

## VI-038 – O USO DA FOTOCATÁLISE PARA A DESINFECÇÃO E DESODORIZAÇÃO DO AR INTERNO

### **Marina Eller Quadros**<sup>(1)</sup>

Eng<sup>a</sup> Sanitarista e Ambiental graduada pela Universidade Federal de Santa Catarina (2003/2). Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista do CAPES. Pesquisadora do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr/ENS/UFSC .

### **Leonardo Hoinaski**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrando em Engenharia Ambiental da UFSC.

### **Waldir Nagel Schirmer**

Prof. Adjunto Eng. Ambiental da UNICENTRO; Eng<sup>o</sup> Químico graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Eng. Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutor em Eng<sup>a</sup> Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

### **Henrique de Melo Lisboa**

Prof. do ENS/UFSC; Eng. Civil pela UFSC (1980); Especialização em Hidrologia pela Escola de Hidrologia e Recursos Hidráulicos - Madrid (1981); Mestre em Meteorologia - USP (1986); DEA em Química da Poluição Atmosférica e Física do Meio-ambiente pela Université Paris VII (1993); Doutor em Poluição Atmosférica pela Université de Pau/Ecole des Mines d'Alès (França, 1996).

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Campus Universitário-Trindade, Florianópolis, SC. Universidade Federal de Santa Catarina-Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental, CEP.: 88040-970 Brasil. Fone (48) 3721-7739 Fax: (048) 3234-6459 - e-mail: [marinaequadros@yahoo.com](mailto:marinaequadros@yahoo.com)

### **RESUMO**

São diversas as técnicas de tratamento do ar. Este trabalho trata de uma revisão teórica sobre a fotocatalise e a sua aplicação específica para o tratamento do ar interno. A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, que são aqueles que utilizam radicais livres, como o radical hidroxila, para degradar os compostos poluentes em espécies químicas inócuas (geralmente dióxido de carbono e água). Exemplos de processos oxidativos avançados são a oxidação por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, radiação UV, ozonização, e a combinação destes. Estes processos vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. Nos processos fotocatalíticos, este radical hidroxila é formado a partir de moléculas de água em contato com a superfície do catalisador, ativado pela luz. O princípio básico da fotocatalise está intimamente ligado às características do catalisador e da estrutura cristalina do mesmo. As aplicações ambientais mais comuns da fotocatalise utilizam-se de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como elemento catalisador. Entre as principais aplicações cita-se o tratamento da água e do ar, destacando-se a desinfecção e desodorização de correntes de ar com baixas concentrações de poluentes, como em ambientes internos de edifícios residenciais ou comerciais. As limitações desta técnica de tratamento estão na faixa de comprimento de onda da luz absorvida e no tamanho das moléculas poluentes a serem tratadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ar interno, dióxido de titânio, fotocatalise, odor, poluição do ar.

### **INTRODUÇÃO**

Com o despertar da consciência ambiental pela sociedade de modo geral, problemas ambientais até então ignorados, como a qualidade do ar interno e os odores ambientais, têm ganhado uma atenção cada vez maior a nível mundial. No domínio da saúde ocupacional, a hipersensibilidade química associada aos edifícios é uma das preocupações da atualidade. A exposição repetida a baixas concentrações de substâncias químicas presentes no ar interno pode levar à “sensibilização química múltipla” onde o indivíduo afetado passa a reagir a concentrações cada vez mais baixas de poluentes (COHEN, 2004).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a “síndrome do edifício doente” (SED) descreve uma condição médica em que os ocupantes de um determinado edifício sofrem de sintomas de doenças ou se sentem mal sem haver um motivo aparente para isto. Os sintomas tendem a se tornar mais fortes enquanto a

peessoa está dentro do edifício e tendem a diminuir e até desaparecer quando esta pessoa está longe deste ambiente. A SED resulta numa diminuição substancial do desempenho no trabalho e nas relações interpessoais, além de uma perda considerável de produtividade (COHEN, 2004).

As doenças causadas pelo ar interno insalubre já estão entre as principais causas de pedidos de afastamento do trabalho, tanto nos Estados Unidos quanto na Europa. A OMS contabilizou a contribuição de uma variedade de fatores de riscos a doenças e determinou que a poluição do ar interno é o 8º fator de risco mais importante, e que este é responsável por 2,7% do conjunto de casos de doenças no mundo (WHO, 2006).

