

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COMO SUPORTE  
PARA TiO<sub>2</sub> E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  
FORMALDEÍDO

**MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO DE 2011



PREPARAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COMO SUPORTE  
PARA TiO<sub>2</sub> E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  
FORMALDEÍDO

**MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como parte  
das exigências para obtenção do título de  
Mestre em Ciências Naturais.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Canela

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO DE 2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

15/2011

Curcio, Monique Seufitellis

Preparação de materiais poliméricos como suporte para  $\text{TiO}_2$  e aplicação na degradação fotocatalítica de formaldeído / Monique Seufitellis Curcio. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xiv, 81 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientadora: Maria Cristina Canela.

Área de concentração: Física e Química do Meio Ambiente.

Bibliografia: f. 75-81.

1. Fotocatálise heterogênea 2. Formaldeído 3.  $\text{TiO}_2$  sol-gel 4. Polímero 5. Atmosfera confinada I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e

**PREPARAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COMO SUPORTE  
PARA TiO<sub>2</sub> E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  
FORMALDEÍDO**

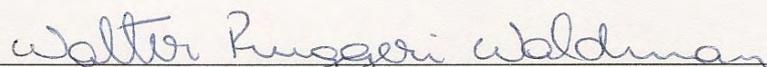
**MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO**

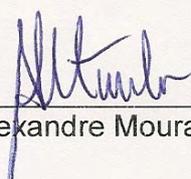
Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como parte  
das exigências para obtenção do título de  
Mestre Ciências Naturais.

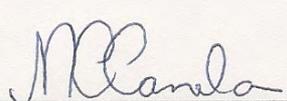
**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Canela

**Aprovada em:** 21 de fevereiro 2011

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Benigno Sanchez Cabrero – CIEMAT - Madri

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman – UFSCAR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo – UENF

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Canela – UENF  
Orientadora

*“A vida dá muitas voltas. A vida nem é da gente”.*

João Guimarães Rosa

*Aos meus pais que sempre fizeram dos meus sonhos os seus próprios sonhos.*

*À minha avó pela coragem, força e determinação, servindo de exemplo a todos ao seu redor.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ajudar e me guiar em todos os momentos de minha vida.

Minha eterna gratidão aos meus pais, Joel e Gilbertina, minha avó Gilce, minhas tias Fátima e Marília e a toda minha família pela confiança, incondicional ajuda e absoluta compreensão em todos os momentos de minha vida. Amo vocês.

À minha orientadora prof<sup>a</sup>. Maria Cristina Canela por seu total apoio em todos os momentos desta conquista, pelos seus valiosos conselhos, paciência e compreensão. Serei eternamente grata pela amizade a mim dedicada, além de toda ajuda científica.

Às grandes amigas de república - Laís, Marcione e Marlúcia, pelas conversas, apoio e amizade

Aos amigos do grupo de pesquisa em química ambiental – Thayana, Samira, Camila, Thiago, Antonio Sergio, Gláucia e em especial a Ruth e ao Michel pelo apoio, dicas e principalmente pelas conversas.

Ao Laboratório de Ciências Químicas, pelo apoio técnico e a utilização das instalações, assim como todos os técnicos e professores que de alguma forma participaram da realização deste trabalho.

Às amigas de laboratório Michelle, Samila, Luísa, Rafaela, Karen, Fernandinha, Sarah e também aos amigos Nilcimar, Livinha, Drielly e todos aqueles cujo nome não foi citado neste trabalho, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho, vocês vão estar sempre guardados em meu coração.

Ao Léo pelas dicas e pelo apoio.

Aos laboratórios – LBCT/UENF e Laboratório de Química da UNICAMP pelas análises realizadas.

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, assim como aqueles que, de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos vocês!

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais fontes de reclamação da qualidade do ar interior. ....	24
<b>Figura 2.</b> Filtro de carvão ativo. ....	25
<b>Figura 3.</b> Estruturas cristalinas de TiO <sub>2</sub> rutilo, anatasio e brookita respectivamente. .....	27
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de fotoativação do semiconductor .....	28
<b>Figura 5.</b> Esquema de um filtro utilizado na degradação de poluentes em ambientes confinados. (a) ventilador; (b) filtro de particulados; (c) fotocatalisador; (d) fonte luminosa; (e) filtro de carbono ativado (opcional); (f) ionizador (opcional). ....	30
<b>Figura 6.</b> Foto do túnel recoberto com filme de TiO <sub>2</sub> no Japão .....	31
<b>Figura 7.</b> (a) Retrovisor sem película anti-embaçante. (b) Retrovisor com película anti-embaçante.....	32
<b>Figura 8.</b> Polipropileno isotático, sindiotático e atático respectivamente. ....	35
<b>Figura 9.</b> Estrutura do poliéster. ....	35
<b>Figura 10.</b> Diversos produtos que podem conter formaldeído em casas.....	37
<b>Figura 11.</b> (a) TiO <sub>2</sub> sol-gel em fase inicial e (b) TiO <sub>2</sub> sol-gel após 72h. ....	40
<b>Figura 12.</b> Fluxograma representativo do método de preparação do sol-gel TiO <sub>2</sub> . ..	41
<b>Figura 13.</b> (a) Ilustração representativa da configuração do suporte polimérico. (b) Exemplo de fotocatalisador utilizado nos testes fotocatalíticos .....	42
<b>Figura 14.</b> Termo-prensa.....	43
<b>Figura 15.</b> (a) Fotorreator utilizado para os testes fotocatalíticos; (b) tampa de teflon; (c) fotorreator coberto com folhas de alumínio. ....	44
<b>Figura 16.</b> Curva de calibração do formaldeído.....	47
<b>Figura 17.</b> Esquema da colocação do fotocatalisador ao redor da lâmpada. ....	48
<b>Figura 18.</b> Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) saturador ultratermostatizado contendo formaldeído liquido; (2) controlador de fluxo máximo; (3) fotorreator; (4) válvula injeção de 6 vias termostatizada; (5) CG-FID em linha.....	49
<b>Figura 19.</b> (a) Câmara de degradação; (b) Fotocatalisadores expostos a luz UV-Vis. .....	50
<b>Figura 20.</b> Espectro de UV-Vis dos polímeros usados como suporte para TiO <sub>2</sub> . ....	52
<b>Figura 21.</b> Difratoograma do TiO <sub>2</sub> P25 degussa obtido para 2θ entre 20º e 80º .....	53
<b>Figura 22.</b> Difratoograma do PP impregnado com TiO <sub>2</sub> P25 degussa sol-gel obtido para 2θ entre 20º e 80º .....	54

<b>Figura 23.</b> Difratoograma do poliéster obtido para $2\theta$ entre $20^\circ$ e $80^\circ$ .....	54
<b>Figura 24.</b> Espectro de infravermelho do polipropileno (a) e do poliéster (b). .....	56
<b>Figura 25.</b> Evolução da banda referente à carbonila em $1722\text{ cm}^{-1}$ . .....	57
<b>Figura 26.</b> Gráfico da área da banda de carbonila ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) pelo tempo de irradiação do (a) polipropileno e (b) poliéster. ....	58
<b>Figura 27.</b> Micrografias do PP com $\text{TiO}_2$ sol-gel.....	59
<b>Figura 28.</b> Micrografias do (a) PP com $\text{TiO}_2$ sol-gel e (b) PP termo-prensado com $\text{TiO}_2$ sol-gel após 80 dias de exposição a radiação UV.....	59
<b>Figura 29.</b> Mecanismo de degradação fotocatalítica do polietileno .....	60
<b>Figura 30.</b> Mecanismo de degradação fotocatalítica do polipropileno .....	61
<b>Figura 31.</b> Reações de fotooxidação do formaldeído. ....	63
<b>Figura 32.</b> Degradação de formaldeído em fase gasosa utilizando $\text{TiO}_2$ sol-gel e P25 suportados em polipropileno, .....	65
<b>Figura 33.</b> Degradação de formaldeído em fase gasosa utilizando $\text{TiO}_2$ sol-gel e P25 suportados em poliéster (PES).....	66
<b>Figura 34.</b> (a) Cromatograma inicial do formaldeído utilizado nos testes fotocatalíticos. (b) Cromatograma dos intermediários produzidos pela degradação de formaldeído utilizando $\text{TiO}_2$ comercial P25-Degussa .....	68
<b>Figura 35.</b> Cromatograma da degradação de formaldeído com $\text{TiO}_2$ sol-gel.....	68
<b>Figura 36.</b> Comparação entre a atividade fotocatalítica de catalisadores novos e usados de $\text{TiO}_2$ sol-gel suportados em polipropileno .....	69
<b>Figura 37.</b> Estrutura do Triton – X 100. ....	70
<b>Figura 38.</b> Mecanismo de fotoativação do $\text{TiO}_2$ .....	71
<b>Figura 39.</b> Mecanismo de formação de radicais hidroxilas.....	71
<b>Figura 40.</b> (a) Mecanismo de degradação de formaldeído em atmosfera seca; (b) Mecanismo de degradação de formaldeído em atmosfera úmida.....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Poluentes biológicos e químicos e suas principais fontes de emissão. ....	17
<b>Tabela 2.</b> Trabalhos que utilizam TiO <sub>2</sub> suportados em diferentes suportes para a degradação de formaldeído.....	33
<b>Tabela 3.</b> Efeitos à saúde humana causado pela exposição à diferentes concentrações de formaldeído. ....	38
<b>Tabela 4.</b> Fotocatalisadores preparados para a degradação de formaldeído .....	42
<b>Tabela 5.</b> Fotocatalisadores preparados com termo-prensagem para a degradação de formaldeído .....	43
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros das condições cromatográficas para a realização da curva de calibração e do monitoramento da fotodegradação do formaldeído em fase gasosa. ....	47
<b>Tabela 7.</b> Resultados do teste de lixiviação dos fotocatalisadores realizado em um ICP-AES.....	55
<b>Tabela 8.</b> Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação de formaldeído em fase gasosa.....	63
<b>Tabela 9.</b> Tempo aproximado para cada um dos fotocatalisadores testados degradar totalmente o formaldeído.....	67

## SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
COV	Composto Orgânico Volátil
DRX	Difratometria de Raios-X
$e_{Bc}^-$	Elétrons fotogerados
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
$E^o$	Potencial padrão de redução
EPA	<i>U. S. Environmental Protection Agency</i>
FH	Fotocatálise Heterogênea
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
$H$	Constante de Planck
$h_{BV}^+$	Lacunas deixadas na banda de valência
HPA	Heteropoliácido
ICP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente
IQA	Índice de qualidade do ar
MDF	Placa de fibra de madeira de média densidade (do inglês <i>Médium Density Fiberboard</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PES	Poliéster
PET	Polietileno Teraftalato do inglês <i>poly(ethylene terephthalate)</i>
POA	Processos Oxidativos Avançados
PP	Polipropileno
Ppm	Parte por milhão
PVC	Policloroeteno
PVA	Acetato de polivinila do inglês <i>butan-2-yl acetate</i>
RDC	Resolução da diretoria colegiada

SED	Síndrome do Edifício Doente
SG	Sol-gel
TCE	Tricloroetileno
Ti(Oip) <sub>4</sub>	Isopropóxido de titânio
TP	Termo-prensado
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta na região A
UV-VIS	Ultravioleta-visível
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XIV</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>15</b>
<b>1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 POLUIÇÃO EM AMBIENTES CONFINADOS .....	17
2.1.1 <i>Poluentes biológicos de ambientes confinados</i> .....	18
2.1.2 <i>Poluentes químicos de ambientes confinados</i> .....	19
a) <i>Produtos de combustão</i> .....	19
b) <i>Fumaça de cigarro</i> .....	20
c) <i>Ozônio (O<sub>3</sub>)</i> .....	20
d) <i>Material Particulado</i> .....	20
e) <i>Compostos Orgânicos Voláteis</i> .....	21
2.2 SÍNDROME DO EDIFÍCIO DOENTE - SED .....	22
2.3 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE A QUALIDADE DO AR INTERIOR (QAI) .....	24
2.4 SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ATMOSFERAS CONFINADAS .....	24
2.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (FH) .....	26
2.5.1 <i>Aplicação comercial da fotocatalise heterogênea</i> .....	30
2.6 O USO DE FOTOCATALISADORES SUPOSTADOS EM FH .....	32
2.6.1 <i>O uso de polímeros para suportar TiO<sub>2</sub></i> .....	33
2.6.1.1 <i>Fotodegradação de polímeros expostos à luz UV-Vis</i> .....	35
2.7 FORMAS DE OBTENÇÃO DO TiO <sub>2</sub> .....	36
2.8 FORMALDEÍDO: POR QUE ESTUDÁ-LO?.....	37
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>39</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>39</b>
3.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>40</b>
4.1 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES .....	40
4.1.1 <i>Suspensão de TiO<sub>2</sub></i> .....	40
4.1.2 <i>Síntese de TiO<sub>2</sub> sol-gel</i> .....	40
4.2 IMPREGNAÇÃO DE TiO <sub>2</sub> NOS SUPORTES.....	41
4.3 REATOR.....	44
4.4 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS .....	45
4.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	45
4.4.2 <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis</i> .....	45
4.4.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i> .....	45
4.4.4 <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i> .....	45

4.4.5 <i>Teste de Lixiviação - espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES)</i> .....	46
4.5 CALIBRAÇÃO E MONITORAÇÃO DO COMPOSTO EM FASE GASOSA. ....	46
4.6 TESTE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM FASE GASOSA .....	47
4.7 TESTE DE RESISTÊNCIA DO FOTOCATALISADOR .....	50
<b>CAPITULO III</b> .....	<b>52</b>
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>52</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS .....	52
5.1.2 <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i> .....	53
5.1.3 <i>Espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES)</i> .....	55
5.2 TESTE DE RESISTÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES.....	55
5.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS .....	61
5.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	61
5.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM FASE GASOSA.....	62
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>73</b>
<b>1. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>73</b>
<b>2. PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>74</b>
<b>3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>75</b>

## RESUMO

---

**Título:** PREPARAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COMO SUPORTE PARA TiO<sub>2</sub> E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FORMALDEÍDO

**Autora:** Monique Seufitellis Curcio

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Canela

**Palavras Chaves:** fotocatalise, TiO<sub>2</sub>, polímero, ar interior, formaldeído.

---

Em função das inúmeras mudanças ocorridas na organização da sociedade humana, a maioria dos indivíduos agora passa grande parte de seu tempo em ambientes fechados, e isto tem chamado a atenção para a qualidade do ar destes ambientes. Desta forma, o presente trabalho se propôs a estudar uma tecnologia limpa e economicamente viável para degradar compostos poluentes de atmosferas confinadas, tendo como principal objetivo o estudo da degradação de formaldeído (70 ppmv<sub>inicial</sub>) por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> suportado em matrizes poliméricas. Para isso, um reator tubular em fluxo contínuo com lâmpada UV-Vis foi utilizado para a degradação de formaldeído em fase gasosa. Os fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> na forma de sol-gel e TiO<sub>2</sub> comercial, P25-Degussa, foram suportados em duas diferentes matrizes poliméricas – polipropileno (PP) e poliéster (PES). O processo de impregnação foi baseado na técnica de *dip-coating*, e os fotocatalisadores foram submetidos a uma termo-prensa com o objetivo de aumentar a fixação do filme inorgânico na superfície do polímero. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de reflectância no UV-Vis e Espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES). Um teste de foto-resistência dos filmes foi realizado com e sem catalisador, e os materiais testados foram irradiados com luz UV-Vis e o acompanhamento da produção de carbonilas foi feita através de um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). A presença da estrutura cristalina anatásio do TiO<sub>2</sub> nos filmes de polipropileno contendo sol gel foi identificada através das análises de Raio-X. Os resultados obtidos mostraram que em todos os filmes foram alcançados 100% de degradação de formaldeído (dentro do limite detectado pelo equipamento), apenas levando mais tempo para atingir o equilíbrio no caso do PP impregnado com TiO<sub>2</sub> P25. Em nenhum dos testes foi observada a desativação do catalisador, e a reutilização destes filmes, após sua lavagem, mostrou que não houve perda de TiO<sub>2</sub> e sim um ganho de tempo para alcançar o equilíbrio de degradação. A boa fixação de TiO<sub>2</sub> foi comprovada também com a ausência de concentrações significativas de Ti na água de lavagem dos filmes suportados, não tendo diferença com o uso da termo-prensa. Os testes de resistência dos polímeros frente à irradiação mostraram que uma menor quantidade de carbonila foi produzida nos filmes de polipropileno em relação ao poliéster e que a presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> do sol gel em contato com o plástico aumenta a sua degradação. Finalmente, os melhores resultados foram obtidos utilizando o PP com TiO<sub>2</sub> na forma sol gel, sendo que o composto alvo foi eliminado da fase gasosa, não sendo detectado em concentrações acima de 10 ppmv e abrindo novas perspectivas para a utilização em sistemas de tratamento de ar interior.

## ABSTRACT

---

**Título:** PREPARATION OF POLIMERIC MATERIALS AS SUPORT FOR TiO<sub>2</sub> AND APPLICATION IN THE PHOTOCATALITIC DEGRADATION OF FORMALDEHYDE

**Author:** Monique Seufitellis Curcio

**Advisor:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Canela

**Keywords:** photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, polymer, indoor air, formaldehyde.

---

At the present historic moment, most individuals are spending almost their entire life-time inside closed environments because of changes occurred in the organization of human society since the Industrial Revolution. This fact makes indoor air quality an element of great concern. As a result, this research was aimed at studying a clean and economically viable technique to degrade pollutants in confined environments. The main objective of this work is to study the degradation of formaldehyde (70 ppmv<sub>initial</sub>) by heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> supported on polymeric matrices. A tubular reactor in continuous flow with UV-Vis lamps was used to degrade formaldehyde in the gaseous phase. Photocatalysts made of sol-gel TiO<sub>2</sub> and commercial TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa were supported on two different polymeric matrices (i.e., polypropylene (PP) and polyester (PES)). The impregnation process was based on the dip-coating technique and the photocatalysts were placed in a thermal press to enhance the fixation of the inorganic film to the polymer surface. Materials characterization was made by scanning electronic microscopy (SEM); X-ray diffractometry (XRD); reflectance spectroscopy in the UV-Vis, and inductively coupled plasma (ICP-AES). A photo-resistance test of the films was conducted with and without the catalyst, and the tested materials were irradiated with UV-Vis, and the carbonyls assessment was made by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The presence of the TiO<sub>2</sub> anatase crystalline structure on polypropylene films containing sol-gel was identified using the X-Ray analysis. Results show that formaldehyde degradation reached 100% in all films (within the detection limit of the equipment), and only the PP impregnated with TiO<sub>2</sub> P25 required a longer time period to reach equilibrium. None the tests indicated the deactivation of the catalyst, and the reutilization of the films after washing did not cause loss of TiO<sub>2</sub> but, instead, a decrease in the time required for reaching the degradation equilibrium. The good TiO<sub>2</sub> fixation was also demonstrated by the absence of significant concentrations of TiO<sub>2</sub> in the bath water of the supported films which showed no difference with thermal press. The resistance tests of the irradiated polymers showed that a small quantity of carbonyl was produced in the polypropylene films when compared with polyester-based films, while of the sol-gel TiO<sub>2</sub> nanoparticles contact with plastic increases its degradation. Finally, the best results were obtained by using PP with TiO<sub>2</sub> sol-gel to eliminate a compound in the gaseous phase, when concentrations above 10 ppmv were not detected. These overall results create new perspectives for the use of air indoor treatment systems.

## CAPÍTULO I

### 1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As características atuais da sociedade moderna mostram que a maioria das populações tem passado cada vez mais tempo em ambientes fechados, seja em casa, no transporte, no lazer ou no trabalho, já que, com o desenvolvimento industrial e a urbanização, é cada vez mais raro encontrar pessoas que trabalham e frequentam rotineiramente locais ao ar livre.

Para muitos, a poluição encontrada no ar de ambientes abertos é muito mais evidente do que a poluição de locais fechados, já que muitas vezes pode ser facilmente detectada pelos sentidos humanos, o que dificilmente ocorre com os tipos de poluentes encontrados em ambientes fechados. Por isso, para a grande maioria das pessoas, o ar externo sempre apresenta uma qualidade muito inferior à de ambientes internos e isto também acontece porque é comum pensar que estes ambientes estão mais protegidos (Jones, 1999).

No entanto, o ar de ambientes fechados tem sido considerado contaminado e ser causa de muitas doenças, tornando a qualidade do ar interno (QAI) um motivo de preocupação, já que, devido à existência de ambientes onde a taxa de renovação do ar é baixa, a concentração de poluentes químicos e biológicos pode chegar a ser maior do que em ambientes externos.

Compostos orgânicos voláteis (COVs), microorganismos alergênicos e materiais particulado são poluentes facilmente encontrados em ambientes fechados, sendo que a exposição prolongada a esses compostos, mesmo que em baixa concentração, acarreta inúmeros danos à saúde humana.

A preocupação com o aumento destes ambientes fechados se deu com o aumento no número de construções de edifícios que visavam um melhor aproveitamento energético do sistema de ar condicionado, a qual se tornou uma tendência a partir dos anos 70, com redução ao máximo de aberturas para a comunicação entre o meio interno e o meio externo. Estas características, segundo alguns autores, faz com que a concentração de poluentes em ambientes com baixa renovação do ar possa chegar a ser de 2 a 5 vezes maior que aquela encontrada em ambientes externos (Zhang, 2004), fazendo com que eleve o interesse em investigar a qualidade do ar desses locais.

Alguns autores afirmam que em alguns locais, somente aumentando a ventilação e assim a taxa de renovação do ar já é suficiente para uma melhoria na qualidade do ar. No entanto, essa medida nem sempre é possível de ser tomada e o uso de purificadores de ar tem se tornado popular na desinfecção e despoluição de ambientes fechados.

Os tradicionais purificadores de ar utilizam filtros para a remoção de material particulado ou materiais adsorventes para a remoção de gases, odores ou microorganismos. Uma vantagem desta técnica é seu baixo custo e fácil manuseio. No entanto, apresenta a desvantagem de somente transferir o poluente de fase, sendo necessárias outras etapas para a eliminação total do poluente (Zhao e Yang, 2003). Menzies e colaboradores (2003) propuseram também o uso de lâmpadas que emitiam radiação no ultravioleta para a descontaminação de edifícios no Canadá. De acordo com os autores, o custo/benefício apresentado pela utilização desta técnica foi compensador, já que houve uma diminuição do número de casos de doenças relacionadas a QAI e com isso houve um aumento na produtividade.

A utilização de processos oxidativos avançados (POA), como a oxidação fotocatalítica, tem sido considerada uma tecnologia promissora na purificação de atmosferas contaminadas, pois os poluentes podem ser oxidados a  $H_2O$  e  $CO_2$  a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Este processo utiliza, na maioria dos casos, luz ultravioleta e um fotocatalisador, sendo que o mais utilizado é o  $TiO_2$ , que apresenta um custo relativamente baixo, além de boa estabilidade e alta eficiência na destruição de inúmeros poluentes em fase gasosa (Wang *et al*, 2007).

