

O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno

Photocatalysis and its uses for indoor deodorization and disinfection

Marina Eller Quadros Lacey¹
Waldir Nagel Schirmer²

Resumo

São variadas as técnicas de tratamento do ar. A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, que são aqueles que utilizam o radical hidroxila para degradar os compostos poluentes. Nos processos fotocatalíticos, este radical hidroxila é formado a partir de moléculas de água em contato com a superfície do catalisador, ativado pela luz. As aplicações ambientais (por fotocatalise) mais comuns utilizam-se de dióxido de titânio (TiO₂), entre elas o tratamento da água e do ar, destacando-se a desinfecção e desodorização de correntes de ar com baixas concentrações de poluentes, como em ambientes internos de edificios residenciais ou comerciais. As limitações desta técnica de tratamento estão na faixa de comprimento de onda da luz absorvida e no tamanho das moléculas poluentes a serem tratadas.

Palavras-chave: ar interno; dióxido de titânio; fotocatalise; odor; poluição do ar.

Abstract

There are several air treatment techniques, among which Photocatalysis is associated with advanced oxidation processes that use the hydroxyl radical for the degradation of pollutants. In photocatalytic processes, this radical

1 Engenheira Sanitarista e Ambiental; Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Controle da Poluição do Ar – LCQAr/ENS/UFSC

2 Dr.; Engenheiro Químico; Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO; Doutorando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina; E-mail: wanasch@hotmail.com

consists in water molecules in contact with the catalyst surface, which is activated by light radiation. The most common environmental applications of photocatalysis in air and water treatment use titanium dioxide (TiO₂). An outstanding example is the disinfection and deodorization of air containing low pollutant concentrations, such as the indoor residential or business environments. The limitations of this treatment technique are the wave length of the absorbed light necessary to activate the catalyst and the molecular size of the pollutants to be destroyed.

Key words: air pollution; indoor air; odor; photocatalysis; titanium dioxide.

Introdução

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

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a “síndrome do edifício doente” (SED) descreve uma condição médica em que os ocupantes de um determinado edifício sofrem de sintomas de doenças ou se sentem mal sem haver um motivo aparente para isto. Os sintomas tendem a se tornar mais fortes, enquanto a pessoa está dentro do edifício e tendem a diminuir e até desaparecer quando esta pessoa está longe desse ambiente. A SED resulta numa diminuição

substancial do desempenho no trabalho e nas relações interpessoais, além de uma perda considerável de produtividade (COHEN, 2004).

As doenças causadas pelo ar interno insalubre já estão entre as principais causas de pedidos de afastamento do trabalho, tanto nos Estados Unidos quanto na Europa. A OMS contabilizou a contribuição de uma variedade de fatores de riscos a doenças e determinou que a poluição do ar interno é o 8º fator de risco mais importante, e que este é responsável por 2,7% do conjunto de casos de doenças no mundo (WHO, 2006). Segundo a EPA (2005), indivíduos de terceira idade passam até 90% do seu tempo em ambientes fechados e os poluentes contidos no ar desses ambientes podem ser perigosamente tóxicos, principalmente para indivíduos suscetíveis a derrame cerebral e doenças cardíacas.

Há diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de poluentes no ar, como técnicas de adsorção, lavagem de gases e até mesmo a incineração de gases. Métodos de tratamento com base na adsorção e absorção possuem o inconveniente de gerar um outro resíduo

a ser tratado, já que o poluente é somente transferido do meio gasoso para o líquido receptor (no caso da absorção) ou, no caso da adsorção, para um material poroso, como o carvão ativado. Outras tecnologias, como a incineração, representam um alto custo de instalação e operação. Existe ainda a tecnologia da biofiltração, que também é recomendada para o tratamento de odores e apresenta baixo custo, mas é de difícil controle e operação.

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

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

Os processos de fotocatalise podem ser apontados como uma solução tecnológica bastante interessante, já que tratam quimicamente os compostos poluentes,

transformando os contaminantes em produtos mineralizados. Segundo Hoffmann et al. (1995), esta é uma tecnologia promissora para um grande número de aplicações ambientais, como a purificação do ar, desinfecção da água, remediação de resíduos perigosos, e tratamento de efluentes.