Segundo a EPA (2005), indivíduos de terceira idade passam até 90% do seu tempo em ambientes fechados, e os poluentes contidos no ar desses ambientes podem ser perigosamente tóxicos, principalmente para indivíduos suscetíveis a derrame cerebral e doenças cardíacas.

Há diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de poluentes no ar, como técnicas de adsorção, lavagem de gases, e até mesmo a incineração de gases. Métodos de tratamento com base na adsorção e absorção possuem o inconveniente de gerar um outro resíduo a ser tratado, já que o poluente é somente transferido do meio gasoso para o líquido receptor (no caso da absorção) ou, no caso da adsorção, para um material poroso, como o carvão ativado. Outras tecnologias, como a incineração, representam um alto custo de instalação e operação. Existe ainda a tecnologia da biofiltração, que também é recomendada para o tratamento de odores e apresenta baixo custo, mas é de difícil controle e operação.

Ziulli e Jardim (1998) apontou que entre as tecnologias atualmente empregadas para tratamento de resíduos e as tecnologias desejáveis, baseadas na sustentabilidade ambiental (concepção ainda idealizada), existe um grande abismo científico e tecnológico. Dentre as técnicas de tratamento disponíveis, a fotocatalise é considerada uma técnica de ponta, já que faz uso da nanotecnologia para a criação das estruturas dos catalisadores. Segundo Nogueira e Jardim (1998), a possibilidade de aplicação da fotocatalise para a descontaminação ambiental foi documentada pela primeira vez em 1983. Esta técnica se aproxima das soluções apontadas para o problema da sustentabilidade ambiental.

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, tendo em vista a transformação da energia solar em energia química (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os processos de fotocatalise podem ser apontados como uma solução tecnológica bastante interessante, já que tratam quimicamente os compostos poluentes, transformando os contaminantes em produtos mineralizados. Segundo Hoffmann *et al.* (1995), esta é uma tecnologia promissora para um grande número de aplicações ambientais, como a purificação do ar, desinfecção da água, remediação de resíduos perigosos, e tratamento de efluentes.

O princípio básico da fotocatalise está intimamente ligado às características do catalisador e da estrutura cristalina do mesmo. A sua nanoestrutura cristalina tem influência direta na eficiência do contato entre este e as moléculas a serem catalisadas, tendo assim uma forte dependência do conhecimento da nanotecnologia.

A nanotecnologia é a ciência da pesquisa e produção na escala nano, ou escala atômica. O princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir dos átomos. É uma área promissora, mas que dá apenas seus primeiros passos, mostrando, contudo, resultados surpreendentes (na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, *chips* entre outros) (WIKIPÉDIA, 2006). Nanomateriais são aqueles que possuem uma dimensão igual ou menor que 100 nanômetros (0,1  $\mu\text{m}$ ), que é aproximadamente a dimensão de um vírus (HOOD, 2006). Assim, a nanotecnologia envolve o desenvolvimento e aplicação de nanoestruturas.

Segundo Segato (200\_), os processos oxidativos avançados (POA) são capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas, tais como gás carbônico e água. Através destes processos, compostos orgânicos e inorgânicos são oxidados a mineralização pela reação com os portadores de cargas livres, entre eles o radical hidroxila formado pela quebra de uma molécula de água. Os POA vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A fotocatalise pertence à classe dos processos oxidativos avançados.

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea). (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Neste artigo são descritos os principais fundamentos da fotocatalise, seus parâmetros e principais usos aplicados a descontaminação do ar de ambientes internos.

## FUNDAMENTAÇÃO

### Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados são aqueles que utilizam o radical hidroxila para oxidar poluentes em espécies químicas inócuas (geralmente dióxido de carbono e água). Exemplos de processos oxidativos avançados são a oxidação por  $H_2O_2$ , radiação UV, ozonização, e a combinação destes. Estes processos vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo.

Devido à sua alta reatividade, radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como  $CO_2$  e água (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A fotocatalise pertence à classe dos processos oxidativos avançados, pois o radical hidroxila é gerado a partir da sua reação, na quebra da molécula de água.

### Radiação Ultra Violeta (UV)

A fração mais energética do espectro ultravioleta, correspondente à faixa de 200 a 290 nm, é comumente utilizada como agente bactericida em tratamentos de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo uso de lâmpadas germicidas ( $\lambda = 254$  nm). (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Entretanto, o tratamento UV somente atua no DNA das células vivas, impedindo a sua replicação. Assim, restam no efluente a massa microbiana morta e os poluentes químicos a serem tratados.