Alguns trabalhos que utilizam fotocatalise heterogênea na degradação de atmosferas contaminadas de ambientes interiores já têm sido encontrados na literatura. No entanto, esta técnica necessita ainda ser aperfeiçoada, pois muitos utilizam o  $TiO_2$  em pó (em pequena escala) e com concentrações de poluentes muito mais altas do que as encontradas em ambientes fechados. Assim, justifica-se a investigação de novos suportes para o  $TiO_2$  e em estruturas mais eficientes, aplicadas às baixas concentrações de contaminantes em ambientes confinados.

Desta forma este trabalho tem como principal objetivo suportar o  $TiO_2$  em diferentes matrizes poliméricas e aplicá-los na degradação fotocatalítica de formaldeído - um dos principais poluentes encontrados em ambientes confinados.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Poluição em ambientes confinados

A qualidade do ar de ambientes confinados está diretamente relacionada com as atividades desenvolvidas no local, com o tipo de mobiliário existente e principalmente com a maneira que o ambiente é climatizado. Portanto, são inúmeras as fontes que podem emitir poluentes em locais fechados, existindo assim uma gama muito grande de contaminantes nestes ambientes. A tabela 1 apresenta os principais agentes poluidores de ambientes confinados e suas fontes de emissão.

**Tabela 1.** Poluentes biológicos e químicos e suas principais fontes de emissão.

	<b>Poluente</b>	<b>Principais Fontes em Ambientes Confinados</b>
<b>Biológicos</b>	Microorganismos (bactérias, fungos, vírus)	Pessoas, animais, plantas e vasos, sistema de ar condicionado, etc
	Protozoários	Reservatórios de água contaminada, bandejas e umidificadores de condicionadores sem manutenção.
	Alergênicos Pólen	Poeira, animais domésticos e insetos Ar externo e plantas.
	Artrópodes	Poeira caseira.
<b>Químicos</b>	Monóxido de carbono (CO)	Combustão (cigarros, queimadores de fogões e veículos automotores).
	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Produtos de metabolismo humano e combustão.
	Oxido de Nitrogênio (NO)	Ar externo (queima de combustíveis fósseis)
	Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	Ar externo (queima de combustíveis fósseis)
	Formaldeído (H <sub>2</sub> CO)	Material de acabamento, mobiliário, cola, produtos de limpeza, madeira compensada.
	Fibra de abestos ou amianto	Materiais anti-chama
	Radônio (Rn)	Solo, material de construção.
	Ozônio (O <sub>3</sub> )	Reações fotoquímicas (equipamento eletrônico)
	Hidrocarbonetos heteropolicíclicos aromáticos (HPA)	Queima de combustíveis, fumaça de cigarro.
	Material particulado Fumo de tabaco	Poeiras, fibras, fumaça de tabaco. Queima de cigarro, charuto, cachimbo, etc.
	Compostos orgânicos voláteis (COV)	Cera, mobiliário, produtos usados em limpeza, solventes, materiais de revestimento e construção, tintas, colas, fumaça de tabaco, etc.
Calor	Metabolismo humano, cozinhas.	
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	Ar externo (queima de combustíveis fósseis)	

Fonte: Brasil, 2003. Adaptado.

### 2.1.1 Poluentes biológicos de ambientes confinados

Os poluentes biológicos encontrados em ambientes internos podem ser oriundos de diversas fontes, como infiltrações, sistema de condicionamento de ar em mau estado de conservação, carpetes, plantas, animais e até mesmo os próprios habitantes podem servir de fontes de transmissão de microorganismos para locais fechados.

A presença de microorganismos como, por exemplo, fungos, bactérias e vírus, em ambientes fechados podem causar irritações, alergias, doenças e outros danos à saúde que afetam principalmente o sistema respiratório, causando alergias e asma.

A resolução RE nº 09 da ANVISA (Brasil, 2003) estabelece como indicadores biológicos da qualidade do ar a concentração de fungos, estabelecendo um valor máximo recomendado de 750 UFC/m<sup>3</sup> de fungos para amostragem ativa. Além disso, Spengler (2001) afirma que os fungos estão entre os poluentes mais importantes do ar interno, estando presentes em praticamente todos os ambientes urbanos e são responsáveis por infecções conhecidas, por exemplo, como micoses.

Outro tipo de infecção muito comum em ocupantes de locais contaminados são as causadas por vírus, que possui como principal agente transmissor o próprio homem, que dissemina o vírus que se propaga pelas correntes de ar. Recentemente, em diversos países, um grave problema de saúde pública, relacionado à transmissão do vírus da influenza H1N1, o qual foi responsável pela morte de inúmeras pessoas, tinha como principal vetor. O ar de ambientes fechados, já que o vírus causador da doença se encontra em gotículas de saliva e secreções nasais de pessoas contaminadas, podendo ser transmitido pelo ar quando pessoas doentes tosem ou espirram em locais com baixa taxa de renovação do ar.

O crescimento de algumas bactérias em ambientes fechados é responsável por inúmeras infecções. Dentre elas, as mais comuns são asma e bronquite, que atingem muitos ocupantes de ambientes fechados que apresentam colônias de bactérias do tipo gram-negativas, que tem um aumento em seu crescimento associado a locais úmidos, com baixa ventilação e também a presença de cães e gatos (Dales *et al*, 2008).

## 2.1.2 Poluentes químicos de ambientes confinados

### a) Produtos de combustão

O dióxido de carbono é um produto expelido naturalmente pela respiração humana. Além disso, é gerado também como produto do processo de combustão completo e em veículos automotores.

O CO<sub>2</sub> é um gás incolor, asfixiante e conhecido como irritante no sistema respiratório. No entanto, são necessárias concentrações extremamente altas (acima de 30.000 ppm) para que ocorram danos à saúde humana (Braga *et al*, 2005). Em ambientes confinados, normalmente o dióxido de carbono se encontra presente em torno de 350 a 2500 ppm (Apte, 2002).

Já o monóxido de carbono, que é um gás incolor, inodoro e produto da combustão incompleta de compostos de carbono, apresenta toxicidade considerável e é gerado em veículos automotores e também pela queima de gases de uso doméstico e de tabaco. A elevada toxicidade do CO está associada a sua grande afinidade pela hemoglobina, levando à formação de carboxihemoglobina, impedindo que a hemoglobina oxigene o organismo, causando asfixia e, dependendo da concentração no ambiente, pode levar o indivíduo à morte (WHO, 2001).

Em locais como estacionamentos com condições de ventilação insuficiente, e em diversos outros locais nos quais motores de combustão interna sejam usados, o nível de monóxido de carbono pode ser superior a 100 ppm, e em casas que utilizam aparelhos de gás para sistema de aquecimento, níveis de CO são encontrados na faixa de 53-100 ppm (WHO, 2001).

Outros gases oriundos da queima, principalmente de combustíveis fósseis por veículos automotores, são os NO<sub>x</sub>, que podem ser produzidos também pela queima de tabaco e madeira. Exposições crônicas a esses gases podem levar a irritação no sistema respiratório e em altas concentrações podem causar asfixia (Dales *et al*, 2008).

O SO<sub>2</sub> também é outro gás associado à queima de combustíveis fósseis que contenham resíduos de enxofre, que em contato com água produz ácido sulfúrico, que, além de prejudicial à saúde humana, causa danos também em móveis e equipamentos. Sua principal fonte de entrada em ambientes internos é o contato com ambientes externos.

## **b) Fumaça de cigarro**

A fumaça de cigarro é reconhecida como a principal fonte de poluição de ambientes fechados, já que é formada por uma mistura complexa de substâncias como HPA, material particulado, compostos orgânicos voláteis e outros.

Os danos à saúde humana causados pela exposição à fumaça de cigarro vão além dos próprios fumantes, afetando também os chamados fumantes passivos, que são aquelas pessoas que estão em contato diário com pessoas que tem o hábito de fumar.

Os efeitos à saúde mais imediatos sentidos principalmente por fumantes passivos são o odor e irritação nos olhos e vias aérea. Evidências mostram que em longo prazo a exposição à fumaça de cigarro tem potencial carcinogênico, além de causar danos a pulmões e coração (Dales *et al*, 2008). A proibição de fumar em ambientes fechados tem sido a principal estratégia adotada em ambientes públicos para evitar estes problemas. O Brasil já possui esta lei nas repartições públicas, centros comerciais, bares e restaurantes em diferentes estados (Brasil, 2009).

## **c) Ozônio (O<sub>3</sub>)**

O ozônio é um gás altamente oxidante, facilmente gerado no ar externo, sendo esta a principal fonte de contaminação de ambientes confinados. O ozônio é gerado principalmente em ambientes externos por reações fotoquímicas. No entanto, pode também ser gerado dentro de casas e escritórios, principalmente por equipamentos eletrônicos, como fotocopiadoras e impressoras, já que o O<sub>3</sub> é facilmente gerado quando o ar passa por uma corrente eletrostática (Gioda e Aquino, 2003). A presença de ozônio em ambientes internos causa forte irritação nos olhos, garganta e pulmões.

## **d) Material Particulado**

Materiais particulados podem ser emitidos de diversas fontes. No entanto as principais são queima de combustíveis por veículos automotores, queima de biomassa e ressuspensão de poeira do solo.

Alguns autores classificam os materiais particulados em três categorias, segundo o tamanho médio das partículas (Braga *et al*, 2005):

- Partículas totais em suspensão (PTS): diâmetro médio de 50  $\mu\text{m}$ , podendo causar problemas à saúde quando inaladas;
- Fumaça (FMC): também conhecido como fuligem, oriundo de processos de combustão suspenso na atmosfera;
- Partículas Inaláveis Grossas (MP10): diâmetro menor entre 10 – 2,5  $\mu\text{m}$ ;
- Partículas Inaláveis Finas (MP 2,5): que possuem diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ .

As partículas inaláveis grossas (MP10) são provenientes principalmente de processos mecânicos e ressuspensão de poeira.

As partículas inaláveis finas são aquelas que penetram mais profundamente no trato respiratório, sendo que, as menores que 0,5  $\mu\text{m}$  podem se depositar nos alvéolos pulmonares, por isso são as que causam mais danos à saúde. Já as partículas com diâmetro entre 0,5 e 2,5  $\mu\text{m}$  ficam retidas na parte superior do sistema respiratório superior e são emitidas em processos de combustão e exaustão de veículos automotores e também se formam na atmosfera a partir de reações químicas entre gases como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e COVs emitidos principalmente a partir da queima de combustíveis automotivos.

Em ambientes internos, as principais fontes que emitem materiais particulados são o fumo e o cozimento de alimentos, mas o transporte a partir do ar externo ainda é considerado o grande responsável pelos particulados em locais fechados.

#### **e) Compostos Orgânicos Voláteis**

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO), compostos orgânicos voláteis são, por definição, compostos que apresentam ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente e ponto de ebulição entre 50-100  $^{\circ}\text{C}$  e 240-260  $^{\circ}\text{C}$  (WHO, 1989). Já a Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) define os compostos orgânicos voláteis como qualquer composto que contenha carbono e participe de reações fotoquímicas na atmosfera (EPA, 2009).

Os compostos orgânicos voláteis são muitas vezes encontrados em maior concentração em ambientes confinados do que em ambientes externos, sendo, portanto, os mais estudados em ambientes internos (Wang, *et al* 2007).

Uma grande parte dos COVs presentes em ambientes confinados tem origem no ar externo, principalmente pela queima de combustíveis fósseis por veículos de combustão interna, que acabam se concentrando nestes ambientes devido à falta de ventilação. Porém, existem muitas fontes de emissão desses poluentes nos próprios ambientes fechados, como materiais de construção, acabamento, mobiliário, combustão, processos metabólicos dos seres humanos, tintas, materiais de limpeza e desinfetantes, desengordurantes, inseticidas e outros (WHO, 2001; Braga *et al*, 2005; Garetto *et al*, 2008).

Dentre muitos COVs encontrados em locais fechados, o formaldeído é considerado por muitos autores o principal poluente nesse tipo de ambiente, pois está presente em colas de madeira que são aplicadas nos MDF (placa de fibra de madeira de média densidade), compensados e aglomerados, vernizes de papel, conservantes de cosméticos e tintas e ainda em materiais de isolamento acústico.

Além disso, a exposição prolongada ao formaldeído tem sido recentemente associada às causas de intoxicação, alergias, asma, outras doenças respiratórias e até mesmo a alguns casos de câncer (Tang *et al*, 2009).

O formaldeído a temperatura ambiente é um gás incolor e de forte odor, sendo detectado pelos sentidos humanos em pequenas concentrações, em torno de 0,1 a 0,5 ppm, podendo, com um nível entre 0,5 e 1,0 ppm, causar irritação na garganta, nariz e olhos e, em concentrações entre 60 e 125 ppm, alguns casos de câncer e morte já foram relatados (WHO, 2000).

Desta forma, o formaldeído, juntamente com outros COVs, são os principais poluentes responsáveis pela Síndrome do Edifício Doente (SED).

## **2.2 Síndrome do Edifício Doente - SED**

Com o início da construção, na década de 70, de edifícios climatizados e completamente selados ao meio externo, muitos de seus ocupantes começaram a apresentar algum tipo de reclamação durante sua permanência no trabalho, e afirmando que a maior parte dos sintomas diminuía rapidamente ao sair do prédio e praticamente desapareciam nos finais de semana (Mendell e Heath, 2004). Com

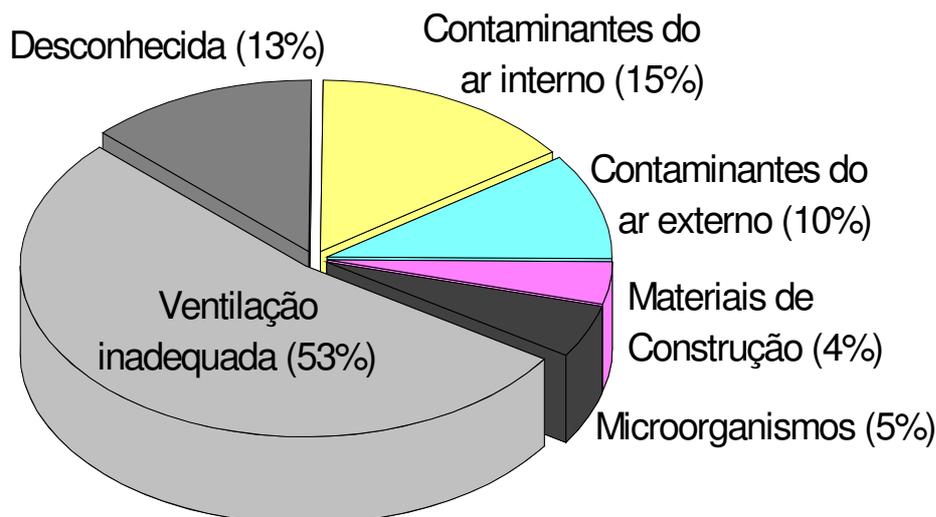
isso, em 1983, a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1983), convencionou chamar edifícios de atmosferas insalubres de “Síndrome do Edifício Doente” (SED).

Segundo Yu e colaboradores (2007), um edifício doente está associado a problemas como:

- reclamações como dores de cabeça, irritações nos olhos, letargia;
- rinite;
- congestionamento nasal;
- redução da eficiência do trabalho humano;
- pausas prolongadas e freqüentes;
- menor produtividade em geral;
- insatisfação de clientes e colaboradores.

Muitos fatores são utilizados para justificar a SED como: ausência de renovação do ar, exposição à poeira, fungos, bactérias, fumaça de cigarro e principalmente os compostos orgânicos voláteis, com destaque para o formaldeído (Hess-Kosa, 2002).

Desta forma, além da dificuldade de se identificar os motivos que podem causar a SED, é muito difícil caracterizá-la, tornando a solução desse problema um grande desafio, já que até o diagnóstico é complicado, pois é necessário que um número significativo de pessoas consideradas saudáveis apresente alguns dos sintomas característicos da SED, que nem sempre ocorre, pois muitas vezes as pessoas respondem de formas diferentes a estes contaminantes. Alguns autores consideram que um número de pessoas de no mínimo 20% do total de ocupantes apresentando os sintomas característicos, seja considerado um caso positivo de SED (Hess-Kosa, 2002). A figura 1 apresenta as principais fontes de reclamação dos ocupantes de locais que possuem baixa qualidade do ar de ambientes confinados.



Fonte: Hess-Kosa, 2002. Adaptado.

Figura 1. Principais fontes de reclamação da qualidade do ar interior.

### 2.3 Legislação Brasileira sobre a Qualidade do Ar Interior (QAI)

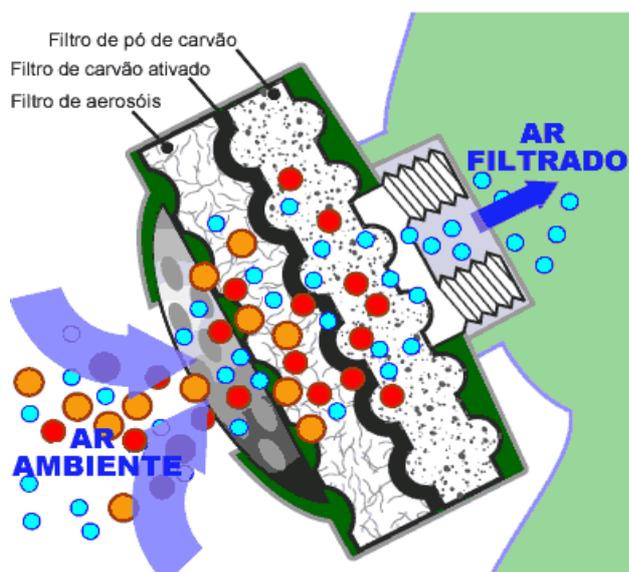
A legislação vigente mais específica no Brasil a respeito da qualidade do ar em ambientes fechados é a resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) RE nº 9 de 16 de janeiro de 2003 que estabelece padrões da qualidade do ar de ambientes interiores climatizados artificialmente. No entanto, essa portaria somente estabelece valores seguros de exposição para fungos e CO<sub>2</sub> e não estipula um tempo máximo seguro de exposição. Esta resolução utiliza também, como parâmetro para o grau de pureza e limpeza do ar interno de ambientes climatizados, a concentração de pequenas partículas sólidas em suspensão. (Brasil, 2003)

A portaria RDC nº. 3523 do Ministério da Saúde também trata da QAI estabelecendo termos e normas técnicas que visam à melhoria e à manutenção da qualidade do ar de ambientes fechados, atribuindo como infração sanitária o não cumprimento dos termos descritos na portaria (Brasil, 1999).

### 2.4 Sistemas convencionais de tratamento de atmosferas confinadas

Inúmeros métodos têm sido propostos a fim de melhorar a qualidade do ar em atmosferas de ambientes fechados. O mais simples e comum é o purificador de ar com filtro de carvão ativo, que possui como atrativo seu fácil manuseio e baixo custo. Porém apresenta uma desvantagem de que o poluente, tanto químico quanto biológico, somente é transferido de fase, necessitando de técnicas adicionais para

sua completa eliminação (Zhao e Yang, 2003). A figura 2 ilustra o processo de purificação do ar por filtro de carvão ativo.



Fonte: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/mascaras-gas2.htm>, acessado em 10 de dezembro de 2010.

Figura 2. Filtro de carvão ativo.

A utilização de radiação ultravioleta também tem sido usada para a purificação de ambientes fechados como mostrado em Menzies e colaboradores (2003), que empregaram dispositivos que emitiam radiação UV no sistema de ar condicionado, degradando os poluentes e melhorando a qualidade do ar.

Sistemas que empregam radiação UV para desinfecção de ar e água normalmente utilizam fontes de radiação com a fração mais energética do espectro ultravioleta, que corresponde à faixa de 200-280 nm (UV-C), usando lâmpadas germicidas operando em aproximadamente 254 nm, que são lâmpadas altamente energéticas com um custo elevado de operação (Ibáñez *et al* 2003). Além disso, podem produzir ozônio como subproduto fotoquímico.

Métodos alternativos têm sido estudados para a descontaminação de atmosferas de ambientes confinados e, dentre eles, a fotocatalise heterogênea tem se destacado pelo seu alto poder de oxidação, sendo um processo que utiliza um semicondutor, principalmente o  $\text{TiO}_2$  irradiado com luz UV-Vis.

## 2.5 Fotocatálise Heterogênea (FH)

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) que utiliza o alto poder oxidativo de radicais hidroxila, originados a partir da excitação de um semicondutor irradiado, para a degradação de poluentes em fase aquosa, gasosa e sólida. Foi descoberta na década de 70, quando Fujishima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água realizada por  $\text{TiO}_2$  em suspensão irradiado em uma célula eletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. No entanto, segundo Ohtani (2008), os primeiros trabalhos sobre oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos usando um pó de titânio foram publicados na década de 1960 por Kato e Masuo (1964) e por McLintock e Ritchie (1965). Este último trabalho pode ser considerado o primeiro artigo publicado utilizando fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  em fase gasosa para oxidação de etileno e propileno.

Na aplicação para poluentes orgânicos, a fotocatalise heterogênea foi estudada pela primeira vez na década de 80, quando Pruden e Ollis (1983) descreveram a oxidação de tricloroetileno (TCE) e clorofórmio ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) empregando uma suspensão de  $\text{TiO}_2$ . Desde então muitos estudos têm sido realizados utilizando a FH para a descontaminação de poluentes, principalmente em fase gasosa.

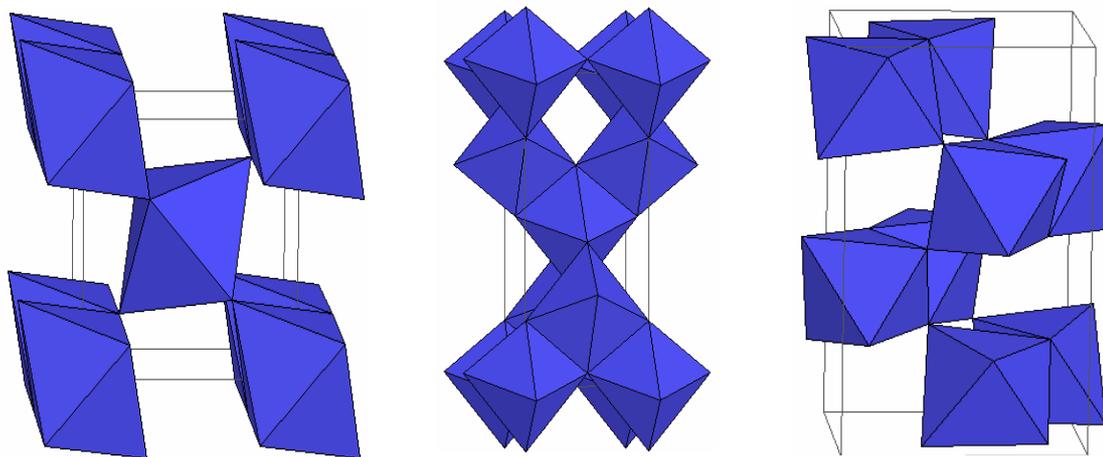
Os materiais considerados semicondutores, como é o caso do  $\text{TiO}_2$ , que é o fotocatalisador mais utilizado em FH, são aqueles que apresentam intervalos permitidos de energia entre as bandas de valência (BV), de menor energia, e as bandas de condução (BC), de maior energia; logo, ao absorver energia, o elétron que está na BV é excitado para a BC. Este intervalo entre as bandas de valência e condução é chamado de banda de energia proibida ou *gap*.

