

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

ISABEL MEDEIROS MOREIRA

***SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
APLICADOS A DESINFECÇÃO DO AR DE AMBIENTES
INTERNOS CLIMATIZADOS***

Florianópolis – SC

2011

ISABEL MEDEIROS MOREIRA

*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
APLICADOS A DESINFECÇÃO DO AR DE AMBIENTES INTERNOS
CLIMATIZADOS*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Henrique de Melo Lisboa, Dr.

Florianópolis, SC
(2011)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Adolfo e Ivone.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me acompanhar e iluminar meus caminhos, além de enviar muitas vezes verdadeiros anjos em minha vida.

Aos meus pais, Adolfo Carlos Moreira e Ivone Medeiros Moreira e aos meus irmãos, Tiago Medeiros Moreira e Daniel Medeiros Moreira, minhas pedras preciosas, por todo amor, carinho e por serem minha fonte de energia e apoio principalmente nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, professor Henrique de Melo Lisboa, possuidor de meu respeito e admiração, pela sua exemplar orientação, confiança, ajuda, amizade e aprendizado nesses anos de trabalho.

Às professoras Helena e Regina, por suas co-orientações, ensinamentos e importantes contribuições durante a realização desse trabalho.

À equipe que trabalha no Setor de Desinfecção do Hospital Universitário – HU, em especial à enfermeira Eliana Leoni, por sua disponibilidade e prontidão em ajudar na esterilização dos frascos e mangueiras do nebulizador, utilizados para pulverização das bactérias após o final de cada experimento.

À colega Nicole Menezes de Souza, do Departamento de Microbiologia, pelas inúmeras ajudas, entre elas o auxílio nas etapas de centrifugação e agitação dos caldos com as bactérias do gênero *Escherichia coli*.

Aos colegas Bruno e Luis, do LAPOÁ e também ao Vitor, do LIMA, pelo empréstimo de matérias, pela paciência e auxílio em alguns experimentos;

Ao colega Leonardo Hoinaski e ao Professor Henrique, grandes responsáveis pela aprovação do Projeto Universal do CNPq, que teve como um dos frutos este trabalho.

A Almir Turazi e ao professor Carlos Augusto Silva de Oliveira, pela atenção e empréstimo da mufla do LABConf, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Aos colegas de laboratório Valéria, Eliana, Marlon, Alvaro, Magnun, Gilson, Mariana, Leonardo, Fábio, Marina, Felipe, Diego e Mayra, pela amizade, ajuda e pelos inúmeros momentos de descontração em festas e no dia-a-dia de trabalho.

Ao colega Felipe, por sua disposição e prontidão em ajudar nas etapas experimentais e aos colegas Mayra e Diego, que também auxiliaram nos experimentos.

À grande amiga Ana Cristina Fogaça, por sua amizade e compreensão nos momentos de ausência em função da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, ao LCQAr, à Capes, pela bolsa e ao CNPq, pelo apoio financeiro a este trabalho.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e pelas contribuições a esta dissertação.

A todas as pessoas que aqui não foram citadas, mas que contribuíram de alguma forma para a realização do trabalho em questão.

*“De tudo, ficaram três coisas:
a certeza de que ele estava sempre começando,
a certeza de que era preciso continuar e
a certeza de que seria interrompido antes de terminar.
Fazer da interrupção um caminho novo.
Fazer da queda um passo de dança,
do medo uma escada,
do sono uma ponte,
da procura um encontro.”*

Fernando Tavares Sabino,

(O Encontro Marcado, 32ª edição, Ed. Record)

RESUMO

A poluição do ar em ambientes internos deve-se à presença de diferentes tipos de poluentes. Entre as diversas técnicas de tratamento do ar interno destaca-se a oxidação fotocatalítica. A oxidação fotocatalítica trata-se de um processo oxidativo avançado, caracterizando-se pela oxidação via radicais livres, como o radical hidroxila, que transforma os compostos poluentes em espécies químicas inócuas (geralmente dióxido de carbono e água). Este trabalho propôs-se a preparar e caracterizar fotocatalisadores e aplicá-los como uma alternativa para o tratamento de contaminantes presentes em ambientes internos, tais como as bactérias. Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método de Sol/Gel e depositados em filtros de fibra de vidro. Os fotocatalisadores foram caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difractometria de Raios-X (DRX). Entre os resultados obtidos nos testes de caracterização o fotocatalisador sintetizado com concentração de 0,4 M de TiO_2 e pelo Método de Deposição e Calcinação 1, revelou que nessas condições obtém-se a melhor dispersão e aderência do TiO_2 no suporte e, por esse motivo, foi selecionado para os testes de desinfecção. O fotocatalisador comercial P25 também foi utilizado para os testes de desinfecção e foi preparado na mesma concentração e mesmo método de deposição e calcinação selecionados para fins de comparação. Para realização desses testes, foi utilizada a bactéria do gênero *Escherichia coli* e uma unidade piloto, que consistiu num duto com recirculação de ar, realizada por um ventilador. Resumidamente, o funcionamento da instalação consistiu em pulverizar um cultivo de bactérias de *E. Coli*, através de um nebulizador, no interior do duto. O piloto continha quatro lâmpadas ultravioleta dispostas perpendicularmente à passagem de ar, que foram ativadas em dois momentos do experimento. Um deles sem a disposição de nenhum filtro no duto, com a finalidade de identificar a eficiência de desinfecção por fotólise. Posteriormente, foram realizados os testes com o filtro com TiO_2 sob irradiação UV. Os experimentos foram conduzidos em tempos de recirculação do fluxo de bactérias de dois e dez minutos. As amostras foram coletadas em placas de Petry com meio de cultura, expostas por dois minutos nos dois tempos de recirculação analisados. Essas placas foram colocadas logo após a seção onde as lâmpadas e o filtro estavam posicionados. Com a utilização do fotocatalisador escolhido, obtiveram-se valores bastante interessantes nos resultados de desinfecção de bactérias, principalmente com o tempo de recirculação de dez minutos. Um dos valores mais expressivos foi com a utilização de filtro com TiO_2

e lâmpadas UV acionadas (Fotocatálise), sendo obtido um percentual de 98% de redução da concentração inicial de bactérias (sem a utilização de filtro e sem lâmpadas UV acionadas). Considerando como concentração inicial as bactérias retidas no filtro sem TiO_2 e sem o acionamento das lâmpadas UV, 71% deve-se a inativação das bactérias retidas no filtro pelo fotocatalisador sintetizado através da fotocátalise. Este é um resultado bastante similar ao obtido com fotocatalisador comercial P25, ou seja, de também 71%, na inativação de bactérias retidas no filtro através da fotocátalise, após também considerar como concentração inicial as bactérias retidas no filtro sem TiO_2 e sem o acionamento das lâmpadas.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição do ar interno, *Escherichia coli*, desinfecção e fotocátalise.