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

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

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

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

A fotocatalise pode ser usada para o tratamento de ar e efluentes líquidos. A comunidade científica mundial tem mostrado um interesse crescente no seu uso; a taxa de publicações têm excedido 200 artigos por ano nos últimos 10 anos (OLLIS, 1993 apud HOFFMANN et al., 1995).

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

Processos Oxidativos Avançados (POA)

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

atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo.

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

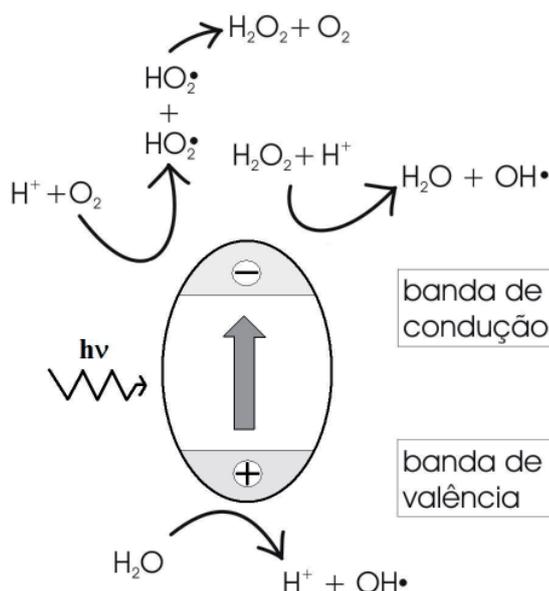
A radiação ultravioleta (UV)

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

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

Mecanismos da fotocatalise

A fotocatalise consiste na quebra de uma molécula (*lise* ~ quebra), por meio do uso de cargas positivas e negativas que são formadas na superfície de uma

Figura 1. Mecanismo da fotocatalise

catalisador que é, por sua vez, excitado pela luz (*foto* ~ luz).

Existem três compostos intermediários altamente reativos formados pelo processo da fotocatalise (HOLMES, 2003):

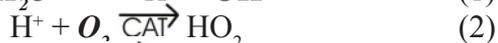
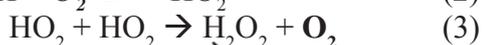
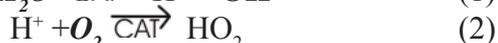
- O_2^* (oxigênio);
- OH^\bullet (radicais hidroxila) e
- H_2O_2 (peróxido de oxigênio)

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

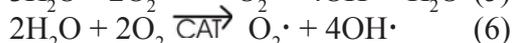
Quando uma molécula de água entra em contato com o catalisador no seu estado excitado, esta reage com o par elétron/lacuna em sua superfície (MONTAGNER, PASCHOALINO; JARDIM, 2005). Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O potencial gerado é suficientemente positivo para gerar radicais OH^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na banda de valência do semicondutor. Já o elétron da banda de condução reage com o O_2 do ar, gerando espécies reativas como o peróxido e ânions superóxidos (RICÓN; PULGARIN, 2004; *apud* MONTAGNER, PASCHOALINO; JARDIM, 2005; HOFFMANN et al., 1995). Este mecanismo pode ser observado na figura 1.

As equações (1 a 6) a seguir exemplificam de forma simplificada as

possíveis reações de geração do radical hidroxila que ocorrem em contato com o fotocatalisador:

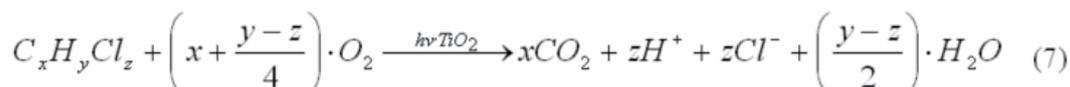


Ou seja:



De uma forma simplificada, pode-se dizer que para cada duas moléculas de água e de oxigênio que entram em contato com o fotocatalisador são formados quatro radicais hidroxila e duas moléculas de oxigênio (oxigênio reativo O_2).

Segundo Hoffmann et al. (1995), a estequiometria geral para a oxidação heterogênea fotocatalisada de um hidrocarboneto clorado genérico à sua completa mineralização pode ser descrita pela Equação (7):



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

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Por este motivo, o formato das nanoestruturas do catalisador tem fundamental importância na eficiência deste processo. Estas

estruturas devem ser planejadas de forma a maximizar o contato do catalisador com as moléculas de água do ar e minimizar a recombinação do par elétron/lacuna.

