. p. 257-281.
- MEILERT, K. T. *et al.* Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> clusters attached by chemical spacers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.237, p.101–108, 2005.
- MILLS, A. *et al.* A simple method for rapid testing of photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, v.272, p.18–20, 2013.

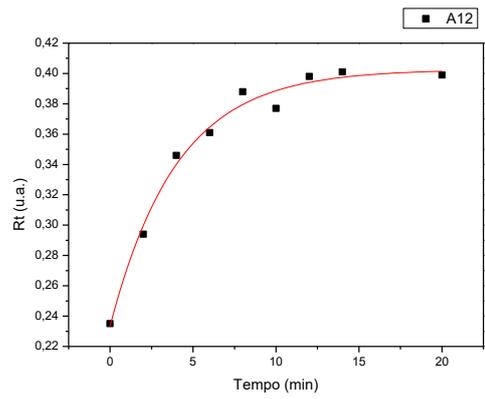
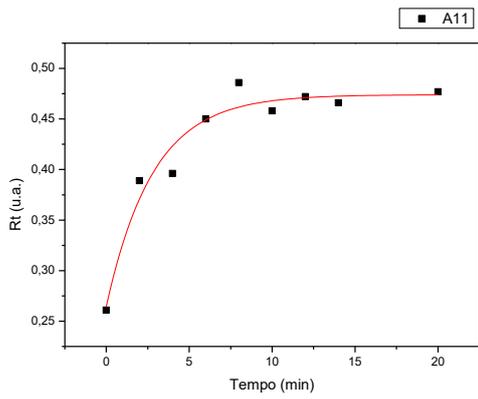
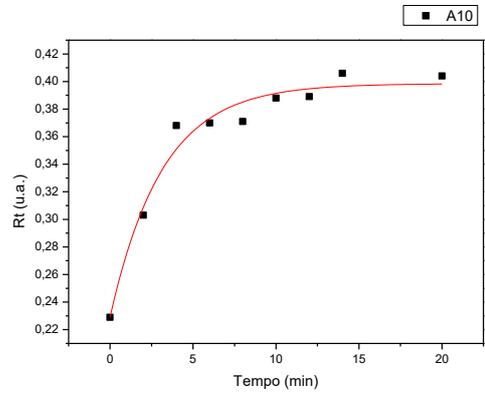
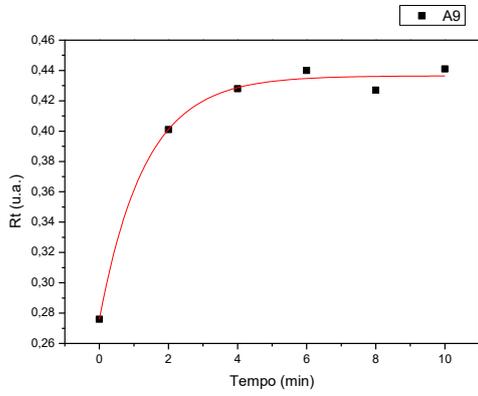
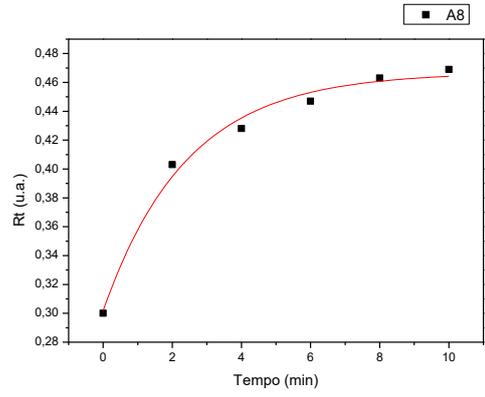
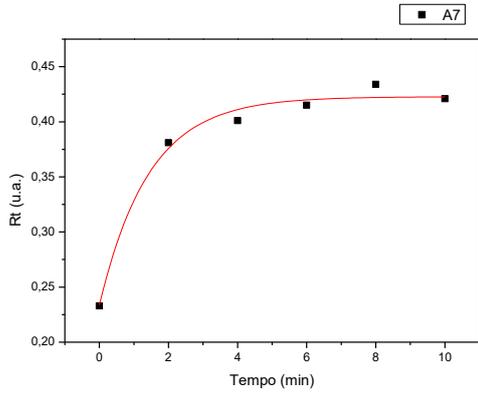
## APÊNDICE C – Ajuste das curvas para avaliação da repetibilidade