ABSTRACT

Indoor air pollution due to the presence of different types of pollutants. Among the various techniques of indoor air treatment highlights the photocatalytic oxidation. The photocatalytic oxidation is an advanced oxidation process, characterized by free radical oxidation, such as the hydroxyl radical, which degrades the polluting compounds into harmless chemical species (usually carbon dioxide and water). This work aimed to prepare and characterize photocatalysts and apply them as an alternative for the treatment of indoor contaminants such as bacteria. The photocatalysts were synthesized by the method of Sol / Gel and deposited on glass fiber filters. The photocatalysts were characterized by electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Among the results of tests to characterize the photocatalyst synthesized with 0.4 M concentration of TiO_2 and the method of deposition and an annealing revealed that under these conditions we get the better dispersion and adhesion of TiO_2 in the support and for that reason, was selected for the disinfection tests. The photocatalyst P25 was also used for disinfection tests and was prepared in the same concentration and same method of deposition and annealing criteria selected for comparison. To perform these tests, we used the *Escherichia coli* bacteria and a pilot plant, which consisted of a recirculating air duct, made by a fan. Briefly, the operation of the installation consisted of spraying a bacterial culture of *E. Coli*, via a nebulizer within the duct. The pilot had four UV lamps arranged perpendicularly to the passage of air, which were activated in two stages of the experiment. One without the willingness of any filter in the pipeline, in order to identify the efficiency of disinfection by photolysis. Later, tests were performed with the filter with TiO_2 under UV irradiation. The experiments were conducted in times of recirculation flow of bacteria from two and ten minutes. The samples collected by Petry plates were exposed for two minutes over two periods of recirculation analyzed. These plates were placed after the section where were positioned the lamps and the filter. With the use of photocatalyst chosen, the values obtained very interesting results in the disinfection of bacteria, especially with the recirculation time of ten minutes. One of the values was more significant with the use of filter and UV lamps activated TiO_2 (Photocatalysis), and obtained a percentage of 98% reduction of the initial concentration of bacteria (without the use of lamps without UV filter and activated). Considering how the initial concentration of bacteria trapped in the filter without

TiO₂ and without activating the UV lamps, 71% due to inactivation of bacteria retained on the filter by photocatalyst synthesized by photocatalysis. A similar result to 71% of inactivation bacteria retained on the filter by photocatalysis, after also considering how the initial concentration of bacteria trapped in the filter without TiO₂ and without activating the lights, was obtained with the commercial photocatalyst P25.

KEYWORDS: Indoor air pollution, *Escherichia coli*, disinfection and photocatalysis.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. JUSTIFICATIVAS..... | 2 |
| 1.2. OBJETIVOS..... | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1. POLUIÇÃO DO AR EM AMBIENTES INTERNOS..... | 4 |
| 2.1.1. <i>Legislação sobre qualidade do ar interno</i> | 4 |
| 2.1.2. <i>Poluentes biológicos</i> | 5 |
| 2.2. SISTEMAS DE CLIMATIZAÇÃO..... | 6 |
| <i>Filtros de ar</i> | 6 |
| 2.3. NANOTECNOLOGIA..... | 8 |
| 2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)..... | 8 |
| 2.5. FOTOCATALISE HETEROGÊNEA..... | 10 |
| 2.5.1. <i>Radiação UV</i> | 13 |
| 2.5.2. <i>Fotocatalisadores usuais</i> | 15 |
| 2.5.3. <i>Fases cristalinas do TiO₂</i> | 17 |
| 2.6. APLICAÇÕES DA FOTOCATÁLISE..... | 19 |
| 2.6.1. <i>Materiais de construção autolimpantes</i> | 21 |
| 2.6.2. <i>Purificadores de ar</i> | 22 |
| 2.6.3. <i>Fotocatálise aplicada na desinfecção de efluentes</i> | 23 |
| <i>Escherichia coli</i> | 24 |
| 2.7. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE..... | 25 |
| 2.8. TÉCNICAS DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE TiO ₂ | 26 |
| MÉTODO SOL-GEL..... | 27 |
| 2.9. TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES..... | 29 |
| 2.9.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios-x (EDS)</i> | 29 |
| 2.9.2. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> | 32 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 34 |
| 3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL..... | 34 |
| 3.2. LIMPEZA, SÍNTESE, DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR..... | 35 |
| 3.2.2. <i>Síntese dos fotocatalisadores</i> | 37 |
| 3.2.3. <i>Deposição dos filmes</i> | 39 |
| 3.2.3. <i>TiO₂ comercial</i> | 42 |
| 3.2.4. <i>Filtros sem TiO₂</i> | 43 |
| 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR..... | 44 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) | 44 |
| 3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)..... | 46 |
| 3.4. ESCOLHA DO FOTOCATALISADOR, DO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO E CALCINAÇÃO..... | 49 |
| 3.5. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA MEDIÇÕES NO DUTO..... | 50 |
| 3.5.1. Velocidade da corrente de ar..... | 50 |
| 3.5.2. DETERMINAÇÃO DA RADIAÇÃO UV..... | 51 |
| 3.5.3. Determinação da umidade e temperatura | 52 |
| 3.6. METODOLOGIA UTILIZADA NOS TESTES DE DESINFECÇÃO..... | 53 |
| 3.6.1. Funcionamento do duto..... | 53 |
| 3.6.2. Coleta e incubação das amostras | 61 |
| 3.6.3. Eficiência do sistema..... | 62 |
| 3.6.4. Limpeza do duto e materiais..... | 65 |
| 3.6.5. <i>Escherichia coli</i> | 68 |
| 3.6.6. Suspensão de bactérias | 69 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 74 |
| 4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)..... | 74 |
| 4.1.1. Fibra sem TiO ₂ após procedimento de limpeza..... | 74 |
| 4.1.2. Método 1..... | 76 |
| 4.1.3. Método 2..... | 80 |
| 4.1.4. Fotocatalisador comercial P25 | 83 |
| 4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X..... | 85 |
| 4.2.1. Método 1..... | 85 |
| 4.2.2. Método 2..... | 87 |
| 4.2.3. Fotocatalisador comercial P25 | 89 |
| 4.3. ESCOLHA DO FOTOCATALISADOR PARA OS TESTES DE DESINFECÇÃO..... | 91 |
| 4.3.1. MEV e EDS..... | 91 |
| 4.3.2. DRX..... | 91 |
| 4.4. EXPERIMENTOS COM O PILOTO E A BACTÉRIA E. COLI..... | 92 |
| 4.4.1. Fator de nebulização..... | 92 |
| 4.4.2. Avaliação do processo de desinfecção por fotólise e fotocátalise..... | 96 |
| 4.4.3. MEV e EDS após os testes de desinfecção..... | 115 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 123 |
| 6. RECOMENDAÇÕES..... | 125 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 127 |
| ANEXO..... | 139 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema da célula eletroquímica com eletrodo de TiO ₂ sob irradiação luminosa..... | 10 |
| Figura 2: Esquema do processo de Fotocatálise Heterogênea..... | 11 |
| Figura 3: Dimerização fotoquímica de timinas..... | 14 |
| Figura 4: Formas alotrópicas do TiO ₂ | 18 |
| Figura 5: Esquema do processo de descontaminação em superfícies autolimpantes e super hidrofílicas. Fonte: FUJISHIMA e ZHANG (2006)..... | 21 |
| Figura 6: Exemplo de filtro de cerâmica porosa com TiO ₂ para tratamento de ar..... | 23 |
| Figura 7: Esquema do processo de fotocatalise na inativação de uma célula bacteriana..... | 24 |
| Figura 8: Micrografia eletrônica ampliada 10.000 vezes da bactéria <i>E. coli</i> | 25 |
| Figura 9: Química dos processos que ocorrem durante a síntese sol/gel..... | 27 |
| Figura 10: Fluxograma das etapas de síntese pelo método Sol-Gel..... | 28 |
| Figura 11: Esquema para comparação entre o microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Fonte: DEDAVID, <i>et al.</i> (2007)..... | 30 |
| Figura 12: Espectro obtido na análise de EDS mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. Fonte: MALISKA, (2010)..... | 31 |
| Figura 13: Difração de raios-X por um cristal..... | 33 |
| Figura 14: Imagens do piloto que foi utilizado para os testes de desinfecção por fotólise e por fotocatalise..... | 35 |
| Figura 15: Fluxograma dos fotocatalisadores sintetizados e caracterizados até a seleção de um dos materiais para os testes de desinfecção..... | 36 |
| Figura 16: Procedimento de limpeza dos filtros no ultra-som: A) Limpeza do filtro no ultra-som; B) Filtros secos na estufa..... | 37 |
| Figura 17: Soluções A ₁ e A ₂ sob agitação magnética leve..... | 38 |
| Figura 18: A) Solução B inserida, com o auxílio de um funil, no pipetador; B) Solução B ₁ adicionada gota a gota à solução A ₁ sob vigorosa agitação..... | 39 |
| Figura 19: Etapas do Método 1: A) Filtros imersos na solução TiO ₂ ; B) Filtros retirados da solução após 30 minutos; C) Filtros secos na estufa, a 105°C, por 1 hora; D) Filtros calcinados na mufla, a 500 °C, por 4 horas..... | 40 |
| Figura 20: Etapas do Método 2: A) Filtros imersos na solução de TiO ₂ a 60 °C por 12 horas; B) Filtros retirados da solução; C) Filtros lavados com água destilada; D) Filtro disposto em cadinhos; E) Filtros calcinados em uma mufla, a 500°C, por 2 horas..... | 41 |
| Figura 21: Limpeza da fibra com solução de HCl e NaOH, antes da deposição de TiO ₂ comercial - P25– Degussa..... | 42 |
| Figura 22: A) Preparo da solução de TiO ₂ – P25 em ultra-som; B) Posterior deposição da fibra por 30 minutos..... | 43 |
| Figura 23: Preparo das amostras para análise de MEV e EDS: A) Amostras de fibras de vidro fixadas em pequenas fitas de carbono; B) Amostras recobertas | |

