



Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Química – IQ
Departamento de Química Analítica – DQA
Laboratório de Química Ambiental – LQA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ATMOSFERAS CONFINADAS

Matheus P. Paschoalino
(Mestrando)

Prof. Dr. Wilson F. Jardim
(Orientador)

Campinas, 7 de Julho de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P262u	<p>Paschoalino, Matheus Paes. Utilização da fotocatalise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas / Elizandra Cristiane da Silva Lopes. -- Campinas, SP: [s.n] , 2006.</p> <p>Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Fotocatálise heterogênea. 2. Polímeros. 3. Desinfecção. 4. Atmosferas confinadas. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: The use of heterogeneous photocatalysis in the disinfection of indoor air

Palavras-chaves em inglês: Heterogeneous photocatalysis, Polymers, Disinfection, Indoor air

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Analítica

Banca examinadora: Wilson de Figueiredo Jardim (orientador), Ivo Milton Raimundo Júnior (IQ-UNICAMP) e Maria Cristina Canela Gazotti (UENF-RJ)

Data de defesa: 07/07/2006

*"Toda a ciência, contraposta à realidade,
é primitiva e infantil. E, apesar disso, é a
coisa mais preciosa que temos."*

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

*A Deus, à minha esposa, aos meus pais,
à minha família e a todos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson, pela orientação, amizade e confiança.

A minha esposa Flavia Cristina Sertori, pela dedicação e paciência durante o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais Clorivaldo e Vânia, pelo apoio incondicional em todos os aspectos.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental (Alúcio, Anderson, Cassiana, Cláudia, Débora, Fernando, Gislaine, Juliano, Leonardo, Marco, Márcia, Nívea) pela força e companheirismo.

A Faculdade de Engenharia Civil (FEC-UNICAMP) pela disponibilização do Laboratório de Saneamento (LABSAN) durante a realização da etapa microbiológica deste trabalho, especialmente ao biólogo Marco Aurélio Gattamorta, pelo auxílio e discussões.

Ao Instituto de Química, pela disponibilização de toda infraestrutura e equipamentos, especialmente aos profissionais das oficinas da Mecânica Fina e Vidraria.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos, que de qualquer forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

1. Dados pessoais

Nome: **Matheus Paes Paschoalino**

Nascimento: 08/05/1982, Ourinhos-SP, Brasil

Filiação: Clorivaldo Paes Paschoalino e Vânia Lúcia Flavolini Paschoalino

Endereço: Av. José Próspero Jacobucci, 347, ap. 05, Pq. Das Universidades, Campinas-SP

Telefones: (019) 3296-6629; (19) 8138-5369

E-mail: matheuspaes@iqm.unicamp.br / paschoalino@gmail.com

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Pós-Graduação:

03/2004 a 07/2006 - Mestrado em Química (Área de Química Analítica)

Instituição: Instituto de Química – UNICAMP

Título da Dissertação: Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Instituição Financiadora: FAPESP, processo 04/04810-8 (01/08/2004 a 31/07/2006)

Graduação:

02/2000 a 01/2004 – Bacharelado em Química (Opção Tecnológica)

Instituição: Universidade Estadual de Londrina – UEL

Título do Trabalho de Conclusão do Curso: Incorporação de Resíduos Químicos em Massa de Concreto como Método de Disposição Final.

Orientadora: Prof. Dra. Sonia Maria Nobre Gimenez

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

Projeto: Resíduos Laboratoriais Produzidos no Ensino Médio. Diagnóstico Atual e Diretrizes para o Futuro.

Instituição Financiadora: UEL (bolsa IC-UEL)

Orientadora: Prof. Dra. Sonia Maria Nobre Gimenez

Instituição do orientador: UEL

Período: 02/2001 a 07/2002

Projeto: Avaliação da interação do Cobre II com resíduos sólidos e suspensões utilizadas como insumos agrícolas.

Instituição Financiadora: CNPQ, processo 106619/2002-0

Orientadora: Prof. Dra. Sonia Maria Nobre Gimenez

Instituição do orientador: UEL

Período: 08/2002 a 07/2003

Projeto: Incorporação de resíduos inorgânicos em massa de concreto como método de disposição final.

Instituição Financiadora: UEL (bolsa IC-UEL), processo 7292 / 2003

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Maria Nobre Gimenez

Instituição do orientador: UEL

Período: 08/2003 a 01/2004

3.2. Mestrado

Projeto: Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas.

Instituição Financiadora: FAPESP, processo 04/04810-8

Orientadora: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Instituição do orientador: IQ-UNICAMP

Período: 03/2004 a 07/2006

3.3. Resumo de trabalhos científicos apresentados em congressos

PASCHOALINO, M. P.; Jardim, W. F. Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas. In: III Encontro Nacional de Química Ambiental, 2006, Cabo Frio - RJ. CD de Resumos. Sociedade Brasileira de Química – Divisão de Química Ambiental, 2006, p. 21.

PASCHOALINO, M. P.; Jardim, W. F. Development of a polymer/TiO₂ film for photocatalysis applied to indoor air decontamination. In: The 10th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, 2005, Chicago, Illinois, USA. Abstracts, 2005, p. 63.

PASCHOALINO, M. P.; Jardim, W. F. Fotocatálise Heterogênea Utilizando TiO₂ Suportado em Material Polimérico. In: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas-MG. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2005, p. AB153.

LONGO, C.; Paschoalino, M. P.; Dias, D. S.; Paoli, M. A.; Jardim, W. F. Sistema para Fotocatálise Heterogênea Eletroassistida utilizando Eletrodo de TiO₂ Nanocristalino e Células Solares. In: III Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2005, Campinas - SP. Livro de Resumos, 2005, p. POA112.

PASCHOALINO, M. P.; Gimenez, S. M. N.; Yabe, M. J. S.; Alfaya, A. A. S. Incorporação de resíduos inorgânicos em massa de concreto como método de disposição final. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química / 27^a Reunião Anual da Sociedade

Brasileira de Química, 2004, Salvador-BA. Livro de Resumos. São Paulo - SP: Sociedade Brasileira de Química, 2004, p. AB204.

PASCHOALINO, M. P.; Gimenez, S. M. N.; Yabe, M. J. S.; Alfaya, A. A. S.; Alfaya, R. V. S.; Galão, O. F.; Bueno, E. A. S.; Pescada, C. E. A.; Gonçalves, P. B.; Hirose, T. Resíduos Laboratoriais no Ensino Médio (Londrina/PR) - Diagnóstico da situação atual. In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas - MG. Livro de resumos. São Paulo - SP: Sociedade Brasileira de Química, 2003, p. ED066.

3.4. Publicações

3.4.1. Artigos publicados

PASCHOALINO, M. P.; Alfaya, A. A. S.; Yabe, M. J. S.; Gimenez, S. M. N. Incorporação de CuSO_4 residual em argamassa, como método de disposição final. *Quim. Nova* 2006, 29, 699-703.

GIMENEZ, S. M. N.; Alfaya, A. A. S.; Alfaya, R. V. S.; Yabe, M. J. S.; Galão, O. F.; Bueno, E. A. S.; Paschoalino, M. P.; Pescada, C. E.; Hirose, T.; Bonfim, P. Diagnóstico das condições de laboratórios, execução de atividades práticas e resíduos químicos produzidos nas escolas de Ensino Médio de Londrina – PR. *Química Nova na Escola* 2006, 23, 32-37.

3.4.2. Artigo submetido.

PASCHOALINO, M. P.; Kiwi, J.; Jardim, W. F. Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO_2 . *Appl. Catal., B* – submetido em 04/2006.

3.4.3. Livros e/ou Capítulos de Livros

PASCHOALINO, M. P.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. Campinas: LQA, 2005 (Caderno Temático (Apostila)). Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br>

4. Outros

4.1. Monitorias:

19/08/2004 a 08/01/2005 – Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência – PED II

Disciplina/Turma: Química II (QA-213)/B

Curso: Engenharia de Alimentos

Local: Instituto de Química – UNICAMP (Departamento de Química Analítica)

RESUMO

UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNA NA DESINFECÇÃO DE ATMOSFERAS CONFINADAS

As atmosferas confinadas são ambientes que possuem baixas taxas de renovação do ar, acabando por concentrar poluentes químicos e microrganismos. Dentre os métodos propostos para a descontaminação destes ambientes o mais promissor é a fotocatalise heterogênea, que é baseada na irradiação (UV) de um catalisador, como o TiO_2 , buscando a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos na superfície do mesmo. Geralmente, o catalisador é sintetizado por processos sol-gel, o qual apesar de muito utilizado apresenta algumas desvantagens, como a necessidade do uso de agentes estabilizantes e de aquecimento a altas temperaturas, que pode causar a alteração na forma alotrópica do TiO_2 , de anatase para o rutilo, que é menos fotoativo. Sendo assim, utilizou-se um método não convencional de preparo da superfície fotocatalisadora, através da incorporação de TiO_2 P-25 (Degussa) puro ou dopado com Ag nos polímeros poliéster, álcool polivinílico e polidimetilsiloxano, dos quais o poliéster foi escolhido, após caracterização por MEV-EDS e experimentos em fases aquosa e gasosa, para ser empregado em um protótipo de reator contruído em PVC. A eficiência deste protótipo foi avaliada na eliminação de fungos e bactérias de uma atmosfera confinada, usando-se para isso placas de Petri contendo meios de cultura específicos, os quais eram impactados pelo efluente do reator, para posterior incubação e contagem das colônias formadas. O sistema demonstrou-se muito eficiente para bactérias, atingindo-se uma eliminação total destas após 2 horas de aplicação a 200 L min^{-1} em uma sala de 67 m^3 . Para fungos, o reator desenvolvido foi menos eficiente, possivelmente devido a estes possuírem estrutura celular mais resistente.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Polímeros, Desinfecção, Atmosferas confinadas.

ABSTRACT

THE USE OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS IN THE DISINFECTION OF INDOOR AIR

Confined spaces are environments with low air exchanges rates, which promote an increase in the concentration of chemical pollutants and microorganisms. Among the decontamination methods available for indoor air, the most promising is heterogeneous photocatalysis, that is based on the irradiation (UV) of a catalyst, normally TiO_2 , aiming the generation of highly reactive hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) on its surface. Generally the catalyst is obtained by the sol-gel processes, which despite to be very used, presents some inconveniences, like the need of stabilizing agents and high temperatures, what can cause an alteration on its allotropic form, from anatase to rutile that is less photoactive. In this work, a non-conventional way to prepare the photocatalyst was used, incorporating pure P-25 TiO_2 (Degussa) or doped with Ag in polymers such as polyester, polyvinyl alcohol and polydimethylsiloxane. The polyester substrate was selected, after SEM-EDS characterization and aqueous and gaseous phase preliminary experiments, to be employed in the reactor prototype. The prototype efficiency was evaluated based upon fungi and bacteria elimination from a confined space, using specific culture media, impacted by the reactor effluent. The system was very efficient for bacteria, reaching a total elimination after 2 hours of operation at 200 L min^{-1} in a room of 67 m^3 . For fungi, the gas-phase reactor showed to be less efficient.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Polymers, Disinfection, Indoor air.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XIV
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE FIGURAS	XVI
1) INTRODUÇÃO	1
1.1) LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE QAI	2
1.2) DESINFECÇÃO DE AR	3
1.2.1) Radiação UV:	4
1.3) FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (FH)	6
1.3.1) Superfícies fotocatalisadoras contendo TiO ₂	9
2) OBJETIVOS	12
3) PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1) REAGENTES E SOLUÇÕES.....	13
3.1.1) Meios para cultura de microrganismos	14
3.2) PREPARO DOS FILMES FOTOCATALISADORES.....	15
3.2.1) Filmes de PDMS/TiO ₂	15
3.2.2) Filmes de PVA/TiO ₂	16
3.2.3) Filmes de PO/TiO ₂	16
3.2.4) Filmes de PO/TiO ₂ dopado com prata (PO/TiO ₂ /Ag).....	17
3.3) CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PREPARADOS	18
3.4) AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS FILMES	19
3.4.1) Experimentos de FH em fase aquosa.....	19

3.4.2) Experimentos de FH em fase gasosa.....	21
3.5) AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS FILMES DE POLIÉSTER	24
3.6) MONTAGEM DOS PROTÓTIPOS PARA DESINFECÇÃO DE AR	24
3.6.1) Otimização da fluidodinâmica dos protótipos	26
3.7) AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOCIDA DO PROTÓTIPO	27
3.7.1) Experimento de desinfecção de longa duração em atmosfera confinada	31
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1) CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POR MEV-EDS	33
4.2) SUSBTÂNCIAS-TESTE.....	36
4.3) AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS FILMES	38
4.3.1) Experimentos de FH em fase aquosa.....	38
4.3.1.1) FH utilizando filmes de PDMS/TiO ₂	38
4.3.1.2) FH utilizando filmes de PVA/TiO ₂	41
4.3.1.3) FH utilizando filmes de PO/TiO ₂	41
4.3.1.4) Comparação entre a atividade fotocatalítica dos filmes de PO/TiO ₂ /Ag e PO/TiO ₂	45
4.3.2) Experimentos de FH em fase gasosa.....	48
4.4) AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS FILMES DE POLIÉSTER	52
4.5) AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOCIDA DO PROTÓTIPO	55
4.5.1) Experimentos utilizando filmes de PO/TiO ₂ /Ag 20 % (m/m)	58
4.5.2) Experimento de desinfecção de longa duração em atmosferas confinadas	60
5) CONCLUSÕES	63
6) REFERÊNCIAS	65

LISTA DE ABREVIATURAS

ADA	Ácido Dicloroacético
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	Ácido Salicílico
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EDS	Espectrometria de Raios-X por Fluorescência Dispersiva
FH	Fotocatálise Heterogênea
GC-MS	Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massas
HVAC	<i>Heating Ventilating and Air Conditioning</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCA	<i>Plate Count Agar</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDMS/TiO₂	TiO ₂ puro incorporado em Polidimetilsiloxano
PO	Poliéster Ortoftálico
PO/TiO₂	TiO ₂ puro incorporado em Poliéster Ortoftálico
PO/TiO₂/Ag	TiO ₂ dopado com Ag incorporado em Poliéster Ortoftálico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVA	Álcool Polivinílico
PVA/TiO₂	TiO ₂ puro incorporado em Álcool Polivinílico
PVC	Cloreto de Polivinila
QAI	Qualidade do Ar de Interiores
SED	Síndrome do Edifício Doente
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UV	Ultravioleta

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Tipos de radiação UV.....	4
Tabela 2 -Resumo das vantagens e desvantagens dos filmes de polímeros testados.....	45
Tabela 3 -Perda de massa após irradiação dos filmes por UV germicida durante 100 horas.....	52
Tabela 4 -Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura antes da aplicação do reator na atmosfera confinada estudada. Volume da sala = 67 m ³	60
Tabela 5 -Unidades Formadoras de Colônias (UFC) bacterianas encontradas nos meios de cultura durante 24 horas de experimento em atmosfera real usando filmes de PO/TiO ₂	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dimerização fotoquímica de duas timinas provocada pela radiação UV.....	5
Figura 2 - Formas alotrópicas do TiO ₂ : a) anatase, b) rutilo.....	6
Figura 3 - Estrutura dos polímeros utilizados.....	14
Figura 4 - Montagem usada no processo <i>spin-coating</i>	15
Figura 5 - Filmes de Polímero/TiO ₂ : (a) PDMS, (b) PO e (c) PVA.....	17
Figura 6 - Montagem experimental na fotodeposição de prata ao TiO ₂ : (a) início do processo, (b) fim do processo.....	18
Figura 7 - TiO ₂ P-25 (Degussa): (a) puro, (b) dopado com Ag.....	18
Figura 8 - Experimentos de FH usando: (a) lâmpada de luz negra, (b) radiação solar.....	19
Figura 9 - Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC-5000 (Shimadzu)..	20
Figura 10 - Esquema do aparato experimental utilizado na destruição de etanol em fase gasosa: (a) ar sintético, (b) válvula, (c) filtro de carvão ativado, (d) reservatório de água, (e) reservatório de etanol, (f) vaso pulmão, (g) rotâmetro, (h) reator de vidro <i>plug flow</i> , (i) lâmpada de luz negra, (j) detector de gás.....	22
Figura 11 - Experimento de fotólise de etanol em fase gasosa.....	23
Figura 12 - Reator utilizado nos experimentos de FH contendo filme de Poliéster/TiO ₂ : (a) vista interna, (b) vista externa.....	23
Figura 13 - Protótipos para desinfecção de atmosferas confinadas contaminadas.....	24

- Figura 14** - Chicanas utilizadas: (a) vista frontal, (b) chicanas do reator de fotólise unidas por hastes de vidro, (c) chicanas cobertas com filme de PO/TiO₂/Ag..... 25
- Figura 15** - Filmes de Poliéster/TiO₂ depositados no interior do reator de PVC..... 25
- Figura 16** - (a) protótipos de PVC otimizados, (b) barreira de Teflon[®] em formato de estrela..... 26
- Figura 17** - (a) entrada e (b) saída de ar do protótipo desenvolvido..... 27
- Figura 18** - Esquema do sistema utilizado para avaliação da atividade biocida do protótipo (FH = lâmpada + TiO₂, fotólise = lâmpada).... 27
- Figura 19** - (a) reatores de PVC não otimizados (controle, fotólise, FH) alimentados por ar contaminado; (b) mostrando em detalhes a entrada do ar contaminado para o reator..... 28
- Figura 20** - Suporte para placa de Petri conectado a saída de ar do reator..... 29
- Figura 21** - Experimento de desinfecção em atmosfera real..... 29
- Figura 22** - Montagem para a realização do experimento de desinfecção em atmosferas reais..... 30
- Figura 23** - Micrografia dos filmes de polímero/TiO₂: (a) PDMS (300x), (b) Poliéster (300x), (c) PVA (500 x)..... 33
- Figura 24** - Visão lateral dos filmes de polímero/TiO₂: (a) PDMS (160x), (b) Poliéster (100x)..... 34
- Figura 25** - Micrografia dos filmes poliméricos puros (x300): (a) PDMS, (b) Poliéster, (c) PVA..... 34
- Figura 26** - Mapeamento da superfície do filme de PDMS/TiO₂ 10 % (m/m) por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, C, K, O e Si... 35
- Figura 27** - Mapeamento da superfície do filme de PO/TiO₂ 20 % (m/m) por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, C, K e O..... 36

Figura 28 - Possível mecanismo de degradação do fenol.....	37
Figura 29 - Mecanismo de degradação do etanol.....	37
Figura 30 - Variação da concentração de ADA em experimento de FH usando (2º uso) filme de PDMS/TiO ₂ 1% (m/m) e 2 horas de irradiação por luz solar.....	39
Figura 31 - Degradação de ADA 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ utilizando filmes de PDMS/TiO ₂ em função de 2 horas de irradiação por a) luz solar, b) luz negra.....	40
Figura 32 - Filmes de PVA/TiO ₂ dissolvendo-se em solução aquosa de AS....	41
Figura 33 - Degradação de ADA 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ utilizando filmes de PO/TiO ₂ 10 % (m/m) após 2 horas de irradiação.....	41
Figura 34 - Degradação de AS 3,6 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ e fenol 5,3 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ utilizando filmes de PO/TiO ₂ 20 % (m/m), após 2 horas de irradiação por luz negra.....	42
Figura 35 - Esquema de um substrato polimérico incorporado com TiO ₂	44
Figura 36 - Micrografia dos catalisadores utilizados nos experimentos: (a) TiO ₂ P-25, (b) TiO ₂ P-25 dopado com Ag.....	46
Figura 37 - Degradação de AS 3,6 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ utilizando-se filmes de PO/TiO ₂ e PO/TiO ₂ /Ag, ambos 20 % (m/m), sob 2 horas de irradiação por (a) luz solar e (b) luz negra.....	47
Figura 38 - Comportamento da fotólise de etanol em fase gasosa a: (a) 620 ppmv e (b) 90 ppmv.....	49
Figura 39 - Degradação parcial de vapor de etanol 483 ppmv em experimento de FH de 2 horas usando vazão de 200 mL min ⁻¹ – Cromatograma do efluente do reator evidenciando a formação de etanal como principal intermediário.....	50

- Figura 40** - Mineralização de vapor de etanol 126 ppmv em experimento de FH de 2 horas usando vazão de 200 mL min⁻¹ – Cromatograma do efluente do reator evidenciando a formação dióxido de carbono como único produto detectado..... 51
- Figura 41** - Comportamento da FH de etanol em fase gasosa a (a) 168 ppmv e (b) 189 ppmv utilizando filme de PO/TiO₂ 20 % (m/m)..... 51
- Figura 42** - Micrografia (300x) dos filmes de: (a) PO/TiO₂ não irradiado; (b) PO/TiO₂ irradiado; (c) PO/TiO₂/Ag não irradiado; (d) PO/TiO₂/Ag irradiado..... 53
- Figura 43** - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura após 30 min de impactação pelos efluentes dos reatores empregados em atmosfera real..... 56
- Figura 44** - Meios de cultura incubados após 30 minutos de experimento em atmosfera real: (a) meio para fungos; (b) meio para bactérias. 57
- Figura 45** - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura após 30 min de impactação pelos efluentes do reator controle (sem filme, sem UV) empregados em atmosfera real..... 57
- Figura 46** - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura após 30 minutos de experimento em atmosfera real usando filmes de PO/TiO₂/Ag..... 58
- Figura 47** - Perfil do processo de desinfecção - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) bacterianas encontradas no ar da atmosfera confinada na sala com 67 m³ durante 24 horas de desinfecção usando o protótipo desenvolvido contendo filme de PO/TiO₂. Vazão do ar = 200 L min⁻¹..... 61

1) INTRODUÇÃO

A qualidade do ar de interiores (QAI) vêm assumindo, cada vez mais, importante papel na Saúde Pública e Ocupacional¹. Isto se deve ao uso crescente de sistemas de ar condicionado, os quais acabam criando atmosferas confinadas climatizadas, que são contaminadas com microrganismos, caso não sofram manutenção freqüente e correta².