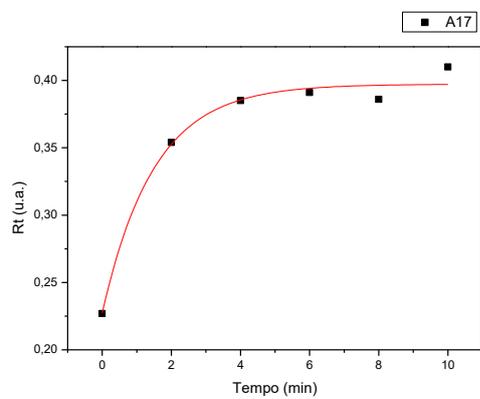
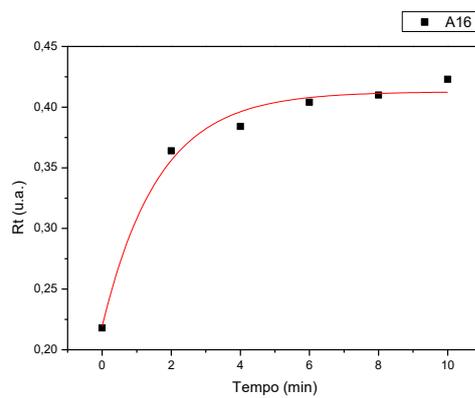
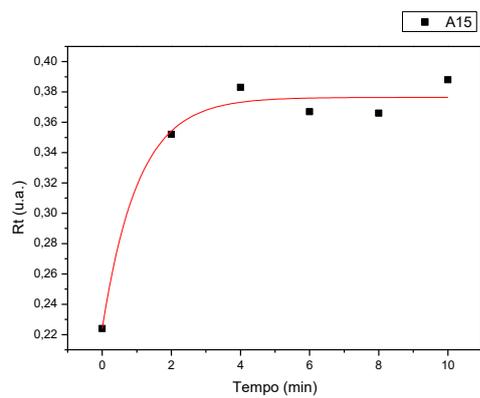
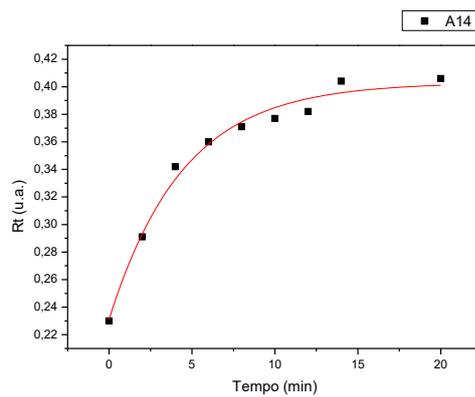
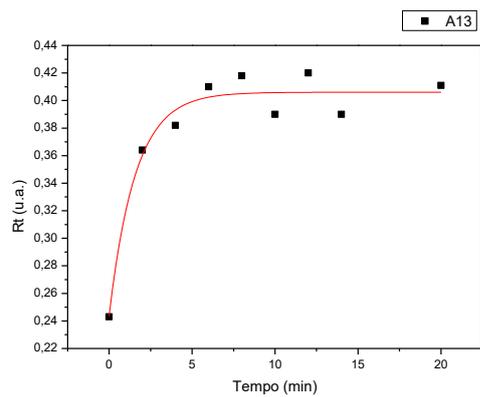