| | |
|--|----|
| com ouro no <i>sputter coater</i> ; C) Amostras após o recobrimento; D) Amostras posicionadas no interior do equipamento..... | 45 |
| Figura 24: Microscópio eletrônico de Varredura utilizado nas análises..... | 46 |
| Figura 25: Difrátometro de raios-X utilizado para avaliação das amostras..... | 47 |
| Figura 26: A) e B) Amostra das soluções resultantes de TiO ₂ (concentração de 0,4 M e 0,6 M) sintetizados a partir do Butóxido de Titânio, antes do tratamento térmico; C) pó obtido após tratamento térmico (concentração de 0,4 M e 0,6 M) pelo Método 1; D) pó obtido após tratamento térmico (concentração de 0,4 M e 0,6 M) pelo Método 2..... | 48 |
| Figura 27: Amostras do pó de TiO ₂ – P25: A) antes do tratamento térmico; B) Após tratamento térmico..... | 49 |
| Figura 28: Suporte do duto para o meio filtrante de fibra de vidro..... | 49 |
| Figura 29: Forno utilizado para tratamento térmico nas amostras de filtro maiores: A) Forno fechado; B) Forno aberto..... | 50 |
| Figura 30: Termo-anemômetro que foi utilizado no experimento..... | 51 |
| Figura 31: A) Lâmpadas UV-A com indicação do local onde foi posicionado o equipamento; B) Radiômetro que foi utilizado para a medição..... | 52 |
| Figura 32: A) Equipamento utilizado para medir a temperatura e umidade; B) Medidor inserido na seção de injeção de amostras do duto..... | 52 |
| Figura 33: Esquema simplificado da instalação para teste de desinfecção..... | 54 |
| Figura 34: A) Pulverização de bactérias na seção de injeção de amostra; B) Suporte com as três placas de Petry na seção de coleta de amostra..... | 54 |
| Figura 35: Placa, com poucas colônias, após recirculação do fluxo contaminado por 10 minutos..... | 55 |
| Figura 36: Esquema das etapas utilizadas nos testes de desinfecção com pulverização e recirculação de bactérias por dois minutos. (OBS: a descrição dos códigos usados na figura encontra-se logo abaixo)..... | 57 |
| Figura 37: Esquema das etapas realizadas nos testes de desinfecção com pulverização e recirculação de bactérias por dez minutos. (OBS: a descrição dos códigos usados na figura encontra-se logo abaixo)..... | 58 |
| Figura 38: Placas dos brancos obtidas com a exposição ao fluxo de ar por 2 minutos, após a recirculação do ar por 8 minutos..... | 60 |
| Figura 39: A) Estufa utilizada para o crescimento das colônias; B) Placas amostradas armazenadas dentro da estufa por 24 horas..... | 61 |
| Figura 40: Contagem de colônias de <i>E. coli</i> em placa de Petry..... | 62 |
| Figura 41: Materiais após esterilização em óxido de etileno: A) Mangueiras e potes de nebulização; B) Mangueiras que direcionaram o fluxo ao interior do duto..... | 65 |
| Figura 42: Filtros expostos a lâmpada ultravioleta germicida UV-C por 15 minutos..... | 66 |
| Figura 43: Vista da parte superior do duto, com destaque para a seção de injeção, suporte para entrada do filtro e seção de coleta. Todas se apresentam abertas para facilitar a evaporação do desinfetante no interior do duto..... | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 44: Materiais esterilizados: A) Solução de PBS; B) e C) Tubos com caldos (CTS); D) Solução com Ágar (ATS) e E) Ágar distribuído nas placas de Petry..... | 68 |
| Figura 45: A) Esquema da técnica de semeadura por esgotamento em placa Fonte: (http://www.icb.ufmg.br/mic/mic/m-42.html); B) Colônias de <i>Escherichia coli</i> . isoladas pela mesma técnica..... | 69 |
| Figura 46: Transferência de colônias para o CTS..... | 70 |
| Figura 47: Agitação da suspensão de bactérias a 85 rpm e 37°C..... | 70 |
| Figura 48: Centrifugação da amostra a uma velocidade de 2500 rpm por 5 minutos..... | 71 |
| Figura 49: A) Sedimento bacteriano após centrifugação; B) Descarte do sobrenadante; C) Sedimentos ressuspensos com a adição de solução de PBS; D) cultivo pronto para ser pulverizado..... | 72 |
| Figura 50: Micrografias do filtro sem TiO ₂ após processo de limpeza e sem tratamento térmico..... | 74 |
| Figura 51: Espectros EDS em diferentes pontos da fibra antes da deposição de TiO ₂ | 75 |
| Figura 52: Micrografias do Método 1, com concentração de TiO ₂ de 0,4 M..... | 76 |
| Figura 53: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,4 M pelo método de deposição e calcinação 1..... | 77 |
| Figura 54: Micrografias do Método 1, com concentração de TiO ₂ de 0,6 M..... | 78 |
| Figura 55: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,6 M pelo método de deposição e calcinação 1..... | 79 |
| Figura 56: Micrografias do Método 2 com concentração de TiO ₂ de 0,4 M..... | 80 |
| Figura 57: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,4 M pelo método de deposição e calcinação 2..... | 81 |
| Figura 58: Micrografias do Método 2, com concentração de TiO ₂ de 0,6 M..... | 82 |
| Figura 59: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,6 M pelo método de deposição e calcinação 2..... | 83 |
| Figura 60: Micrografias do TiO ₂ comercial P25..... | 84 |
| Figura 61: Espectro EDS do fotocatalisador P25 aderido a fibra, com concentração 0,4 M pelo método de deposição e calcinação 1..... | 85 |
| Figura 62 : Difratoograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,4 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 1..... | 86 |
| Figura 63: Difratoograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,6 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 1..... | 86 |
| Figura 64: Difratoograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,4 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 2..... | 87 |
| Figura 65: Difratoograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,6 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 2..... | 88 |
| Figura 66: Difratoograma de raios X do fotocatalisador comercial P25 após o método de deposição e calcinação 1..... | 89 |
| Figura 67: Difratoograma de raios X do fotocatalisador comercial P25, assim como foi adquirido..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 68: Resultados de placas incontáveis: 1) Concentração de bactérias no nebulizador (1µl); 2) Concentração de bactérias aerolizadas (S/filtro)..... | 93 |
| Figura 69: Fotos das placas com tempo de experimento de dois minutos: 1) Concentração nebulizada; 2) Concentração aerolizada..... | 95 |
| Figura 70: Fotos das placas com tempo de experimento de dez minutos: 1) Concentração nebulizada; 2) Concentração aerolizada..... | 95 |