Atmosferas confinadas tendem a favorecer a sobrevivência de organismos patogênicos para os seres humanos³, pois superfícies sujas e úmidas são fatores que proporcionam a proliferação de microrganismos. Quando estes são transportados pelo ar, podem causar males aos seres humanos, como reações alérgicas ou até infecções graves, que, apesar de raras, podem ocorrer e serem fatais, como um tipo de pneumonia causada pela bactéria do gênero *Legionella*⁴.

A suspeita de que uma atmosfera confinada esteja contaminada ocorre normalmente a partir da observação de efeitos adversos à saúde e ao conforto apresentados pelos ocupantes do local. Estes sintomas são denominados freqüentemente de Síndrome do Edifício Doente (SED), ocorrendo geralmente em edifícios selados, já tendo sido observados em edifícios ventilados naturalmente⁵. Os sintomas, como obstrução nasal, irritação da pele, e dor de cabeça, aumentam durante a permanência no prédio e diminuem rapidamente ao sair do mesmo. Assim, a SED implica um local de trabalho desagradável, com eficiência de trabalho reduzida e aumento nas faltas⁶.

Outra causa importante do deterioramento da QAI é a emissão de substâncias químicas, principalmente compostos orgânicos voláteis (COV). A evaporação de COV oriundos de materiais de construção, acabamento, decoração e de mobiliário são as principais fontes destes compostos em recintos fechados⁵. Outras fontes importantes de COV são os processos de combustão e

emissões metabólicas de microrganismos⁷.

Analisando-se os diversos fatores que podem contribuir para a diminuição da QAI, foi verificado em diversos estudos que o principal responsável por este fato é a baixa troca de ar realizada pelos sistemas de ar condicionado central, tipo HVAC (Heating Ventilating and Air Conditioning), fazendo com que as concentrações de contaminantes químicos e biológicos sejam mais de dez vezes superiores nos ambientes internos do que nos externos^{5,8}. Um agravante nos sistemas HVAC é a presença de um compartimento contendo água, utilizado para umidificação do ar, que acaba constituindo um meio adequado para a multiplicação de microrganismos.

1.1) Legislação Brasileira sobre QAI

A primeira legislação brasileira voltada à QAI, no tocante apenas à contaminação química, é a Lei nº 9294, de 15 de julho de 1996, que proíbe o uso de produtos fumíferos em recintos fechados⁹.

As primeiras legislações voltadas ao controle da contaminação biológica surgiram após a morte do então Ministro das Comunicações, Sérgio Motta, em 1998, devido à contaminação por bactérias do gênero *Legionella*, que estavam alojadas nos dutos de ar condicionado de seu gabinete em Brasília^{10,11}. A partir deste fato surgiram diversas legislações, das quais a mais atualizada e específica sobre QAI é a resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) RE nº 9 de 16 de janeiro de 2003, que estabelece padrões referenciais de qualidade do ar em ambientes interiores climatizados artificialmente de uso público e coletivo¹². Outra legislação que também trata do assunto é a portaria do Ministério da Saúde RDC nº. 3523 (1998), que objetiva garantir a qualidade do ar de interiores e prevenir riscos à saúde dos ocupantes destes ambientes considerando sua correlação com a Síndrome dos Edifícios

Doentes². Neste mesmo tema, a RDC nº 1339 (1999) institui uma lista de doenças relacionadas ao trabalho relativa à ocorrência de agravos à saúde, como enfermidades pulmonares devido a microrganismos, parasitas infecciosos vivos e seus produtos tóxicos¹³.

Um estudo recente realizado em Salvador, BA, apontou que 11,22% das amostras analisadas, coletadas em diferentes edifícios, apresentaram contagens fúngicas superiores ao estabelecido pela resolução RE nº 9 (2003) do Ministério da Saúde que é 750 ufc (unidades formadoras de colônias)/m³ de ar¹⁴, evidenciando a necessidade de limpeza, desinfecção e controle periódicos das atmosferas confinadas a fim de minimizar seus perigos biológicos.

1.2) Desinfecção de Ar

A desinfecção é definida como o processo que reduz a concentração dos microrganismos até níveis não infecciosos, enquanto que a esterilização promove a total eliminação desses, independentemente de serem patogênicos ou não¹⁵.

Inúmeros métodos têm sido propostos com o objetivo de mitigar o problema da contaminação biológica do ar interno, incluindo filtros para a remoção de materiais biológicos. Os filtros têm sido utilizados devido ao baixo custo e fácil manuseio, apresentando, entretanto, a desvantagem de não destruírem os microrganismos, e sim transferi-los para outro meio¹⁶⁻¹⁸.

Estudos realizados por cientistas canadenses concluíram que funcionários de escritórios podem evitar a gripe ou outras doenças comuns se os sistemas de ar-condicionado (HVAC) nesses ambientes empregarem dispositivos que emitam radiação ultravioleta para inativar bactérias e fungos. O custo estimado de instalação dos sistemas antimicrobianos para um prédio de

escritórios com 11.148 m² e com mil ocupantes seria de US\$ 52 mil, e os gastos anuais sairiam por US\$ 14 mil, em eletricidade e manutenção. Segundo a pesquisa, o custo por trabalhador, se comparado com a perda para as empresas devido às faltas relacionadas a doenças típicas de quem trabalha em escritório, é altamente compensador¹⁹.

Métodos alternativos para a descontaminação ambiental têm sido propostos em diversos trabalhos utilizando processos oxidativos avançados (POA). Diversas agências governamentais têm desenvolvido pesquisas baseadas no POA fotocatalise heterogênea (FH) durante a última década. Este processo utiliza radiação ultravioleta (UV) e um catalisador, geralmente dióxido de titânio (TiO₂), e merece atenção devido ao seu grande potencial de aplicação, inclusive na purificação de ar de interiores e remediação de águas subterrâneas²⁰.

1.2.1) Radiação UV:

A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético que compreende desde 200 até 400 nm, sendo subdividida geralmente em 3 regiões, apresentadas na Tabela 1²¹.

Tabela 1 – Tipos de radiação UV:

Tipo	Faixa
UV-A	de 400 a 315 nm
UV-B	de 315 a 280 nm
UV-C	de 280 a 200 nm

A radiação UV é absorvida por moléculas de proteínas, RNA e DNA de alguns microrganismos. O DNA é um polímero de ácidos nucleicos no formato de uma dupla hélice, ligada uma a outra por uma seqüência de quatro bases constituintes (adenina, citosina, guanina e timina), que formam o código genético, sendo ligadas em pares (adenina/timina e citosina/guanina). Destas quatro bases, a timina sofre uma única reação fotoquímica (Figura 1) – a união de duas timinas adjacentes por meio da absorção de um fóton UV (dimerização), que quebra a estrutura do DNA impedindo sua replicação^{22,23}.

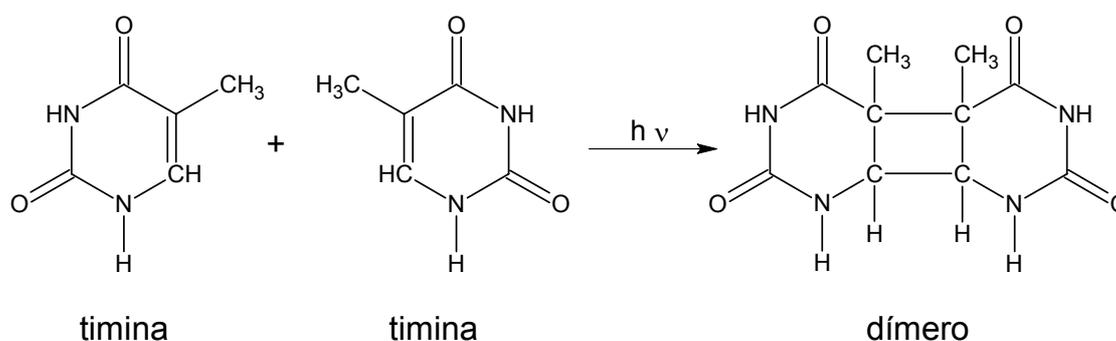


Figura 1 – Dimerização fotoquímica de duas timinas provocada pela radiação UV.

A fração mais energética do espectro ultravioleta, correspondente à faixa de 200-280 nm (UV-C), é comumente usada como agente bactericida em tratamentos de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo emprego de lâmpadas germicidas (254 nm)²⁴. Um inconveniente do uso desta tecnologia está no fato da radiação UV não eliminar a massa microbiana após sua inativação, uma vez que em matrizes gasosas, esta pode ser transportada pelo ar e causar reações alérgicas²⁵. Pesquisadores japoneses alertam também que alguns microrganismos como a *Legionella pneumophila* podem ser fotoreativados após sua inativação por lâmpadas UV de baixa e média pressão,

não ocorrendo o mesmo com outras bactérias²⁶.

1.3) Fotocatálise Heterogênea (FH)

Entre os POA, a fotocatálise heterogênea (reação de fotocatálise na interface de duas fases) tem sido amplamente estudada nestas últimas três décadas²⁷⁻³⁰. Geralmente, os fotocatalisadores utilizados são semicondutores, onde o TiO_2 se destaca devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de *band-gap* adequado para utilização com radiação UV, (d) elevada estabilidade química, (e) é normalmente empregado à temperatura e pressão ambientes, (f) apresenta custo relativamente baixo e (g) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes^{1,31}.

O TiO_2 possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita. A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade, sendo a componente principal do material mais empregado em FH, o TiO_2 P-25 da Degussa, constituído basicamente de 70 % anatase e 30 % rutilo (Figura 2), com partículas muito pequenas (30 nm) e área superficial alta ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$)³²⁻³⁵.

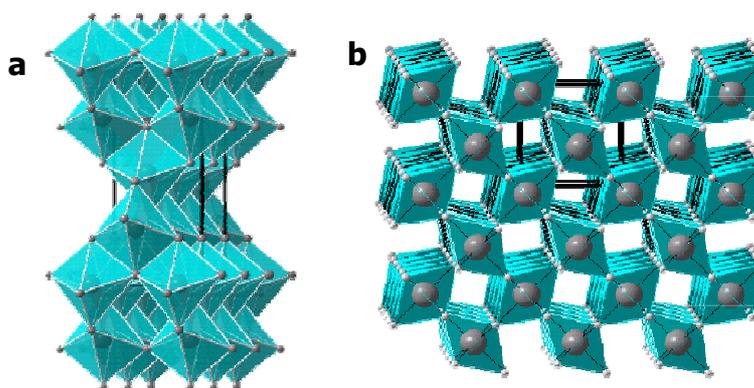


Figura 2 - Formas alotrópicas do TiO_2 : a) anatase, b) rutilo.

Fonte: Candal, R. J.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A.; (2001). Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; Red CYTED VIII-G, Argentina, cap. 4.

Quando o TiO_2 é irradiado por radiação UV com energia igual ou superior ao seu “band-gap”, o par elétron/lacuna (e^-/h^+) é gerado na superfície da partícula e, como consequência, esta lacuna pode oxidar água adsorvida no catalisador formando radicais hidroxila (HO^\bullet) altamente reativos¹⁶. Esses radicais são capazes de degradar uma grande gama de poluentes³⁶⁻³⁸, sendo também recentemente demonstrado sua ação na inativação/extermínio de microrganismos³⁹⁻⁴².

O uso da FH como alternativa para desinfecção tem sido estudado durante as duas últimas décadas, pois, ao utilizar radiação UV, promove um aumento da eficiência da desinfecção quando comparado com o processo que utiliza somente UV devido a dois mecanismos sinérgicos: pelo efeito da radiação UV e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador. Assim, caso os microrganismos estejam em baixas concentrações e as condições do processo estejam ideais, a FH é capaz de promover a completa mineralização destes, ou seja, conversão completa a CO_2 e H_2O ⁴²⁻⁴³.

Diversos mecanismos foram propostos para explicar a ação biocida da FH usando TiO_2 , tais como:

(a) em 1985 um estudo pioneiro mostrou que ocorria um decréscimo na concentração de coenzima A (CoA) em células tratadas com o semicondutor, sendo, então, proposto que a oxidação direta de CoA inibe a respiração celular, causando a morte do microrganismo⁴⁴;

(b) de acordo com Sökmen, o primeiro alvo dos radicais hidroxila são os ácidos graxos insaturados (lipídios), levando à formação do malondialdeído (MDA) durante o último estágio da quebra das endoperoxidases, que são formadas nos rearranjos intramoleculares na estrutura dos ácidos graxos insaturados⁴¹.

(c) Um consenso entre os diversos autores é que a ação oxidativa exercida pelo processo UV/ TiO_2 ocasiona danos na parede celular e na membrana citoplasmática, aumentando progressivamente a permeabilidade

celular, permitindo o efluxo livre do conteúdo intracelular, que conduz finalmente à morte do microrganismo²⁹.

Um estudo de Jacoby e colaboradores reportaram pela primeira vez a mineralização completa de microrganismos (*E. coli*) em ar por FH utilizando TiO₂ P-25 (Degussa), o qual foi comprovado por experimentos de microscopia eletrônica de varredura⁴².

Estudos revelaram também que os vírus são os microrganismos mais sensíveis ao processo, seguidos pelas células e esporos bacterianos, o que sugere que diferentes microrganismos respondem diferentemente ao fotocatalisador, devido às suas diferenças estruturais, como a espessura de sua parede celular²⁹.

A eficiência do processo fotocatalítico pode ser otimizada pelo uso de dopantes como Ag, Au, Pt e Pd. Isto pode ser explicado pelo fato de metais de transição poderem diminuir o “band-gap” do semicondutor, favorecendo a transferência do elétron da BV para a BC³⁶, também podendo influenciar no fenômeno de recombinação elétron/lacuna que ocorre na superfície do fotocatalisador. A dopagem do catalisador é comumente empregada em trabalhos de desinfecção, pois alguns dopantes como a prata apresentam, por si só, propriedades biocidas⁴⁵.

Sistemas autolimpantes baseados em FH foram inicialmente desenvolvidos para atuarem em superfícies externas, objetivando o aproveitamento da luz solar. Exemplo tradicional são os vidros anti-embaçantes e/ou autolimpantes para espelhos e automóveis, sobre o qual é aplicada uma película com espessura de cerca de 40 nanômetros, com incrustações de partículas de TiO₂. O preço desse novo produto está entre 30% e 40% acima das linhas convencionais em uso, no entanto, a opção autolimpante economiza, em longo prazo, gastos de manutenção⁴⁶.

Tintas autolimpantes também já estão sendo aplicadas no exterior de edifícios nos EUA e Japão, objetivando a redução de gastos com

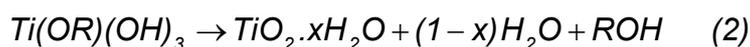
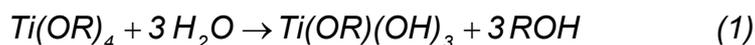
manutenção, situação que deverá se repetir em breve na indústria têxtil com a chegada de tecidos à prova de manchas, já desenvolvido e, atualmente, em fase experimental nos Estados Unidos⁴⁶.

Sistemas comerciais que utilizam FH com TiO_2 como catalisador objetivando desinfecção, também já são realidade, como é o caso de dois projetos financiados pela NASA, o *Bio-KES* (projetado para eliminar gás etileno de locais para armazenamento de frutas e vegetais) e o *AiroCide TiO_2* (para eliminar microrganismos patogênicos do ar, principalmente os utilizados para bioterrorismo, como o Anthrax)⁴⁷. No Japão, uma das aplicações mais importantes da tecnologia fotocatalítica é o uso de azulejos auto-esterilizantes para salas cirúrgicas, os quais permanecem continuamente ativos, enquanto houver iluminação⁴⁸.

1.3.1) Superfícies fotocatalisadoras contendo TiO_2

O TiO_2 usado em FH normalmente é obtido de 2 maneiras:

(a) **processos sol-gel**, que consistem em uma síntese inorgânica baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares, como o isopropóxido de titânio. As equações abaixo ilustram o processo de síntese do TiO_2 ⁴⁹.



(b) **comercialmente**, a partir de minérios como a ilmenita ($FeTiO_2$),

o leucoxênio (60 % TiO_2 rutilo ou anatase) e a perovskita (CaTiO_3)⁵⁰.

Os reatores ou sistemas fotocatalíticos podem utilizar o TiO_2 em suspensão (fase aquosa) ou suportado internamente em reatores (fase aquosa/gasosa). Em experimentos de fase aquosa, o inconveniente de se utilizar o TiO_2 em suspensão é a necessidade da recuperação do mesmo após a realização do tratamento, o que torna o projeto do reator muito complexo⁵¹.

No caso do catalisador suportado, os processos normalmente utilizados para o preparo do material são os processos sol-gel^{52,54}, ou ainda a simples suspensão do catalisador em água e outros solventes, seguida da deposição nas paredes internas do reator, finalizando com a remoção do solvente^{1,16,40}. Uma desvantagem destes métodos, principalmente em trabalhos de fase aquosa é o possível arraste do catalisador pelo efluente, causando a perda da atividade catalítica com o decorrer do tempo e a necessidade de aquecimento a altas temperaturas (maiores que 400 °C), o que pode causar a alteração entre as formas alotrópicas do TiO_2 de anatase para o rutilo, que é pouco fotoativo⁵⁴⁻⁵⁵.

O processo sol-gel apesar de originar superfícies catalisadoras muito eficientes, também apresenta alguns inconvenientes, como: (a) os géis formados geralmente são descritos como instáveis, (b) para haver reprodutibilidade na produção destes, as condições de síntese devem ser muito precisas e reprodutíveis⁴⁹, e (c) o preparo geralmente é realizado a partir de alcóxidos de titânio, cuja principal dificuldade é a rápida hidrólise sofrida quando em contato com a umidade atmosférica, praticamente obrigando o uso de agentes estabilizantes, o que encarece o processo⁵⁶. A eficiência aparente dos experimentos de fotocatalise realizados com TiO_2 preparado por estes processos é boa, porém poucos trabalhos apresentam o tempo de vida útil do filme catalisador após ser reutilizado por várias vezes.

Sabe-se que muitos eventos podem ocorrer e contribuir para a perda da atividade catalítica do filme, como, por exemplo, formação de

compostos intermediários que podem ser fortemente adsorvidos pelo catalisador, prejudicando o alcance aos sítios ativos pelos compostos de interesse¹. Este fenômeno de envenenamento do catalisador é mais freqüente em trabalhos em fase gasosa⁵³, enquanto que em fase aquosa a desativação da superfície catalisadora ocorre principalmente devido ao possível arraste das partículas de TiO₂ pelo efluente em tratamento³².

Baseados na idéia da manutenção da atividade de sistemas fotocatalíticos, alguns pesquisadores têm utilizado matrizes poliméricas para a fixação do catalisador nos reatores, tais como: polietileno, álcool polivinílico (PVA), poliestireno (PS) e polidimetilsiloxano (PDMS), os quais têm apresentado bons resultados em fase aquosa^{53,57-59}.

2) OBJETIVOS

Construir um protótipo de reator fotocatalítico para desinfetar e descontaminar atmosferas confinadas, usando método não convencional de preparo da superfície catalisadora pelo emprego do catalisador (TiO_2 puro ou dopado) nos materiais poliméricos polidimetilsiloxano (PDMS), poliéster ortoftálico (PO) e álcool polivinílico (PVA).