Inazaki (2004) utilizou o fotocatalisador  $TiO_2$  (dióxido de titânio) para tratar efluentes contaminados com fenol, usando a luz negra e a germicida. A maior potência da lâmpada germicida ( $\lambda = 254$  nm) em comparação com a lâmpada de luz negra determinou uma maior eficiência na degradação do fenol.

### Mecanismo de fotocatalise

O fenômeno da fotocatalise heterogênea ocorre quando uma fonte de luz natural ou artificial ao ser irradiada excita um semi-condutor de maneira a conduzir à criação de portadores de cargas livres resultante da passagem de elétrons da banda de valência do semi-condutor até a banda de condutividade, através da zona intermediária. Estes portadores de carga, quando em contato com a molécula de água ou oxigênio, propiciam a formação de radicais altamente reativos, entre eles as hidroxilas, conhecidas por serem fortes agentes oxidantes. Além disso, os buracos formados pela transição dos elétrons pela banda de valência do semicondutor a base de  $TiO_2$ , também são capazes de “fotodegradar” moléculas de gases orgânicos (EVSTRATOV e CHIS, 2007) Existem três compostos intermediários altamente reativos formados pelo processo da fotocatalise (HOLMES, 2003):

- $O_2$  (oxigênio);
- $OH\cdot$  (radicais hidroxila);
- $H_2O_2$  (peróxido de oxigênio).

A tabela 1 (a seguir) lista o potencial oxidativo de algumas moléculas em relação ao hidrogênio.

Tabela1: Potencial de oxidação em relação ao hidrogênio.

Espécie	Potencial de oxidação (em relação ao hidrogênio)
Radical hidroxila, OH°	2,8
Radical O <sub>2</sub> °-	-0,33
Elétrons dentro da banda de condutividade (TiO <sub>2</sub> ), e-BC	-0,5
Buracos na banda de valência (TiO <sub>2</sub> ), h+BV	2,7
Ozonio, O <sub>3</sub>	2,07
Peróxido de hidrogênio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78

Estes radicais são gerados quando um composto fotocatalisador é irradiado por uma energia luminosa suficiente para suprir a sua energia de “bandgap”, ou seja, a energia necessária para mover um de seus elétrons de um campo da molécula para outro campo. Assim, são formadas duas “bandas”, a banda de valência (de onde o elétron foi retirado e formou-se uma lacuna), e a banda de condução (onde o elétron foi depositado). Assim que o fornecimento de energia luminosa é interrompido, o fotocatalisador retorna ao seu estado inicial inativo.

Quando uma molécula de água entra em contato com o catalisador no seu estado excitado, esta reage com o par elétron/lacuna em sua superfície (MONTAGNER, PASCHOALINO e JARDIM, 2005). Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O potencial gerado é suficientemente positivo para gerar radicais OH° a partir de moléculas de água adsorvidas na banda de valência do semicondutor. Já o elétron da banda de condução reage com o O<sub>2</sub> do ar, gerando espécies reativas como o peróxido e ânions superóxidos (RICÓN e PULGARIN, 2004; apud MONTAGNER, PASCHOALINO e JARDIM, 2005; HOFFMANN et al, 1995). Este mecanismo pode ser observado na Figura 1.