| Figura 71: Efeito da fotólise no sistema recirculado por dois minutos em dias diferentes: 1) Placa amostrada sem filtro e 2) Placa amostrada sem filtro com lâmpadas UV-A acionadas..... | 99 |
| Figura 72: Efeito do poder de retenção do filtro no sistema recirculado por dois minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada com filtro sem TiO ₂ depositado..... | 100 |
| Figura 73: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dois minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada com filtro sem TiO ₂ ; 3) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (a partir de butóxido) e com UV-A; 4) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (a partir de butóxido)..... | 105 |
| Figura 74: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dois minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada com filtro sem TiO ₂ ; 3) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (P25) e UV-A; 4) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (P25)..... | 105 |
| Figura 75: Efeito da fotólise no sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada sem filtro com lâmpadas UV-A acionadas..... | 108 |
| Figura 76: Efeito do poder de retenção do filtro no sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) placa amostrada com filtro sem TiO ₂ depositado..... | 109 |
| Figura 77: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada com filtro sem TiO ₂ ; 2) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (P25); 3) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (P25) e UV-A..... | 113 |
| Figura 78: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada com filtro sem TiO ₂ ; 2) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (a partir de butóxido); 3) Placa amostrada com filtro com TiO ₂ (a partir de butóxido) e UV-A..... | 114 |
| Figura 79: Micrografias da fibra de vidro sem TiO ₂ : A) Após pulverização de bactérias no experimento de dois minutos; B) Após pulverização de bactérias no experimento de dez minutos..... | 115 |
| Figura 80: Micrografias com filtro sem TiO ₂ exposta a luz UV-A: A) Amostra visualizada após o tempo de experimento de dois minutos; B) Amostra visualizada após tempo de experimento de dez minutos; C) Amostra de bactéria com filtro sem TiO ₂ e sem UV-A..... | 117 |
| Figura 81: Micrografias com filtro com TiO ₂ a partir de butóxido de titânio com bactérias expostas a luz UV: A e B – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dois minutos; C e D – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dez minutos..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| Figura 82: Espectros EDS indicando a presença de TiO_2 nas amostras observadas: A) Referente a imagem observada na Figura 31B; B) Referente a imagem observada na Figura 31C..... | 119 |
| Figura 83: Micrografias com filtro com TiO_2 comercial P25 com bactérias expostas a luz UV: A e B – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dois minutos; C e D – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dez minutos..... | 120 |
| Figura 84: Espectros EDS indicando a presença de TiO_2 nas amostras observadas: A) Referente a imagem observada na Figura 33B; B) Referente a imagem observada na Figura 33C..... | 121 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|-----|
| Gráfico 1: Eficiência de retenção ou inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dois minutos..... | 98 |
| Gráfico 2: Eficiência de inativação de <i>E. coli</i> com o fotocatalisador sintetizado e comercial, nos experimentos de dois minutos..... | 103 |
| Gráfico 3: Eficiência de retenção ou inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dez minutos..... | 108 |
| Gráfico 4: Eficiência de inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dez minutos..... | 111 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: CLASSIFICAÇÃO DOS FILTROS E A EFICIÊNCIAS..... | 7 |
| Tabela 2: Processos oxidativos avançados..... | 9 |
| Tabela 3: Diferentes tipos de radiação UV..... | 14 |
| Tabela 4: Características de dois dióxidos de titânio comerciais em pó..... | 17 |
| Tabela 5: Diferentes aplicações do processo de fotocatalise..... | 250 |
| Tabela 6: Concentrações de bactérias no nebulizador e aerolizadas, e fator de nebulização, nos dois experimentos..... | 92 |
| Tabela 7: Resultados dos experimentos realizados por um período de dois minutos..... | 97 |
| Tabela 8: Resultados de inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dois minutos com fotocatalisador sintetizado..... | 102 |
| Tabela 9: Resultados de inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dois minutos com fotocatalisador comercial..... | 103 |
| Tabela 10: Resultado dos experimentos realizados por um período de dez minutos..... | 107 |
| Tabela 11: Resultados de inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dez minutos com fotocatalisador sintetizado..... | 110 |
| Tabela 12: Resultados de inativação de <i>E. coli</i> nos experimentos de dez minutos com fotocatalisador comercial..... | 111 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATCC – American Type Culture Collection
ATS - Agar Trypticase Soy
BC- Banda de Condução
BV- Banda de Valência
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
C_{aerolizada} - Concentração de bactérias aerolizadas nas placas
C_{nebulizador} - Concentração da suspensão de bactérias nebulizada
CTS - Caldo Trypticase Soy
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CO₂ – Dióxido de Carbono
CVD – Deposição Química de Vapor
DRX – Difractometria de Raios-X
E. coli – *Escherichia coli*
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
EMC – Engenharia Mecânica
ENQ – Engenharia Química.
EPA – Environmental Protection Agency
eV – Elétron-Volt
FD – Fator de Diluição
FH – Fotocatálise Heterogênea
FN – Fator de Nebulização
F_{S/TiO2} - Filtro sem dióxido de titânio.
F_{TiO2/B} – Filtro com dióxido de titânio sintetizado a partir de butóxido de titânio.
F_{TiO2/B+UV} - Filtro com dióxido de titânio sintetizado a partir de butóxido de titânio com a incidência de lâmpadas Ultra Violeta.
F_{TiO2/P25} – Filtro com dióxido de titânio comercial P25.
F_{TiO2/P25+UV} - Filtro com dióxido de titânio comercial P25 com a incidência de lâmpadas Ultra Violeta.
H₂O₂ – Água Oxigenada
HU – Hospital Universitário
ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LABconf – Laboratório de Conformação Mecânica
LABMAT – Laboratório Interdisciplinar de Materiais
LAPOÁ – Laboratório de Potabilização das Águas