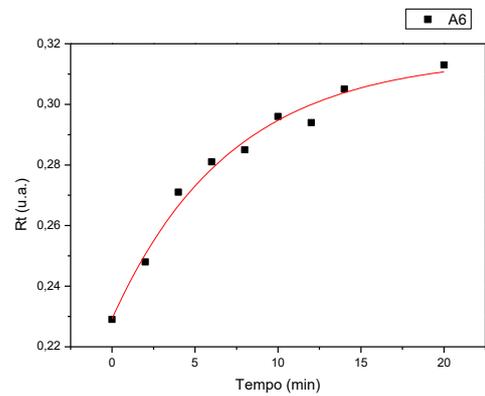
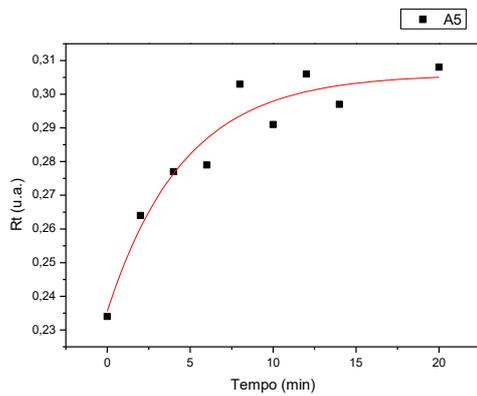
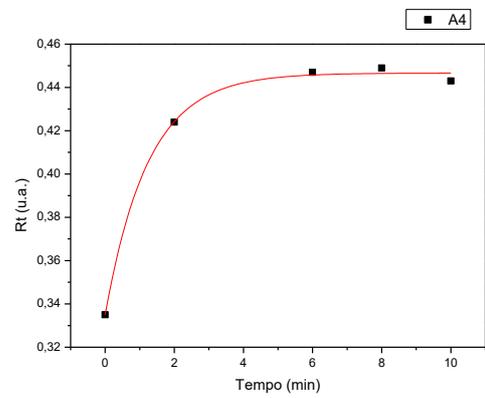
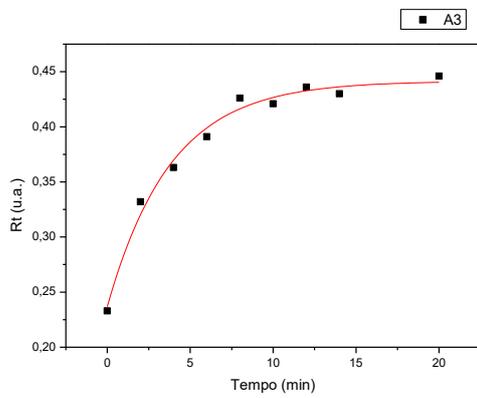
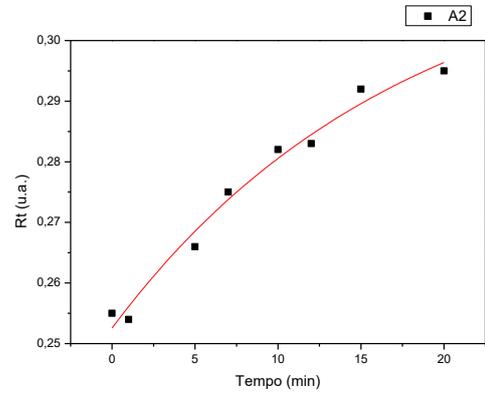
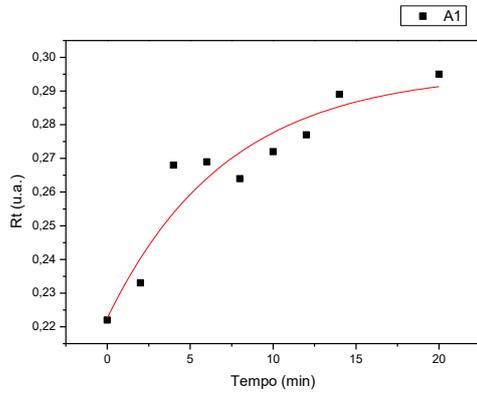