O  $\text{TiO}_2$  se destaca dentre os demais semicondutores por possuir alta fotossensibilidade, natureza não tóxica, elevada estabilidade química e normalmente é ativo em pressão e temperatura ambiente. No entanto, sua grande desvantagem é que se torna ativo somente com luz UV, em torno de 360 nm (Sakthivel, 2004).

O  $\text{TiO}_2$  é encontrado em três formas alotrópicas na natureza: anatásio, rutilo e brookita, sendo que as formas que apresentam atividade em fotocatalise são somente o anatásio e a brookita.

Estudos cristalográficos mostram que  $\text{TiO}_2$  rutilo e anatásio possuem estruturas tetragonais, com o Ti octaedricamente coordenado a seis átomos de oxigênio equidistantes, enquanto que o  $\text{TiO}_2$  na forma brookita possui estrutura

ortorrômbica. As diferenças na organização das cadeias octaédricas das formas rutilo e anatásio fazem com que estes materiais apresentem diferenças em suas propriedades físico-químicas, como área específica, fotoprodução de radicais, formação de intermediários, fotoadsorção e fotodesorção de oxigênio e adsorção de água e radicais hidroxilas (Wu *et al*, 2004).



Fonte: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, acessado em janeiro de 2011.  
**Figura 3.** Estruturas cristalinas de TiO<sub>2</sub> rutilo, anatásio e brookita respectivamente.

Muitos estudos apresentam explicações para a diferença de atividades das formas alotrópicas, no entanto existem ainda várias controvérsias sobre este tema. Para Wu e colaboradores (2004), devido a uma baixa adsorção de O<sub>2</sub>, a forma rutilo do TiO<sub>2</sub> apresenta menor atividade em fotocatalise do que a forma anatásio, já que o óxido na forma rutilo apresenta uma alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna formado quando a partícula do semiconductor absorve radiação, excitando o elétron da camada de valência para a banda de condução. Por outro lado, o mesmo estudo afirma que a utilização de um fotocatalisador com a mistura das duas fases cristalinas, anatásio e rutilo, apresenta melhores resultados na degradação de poluentes gasosos, pois o elétron (e<sup>-</sup>) na BC ou a lacuna (h<sup>+</sup>) gerada na BV pode se mover de uma fase a outra, diminuindo a taxa de recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. No entanto, a partícula do TiO<sub>2</sub> rutilo é maior do que do anatásio e um excesso de rutilo pode diminuir a superfície dos sítios ativos e por conseqüência a atividade fotocatalítica. Justificando o fato da razão rutilo-anatásio de 20-80% apresentar boa atividade em fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de poluentes gasosos (Wu *et al*, 2004).

Desta forma, o princípio de funcionamento da fotocatalise é baseado na excitação dos elétrons da BV, que ao absorver fótons de energia maior ou igual à

sua energia do *band gap* são promovidos para a BC, formando lacunas positivas ( $h^+$ ) na banda de valência. No caso do  $TiO_2$ , a energia de *band gap* é de 3,2 V, por isso se faz necessário sua ativação com energia na região do ultravioleta (UV-A). Esse par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) gerado pode migrar para a superfície do fotocatalisador, gerando sítios oxidantes e redutores, como mostrado na figura 4.

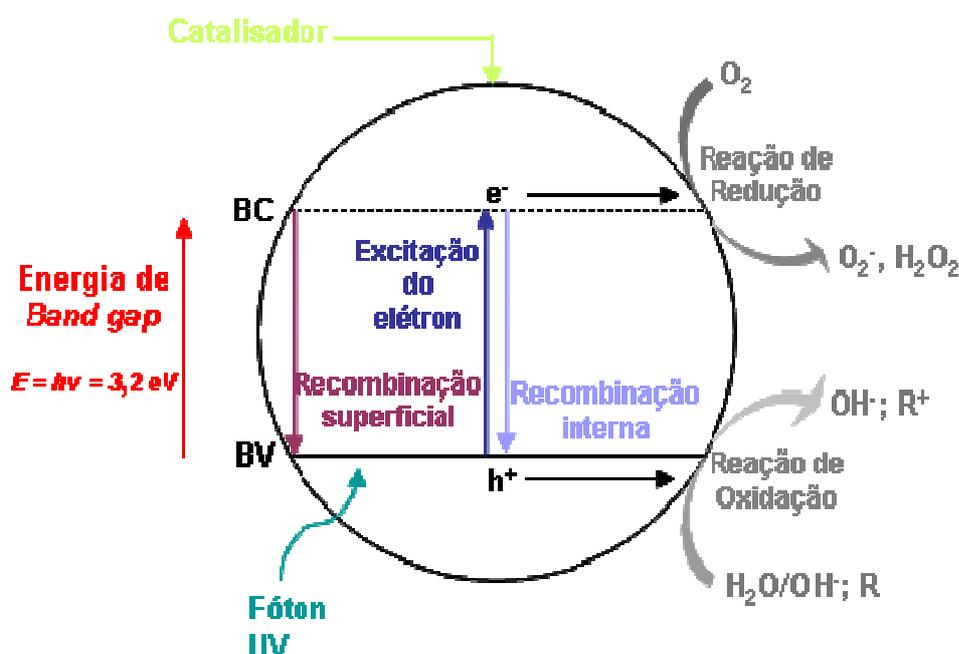


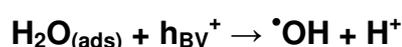
Figura 4. Mecanismo de fotoativação do semicondutor

As principais reações que ocorrem quando o  $TiO_2$  é fotoativado estão representadas nas etapas (i) à (vii), onde é possível observar a formação de outras espécies de alta reatividade, além do radical hidroxila (Teixeira e Jardim, 2004).

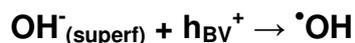
- i. Fotoativação da partícula de semicondutor



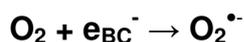
- ii. Reação entre a lacuna ( $h^+$ ) e água adsorvida



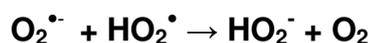
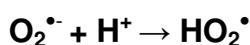
- iii. Reação entre a lacuna ( $h^+$ ) e os grupos  $OH^-$  adsorvidos na partícula do  $TiO_2$



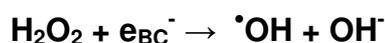
- iv. Formação do íon radical superóxido



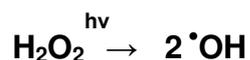
- v. Formação de peróxido de hidrogênio



- vi. Geração de radicais hidroxilas pela quebra de peróxido de hidrogênio



- vii. Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio com a formação de íons hidroxilas



O par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ), formado quando o semicondutor é irradiado, pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do fotocatalisador e participar de reações de oxi-redução com a absorção de espécies como  $H_2O$  e  $OH^-$ .

Além disso, a lacuna formada pode reagir diretamente com o poluente adsorvido. Paralelamente, moléculas de  $O_2$ , que possuem grande importância na fotocatalise, podem capturar os elétrons, formando  $O_2^{\bullet -}$ , evitando assim uma recombinação do par  $e^-/h^+$ , desencadeando reações que produzem e quebram moléculas de  $H_2O_2$ , formando então, radicais hidroxilas responsáveis pela oxidação de poluentes em  $CO_2$  e  $H_2O$ , como mostrado na reação abaixo (Teixeira e Jardim, 2004):



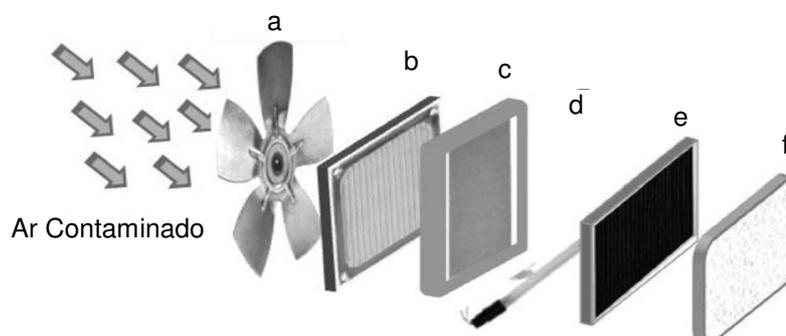
Apesar do  $\text{TiO}_2$  ser o fotocatalisador mais utilizado em FH, existem outros trabalhos que utilizam  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como semicondutor. Esses materiais podem apresentar um valor menor de *band gap*, no entanto muitos desses semicondutores apresentam uma menor estabilidade, ocorrendo uma corrosão na superfície do material e assim podendo resultar em uma lixiviação de íons do semicondutor para o meio reacional (Khairutdinov, 1997 e Serpone *et al.*, 1994).

Um problema encontrado também na FH usando  $\text{TiO}_2$  é que ele é vendido comercialmente na forma de pó, sendo um problema sua recuperação após o uso, logo suportá-lo em algum tipo de suporte que não prejudique sua atividade tem sido considerada uma excelente forma para recuperá-lo e reutilizá-lo.

### 2.5.1 Aplicação comercial da fotocatalise heterogênea

Apesar da técnica da fotocatalise heterogênea já ser conhecida e estudada desde a década de 70, sua utilização industrial somente se tornou notória em meados da década de 90, com sua aplicação utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, principalmente na descontaminação de águas residuais, atmosferas e solos contaminados (tanto em ambientes externos quanto em ambientes internos) e também em superfícies auto limpantes e antiembaçantes (Hashimoto *et al.*, 2005).

De acordo com Paz (2010), o uso da fotocatalise para a descontaminação de ambientes internos normalmente é feita através de um filtro contendo o fotocatalisador (figura 5), que geralmente está suportado em algum tipo de substrato.

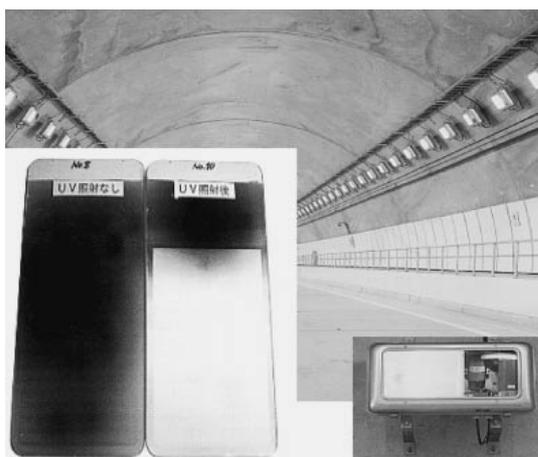


**Fonte:** Paz, 2010 – adaptado.

**Figura 5.** Esquema de um filtro utilizado na degradação de poluentes em ambientes confinados. (a) ventilador; (b) filtro de particulados; (c) fotocatalisador; (d) fonte luminosa; (e) filtro de carbono ativado (opcional); (f) ionizador (opcional).

Já o uso da fotocatalise para a descontaminação de atmosferas de ambientes externos vem sendo muito explorada para a degradação dos mais variados tipos de contaminantes, principalmente os compostos causadores de odor e os  $\text{NO}_x$  emitidos de veículos de combustão interna e também nos mais diversos ambientes (Paz, 2010).

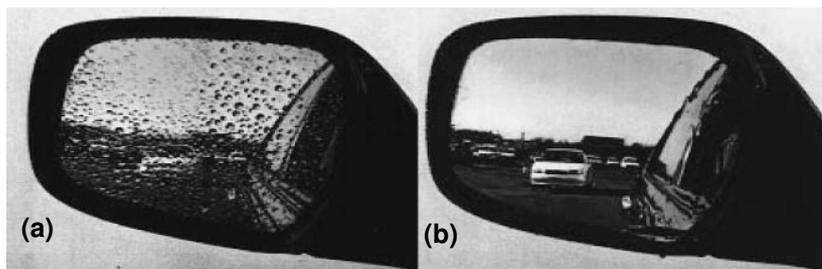
Além disso, o uso da propriedade auto-limpante da fotocatalise tem sido muito usada em superfícies que são difíceis de limpar e devem permanecer limpas. Um dos primeiros produtos comercializados que explora esta propriedade foi a deposição de um filme de  $\text{TiO}_2$  nas paredes de um túnel do Japão, que é irradiado por lâmpadas de sódio, que emitem luz UV-Vis de  $3 \text{ mW.cm}^{-2}$ , a qual é capaz de ativar o  $\text{TiO}_2$ , fazendo com que ocorra a degradação dos poluentes que causavam o escurecimento das paredes, o que conseqüentemente causa uma maior visibilidade dentro do túnel (Hashimoto *et al*, 2005).



Fonte: Hashimoto *et al*, 2005.

Figura 6. Foto do túnel recoberto com filme de  $\text{TiO}_2$  no Japão

Outra característica do  $\text{TiO}_2$  que vem sendo muito explorada comercialmente é sua propriedade anti-embaçante, já que, devido a sua elevada hidrofiliçidade, micropartículas de água não se aglomeram em sua superfície. Desta forma alguns vidros e espelhos estão sendo comercializados recobertos por uma película de  $\text{TiO}_2$ , que previne contra o embaçamento. Esta técnica tem um custo relativamente baixo e uma boa durabilidade. No Japão, alguns carros já estão sendo confeccionados com espelhos retrovisores que possuem este filme anti-embaçante (figura 7) (Hashimoto *et al*, 2005).



Fonte: Hashimoto *et al*, 2005.

Figura 7. (a) Retrovisor sem película anti-embaçante. (b) Retrovisor com película anti-embaçante.

## 2.6 O uso de fotocatalisadores suportados em FH

Na descontaminação de atmosferas contaminadas por poluentes gasosos, a utilização de catalisadores na forma de pó normalmente é evitada, pois além da dificuldade encontrada na separação com o meio reacional, a iluminação das partículas de fotocatalisadores ocorre de forma irregular, prejudicando o processo fotocatalítico e podendo haver um arraste do material se o tratamento é dinâmico e não estático (Portela *et al*, 2007).

A procura por um suporte para fotocatalisador tem sido muito grande com o objetivo de se encontrar algo que seja quimicamente estável, resistente, de fácil manuseio, transparente na região do UV, que promova o contato com o poluente e que possua boa aderência ao fotocatalisador (Portela *et al*, 2007; Sanchez *et al*, 2006). A utilização de vidro de borossilicato tem sido muito empregado para suportar o  $\text{TiO}_2$ , já que este material apresenta transparência da região do UV próximo e boa afinidade com o  $\text{TiO}_2$  (Bennani *et al*, 2009; Shiraishi e Ishimatsu, 2009; Shiraishi *et al*, 2009), no entanto, sua utilização apresenta algumas limitações, como dificuldades no manuseio, modelagem e alto custo.

Vários trabalhos já utilizam fotocatalisadores, principalmente  $\text{TiO}_2$ , suportados em diversos materiais. A tabela 2 apresenta alguns estudos que utilizam  $\text{TiO}_2$  suportados em diferentes materiais na degradação fotocatalítica de formaldeído em fase gasosa, que é o composto de interesse deste trabalho.

**Tabela 2.** Trabalhos que utilizam TiO<sub>2</sub> suportados em diferentes suportes para a degradação de formaldeído

<b>Composto Alvo</b>	<b>Fotocatalisador</b>	<b>Referência</b>
Formaldeído	TiO <sub>2</sub> P25 – Degussa suportado na parede do reator de vidro	Obee e Brown, 1995
Formaldeído	TiO <sub>2</sub> sol-gel suportado em aço inoxidável	Zhu <i>et al.</i> , 2003
Formaldeído	TiO <sub>2</sub> sol-gel suportado nas paredes de filtros	Yu <i>et al.</i> , 2007
Formaldeído	TiO <sub>2</sub> comercial P25 – Degussa e Ag/TiO <sub>2</sub> suportado em vidro	Shie <i>et al.</i> , 2008
<i>Escherischia coli</i> , <i>Aspergillus niger</i> , e formaldeído	TiO <sub>2</sub> anatasio suportado em placas de vidro	Chen <i>et al.</i> , 2009
Formaldeído	TiO <sub>2</sub> sol-gel suportado em tubos de vidro	Shiraishi <i>et al.</i> , 2009

Além dos materiais utilizados como suporte apresentados na tabela 2, o emprego de matrizes poliméricas para suportar semicondutores em fotocatalise tem se mostrado muito promissor, pois são materiais transparentes, alguns possuem transmitância na região do UV-A, além de possuir baixo valor agregado e boa mobilidade, proporcionando ao material sua utilização em inúmeras geometrias (Sanchez *et al*, 2006).

### 2.6.1 O uso de polímeros para suportar TiO<sub>2</sub>

Um dos primeiros trabalhos publicados utilizando polímero como suporte para fotocatalisadores são de Sánchez e colaboradores (2006), que utilizaram polietileno tereftalato (PET) como suporte para TiO<sub>2</sub> na degradação de tricloroetileno em fase gasosa; Portela e colaboradores (2007) utilizaram TiO<sub>2</sub> suportado em polietileno tereftalato (PET) e acetato de celulose para degradação de H<sub>2</sub>S em fase gasosa; Kubacka e colaboradores (2009) empregaram polipropileno (PP) como suporte de TiO<sub>2</sub> na degradação de bactérias; e Matsuzawa e colaboradores (2008) usaram TiO<sub>2</sub> suportado em cloreto de polivinila - acetato de polivinila (PVC-PVA) na degradação de tolueno gasoso.

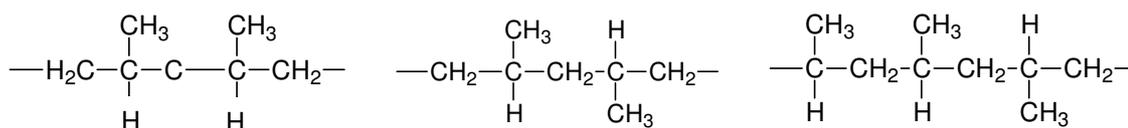
Várias são as possibilidades na utilização de matrizes poliméricas para suportar o dióxido de titânio, no entanto, algumas características, como região de absorção de energia, estabilidade, transparência, custo e aderência do fotocatalisador, devem ser levadas em consideração, pois podem prejudicar a eficiência do processo fotocatalítico, tornando a escolha do polímero e a forma de deposição do filme inorgânico sobre um substrato orgânico algo que deve ser estudado detalhadamente.

Como os fotocatalisadores necessitam de energia para serem ativados, e no caso do  $\text{TiO}_2$ , que apresenta energia de *band-gap* em 365 nm, é interessante encontrar um polímero que não absorva energia nesta região, para que não ocorra competição entre o polímero e o  $\text{TiO}_2$  e, principalmente, não ocorra degradação do suporte quando irradiado.

Além disso, a forma como se deposita o filme de  $\text{TiO}_2$  sobre o substrato orgânico é muito importante, pois influi diretamente na atividade fotocatalítica do material. Alguns estudos que utilizam polímeros como suporte para o  $\text{TiO}_2$  impregnam o substrato a temperatura ambiente utilizando métodos como *dip-coating*, que é utilizado no trabalho de Portela e colaboradores (2007) e Sanchez e colaboradores (2006). Matsuzawa e colaboradores (2008) utilizam a interação eletrostática do  $\text{TiO}_2$  com PVC-PVA para formar um filme homogêneo na superfície do polímero. Muitas vezes, um problema associado à impregnação é a possível lixiviação do catalisador depois de uma lavagem, o que torna o material pouco atrativo. Sendo assim, neste trabalho será utilizado polipropileno como suporte para  $\text{TiO}_2$ , que será impregnado baseando-se no princípio utilizado no *dip-coating*, e o estudo da impregnação utilizando prensagem e aquecimento.

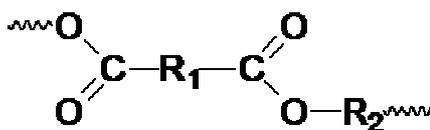
O polipropileno é um polímero da família das olefinas, obtido pela polimerização de monômeros de propileno (propeno), podendo ser encontrado em três diferentes configurações de cadeias carbônicas: isotático, sindiotático e atático (Billmeyer, 1984).

No polipropileno isotático, os monômeros estão ligados linearmente, formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado; no sindiotático, os grupos metila estão ordenados de forma alternada ao longo de toda a cadeia polimérica; enquanto que no atático a distribuição dos monômeros ocorre de forma aleatória (Billmeyer, 1984).



**Figura 8.** Polipropileno isotático, sindiotático e atático respectivamente.

Outro polímero que foi utilizado neste trabalho como suporte para TiO<sub>2</sub> é o poliéster, que possui propriedades distintas do polipropileno e, devido à presença de grupamentos polares, apresenta uma melhor aderência ao TiO<sub>2</sub> do que o PP.



**Figura 9.** Estrutura do poliéster.

Devido às diferenças estruturais, cada polímero absorve radiação em diferentes faixas do espectro eletromagnético. Desta forma, a escolha do polipropileno e do poliéster para suportar o TiO<sub>2</sub> em testes fotocatalíticos foi, principalmente, devido à diferença de absorção na região do ultravioleta, e assim se tornando possível a comparação da eficiência e durabilidade dos plásticos frente à luz UV.

### 2.6.1.1 Fotodegradação de polímeros expostos à luz UV-Vis

Materiais poliméricos expostos à radiação ultravioleta (UV), calor, umidade e outros fatores de estresse se degradam, ou seja, ocorre um processo de cisão das cadeias poliméricas, que são clivadas formando oligômeros e finalmente monômeros (Göpferich, 1996).

A degradação de compostos orgânicos, como os polímeros, ocorre devido à presença de grupos funcionais, chamados de cromóforos, que são capazes de absorver radiação UV, devido à presença de elétrons  $\pi$ , como em carbonos insaturados ou carbonilas. Após a absorção de energia por grupos cromóforos ocorre a formação de um estado excitado, que pode levar à quebra de ligações químicas (Suppan, 1972 *apud* Waldman, 2006).

Em alguns polímeros, como, por exemplo, o polipropileno, devido à ausência de grupos cromóforos, esses materiais não deveriam ser degradados pela exposição à luz UV. No entanto, durante o processamento para a formação de *pellets*, pode

ocorrer a formação de carbonilas ou hidroperóxidos, que absorvem radiação UV, levando a degradação do material (Waldman, 2006).