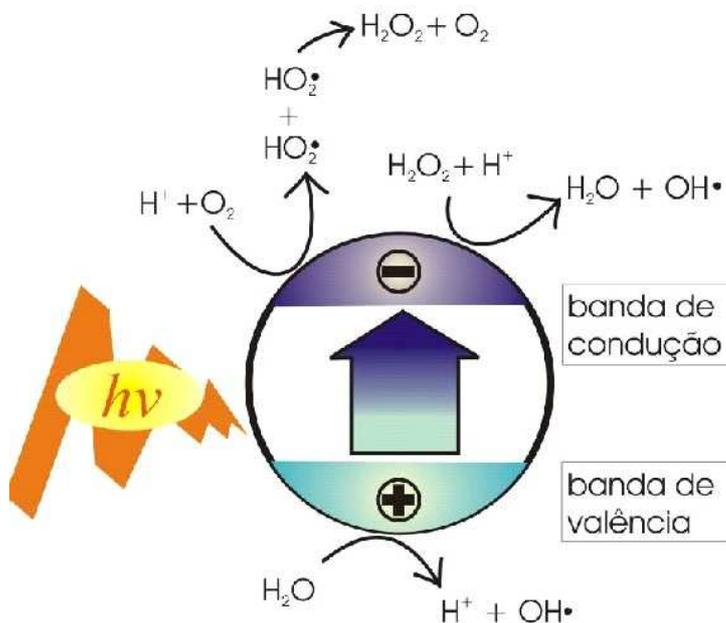


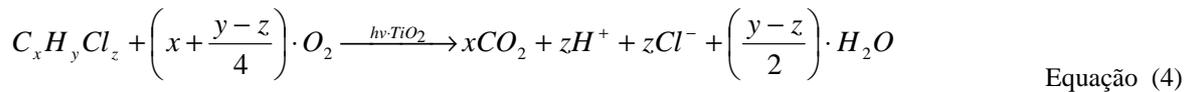
Figura 1: Mecanismo da fotocatalise.

As equações 1 a 3, a seguir, exemplificam de forma simplificada as possíveis reações de geração do radical hidroxila que ocorrem em contato com o fotocatalisador:



De uma forma simplificada, pode-se dizer que para cada 2 moléculas de água e de oxigênio que entram em contato com o fotocatalisador são formados quatro radicais hidroxila e uma molécula de oxigênio reativo  $O_2\bullet$ .

Segundo Hoffmann et al (1995), a estequiometria geral para a oxidação heterogênea fotocatalisada de um hidrocarboneto clorado genérico à sua completa mineralização pode ser descrita pela Equação (4):



Assim, a fotocatalise de um composto organoclorado gera  $CO_2$ , água, e íons cloro.

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por este motivo, o formato das nanoestruturas do catalisador tem fundamental importância na eficiência deste processo. Estas estruturas devem ser planejadas de forma a maximizar o contato do catalisador com as moléculas de água do ar e minimizar a recombinação do par elétron/lacuna.

Entretanto, segundo Ziolli e Jardim (1998), a fase em que ocorre a fotoxidação é um ponto polêmico, não se sabe com certeza se esta ocorre em solução, nas proximidades do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semicondutor. Também há divergências ainda com relação ao envolvimento ou não de água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos.

**Fotocatalise homogênea:** A fotocatalise homogênea consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado. Este deve ser, portanto, um sistema em batelada, geralmente aplicado para efluentes líquidos.

As degradações que utilizam suspensões de  $TiO_2$  são experimentalmente muito trabalhosas, pois levam à necessidade de sucessivas filtrações para separação dos produtos da reação e o óxido. A fixação do catalisador num suporte estacionário torna a técnica mais prática, eliminando a etapa de filtração. Desta forma, podem ser confeccionados dispositivos do tipo reator tubular de vidro e membranas cerâmicas adequados para criar um sistema fechado de tratamento de águas.

**Fotocatalise heterogênea:** No sistema da fotocatalise heterogênea o catalisador é afixado a um material suporte, colocado em meio ao fluxo de efluente a ser tratado, seja este líquido ou gasoso. No uso da fotocatalise heterogênea para o tratamento de ar, a umidade do ar é um fator importante a ser levado em consideração, pois a molécula de água tem um papel fundamental no fornecimento do radical hidroxila ao processo.

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes aborda a aplicação do processo à descontaminação ambiental (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para a ativação do semicondutor. Diversos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de  $TiO_2$  irradiado com luz solar.

Uchida, Itoh e Yoneyama (1993) *apud* Nishikawa e Takahara (2001) descreveu o uso do carvão ativado como material suporte para o  $TiO_2$  para a degradação fotocatalítica da propizamida (um herbicida). Foi então

reconhecido que a alta adsorção do carvão ativado fez com que o poluente se concentrasse em contato com o catalisador, resultando uma alta taxa de degradação com o catalisador. Holmes (2003) utilizou o  $\text{TiO}_2$  suportado em uma matriz de sílica-gel para o tratamento de efluentes líquidos.

### Aspectos nanotecnológicos

Nanomateriais têm tido grande interesse devido às suas propriedades únicas e grande potencial de aplicação nos campos da catálise e aparelhos óptico-eletrônicos (XU et al, 2003). As propriedades físicas e químicas de certos compostos podem variar conforme o seu arranjo molecular.

A pesquisa de Xu et al (2003) resultou na criação de nanotubos de diversos diâmetros, além de nanofibras, nanoflores e nanodiscos à base de dióxido de titânio. Segundo este autor, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com diferentes diâmetros possuem diferentes valores de fotoluminescência, ou seja, alteram a faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) absorvidos pelo catalisador. Na figura 2 pode-se visualizar fotocatalisadores a base de nano-moléculas de titânio (bolas claras) sobre suportes minerais.