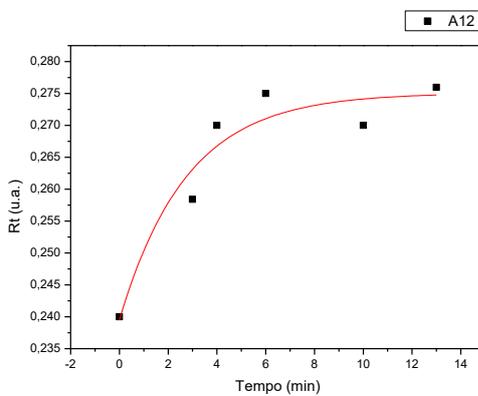
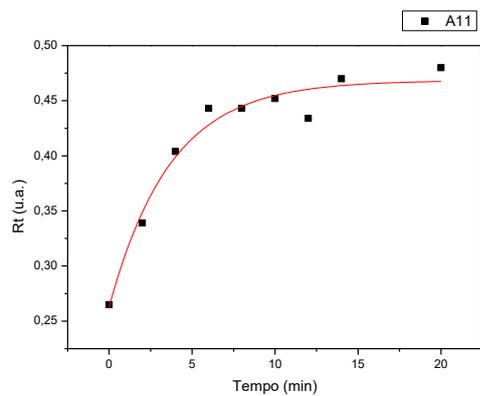
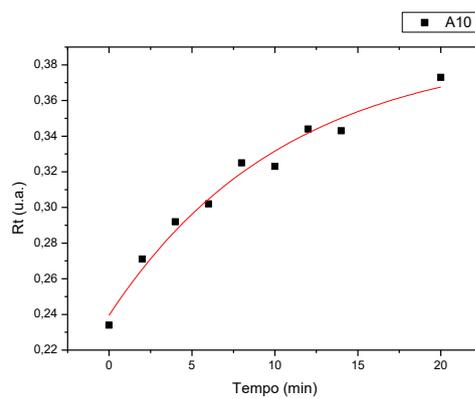
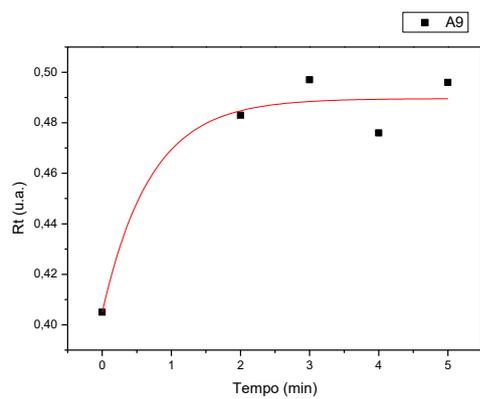
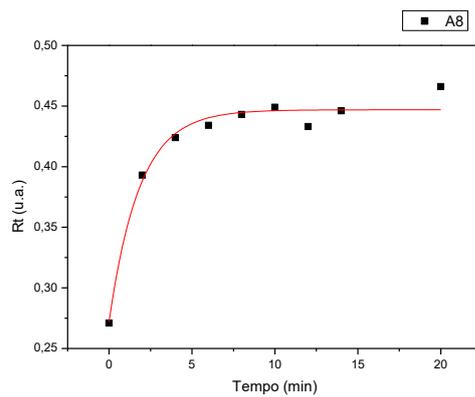
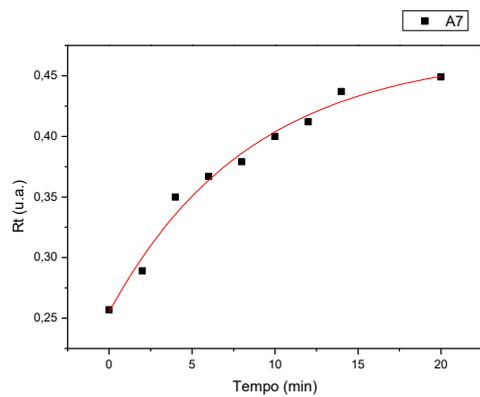
APÊNDICE D – Curvas 'Rt versus tempo' para as amostras preparadas com ácido succínico

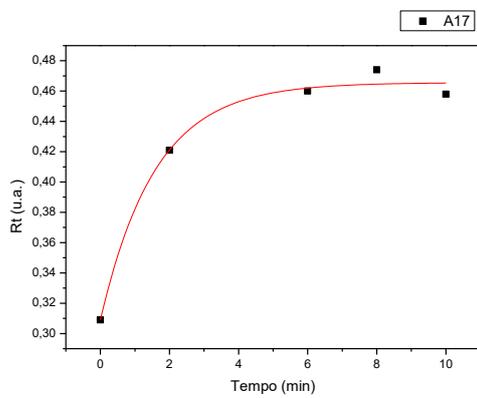
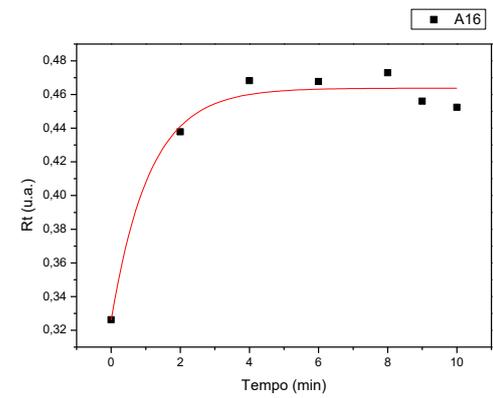
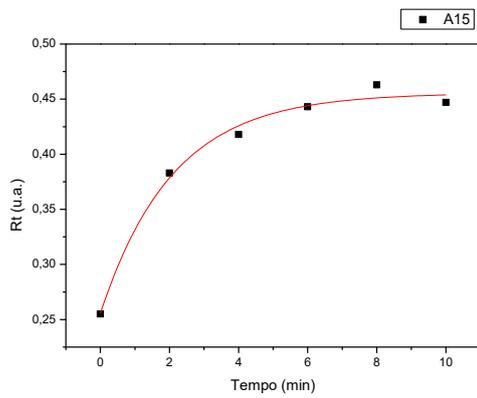
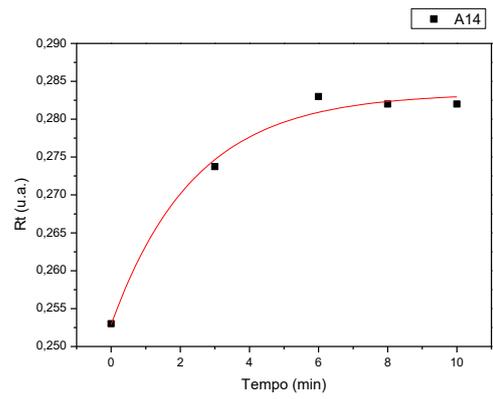
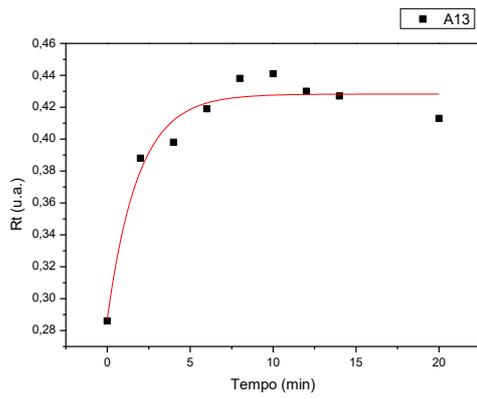