LCMAI - Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens
LCQAr – Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LEMA - Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LIDI - Laboratório de Imunologia e Doenças Infecciosas
LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente
M - Molar
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
 μL – Microlitro
nm - Nanômetro
 $\text{OH}\cdot$ - Radical Hidroxila
PBS - Phosphate Buffer Saline
POA – Processos Oxidativos Avançados
PVD – Deposição Física de Vapor
 Q_{amostra} - Vazão de amostragem
SED – Síndrome do Edifício Doente
SF - Sem filtro
SF+UV – Sem filtro mais com lâmpada Ultra violeta
 $t_{\text{amostragem}}$ – Tempo de amostragem
 TiO_2 - Dióxido de Titânio
UV – Ultra Violeta
UV – Vis – Ultra Violeta e Visível
UFC – Unidade Formadora de Colônias
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

1. INTRODUÇÃO

É possível observar, na atualidade, uma preocupação maior com a poluição do ar em ambientes internos através do crescente número de pesquisas realizadas nesta área. O interesse com a poluição de ambientes internos começou a ser estudado a partir das décadas de 60 (SPENGLER *et al.*, 2004) e 70 (DILGUERIAN, 2005; STERLING *et al.*, 1991).

No Brasil, a preocupação com a qualidade do ar interno veio à tona com o falecimento do ministro das comunicações Sérgio Motta, em 1998, que teve seu quadro clínico agravado pela bactéria *Legionella pneumophila*. O crescimento e proliferação deste microrganismo e de outros tipos de bactérias estão geralmente associados à má manutenção de sistemas de climatização.

O número de novas tecnologias criadas a fim de reduzir muitos dos poluentes ambientais, como na água, no ar e no esgoto, tem crescido a cada ano. A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia emergente que está cada vez mais sendo utilizada para o tratamento de diferentes poluentes e que pode ser considerada, de acordo com Chis, *et al.*, (2005) bem adaptada ao tratamento de ar interno.

Este trabalho tem como objetivo principal preparar, caracterizar e testar fotocatalisadores depositados em manta de fibra de vidro, destinados à desinfecção do ar em dutos de condicionamento de ambientes internos. A bactéria *E. coli* foi utilizada para obter a eficiência de desinfecção por fotólise, além da eficiência de desinfecção do filtro com o fotocatalisador com e sem a incidência de luz UV.

O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) mediante o Edital Universal n.º 481486/2008-9 foi quem financiou este trabalho. Ele se insere nas linhas de pesquisas desenvolvidas pelo Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/ENS/UFSC) sobre poluição do ar interno. Em consequência disto, alguns trabalhos foram gerados, como as dissertações de mestrado de Piceli (2005) e Quadros (2008) e o Trabalho de Conclusão do Curso de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental de Moreira (2008). Do mesmo modo, este trabalho também se insere na linha de pesquisa do LCQAr em fotocatalise, que já foi tema de alguns Trabalhos de Conclusão do Curso de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (BRANCHER, 2010; CAMPOS, 2009); e de dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (OLIVEIRA, 2011).

1.1. JUSTIFICATIVAS

A maioria das pessoas passa boa parte de seu tempo dentro de ambientes internos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1998) as horas gastas dentro desses ambientes correspondem a mais de 90 % do tempo, em alguns países. Segundo a “*Environmental Protection Agency*” – EPA (2009), a poluição do ar interno está entre os cinco maiores riscos ambientais para a saúde do ser humano.

Desde a década de 70, os processos de sucção de ar externo, aquecimento, resfriamento, distribuição e eliminação dos subprodutos provenientes da presença humana e dos equipamentos, criaram a necessidade da instalação de grande número de dutos através de todas as estruturas dos edifícios. No entanto, os filtros utilizados para purificar o ambiente e o conjunto de dutos utilizados começaram a converter-se em criadouros de vários tipos de microrganismos (STERLING *et al.*, 1991).

Por sua vez, os microrganismos, por possuem a capacidade de sofrerem mutação, ocasionam a cada ano novos surtos, que infectam e matam animais e pessoas de diferentes maneiras em todo mundo. Pode-se destacar entre esses surtos, a gripe aviária em 2003, e a gripe suína, que surgiu em 2009 e que se espalhou por todo o mundo (VEJA, 2009). Um dos surtos mais recentes, registrado na Alemanha, foi ocasionado pela bactéria *E. coli* em junho de 2011 (VEJA, 2011).

De acordo com Jacoby *et al.* (1998) doenças como tuberculose, legioneloses, gripes, resfriados, caxumba, sarampo, rubéola, varíola, pneumonia, meningite, difteria, aspergiloses e escarlatina são transmitidas via aerossóis contaminados. Desses aerossóis, um grande número são alérgenos, que podem ser responsáveis por casos de asma além de outras doenças respiratórias.

A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados, que são aqueles que utilizam radicais livres, como o radical hidroxila, para degradar os compostos poluentes em espécies químicas inócuas (geralmente dióxido de carbono e água). É de fundamental importância o estudo da aplicação dessa tecnologia como forma de tratamento de poluentes microbiológicos do ar em ambientes internos climatizados. No presente trabalho, a aplicação desta tecnologia foi utilizada através da deposição do TiO_2 em filtros de ar condicionado que foram ativados pela luz UV no estudo da desinfecção de um fluxo de ar contaminado pela bactéria *E. coli*. Os experimentos foram conduzidos em um reator que simula um duto de transporte de ar de sistemas de climatização de edifícios.