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Reagentes e Soluções

- a) Etanol anidro CHEMCO (99,3 ° INPM).
- b) Metanol QUIMIS (grau P.A.)
- c) Aeroxide TiO₂ P-25 (DEGUSSA)
- d) Nitrato de prata TEC-LAB (grau P.A.)
- e) Solução de KOH/etanol 5% (m/v): Estas soluções foram preparadas pela dissolução de 29,4 g de KOH proveniente da CROMATOS PRODUTOS QUÍMICOS (85 % de pureza) em 500 mL de etanol anidro CHEMCO (99,3 ° INPM).
- f) Solução de Ácido Dicloroacético (ADA) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: Estas soluções foram preparadas pela dissolução de 82,4 µL de ácido dicloroacético MERCK (98% de pureza) em 1 L de água desionizada.
- g) Solução de Ácido Salicílico (AS) $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: Estas soluções foram preparadas pela dissolução de 0,0125 g de ácido salicílico SYNTH (grau P.A.) em 250 mL de água desionizada.
- h) Solução de Fenol $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: Estas soluções foram preparadas pela dissolução de 0,050 g de fenol ECIBRA (grau P.A.) em 1 L de água desionizada.

As soluções foram preparadas utilizando-se água desionizada obtida de um desionizador Milli-Q (MILLIPORE), sendo os recipientes de armazenagem protegidos da luz por uma camada de papel alumínio:

As estruturas químicas dos polímeros utilizados são mostradas na Figura 3.

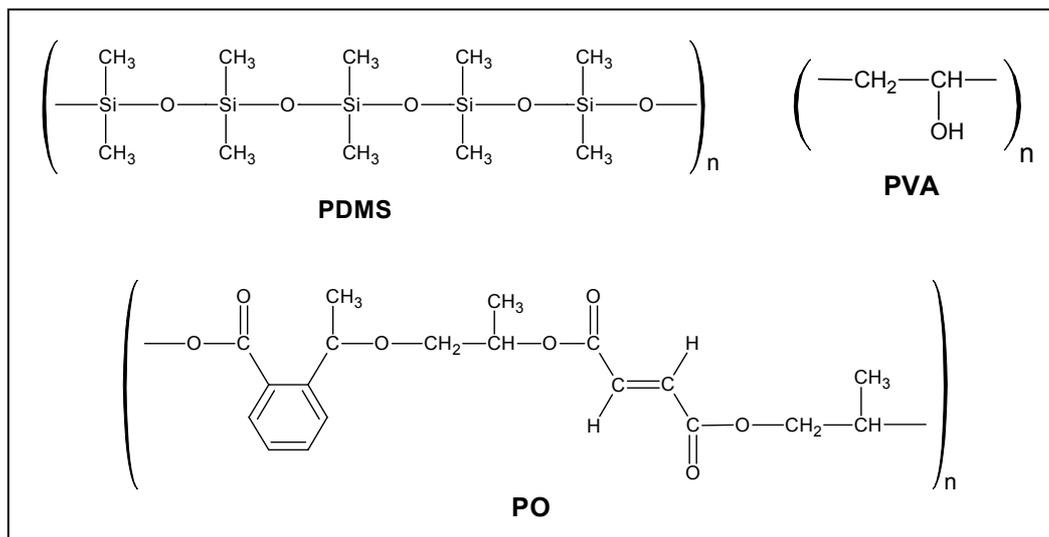


Figura 3 - Estrutura dos polímeros utilizados.

3.1.1) Meios para cultura de microrganismos

a) Meio de cultura para fungos: O meio foi preparado dissolvendo-se o meio de cultura Sabouraud Dextrose Agar ACUMEDIA em água destilada na proporção de 65 g para cada litro.

b) Meio de cultura para bactérias: O meio foi preparado dissolvendo-se o meio de cultura Plate Count Agar (PCA) OXOID em água destilada na proporção de 17,5 g para cada litro.

Ambos os meios foram aquecidos até a ebulição utilizando-se forno de microondas CCE modelo M-17, sendo posteriormente autoclavados a 121°C e 1 atm durante 15 min, em uma autoclave vertical PHOENIX. Em seguida, em

uma câmara de fluxo laminar VECO modelo VLFS-12, depositavam-se aproximadamente 15 mL de meio em placas de Petri plásticas e estéreis de dimensões 90 x 15 mm. Estas foram deixadas em repouso até que o meio endurecesse e, em seguida, foram armazenadas invertidas sob refrigeração por no máximo 30 dias.

3.2) Preparo dos Filmes Fotocatalisadores

3.2.1) Filmes de PDMS/TiO₂

Os filmes de PDMS foram preparados pela mistura dos reagentes Silastic[®] T-2 Translucent Base e Silastic[®] brand T-2 Curing Agent (Dow Corning) na proporção de 10:1 (m/m) em um recipiente plástico. O TiO₂ P-25 (Degussa) foi adicionado à massa produzida de 1 a 10 % (m/m), misturando-se até que esta se tornasse homogênea. Em seguida, o recipiente foi levado ao ultra-som BRANSON 2210 por um minuto e os filmes depositados por *spin-coating* (motor FISATON 713), a 650 rpm, em placas de Petri com área de aproximadamente 64 cm². Para realizar este processo, as laterais internas das placas eram cobertas com fita adesiva, garantindo a deposição somente na base destas.

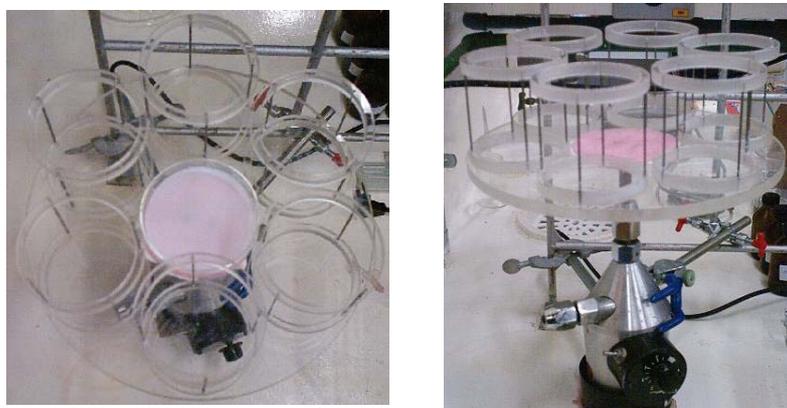


Figura 4 – Montagem usada no processo *spin-coating*.

Após a deposição dos filmes, retirava-se a fita adesiva da lateral das placas, deixando-as em repouso por 36 horas para depois serem colocadas em estufa QUIMIS a 60 °C durante uma hora. Para finalizar, era realizado um tratamento da superfície com uma solução de KOH/etanol 5 % (m/v) durante 1 hora. Os filmes eram lavados com água desionizada e secos à temperatura ambiente.

3.2.2) Filmes de PVA/TiO₂

Os filmes de PVA foram preparados segundo procedimento usado por Souza, misturando-se álcool polivinílico (CRQ) e água desionizada na proporção de 2 g PVA para 30 mL água⁵⁷. Esta mistura era feita em um béquer de vidro e deixada em repouso por 24 horas. Para a proporção apresentada, adicionavam-se 3 g de TiO₂ P-25, misturava-se até que a suspensão se tornasse homogênea e, em seguida, levava-se o béquer à uma chapa de aquecimento/agitação CORNING PC-620 onde se realizava o aquecimento até 90 °C e mantinha-se o sistema em agitação durante 20 minutos. A mistura era depositada em placas de Petri com área de aproximadamente 64 cm², usando-se a menor quantidade de mistura suficiente para cobrir toda a placa, sendo estas depois secas com ar comprimido.

3.2.3) Filmes de PO/TiO₂

Os filmes de PO foram preparados misturando-se em um recipiente plástico a cola (poliéster) MILFLEX com seu catalisador à base de peróxidos na proporção de 100g:25 gotas, conforme indicação do fabricante. Nesta mistura, adicionou-se o TiO₂ a 10 e 20% (m/m) até que esta se tornasse homogênea. O filme foi depositado em placas de material plástico por *spin-coating* a 850 rpm,

sendo as bordas das placas cobertas por fita adesiva para garantir a aderência do filme somente à base da placa de 27 cm². Terminada a deposição do filme, retirava-se a fita adesiva e deixava-se em repouso por 48 h à temperatura ambiente. Em seguida, as placas eram colocadas na estufa a 60 °C por 1 hora. Após esse tempo, sofriam um tratamento com KOH/etanol 5% (m/v) durante 10 min, sendo posteriormente submersas em água desionizada por 24 h e secas à temperatura ambiente.

Na Figura 5 são mostrados os filmes desenvolvidos:

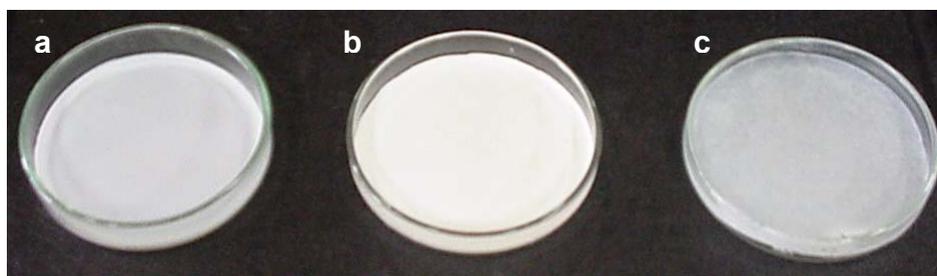


Figura 5 – Filmes de Polímero/TiO₂: (a) PDMS, (b) PO e (c) PVA.

3.2.4) Filmes de PO/TiO₂ dopado com prata (PO/TiO₂/Ag)

Utilizando-se o mesmo procedimento descrito na seção anterior, incorporou-se TiO₂ dopado com prata (Ag) no polímero poliéster, com a finalidade de aumentar a atividade catalítica e/ou biocida dos filmes. O TiO₂ P-25 foi dopado com Ag pelo método de fotodeposição⁶⁰, descrito em detalhes a seguir.

A prata foi depositada no TiO₂ P-25 (Degussa) a 0,5 ou 1% (m/m) irradiando-se por 90 minutos 1 L de uma suspensão contendo: 10 g de TiO₂, 30 mL de metanol QUIMIS (grau P.A.) e 0,08 ou 0,16g de nitrato de prata (AgNO₃) TEC-LAB (grau P.A.). Para a irradiação foi usada uma lâmpada de vapor de Hg (sem o envoltório externo) de 150 W ECOLUME ED colocada no interior de um recipiente de quartzo (usado para resfriamento do sistema) e um reator de 220 V

INTRAL. O aparato utilizado é mostrado na Figura 6.

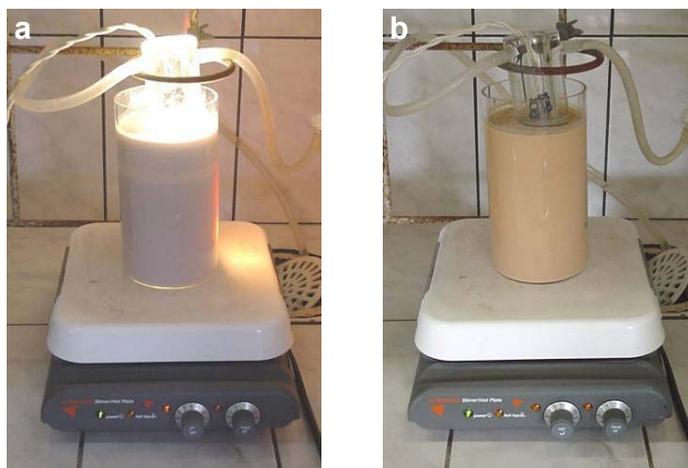


Figura 6 – Montagem experimental usada na fotodeposição de prata ao TiO_2 : (a) início do processo, (b) fim do processo.

Em seguida, colocou-se a suspensão na estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ até que todo o solvente fosse evaporado, triturando-se posteriormente o sólido obtido.

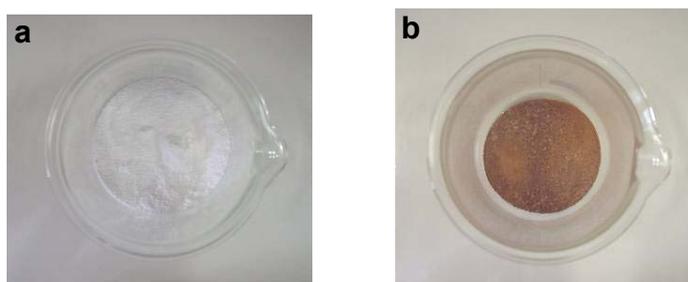


Figura 7 – TiO_2 P-25 (Degussa): (a) puro, (b) dopado com Ag.

3.3) Caracterização dos Filmes Preparados

Antes de serem utilizados nos experimentos de FH, os filmes

preparados foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-660 LV acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) NORAN System SIX, com o qual foi estimada sua espessura e a distribuição dos elementos na superfície usando mapeamento por Raio-X. O pó de TiO_2/Ag obtido também foi analisado por MEV-EDS.

3.4) Avaliação Preliminar da Atividade Fotocatalítica dos Filmes

3.4.1) Experimentos de FH em fase aquosa

Foram utilizadas três soluções para avaliar a atividade fotocatalítica dos filmes preparados: Ácido dicloroacético (ADA) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ácido salicílico (AS) $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e fenol $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Foram adicionados 40 mL de solução nas placas (67 cm^2) com filmes de PDMS ou PVA, e 10 mL nas placas (27 cm^2) com filmes de poliéster, sendo que em todos os experimentos eram utilizadas placas contendo apenas água desionizada como branco.

Os experimentos de fotocatalise em fase aquosa foram realizados irradiando-se os filmes por 2 horas com uma lâmpada de luz negra SANKYO de 30 W (com pico de intensidade em 365 nm), além de alguns ensaios utilizarem luz solar, conforme ilustra a Figura 8.

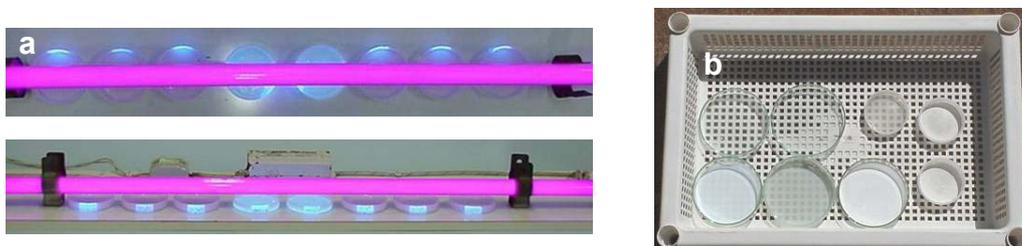


Figura 8 – Experimentos de FH usando: (a) lâmpada de luz negra, (b) radiação solar.

Antes e após os experimentos, a solução a ser degradada era levada ao analisador de carbono orgânico total TOC-5000 da Shimadzu.



Figura 9 – Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC-5000 (Shimadzu).

Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo que em todos eles, placas foram deixadas no escuro como controle. A radiação incidente nos filmes também foi monitorada durante os experimentos com um radiômetro COLE-PARMER 9811 SERIES (365 nm).

Nos experimentos sob luz solar, as placas foram expostas ao sol, em dias não nublados, das 12:00 às 14:00h, utilizando-se mesmo tempo de experimento com lâmpada de luz negra, o experimento também tinha a duração de duas horas. A lâmpada foi fixada a 1,5 cm dos filmes e o experimento foi iniciado após 30 minutos de estabilização desta. Terminado o experimento, toda a solução foi recolhida em uma proveta com o auxílio de uma micropipeta Eppendorf de 5000 μL , seu volume foi ajustado com água desionizada de acordo com o volume inicial, agitada, armazenada em frascos escuros e levada para a análise de carbono orgânico total (COT).

Após o término dos experimentos, os filmes foram lavados com água desionizada e deixados submersos em água por 18 h. Em seguida, os filmes foram secos e guardados selados em local escuro. Os experimentos foram repetidos diversas vezes utilizando-se os mesmos filmes a fim de observar-se a manutenção ou perda da atividade catalítica dos mesmos.

Realizaram-se também testes em fase aquosa utilizando-se uma solução de ácido salicílico (AS) $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para avaliar comparativamente a atividade fotocatalítica dos filmes de PO/TiO₂/Ag e PO/TiO₂. Foram adicionados 10 mL da solução-teste em placas de 27 cm² com filme depositado. Para cada experimento foram utilizadas placas contendo apenas água desionizada como branco.

Como fonte de radiação, utilizou-se luz solar ou lâmpada de luz negra SANKYO de 30 W (com pico de intensidade em 365 nm) ligada em um reator KEIKO FR401-226B. Antes e após os experimentos, a solução a ser degradada era levada ao analisador de carbono orgânico total.

3.4.2) Experimentos de FH em fase gasosa

Para realização dos experimentos em fase gasosa foi confeccionado um reator de vidro de passagem única (*plug-flow*) com volume útil de 352 mL, contendo em seu centro uma lâmpada de luz negra SANKYO de 30 W com os contatos elétricos externos ao reator. Etanol CHEMCO em fase gasosa foi usado como substância-teste, sendo montado também todo um aparato conectado ao reator que consistia de: ar sintético WHITE MARTINS como gás carregador, filtro de carvão ativado CARVORITE, válvulas-agulha, kitassato de 250 mL para água desionizada, kitassato de 500 mL para etanol, kitassato de 1 L como vaso-pulmão, rotâmetro GILMONT modelo 65 mm e um detector portátil de vapores combustíveis Innova Gas-Tech SV (THERMO) baseado em fotoionização.

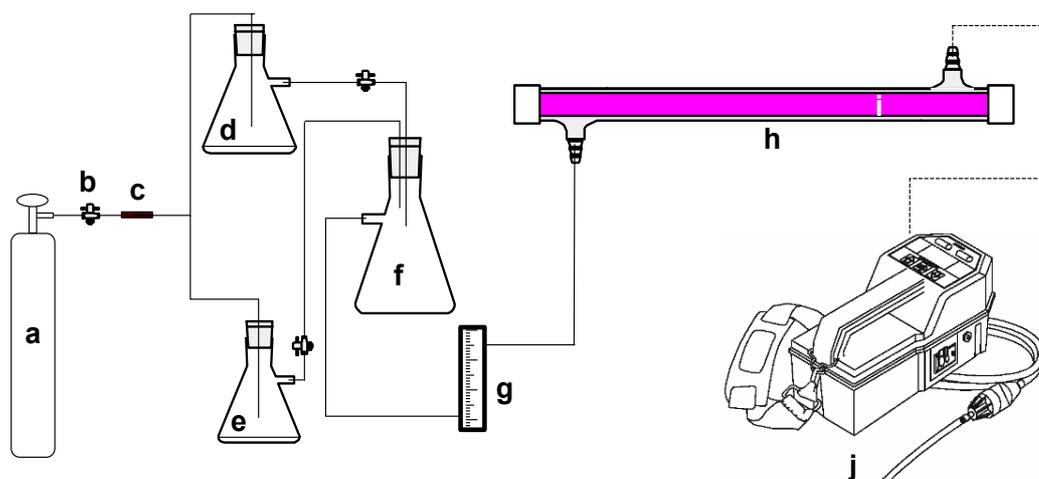


Figura 10 – Esquema do aparato experimental utilizado na destruição de etanol em fase gasosa: (a) ar sintético, (b) válvula, (c) filtro de carvão ativado, (d) reservatório de água, (e) reservatório de etanol, (f) vaso pulmão, (g) rotâmetro, (h) reator de vidro *plug flow*, (i) lâmpada de luz negra, (j) detector de gás.

Todo o sistema foi montado de modo que, através das válvulas e do rotâmetro, fosse possível o controle das vazões de ar contendo água e/ou etanol, sendo otimizado após diversos testes a quantidade dos reagentes como sendo 10 mL de etanol e 30 mL de água em seus respectivos recipientes. A vazão de ar que entrava no reator foi padronizada em 200 mL min^{-1} , utilizando-se as vazões de ar/água:ar/etanol em $180:20 \text{ mL min}^{-1}$ ou $150:50 \text{ mL min}^{-1}$.

O detector foi acoplado ao final do reator usando-se uma mangueira de borracha, monitorando-se a concentração de etanol em tempo real, como mostrado na Figura 11. Em alguns experimentos foram realizadas análises qualitativas utilizando GC-MS 5050A SHIMADZU contendo uma coluna capilar DB-5MS de 30 m. A temperatura do injetor foi mantida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e a da interface em $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizadas várias corridas cromatográficas de 5 ou 10 minutos, variando-se a temperatura do forno de 27 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A amostra foi coletada perfurando-se a mangueira de borracha da saída de ar do reator com uma seringa “gastight” de $100 \text{ } \mu\text{L}$ DYNATECH, usando-se o volume de injeção de 10 ou $20 \text{ } \mu\text{L}$. A faixa de massas monitoradas foi de 41 a 350 (m/z).



Figura 11 – Experimento de fotólise de etanol em fase gasosa.