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

Fotocatálise Homogênea

Na fotocatalise homogênea, o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados. Consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado. Este deve ser, portanto, um sistema em batelada, geralmente aplicado para efluentes líquidos.

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

Fotocatálise Heterogênea

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

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

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

Uchida, Itoh e Yoneyama (1993) *apud* Nishikawa e Takahara (2001) descreveram o uso do carvão ativado como material suporte para o TiO_2 para a degradação fotocatalítica da propizamida (um herbicida). Foi então reconhecido que a alta adsorção do carvão ativado fez com que o poluente se concentrasse em contato com o catalisador, resultando uma alta taxa de degradação com o catalisador. Holmes (2003) utilizou o TiO_2

suportado em uma matriz de sílica-gel para o tratamento de efluentes líquidos.

Aspectos Nanotecnológicos

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

A pesquisa de Xu et al. (2003) resultou na criação de nanotubos de diversos diâmetros, além de nanofibras, nanoflores e nanodiscos à base de dióxido de titânio (Figuras 2 a 6). Segundo estes autores, nanotubos de TiO_2 com diferentes diâmetros possuem diferentes valores de fotoluminescência, ou seja, alteram a faixa de comprimento de onda (λ) absorvidos pelo catalisador.

Catalisadores Usuais

Diversas moléculas se mostraram capazes de promover a fotocatalise, do azul de metileno ao ZnO e o TiO_2 (HOLMES, 2003). O fotocatalisador é geralmente um semicondutor inorgânico como TiO_2 , ZnO ou CdS (SEGATO). Nogueira e Jardim (1998) ainda citam o uso do WO_3 , ZnS, e o Fe_2O_3 como fotocatalisadores. Além destes, Santana, Bonancea e Takashima (2003) citam também o uso do SrTiO_3 como fotocatalisador.

Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita. Como exemplo, pode-se citar o semicondutor CdS

Figura 2. Nanotubos de TiO_2 (XU et al., 2003)

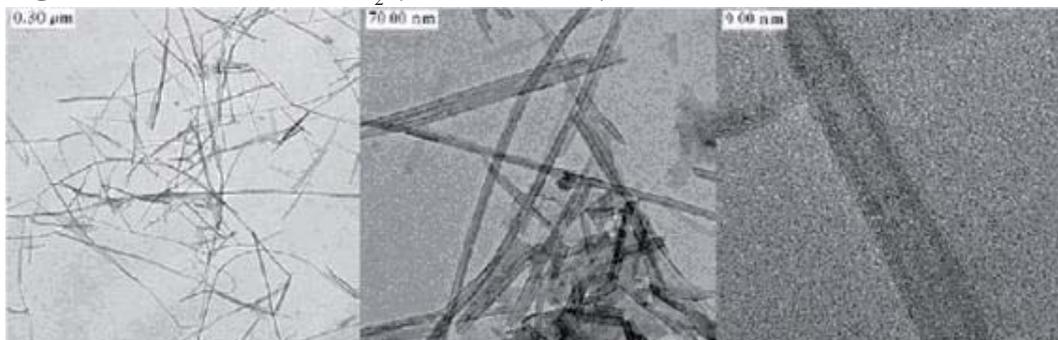


Figura 3. Nanofibras de TiO_2 (XU et al., 2003)

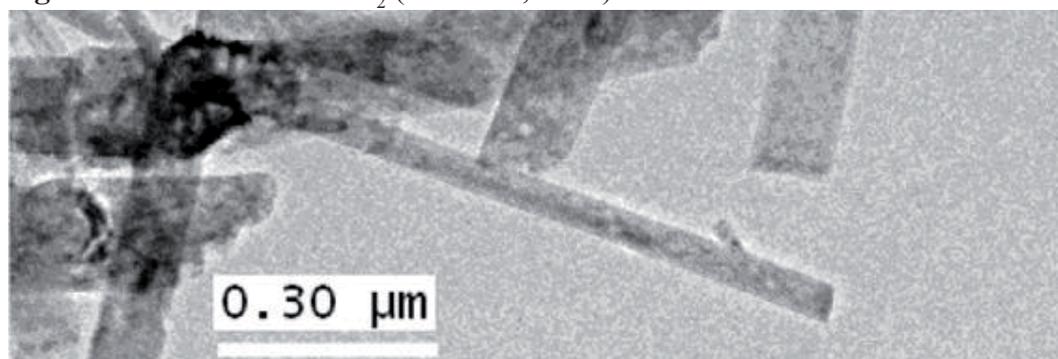


Figura 4. Nanodiscos de TiO_2 com 2 μm de diâmetro (XU et al., 2003)