1.2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e testar fotocatalisadores depositados em manta de fibra de vidro, destinados à desinfecção do ar em dutos de condicionamento de ambientes internos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar TiO_2 , pelo método sol/gel e depositá-lo em filtros de fibra de vidro para tratamento de ar interno;
- Avaliar o potencial de desinfecção do fotocatalizador sintetizado sobre a bactéria *E. coli*, e compará-lo com o obtido pelo fotocatalisador comercial Degussa P25.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUIÇÃO DO AR EM AMBIENTES INTERNOS

De acordo com Dilguerian (2005) até a década de 70 a preocupação com a qualidade do ar limitava-se ao ar externo, devido aos grandes índices de poluição provenientes de contaminantes como o gás carbônico, fuligem, além de outras substâncias jogadas na atmosfera. A poluição do ar interno está entre os cinco maiores riscos ambientais para a saúde de acordo com a “*Environmental Protection Agency*” - EPA (2009).

Uma grande parcela da humanidade está exposta a diferentes produtos químicos e poluentes com níveis mais elevados em ambientes internos que aos externos (WHO, 2006). De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2005), a poluição do ar interno é responsável pela morte de 1,6 milhões de pessoas todo o ano, o que corresponde a uma morte a cada 20 segundos. O ambiente interno é o local onde as pessoas passam a maior parte do seu tempo, mais de 90% em alguns países (WHO, 1998).

A Síndrome do Edifício Doente (SED) ou (“*SBS – Sick Building Syndrome*”) tem sido relatada com maior frequência desde 1970. A principal causa deste problema foi a substituição da ventilação natural dos edifícios pela ventilação movida à energia (REDLICH *et al.*, 1997).

O termo Síndrome do Edifício Doente (SED) é usado para descrever situações em que a ocupação de um edifício tem relação com a saúde e efeitos sobre o conforto dos ocupantes, estando estes problemas diretamente associados ao tempo passado dentro do edifício, mas que, no entanto, nenhum tipo de doença pode ser identificado (EPA, 1991).

2.1.1. Legislação sobre qualidade do ar interno

De acordo com Carmo e Prado (1999) as pesquisas na área de qualidade do ar interno tiveram um grande impulso nos anos 90, principalmente na Europa e nos Estados Unidos. O Brasil pouco se desenvolveu nessa área e certamente há muitos edifícios com problemas de qualidade do ar.

Entretanto, o país já conta com algumas regulamentações, publicadas pelo Ministério da Saúde e Agência Nacional de Vigilância Sanitária, que demonstram uma preocupação com a qualidade do ar em

ambientes internos. Tais regulamentações são a Portaria 3.523 (BRASIL, 1998), que introduziu critérios e procedimentos para limpeza e manutenção dos sistemas de climatização e a Resolução nº 9 (BRASIL, 2003), que determina Padrões Referenciais de Qualidade do Ar de Interiores em ambientes climatizados artificialmente, de uso público e coletivo.

2.1.2. Poluentes biológicos

Mesmo que o ar geralmente não ofereça condições para o crescimento de microrganismos, ele representa um excelente meio de dispersão. A permanência dos microrganismos no ar pode ser de segundos, minutos, horas, dias, meses e até anos. Seu deslocamento é também muito variado, podendo ocorrer em diferentes distâncias, como milímetros, centímetros, metros, quilômetros ou milhares de quilômetros (SILVA FILHO e OLIVEIRA, 2007).

A contaminação do ar interno com microrganismos pode ocorrer sob diferentes circunstâncias, sendo que na maioria das vezes, entre as principais causas estão a falha no projeto do edifício, no sistema de ventilação ou do ar condicionado, o que permite a proliferação desses pequenos seres (CARMO e PRADO, 1999).

Os microrganismos patogênicos são as maiores preocupações nas investigações de qualidade do ar interno. Esses pequenos organismos são capazes de provocar doenças aos indivíduos mais suscetíveis presentes no interior de um edifício e muitas dessas doenças são ocasionadas por fungos, vírus e bactérias (HESS KOSA, 2002).

De acordo com Carmo e Prado (1999) a principal solução para diminuir os problemas com microrganismos nos ambientes internos é evitar, ou pelo menos reduzir, o crescimento dos mesmos. O uso de filtros eficientes no sistema de tomada de ar externo é apontado entre os procedimentos que podem ser aplicados a fim de alcançar esse objetivo. A aplicação desse procedimento é importante principalmente para controlar a entrada de esporos de fungos e outros contaminantes biológicos. Além disso, salienta-se que tais filtros devem ser trocados periodicamente.

2.2. SISTEMAS DE CLIMATIZAÇÃO

Um sistema de climatização bem concebido, instalado, operado e mantido, pode promover uma boa qualidade do ar interno. Quando procedimentos adequados não forem seguidos, pode resultar em problemas do ar nos ambientes fechados (EPA, 1990)

O conceito de climatização é definido, segundo a Portaria 3.523 do Ministério da Saúde de 28 de agosto de 1998, como “*o conjunto de processos empregados para se obter, por meio de equipamentos em recintos fechados, condições específicas de conforto e boa qualidade do ar, adequadas ao bem-estar dos ocupantes*”.

É grande o número de pessoas que passam grande parte de seus dias dentro de ambientes internos que possuem sistemas mecânicos de aquecimento, ventilação e ar condicionado, conhecido também pela sigla HVAC - “*Heating, Ventilation and Air Conditioning*”.

De acordo com Mckinney (2004) os sistemas de ar condicionado têm criado ambientes que permitem a sobrevivência de vários microrganismos, podendo assim, afetar adversamente a saúde das pessoas.

Filtros de ar

Entre os principais componentes de um sistema de climatização estão as serpentinas, a bandeja do condensado, o sistema de distribuição, as torres de resfriamento e os refrigeradores, além dos filtros de ar.

A NBR 16401 da ABNT adota a classificação dos filtros utilizada pela EN 779:2000, que determina a eficiência dos filtros grossos por ensaio gravimétrico com poeira padronizada. Esta resolução determina também a eficiência dos filtros finos em relação à retenção de partículas de 0,4 µm produzidas por dispersão de aerossol líquido. A Tabela 1, traz a classe dos filtros e as respectivas eficiências, de acordo a NBR 16401 - ABNT (2008).