Para se realizar os experimentos de FH em fase gasosa foram depositados os filmes de poliéster e PVA nas paredes internas do reator, sendo necessário dividi-lo em dois segmentos para facilitar a deposição, sendo conectados e vedados por um anel de Teflon[®] (PTFE), como ilustrado na Figura 12.

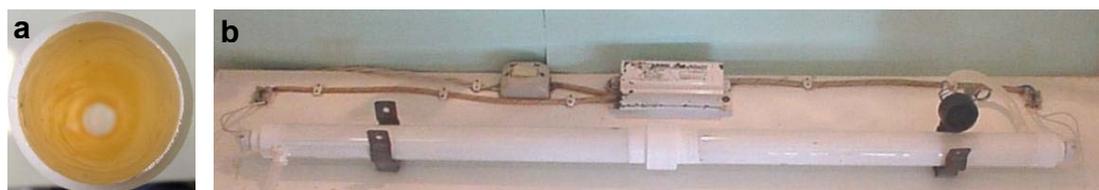


Figura 12 – Reator utilizado nos experimentos de FH contendo filme de Poliéster/TiO₂: (a) vista interna, (b) vista externa.

Antes da passagem do etanol pelo reator de FH, ligou-se a lâmpada e permitiu-se a passagem de ar úmido até que o detector Innova não detectasse a presença de carbono orgânico volátil no efluente. Após este procedimento a lâmpada foi desligada e a válvula de ar/etanol era então aberta na vazão adequada, sendo aguardado até que a concentração inicial

estabilizasse para ligar-se a lâmpada novamente. Acionada a lâmpada, a variação da concentração era acompanhada em intervalos de 1 ou 5 minutos, dependendo do experimento.

3.5) Avaliação da Estabilidade dos Filmes de Poliéster

Para avaliar a estabilidade dos filmes de PO/TiO₂ e PO/TiO₂/Ag, prepararam-se novos filmes e realizou-se a irradiação destes durante 100 horas com radiação ultravioleta germicida, sob as mesmas condições que estes estariam no interior do reator de desinfecção. A massa dos filmes foi medida antes e após o experimento, sendo as superfícies destes também analisadas por MEV-EDS.

3.6) Montagem dos Protótipos para Desinfecção de Ar

Foram montados inicialmente três protótipos de reatores confeccionados em cloreto de polivinila (PVC) com volume útil de 3 L para serem posteriormente testados na desinfecção de ar contaminado microbiologicamente. No centro de cada reator foi acoplada uma lâmpada germicida de 30 W ECOLUME distante 2,3 cm das paredes internas (Figura 13).

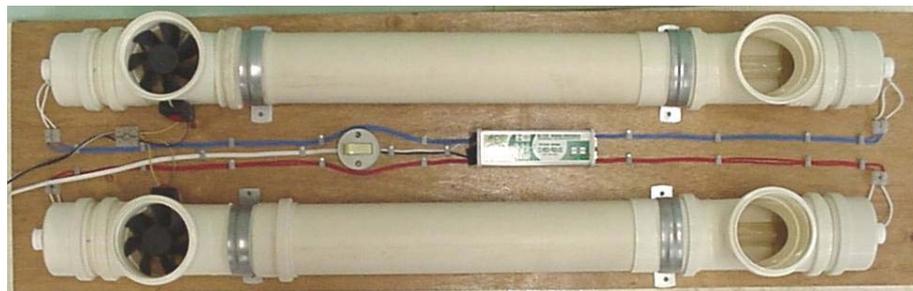


Figura 13 – Protótipos para desinfecção de atmosferas confinadas contaminadas.

Em uma das extremidades de cada reator, foi acoplado um “cooler” POWER LOGIC modelo PL80S12M-1 de 12 V, o qual teve sua capacidade de vazão medida para cada valor de voltagem aplicado (1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5; 9,0 e 12,0 V) utilizando-se uma fonte de alimentação MW 8810.

Inicialmente, em ambos os reatores, foram acopladas ao redor da lâmpada, “chicanas” ou barreiras confeccionadas em Teflon[®] unidas por hastes de vidro, com o objetivo de prolongar o tempo de residência do ar no reator, assim como gerar turbulência, para auxiliar no contato entre microrganismos e catalisador (Figura 14).

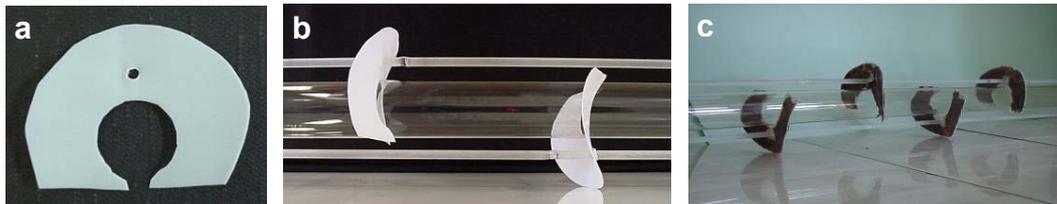


Figura 14 – Chicanas utilizadas: (a) vista frontal, (b) chicanas do reator de fotólise unidas por hastes de vidro, (c) chicanas cobertas com filme de PO/TiO₂/Ag.

Os filmes de poliéster (com TiO₂ e TiO₂/Ag) desenvolvidos foram depositados na parte central de um dos reatores, inclusive em suas barreiras internas (Figura 14-c), totalizando uma área de filme inicial de aproximadamente 1180 cm², sendo os outros reatores (sem filme) projetados para controle do experimento (controle e fotólise).



Figura 15 – Filmes de Poliéster/TiO₂ depositados no interior do reator de PVC.

3.6.1) Otimização da fluidodinâmica dos protótipos

As extremidades dos reatores foram cortadas a partir dos orifícios de entrada/saída de ar, e aumentou-se a parte central destes, possibilitando uma maior área de filme depositado e a eliminação do volume morto previamente existente (Figura 16-a).

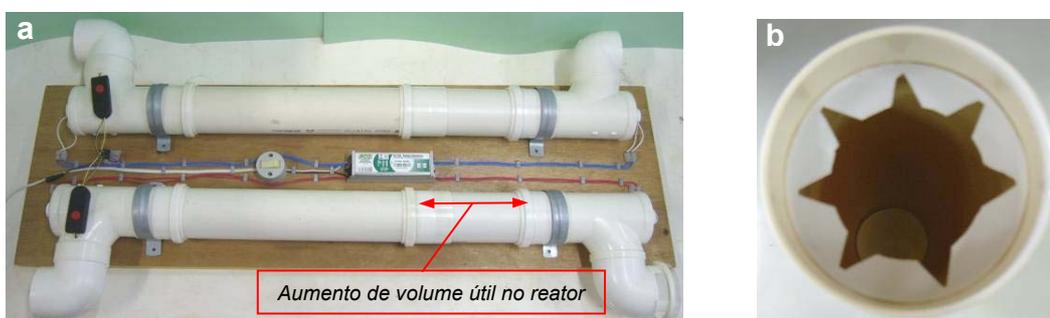


Figura 16 – (a) protótipos de PVC otimizados, (b) barreira de Teflon® em formato de estrela.

A partir dos resultados obtidos optou-se por trocar as barreiras internas propostas inicialmente por uma única barreira de Teflon®, em forma de estrela, localizada no início do filme, conforme ilustrado na Figura 16-b.

A fim de atenuar a perda de radiação ultravioleta (254 nm) do reator para o ambiente, adaptaram-se tubulações encurvadas (“cotovelos”) nos orifícios de entrada/saída de ar e acoplaram-se barreiras de Teflon® internamente a estas, conforme mostrado na Figura 17-b.

Na entrada de ar dos reatores foi acoplada também uma tela plástica resistente à radiação UV, com malhas de 1 x 1,5 mm, com o objetivo de não permitir a entrada de partículas maiores e auxiliar na retenção da radiação ultravioleta (Figura 17-a).

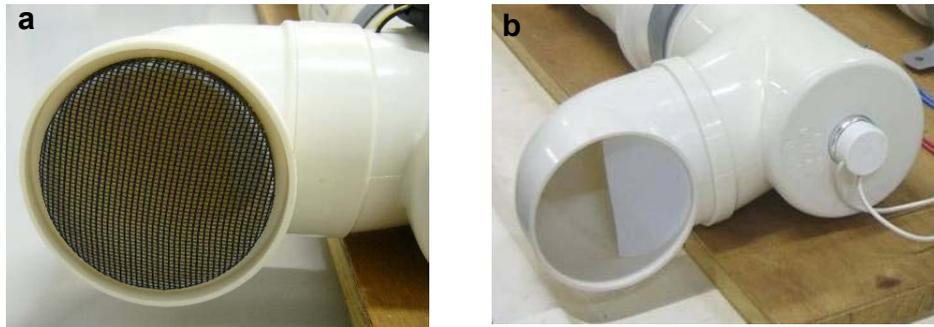


Figura 17 – (a) entrada e (b) saída de ar do protótipo desenvolvido.

3.7) Avaliação da Atividade Biocida do Protótipo

Os primeiros experimentos de desinfecção em fase gasosa foram realizados acoplando-se o reator de PVC a um aparato que consistia de: ar sintético WHITE MARTINS como gás carregador, filtro de carvão ativado CARVORITE, válvula-agulha, kitassato de 1 L como atmosfera contaminada e rotâmetro GILMONT modelo 65 mm (Figuras 18 e 19).

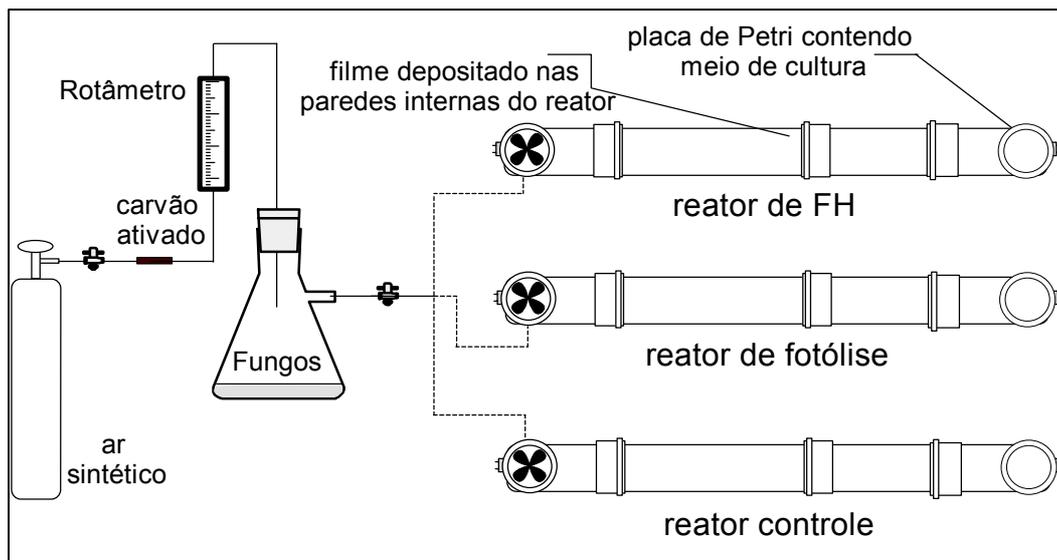


Figura 18 – Esquema do sistema utilizado para avaliação da atividade biocida do protótipo (FH = lâmpada + TiO_2 , fotólise = lâmpada).

Todo o sistema foi montado no interior de uma capela, a qual era desinfetada com etanol anidro e iluminação por lâmpada ultravioleta germicida durante 20 minutos, antes do início de cada experimento.

A atmosfera contaminada artificialmente foi preparada cultivando-se por 8 dias fungos viáveis no ar em cerca de 100 mL de meio Sabouraud depositado no fundo do erlenmeyer, padronizando-se a vazão de entrada do ar sintético sobre este em 200 mL min^{-1} , sendo seu fluxo de saída dividido em 3 vias e direcionado para cada reator usando-se um difusor (Figura 19-b) que também permitia a entrada de ar do ambiente para o reator.



Figura 19 – (a) reatores de PVC (controle, fotólise, FH) alimentados por ar contaminado; (b) mostrando em detalhes a entrada do ar contaminado para o reator.

Para a avaliação da eficiência do protótipo, utilizou-se a voltagem máxima do ventilador, a qual proporcionava uma vazão de 195 L min^{-1} , adaptando-se placas de Petri contendo meio de cultura específico para fungos (Sabouraud) a 2 cm da saída de ar de cada reator. Para isso, construiu-se suportes em PVC nos quais as placas foram encaixadas, sendo o efluente impactado diretamente nestas antes de deixar o reator (Figura 20). Terminado o experimento, as placas foram fechadas e incubadas invertidas à temperatura ambiente durante quatro dias, quando se realizava a contagem das colônias formadas.



Figura 20 – Suporte para placa de Petri conectado a saída de ar do reator.

Em função dos resultados obtidos, o sistema não foi testado com atmosfera contaminada artificialmente por bactérias, sendo a partir de então realizados testes diretamente em atmosferas reais.

Nos experimentos em atmosferas reais os três reatores construídos foram instalados na sala de reuniões do Laboratório de Química Ambiental do IQ-UNICAMP, cujas dimensões são de aproximadamente 3,70 x 4,50 x 4,00 m, totalizando 67 m³ (Figura 21).



Figura 21 – Experimento de desinfecção em atmosfera real.

Inicialmente, amostrou-se o ar do ambiente por 10, 30 e 60 minutos com os reatores a 0,72 e 2,30 m do nível do solo, a fim de verificar em qual intervalo de tempo e em que altura seria possível coletar número adequado de colônias fúngicas e/ou bacterianas para contagem posterior, padronizando-se o tempo de 30 minutos para cada experimento a 0,72 m de altura em relação ao solo.



Figura 22 – Montagem para a realização do experimento de desinfecção em atmosferas reais.

Os reatores foram dispostos de forma que a amostragem de todos fosse semelhante (Figura 22), sendo realizados vários testes em seqüência, permitindo-se um intervalo de 3 horas entre o fim e o início de uma batelada de experimentos quando testada sua eficiência para fungos e bactérias usando meios de cultura diferentes. Realizou-se a desinfecção das mãos do operador e do suporte das placas com etanol anidro previamente à manipulação destas.

Terminado o experimento, quando usado meio de cultura para fungos (Sabouraud), as placas foram fechadas e incubadas invertidas à temperatura ambiente, realizando-se a leitura das colônias formadas após quatro dias. Quando era empregado meio de cultura para bactérias (PCA), as placas também foram fechadas e incubadas invertidas, porém a leitura foi realizada

após 24 horas de incubação em uma estufa de cultura bacteriológica FABBE-PRIMAR, modelo 216 calibrada a 35 °C.

3.7.1) Experimento de desinfecção de longa duração em atmosfera confinada

Na mesma sala utilizada nos experimentos comparativos entre os reatores controle, de fotólise e de FH, deixou-se somente o reator de FH funcionando à 200 L min⁻¹ à 1,5 m de altura durante 24 horas. Antes de iniciarem-se os experimentos, o ar da sala foi amostrado durante uma semana com o objetivo de se obter uma média representativa da concentração basal de bactérias presentes no ambiente. A amostragem foi realizada utilizando-se um sistema que promovia a impactação do ar ambiente sobre o meio de cultura para bactérias a uma vazão de 200 L min⁻¹ durante 30 min, na mesma altura do reator, segundo procedimentos normatizados^{12,16}.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto às propriedades mecânicas dos filmes preparados, não foram observadas alterações visuais significativas ao se incorporar TiO_2 em PDMS até a adição de 10 % (m/m). Já com o PO, foi possível incorporar até 20 % de TiO_2 , não sendo possível o preparo de uma mistura homogênea com concentrações maiores do catalisador, tanto para o PDMS quanto para o PO. Nos filmes de PVA utilizou-se o procedimento descrito por Souza⁵⁷, não se alterando a quantidade de TiO_2 incorporada.

Comparando-se os filmes quanto às suas propriedades mecânicas, observou-se uma vantagem para o PDMS no que diz respeito à sua elasticidade e maleabilidade, o que permitiria que este fosse moldado ou acoplado em recipientes de diferentes formatos mais facilmente que o PO e o PVA que ficam muito rígidos no local depositado após sua completa polimerização.

O tempo de preparo dos filmes foi de aproximadamente dois dias, ou seja, semelhante ao tempo usado nos procedimentos sol-gel conhecidos, com a vantagem do gasto energético ser muito menor, já que no sol-gel é necessário o uso de muflas a altas temperaturas por um grande período de tempo, enquanto que para acelerar a polimerização dos filmes preparados utilizou-se estufa a 60 °C por poucas horas.

Foi necessário implementar uma etapa de tratamento, uma vez que as superfícies dos filmes de PDMS e PO apresentavam-se muito hidrófobas, para aumentar o contato entre a substância a ser degradada e o TiO_2 , fato este confirmado por análises de COT que não detectaram degradação das soluções-teste quando estavam em superfícies não tratadas. Para o tratamento, utilizou-se uma solução alcoólica de KOH 5 % (m/v), de propriedades abrasivas geralmente utilizada para limpeza de vidraria⁶¹. O tempo de contato foi otimizado para cada polímero, sendo atenuada a hidrofobicidade e conseqüentemente

aumentada a atividade catalítica dos filmes. O PDMS apresentou-se mais hidrófobo, o que justificou um tempo de degradação da superfície seis vezes maior do que o utilizado para o poliéster.

4.1) Caracterização dos Filmes por MEV-EDS

Nesta etapa, todas as análises foram realizadas após o tratamento das superfícies. As imagens dos filmes obtidas por MEV, principalmente no modo de retro-propagação de elétrons, demonstraram que estes são muito homogêneos, principalmente no que se refere à distribuição do TiO_2 .

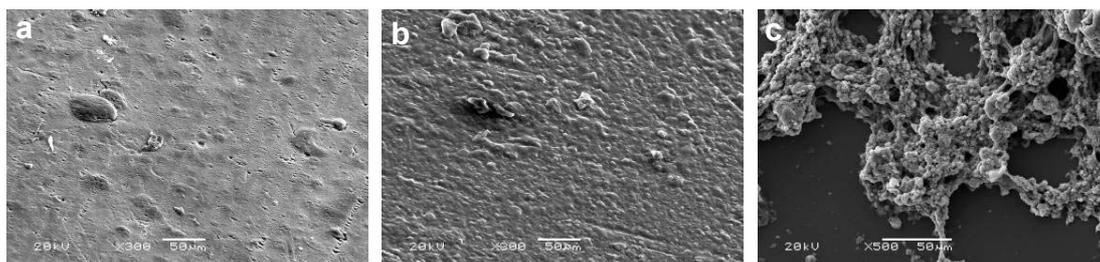


Figura 23 – Micrografia dos filmes de polímero/ TiO_2 :
(a) PDMS (300x), (b) PO (300x), (c) PVA (500 x).

Através desta técnica a espessura média dos filmes foi estimada, obtendo-se os valores de 316 μm para o PDMS e 272 μm para o poliéster, valores estes muito superiores aos filmes sol-gel que apresentam aproximadamente 1 μm de espessura⁶². O filme de PVA, diferentemente dos outros dois, não pôde ser retirado sob a forma de película do vidro no qual foi depositado, sendo necessário pintar as laterais do suporte com carbono para se obter as imagens, não sendo possível, assim, estimar sua espessura e realizar análise por EDS. Na Figura 24 encontram-se as imagens das laterais dos filmes de PDMS e PO/ TiO_2 .

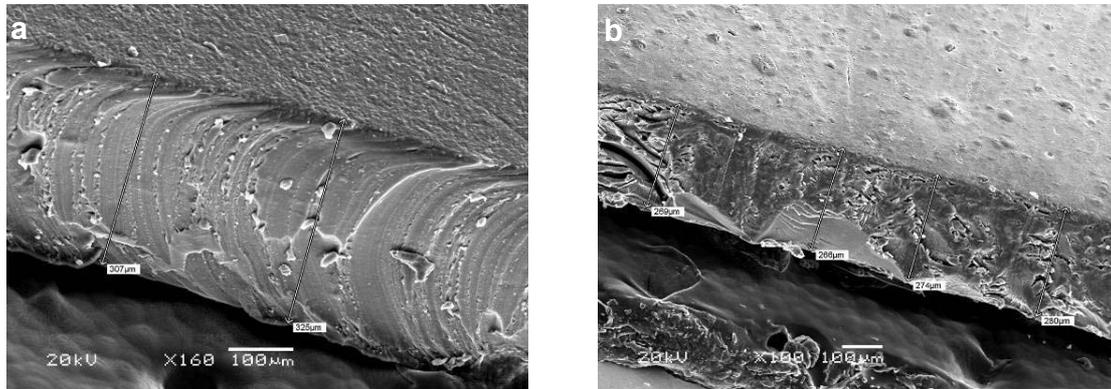


Figura 24 – Visão lateral dos filmes de polímero/TiO₂:
(a) PDMS (160x), (b) Poliéster (100x).