Figura 5. Nanoflores de TiO_2 com 2 μm de diâmetro (XU et al., 2003)

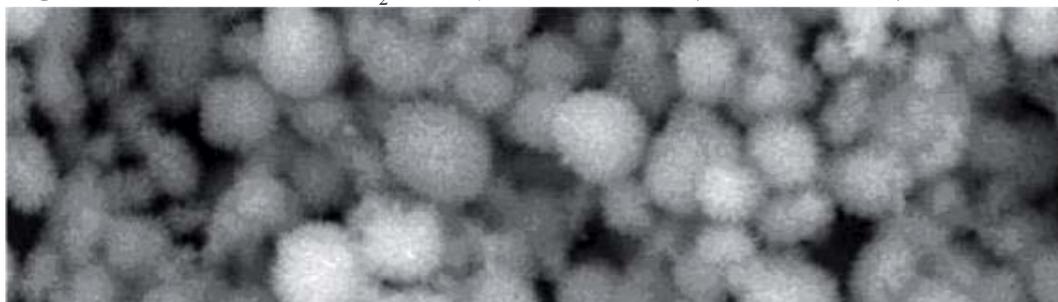
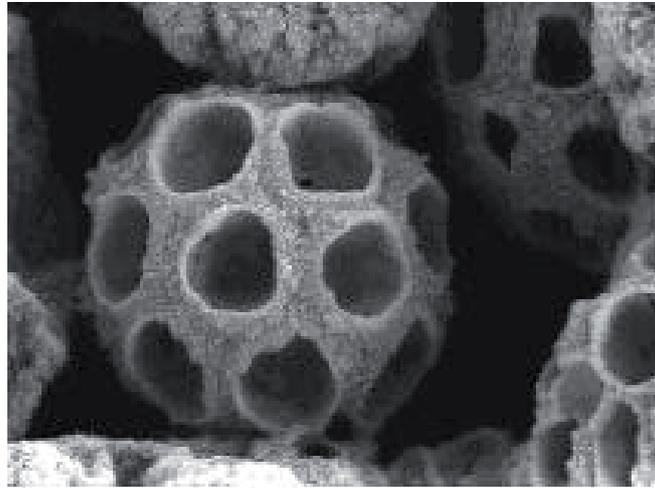


Figura 6. Microesfera de TiO₂ com 50µm de diâmetro (HOOD, 2006)

que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd²⁺ e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Entre os semicondutores, o TiO₂ é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ é encontrado no mercado sob três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite. As formas anatase e rutilo são as mais comumente encontradas no mercado. Nogueira e Jardim (1998) afirmaram que a forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos. Cohen (2004) percebeu que, enquanto alguns autores afirmam que a forma rutilo é inativa do ponto de vista fotocatalítico, outros afirmam que este possui uma atividade seletiva.

A fotoatividade do catalisador depende diretamente da sua área superficial e da sua microestrutura cristalina, que deve otimizar a separação de cargas, inibindo a recombinação. Segundo Nogueira e Jardim (1998), apesar do TiO₂ ser considerado o semiconductor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo.

Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície. Com o uso do TiO₂ com prata fotodepositada, foi observado um aumento de 37% de fotoatividade na fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno e 50% de aumento da fotoatividade na oxidação de 2-propanol, em relação ao TiO₂ puro (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

He et al. (2006) prepararam filmes híbridos de TiO₂ com platina fotodepositada e demonstraram que estes filmes possuem uma atividade fotocatalítica muito superior à atividade de um filme de TiO₂ puro.

O trabalho de Wiszniowski et al. (2006) comprovou a preferência de meios ácidos para a fotocatalise com TiO_2 aplicada para a degradação de orgânicos no chorume de aterros sanitários.