Tabela 1: CLASSIFICAÇÃO DOS FILTROS E SUAS EFICIÊNCIAS.

| CLASSIFICAÇÃO DOS FILTROS | EFICIÊNCIA (%) |
|---------------------------|--|
| Grossos | Gravimétrica média E_g % |
| G1 | $50 \leq E_g < 65$ |
| G2 | $65 \leq E_g < 80$ |
| G3 | $80 \leq E_g < 90$ |
| G4 | $90 \leq E_g$ |
| Finos | Para partículas de $0,4\mu\text{m}$ E_f % |
| F5 | $40 \leq E_f < 60$ |
| F6 | $60 \leq E_f < 80$ |
| F7 | $80 \leq E_f < 90$ |
| F8 | $90 \leq E_f < 95$ |
| F9 | $95 \leq E_f$ |

Fonte: NBR 16401 - ABNT, (2005).

Níveis de filtragem mínimos, dependendo da aplicação comum, são também definidos pela ABNT (2008). A condição e a qualidade do meio filtrado e suas instalações são muito importantes para determinar a capacidade de proteção dos componentes do sistema de ar condicionado, que entregará um ar puro e, assim, uma boa qualidade de ar interno ao edifício. A ausência de vazamentos ao redor do filtro, como lacunas entre os mesmos, é fundamental para que a eficácia dos filtros possa ser alcançada (BEARG, 2004).

É recomendado que os filtros sejam limpos mensalmente ou, quando descartáveis, até a sua obliteração (máximo três meses de utilização) (BRASIL, 1998 e 2003). No estudo realizado por Cartaxo, *et al.*, (2007) foi encontrada, nos filtros de ar condicionados analisados, uma elevada presença de bactérias patogênicas, como *Bordetella parapertussis*, *Staphylococcus* e *Actinomyces*, o que indicou uma situação de potencial risco para a saúde humana.

2.3. NANOTECNOLOGIA

De acordo com a National Science and Technology Council (2004) a nanotecnologia é definida como a compreensão e o controle da matéria, em dimensões com cerca de 1 a 100 nanômetros.

As nanopartículas, que são partículas da ordem de um a cem nanômetros, apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas, distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais (QUINA, 2004). Englobando a ciência da nano escala, no campo da engenharia e tecnologia, a nanotecnologia envolve a criação de imagens, medição, modelagem e manipulação da matéria nessa escala de comprimento (NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL, 2004).

As nanopartículas, por possuírem uma grande área superficial, em muitos casos, possuem excelentes propriedades de adsorção de metais e substâncias orgânicas. Além disso, as propriedades redox e/ou de semicondutor, das nanopartículas, podem ser aproveitadas em processos de tratamento de efluentes industriais e de águas e solos contaminados, baseados na degradação química ou fotoquímica de poluentes orgânicos (QUINA, 2004).

2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Processos Oxidativos Avançados (POA) é a denominação utilizada para os processos que utilizam o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) para oxidar poluentes em espécies químicas inócuas (geralmente dióxido de carbono e água) (QUADROS e SCHIRMER, 2008).

Os POA são processos considerados limpos e não seletivos, que podem degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. Além disso, eles podem ser usados para destruir compostos orgânicos, tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004) os POA apresentam uma série de vantagens, entre elas:

- Mineralização do poluente e não somente transferência de fase;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários (aqueles que não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento e outros processos);

- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante e com rápida cinética de reação;
- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos (se quantidades adequadas de oxidantes forem utilizadas);
- Quando utilizados no tratamento de água, geralmente melhoram as propriedades organolépticas do efluente tratado;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo aos tratamentos;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Os POA são divididos, conforme a Tabela 2, em dois grupos, os sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Nos sistemas homogêneos o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados. Consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado, geralmente aplicado para efluentes líquidos (QUADROS e SCHIRMER, 2008). Já os sistemas heterogêneos são caracterizados pela utilização de catalisadores sólidos, tal como ocorre com o processo de fotocatalise heterogênea (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 2: Processos oxidativos avançados.

| Sistemas | Sem irradiação | Com irradiação |
|---------------------|---|---|
| Homogêneos | O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ | O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV UV/vácuo H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV |
| Heterogêneos | Elétron-Fenton | TiO ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV |

Fonte: ALBERICI (1996).

2.5. FOTOCATALISE HETEROGÊNEA

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

Um dos trabalhos pioneiros em FH foi desenvolvido por Fujishima e Honda (1971) que demonstrou experimentalmente, através de uma célula eletroquímica (esquema apresentado na Figura 1) o fenômeno da fotocatalise, com a eletrólise da água à oxigênio a partir de TiO_2 , sem que uma fonte de energia elétrica tenha sido aplicada. Quando o eletrodo de TiO_2 foi irradiado com uma fonte luminosa, a corrente registrada no voltímetro foi proporcional à intensidade da luz. Foi observado, a partir da direção da corrente, que ocorreu uma reação de oxidação no eletrodo de TiO_2 e uma de redução no eletrodo de platina (Pt). A reação de oxidação foi notável através da formação de oxigênio, resultante da eletrólise da água. Já a reação de redução foi observada em forma de energia elétrica, devolvida à carga exterior.

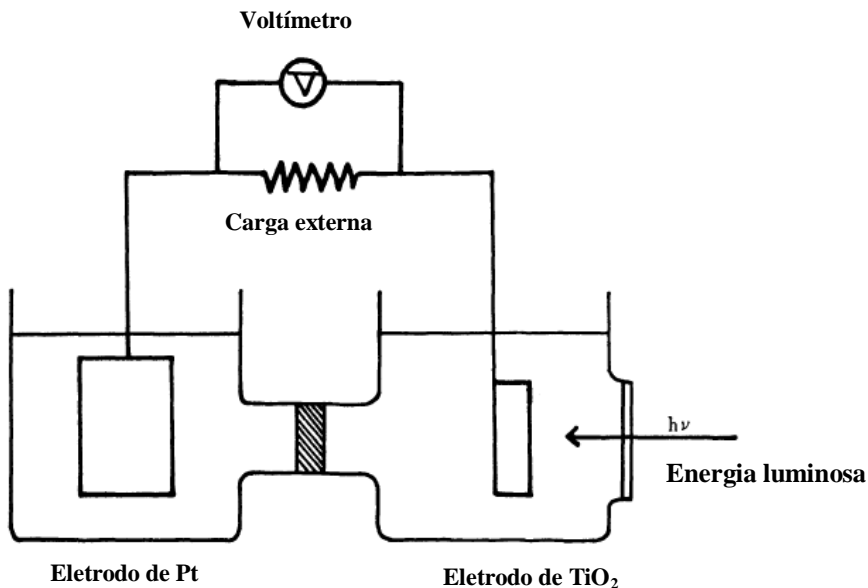


Figura 1: Esquema da célula eletroquímica com eletrodo de TiO_2 sob irradiação luminosa. Fonte: (Fujishima e Honda, 1971).