Observando-se as imagens obtidas por MEV dos polímeros puros, verificou-se que a superfície mais alterada pela adição do catalisador é a do polímero de PVA, evidenciando que a mistura polimérica perde a característica de formar filme, apresentando espaços em sua estrutura, que diminuem sua resistência mecânica.

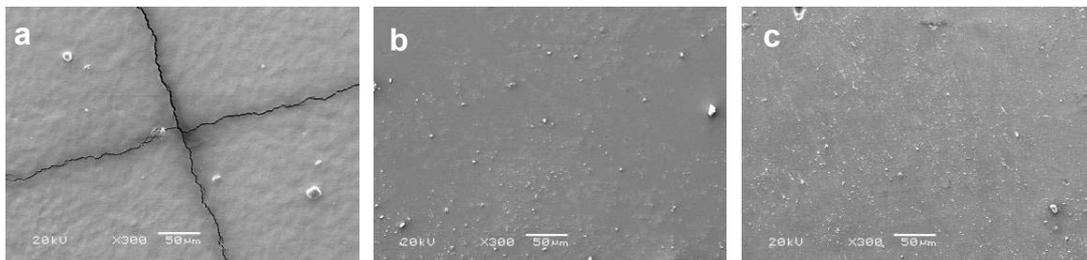


Figura 25 – Micrografia dos filmes poliméricos puros (x300):
(a) PDMS, (b) Poliéster, (c) PVA.

Todos os resultados apresentados para o mapeamento dos filmes por Raio-X são em porcentagem atômica, verificando-se que no filme de PDMS/TiO₂ 10 % o elemento em maior quantidade na superfície era o silício (35,8 %), sendo o titânio o 4º elemento mais abundante, com 6,6 %. Para este polímero, esperava-se uma concentração atômica maior de carbono tanto

quanto a de silício, já que este é maioria em sua estrutura, porém o carbono foi o 2º elemento encontrado mais abundante com 30,4 % (Figura 26), o que demonstra a eficiência do tratamento da superfície dos filmes com a solução de KOH/etanol na remoção de carbono da superfície, tornando possível uma maior exposição do TiO_2 encapsulado.

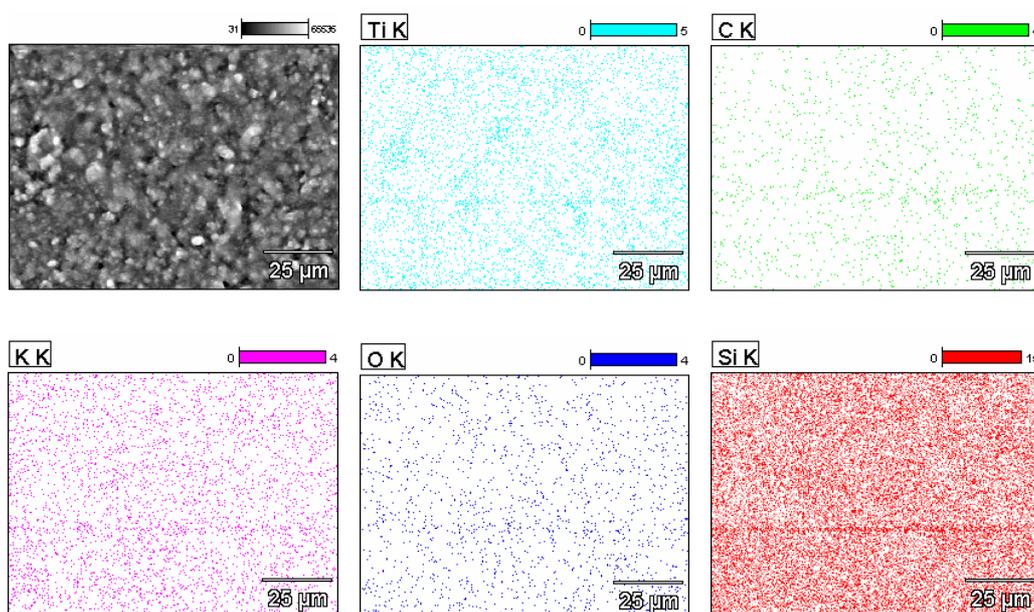


Figura 26 – Mapeamento da superfície do filme de PDMS/ TiO_2 10 % (m/m) por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, C, K, O e Si.

Já no mapeamento do filme de PO/ TiO_2 20 %, o titânio foi o elemento mais abundante na superfície (32,6 %), mostrando que o poliéster é mais eficiente em sua capacidade de incorporar o TiO_2 . Na análise de ambos filmes, observou-se uma pequena porcentagem de potássio na superfície (0,8 a 3,7 %), que possivelmente é originado do tratamento dado as superfícies com a solução de KOH/etanol. A Figura 27 mostra o mapeamento por Raios-x do filme de PO/ TiO_2 20 %.

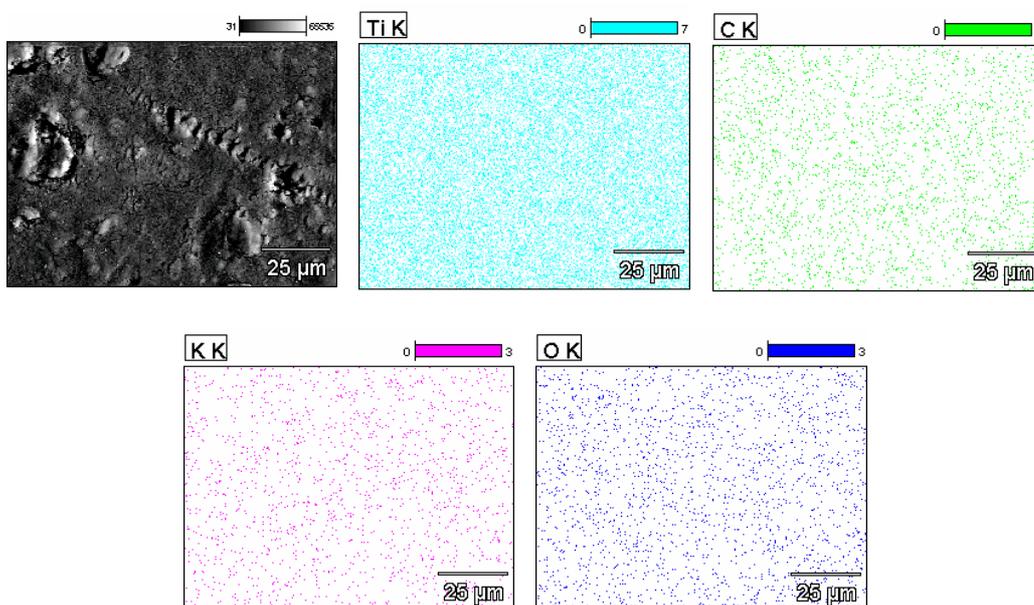
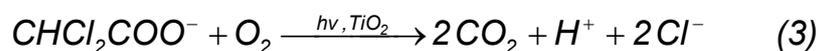


Figura 27 – Mapeamento da superfície do filme de PO/TiO₂ 20 % (m/m) por fluorescência de raios-X para os elementos Ti, C, K e O.

4.2) Substâncias-teste

Os experimentos em fase aquosa foram iniciados utilizando-se uma solução de ácido dicloroacético (ADA), já que esta foi muito utilizada como composto-modelo em FH, apresentando mecanismo e produtos de degradação amplamente conhecidos⁶³.



Para se observar o comportamento dos filmes frente a outros tipos de substâncias, utilizou-se uma solução de ácido salicílico (AS), descrita como facilmente oxidável por FH⁶⁵⁻⁶⁷, e uma solução de fenol, conhecida por ser bastante recalcitrante^{65,66}, sendo muito estudada por diversos pesquisadores⁶⁸,

não apresentando ainda um consenso sobre seu mecanismo de degradação. Um possível mecanismo proposto por Sobczynski é mostrado abaixo⁶⁹:

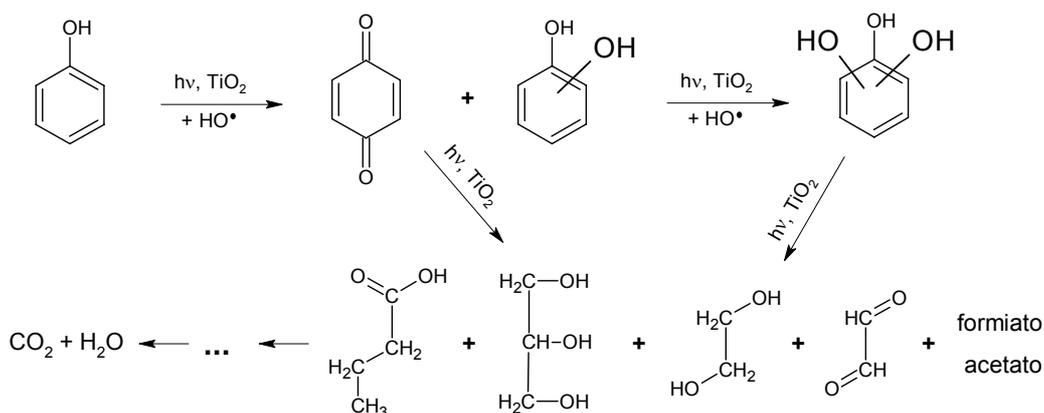


Figura 28 – Possível mecanismo de degradação do fenol.

Nos experimentos em fase gasosa, escolheu-se o etanol pela sua alta volatilidade, baixa toxicidade, degradação relativamente simples, além de também apresentar intermediários de degradação conhecidos⁷⁰.

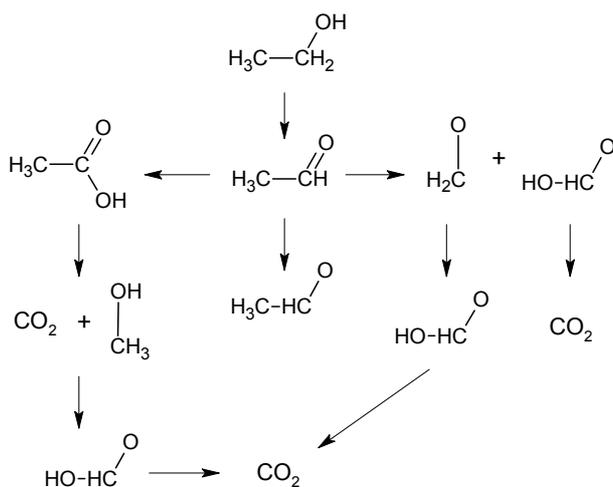


Figura 29 – Mecanismo de degradação do etanol.

4.3) Avaliação Preliminar da Atividade Catalítica dos Filmes

Partindo do princípio de que se os filmes desenvolvidos fossem capazes de destruir moléculas, eles também seriam eficazes contra microrganismos, iniciou-se a avaliação da atividade catalítica destes em fase aquosa utilizando as soluções-teste apresentadas, devido à maior praticidade, rapidez e menor custo dos experimentos quando comparado com testes em fase gasosa usando microrganismos.

4.3.1) Experimentos de FH em fase aquosa

Nos experimentos em fase aquosa, foi necessária a utilização de um filme controle contendo apenas água desionizada, já que os filmes recém preparados lixiviavam carbono, sendo diminuída esta lixiviação com as lavagens e o reuso dos filmes.

4.3.1.1) FH utilizando filmes de PDMS/TiO₂

Os experimentos com PDMS foram iniciados utilizando-se a solução de ADA como composto-teste. O comportamento da degradação da solução para todas as proporções testadas (Figura 31) de PDMS/TiO₂ foi semelhante ao mostrado na Figura 30, relativo ao filme de PDMS/TiO₂ 1% (m/m).

Observando-se a Figura 30, que refere-se ao primeiro reuso do filme, pode-se comprovar a eficiência do tratamento da superfície com a solução de KOH/etanol 5 % (m/v), já que as soluções em contato com os filmes sem este tratamento não apresentaram diminuição do COT, sendo o processo aplicado a

todas as superfícies de PDMS a partir de então. A degradação por fotólise foi inferior a 5 %, e por FH foi aproximadamente 13 % usando-se um filme com 1% de TiO_2 e luz solar como fonte de radiação, comprovando-se a atividade catalítica do filme. A intensidade da radiação solar medida variava em torno de $3,15 \text{ mW/cm}^2$.

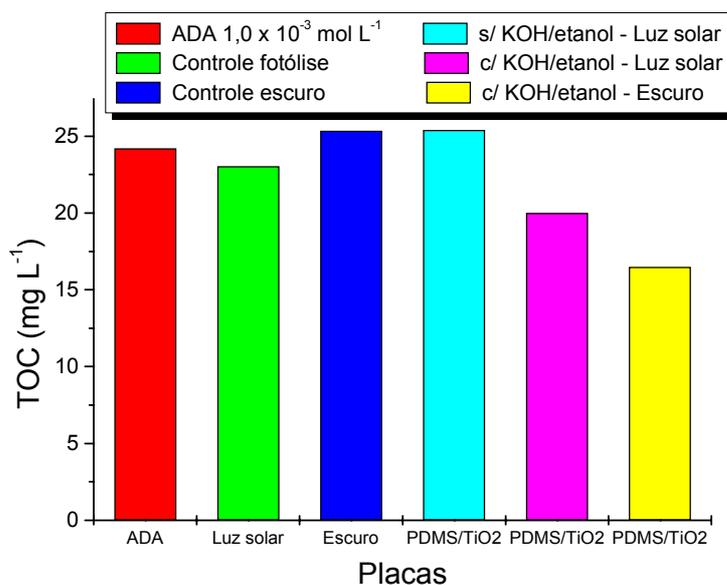


Figura 30 – Variação da concentração de ADA em experimento de FH usando (2º uso) filme de PDMS/ TiO_2 1% (m/m) e 2 horas de irradiação por luz solar.

O fato do TOC da solução sobre o filme tratado de PDMS/ TiO_2 ser maior que o da solução deixada no escuro sugere que a exposição à radiação pode influenciar na lixiviação de carbono do polímero para a solução.

No experimento com luz negra, a lâmpada estabilizava sua intensidade de emissão após 30 minutos em $5,2 \text{ mW/cm}^2$. Nestes experimentos, observou-se uma elevada atividade catalítica inicial dos filmes, que pode ser justificada pela proximidade da lâmpada e pelo fato de estar sendo fornecida radiação de comprimento de onda ideal (365 nm) para a absorção do TiO_2 . No entanto, verificou-se a perda da atividade catalítica, independente da fonte de luz

utilizada, após 3 experimentos com intervalo de 1 a 2 dias para limpeza dos filmes entre cada exposição (Figura 31).

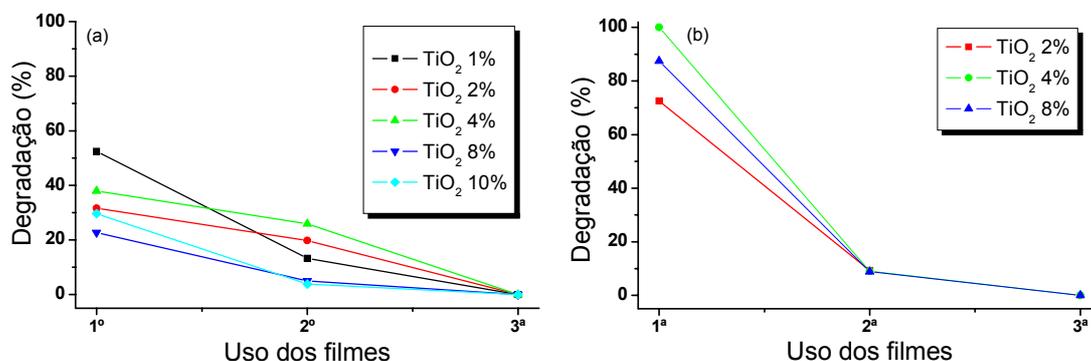


Figura 31 – Degradação de ADA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando filmes de PDMS/TiO₂ em função de 2 horas de irradiação por a) luz solar, b) luz negra.

Como o ADA normalmente não apresenta produtos intermediários de degradação que poderiam ser adsorvidos na superfície do filme⁶³, a perda da atividade catalítica pode ser justificada pela lixiviação de TiO₂ entre as limpezas e reusos, já que o retículo formado entre PDMS e o TiO₂ pode ser instável, o que facilitaria a remoção do catalisador por arraste. A Figura 30 comprova este fato, pois se observa uma grande redução do COT para as soluções em contato com os filmes com TiO₂ que foram deixados no escuro. Esta diminuição de COT pode ter ocorrido devido à adsorção do composto pelo catalisador lixiviado, já que este apresentaria uma área de contato muito maior do que quando estava suportado, como já descrito por outros autores^{71,72}.

No 3º reuso não se observou redução significativa do COT para todas as soluções em todas as placas utilizadas, inclusive para as deixadas no escuro, mostrando que após 2 experimentos, seguidos de diversas lavagens, a maior parte do catalisador da superfície foi lixiviado. A lixiviação do TiO₂ aliada a elevada hidrofobicidade do PDMS mesmo após o tratamento com KOH/etanol, pode ser responsável pela perda de eficiência observada.

4.3.1.2) FH utilizando filmes de PVA/TiO₂

Não foi possível avaliar a atividade catalítica dos filmes de PVA, pois estes foram dissolvidos quando se adicionou a solução aquosa a ser degradada, dividindo-se na forma de placas e liberando-se do suporte, como mostra a Figura 32.



Figura 32 – Filmes de PVA/TiO₂ dissolvendo-se em solução aquosa de AS.

4.3.1.3) FH utilizando filmes de PO/TiO₂

Os testes com poliéster foram realizados inicialmente com 10 % de TiO₂ incorporado também, utilizando ADA como substância-teste. Os resultados são apresentados no gráfico abaixo:

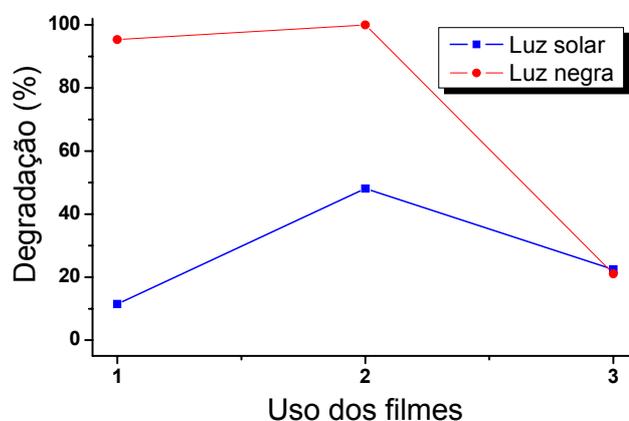


Figura 33 - Degradação de ADA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando filmes de PO/TiO₂ 10 % (m/m) após 2 horas de irradiação.

Não foi observada perda total de atividade dos filmes após 3 experimentos tanto em luz solar quanto em luz negra, apesar da eficiência deste último diminuir cerca de 80 % no último reuso.

Considerando os bons resultados obtidos quando utilizada luz negra e poliéster e o fato de que o reator a ser desenvolvido contará com uma lâmpada próxima do catalisador, aprimorou-se a investigação das propriedades catalíticas do filme, observando o seu comportamento com luz negra quando adicionado 20 % de TiO_2 , utilizando-se para isso das soluções de AS e fenol.

Utilizou-se o mesmo filme para degradar as duas substâncias, iniciando-se os experimentos com o fenol. Os resultados são apresentados na Figura 34, sendo os 2 primeiros pontos relativos ao fenol e os 3 últimos ao AS.

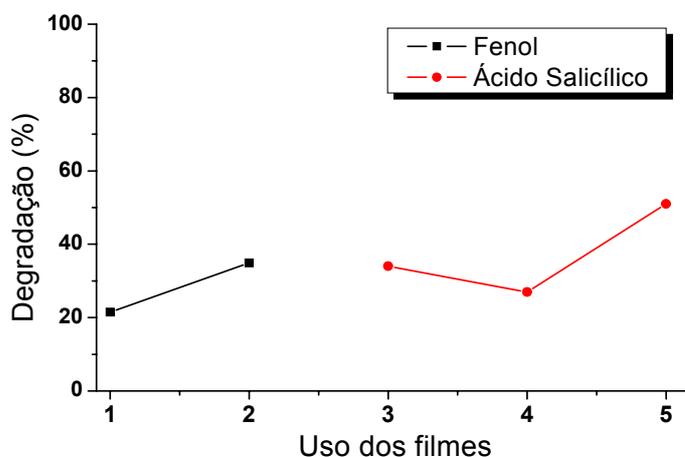


Figura 34 - Degradação de AS $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e fenol $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando filmes de PO/TiO_2 20 % (m/m), após 2 horas de irradiação por luz negra.