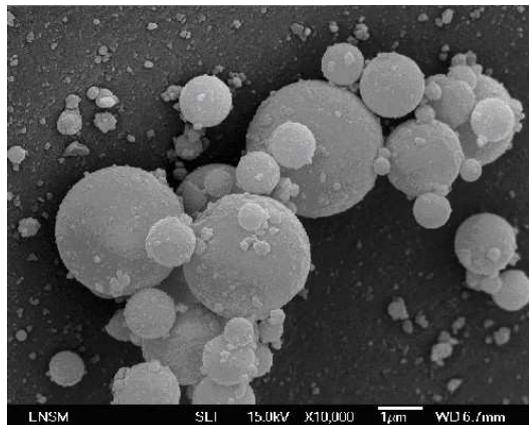


Figura 2: Nano-moléculas de titânio sobre suportes minerais (fonte: Xu et al, 2003).

### Catalisadores usuais

Diversas moléculas se mostraram capazes de promover a fotocatalise, ZnO e o  $\text{TiO}_2$  (HOLMES, 2003). O fotocatalisador é geralmente um semicondutor inorgânico como  $\text{TiO}_2$ , ZnO ou CdS (SEGATO, 200\_). Nogueira e Jardim (1998) ainda citam o uso do  $\text{WO}_3$ , ZnS, e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como fotocatalisadores. Além destes, Santana, Bonancea e Takashima (2003) cita também o uso do  $\text{SrTiO}_3$  como fotocatalisador.

Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita. Como exemplo, pode-se citar o semicondutor CdS que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Entre os semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

**Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ):** O  $\text{TiO}_2$  é encontrado no mercado sob três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite. As formas anatase e rutilo são as mais comumente encontradas no mercado. Nogueira e Jardim (1998) afirmaram que a forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos. Cohen (2004) afirma que, enquanto alguns autores afirmam que a forma rutilo é inativa do ponto de vista fotocatalítico, outros afirmam que este possui uma atividade seletiva.

A fotoatividade do catalisador depende diretamente da sua área superficial e da sua microestrutura cristalina, que deve otimizar a separação de cargas, inibindo a recombinação. Segundo Nogueira e Jardim (1998), apesar do  $\text{TiO}_2$  ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo.

Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície. Com o uso do TiO<sub>2</sub> com prata fotodepositada, foi observado um aumento de 37% de fotoatividade na fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno e 50% de aumento da fotoatividade na oxidação de 2-propanol, em relação ao TiO<sub>2</sub> puro (Nogueira e Jardim, 1998).

He *et al* (2006) preparou filmes híbridos de TiO<sub>2</sub> com platina fotodepositada e demonstrou que estes filmes possuem uma atividade fotocatalítica muito superior à atividade de um filme de TiO<sub>2</sub> puro.

O trabalho de Wiszniowski *et al* (2006) comprovou a preferência de meios ácidos para a fotocatalise com TiO<sub>2</sub> aplicada para a degradação de orgânicos no chorume de aterros sanitários.

Entre os diferentes fabricantes, o TiO<sub>2</sub> fabricado pela Degussa, TiO<sub>2</sub> P25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado e pesquisado, sendo reconhecido pela sua alta fotoatividade reconhecida (COHEN, 2004). Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de 50 m<sup>2</sup>/g e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação. (BICKLEY *et al*, 1991; *apud* NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

## APLICAÇÕES

Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea, gerando CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons do heteroátomo presente (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A fotocatalise de semicondutores tem sido utilizada para complementar técnicas de tratamento de resíduos químicos perigosos, como a incineração, digestão por lodos ativados, digestão anaeróbica e tratamentos físico-químicos convencionais (HOFFMANN *et al*, 1995).

Holmes (2003) avaliou, em pesquisa financiada pela NASA, o potencial de degradação da fotocatalise em solução aquosa para oito compostos: álcool butílico, indol, acetona, dissulfeto de carbono, clorobenzeno, etil acetato, metil metacrilato e tolueno, onde todos os compostos foram removidos com sucesso. Os seis últimos foram degradados a uma concentração inferior ao limite detectável (5 µm/L) após um longo período de reação.

Wiszniowski *et al* (2006) utilizou o TiO<sub>2</sub> em suspensão aliado a um reator de lodos ativados por batelada para degradar o chorume. Segundo este autor, o tratamento fotocatalítico resultou em um aumento gradual da biodegradabilidade do chorume, essencial para a aplicação de um pós-tratamento.