Já no caso do poliéster, que já possui em sua cadeia polimérica grupamento cromóforo, a absorção de radiação UV é muito maior do que no polipropileno, levando a uma absorção maior de energia e logo uma maior degradação da cadeia polimérica.

## 2.7 Formas de obtenção do TiO<sub>2</sub>

A utilização do TiO<sub>2</sub> em fotocatalise ocorre através da síntese deste óxido na forma de sol-gel ou ainda em sua forma comercial. O TiO<sub>2</sub> comercial como o P25 da Degussa, obtido a partir de minérios como a ilmenita (FeTiO<sub>2</sub>), leucóxênio (60% TiO<sub>2</sub> rutilo ou anatásio) ou ainda por perovskita (CaTiO<sub>3</sub>) (Brasil, 2001).

Já a obtenção do TiO<sub>2</sub> na forma de sol-gel consiste em uma síntese inorgânica baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares, que normalmente usa o isopropóxido de titânio, envolvendo os seguintes passos:

1. hidrólise do precursor com formação de grupos OH terminais;
2. formação de silicatos M-O-M por condensação com perda de água;
3. condensação cruzada com formação de polímeros ou partículas submicrométricas;
4. gelificação com formação de uma estrutura tridimensional;
5. desidratação por aquecimento (Bideau *et al.*, 1995).

O processo sol-gel produz filmes fotocatalíticos muito eficientes. No entanto, apresenta algumas desvantagens, 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 reprodutíveis (Airoldi e Farias, 2000) 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 processo (Nassar e Ciuffi, 2003). No entanto, filmes fotocatalíticos obtidos a partir do método sol-gel apresentam uma boa interação entre a fase ativa e o suporte, além de produzir nanopartículas bem distribuídas pela solução, formando filmes mais homogêneos (Carp *et al.*, 2004).

## 2.8 Formaldeído: por que estudá-lo?

O formaldeído é o composto mais simples da família dos aldeídos, de baixo peso molecular, solúvel em água, álcool etílico, éter dietílico e clorofórmio, e miscível com acetona e benzeno (OSHA, 2002).

Em temperatura ambiente é um gás incolor, irritante e que apresenta um odor sufocante, pungente e característico, que é detectável a baixas concentrações. É altamente inflamável, reativo e polimeriza facilmente à temperatura e pressão ambiente (OSHA, 2002).

Comercialmente, o formaldeído está disponível em solução aquosa (30 – 50 %). Normalmente é encontrado em solução de 37% de formaldeído e 13% de metanol, que é usado como estabilizante para prevenir ou inibir sua polimerização (MDH, 2010).

O formaldeído é um composto com aplicações muito versáteis, e por isso a exposição a este composto pode ocorrer em diversos ambientes, como em casas e escritórios, devido à sua presença em produtos utilitários, como mobiliário em geral. A figura 10 apresenta diversas fontes de emissão de formaldeído em ambientes fechados.

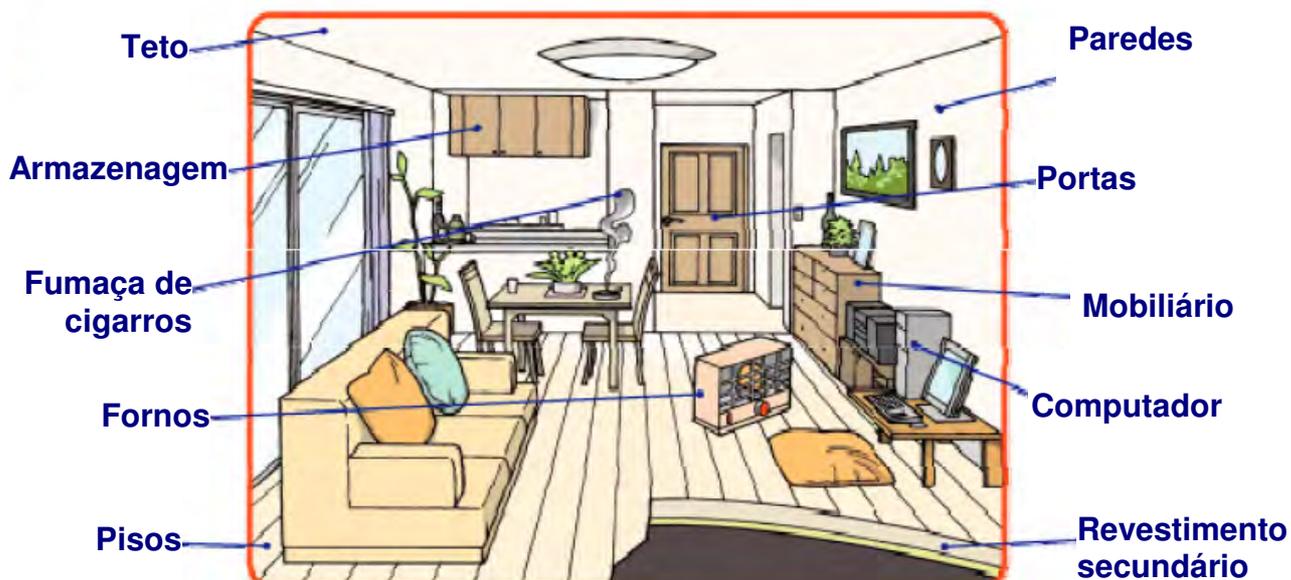


Figura 10. Diversos produtos que podem conter formaldeído em casas.

Como já dito anteriormente, o formaldeído é muito prejudicial à saúde humana, causando prejuízos mesmo em pequenas concentrações, como pode ser visto na tabela 3.

**Tabela 3.** Efeitos à saúde humana causado pela exposição à diferentes concentrações de formaldeído.

<b>Nível de exposição (ppm)</b>	<b>Efeitos à saúde humana</b>
0,05 – 1,0	Odor pungente
0,01 – 2,0	Irritação nos olhos
1,0 – 3,0	Irritação nos olhos, nariz, trato respiratório, garganta e trato respiratório superior
4,0 – 5,0	Tolerância limitada à exposição prolongada
10,0 – 20,0	Sintomas respiratórios severos e dificuldade em respirar
> 50,0	Sérios danos à saúde, podendo chegar a morte

**Fonte:** Hess-Kosa, 2002.

Desta forma, por ser um composto altamente nocivo à saúde humana e por estar presente em diversos ambientes, escolheu-se o formaldeído como composto para ser degradado por fotocatalise heterogênea utilizando fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  suportados em diferentes matrizes poliméricas de baixo custo, tornando o processo mais viável.

## CAPÍTULO II

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo principal

- Propor a utilização de diferentes matrizes poliméricas como suporte de  $\text{TiO}_2$  no processo de fotocatalise heterogênea em fase gasosa, na fotodestruição de formaldeído.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Preparar os materiais fotocatalisador/suporte do tipo:  $\text{TiO}_2$  sol-gel/Polipropileno (PP) e P25 – Degussa/Polipropileno (PP);  $\text{TiO}_2$  sol-gel/Poliéster (PE) e P25 – Degussa/Poliéster (PES) utilizando prensagem e alta temperatura para melhor fixação dos filmes.
- Caracterizar por Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise de Raios-X de superfície, Infravermelho e Espectroscopia Atômica de Emissão por Acoplamento Indutivo de Plasma (ICP);
- Avaliar a degradação fotocatalítica, formaldeído em fase gasosa utilizando os fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sol-gel e P25 Degussa suportados em polipropileno (PP) e poliéster (PES);
- Conhecer a resistência dos materiais poliméricos com os fotocatalisadores expostos à luz UV-Vis.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparação dos fotocatalisadores

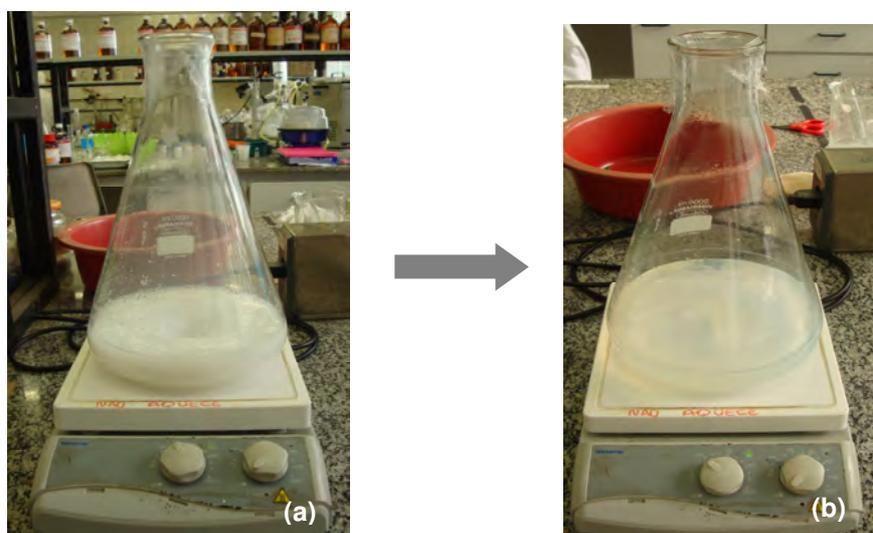
#### 4.1.1 Suspensão de TiO<sub>2</sub>

A preparação da suspensão de TiO<sub>2</sub> P25 – Degussa é feita utilizando 1% p/v do óxido em água destilada, acidificada com ácido nítrico – HNO<sub>3</sub> (Vetec) até ser obtido um pH de 3,0.

#### 4.1.2 Síntese de TiO<sub>2</sub> sol-gel

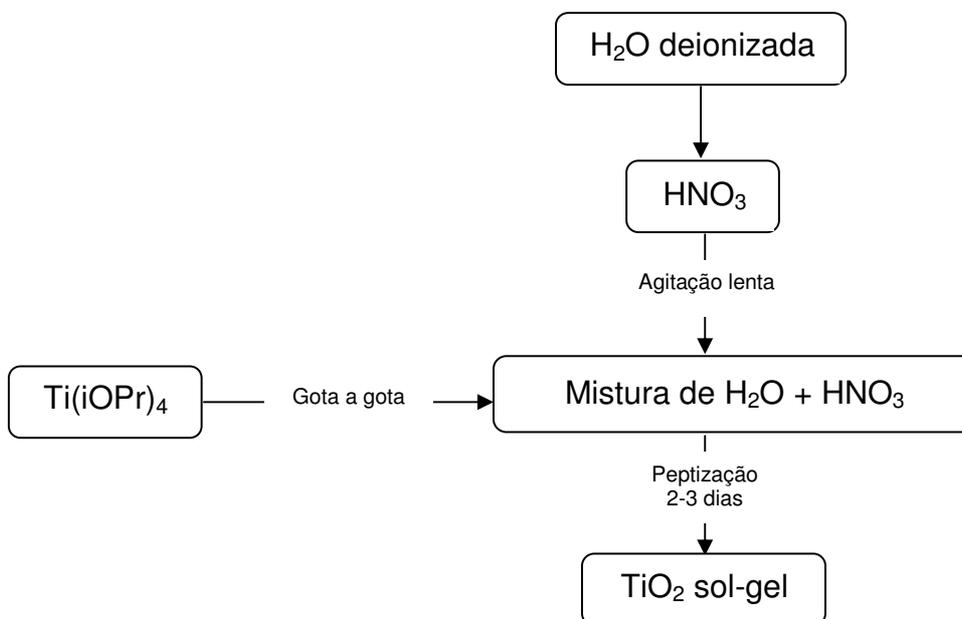
A suspensão de TiO<sub>2</sub> sol-gel foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Xu e Anderson (1994), no qual se adiciona o precursor de isopropóxido de titânio (Ti(iOPr)<sub>4</sub> (Aldrich 97%) em uma solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, Vetec) e água deionizada. A adição de Ti(iOPr)<sub>4</sub> é realizada à temperatura ambiente e em atmosfera controlada de argônio, sob agitação lenta.

A proporção do volume dos reagentes H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:Ti(iOPr)<sub>4</sub> utilizados na síntese é de 900:6,5:74. Durante a etapa de peptização, ocorre a formação de flóculos brancos, que vão se desfazendo lentamente até a solução se tornar translúcida, como pode ser visto na figura 11, levando um tempo de aproximadamente 72 h, na qual o sol é mantido sob constante agitação e a temperatura ambiente.



**Figura 11.** (a) TiO<sub>2</sub> sol-gel em fase inicial e (b) TiO<sub>2</sub> sol-gel após 72h.

O sol obtido é dialisado em membranas de celulose (Aldrich), que são imersas em um béquer contendo água destilada sob agitação suave e constante. A água destilada é trocada diariamente e a diálise é finalizada quando o sol alcança o pH de 3,5. A figura 12 representa os passos realizados durante a síntese do  $\text{TiO}_2$  sol-gel.



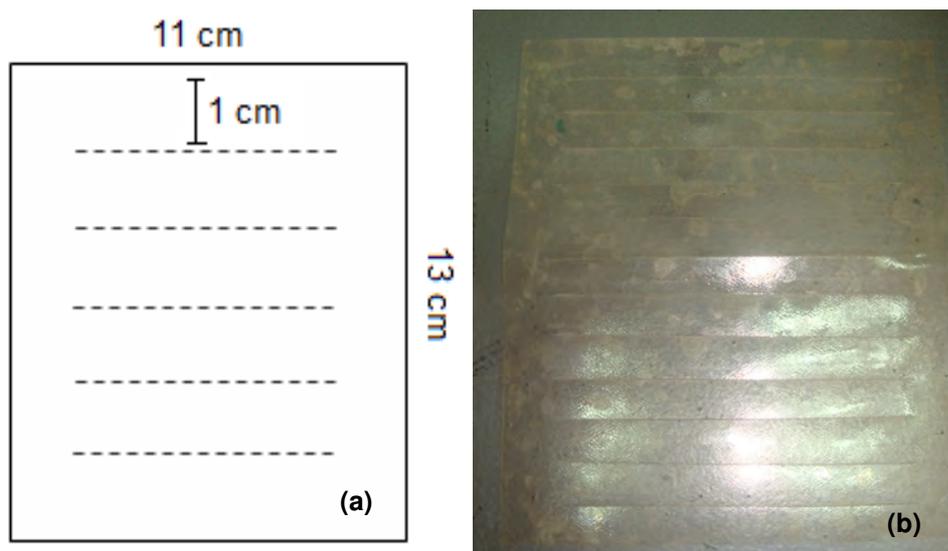
**Figura 12.** Fluxograma representativo do método de preparação do sol-gel  $\text{TiO}_2$ .

## 4.2 Impregnação de $\text{TiO}_2$ nos suportes

Para a impregnação do sol-gel de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  P25-Degussa foram utilizados dois diferentes polímeros:

1. Polipropileno (PP) – vendidos comercialmente da marca Polibras, na forma de pasta em “L”;
2. Poliéster (PES) – vendidos comercialmente, da marca 3M, para serem utilizados como transparência para fotocópia.

Para os testes fotocatalíticos no reator, as duas matrizes poliméricas, PP e PES, foram cortadas na forma de um retângulo apresentando 11 cm de largura, 13 cm altura e aproximadamente 0,15 mm de espessura, com cortes retos separados por 1 cm de distância entre si e as bordas do filme, como pode ser visto na figura 13.



**Figura 13.** (a) Ilustração representativa da configuração do suporte polimérico. (b) Exemplo de fotocatalisador utilizado nos testes fotocatalíticos

Antes da impregnação, os suportes foram lavados com acetona (Vetec) e álcool etílico (Vetec, 95%) 1:1, e colocados em banho de ultrassom por 482 s. Em seguida os filmes foram lavados com água destilada e detergente e foram secados à temperatura ambiente.

A deposição do  $\text{TiO}_2$  sobre os suportes foi feita baseada no princípio da técnica de *dip-coating*, porém sem o controle de velocidade de imersão, já que o princípio da técnica consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo a fase ativa e retirá-lo a uma velocidade controlada e constante e sem nenhum interferente externo. Assim, devido à ausência deste equipamento os filmes poliméricos foram imersos dentro da solução que continha a fase ativa com o auxílio de uma pinça e colocados para secar em forno estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , apoiados horizontalmente em béqueres. Este procedimento foi repetido três vezes, produzindo os seguintes fotocatalisadores:

**Tabela 4.** Fotocatalisadores preparados para a degradação de formaldeído

<b>Sigla</b>	<b>Fotocatalisador</b>
SG/PP	$\text{TiO}_2$ sol-gel suportado em polipropileno
SG/PES	$\text{TiO}_2$ sol-gel suportado em poliéster
P25/PP	$\text{TiO}_2$ P25-Degussa suportado em polipropileno
P25/PES	$\text{TiO}_2$ P25-Degussa suportado em poliéster

Para aumentar a molhabilidade do filme de  $\text{TiO}_2$  na superfície do polímero 2 gotas de surfactante Triton-X 100 (Aldrich) foram adicionadas à 100 mL de suspensão de  $\text{TiO}_2$  P25 e sol-gel.

A fim de aumentar a fixação do  $\text{TiO}_2$  na superfície do suporte, os filmes impregnados com  $\text{TiO}_2$  foram levados a uma termo-prensa (figura 14), na qual os fotocatalisadores com suporte de polipropileno foram prensados a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  e 6 toneladas por 4 minutos, enquanto que os suportados em poliéster foram prensados a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  na mesma pressão e tempo, produzindo os seguintes fotocatalisadores:

**Tabela 5.** Fotocatalisadores preparados com termo-prensagem para a degradação de formaldeído

<b>Sigla</b>	<b>Fotocatalisador</b>
SG/PP - TP	$\text{TiO}_2$ sol-gel suportado em polipropileno termo-prensado
SG/PES - TP	$\text{TiO}_2$ sol-gel suportado em poliéster termo-prensado
P25/PP -TP	$\text{TiO}_2$ P25-Degussa suportado em polipropileno termo-prensado
P25/PES - TP	$\text{TiO}_2$ P25-Degussa suportado em poliéster termo-prensado

A diferença na temperatura de termo-prensagem entre os polímeros foi devido a maior estabilidade que o poliéster possui a temperatura já que possui um maior ponto de fusão e assim não perde propriedades quando é aquecido. Já o polipropileno possui um ponto de fusão menor, suportando uma menor temperatura de termo-prensagem do que o poliéster. Filmes sem a prensagem também foram produzidos para efeito de comparação.

Amostras destes filmes foram preparadas da mesma maneira, porém em tamanhos menores, para a caracterização destes materiais.



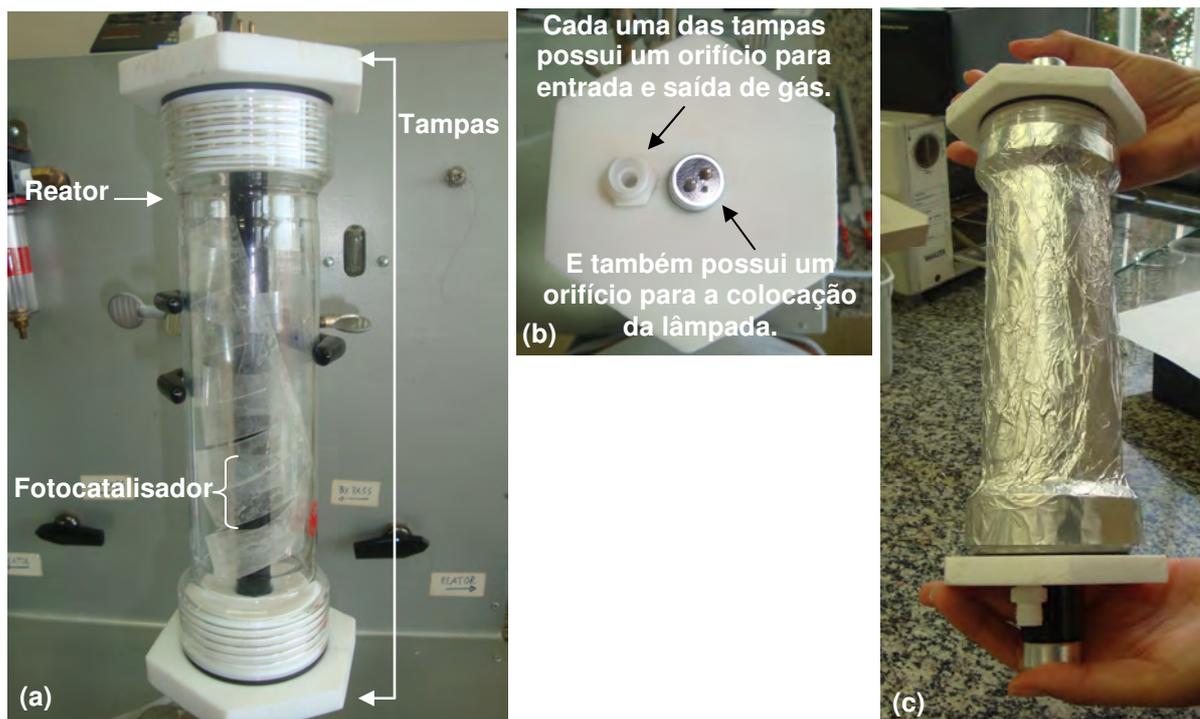
**Figura 14.** Termo-prensa

### 4.3 Reator

O reator utilizado na fotodegradação do composto alvo foi um reator do tipo anular, cilíndrico, com uma lâmpada de luz negra 10 W ( $\lambda_{\text{máx.}} = 365 \text{ nm}$ ), também cilíndrica, inserida no centro do reator. O reator de vidro de borosilicato, com 17,0 cm de comprimento e 5,0 cm de diâmetro interno, possui tampas de teflon com orifícios para entrada e saída do gás e também para a lâmpada a ser utilizada, de acordo com a figura 15.

O reator possui um volume interno de aproximadamente  $337,8 \text{ cm}^3$  e um tempo de residência de 1,3 minutos.

Durante o teste de degradação o reator foi colocado na posição vertical e envolvido com folhas de alumínio para um melhor aproveitamento da radiação emitida pela lâmpada de luz negra.



**Figura 15.** (a) Fotorreator utilizado para os testes fotocatalíticos; (b) tampa de teflon; (c) fotorreator coberto com folhas de alumínio.

## **4.4 Caracterização Textural e Estrutural dos Materiais**

### **4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os fotocatalisadores foram analisados através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO 40 XVP acoplado a um espectrofotômetro de Raios-X por energia dispersiva (EDS) IXRF MICROANALISYS, no qual se pode analisar a dispersão de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do polímero. As análises foram feitas no LBCT – CBB – UENF.

### **4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis**

Nas análises por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, realizadas em um espectrofotômetro Varian – Cary 50 Bio, foram conhecidas as regiões do espectro eletromagnético no qual os filmes contendo os fotocatalisadores absorvem a energia irradiada. Esta análise de superfície do fotocatalisador foi realizada no LCQUI – UENF.