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado e pesquisado, sendo reconhecido pela sua alta fotoatividade reconhecida (COHEN, 2004). Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação. (BICKLEY et al., 1991; *apud* NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Histórico do TiO_2

O dióxido de titânio começou a ser usado em 1929 pela indústria de tintas (COHEN, 2004). Até hoje, este composto é usado largamente pelas indústrias de tintas, têxtil, de cosméticos, entre outras.

Em 1967, o Prof. Akira Fujishima descobriu o fenômeno da fotocatalise durante a sua formação de doutorado na Universidade de Tokyo. Isto ocorreu quando ele expôs um eletrodo de dióxido de titânio em uma solução aquosa à luz de intensidade forte. Quando isto aconteceu, bolhas de ar emergiram a superfície. Quando apagada a luz, as bolhas cessavam. Seus estudos mostraram que as bolhas eram formadas por oxigênio puro, e que bolhas de hidrogênio eram formadas no eletrodo oposto, de platina. Assim, a água foi decomposta em hidrogênio e oxigênio. Segundo a sociedade japonesa de nanotecnologia

(NANONET, 2005), a fotocatalise havia sido descoberta e a reação foi chamada de *efeito Honda-Fujishima*.

O prof. Fujishima e sua equipe tentaram utilizar a fotocatalise para a geração de hidrogênio, fonte de energia limpa, mas seus experimentos obtiveram uma taxa muito reduzida de 0,3% de eficiência (NANONET, 2005).

Já nos anos 80, a equipe de Fujishima iniciou pesquisas envolvendo a fotocatalise para tratamento de poluentes ambientais, principalmente na área de desinfecção e desodorização do ar. Uma das pesquisas envolveu o revestimento das paredes e pisos de um hospital com uma tinta à base de dióxido de titânio. Foi determinado que a concentração de bactérias nas superfícies e no ar sofreu uma redução considerável (NANONET, 2005).

Em 1995, o instituto de pesquisa de Toto, no Japão, permitiu ampliar os conhecimentos sobre as possíveis aplicações da fotocatalise. Foi descoberto que gotas de água se espalham e perdem a sua tensão superficial quando depositadas sobre vidro coberto com dióxido de titânio. A superfície exibia características super-hidrofílicas. Fujishima e sua equipe observaram em microscopia de força atômica que a luz ultravioleta havia removido parcialmente as moléculas de oxigênio da superfície do TiO_2 . As áreas de onde o átomo de oxigênio havia sido removido se tornavam hidrofílicas enquanto que as áreas de onde os átomos de oxigênio não eram removidas se tornavam hidrofóbicas. Assim, áreas hidrofílicas e hidrofóbicas de aproximadamente $30 \times 50 \text{ nm}$ coexistiam lado a lado (NANONET, 2005). A água depositada

sobre esta superfície perdia a sua tensão superficial para poder se espalhar e se acomodar sobre as áreas hidrofílicas. Se existir óleo presente na superfície, a água que é jogada na superfície revestida com TiO_2 irá penetrar por baixo da camada de óleo para alcançar as áreas hidrofílicas, removendo assim o óleo da superfície. Hoje, materiais baseados na super-hidrofilia são considerados auto-limpantes, e usados em espelhos retrovisores de carros e materiais exteriores de edifícios.

Aplicações

Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea, gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A fotocatalise de semicondutores tem sido utilizada para complementar técnicas de tratamento de resíduos químicos perigosos, como a incineração, digestão por lodos ativados, digestão anaeróbia e tratamentos físico-químicos convencionais (HOFFMANN et al., 1995).

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

Wiszniewski et al., (2006) utilizaram o TiO_2 em suspensão aliado a um reator de lodos ativados por batelada

para degradar o chorume. Segundo estes autores, o tratamento fotocatalítico resultou em um aumento gradual da biodegradabilidade do chorume, essencial para a aplicação de um pós-tratamento.

Nogueira e Jardim (1998) afirmaram que o TiO_2 possui ainda um efeito bactericida, por reagirem com a maioria das moléculas biológicas, tendo poder bactericida comprovado na inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*. Este também é capaz de oxidar de uma variedade de compostos inorgânicos como HCN e H_2S (este último altamente odorante), sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (Tabela 1).