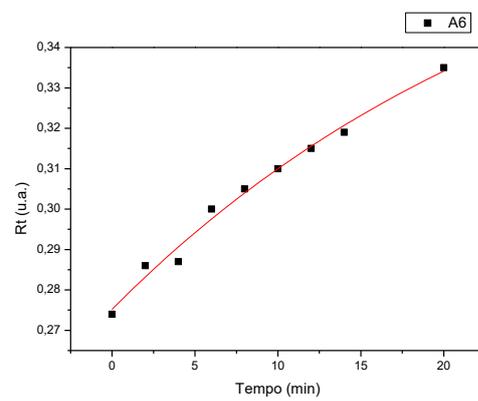
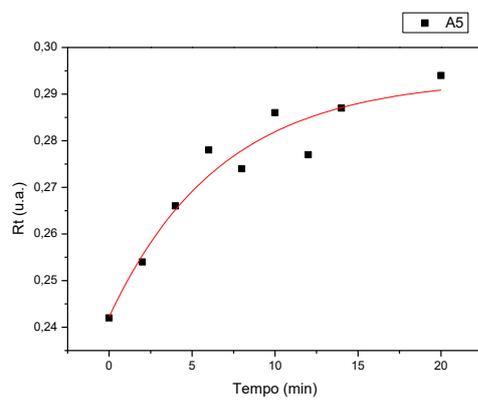
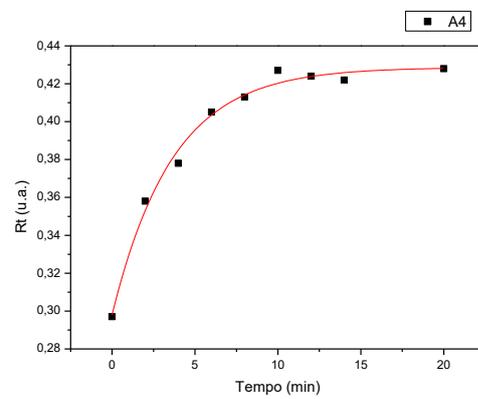
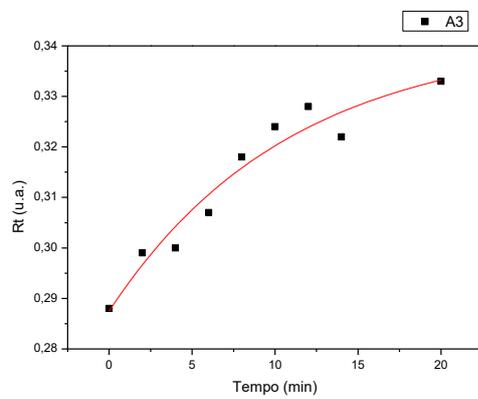
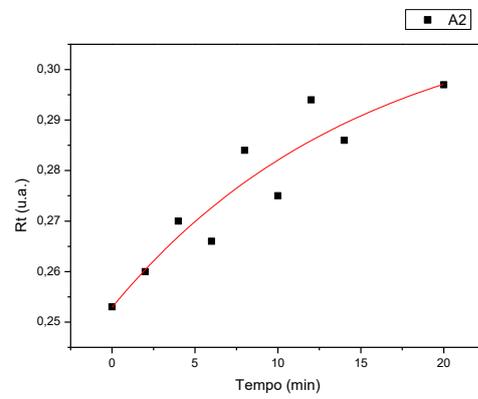
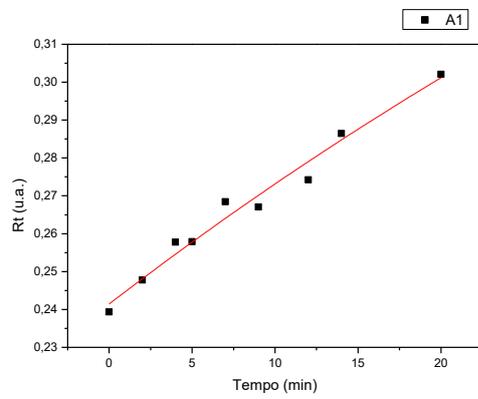