### **4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier**

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, IRAffinity-1 modelo FTIR-84005. A região do espectro analisada foi de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Foram analisados os filmes poliméricos sem impregnação e os impregnados com  $\text{TiO}_2$ . As análises foram realizadas no LCQUI - UENF.

### **4.4.4 Difratomia de Raios-X (DRX)**

Nas análises de difratometria de raios-X foram conhecidas as formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  que são ativas para serem utilizadas em fotocatalise. As análises foram realizadas no Instituto de química da Unicamp.

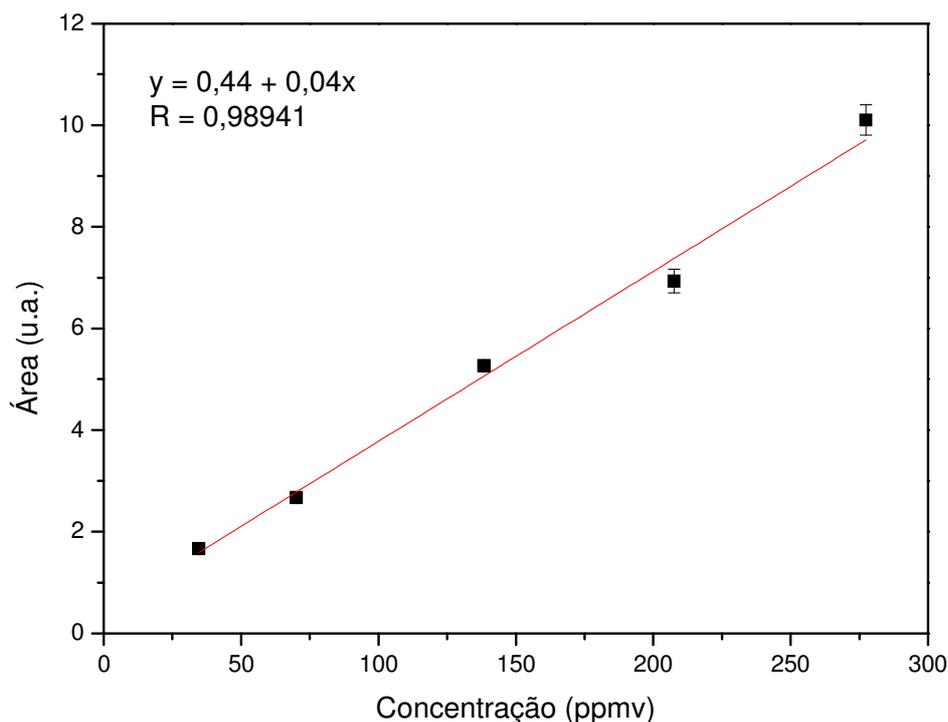
#### **4.4.5 Teste de Lixiviação - espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES)**

As análises de titânio lixiviado foram realizadas colocando os fotocatalisadores em tubos de ensaio e adicionando 100 mL de água destilada. Os tubos foram submetidos a forte agitação por aproximadamente 30 s. Após a agitação, adicionou-se 200  $\mu\text{L}$  de solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido nítrico, para que o material a ser analisado ficasse em solução. Esta análise foi realizada para medir a quantidade de titânio lixiviado, para se ter uma base de comparação entre os métodos de impregnação com e sem o uso da termo-prensa. As análises foram realizadas no CIEMAT, em Madri, em um ICP-AES Varian.

#### **4.5 Calibração e monitoração do composto em fase gasosa.**

Para se conhecer a eficiência do fotocatalisador na degradação de formaldeído em fase gasosa, foi feita uma curva de calibração do composto, para quantificá-lo.

A curva de calibração de formaldeído em fase gasosa foi feita utilizando um frasco diluidor com septo de borracha e volume interno de aproximadamente 4,3 L (devidamente calibrado com água), no qual injetou-se 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0  $\mu\text{L}$  de uma solução de formaldeído (Spectrum, 37%) com o auxílio de uma microseringa Hamilton de 10  $\mu\text{L}$ . Esperou-se a volatilização completa do formaldeído e coletou-se 500  $\mu\text{L}$  de gás do frasco diluidor com uma microseringa SGE de 500  $\mu\text{L}$  e injetou-se em um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (GC-FID) da marca Varian, modelo 430-GC, acoplado a uma coluna CP-WAX 58 (Varian). Para cada ponto da curva foram feitas três injeções no GC-FID, obtendo o gráfico das áreas dos picos pela concentração de formaldeído em ppmv (figura 16).



**Figura 16.** Curva de calibração do formaldeído.

As condições cromatográficas que foram utilizadas para a confecção da curva de calibração, assim como para a realização do monitoramento da degradação fotocatalítica do formaldeído durante os testes fotocatalíticos estão mostrados na tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros das condições cromatográficas para a realização da curva de calibração e do monitoramento da fotodegradação do formaldeído em fase gasosa.

Temperatura do injetor	200 °C
Temperatura do detector	200 °C
Gás de arraste	Nitrogênio
Pressão na coluna	N <sub>2</sub> – 29 mL.min <sup>-1</sup>
	H <sub>2</sub> - 30 mL.min <sup>-1</sup>
	Ar – 300 mL.min <sup>-1</sup>
Coluna	Capilar CP-Wax 58 (25 m x 0,25 mm x 0,39 mm)
Fluxo da coluna	1 mL.min <sup>-1</sup>
Programação de Temperatura	35 °C (5 min) isoterma
Split	1:10
Limite de detecção	10 ppmv

#### 4.6 Teste da atividade fotocatalítica em fase gasosa

A degradação do formaldeído em fase gasosa foi feita através de um reator tubular em fluxo contínuo que possuía uma lâmpada de luz negra de 10 W (Phillips) com intensidade luminosa de aproximadamente 1,54  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$  inserida na região

central do cilindro. O filme com o fotocatalisador foi colocado entrelaçado em volta da lâmpada (figura 17), de modo a aumentar a turbulência do gás ao passar pelo reator, e assim aumentar o contato do composto a ser degradado com os sítios ativos do fotocatalisador.



**Figura 17.** Esquema da colocação do fotocatalisador ao redor da lâmpada.

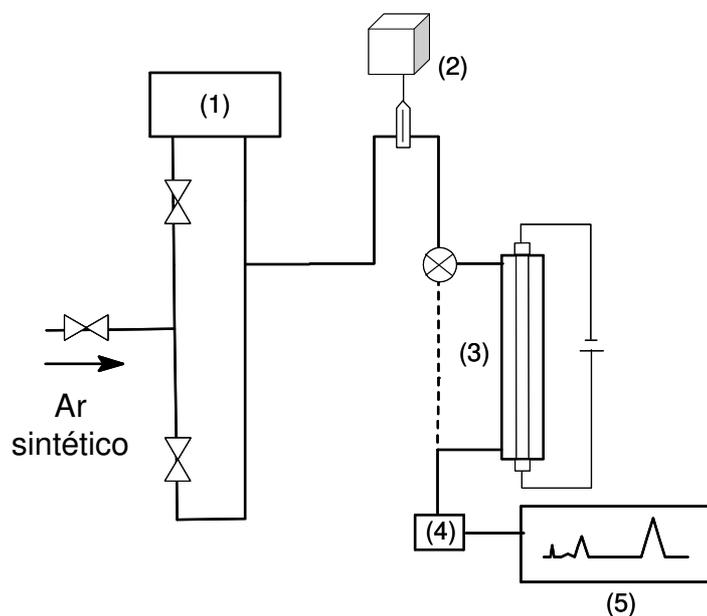
O sistema usado para a fotodegradação do formaldeído (figura 18) em fase gasosa consistiu de um sistema aberto, no qual ar sintético ( $O_2 = 20\% \pm 0,5\%$ ,  $N_2 = 80\%$  e  $H_2O < 3$  ppm – White Martins) foi usado como gás de arraste do composto alvo.

Duas linhas de ar sintético foram utilizadas: uma, pela qual passava somente o ar puro, que foi utilizado como diluente do contaminante, se encontrando posteriormente com o gás contaminado. Na outra, o ar sintético passava através de um frasco saturador que continha uma solução de formaldeído ( $HCHO = 37,05\%$ ;  $CH_3OH = 13,757\%$ ), que foi parcialmente mergulhado em um banho de água e etanol comercial na proporção de 1:1 (banho ultratermostatizado - Quimis) à temperatura controlada de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . As vazões de ambas as linhas foram controladas por um controlador de fluxo mássico (El Flow, Modbus Bronkhorst), apresentando  $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético puro e  $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético saturado com formaldeído que confluíram para o reator.

Todo o teste foi monitorado por um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (GC-FID) da marca Varian, modelo 430-GC acoplado a uma válvula de injeção automática de gás de 6 vias e coluna CP-WAX 58 (Varian).

Para o ajuste da concentração inicial do composto alvo foram realizadas injeções usando o sistema de *by-pass* da mistura formaldeído+gás e a concentração foi calculada utilizando a curva de calibração apresentada na figura 18. A concentração inicial de formaldeído em todos os testes foi de aproximadamente 70 ppmv  $\pm$  10.

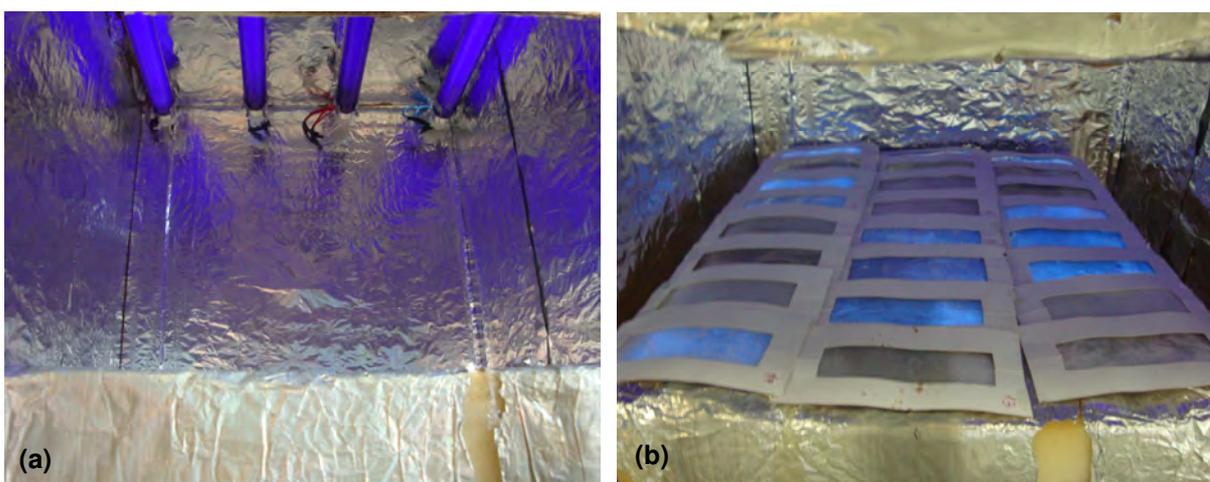
Nos testes fotocatalíticos, a mistura de efluentes foi forçada a passar pelo reator na ausência total de luz, até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido, ou seja, estivesse presente a mesma concentração de formaldeído na entrada e saída do reator. O processo de equilíbrio no escuro proporciona uma indicação da afinidade de adsorção entre o fotocatalisador e o composto alvo. Após ter sido estabelecido o equilíbrio, a luz foi acionada e a taxa de degradação do formaldeído foi calculada medindo a concentração encontrada na saída do reator. As injeções das alíquotas de gás foram feitas pela válvula de injeção automática em intervalos programados de 9 minutos.



**Figura 18.** Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) saturador ultratermostatzado contendo formaldeído líquido; (2) controlador de fluxo máximo; (3) fotorreator; (4) válvula injeção de 6 vias termostatzada; (5) CG-FID em linha.

#### 4.7 Teste de resistência do fotocatalisador

Para testar a resistência dos fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sol-gel e  $\text{TiO}_2$  P25 – Degussa suportados em polipropileno e poliéster expostos à luz UV-Vis, os fotocatalisadores foram colocados em um porta-amostra de 12x3 cm, com um orifício central confeccionado em papel tipo cartão de  $300 \text{ g/m}^2$ , que foi escolhido devido a facilidade na confecção e pelo baixo custo. Os filmes fotocatalíticos foram colocados no centro do porta-amostra e expostos à luz UV-Vis em uma câmara de degradação construída nas seguintes dimensões: 45 x 50 x 50 cm, com uma abertura lateral. A câmara possuía 4 lâmpadas de luz negra de 10 W cada, apresentando uma intensidade luminosa de aproximadamente  $1,44 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . As paredes internas da câmara de degradação foram cobertas por folhas de alumínio para obter um melhor aproveitamento da radiação emitida pelas lâmpadas de luz negra. O teste foi realizado em duplicata, produzindo duas amostras idênticas de cada fotocatalisador.



**Figura 19.** (a) Câmara de degradação; (b) Fotocatalisadores expostos a luz UV-Vis.

Para avaliar a degradação, os filmes foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Esta técnica permite o acompanhamento do processo degradativo do material através do aumento da concentração de carbonila, sendo possível sua quantificação, inclusive no início do processo, no qual sua concentração ainda é baixa.

O teste teve a duração de aproximadamente 2 meses e as medidas inicialmente eram feitas diariamente, e depois os testes passaram a ser realizados a cada 3 dias.

Os espectros de infravermelho foram realizados de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A banda analisada foi em 1722  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à banda da carbonila. Foi realizado também um espectro dos filmes sem exposição à luz, para se conhecer a quantidade inicial de carbonila de cada um dos filmes, e assim, ter uma noção real do aumento da concentração de carbonila com o passar do tempo.

## CAPITULO III

### 5. RESULTADOS

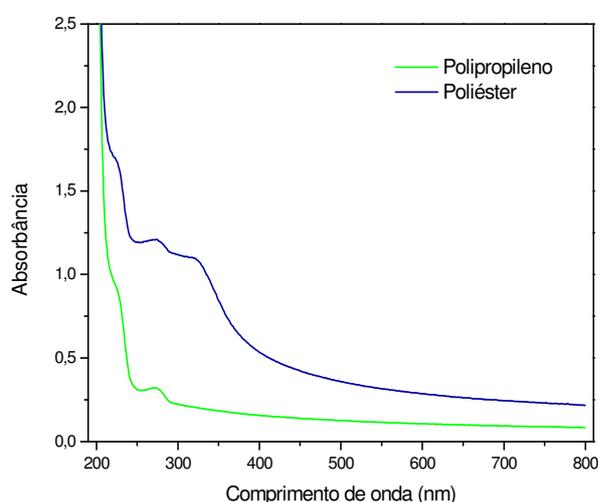
#### 5.1 Caracterização dos materiais estudados

##### 5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Com a técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis é possível conhecer a região do espectro eletromagnético na faixa de 200 – 800 nm onde ocorrem as transições eletrônicas originadas pela excitação dos elétrons na camada de valência em cada um dos polímeros estudados.

A presença de grupos cromóforos no poliéster faz com que sua absorção na faixa de 300 nm, região do ultravioleta, seja mais intensa que no polipropileno, que não possui grupos cromóforos.

A ausência de grupos cromóforos no polipropileno favorece sua aplicação como suporte para  $\text{TiO}_2$ , pois deixa toda a energia do ultravioleta disponível para a ativação do semiconductor, não havendo competição pela energia em aproximadamente 350 nm, que é o comprimento no qual possui a energia necessária para o *band gap* do  $\text{TiO}_2$ . Outra vantagem do polipropileno absorver pouca energia na região do UV é que sua durabilidade frente a degradação fotooxidativa proporcionada pela sua exposição à luz UV pode ser maior do que o poliéster, que absorve muito mais energia da região do ultravioleta. A figura 20 apresenta o gráfico de absorção na região do UV-Vis do polipropileno e do poliéster.

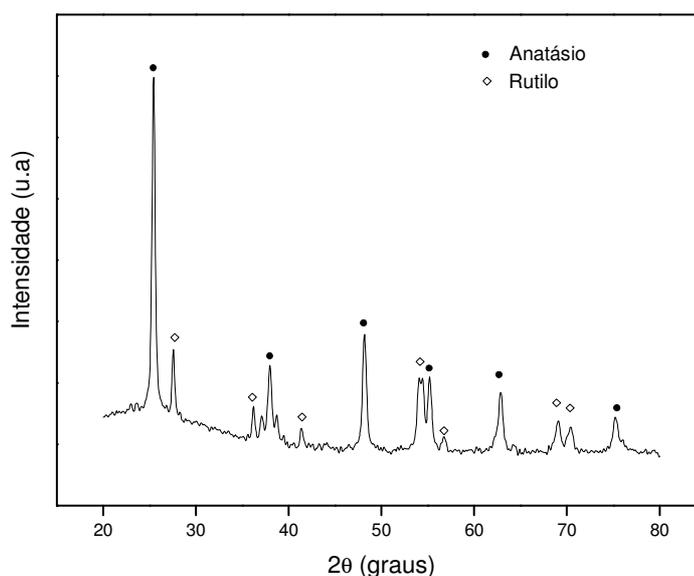


**Figura 20.** Espectro de UV-Vis dos polímeros usados como suporte para  $\text{TiO}_2$ .

### 5.1.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

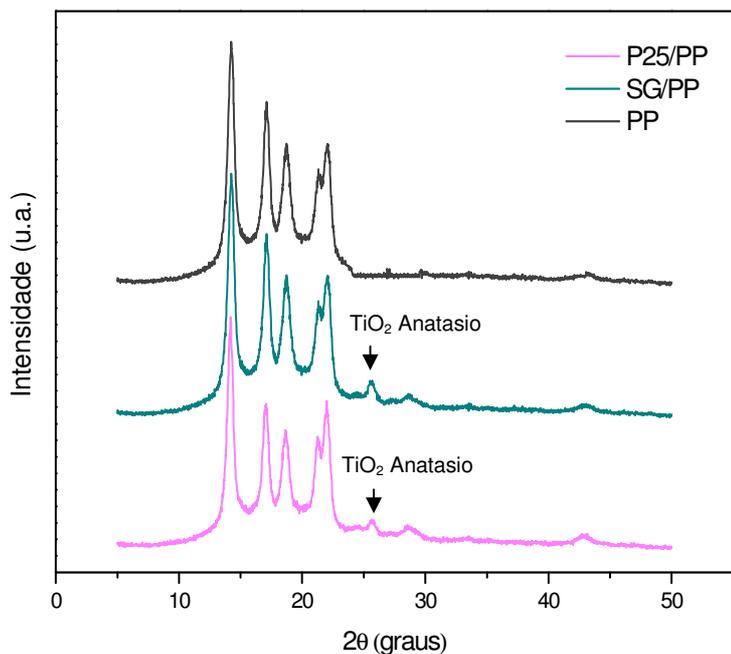
O  $\text{TiO}_2$  comercial P25-Degussa foi utilizado como parâmetro de identificação de duas das três formas alotrópicas do dióxido de titânio, já que em sua composição está presente, em aproximadamente 20%,  $\text{TiO}_2$  na forma de rutilo e 80% na forma de anatásio. A fase brookita, que não apresenta atividade em fotocatalise, está presente em um percentual muito pequeno da amostra.

A figura 21 apresenta o difratograma do  $\text{TiO}_2$  P25, no qual se pode observar padrões de difração característicos da fase anatásio em  $2\theta = 25,45^\circ$ ,  $38,0^\circ$ ,  $48,20^\circ$ ,  $55,20^\circ$ ,  $62,80^\circ$ , atribuídas à reflexões (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1) e (2 0 4), respectivamente, segundo os índices de Miller ( $h k l$ ). Já a fase rutilo apresenta as seguintes reflexões principais:  $2\theta = 27,55^\circ$  (1 1 0),  $36,2^\circ$  (1 0 1),  $54,1^\circ$  (2 1 1). Todas estas reflexões e outras informações foram obtidas através do banco de dados PCPDFWIN®.



**Figura 21.** Difratograma do  $\text{TiO}_2$  P25 degussa obtido para  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$

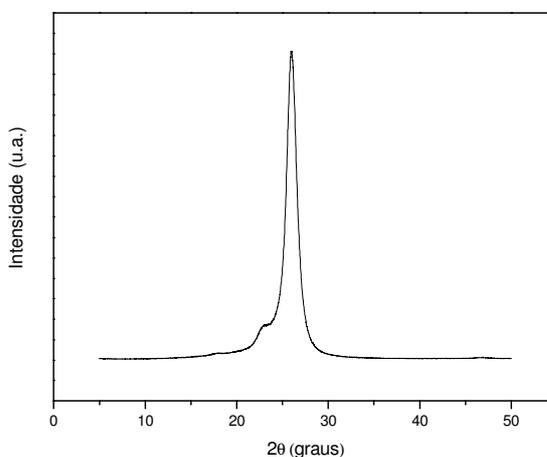
É bem conhecido na literatura que para se obter fases cristalinas ativas em fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  sol-gel é necessário uma calcinação em elevadas temperaturas. No entanto, segundo alguns autores é possível preparar suspensões estáveis de  $\text{TiO}_2$  cristalino a temperatura ambiente, possibilitando seu uso com suportes poliméricos que são sensíveis a alta temperatura. A figura 22 a seguir apresenta o difratograma de  $\text{TiO}_2$  P25 e sol-gel suportado em polipropileno.



**Figura 22.** Difratoograma do PP impregnado com  $\text{TiO}_2$  P25 degussa sol-gel obtido para  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$

Como pode ser visto em  $2\theta = 25,35^\circ$  é possível observar um pico característico de  $\text{TiO}_2$  anatásio, que é uma das fases cristalinas ativas em fotocatalise. Os demais picos são característicos do PP, e a baixa intensidade do sinal pode ser atribuída à pequena quantidade de  $\text{TiO}_2$  que é depositada sobre o filme.

Para o poliéster não foi possível observar a presença do pico característico de  $\text{TiO}_2$  anatásio, já que o pico característico do domínio cristalino do poliéster aparece aproximadamente no mesmo ângulo, encobrindo o pico do dióxido de titânio, que está presente em menor proporção no fotocatalisador.



**Figura 23.** Difratoograma do poliéster obtido para  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$

### 5.1.3 Espectroscopia atômica de emissão por acoplamento indutivo de plasma (ICP-AES)

Com os resultados das análises de ICP-AES foi possível conhecer a quantidade de  $\text{TiO}_2$  que é lixiviado durante a lavagem do fotocatalisador. A tabela 7 apresenta os resultados de lixiviação para todos os fotocatalisadores utilizados nos testes fotocatalíticos.