Com estas substâncias, ao término do experimento, verificou-se que os filmes apresentavam-se amarelados. Segundo a literatura, o amarelamento do TiO_2 pode ocorrer quando este entra em contato com o AS, devido a possível formação de um complexo de salicilato de titânio (IV)⁷³. Em

relação ao fenol, o mais provável é que esta alteração de cor seja devido à formação de intermediários de degradação coloridos característicos. Em ambos os casos, a coloração foi eficientemente removida nas lavagens com H₂O₂ 1:1 (v/v) como já mencionado por Alberici³⁵.

Como pode-se observar, não houve uma tendência de desativação do filme durante os experimentos, existindo pouca diferença na eficiência do processo entre as substâncias testadas. A degradação obtida nos controles, ou seja, aquelas devidas apenas à fotólise, foram menores que 2 % na grande maioria dos experimentos, não havendo degradação nas placas deixadas no escuro.

Os resultados obtidos com os filmes de PO/TiO₂ 20 % foram muito satisfatórios, pois são semelhantes aos obtidos por outros processos utilizando semicondutores, sendo relativos a uma pequena área de filme de 27 cm², diminuída para poder-se trabalhar com as devidas replicatas sob a mesma lâmpada de luz negra, o que pouco alterou a relação volume de solução/área de filme de 0,63 para 0,56 mL cm⁻².

Segundo Cheng, a imobilização do TiO₂ sob a forma de um filme-catalisador fino introduz diversos mecanismos não encontrados normalmente quando se utiliza o TiO₂ em suspensão, os quais podem limitar a eficiência da reação fotocatalítica. Os principais mecanismos identificados neste tipo de filme são: transferência de substâncias entre líquido e filme, adsorção, difusão e reação fotocatalítica no interior do filme. Outro aspecto a ser considerado é a provável atenuação da radiação UV no interior do filme, que pode diminuir a atividade catalítica⁶².

Indubitavelmente, o fato de somente uma parte do catalisador estar exposta ao efluente neste tipo de filme, proporcione uma superfície de área ativa muito menor, como ilustrado na Figura 35. Assim, o fato dos experimentos em luz negra apresentarem resultados iniciais mais eficientes, pode ser explicado pela proximidade entre a lâmpada UV e o catalisador, facilitando a ativação das

partículas da superfície e tornando o processo viável.

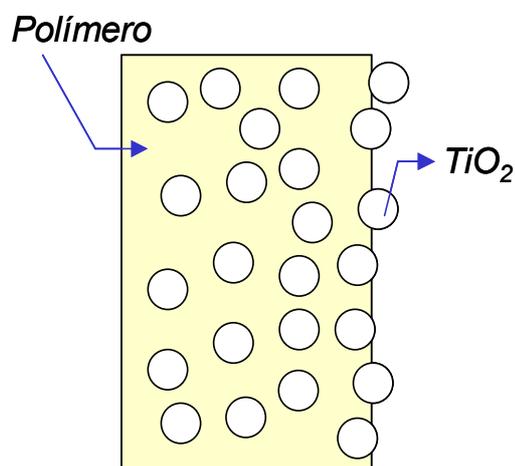


Figura 35 – Esquema de um substrato polimérico incorporado com TiO_2 .

A homogeneidade do filme com relação à distribuição do TiO_2 seria um fator seriamente limitante, pois a área ativa poderia ser ainda muito menor do que a área total do filme. Portanto, considerando um filme homogêneo como os desenvolvidos neste trabalho, pode-se inferir que a perda de atividade com relação a filmes criados pelos outros métodos de suporte é pequena, já que segundo a literatura, a reação de degradação fotocatalítica ocorre nos primeiros nanômetros da superfície⁷², ou seja, para haver atividade seria necessária uma camada com algumas poucas partículas de catalisador, considerando que o tamanho médio da partícula do TiO_2 P-25 é de 30 nm⁷⁴.

Na tabela 2 são resumidas as propriedades dos filmes de polímero/ TiO_2 testados.

Tabela 2 – Resumo das vantagens e desvantagens dos filmes de polímeros testados.

Polímero	Vantagens	Desvantagens
PDMS	<ul style="list-style-type: none"> - apresenta maleabilidade e elasticidade após sua completa polimerização. - não apresenta odor irritante. 	<ul style="list-style-type: none"> - apresenta-se muito hidrófobo mesmo após tratamento com KOH/etanol. - perde a atividade catalítica com as aplicações. - apresenta pouco TiO₂ exposto na superfície.
PO	<ul style="list-style-type: none"> - apresenta-se menos hidrófobo após tratamento com KOH/etanol. - mantém a atividade catalítica após diversas aplicações. - permite a incorporação de maior quantidade de TiO₂. - apresenta grande quantidade de TiO₂ na superfície. 	<ul style="list-style-type: none"> - não apresenta maleabilidade e elasticidade após a polimerização. - necessita de tratamento para retirar odor irritante.
PVA	-	<ul style="list-style-type: none"> - não pode ser usado em fase aquosa. - necessita de tratamento da superfície do suporte antes de sua deposição.

4.3.1.4) Comparação entre a atividade fotocatalítica dos filmes de PO/TiO₂/Ag e PO/TiO₂

O objetivo da dopagem do catalisador com Ag foi aumentar o possível poder biocida do filme, já que a prata apresenta propriedades bactericidas conhecidas^{75,76}. A dopagem do catalisador foi realizada com 0,5 e 1 % (m/m) de Ag pelo método de fotodeposição em presença de metanol, ou seja, enquanto o metanol foi oxidado, a prata foi reduzida na superfície do TiO₂⁶⁰:



O pó de TiO_2/Ag obtido apresentou coloração marrom, sendo observada também grande diferença em relação ao TiO_2 quando observado pela técnica de MEV, onde se observou o aparecimento de grandes cristais. A análise por EDS do pó mostrou que apenas 0,19 % da superfície deste era constituída por Ag, sendo detectada quantidade inferior a 0,01 % na superfície dos filmes de Poliéster/ TiO_2/Ag .

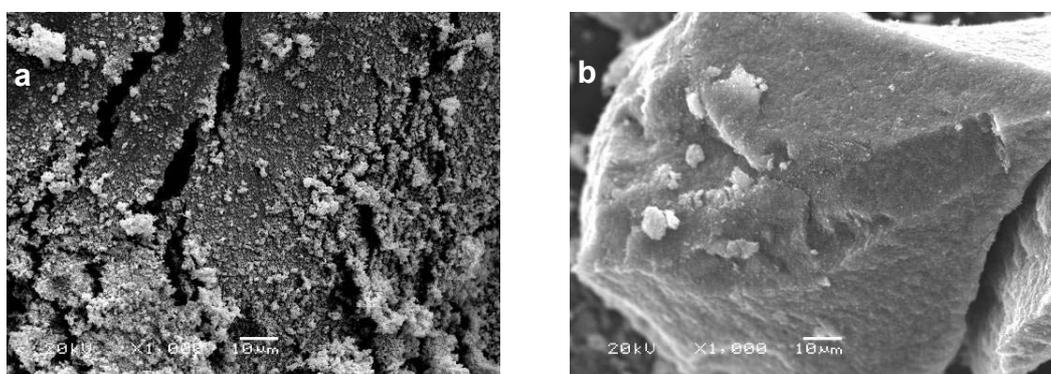


Figura 36 – Micrografia dos catalisadores utilizados nos experimentos: (a) TiO_2 P-25, (b) TiO_2 P-25 dopado com Ag.

Como observado nos experimentos em fase aquosa, os filmes de PVA e de PDMS apresentaram problemas decorridos do contato entre filme e solução aquosa, o primeiro dissolvendo-se completamente e o segundo perdendo a atividade catalítica com o reuso do filme. Considerando-se que certamente uma atividade de manutenção do filme seria sua lavagem com solução aquosa contendo H_2O_2 , somente o filme de PO/TiO_2 poderia ser empregado no reator. Avaliando-se estes fatos, o TiO_2/Ag foi incorporado somente aos filmes de poliéster, sendo também este escolhido para a realização dos experimentos em fase gasosa.

Antes de se comparar a eficiência dos filmes de $\text{PO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ e PO/TiO_2 na desinfecção de ar, testou-se sua atividade catalítica em fase aquosa

com o objetivo de verificar um possível aumento ou diminuição na eficiência do processo fotocatalítico pela dopagem do catalisador, podendo-se relacionar tais resultados posteriormente e confirmar se um presumível aumento na eficiência de desinfecção será relacionado às propriedades fotocatalíticas do fotocatalisador ou à atividade biocida inerente da Ag⁷⁷. Os resultados obtidos para os experimentos de reuso dos filmes são mostrados na Figura 36.

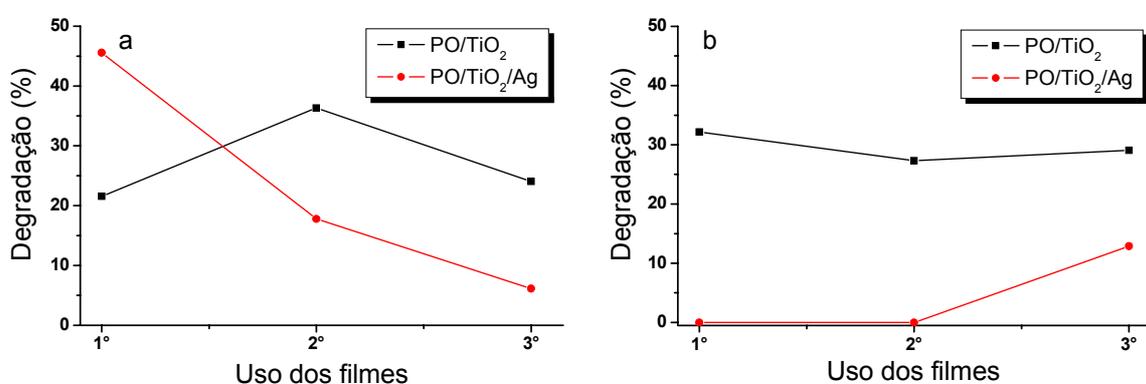


Figura 37 – Degradação de AS $3,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ utilizando-se filmes de PO/TiO₂ e PO/TiO₂/Ag, ambos 20 % (m/m), sob 2 horas de irradiação por (a) luz solar e (b) luz negra.

Independentemente da fonte de radiação UV utilizada, observa-se que o filme de PO/TiO₂ foi mais eficiente na maioria dos experimentos, com exceção do primeiro utilizando luz solar. Estes resultados ratificam a estabilidade e a manutenção de uma atividade fotocatalítica constante dos filmes de PO/TiO₂, já observada anteriormente.

Quanto aos filmes de PO/TiO₂/Ag, observou-se no experimento utilizando-se luz solar um comportamento de desativação do filme com o reuso, semelhante ao observado para os filmes de PDMS/TiO₂. Talvez a quantidade de prata usada para dopagem do catalisador tenha sido elevada, o que poderia ter ocasionado a diminuição da área ativa do catalisador. Outra possibilidade a ser considerada é que a interação ou o retículo formado entre o catalisador dopado e o polímero seja instável, podendo causar a lixiviação deste com o reuso, o que

justificaria a alta atividade catalítica inicial em função do aumento da área ativa por estar em suspensão e a diminuição da atividade a cada novo experimento.

O experimento utilizando luz negra foi realizado com os mesmos filmes usados no experimento de luz solar, podendo assim ser considerados como a avaliação do 4º, 5º e 6º uso. Como se pode observar na Figura 37-b, os filmes de PO/TiO₂/Ag não apresentam atividade catalítica inicial, o que pode ser justificada pela lixiviação possivelmente ocasionada na etapa anterior.

4.3.2) Experimentos de FH em fase gasosa

Pelas razões já descritas na seção anterior o filme de PO foi o escolhido para ser testado em fase gasosa e posteriormente ser incorporado ao protótipo.

Ajustadas as condições de vazão foi aguardado até que a concentração inicial entrasse em equilíbrio para que se ligasse a lâmpada UV, sendo o tempo necessário de aproximadamente 2 h quando utilizada a configuração de vazão 50 ml min⁻¹ para o ar/etanol alcançando concentrações na faixa de 483 a 1407 ppmv, ou 40 min quando usada a vazão de 20 mL min⁻¹ alcançando concentrações de 126 a 231 ppmv.

Padronizou-se a vazão da mistura de gases que entra no reator como sendo 200 mL min⁻¹, já que esta foi previamente determinada por Alberici e colaboradores como ideal para este reator¹. Obteve-se um tempo de residência do fluido de aproximadamente 105 s, dividindo-se a vazão utilizada no sistema pelo volume útil do reator⁷⁸.

Verificou-se nos experimentos de fotólise uma degradação de 20 % para as concentrações iniciais maiores, não sendo observada degradação para os experimentos com concentrações iniciais menores (Figura 38). Possivelmente, isto se deve ao fato de que em concentrações maiores, a

probabilidade dos fótons atingirem as moléculas é muito maior.

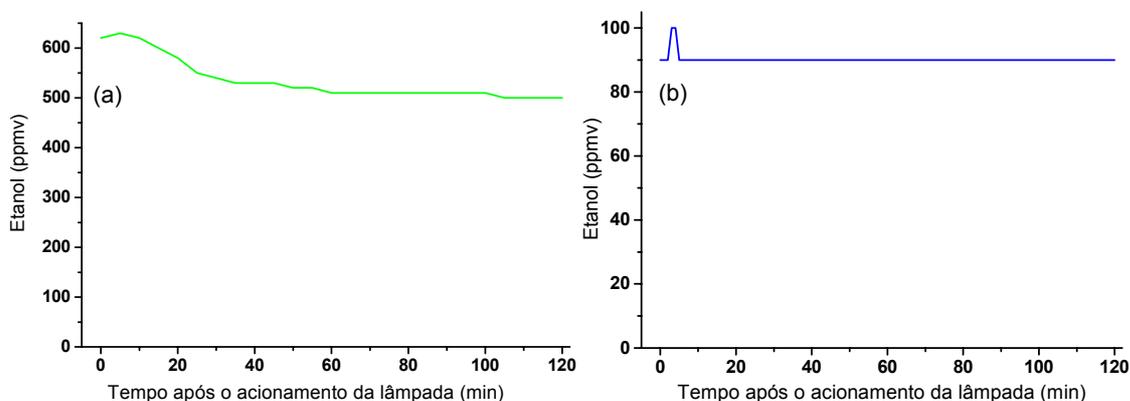


Figura 38 – Comportamento da fotólise de etanol em fase gasosa a: (a) 620 ppmv e (b) 90 ppmv.

O pequeno aumento da concentração observado nos gráficos refere-se à porção de etanol que ficou aderida ao vidro do reator, e que quando a lâmpada foi ligada, foi liberada pelo aumento da temperatura do sistema. Este fenômeno ocorreu mais pronunciadamente nos experimentos de FH com filme de PO/TiO₂ 20 %, pois este adsorveu etanol enquanto aguardava-se a estabilização da concentração inicial e após o acionamento da lâmpada, o álcool foi desorvido devido ao aumento da temperatura, como mostrado na Figura 39.

Verificou-se também que o filme não é capaz de promover a mineralização do etanol, nas configurações de vazão utilizadas, quando a concentração inicial é a maior. Possivelmente, isto ocorra porque o tempo de residência do composto no reator não é suficiente para ocorrer à reação completa de degradação, ou seja, o processo seria iniciado, porém outras moléculas já estariam alcançando os sítios ativos e competindo por estes. Esta degradação incompleta foi comprovada nos reatores de fotólise e nos reatores de FH com alta concentração inicial de etanol, através das análises qualitativas do efluente do reator usando GC-MS, nas quais foi observado além do etanol, seu intermediário de degradação, o acetaldeído (Figura 39)^{13,14}.

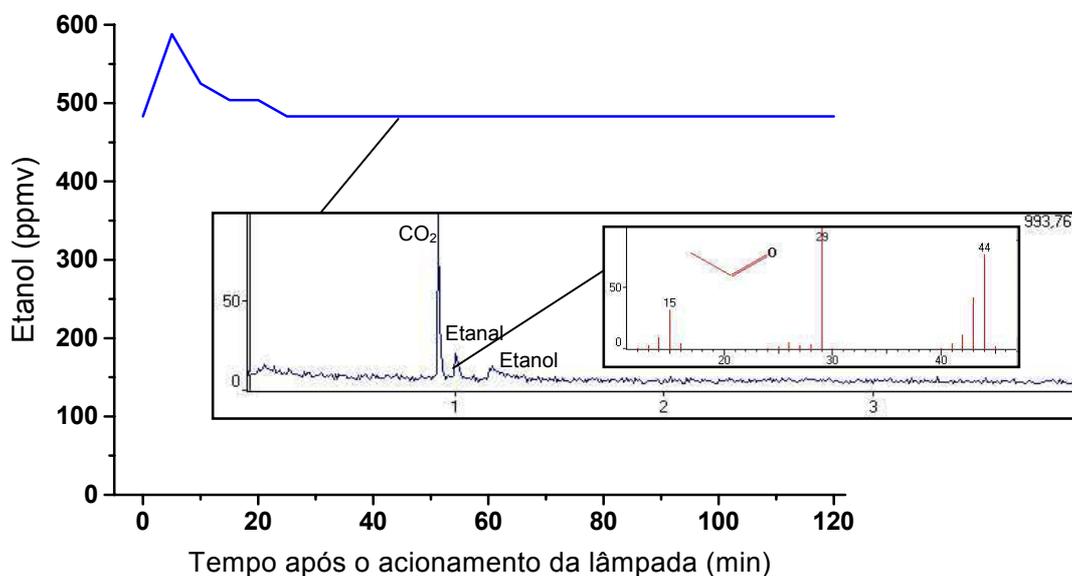


Figura 39 – Degradação parcial de vapor de etanol 483 ppmv em experimento de FH de 2 horas usando vazão de 200 mL min^{-1} – Cromatograma do efluente do reator evidenciando a formação de etanal como principal intermediário.

Considerando que no processo fotocatalítico os radicais são consumidos, isto é, há uma desidroxilação da superfície, a presença de uma maior quantidade de água para reidroxilação é essencial. Assim, possivelmente os radicais originalmente gerados pela água adsorvida no tempo de equilíbrio da concentração tenham sido rapidamente consumidos, não sendo possível sua recomposição devido à menor quantidade de água e grande concentração de etanol.

No experimento de FH representado pela Figura 40, a mineralização do composto é atingida após 25 minutos do acionamento da lâmpada, o que é comprovado por GC-MS na observação de que somente CO_2 está saindo no efluente do reator.

As etapas de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos nos experimentos de fotocatalise heterogênea em fase gasosa determinam a eficiência do processo, especialmente quando se utiliza reator de fluxo contínuo⁷⁹. Possivelmente, a configuração utilizada no sistema, na presença de concentrações de poluentes até cerca de 130 ppmv de etanol, promova um

máximo desempenho da capacidade de adsorção-dessorção do filme.

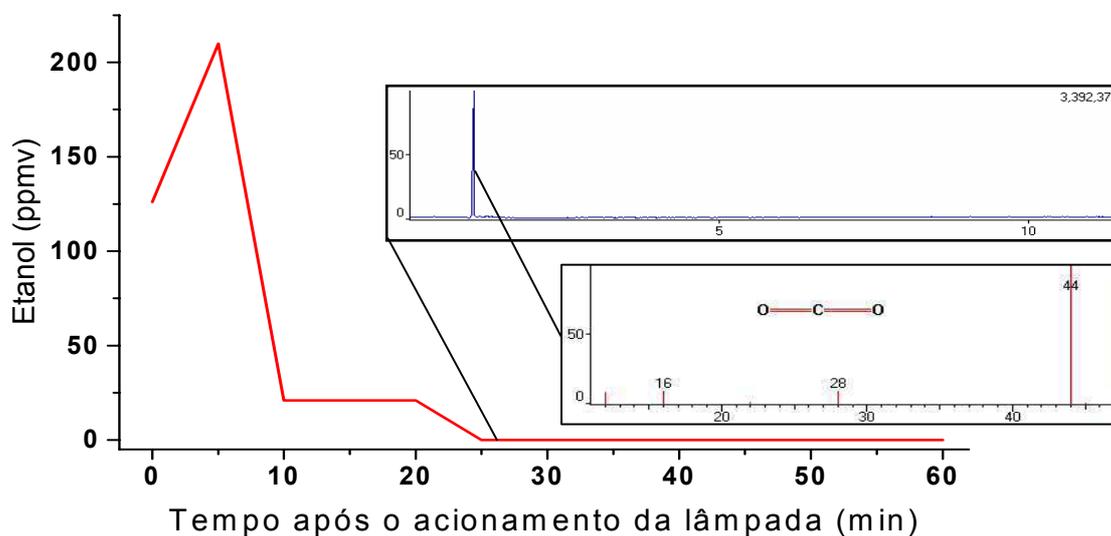


Figura 40 – Mineralização de vapor de etanol 126 ppmv em experimento de FH de 2 horas usando vazão de 200 mL min⁻¹ – Cromatograma do efluente do reator evidenciando a formação dióxido de carbono como único produto detectado.