O uso da fotocatalise para o tratamento do ar interno

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

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

Tabela 1. Poluentes passíveis de oxidação com dióxido de titânio

Composto/Poluente	Referência
Orgânicos	
Corantes	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
Gorduras	Vasconcelos, 2006
Defensivos Agrícolas - Herbicidas	Nogueira e Jardim, 1998 Vasconcelos, 2006
Alcanos	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998 Hoffman et al., 1995
Alcenos	Hoffman et al., 1995
Cloroalifáticos	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
Aromáticos Simples	Hoffman et al., 1995
Álcoois	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998 Hoffman et al., 1995
n-butanol	Cohen, 2004
Ácidos Carboxílicos	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
Ácidos Carboxílicos Aromáticos	Hoffman et al., 1995
Fenóis	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998 Inazaki, 2004
Surfactantes	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
Clorofenóis	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
Dodecilbenzenosulfonato de sódio	Vasconcelos, 2006
Haloaromáticos	Hoffman et al., 1995
Polímeros	Hoffman et al., 1995
Inorgânicos	
HCN	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
H ₂ S	Vasconcelos, 2006 Nogueira e Jardim, 1998
Deposição redutiva de metais pesados de soluções aquosas para superfícies	Hoffman et al., 1995
Organismos	
Lactobacillus Acidophilus	Nogueira e Jardim, 1998
Escherichia Coli	Nogueira e Jardim, 1998
Sacharomyces Cerevisiae	Nogueira e Jardim, 1998

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

Vasconcelos (2006) apresenta a utilização do TiO_2 em revestimentos cerâmicos de instrumentos cirúrgicos para a intensificação da sua limpeza. O mesmo autor cita a utilização de tintas contendo micropartículas de TiO_2 para minimizar a contaminação de ambientes hospitalares.

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

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começam a ser industrializadas como (NANONET, 2005):

a) desodorização de ambientes por meio da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor;

b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos;

c) vidros e espelhos anti-embaçantes, nos quais a característica super-hidrofílica do TiO_2 quando iluminado

com luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas evitando o embaçamento;

d) vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo.

Existem indústrias que comercializam purificadores de ar residenciais que utilizam a fotocatalise. Como exemplo pode-se citar a Pionair, que comercializa um purificador de ar para uso residencial, a Green Millenium e a No Odor Inc., todas norte-americanas que produzem soluções que formam filmes de dióxido de titânio, também para o tratamento de ambientes internos (GREEN MILLENIUM, 2006).

Limitações

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

fotocatalisador deve ser avaliada em diferentes teores de umidade do ar para se estabelecer um teor mínimo admissível para a atividade fotocatalítica.

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

Devido ao *bandgap* do TiO_2 ser de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção, por este semicondutor, de radiações até 385 nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar. Novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Arántegui et al (1995) *apud* Santana, Bonancea e Takashima (2003), em seus trabalhos sobre a degradação de atrazina³ por radiação ultravioleta mostraram que

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

os produtos formados são igualmente tóxicos. Assim, um estudo detalhado do efluente a ser tratado deve ser feito. A quebra de moléculas muito longas e de moléculas que possuem átomos tóxicos (como metais pesados), pode gerar um efluente igualmente ou ainda mais tóxico do que o afluente. Este fator impossibilita a eliminação do efluente para o meio ambiente, mas pode criar possibilidades para a comercialização dos subprodutos gerados, uma vez que eles serão separados quimicamente.

Conclusão

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada como um método “limpo” para o tratamento de uma grande variedade de poluentes, já que, na maioria dos casos, os compostos poluentes são mineralizados sem haver a formação de subprodutos. Pode ser usada para tratar um leque de compostos orgânicos e mesmo alguns compostos inorgânicos, como o HCN e o H_2S , promovendo ainda a desodorização do ambiente.

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

Referências

ARÁNTGUI, J.; PRADO, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. J. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of photochemistry and photobiology*. vol. 88, no1, p. 65-74.1995.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R.J.D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 92, Edição 1, Pag 178-190. Maio, 1991.

COHEN, M. H. *Oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photocatalyse hétérogène*. Mémoire (Maîtrise en génie chimique). Université de Montréal. 2004.