**Tabela 7.** Resultados do teste de lixiviação dos fotocatalisadores realizado em um ICP-AES

<b>Amostra</b>	<b>Lixiviação do <math>\text{TiO}_2</math> (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>
P25/PP	< 0,03
SG/PP	< 0,03
P25/PP - TP	< 0,03
SG/PP - TP	< 0,03
P25/PES	< 0,03
SG/PES	< 0,03
P25/PES – TP	< 0,03
SG/PES - TP	< 0,03

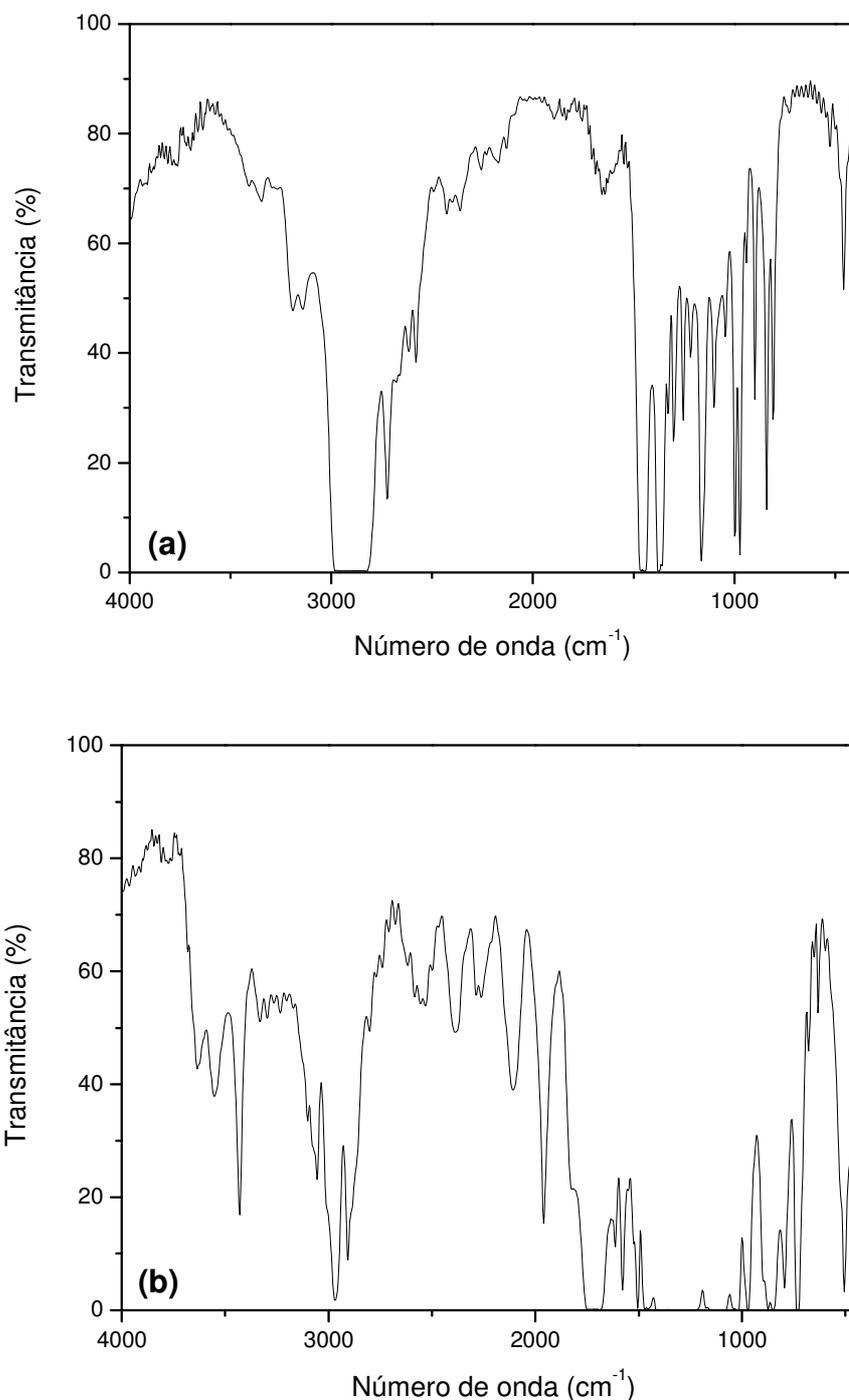
O objetivo de se conhecer a quantidade de  $\text{TiO}_2$  que é perdida durante a lavagem do fotocatalisador está no interesse em reutilizá-los em mais de um teste fotocatalítico.

O teste de lixiviação mostrou também que o processo de impregnação da fase ativa no suporte utilizando a termo-prensagem não apresenta diferença na fixação do  $\text{TiO}_2$  no polímero, já que a quantidade de dióxido de titânio lixiviado foi aproximadamente a mesma em todos os fotocatalisadores, fora do limite de detecção das análises realizadas.

### 5.2 Teste de resistência dos fotocatalisadores

O índice de carbonila foi o parâmetro utilizado no acompanhamento das reações de fotooxidação dos filmes poliméricos com dióxido de titânio que ocorrem durante a degradação de materiais poliméricos expostos à luz ultravioleta, já que em polímeros envelhecidos ocorre um aumento na concentração de carbonilas devido às reações que ocorrem com o oxigênio do ar.

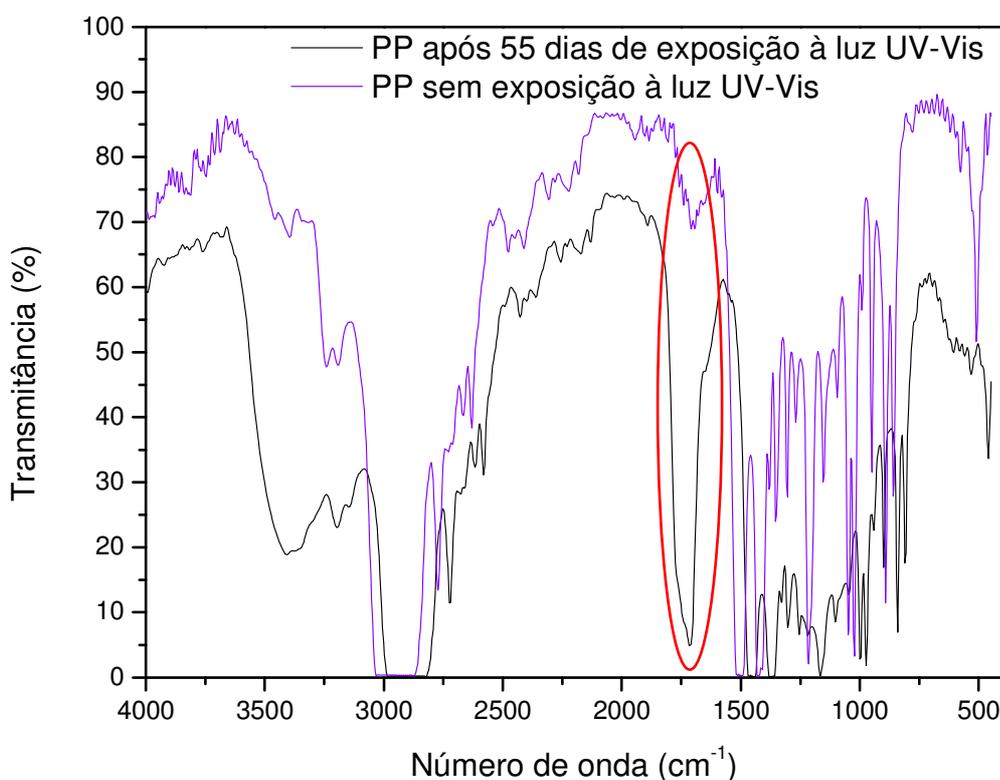
O acompanhamento do índice de carbonila foi feito por espectroscopia de infravermelho, que é uma técnica na qual se pode detectar carbonila mesmo em baixa concentração. A figura 24 apresenta o espectro de infravermelho do polipropileno e do poliéster.



**Figura 24.** Espectro de infravermelho do polipropileno (a) e do poliéster (b).

À medida que os filmes poliméricos são expostos à luz ultravioleta, os espectros de infravermelho começam a apresentar alterações, havendo uma

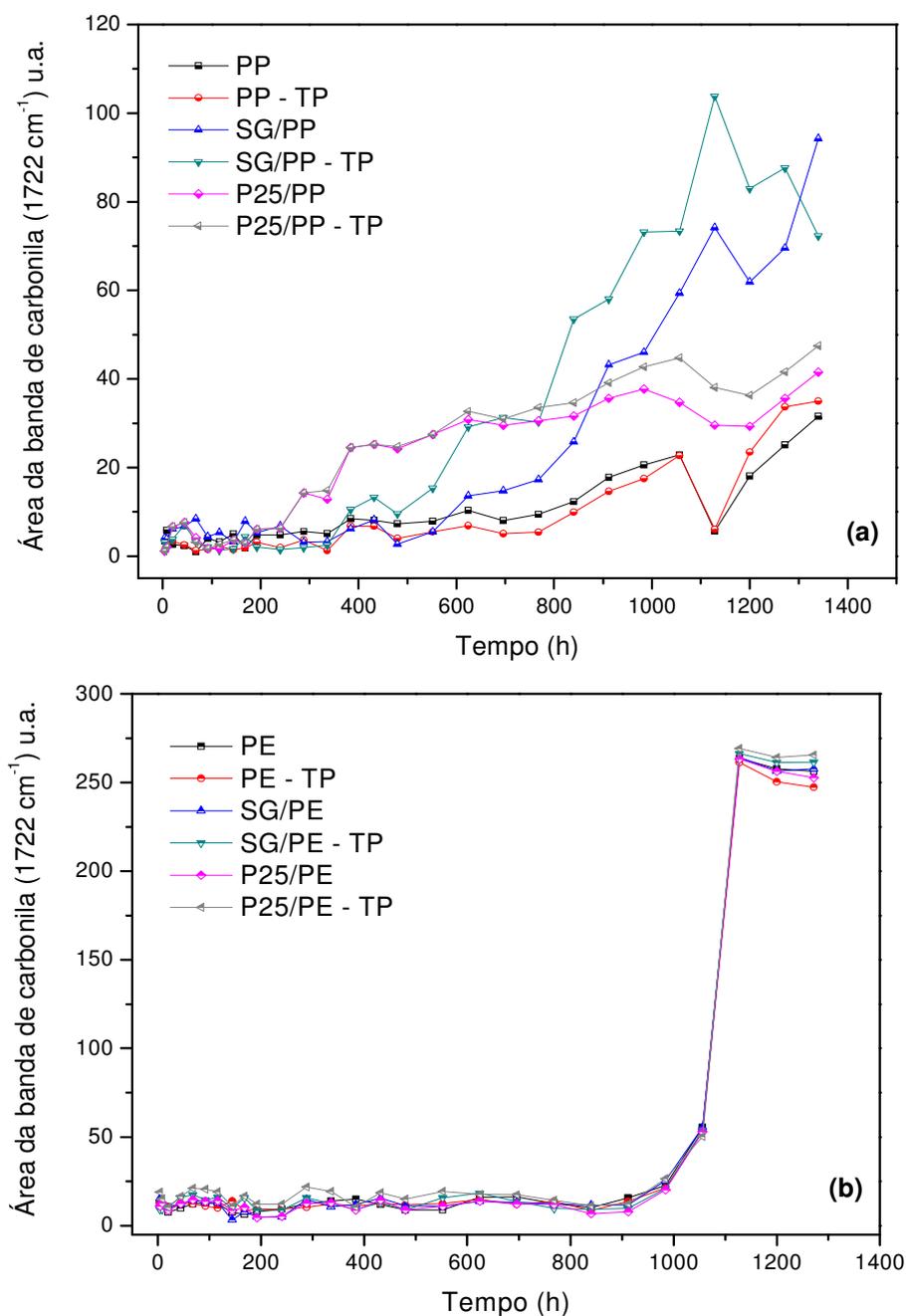
evolução da banda referente à carbonila, em  $1722\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser visto na figura 25, na qual está apresentado o aumento da banda de carbonila do polipropileno, o mesmo comportamento também é observado no poliéster.



**Figura 25.** Evolução da banda referente à carbonila em  $1722\text{ cm}^{-1}$ .

A fim de obter um gráfico do aumento do índice de carbonila com o tempo de exposição à luz UV-VIS, foi feita a integração da área da banda em  $1722\text{ cm}^{-1}$ , referente à carbonila dos fotocatalisadores antes de sua exposição à luz e a medida que os materiais foram expostos. Para isso, foi avaliado o aumento ocorrido no valor da área referente ao número de carbonilas que surgiram pela fotooxidação dos fotocatalisadores. A figura 26 apresenta os gráficos do aumento da área referente à carbonila ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) pelo tempo de irradiação UV-VIS para os materiais testados.

A banda referente à carbonila foi escolhida devido à sua melhor resolução frente às outras bandas que sofreram aumento durante o teste.



**Figura 26.** Gráfico da área da banda de carbonila ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) pelo tempo de irradiação do (a) polipropileno e (b) poliéster.

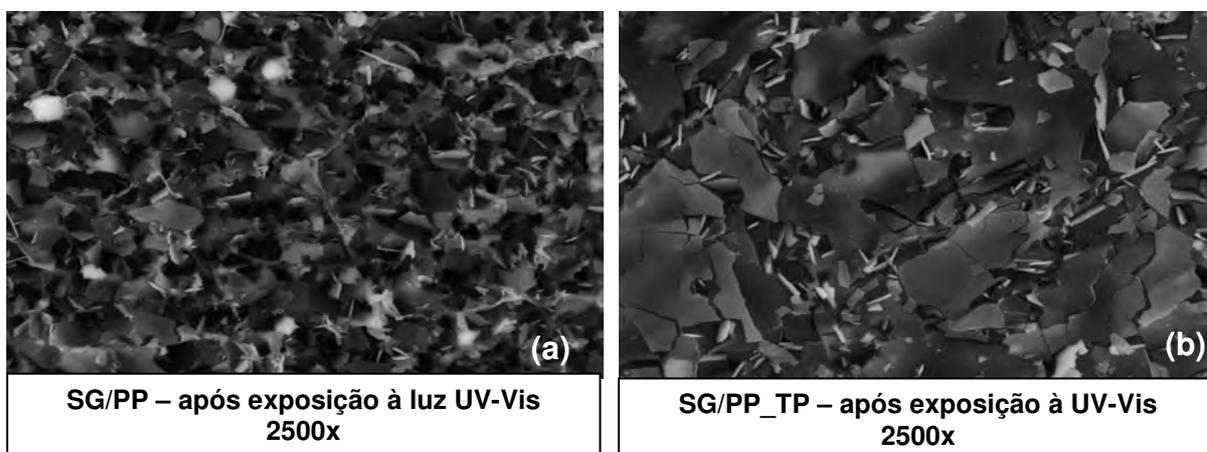
Como pode ser visto na figura 26, a área referente à banda de carbonila no poliéster apresenta um maior valor que no polipropileno, no entanto, no poliéster não houve diferença na degradação do polímero puro para o polímero impregnado com TiO<sub>2</sub>. Já o polipropileno, quando foi impregnado com TiO<sub>2</sub> na forma de sol-gel, apresentou um índice de carbonila maior do que quando foi impregnado com TiO<sub>2</sub> P25 ou sem nenhum tipo de impregnação.

As micrografias obtidas para o filme de PP com  $\text{TiO}_2$  na forma de sol-gel sem a termo-prensagem está apresentada na figura 27. Com uma aproximação de 2500x foi possível observar um filme relativamente uniforme, sem conglomerados de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 27.** Micrografias do PP com  $\text{TiO}_2$  sol-gel.

Já a figura 28, apresenta as micrografias dos filmes de PP sol-gel com e sem a termo-prensagem, depois de expostos à radiação UV, com uma aproximação de 2500x, durante o teste de degradação, que teve a duração de 55 dias.

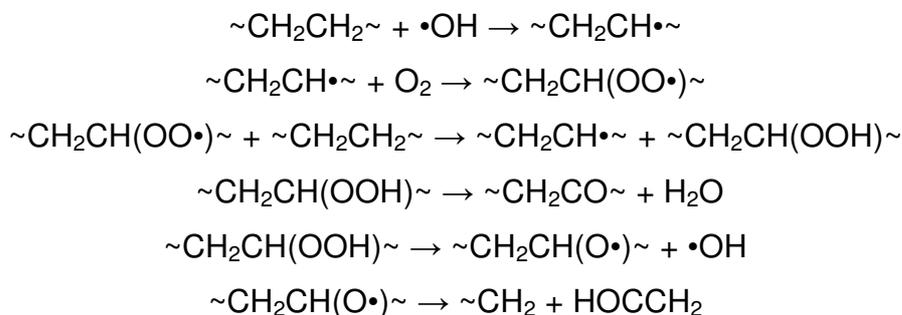


**Figura 28.** Micrografias do (a) PP com  $\text{TiO}_2$  sol-gel e (b) PP termo-prensado com  $\text{TiO}_2$  sol-gel após 80 dias de exposição à radiação UV.

Depois da exposição à radiação UV, ocorreu um grande cisalhamento superficial dos filmes, o que caracteriza um envelhecimento do polímero devido à absorção de energia. As duas micrografias foram feitas com a mesma aproximação e foi possível observar que na figura 28 (b), na qual o filme foi submetido à termo-prensagem, a superfície do filme se mostrou menos quebradiça do que o filme que não foi submetido ao mesmo procedimento.

Como o poliéster apresenta grupos cromóforos, sua absorção da luz UV-VIS é mais intensa do que no polipropileno, provocando um aumento na concentração de carbonila, como pode ser visto no gráfico da figura 26 (b). Já o polipropileno, por não apresentar grupos cromóforos, apresenta absorção desta irradiação menos intensa, causando um menor envelhecimento do polímero. No entanto, o PP tem seu ponto de fusão em torno de 165 °C e durante o processo de impregnação o polímero é submetido à temperatura de 140 °C e 6 ton, podendo fazer com que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sol-gel não fiquem somente na superfície da matriz polimérica, mas também passem para o interior da cadeia polimérica, acelerando o processo de envelhecimento do polímero. Quando a impregnação foi feita com TiO<sub>2</sub> P25, o envelhecimento da cadeia aconteceu de forma mais lenta, já que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> P25 apresentam um tamanho de partículas maior do que no sol-gel, logo apresentando uma menor taxa de envelhecimento. A maior quantidade de TiO<sub>2</sub> também pode ter um efeito de proteção sobre o polímero, fazendo com que o TiO<sub>2</sub> absorva a radiação e ao mesmo tempo não seja capaz de degradar o polímero.

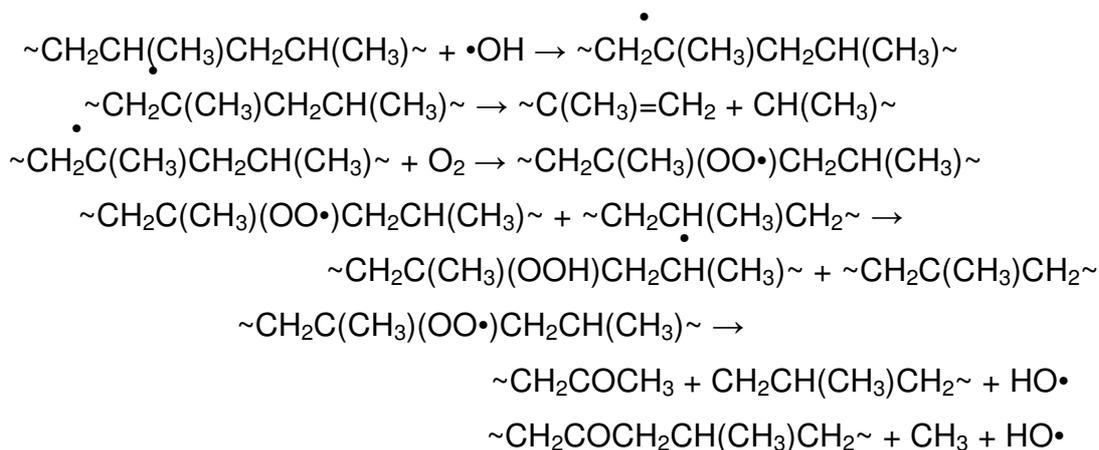
No trabalho realizado por Ohtani e colaboradores (1990), onde se estudou a degradação de um filme de polietileno incorporado com partículas extra finas de TiO<sub>2</sub>, observou-se uma maior degradação do polímero incorporado do que do polímero puro, já que quando o TiO<sub>2</sub> é irradiado ocorre à formação de radicais hidroxilas que reagem com a cadeia polimérica, capturando um átomo de hidrogênio, formando um radical, que reage com O<sub>2</sub> como mostrado no mecanismo a seguir.



**Figura 29.** Mecanismo de degradação fotocatalítica do polietileno

A diferença importante neste trabalho é que o polímero foi sintetizado junto com o TiO<sub>2</sub>, estando o semiconductor em contato mais direto com as cadeias poliméricas.

Outro trabalho também desenvolvido por Ohtani e colaboradores (1988), no qual micropartículas de  $\text{TiO}_2$  são incorporadas ao polipropileno, foram expostos à radiação UV. Radicais hidroxilas são formados quando o  $\text{TiO}_2$  é irradiado por luz UV, produzindo um radical polimérico, ocorrendo uma clivagem via cisão  $\beta$ , como mostrado no mecanismo a seguir.



**Figura 30.** Mecanismo de degradação fotocatalítica do polipropileno

O tempo de exposição do filmes à radiação UV foi de 200 horas nos dois trabalhos de degradação do polipropileno (PP) e polietileno (PE) realizados por Ohtani e colaboradores (1988, 1990). Os autores verificaram que a exposição à radiação UV faz com os compósitos, tanto de PP como de PE, percam transparência e algumas de suas propriedades mecânicas. Porém, também neste caso, as partículas de  $\text{TiO}_2$  estão em maior contato com as cadeias poliméricas.

### 5.3 Testes fotocatalíticos

A fim de verificar a eficiência na degradação fotocatalítica de formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) em fase gasosa, foram realizados testes fotocatalíticos utilizando os filmes preparados com  $\text{TiO}_2$  sol-gel e comercial P25-Degussa com os diferentes polímeros. Para efeito de comparação foram realizados testes com os fotocatalisadores com e sem a termo-prensagem.

### 5.4 Processo de adsorção

De acordo com Yang e Zhao (2003) as reações de fotocatalise heterogênea se resumem em cinco etapas: (1) transferência de massa dos reagentes

(contaminantes) para a superfície do fotocatalisador; (2) adsorção dos reagentes na superfície do fotocatalisador; (3) reação fotoquímica na superfície do fotocatalisador; (4) desorção dos produtos da superfície do fotocatalisador e (5) transferência de massa dos produtos da superfície do fotocatalisador para o meio reacional (ar).