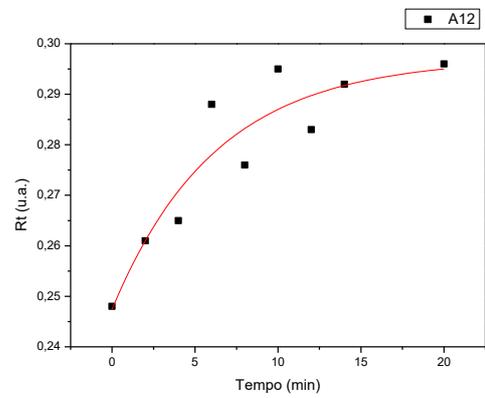
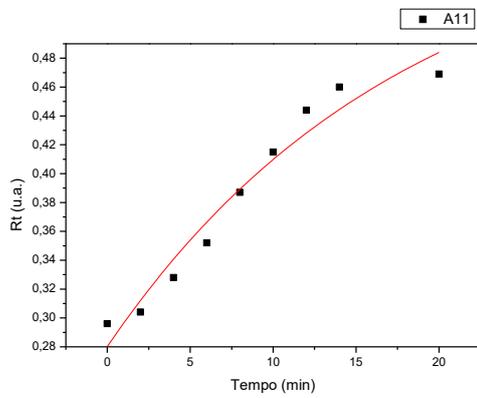
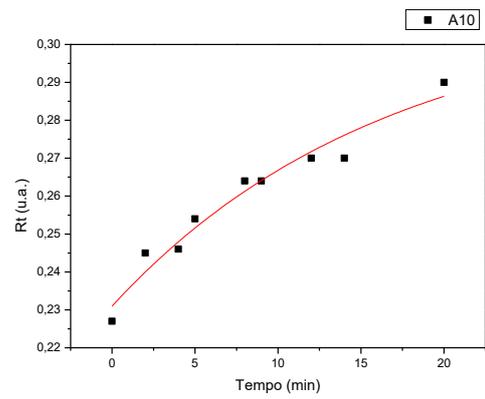
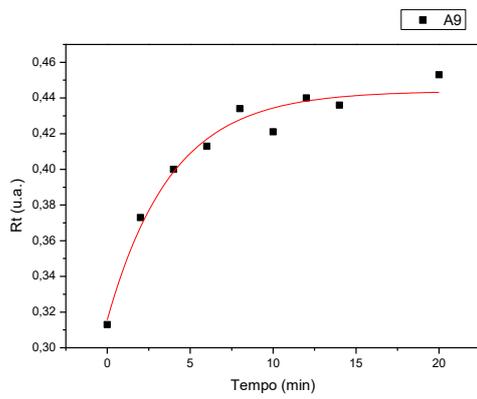
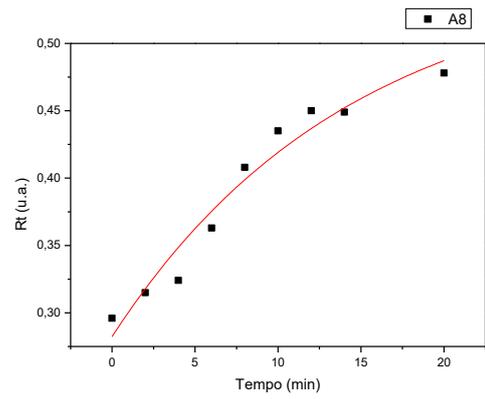
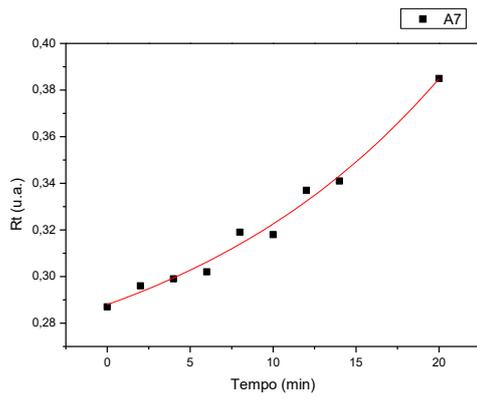
APÊNDICE E – Curvas 'R<sub>t</sub> versus tempo' para as amostras preparadas com ácido cítrico