Nogueira e Jardim (1998) afirmam que o TiO<sub>2</sub> possui ainda um efeito bactericida, por reagirem com a maioria das moléculas biológicas, tendo poder bactericida comprovado na inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia Coli*. Este também é capaz da oxidação de uma variedade de compostos inorgânicos como HCN e H<sub>2</sub>S (este último altamente odorante), sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (Tabela 2).

**Tabela 2 - Poluentes passíveis de oxidação com dióxido de titânio.**

<i>Composto/Poluente</i>	<i>Referência</i>
<b><i>Orgânicos:</i></b>	
Corantes	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Gorduras	Vasconcelos, 2006
Defensivos Agrícolas - Herbicidas	Nogueira, 1998 e Vasconcelos, 2006
Alcanos	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Hoffman <i>et al</i> 1995
Alcenos	Hoffman <i>et al</i> 1995
Cloroalifáticos	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Aromáticos Simples	Hoffman <i>et al</i> 1995
Álcoois	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Hoffman <i>et al</i> 1995
n-butanol	Cohen, 2004

**Tabela 2 - Poluentes passíveis de oxidação com dióxido de titânio (continuação)**

<i>Composto/Poluente</i>	<i>Referência</i>
--------------------------	-------------------

<b>Orgânicos:</b>	
Ácidos Carboxílicos	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Ácidos Carboxílicos Aromáticos	Hoffman <i>et al</i> 1995
Fenóis	Vasconcelos, 2006; Nogueira, 1998 e Inazaki, 2004
Surfactantes	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Clorofenóis	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Dodecilbenzenosulfonato de sódio	Vasconcelos, 2006
Haloaromáticos	Hoffman <i>et al</i> 1995
Polímeros	Hoffman <i>et al</i> 1995
<b>Inorgânicos:</b>	
HCN	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
H <sub>2</sub> S	Vasconcelos, 2006 e Nogueira, 1998
Deposição redutiva de metais pesados de soluções aquosas para superfícies	Hoffman <i>et al</i> 1995
<b>Organismos:</b>	
<i>Lactobacillus Acidophilus</i>	Nogueira, 1998
<i>Escherichia Coli</i>	Nogueira, 1998
<i>Sacharomyces Cerevisiae</i>	Nogueira, 1998

### O uso da fotocatalise para o tratamento do ar interno

Como pôde ser observado, a fotocatalise é uma técnica que trata quimicamente uma grande variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e microorganismos. Também foi observado que esta metodologia ainda é considerada de alto custo para tratamentos de efluentes muito concentrados e em grande escala (como para o tratamento de esgotos e chorume).

O ar interno de edifícios comerciais e residenciais apresenta uma baixa concentração de poluentes, se comparado aos efluentes citados acima. Assim, a fotocatalise pode ser proposta como uma solução ideal para este tipo de efluente, considerando ainda que um equipamento de limpeza do ar à base de fotocatalise exige cuidados de manutenção praticamente inexistentes.

Segundo Montagner, Paschoalino e Jardim (2005), os principais locais em que a fotocatalise heterogênea pode ser útil para a desinfecção do ar são atmosferas confinadas, ou seja, ambientes enclausurados resfriados ou aquecidos por sistemas de ar condicionado que geralmente não proporcionam trocas de ar adequadas para a saúde humana.

Vasconcelos (2006) apresenta a utilização do TiO<sub>2</sub> em revestimentos cerâmicos de instrumentos cirúrgicos para a intensificação da sua limpeza. O mesmo autor cita a utilização de tintas contendo micropartículas de TiO<sub>2</sub> para minimizar a contaminação de ambientes hospitalares.

Segundo Nogueira e Jardim (1998), a fotocatalise tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes.

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começam a ser industrializadas como (NANONET, 2004):

- Desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com TiO<sub>2</sub>, que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor;
- Tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos;

- Vidros e espelhos anti-embassantes, onde a característica super-hidrofílica do  $\text{TiO}_2$  quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas evitando o embassamento;
- Vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo.

Existem indústrias que comercializam purificadores de ar residenciais que utilizam a fotocatalise. Como exemplo pode-se citar a Pionair, que comercializa um purificador de ar para uso residencial, a Green Millenium e a No Odor Inc., todas norte-americanas que produzem soluções que formam filmes de dióxido de titânio, também para o tratamento de ambientes internos.