Desta forma, a transferência do composto a ser degradado para a superfície do fotocatalisador é crucial para a eficiência do teste fotocatalítico, por isso é fundamental que, antes de ligar a fonte de irradiação, o poluente entre em contato com o fotocatalisador na ausência total de iluminação para que se estabeleça um equilíbrio de adsorção entre o fotocatalisador sólido e o composto alvo.

No caso dos fotocatalisadores analisados neste trabalho, foi possível observar que, quando se utilizou a termo-prensagem, o tempo de adsorção do formaldeído gasoso na superfície do material foi de aproximadamente 30 minutos para todos os fotocatalisadores. No entanto, sem a termo-prensagem observou-se que o tempo de adsorção dos fotocatalisadores que continham  $\text{TiO}_2$  na forma de sol-gel foi de aproximadamente 1 hora, enquanto que o  $\text{TiO}_2$  na forma de P25 demorou aproximadamente 2 hora para o formaldeído ficasse adsorvido em seus sítios ativos.

O menor tempo necessário para a adsorção do formaldeído na superfície do fotocatalisador termo-prensado é justificado pelo fato da menor disponibilidade de sítios ativos na superfície do fotocatalisador. Sem a termo-prensa, as partículas ficam mais livres sobre a superfície dos polímeros, aumentando a área superficial de adsorção do composto alvo. Este processo é bastante visível no sistema com  $\text{TiO}_2$  P25 que não teve as partículas compactadas com a termo-prensa.

### **5.5 Atividade fotocatalítica em fase gasosa**

O estudo da degradação fotocatalítica de formaldeído em fase gasosa foi efetuado utilizando condições semelhantes em todos os testes para verificar a atividade dos diversos materiais sintetizados.

Todos os testes foram realizados utilizando uma lâmpada de luz negra. Esta lâmpada emite fótons na região de 300 – 425 nm, com um pico primário em 365 nm. A tabela 8 apresenta as condições utilizadas em todos os testes de degradação de formaldeído em fase gasosa.

**Tabela 8.** Condições operacionais escolhidas para a fotodegradação de formaldeído em fase gasosa.

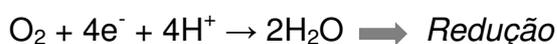
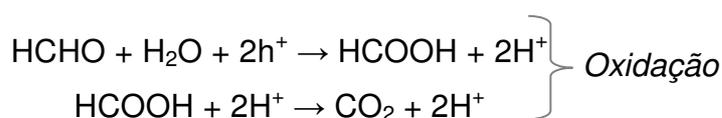
Oxigênio (% v/v)	20 ± 0,5%
Vazão de alimentação	250 ml.min <sup>-1</sup>
Concentração de formaldeído	70 ppmv
Intensidade de radiação	2,2 μW.cm <sup>-2</sup>

Os resultados da fotoatividade dos materiais sintetizados na degradação fotocatalítica do formaldeído estão apresentados nos gráficos a seguir, sob diferentes comparações. Na ausência de fotocatalisador, foi observado um processo de fotólise direta do formaldeído de aproximadamente 5%. Nos testes onde se utilizou somente o suporte polimérico sem a fase ativa não foi observado nenhum tipo de adsorção ou interação do poluente com o polímero, apresentando uma taxa de degradação de 5%, sendo atribuído ao processo de fotólise.

Como já dito anteriormente, o processo de adsorção é fundamental para o sucesso fotocatalítico, pois além de estabelecer um equilíbrio gás-sólido, a presença do composto orgânico nos sítios ativos do fotocatalisador evita que o par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> formado quando o TiO<sub>2</sub> é irradiado se recombine, pois a excitação do elétron da BV para a BC ocorre em nanosegundos, tornando sua transferência possível somente se compostos doadores ou receptores de elétrons já estejam pré-adsorvidos.

Estudos em fase gasosa mostram que moléculas orgânicas podem reagir diretamente com a lacuna formada, já que diferentemente de testes em suspensões aquosas, onde as moléculas de água podem reagir com as lacunas formando radicais hidroxilas, em fase gasosa moléculas de água não é prioritariamente o principal composto em contato com a superfície do fotocatalisador.

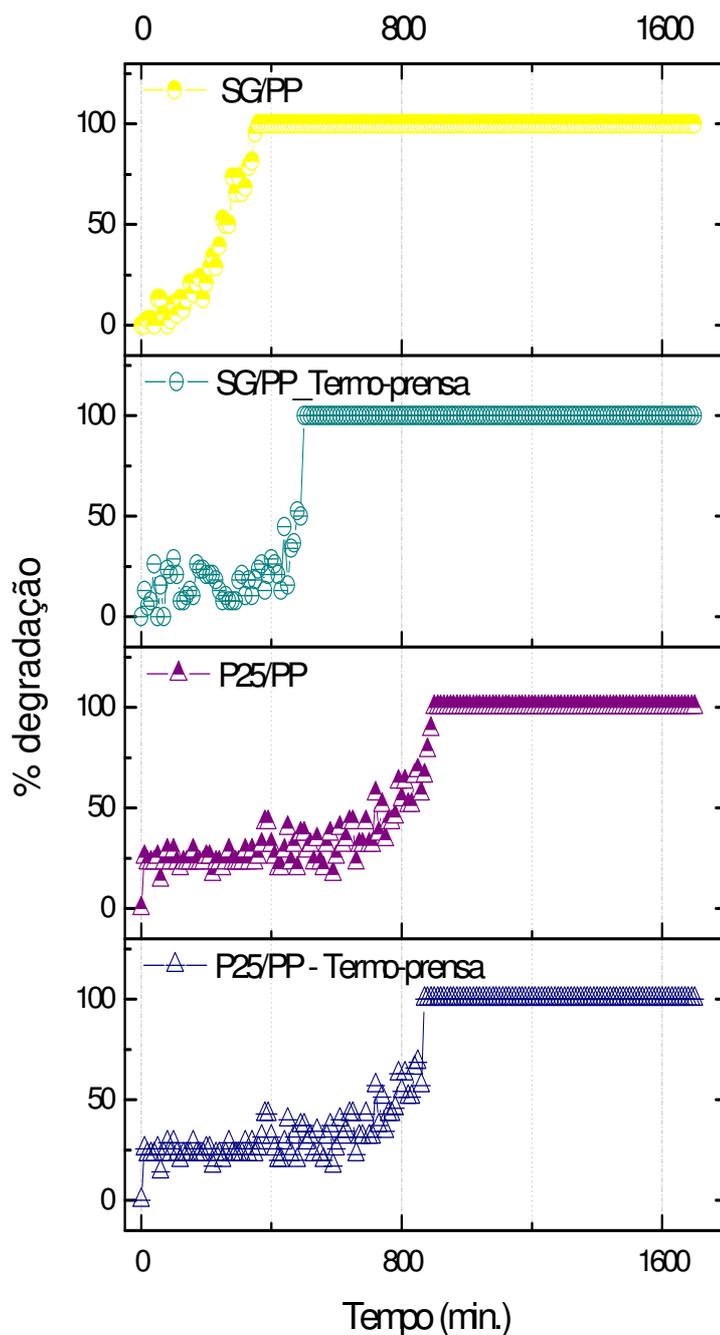
De acordo com Fujishima e Noguchi (1998), o processo de degradação do formaldeído em fase gasosa inicia-se com sua oxidação pelas lacunas formadas e posteriormente ocorre a redução total pelos e<sup>-</sup>, como pode ser visto nas reações abaixo:

**Figura 31.** Reações de fotooxidação do formaldeído.

Outra característica importante a ser levada em conta nos processos fotocatalíticos é a temperatura do meio reacional, que pode influenciar no comportamento do processo de fotodegradação, como afirmaram Sanchez *et al* (1999) quando realizaram testes de degradação de TCE em um reator tubular a 60 °C e 100 °C, mostrando que a 60 °C a conversão do poluente é maior, porém a 100 °C a mineralização total é mais alta, mostrando com esses resultados que pode haver duas etapas de degradação, a primeira em menor temperatura, na qual o TCE é convertido a subprodutos, e outra a 100 °C, onde ocorre oxidação a CO<sub>2</sub> e HCl.

Neste trabalho, a temperatura do teste fotocatalítico não foi controlada, cabendo à lâmpada empregada ser responsável diretamente pelo aquecimento do meio reacional. A temperatura máxima atingida durante os testes foi de 75 °C e a perda de temperatura ocorreu de forma gradual, depois que a luz foi apagada, demorando aproximadamente 2h para atingir a temperatura ambiente.

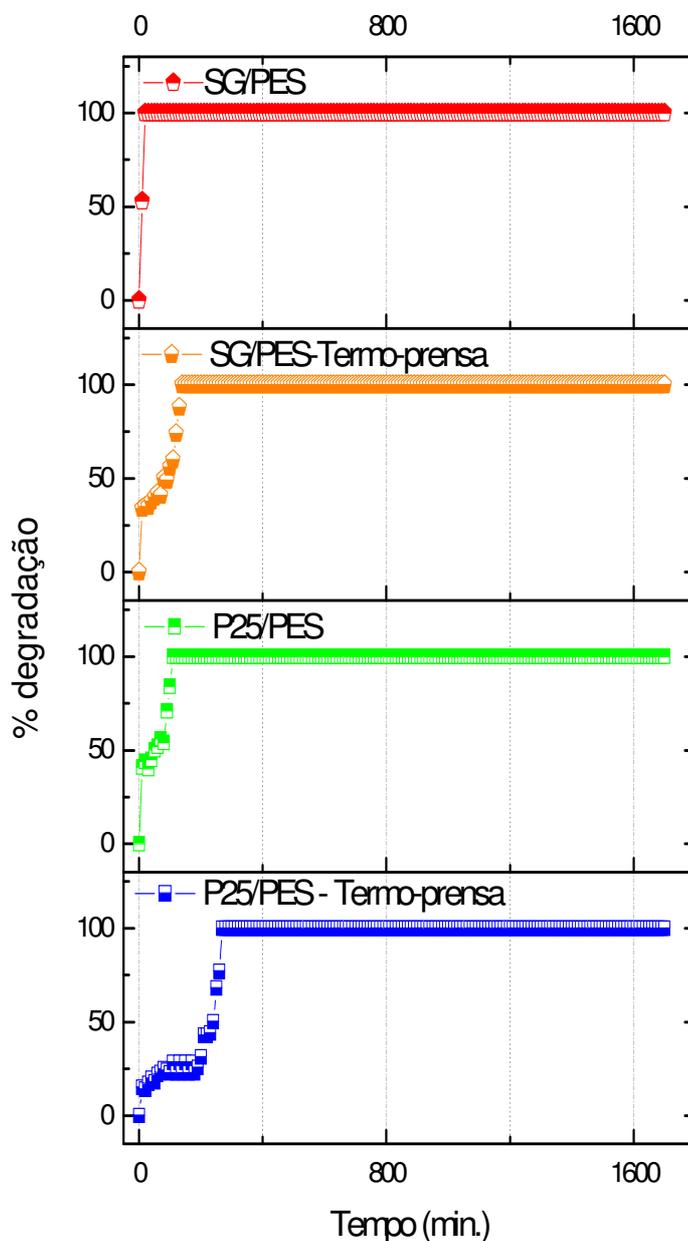
A figura 32 apresenta os gráficos onde é feita a comparação da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> na forma de sol-gel e comercial P25 suportado em polipropileno com e sem o uso da termo-prensagem. Os resultados mostram que todos os fotocatalisadores atingem uma degradação de 100%, embora exista um maior tempo para que ocorra a oxidação total do poluente quando os fotocatalisadores são levados à termo-prensa. Este processo pode estar ocorrendo uma vez que, devido ao aquecimento do polímero sob alta pressão, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> podem ficar oclusas nos interstícios da cadeia polimérica, diminuindo os sítios ativos disponíveis para a degradação do composto alvo. Todos os testes tiveram a duração média de 24h e durante todos os experimentos não foi possível verificar a desativação do fotocatalisador.



**Figura 32.** Degradação de formaldeído em fase gasosa utilizando  $\text{TiO}_2$  sol-gel e P25 suportados em polipropileno,

Já a figura 33 apresenta os gráficos com os resultados obtidos nos estudos da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  sol-gel e P25 suportados em poliéster, no qual pode-se observar um comportamento semelhante dos fotocatalisadores no sentido da maior tempo para a mineralização total do composto alvo quando se usa a termoprensagem. No entanto, observa-se que a degradação total do poluente é alcançada em menor tempo quando comparamos com o polipropileno, pois, devido ao seu ponto de fusão ser em aproximadamente  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , o aquecimento a  $160^\circ\text{C}$  sob pressão durante o processo de impregnação não aqueceu o polímero suficiente pra

fazer com que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sol-gel e P25 ficassem oclusas na cadeia polimérica, deixando os sítios ativos do  $\text{TiO}_2$  mais disponíveis para a degradação do poluente.



**Figura 33.** Degradação de formaldeído em fase gasosa utilizando  $\text{TiO}_2$  sol-gel e P25 suportados em poliéster (PES).

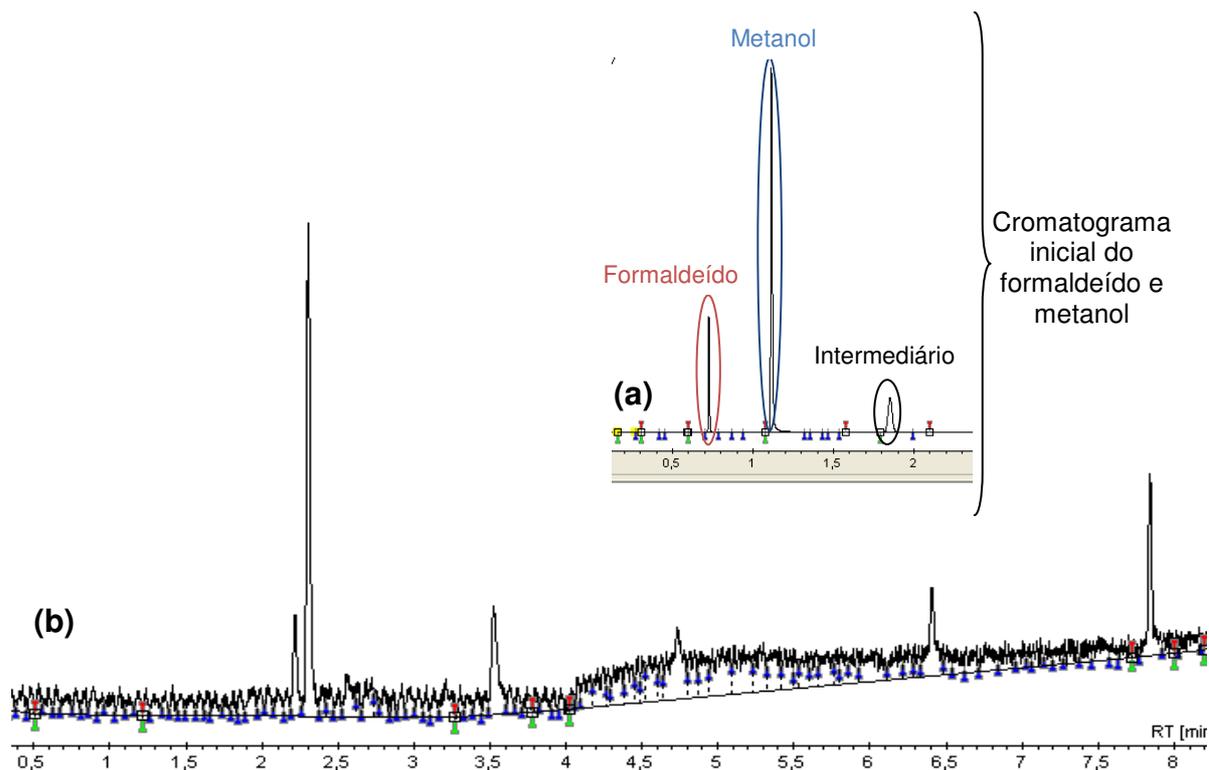
Na tabela 9 é possível verificar a diferença no tempo em que cada um dos fotocatalisadores testados levou para atingir a degradação de 100% do formaldeído.

**Tabela 9.** Tempo aproximado para cada um dos fotocatalisadores testados degradar totalmente o formaldeído

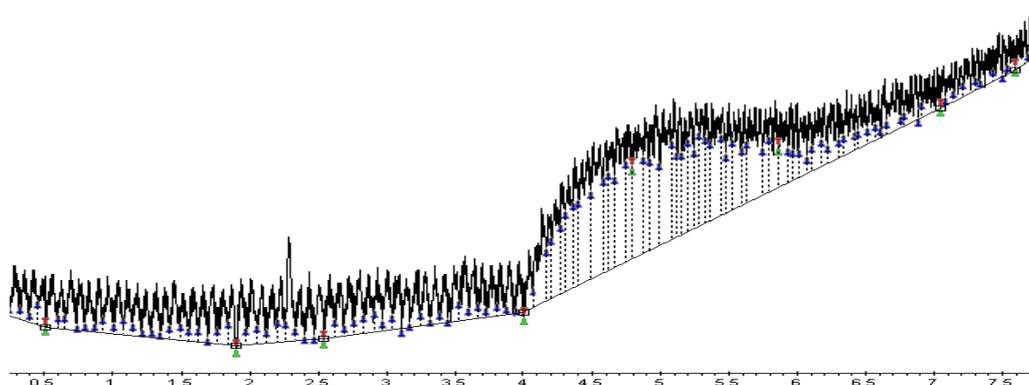
<b>Fotocatalisador</b>	<b>Tempo aproximado para a mineralização total do poluente (min)</b>
SG/PP	400
SG/PP – TP	500
P25/PP	800
P25/PP – TP	800
SG/PES	10
SG/PES – TP	50
P25/PES	100
P25/PES – TP	300

Como pode ser visto na tabela 9, quando se usa, como suporte da fase ativa, o polipropileno, a degradação total do poluente ocorre em um tempo maior do que quando se usa poliéster. Isto ocorre, porque o poliéster possui uma superfície mais polar do que o polipropileno, tendo uma maior afinidade ao  $\text{TiO}_2$ , e desta forma o conjunto (fase ativa + suporte) que usa poliéster como suporte apresenta uma maior quantidade de fotocatalisador, degradando o poluente mais rapidamente. Alguns estudos indicam que uma superfície mais oxidada aumenta a molhabilidade do material plástico e assim sua interação com os óxidos metálicos. Para isto algumas técnicas já estão sendo utilizadas, como o uso de plasma, feixe de íons, lasers, radiação ultravioleta e ataque químico (Pflöging *et al.*, 2009).

O uso do  $\text{TiO}_2$  na forma de sol-gel possibilita uma degradação mais eficiente do poluente, já que a técnica possibilita a formação de nanopartículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$ , aumentando o número de sítios ativos na superfície do fotocatalisador e assim sua eficiência. Já o uso do  $\text{TiO}_2$  P25 degrada o composto alvo em alguns intermediários (figura 34) antes de proporcionar sua mineralização total, fato que não foi observado na utilização do  $\text{TiO}_2$  na forma de sol-gel, como pode ser visto nos cromatogramas da figura 35.



**Figura 34.** (a) Cromatograma inicial do formaldeído utilizado nos testes fotocatalíticos. (b) Cromatograma dos intermediários produzidos pela degradação de formaldeído utilizando  $\text{TiO}_2$  comercial P25-Degussa

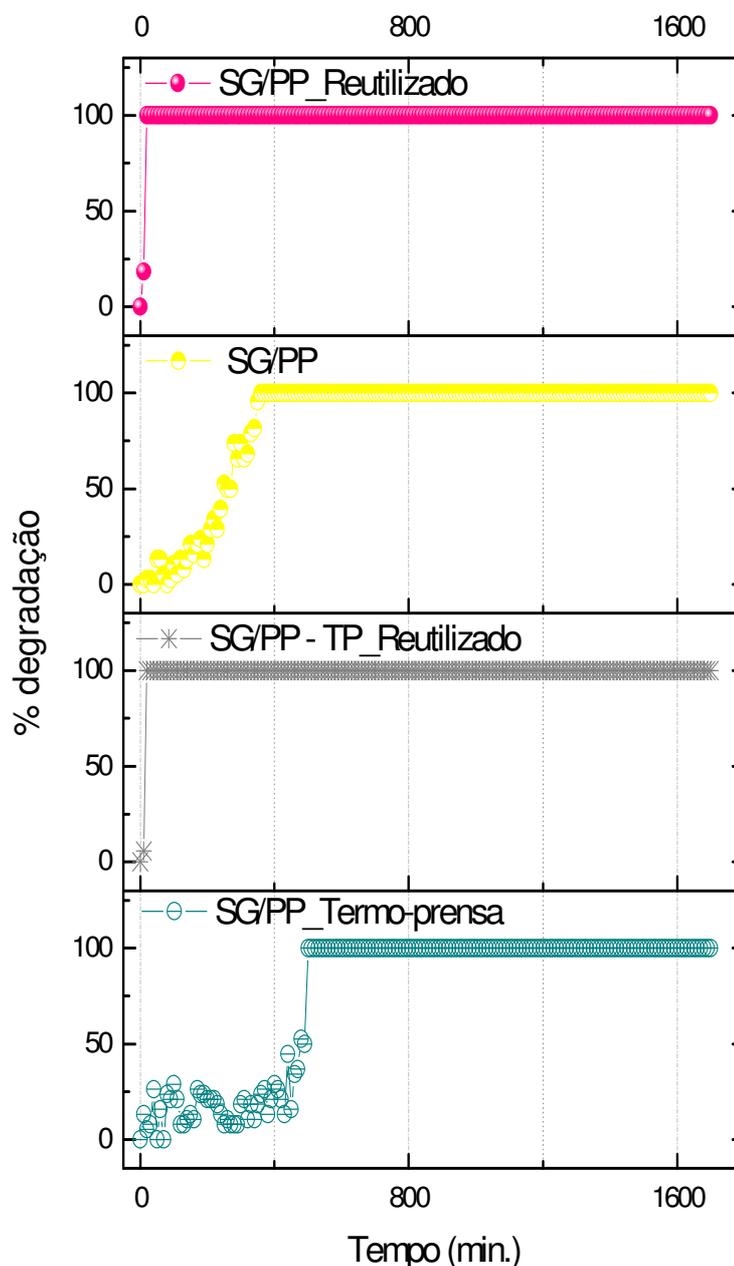


**Figura 35.** Cromatograma da degradação de formaldeído com  $\text{TiO}_2$  sol-gel

A presença de metanol nos cromatogramas é devido a sua presença na solução de formaldeído, na qual se faz necessário como estabilizante para que não ocorra a polimerização do formaldeído. Além disso, um terceiro pico proveniente de um intermediário do formaldeído é encontrado na mistura inicial.