Assim como em fase aquosa, verificou-se que após diversos reusos, o filme de PO não perdeu sua atividade, obtendo-se um valor médio de degradação em torno de 130 ppmv para experimentos iniciados com menores concentrações de etanol, comprovando a capacidade de mineralização do composto somente para concentrações menores que 126 ppmv (Figura 41).

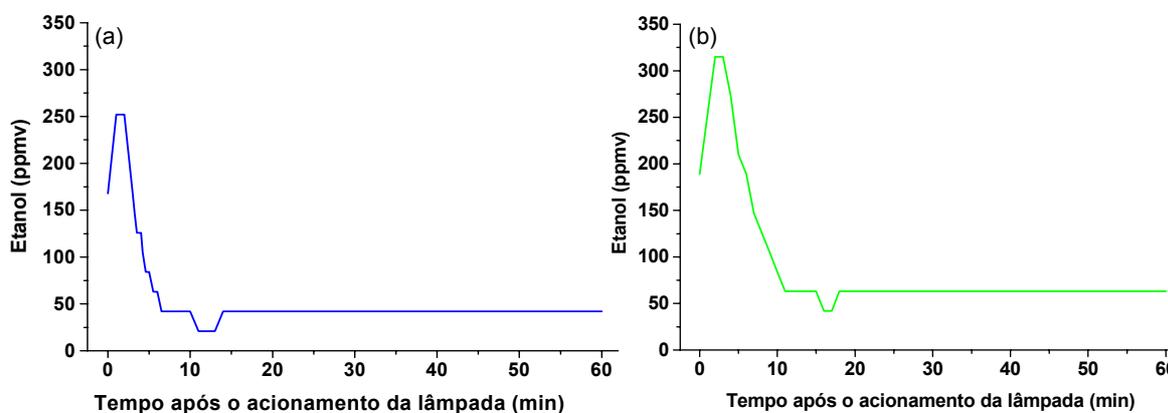


Figura 41 – Comportamento da FH de etanol em fase gasosa a (a) 168 ppmv e (b) 189 ppmv utilizando filme de PO/TiO₂ 20 % (m/m).

Os resultados obtidos apresentaram-se muito satisfatórios para futuras aplicações de descontaminação de ambientes internos, considerando a concentração de contaminantes normalmente encontrada nestes ambientes, que é da ordem de vários ppbv quando considerados individualmente, ou até poucos ppmv quando considerados coletivamente⁸⁰.

4.4) Avaliação da Estabilidade dos Filmes de Poliéster

Como o material escolhido para suportar o TiO_2 foi o polímero poliéster ortoftálico (PO), e que por este ser orgânico, a princípio pode sofrer ataque dos radicais hidroxila gerados na FH, fez-se necessário avaliar a estabilidade dos filmes de PO/TiO_2 e $\text{PO/TiO}_2/\text{Ag}$ frente a um grande período sob irradiação UV (100 horas).

Após o experimento verificou-se que os filmes irradiados tornaram-se levemente amarelados, o que pode ter sido causado pela degradação do próprio polímero ou pela adsorção de intermediários coloridos provenientes da degradação de compostos orgânicos presentes no ar. A diferença de massa dos filmes antes e após o experimento é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Perda de massa após irradiação dos filmes por UV germicida durante 100 horas.

Filmes	Massa reduzida (%)
PO/TiO_2 não irradiado	0,64
PO/TiO_2 irradiado	1,49
$\text{PO/TiO}_2/\text{Ag}$ não irradiado	0,00
$\text{PO/TiO}_2/\text{Ag}$ irradiado	0,25

Apesar da perda de massa ter sido muito pequena, o filme de PO/TiO₂ irradiado apresentou a maior variação de massa, evidenciando uma provável degradação do filme pelos radicais hidroxila ou outros agentes associados ao UV. A perda de massa do filme não irradiado pode ser devida a eliminação de umidade adsorvida pelo aquecimento provocado pela lâmpada e pela ventilação do sistema.

Neste teste, o filme de PO/TiO₂/Ag aparentou ser o mais estável apresentando perda de massa muito pequena, o que foi comprovado pelas imagens de MEV (Figura 42). As micrografias mostram que os filmes de PO/TiO₂ apresentam rachaduras após o processo de irradiação, talvez também pela perda de umidade superficial, já que o filme não irradiado também apresenta fissuras, porém em menor quantidade que o filme irradiado.

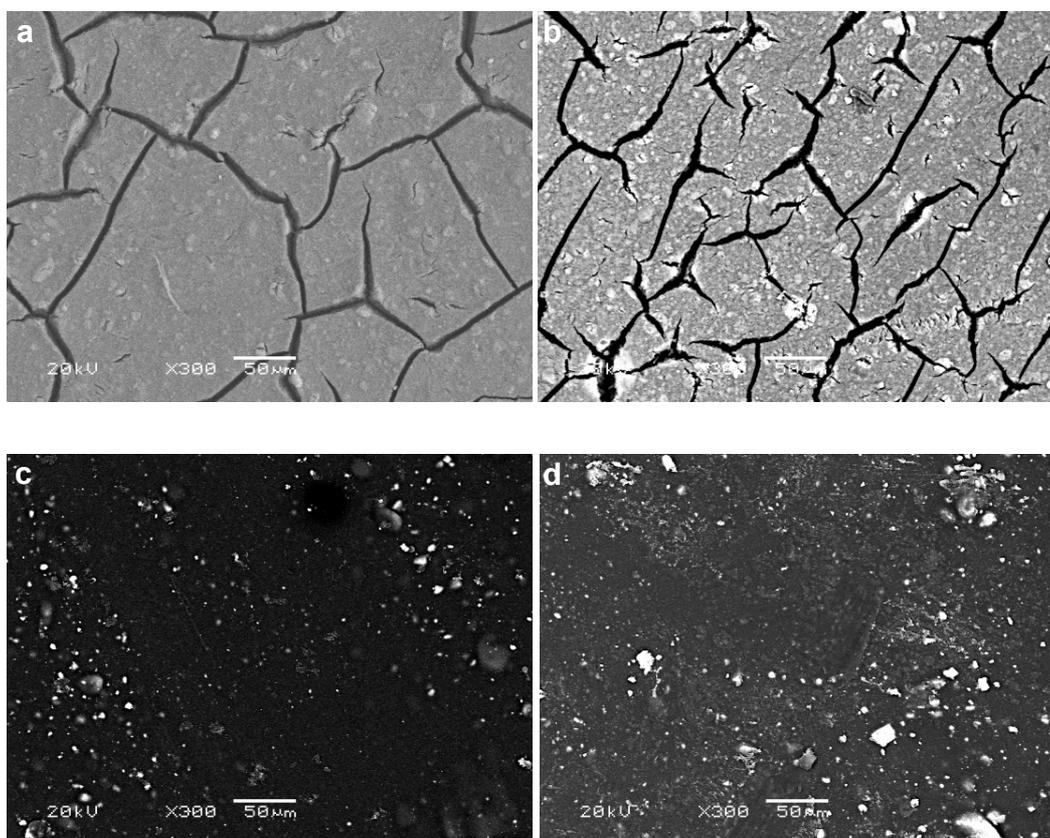


Figura 42 – Micrografia (300x) dos filmes de: (a) PO/TiO₂ não irradiado; (b) PO/TiO₂ irradiado; (c) PO/TiO₂/Ag não irradiado; (d) PO/TiO₂/Ag irradiado.

Os filmes de PO/TiO₂/Ag não apresentaram rachaduras e proporcionaram uma maior exposição do Ti na superfície, com cerca de 46 % e 0,15 % de Ag, enquanto que no filme não irradiado não foi detectada a presença de prata.

Estes resultados inferem que a degradação do polímero ocorre mesmo que em pequenas proporções, possibilitando a exposição do material do cerne e, assim, sendo responsável pela atividade catalítica do filme de PO/TiO₂, ou seja, possivelmente a grande estabilidade do filme de PO/TiO₂/Ag impeça a renovação da superfície, sendo outro possível fator responsável pela sua baixa atividade catalítica.

Apesar das análises realizadas evidenciarem uma degradação do polímero suporte, os experimentos de FH em fase gasosa utilizando vapor de etanol sugerem que caso esta degradação ocorra, os compostos gerados devem ser eficientemente removidos pelo próprio sistema quando utilizados filme de PO/TiO₂, já que os resultados obtidos por GC-MS mostram que o efluente do reator apresenta somente CO₂ além dos gases comumente presentes no ar.

Essa degradação do polímero pode ser responsável pela atividade fotocatalítica praticamente constante que os filmes de PO/TiO₂ apresentam, pois este fato promoveria a constante renovação da superfície, mantendo o catalisador sempre exposto.

Comparado a outros polímeros muito utilizados rotineiramente como o PVC usado no reator, observou-se que o PO é muito estável sob condições extremas, pois este ficou levemente amarelado após o experimento, enquanto que o tubo de PVC ao seu lado foi totalmente degradado mudando completamente sua aparência e odor. Esta resistência já era esperada em função das aplicações comuns deste composto como cola para mármore e outras estruturas que normalmente ficam expostas ao tempo e à radiação solar.

4.5) Avaliação da Atividade Biocida do Protótipo

Como já descrito, o filme de PO/TiO₂/Ag 20 % (m/m) foi escolhido para se realizar os experimentos, utilizando-se uma lâmpada germicida no centro do reator. Os experimentos foram realizados forçando-se a passagem de ar pelo reator durante diferentes intervalos de tempo. Em seguida, as placas eram incubadas a 25 °C por 7 dias (fungos) e à 37 °C por 24 h (bactérias), para que se realizasse a contagem das colônias de fungos (ufc) formadas.

Os experimentos realizados em atmosfera artificialmente contaminada não foram eficientes na avaliação da atividade biocida, pois a concentração de microrganismos formada era muito alta, muito superior aos teores encontrados em ambientes reais, o que contaminava o filme à cada experimento, e impossibilitava a análise dos resultados em função do enorme número de colônias formadas nas placas com meio de cultura.

Possivelmente, a adsorção dos microrganismos no filme poderia causar sua proliferação neste, quando do sistema em repouso, causando a contaminação das novas amostras de ar, nos usos seguintes. Em fase aquosa, principalmente nos sistemas em batelada estáticos, já foram descritos experimentos em que filmes fotocatalisadores que possuam carbono ou resíduo de carbono em sua superfície apresentem alta eficiência de descontaminação, porém baixa eficiência de desinfecção, em função destes poderem servir de meio de cultura para microrganismos, dependendo do tempo de experimento⁸¹.

Em função destes fatores e da grande dificuldade de se obter reprodutibilidade na concentração inicial, aplicou-se os reatores desenvolvidos diretamente em atmosferas reais. A sala utilizada não foi interditada para a realização dos experimentos com o objetivo de avaliar o comportamento do reator frente a uma situação real de aplicação em uma atmosfera confinada.

Os resultados dos experimentos utilizando-se o filme de PO/TiO₂ 20 % (m/m) depositado nas paredes internas do protótipo de PVC aplicados em

atmosferas reais são apresentados na Figura 43 em termos da média das unidades formadoras de colônias (UFC) encontradas nas placas após o período de incubação.

No primeiro experimento, verificou-se que o protótipo desenvolvido foi mais eficiente do que o reator de fotólise tanto para bactérias quanto para fungos, atingindo a desinfecção total para bactérias. Esta maior eficiência na inativação de bactérias pode ser devida à menor espessura da parede celular destas, o que a torna menos protegida do ataque dos radicais hidroxila e da radiação ultravioleta²⁹.

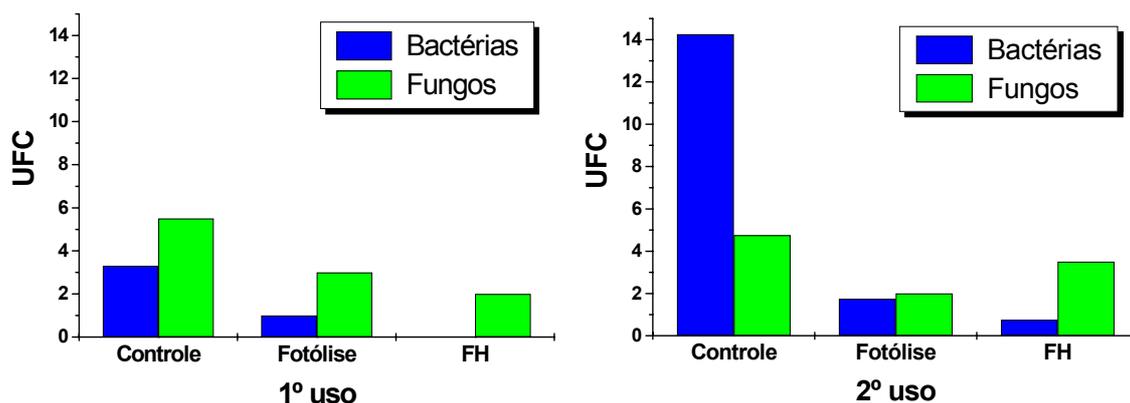


Figura 43 - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura após 30 min de impactação pelos efluentes dos reatores empregados em atmosfera real.

Em um segundo experimento, observou-se perda da eficiência do processo fotocatalítico para ambos os microrganismos, embora para as bactérias, o processo fotocatalítico ainda seja o mais eficiente, mesmo após sete horas de uso sem lavagem do filme. Talvez os fungos adsorvidos no experimento anterior tenham se desenvolvido e/ou sido desorvidos neste experimento, prejudicando a análise dos resultados. A Figura 44 ilustra os cultivos obtidos para um experimento usando os diferentes meios de cultura.

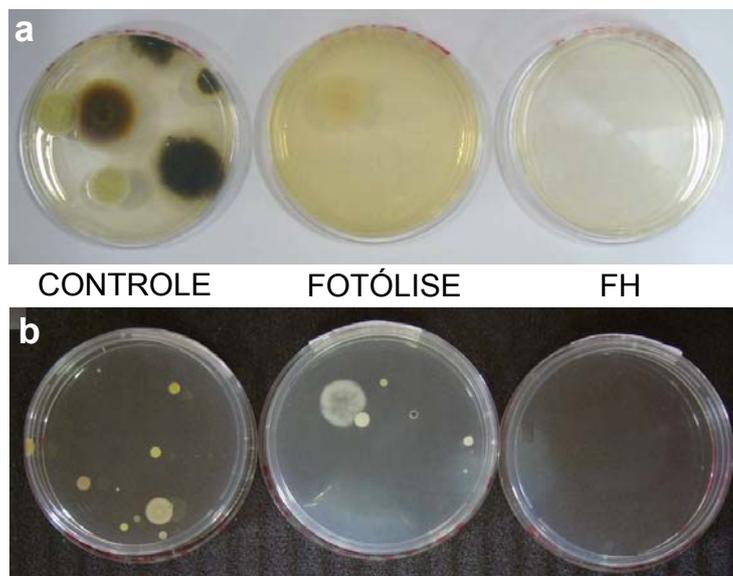


Figura 44 - Meios de cultura incubados após 30 minutos de experimento em atmosfera real: (a) meio para fungos; (b) meio para bactérias.

Ao observar-se o resultado de cada experimento (replicata) para o reator controle (Figura 45) verifica-se uma diminuição geral na concentração inicial dos microrganismos a cada replicata, o que indica a eficiência do sistema desenvolvido na melhoria da qualidade microbiológica de atmosferas reais.

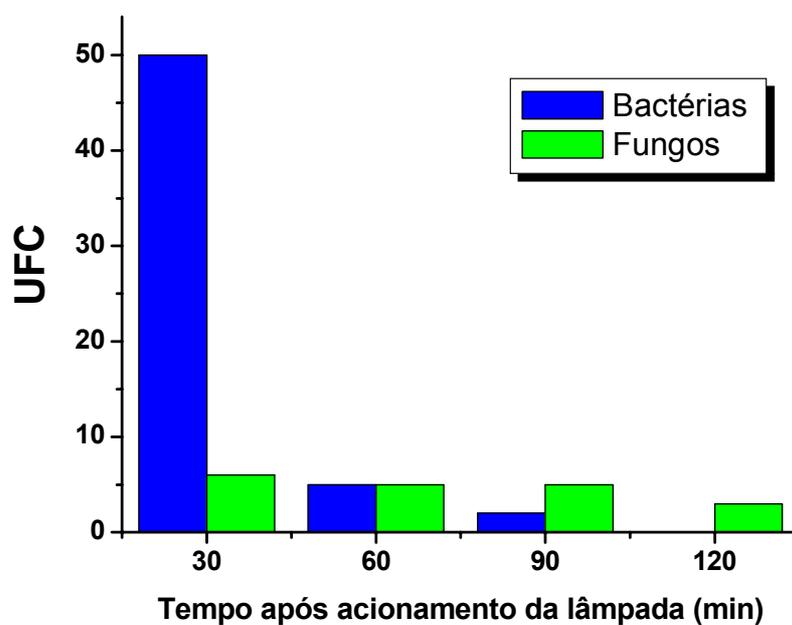


Figura 45 - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura após 30 min de impactação pelos efluentes do reator controle (sem filme, sem UV) empregados em atmosfera real.

Assim, a sala utilizada para o experimento, estaria livre de bactérias, mesmo se no início do experimento a concentração fosse alta. Este é um aspecto muito positivo, pois a maioria das doenças graves relacionadas à qualidade do ar interno é devida a bactérias, como a *Legionella pneumophila* e *Mycobacterium tuberculosis*⁸², podendo assim este sistema ser aplicado em hospitais e/ou salas de cirurgia.

Outra vantagem observada para o sistema, e ausente no reator de fotólise, é que o filme desenvolvido também destrói ozônio. Isto foi observado pela ausência do odor acre característico presente no efluente do reator de fotólise no reator de FH, indicando que praticamente todo o ozônio fotoquimicamente gerado foi degradado, já que seu odor é detectado a concentrações muito pequenas⁸³.

4.5.1) Experimentos utilizando filmes de PO/TiO₂/Ag 20 % (m/m)

Apesar dos resultados em fase aquosa não apresentarem bons resultados para o filme de PO/TiO₂/Ag, este foi testado em fase gasosa para verificar se o efeito biocida da prata seria suficiente para compensar a baixa atividade fotocatalítica do filme.

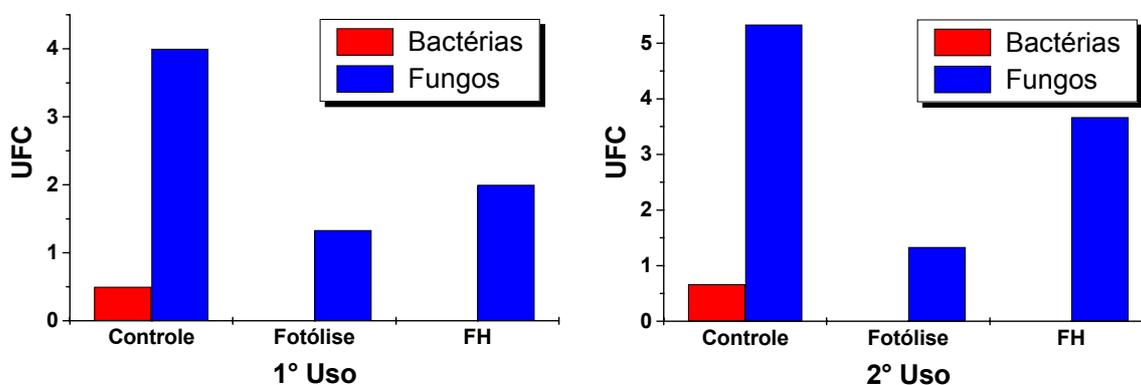


Figura 46 – Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura após 30 minutos de experimento em atmosfera real usando filmes de PO/TiO₂/Ag.

Diferentemente do observado nos experimentos realizados com os filmes de PO/TiO₂, a eficiência do processo utilizando filmes de PO/TiO₂/Ag não foi relevante, como mostra a Figura 46.

A pequena concentração de bactérias no ambiente durante os experimentos não possibilitou uma melhor análise dos resultados obtidos, não sendo possível verificar se a FH neste caso foi mais eficiente que a fotólise.