DEGUSSA. Disponível em <<http://www.degussa.com>> Acesso em: 11 jun. 2006

(EPA) ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Danos ambientais pesam muito no coração: Informações para indivíduos de terceira idade e para aqueles que deles cuidam*. Folha de fatos. EPA. USA. Dez, 2005.

HE, C.; XIONG, Y.; SHU, D.; XIHAI, Z.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO₂)-TiO₂ hybrid films. *Thin Solid Films*, v. 503, Issues 1-2, p. 1-7. 2006. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com>> Acesso em: 28 mar. 2006.

GREEN MILLENIUM. Disponível em <<http://www.greenmillennium.com>> Acesso em: 13 maio 2006.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, Massachusetts, EUA, 1995, 95, 69. Disponível em <<http://www.deas.harvard.edu/environmental-chemistry>>. Acesso em: 10 mar. 2006.

HOLMES, F. R. *The performance of a reactor using photocatalysis to degrade a mixture of organic contaminants in aqueous solution*. Thesis (Master of Engineering), University of Florida. 2003.

HOOD, E. Nanotechnology: Looking As We Leap. *Environmental Health Perspectives*. Vol 114. n. 5. may 2006. Disponível em <<http://www.ehponline.org>> Acesso em: 15 mai. 2006

INAZAKI, T. H. *Avaliação da degradação fotoeletroquímica de efluente de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com Escherichia Coli*. Caderno de Resumos da IV Reunião Anual de Avaliação do PRH 05, p 65-67. Rio Claro, 2004. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br>> Acesso em: 17 abr. 2006

LAUNAY, H. *Développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde* (These - ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1. 2005. Disponível em <<http://hal.ccsd.cnrs.fr>> Acesso em: 13 de abr. 2006.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. *Caderno Temático V. 4: Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar*. 17 f. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, 2005.

NANONET - JAPANESE NANOTECHNOLOGY SOCIETY. *Japan Nanonet Bulletin*. 44th Issue. May, 12th 2005. Disponível em : <<http://www.nanonet.go.jp/english>> Acesso em: 02 maio 2006

NISHIKAWA, H.; TAKAHARA, Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead. *Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical)*, v. 172, Issues 1-2, p. 247-251, July 2001. Disponível em <<http://www.elsevier.com/locate/molcata>> Acesso em: 28 mar. 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, São Paulo, v.21, n. 1, p.69-72, jan./fev. 1998.

OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H., Eds. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. P. 481-494 Elsevier. Amsterdam, 1993

RICÓN, A.G.; PULGARIN, C. *Solar Energy*, 77, 635-648. 2004.

SANTANA, H.; BONANCEA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatalise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*, São Paulo, vol.26, n.6, p.807-811, nov./dez. 2003. Disponível em: < <http://www.scielo.br> > . Acesso em: 10 mar. 2006.

SEGATO, T. P. *Estudo e otimização da fotocatalise com TiO₂ (P25) aplicado e suportado em superfície de filme de petróleo sob luz solar*. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Química). Universidade Estadual de Londrina.

UCHIDA, H.; ITOH, S.; YONEYAMA, H. Photocatalytic Decomposition of Propyzamide Using TiO₂ Supported on Activated Carbon *in Chemistry Letters*. Vol 22 (1993) No 12. p.1995-1998. 1993.

VASCONCELOS, Y. *Bisturí Autolimpante*: Revestimento cerâmico esteriliza instrumentos médicos e odontológicos. Fapesp. Disponível em: <<http://www.fapesp.br>> Acesso em: 28 mar. 2006.

WIKIPÉDIA. *Wikipédia*: a enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org>>. Acesso em: 28 mar. 2006.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.-V. Leachate Detoxification by combination of biological and TiO₂ – photocatalytic processes. *Water Science & Technology: Iwa Publishing*. v. 53, n. 3, 2006.

(WHO) WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disponível em: < <http://www.who.int>> Acesso em: 14 abr. 2006

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N.

XU, H.; JIANG, Y.; NIE, Z.; LEE, J.; KONISHI, H.; WANG, Y.; OSINSKI, M. Titanium oxide based nanotubes, nanofibers, nanoflowers, and nanodiscs. *Microscopy and Microanalysis*, v. 9, Supplement S02, Ago 2003, p 358-359.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, São Paulo, v.21, n.3, p.319-325, maio/jun. 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf>> Acesso em: 10 mar. 2006.