Apesar de um maior tempo na ativação, o conjunto que usa polipropileno como suporte apresentou uma resistência maior à exposição à luz do que o poliéster. Desta forma, os fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sol-gel suportados em PP foram

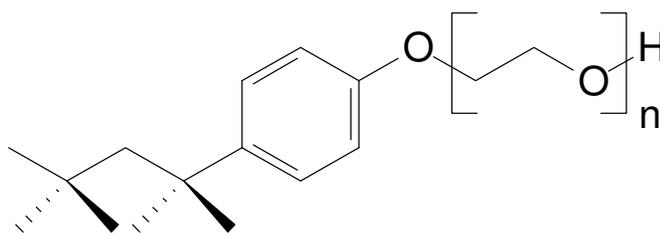
reutilizados para verificar a existência da atividade dos fotocatalisadores que já foram irradiados com luz UV-Vis e lavados (figura 36).



**Figura 36.** Comparação entre a atividade fotocatalítica de catalisadores novos e usados de  $\text{TiO}_2$  sol-gel suportados em polipropileno

Durante o processo de impregnação, adicionou-se uma pequena quantidade de surfactante (Triton-X® 100, figura 37), para aumentar a aderência do  $\text{TiO}_2$  na superfície do polímero, produzindo um filme mais homogêneo, já que surfactantes são moléculas compostas por uma parte hidrofílica e hidrofóbica, tornando-as solúveis tanto em água quanto em solventes não polares. A adição de uma pequena quantidade de Triton-X 100 à fase ativa diminuiu sua tensão superficial, favorecendo

a obtenção de um filme mais homogêneo, já que aumenta sua molhabilidade na superfície do polímero. No entanto, após a impregnação não é possível retirar o surfactante da superfície do polímero, pois não é realizado nenhum tipo de calcinação das amostras, já que o polímero não resiste à alta temperatura. O primeiro uso do fotocatalisador faz com que o surfactante, que é um composto orgânico, seja degradado pelo  $\text{TiO}_2$  ativado pela luz UV, disponibilizando os sítios ativos para a degradação do poluente.



**Figura 37.** Estrutura do Triton – X® 100.

Diante disto, quando o catalisador é usado pela segunda vez, uma melhora significativa em sua atividade é verificada, já que a mineralização total do composto alvo é alcançado em poucos minutos após o acionamento da fonte de irradiação. A mesma justificativa é aceita para explicar a demora no início da degradação total do poluente quando o fotocatalisador é testado pela primeira vez, já que a conversão inicial de formaldeído é muito baixa e foi aumentando à medida que o Triton foi sendo degradado fotocataliticamente.

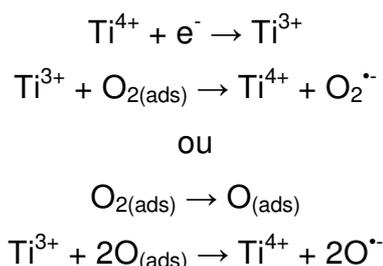
### **5.6 Efeito da água, oxigênio e temperatura na degradação de formaldeído**

O arraste do formaldeído foi realizado por ar sintético em todos os testes fotocatalíticos. Este gás, que apresenta especificações bem definidas, possui uma concentração de  $\text{O}_2$  de  $20\% \pm 0,5$ , sendo este o responsável pela principal fonte de oxigênio durante os testes.

A fonte de formaldeído utilizado durante todos os testes consistia de uma solução com aproximadamente 50% de água. Desta forma, além da quantidade de água presente no ar sintético (aproximadamente 3 ppm), moléculas de água também eram arrastadas junto com o formaldeído para o reator fotocatalítico.

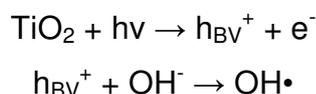
Já é bem conhecido na literatura que, na presença de O<sub>2</sub> e moléculas de água na superfície do fotocatalisador, ocorre à formação de íon radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) e radicais hidroxila (OH•), que são considerados oxidantes primários em fotocatalise.

Peral e Ollis (1992) propuseram um mecanismo onde os centros de Ti<sup>4+</sup> capturam os elétrons da banda de condução e os Ti<sup>3+</sup> formados são responsáveis pela fotoadsorção do oxigênio, podendo capturar elétrons para formar O<sub>2</sub><sup>-</sup> e/ou O•.



**Figura 38.** Mecanismo de fotoativação do TiO<sub>2</sub>

Concomitantemente, moléculas de água ou radicais hidroxilas podem adsorver na superfície da lacuna fotogerada formando radicais hidroxilas (OH•).



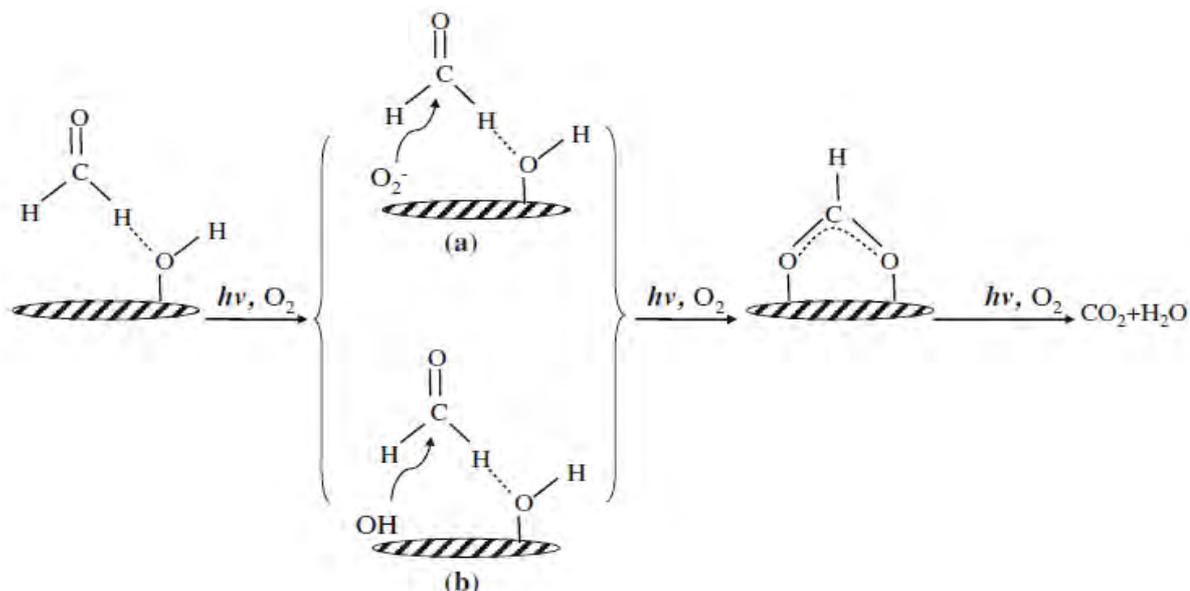
**Figura 39.** Mecanismo de formação de radicais hidroxilas

Segundo Sun *et al* (2010), a degradação fotocatalítica do formaldeído pode ocorrer pelo ataque direto do e<sup>-</sup> e h<sup>+</sup> fotogerados, no entanto sua oxidação ocorre principalmente por radicais hidroxilas ou por íon radical superóxido.

Quando a reação ocorre em atmosfera seca, os sítios ativos do TiO<sub>2</sub> ficam totalmente ocupados por formaldeído, sendo degradado principalmente por O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Já em atmosferas úmidas, uma grande quantidade de sítios ativos do TiO<sub>2</sub> está ocupado por moléculas de água, produzindo radicais hidroxilas, que são os responsáveis pela degradação do poluente adsorvidos ou em solução. A figura 40 ilustra o mecanismo de degradação do formaldeído em atmosfera seca ou úmida (Sun *et al*, 2010).

O radical hidroxila é um oxidante altamente poderoso e não seletivo, tendo um potencial redox de 2,8 V, medido a partir de um eletrodo normal de hidrogênio,

muito superior ao de muitas outras substâncias, como ozônio (2,07 V),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,78 V),  $\text{Cl}^-$  (1,36 V) e íon radical superóxido (0,15 V) (Evgenidou *et al*, 2007).



Fonte: Evgenidou *et al*, 2007.

**Figura 40.** (a) Mecanismo de degradação de formaldeído em atmosfera seca; (b) Mecanismo de degradação de formaldeído em atmosfera úmida

No entanto, apesar da presença de água proporcionar uma degradação mais rápida pela ação do radical hidroxila, segundo Obee e Brown (1999) o efeito positivo da umidade ocorre até um máximo de 2000 ppmv. Após esta concentração, os sítios ativos do fotocatalisador ficam completamente preenchidos por moléculas de água, diminuindo a eficiência do fotocatalisador.

Embora não tenha sido possível medir a umidade relativa do sistema, foi possível observar que a concentração de água usada em todos os experimentos não obstruiu os sítios ativos do catalisador, pois uma alta porcentagem de conversão foi obtida para o formaldeído.

## CAPÍTULO IV

### 1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  sol-gel e  $\text{TiO}_2$  comercial P25 da Degussa suportados em polipropileno e poliéster demonstraram boa atividade fotocatalítica na degradação de formaldeído em fase gasosa, sendo que, para todos os filmes, obteve-se 100% de degradação do composto alvo após poucas horas de irradiação. Nenhum processo de desativação destes filmes foi observado durante o tempo de experimento. Os fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sol-gel suportados tanto em PP quanto em PES tiveram um melhor desempenho, já que durante os testes fotocatalíticos a degradação do formaldeído foi realizada sem a formação de intermediários, diferente do que ocorreu com os filmes de  $\text{TiO}_2$  P25, onde foi observada a formação de diversos intermediários no início do processo de degradação.

A avaliação da degradação dos próprios fotocatalisadores ao serem irradiados com luz UV-Vis em uma câmara fechada foi satisfatória, principalmente no caso do polipropileno, que apresentou um menor percentual de produção de carbonila durante todo o teste.

Os fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sol-gel suportado em polipropileno foram escolhidos pelo seu melhor desempenho nos testes fotocatalíticos, além de apresentarem uma taxa de carbonila menor do que os fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sol-gel suportado em poliéster ao serem irradiados. Quanto à fixação de  $\text{TiO}_2$  utilizando a termo-prensa, não apresentou diferença significativa nos testes de degradação de formaldeído e tampouco na lixiviação do catalisador da superfície dos polímeros.

Enfim, os materiais poliméricos com fotocatalisadores preparados para avaliar a destruição de formaldeído na concentração estudada (70 ppmv) foram bastante satisfatórios, abrindo novas perspectivas para a utilização destes materiais em sistemas de tratamento de ar interior.

## 2. PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos e da crescente pesquisa para se obter um suporte viável e eficaz para ser aplicado em fotocatalise heterogênea, principalmente em fase gasosa, muitas são as perspectivas para a continuidade deste trabalho. Algumas das sugestões estão listadas abaixo:

- Realizar testes fotocatalíticos utilizando outras metodologias de monitoração a fim de diminuir a concentração de formaldeído de modo que fique mais próximo ao encontrado em ambientes confinados e também se possa avaliar se a taxa de conversão é suficiente para remover todo o composto alvo da atmosfera;
- Sintetizar filmes poliméricos mais estáveis à luz UV-Vis;
- Testar novas metodologias de fixação do  $\text{TiO}_2$  na superfície do polímero;
- Conhecer o tempo de durabilidade do fotocatalisador em um teste fotocatalítico de longa duração.
- Caracterizar por espectroscopia no UV-Vis e Infra-vermelho os fotocatalisadores antes e depois de utilizados no teste fotocatalítico de longa duração.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, C.; Farias, R. F.; *Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel*. **Química Nova**, v. 27, p. 84-88, 2000.
- ALLEN, N.S.; *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, **Applied Science Publishers**; London; 214, 1983.
- APTE, M.G.; Steiner, K.C.; Erdmann, C.A.; **Indoor air Indoor Carbon Dioxide Concentrations And Sick Building Syndrome Symptoms In The Base Study Revisited: Analyses Of The 100 Building Dataset**, disponível em [http://www.epa.gov/iaq/base/pdfs/base\\_3c2o2.pdf](http://www.epa.gov/iaq/base/pdfs/base_3c2o2.pdf), acessado em 15 de Janeiro de 2011
- BENNANI, J.; Dillert, R.; Gesing, T.M.; Bahnemann, D. *Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films*. **Separation and Purification Technology**, v. 67, p. 173 – 179, 2009.
- BIDEAU, M.; Claudel, B.; Dubien, C.; *et al. On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters*. **Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry**. V. 91, p. 137-144. 1995.
- BILLMEYER, JR, F.W.; *Textbook of polymer science*, 3<sup>o</sup> ed, Canadá, 1984.
- BRAGA, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J. G. L.; Mierzwa, J. C.; Barros, M. T. L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S., *Introdução a Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável*, 2<sup>o</sup> ed, cap. 10, 2005.
- Brasil - *Proíbe o consumo de cigarros, cigarrilhas, charutos, cachimbos ou de qualquer outro produto fumígeno, derivado ou não do tabaco, na forma que especifica, e cria ambientes de uso coletivo livres de tabaco*, **Lei Nº 5.517 de 17 de agosto de 2009**, disponível em <http://www2.rio.rj.gov.br/governo/vigilanciasanitaria/legislacao/Lei-5517.pdf>, acessado 21 de janeiro de 2011.
- Brasil, ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Resolução – RE nº 09, de janeiro de 2003, disponível em [Http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/09\\_03\\_1.pdf](Http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/09_03_1.pdf), acessado em 17 de janeiro de 2011.
- BRASIL, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Balanço Mineral

Brasileiro, 2001.

BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – *REFERÊNCIAS* 66 ANVISA. Portaria nº. 1339, publicada no Diário Oficial da União em 19 de Novembro de 1999.

CARP, O.; Huisman, C. L.; Reller, A.; *Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33-177, 2004.

CHEN, F.; Yang, X.; Wu, Q.; *Photocatalytic Oxidation of Escherischia coli, Aspergillus niger, and Formaldehyde under Different Ultraviolet Irradiation Conditions, Environ. Sci. Technol*, 43, 4606–4611, 2009.

DALES, M.D., Liu, L., Wheeler, A. J., Gilbert, N. L., *Quality of indoor residencial air and health, CMAJ.JAMC*, p. 147- 152, 2008.

EPA – Environmental Protect Agency, **Definition of Volatile Organic Compounds (VOC)**, disponível em [http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def\\_voc.htm](http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm), acessado em 17 de dezembro de 2010.

FUJISHIMA, A.; Noguchi, T.; Sawunyama, P.; Hashimoto, K.; *Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO<sub>2</sub> film. Environmental science Technology*, v. 32, n. 23, p. 3831-3833, 1998

FUJISHIMA, Honda, K.; *Eletrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Eletrode. Nature*, v. 238, p.37, 1972.

GARETTO, T.; Legorburu, I.; Montes, M.; *Eliminacion de emisiones atmosféricas de COV's por catálisis y adsorción, CYTED*, 2008

GIODA, A.; Aquino Neto, F. R.; *Considerações sobre estudos de ambientes industriais e não-industriais no Brasil: uma abordagem comparativa. Cadernos de Saúde Pública*, v. 19, n. 5, p. 1387 – 1389, 2003.

GÖPFERICH, A.; *Mechanisms of polymer degradation and erosion, Biomaterials*, v. 17, p. 103-114, 1996.

HASHIMOTO, K.; Irie, H.; Fushilima, A.; *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12, p. 8269-8285

HESS-KOSA, K.; **Indoor quality: Sampling methodologies**, Boca Raton: CRV

- Lewis Publishers, 302p, 2002.
- IBÁÑEZ, J. A.; Litter, M. I.; Pizarro, R. A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae* – Comparative study with other Gram (-) bacteria. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, v. 157, p. 81-85.
- JONES, Andy P., *Indoor Air Quality and Health*, **Atmospheric Environmental**, vol. 33, n 1, p. 4535 – 4564, 1999.
- KHAIRUTDINOV, R. F. *Physical chemistry of nanocrystalline semiconductors* **Colloidal J.** v. 59, p. 535-548. 1997.
- MATSUZAWA, S.; Maneerat, C.; Hayata, Y.; Hirakawa, T.; Negishi, T.; Sano, T.; *Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticulas on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase.* **Applied Catalysis**, v. 83, p. 39 – 45, 2008.
- MDH - Formaldehyde Facts (2010), disponível em <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/indoorair/voc/formaldehyde.pdf>, acessado em 15 de dezembro de 2010.
- MENDELL M. J.; Heath G. A. *Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature*, **Indoor Air**, v. 15, p. 27-52, 2004.
- 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**, v. 362, p. 1785-1791, 2003.
- NASSAR, E. J.; Ciuff, K. J.; Gonçalves, R. R.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, v. 26, p. 674-677, 2003.
- OBEE, T.; Brown, R. T.; *TiO<sub>2</sub> 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**, 29, 1223-1231, 1999.
- OHTANI, B.; Adzuma, S.; Miyadzu, H.; Nishimoto, S.; Kagiya, T.; *Photocatalytic degradation of polypropylene film by dispersed titanium dioxide particles*,

- Polymer degradation and Stability**, n.23, p. 271-278, 1988.
- OHTANI, B.; Adzuma, S.; Nichimoto, S.; Kagiya, T.; *Photocatalytic degradation of polyethylene film by incorporated extra-fine particles of titanium dioxide*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 35, p. 53-60, 1992.
- OSHA fact sheet - Formaldehyde (2002), disponível em [http://www.osha.gov/OshDoc/data\\_General\\_Facts/formaldehyde-factsheet.pdf](http://www.osha.gov/OshDoc/data_General_Facts/formaldehyde-factsheet.pdf), acessado em 12 de dezembro de 2010
- OTHANI, B.; *Preparing Articles on Photocatalysis – Beyond on Illusions, Misconceptions, and Speculation*, **Chemistry Letters**, v. 37, p. 217-229, 2008.
- PAZ, Y; *Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patent's overview*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 448-460.
- PERAL, J.; Ollis, D.F. TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Deactivation by Gas-Phase Oxidation of Heteroatom Organics. **J. Molec. Catal. A: Chem.**, v. 115 p. 347-354. 1997
- PFLEGING, W.; M. Torge, M. Bruns, V. Trouillet, A. Welle, S. Wilson. [Laser- and UV-assisted modification of polystyrene surfaces for control of protein adsorption and cell adhesion](#), **Applied Surface Science**; v. 255, p.5453-5457, 2009.
- PORTELA, R.; Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Suárez, S. *Selection of TiO<sub>2</sub>-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal* **Catalysis Today**, v. 129, p. 223 – 230, 2007.
- PRUDEN, A. L.; Ollis, D. F. *Photoassisted Heterogeneous Catalysis - The Degradation of Trichloroethylene in Water*. **J. Catal.** v. 82 (2), p. 404-417. 1983.
- SAKTHIVEL A.; SELVAM P. *Mesoporous (Cr)MCM-41: A Mild and Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane*. **J. Catal.** v. 211, p. 134–143. 2002.
- SÁNCHEZ, B.; Cardona, A. I.; Romero, M.; Avila, P.; Bahamonde, A. *Influence of Temperature on Gas-Phase Photo-Assisted Mineralization of TCE Using Tubular And monolithic Catalysts*. **Catal. Today** ,v. 54, p. 369-377. 1999.
- SÁNCHEZ, B.; Coronado J.M.; Candal R., Portela, R.; Tejedor, I.; ANDERSON M.A., Tompkins, D.; Lee, T. *Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.66, p. 295–301, 2006.

- SERPONE, N.; Lawless, D.; Disdier, J.; Herrmann, J. M. *Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO<sub>2</sub> colloids - naked and with the lattice doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> cations* **Langmuir.**, v.10 (3), p. 643 - 652. 1994.
- SHAPOVALOV, V. I.; *Nanopowders and Films of Titanium Oxide for Photocatalysis: A Review*, **Glass Physics and Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 121-157, 2010.
- Shie, J.; Lee, C.; Chiou, C.; Chang, C.; Chang, C.; Chang, C.; *Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst*, **Journal of Hazardous Materials**, n. 15, p. 164–172, 2008
- SHIRAISHI, F.; Ikeda, S.; Kamikariya, N. *Photocatalytic decompositions of gaseous HCHO over thin films of anatase titanium oxide converted from amorphous in a heated air and inanaqueous solution of hydrogen peroxide*, **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 234–241, 2009.
- SHIRAISHI, F.; Ishimatsu, T. *Toluene removal from indoor air using a miniaturized photocatalytic air purifier including a preceding adsorption/desorption unit*. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p 2466- 2472, 2009.
- SPENGLER J.D.; Samet, J.M.; McCarthy, J.F., (2001) **Indoor Air Quality Handbook**. McGraw-Hill, disponível em [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=601&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=601&VerticalID=0), acessado em 17 de janeiro de 2011.
- SUN, S.; Ding, J.; Bao, J.; Gao, C.; Qi, Z.; Li, C.; *Photocatalytic Oxidation of Gaseous Formaldehyde on TiO<sub>2</sub>: An In Situ DRIFTS Study*, **Catal Letter**, v. 137, p. 239-246, 2010.
- SUPPAN, P.; *Principles of Photochemistry*; Bartholomew Press; London; pg 1-6; 1972.
- TANG, X.; Bai, Y; Duong, A; Smith, M.T.; Li, L.; Zhang, L. *Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects*. **Environment International**, p. 1210–1224, 2009.
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; Jardim, W. F (2004). *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos*. Caderno Teórico, v.3. Laboratório de Química

- Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Agosto 2004. Disponível em <http://lqa.iqm.unicamp.br>, acessado em novembro de 2009.
- WALDMAN, W. R.; *Interação entre Processos Degradativos na Blenda de Polipropileno e Poliestireno Compatibilizada com SBS*. Tese (Tese de doutorado), Campinas, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 133p.
- WANG, S; Ang, H.M.; Tade, M.O. *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art*. **Environment International**, v. 10, p. 694 – 705, 2007.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe – 2<sup>o</sup>** ed, cap. 5.8, 2001.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air quality guidelines for Europe - Regional Office for Europe 2000.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Indoor air pollutants: exposure and health effects*. Euro Reports and Studies, 78; Copenhagen, 1983.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Indoor air Quality: Organic Pollutants. Euro Reports and Studies, 111, Copenhagen, 1989..
- WU, C.; Yue, Y; Deng, X.; Hua, W.; Gao, Z. *Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations*. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 863–869, 2004.
- XU, Q., ANDERSON, M.A., *Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, p. 1939-1945, 1994.
- YU, H., Zhang, K., Rossi, C., *Experimental Study of the Photocatalytic Degradation of Formaldehyde in Indoor Air using a Nano-particulate Titanium Dioxide Photocatalyst*, **Indoor and Built Environment**, p. 529- 537, 2007.
- ZHANG, Yuanhui, **Indoor Air Quality Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 615p, 2004.
- ZHAO, J; Yang, X. *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*. **Building and Environmental**, v. 38, p. 645 – 654, 2003.
- ZHU, Y.; Li, W.; Shang, J.; *Structure and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel webnet*, **Journal of Molecular Catalysis**

**A: Chemical**, n. 202, p. 187–195, 2003.