Nos experimentos onde fungos eram os organismos-alvo observou-se que a FH foi menos eficiente que a fotólise em todas as replicatas, indicando que o filme não apresenta grande atividade biocida. Tal fato pode ter ocorrido devido a diversos fatores, como:

(a) a estabilidade dos filmes de PO/TiO₂/Ag não permite a renovação contínua da superfície como no filme de PO/TiO₂;

(b) o filme é capaz de adsorver microrganismos, que podem ser liberados em outros experimentos, ou ainda, como a atividade catalítica do filme é baixa, não ocorreria a destruição dos microrganismos aderidos;

(c) o tamanho da partícula de catalisador dopado produzido é muito maior que o do catalisador puro, o que diminui significativamente a área exposta;

(d) a Ag adicionada ao TiO₂, de algum modo, não está realizando a inibição esperada da recombinação elétron-lacuna no TiO₂, causando uma possível inativação dos sítios ativos do catalisador.

Este experimento demonstrou que a atividade catalítica do filme, nas condições estudadas, foi o fator limitante na destruição de microrganismos por FH, já que a presença, ainda que em pequena quantidade, de um elemento com atividade biocida na superfície do filme não aumentou a eficiência do sistema.

4.5.2) Experimento de desinfecção de longa duração em atmosferas confinadas

Neste experimento, primeiramente fez-se uma avaliação da quantidade de unidades formadoras de colônias de bactérias no local a ser testado o reator fotocatalítico. Os resultados obtidos em quatro dias distintos que antecederam o ensaio de descontaminação são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) encontradas nos meios de cultura antes da aplicação do reator na atmosfera confinada estudada. Volume da sala = 67 m³.

Dia	UFC / placa
segunda-feira	0
terça-feira	12
quarta-feira	13
quinta-feira	8

O fato de não se encontrar ufc nas placas amostradas na segunda-feira pode ser justificado pela ausência de pessoas no final de semana. Já no meio da semana, devido ao aumento do número de usuários da sala, a contaminação aumenta, sendo o período da tarde de quarta-feira escolhido para iniciar a aplicação do processo, o qual foi encerrado após 24 horas.

Após uma hora do acionamento da lâmpada do reator observa-se uma redução de 50 % no número de colônias, evidenciando um decaimento exponencial até a desinfecção total após 19 horas de experimento (Tabela 5 e Figura 47).

Tabela 5 - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) bacterianas encontradas nos meios de cultura durante 24 horas de experimento em atmosfera real usando filmes de PO/TiO₂.

Tempo após acionamento da lâmpada do reator (h)	UFC / placa
0	8
0,5	4
1	2
18	1
19	0
24	0

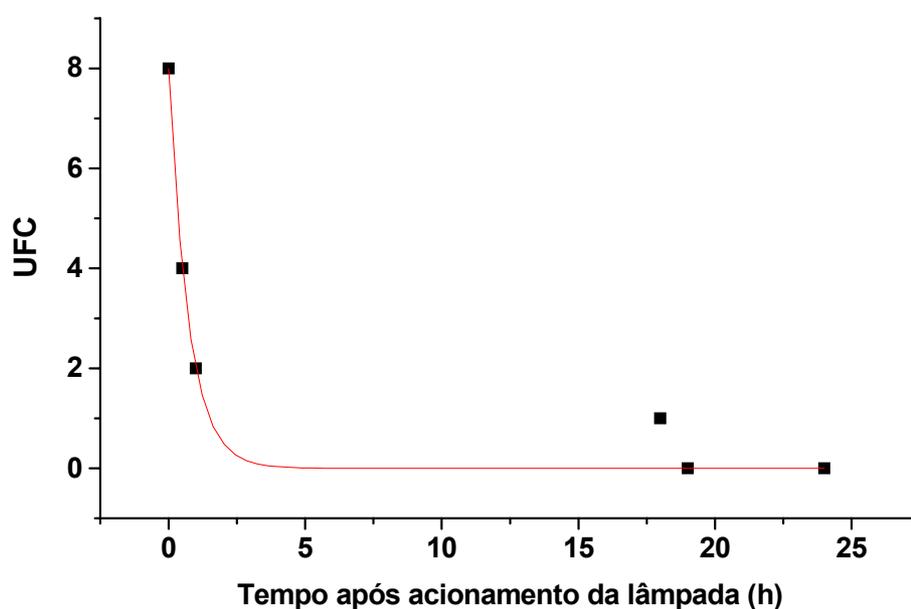


Figura 47 – Perfil do processo de desinfecção - Unidades Formadoras de Colônias (UFC) bacterianas encontradas no ar da atmosfera confinada na sala com 67 m³ durante 24 horas de desinfecção usando o protótipo desenvolvido contendo filme de PO/TiO₂. Vazão do ar = 200 L min⁻¹.

Kondo demonstrou que acoplando-se um reator fotocatalítico convencional diretamente na saída de ar de aparelhos de ar condicionado pode-se aumentar significativamente a eficiência de desinfecção¹⁶.

Durante a maior parte do experimento não foi detectada olfativamente a presença de ozônio, o que comprova a atividade fotocatalítica do filme, tendo em vista que o TiO_2 é capaz de destruir o O_3 gerado pela lâmpada germicida. Somente após 20 horas de experimento foi detectada a presença de O_3 , o qual voltou a desaparecer após 24 horas de experimento, evidenciando o caráter autolimpante do filme desenvolvido. A quantificação do ozônio não foi feita experimentalmente na atmosfera confinada.

O experimento demonstrou que o filme desenvolvido mantém eficientemente sua atividade fotocatalítica para bactérias, já que desde o final dos experimentos em atmosfera simulada, este não foi mais lavado. Mesmo assim, em todos os testes, a redução de bactérias foi alcançada significativamente.

5) CONCLUSÕES

Os filmes de PO/TiO₂ foram escolhidos para serem empregados no reator em fase gasosa, já que além de demonstrar boas propriedades mecânicas, são os mais simples e baratos de se confeccionar, aumentando consideravelmente o tempo de vida útil do sistema. Este filme apresentou-se satisfatório nos experimentos, pois demonstrou capacidade de degradação suficiente para descontaminar atmosferas confinadas, considerando os níveis de COV normalmente encontrados nestes ambientes, não perdendo sua atividade catalítica após diversos reusos.

Nos experimentos de desinfecção o filme de PO/TiO₂ foi eficiente na remoção de bactérias do ambiente, mesmo após longo período de uso, o que o qualificaria para ser usado em ambientes que necessitam de condições extremas de esterilidade como salas cirúrgicas, enquanto que para fungos, sua eficiência foi menor, possivelmente devido à sua parede celular mais resistente. O reator também demonstrou ser eficiente na remoção de ozônio, que é um importante contaminante.

Os filmes de PO/TiO₂/Ag mostraram-se menos eficientes que os de PO/TiO₂ tanto em fase aquosa quanto na desinfecção de atmosferas confinadas apesar de serem mais estáveis frente ao UV e ao processo fotocatalítico. O filme de PO/TiO₂ apresentou-se menos estável mecanicamente, o que pode ter sido o fator responsável pela manutenção de sua atividade catalítica através da renovação contínua da superfície.

Como uma etapa de manutenção do filme polimérico seria a lavagem com água ou solução de peróxido, os filmes de PDMS e PVA não puderam ser aplicados devido à desativação do primeiro e a dissolução do segundo em fase aquosa.

Ensaio futuros poderiam ser realizados utilizando-se mais de um reator, em diferentes ambientes, como escritórios e hospitais, acompanhando-se

também os sintomas dos ocupantes destes ambientes, a fim aperfeiçoar seu funcionamento e aumentar sua eficiência.

6) REFERÊNCIAS

- 1 ALBERICI, R. M.; Jardim, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal., B*, **1997**, v. 14, p. 55-68.
- 2 BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Portaria nº. 3523, publicada no Diário Oficial da União em 31 de Agosto de 1998.
- 3 HELFRITCH, D. J.; Feldman, P. L.; Roth, J. R.; Montie, T. C.; Wintenberg, K. K.;–Y Tsai, P. P. *Abstracts - The Fifth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, p. 35, Albuquerque, New México, USA, 1999.
- 4 AMERICAN Industrial Hygiene Association (AIHA) - Indoor Environmental Quality Committee, Do I Work in a Sick Building?, 12 p., Fev. 1995.
- 5 BRICKUS, L. S. R.; Neto, F. R. A. A qualidade do ar de interiores e a química. *Quim. Nova*, **1999**, v. 22, p. 65-74.
- 6 EPA, Indoor air pollution. An introduction for health professionals. Disponível em <http://www.epa.gov>, acessada em março de 2005.
- 7 KORPI, A.; Pasanem, A.; Pasanen, P. Volatile compounds originating from mixed microbial cultures on building materials under various humidity conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **1998**, v. 64, p. 2914-2919.
- 8 POLUIÇÃO dentro de bar supera a das estradas. *Folha de S. Paulo*, Folha Ciência, São Paulo, 21 set. 2004.
- 9 BRASIL, Congresso Nacional. Lei nº 9294, publicada no Diário Oficial da União em 16 de julho de 1996.
- 10 NECESSIDADE de sistema de climatização melhor projetados, operados e mantidos. Disponível em: <http://www.cabano.com.br/necessidade%20do%20ar%20condicionado.htm>, acessada em janeiro de 2005.
- 11 KAMINSKI, K. Sistema de ar condicionado esconde muitos perigos. *Gazeta do Povo*, Curitiba, 15 abr. 1998.
- 12 BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução RE nº. 9, publicada no Diário Oficial da União em 20 de Janeiro de 2003.
- 13 BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária –

ANVISA. Portaria nº. 1339, publicada no Diário Oficial da União em 19 de Novembro de 1999.

14 LEITE, C. C.; Rego, F. L. T.; Silva, M. D.; Assis, P. N.; Moraes, M. B.; Sousa, L. S. Contaminação microbiológica do ar em ambientes internos de edifícios climatizados. *Analytica*, **2004**, v. 9, p. 39-41.

15 FATOS e Mitos sobre Tecnologia Ultravioleta. Disponível em: <http://www.technolamp.com.br/uvfatosemitos.htm>, acessada em janeiro de 2005.

16 KONDO, M. M.; Orlanda, J. F. F.; Ferreira, M. G. A. B.; Grassi, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Quim. Nova*, **2003**, v. 26, p. 133-135.

17 FLECK, I. Perigo no ar. *Correio Braziliense*, caderno Saúde, 9 jan. 2006.

18 FILTROS antimicrobianos. Disponível em <http://www.troxbrasil.com.br/produtos/filtros/antimicro.htm>. Acessada em julho de 2006.

19 MENZIES, D.; Popa, J.; Hanley, J. A.; Rand, T.; Milton, D. K. Effect of ultraviolet germicidal lights installed in office ventilation systems on workers' health and wellbeing: double-blind multiple crossover trial. *The Lancet*, **2003**, v. 362, p. 1785-1791.

20 CHEN, Y.; Crittenden, J. C.; Hackney, S.; Sutter, L.; Hand D. W. Preparation of a novel TiO₂-based p-n junction nanotube photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, v. 39, p. 1201-1208.

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

22 TAGHIPOUR, F. Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation. *Water Res.*, **2004**, v. 38, p. 3940-3948.

23 BOLTON, J. R. Light Compendium – Ultraviolet Principles and Applications. *EPA Newsletter*, **1999**, v. 66, p. 9-36.

24 IBÁÑEZ, J. A.; Litter, M. I.; Pizarro, R. A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* – Comparative study with other Gram (-) bacteria. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, v. 157, p. 81-85.

25 EPA, A brief guide to mold, moisture and your home. *EPA 402-K-02-003*, disponível em <http://www.epa.gov/iaq>. Acessada em janeiro de 2005.

26 OGUMA, K.; Katayama, H. Ohgaki, S. Photoreactivation of *Legionella pneumophila* after inactivation by low- or medium-pressure ultraviolet lamp. *Water Res.*, **2004**, v. 38, p. 2757-2763.

- 27** NOGUEIRA, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova*, **1998**, v. 21, p. 69-72.
- 28** PARMON, V.; Emeline, A. V.; Serpone, N. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy*, **2002**, v. 4, p. 91-131.
- 29** CORDEIRO, A. C. S.; Leite, S. G. F.; Dezotte, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Quim. Nova*, **2004**, v. 27, p. 689-694.
- 30** JARDIM, W. F.; Moraes, S. G.; Takujama, M. M. K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. *Water Res.*, **1997**, v. 31, p. 1728-1732.
- 31** SAKTHIVEL, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D. W.; Murugesan, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Res.*, **2004**, v. 38, p. 3001-3008.
- 32** CANDAL, R. J.; Rodríguez, J.; Colón, G. Gelover, S. Santos, E. V. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 7, 2001.
- 33** ZIOLLI, R. L.; Jardim, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quim Nova*, **1998**, v. 21, p. 319-325.
- 34** CANDAL, R. J.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. Semicondutores com actividad fotocatalítica, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 4, 2001.
- 35** ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.
- 36** KONDO, M. M.; Jardim, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Res.*, **1991**, v. 25, p. 823-827.
- 37** KIM, J.; Gonzalez-Martin, A.; McKenzie, S.; Kucera, S. Development of photocatalytic systems for commercial applications, *Abstracts – The Sixth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, p. 94, Niagara Falls, Ontário, Canadá, 2001.
- 38** OHTANI, B.; Zhang, S.; Nishimoto, S.; Kagiya, T. Catalytic and photocatalytic Decomposition of Ozone at Room Temperature over Titanium (IV) Oxide *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, v. 88, p. 1049-1053.

- 39** SHCHUKIN, D. G.; Ustinovich, E. A.; Kulak, A. I.; Sviridov, D. V. Heterogeneous photocatalysis in titania-containing liquid foam. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2004**, v. 3, p. 157-159.
- 40** CHO, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res.*, **2004**, v. 38, p. 1069-1077.
- 41** SÖKMEN, M.; Candan, F.; Süner, Z.; Disinfection of *E. coli* by the Ag-TiO₂/UV system: lipidperoxidation. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2001**, v. 143, p. 241-244.
- 42** JACOBY, W. A.; Maness, P. C.; Wolfrum, E. J.; Blake, D. M.; Fennel, J. A. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, p. 2650-2653.
- 43** BLAKE, D. M.; Maness, P.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Jacoby, W. A. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Sep. Purif. Methods*, 1999, v. 28, p. 1-50.
- 44** HUANG, Z.; Maness, P.; Blake, B. M.; Wolfrum, E. J.; Smolinski, S. L.; Jacoby, W. A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2000**, v. 130, p. 163-170.
- 45** BUTKUS, M. A.; Edling, L.; Labare, M. P. The efficacy of silver as a bactericidal agent: advantages, limitations and considerations for future use. *J. Water SRT – Aqua*, **2003**, v. 52, p. 407-416.
- 46** RIBEIRO, M. Revolução em pequena escala. *Revista Pesquisa FAPESP*, **2003**, v. 90.
- 47** ANNIHILATING Anthrax. Disponível em: http://science.nasa.gov/headlines/y2002/01feb_anthrax.htm, acessada em janeiro de 2005.
- 48** TRYK, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim. Acta*, **2000**, v. 45, p. 2363-2376.
- 49** AIROLDI, C.; Farias, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Quim. Nova*, **2000**, v. 27, p. 84-88.
- 50** BRASIL, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Balanço Mineral Brasileiro, 2001.
- 51** FARRERAS, J. G.; Curcó, D. Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos, Em Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, Blesa, M., ed.; Red CYTED VIII-G, cap. 9, 2001.

- 52** GUILLARD, C.; Beaugiraud, B.; Dutriz, C.; Herrmann, J.; Jaffrezic, H.; Jaffrezic-Reault, N.; Lacroic, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods. *Appl. Catal., B*, **2002**, v. 39, p.331-342.
- 53** IKETANI, K.; Sun, R.; Toki, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. Sol-gel derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, v. 64, p. 507-513.
- 54** ZOPPI, R. A.; Morteau, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: Propriedades e comportamento eletrocromático. *Quim. Nova*, **2000**, v. 23, p. 727-732.
- 55** LUSVARDI, V. S.; Barteau, M. A.; Farneth, W. E. The effects of bulk titania crystal structure on the adsorption and reaction of aliphatic alcohols. *J. Catal.*, **1995**, v. 153, p. 41-53.
- 56** NASSAR, E. J.; Ciuffi, K. J.; Gonçalves, R. R.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. *Quim. Nova*, **2003**, v. 26, p. 674-677.
- 57** SOUZA, A. C.; Kondo, M. M. Estudo da eficiência dos filmes imobilizados TiO₂/PS e TiO₂/PVA na fotodegradação de fenol. *Livro de Resumos – XXVI Congresso Latinoamericano de Química / 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, AB-119, Salvador-BA, Brasil, 2004.
- 58** LEE, J.; Kim, B. Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Res.*, **2004**, v. 38, p. 2605-3613.
- 59** TENNAKONE, K.; Tilakaratne, C. T. K.; Kottegoda, I. R. M. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. *J. Photochem. Photobiol., A*, **1995**, v. 87, p. 177-179.
- 60** NOGUEIRA, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1995.
- 61** BACCAN, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3a ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2001.
- 62** CHANG, H. T.; Wu, N.; Zhu, F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Res.*, **2000**, V. 34, p. 407-416.
- 63** BAHNENANN, D. W.; Kholuiskaya, S. N.; Dillert, R.; Kulak, A. I. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles.

Appl. Catal., B, v. 36, p. 161-169, **2002**.

64 HILLGENDORF, M.; Bockelmann, D.; Nogueira, R. F. P.; Weichgrebe, D.; Jardim, W. F.; Bahnemann, D.; Goslich, R. Photocatalytic decomposition of aliphatic halogenated hydrocarbons in water: laboratory studies and solar applications. *Proceedings – 6 th International Symposium on Solar thermal Concentrating Technologies*. Almeria, Espanha, p. 1167-1181, 1992.

65 MATTHEWS, R. W. Purification of water with near-U.V. illuminated suspensions of titanium dioxide. *Water Res.*, **1990**, v. 24, p. 653-660.

66 MATTHEWS, R. W. Em *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Pelizzetti, E.; Schiavello, M., eds.; Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991.

67 MATTHEWS, R. W.; Abdullah, M.; Low, G. K. –C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal. Chim. Acta*, **1990**, v. 233, p. 171-179.

68 ALBERICI, R. M.; Jardim, W. F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO₂ in a slurry reactor. *Water Res.*, **1994**, v. 28, p. 1845-1849.

69 SOBCZYNSKI, A.; Duczmal, L.; Zmudzinski, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *J. Mol. Catal., A*, **2004**, v. 213, p. 225-230.

70 MUGGLI, D. S.; McCue, J. T; Falconer, J. L. Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂. *J. Catal.*, **1998**, v. 173, p. 470-483.

71 DOLL, T. E.; Frimmel, F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Res.*, **2005**, v. 39, p. 403-411.

72 MINERO, C.; Catozzo, F.; Pelizzetti, E. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Langmuir*, **1992**, v. 8, p. 481-486.

73 REGAZZONI, A. E.; Mandelbaum, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. Adsorption and photooxidation of salicylic acid on titanium dioxide: a surface complexation description. *Langmuir*, **1998**, v. 14, p. 869-874.

74 TANG, W. Z. *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. Boca Raton: CRC Press, 2004.

75 INOUE, Y.; Hoshino, M.; Takahashi, H.; Noguchi, T.; Murata, T.; Kanzaki, Y.; Hamashima, H.; Sasatsu, M. Bactericidal activity of Ag-zeolite mediated by

reactive oxygen species under aerated conditions. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, v. 92, p. 37-42.

76 ZHANG, L.; Yu, J. C.; Yip, H. Y.; Li, H.; Kwong, K. W.; Xu, A.; Wong, P. K. Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO₂ with enhanced photocatalytic and bactericidal activities. *Langmuir*, **2003**, v. 19, p. 10372-10380.

77 BUTKUS, M. A.; Edling, L.; Labare, M. P. The efficacy of silver as a bactericidal agent: advantages, limitations and considerations for future use. *J. Water SRT – Aqua*, **2003**, v. 52, p. 407-416.

78 FINUCANE, E. W. *Definitions, conversions and calculations for occupational safety and health professionals*. 2 ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1998.

79 ARAÑA, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; González-Días, O.; Tello Rendón, E.; Herrera Melián, J. A.; Colón, G.; Navío, J. A.; Pérez Peña, J. Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, v. 215, p. 153-160.

80 OBEE, T. N.; Brown, R. T. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, v. 29, p. 1223-1231.

81 RODRÍGUEZ, J. Preparación, caracterización y estudios de campo de materiales para la descontaminación y desinfección solar del agua. *Libro de Resúmenes – Tecnologías Emergentes para Estudiar los Problemas de Tratamiento de Agua em Países em Desarrollo*, p. 24, Puerto Iguazú, Misiones, Republica Argentina, 2005.

82 AIR Borne Infectious Organisms. Disponível em <http://www.ultraviolet.com>, acessada em abril de 2004.

83 USEPA, Alternative disinfectants and oxidants – Guidance Manual. EPA-815/R-99-014, cap. 3, 1999.