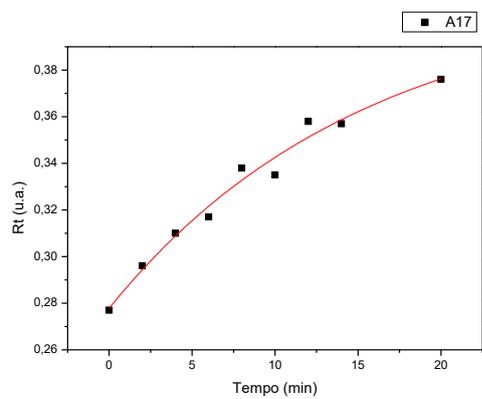
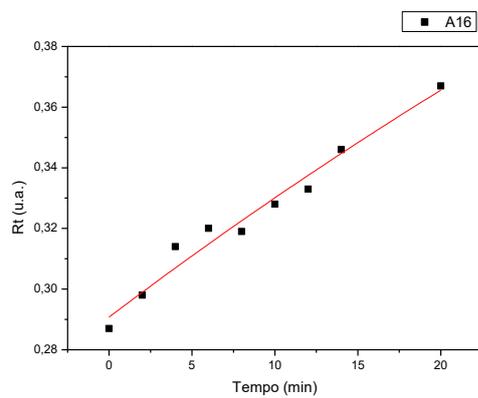
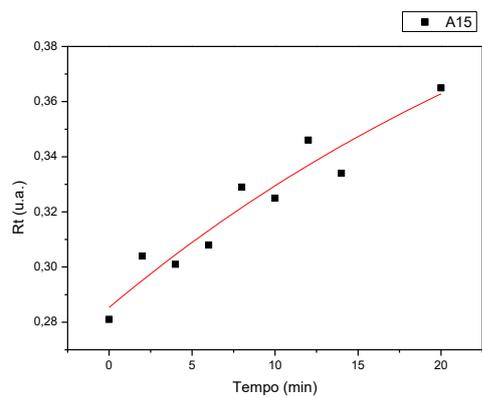
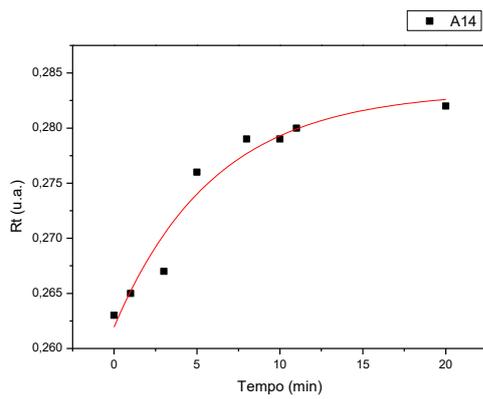
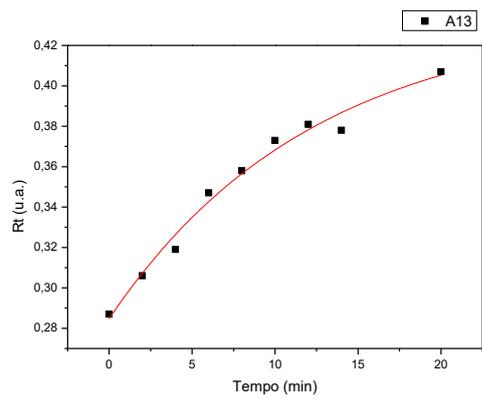




## APÊNDICE F – Curvas 'R<sub>t</sub> versus tempo' para as amostras preparadas com ácido maleico







APÊNDICE G – Tabela dos parâmetros calculados pelo melhor ajuste para as curvas das amostras tratadas com ácido succínico