## LIMITAÇÕES

A limitação mais importante deste processo é a necessidade básica e inerente da presença de dois elementos: moléculas de água e radiação luminosa no comprimento de onda que ativa o fotocatalisador. No caso do tratamento do ar interno, considera-se que as lâmpadas fluorescentes usadas para a iluminação dos ambientes e a entrada de radiação solar pelas janelas sejam suficientes para ativar o fotocatalisador. Entretanto, há a necessidade de avaliação da sua eficiência conforme o local da instalação. Em relação à presença de moléculas de água no ar, existem muitos ambientes internos que apresentam umidade relativa do ar baixa, devido à presença do sistema de refrigeração. Assim, a eficiência do fotocatalisador deve ser avaliada em diferentes teores de umidade do ar para se estabelecer um teor mínimo admissível para a atividade fotocatalítica.

Nogueira e Jardim (1998) salientam que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz. Portanto, as características físicas do efluente, como a concentração de particulados e a sua coloração, devem ser observadas quando for planejado o seu tratamento através de fotocatalise. No caso do tratamento do ar interno, este fator não precisa ser observado, já que o efluente é o próprio ar.

Devido ao “bandgap” do  $\text{TiO}_2$  ser de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção, por este semicondutor, de radiações até 385 nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar. Novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Arántegui *et al* (1995) *apud* Santana, Bonancê e Takashima (2003), em seu trabalho sobre a degradação de atrazina<sup>1</sup> por radiação ultravioleta mostrou que os produtos formados são igualmente tóxicos. Assim, um estudo detalhado do efluente a ser tratado deve ser feito. A quebra de moléculas muito longas e de moléculas que possuem átomos tóxicos (como metais pesados), pode gerar um efluente igualmente ou ainda mais tóxico do que o afluente. Este fator impossibilita a eliminação do efluente para o meio ambiente, mas pode criar possibilidades para a comercialização dos sub-produtos gerados, uma vez que eles serão separados quimicamente.

## CONCLUSÕES

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada como um método “limpo” para o tratamento de uma grande variedade de poluentes, já que, na maioria dos casos, os compostos poluentes são mineralizados sem haver a formação de subprodutos. Pode ser usada para tratar um leque de compostos orgânicos e mesmo alguns compostos inorgânicos, como o HCN e o  $\text{H}_2\text{S}$ , promovendo ainda a desodorização do ambiente.

Esta técnica é enormemente promissora para a criação de purificadores de ar domésticos e para edifícios comerciais e escritórios, pois exige pouca ou nenhuma operação e manutenção, uma vez que estejam estabelecidas as condições de operação. A fotocatalise também atende bem às necessidades destes ambientes, com baixas concentrações de poluentes. Os custos de manutenção também são muito baixos ou nulos, dependendo apenas da fonte luminosa utilizada.