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>Red. Chi-Quad</b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>Rt90</b>
A1	-0,14173	5,98334	0,40371	5,24E-05	0,9751	0,385037
A2	-0,14414	8,22022	0,38731	1,36E-04	0,9311	0,361511
A3	-0,1713	1,74074	0,38875	1,10E-04	0,9665	0,37162
A4	-0,14501	1,33523	0,42831	2,64E-04	0,8934	0,413809
A5	-0,19578	11,83284	0,44482	1,92E-04	0,9325	0,392735
A6	-0,18497	3,28168	0,40618	4,08E-05	0,9894	0,387315
A7	-0,19373	1,58898	0,42795	1,98E-04	0,9533	0,408577
A8	-0,15181	1,82589	0,45189	1,92E-04	0,9281	0,436710
A9	-0,14922	1,02715	0,42501	2,48E-04	0,9049	0,410087
A10	-0,16949	3,14571	0,39848	1,17E-04	0,9644	0,381270
A11	-0,20953	2,81768	0,47400	3,04E-04	0,9405	0,452894
A12	-0,16929	4,01696	0,40264	5,40E-05	0,9832	0,384667
A13	-0,16264	1,57697	0,40603	1,82E-04	0,9397	0,389766
A14	-0,17197	4,44922	0,40298	5,78E-05	0,9824	0,384056
A15	-0,15115	1,00237	0,37499	3,66E-04	0,8672	0,359876
A16	-0,19697	1,75227	0,41671	9,49E-05	0,9780	0,397004
A17	-0,17412	1,60301	0,40152	2,89E-05	0,9913	0,384108

APÊNDICE H – Tabela dos parâmetros calculados pelo melhor ajuste para as curvas das amostras tratadas com ácido cítrico

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>Red. Chi-Quad</b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>Rt90</b>
A1	0,05851	-31,3091	0,19385	4,88E-06	0,9824	0,299448
A2	-0,07769	21,1589	0,32741	2,31E-05	0,9064	0,292470
A3	-0,20477	3,8150	0,44149	7,79E-05	0,9835	0,420041
A4	-0,09612	0,6838	0,43106	2,73E-04	0,7761	0,421449
A5	-0,07044	4,6028	0,30596	4,70E-05	0,9185	0,298088
A6	-0,08666	7,1000	0,31589	1,38E-05	0,9813	0,302571
A7	-0,21494	8,5122	0,47003	8,46E-05	0,9796	0,430086
A8	-0,17494	1,8292	0,44690	1,06E-04	0,9691	0,429396
A9	-0,07688	0,0186	0,48834	1,50E-04	0,8832	0,480653
A10	-0,15106	10,6226	0,39056	4,76E-05	0,9733	0,354763
A11	-0,20570	3,6772	0,46832	2,10E-04	0,9569	0,446949
A12	-0,04437	5,9025	0,28140	1,21E-04	0,5899	0,275613
A13	-0,14107	1,8597	0,42823	1,37E-04	0,9400	0,414123
A14	-0,04297	5,4446	0,29394	4,67E-05	0,7971	0,288662
A15	-0,18685	1,6896	0,44136	1,65E-04	0,9580	0,422675
A16	-0,17382	0,7993	0,49224	7,05E-05	0,9868	0,474561
A17	-0,13598	0,9738	0,44455	4,86E-04	0,7954	0,430952

APÊNDICE I – Tabela dos parâmetros calculados pelo melhor ajuste para as curvas das amostras tratadas com ácido maleico

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>Red. Chi-Quad</b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>Rt90</b>
A1	-0,27573	8,1901	0,51718	1,18E-05	0,9683	0,295206
A2	-0,06020	15,0965	0,31312	3,67E-05	0,8415	0,292691
A3	-0,05435	10,8510	0,34184	1,61E-05	0,9313	0,328665
A4	-0,13075	3,6405	0,42867	2,30E-05	0,9880	0,415109
A5	-0,05126	6,7050	0,29345	2,28E-05	0,9177	0,285993
A6	-0,11398	27,461	0,38917	5,57E-06	0,9845	0,328255
A7	0,04324	-17,0072	0,24474	1,66E-05	0,9820	0,375199
A8	-0,27238	14,3338	0,55467	2,61E-04	0,9432	0,466690
A9	-0,12825	3,8486	0,44391	6,49E-05	0,9654	0,430446
A10	-0,03987	5,9182	0,29733	5,09E-05	0,7715	0,292118
A11	0,04314	-6,8943	0,25198	2,68E-05	0,9748	0,380188
A12	-0,04960	6,2531	0,29702	4,95E-05	0,8275	0,290242
A13	-0,14984	12,2611	0,43454	3,20E-05	0,9795	0,393168
A14	-0,02626	6,8744	0,28681	2,14E-05	0,7442	0,282897
A15	-0,18086	35,7594	0,46620	6,63E-05	0,8993	0,355072
A16	-0,40203	97,1354	0,69280	2,19E-05	0,9620	0,358099
A17	-0,13508	15,3231	0,41289	2,67E-05	0,9741	0,366415