<sup>1</sup> A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), é usada como um herbicida nas culturas de algodão, milho, soja, feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e no preparo de áreas para o plantio (ARÁNTÉGUI *et al* (1995), *apud* Santana, Bonancê e Takashima, 2003).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABC NEWS. Nanotek risk put on insurance agenda. Monday, June 7th 2004. Disponível em : <<http://www.abc.net.au/science/news/stories/s1124943.htm>> Acesso em: 13 de mai. 2006
2. ARÁNTGUI, J. PRADO, J. CHAMARRO, E. ESPLUGAS, S. J. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. In: Journal of photochemistry and photobiology. vol. 88, no1, p. 65-74.1995.
3. BICKLEY, R.I. GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S. PALMISANO, L. TILLEY, R.J.D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts in Journal of Solid State Chemistry. Vol 92, Edição 1, Pag 178-190. Maio, 1991.
4. COHEN, M. H. Oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photocatalyse hétérogène. Mémoire (Maîtrise en génie chimique). Université de Montréal. 2004.
5. DEGUSSA. Disponível em <<http://www.degussa.com>> Acesso em: 11 de jun. 2006
6. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Danos ambientais pesam muito no coração: Informações para indivíduos de terceira idade e para aqueles que deles cuidam. Folha de fatos. EPA. USA. Dez, 2005.
7. EVSTRATOV, A. e CHIS, C. Photosensitive composite disordered nanostructures over acceptor supports: selective free charge carrier generators for environmental applications. Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96, Paris, França, 2007, 8p.
8. HE, C.; XIONG, Y.; SHU, D.; XIHAI, Z.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO<sub>2</sub>)-TiO<sub>2</sub> hybrid films. Thin Solid Films, v. 503, Issues 1-2, p. 1-7. 2006. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com>> Acesso em: 28 de mar. 2006.
9. GREEN MILLENIUM. Disponível em <<http://www.greenmillennium.com>> Acesso em: 13 de mai. 2006.
10. GÂRBAN, R. Etude de la réactivité des photocatalyseurs composites. Alès, França : Ecole des Mines d'Alès, 2006, 73p
11. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, Massachusetts, EUA, 1995, 95, 69. Disponível em <<http://www.deas.harvard.edu/environmental-chemistry>>. Acesso em: 10 de mar. 2006.
12. HOLMES, F. R. The performance of a reactor using photocatalysis to degrade a mixture of organic contaminants in aqueous solution. Thesis (Master of Engineering), University of Florida. [2003].
13. HOOD. E. Nanotechnology: Looking As We Leap. Environmental Health Perspectives. Vol 114. n. 5. May 2006. Disponível em <<http://www.ehponline.org>> Acesso em: 15 de mai. 2006
14. INAZAKI, T. H. Avaliação da degradação fotoeletroquímica de efluente de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com Escherichia Coli. Caderno de Resumos da IV Reunião Anual de Avaliação do PRH 05, p 65-67. Rio Claro, 2004. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br>> Acesso em: 17 de abr. 2006
15. LAUNAY, H. Développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde (These - ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1. 2005. Disponível em <<http://hal.ccsd.cnrs.fr>> Acesso em: 13 de abr. 2006.
16. MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 4: Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. 17 f. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, 2005.
17. NANONET - JAPANESE NANOTECHNOLOGY SOCIETY. Japan Nanonet Bulletin. 44th Issue. May, 12th 2005. Disponível em : <<http://www.nanonet.go.jp/english>> Acesso em: 02 de mai. 2006
18. NISHIKAWA, H.; TAKAHARA, Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bead. Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical), v. 172, Issues 1-2, p. 247-251, July 2001. Disponível em <<http://www.elsevier.com/locate/molcata>> Acesso em: 28 de mar. 2006.
19. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, São Paulo, v.21, n. 1, p.69-72, jan./fev. 1998.
20. OLLIS, D.F. AL-EKABI, H., Eds. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. P. 481-494 Elsevier. Amsterdam, 1993
21. RICÓN, A.G. PULGARIN, C. Solar Energy, 77, 635-648. 2004.
22. SANTANA, H.; BONANCEA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. Química Nova, São Paulo, vol.26, n.6, p.807-811, nov./dez. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br>> . Acesso em: 10 de mar. 2006.

23. SEGATO, T. P. Estudo e otimização da fotocatalise com TiO<sub>2</sub> (P25) aplicado e suportado em superfície de filme de petróleo sob luz solar. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Química). Universidade Estadual de Londrina. 200\_.
24. SPENGLER, J. D.; SAMET, J. M.; McCARTHY, J. F. Indoor air quality handbook. McGraw-Hill, 2004. Disponível em: <<http://www.digitalengineeringlibrary.com/>> Acesso em: 19 de abr. de 2006.
25. UCHIDA, H. ITOH, S. YONEYAMA, H. Photocatalytic Decomposition of Propyzamide Using TiO<sub>2</sub> Supported on Activated Carbon in Chemistry Letters. Vol 22 (1993) No 12. p.1995-1998. 1993.
26. VASCONCELOS, Y. Bisturí Autolimpante: Revestimento cerâmico esteriliza instrumentos médicos e odontológicos. Fapesp. Disponível em: <<http://www.fapesp.br>> Acesso em: 28 de mar. 2006.
27. WIKIPÉDIA. Wikipédia: a enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org>>. Acesso em: 28 de mar. 2006.
28. WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.-V. Leachate Detoxification by combination of biological and TiO<sub>2</sub> – photocatalytic processes. Water Science & Technology: Iwa Publishing. v. 53, n. 3, 2006.
29. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Disponível em: < <http://www.who.int>> Acesso em: 14 de abr. 2006
30. XU, H.; JIANG, Y.; NIE, Z.; LEE, J.; KONISHI, H.; WANG, Y.; OSINSKI, M. Titanium oxide based nanotubes, nanofibers, nanoflowers, and nanodiscs. Microscopy and Microanalysis, v. 9, Supplement S02, Ago 2003, p 358-359.
31. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. Química Nova, São Paulo, v.21, n.3, p.319-325, maio/jun. 1998. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf> > Acesso em: 10 de mar. 2006.