Na fotocatalise heterogênea, o catalisador é fixado a um material suporte, colocado em meio ao fluxo de efluente a ser tratado, seja este meio líquido ou gasoso (QUADROS e SCHIRMER, 2008). Neste tipo de processo, um semiconductor (geralmente o TiO_2) é ativado por luz solar ou artificial ($h\nu$). O semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “*bandgap*”, conforme o esquema da Figura 2 (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

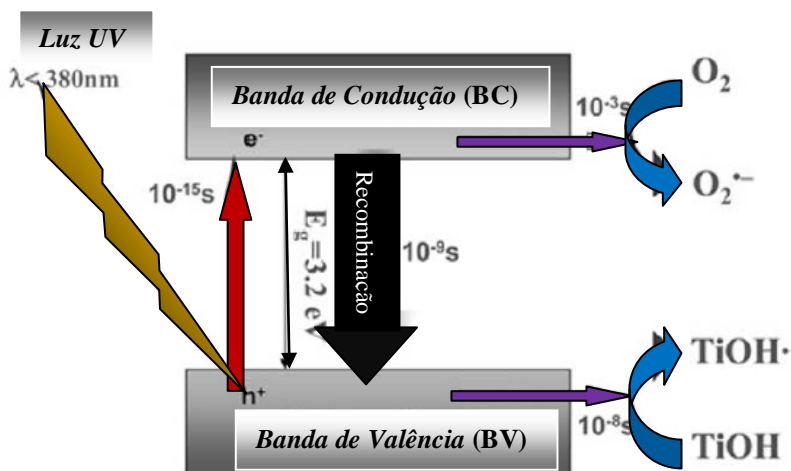


Figura 2: Esquema do processo de Fotocatálise Heterogênea.

Fonte: Adaptado de KRISHNA, *et al.*, (2005).

Quando um fotocatalisador é irradiado com fótons, com energia maior ou igual ao do semiconductor, ou maior que a “ E_g - energia de bandgap” (TiO_2 possui $E_g = 3,2\text{ eV}$), o elétron (e^-) é transferido para a banda de condução (BC) deixando um buraco ou lacuna com carga positiva (h^+) na banda de valência (BV) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; FUKUNAGA, 2003). Esse par de cargas foto excitadas, que ocorre dentro de uma partícula, é denominado par de elétron/buraco (WADE, 2005) e são originados graças às imperfeições existentes na superfície do fotocatalisador após ser sintetizado (ROMAN, 2006). Estes buracos apresentam potenciais na faixa de $+2,0$ a $+3,5\text{ eV}$, variando com o tipo de semiconductor adotado. O potencial gerado, por ser bastante positivo, é capaz de gerar radicais $\text{OH}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na banda de valência do semiconductor. Enquanto isso, o elétron da

banda de condução reage com o O₂ do ar, gerando espécies reativas como o peróxido e ânions superóxidos (QUADROS *et. al.*, 2008). No momento em que o fornecimento de energia luminosa é interrompido, o fotocatalisador retorna ao seu estado inicial inativo (QUADROS e SCHIRMER, 2008).

Considera-se o radical hidroxila OH• como a espécie oxidante dominante no processo de fotocatalise. Ele é produzido na superfície do fotocatalisador e com o aumento da área superficial, é esperada também uma maior produção de OH• e, conseqüentemente, uma maior degradação de poluentes. Entretanto, parece haver um valor limite de área superficial específica ótima, que resulta em uma degradação de orgânicos máxima (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As equações 1, 2, 3 e 4, a seguir, podem ser utilizadas para descrever o processo de fotocatalise. A Equação 1 representa o início do processo de fotocatalise, em que ocorre a ativação do semicondutor. Nesse caso, o TiO₂ sofre a incidência do fóton ($h\nu$) com energia suficiente (MO *et al.*, 2009; MOURÃO *et al.*, 2009)



Com a ativação do semicondutor, são formados poderosos agentes oxidantes (h^+) e redutores (e^-) na superfície do TiO₂. Os agentes oxidantes (h^+) podem produzir o radical hidroxila (OH•) através da reação com a água adsorvida ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$) (Equação 2), ou através da reação com os íons (OH^-_{ads}) adsorvidos na superfície da partícula do TiO₂ (Equação 3), segundo Mourão *et al.* (2009).

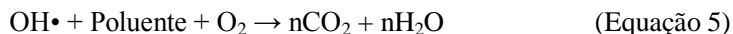


A Equação 4 expressa a reação de redução, que ocorre na banda de condução, entre o elétron (e^-) e o oxigênio adsorvido no fotocatalisador. Com essa reação é produzido o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}_{\text{ads}}$), o qual pode originar o íon peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esse íon, por sua vez, é capaz de originar o radical hidroxila (OH•) (OKAMOTO *et al.*, 1985)



A Equação 5 expressa a reação do radical hidroxila (OH•), formado pelas reações de oxidação e redução, com o poluente, na

presença de oxigênio. Os produtos da reação são dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) (MO *et al.*, 2009).



A energia necessária de um fóton para gerar o par de elétron/buraco em um fotocatalisador pode ser relacionada ao seu comprimento de onda, de acordo com a Equação 6 (WADE, 2005).

$$\lambda \text{ (nm)} \leq 1240 / E_g \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

E_g – Energia de Band Gap (eV)

λ – Comprimento de onda (nm)

A eficiência de um fotocatalisador é medida em termos de número de reações ocorridas por fóton absorvido, o que depende da taxa de geração, destino de migração do fóton e dos níveis de energia do par de elétron/buraco foto-excitados. A taxa em que esse par de elétron/buraco é gerado é primeiramente determinada por condições de irradiação, tais como os fluxos e energias de fótons e, por outro lado, pelas características de absorção óptica das partículas do fotocatalisador, tais como sua *energia de bandgap*, tamanho e área superficial das partículas (WADE, 2005). Além disso, de acordo com Suri, *et al.* (1993) a atividade do fotocatalisador pode ser influenciada pela morfologia do cristal, capacidade de adsorção e a baixa capacidade de recombinação do par elétron buraco.

2.5.1. Radiação UV

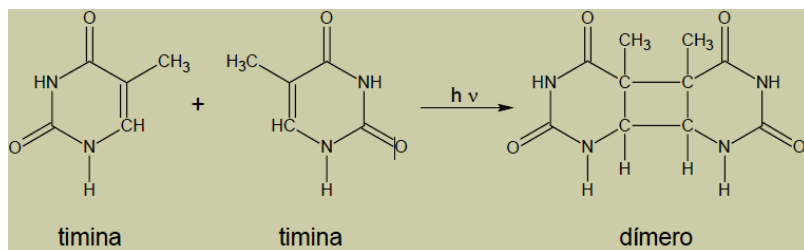
Conforme já foi explicado, para que o processo de fotocatalise ocorra é necessária ativação do semicondutor através de uma luz UV ou visível. A radiação eletromagnética da luz ultravioleta varia entre 400 e 10 nm e está subdividida em várias regiões (MASSCHELEIN, 2002). A Tabela 3, a seguir, classifica os diferentes tipos de radiação UV com as respectivas faixas de radiação.

Tabela 3: Diferentes tipos de radiação UV

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

Fonte: MASSCHELEIN (2002)

Além disso, a utilização de somente a radiação ultravioleta pode ser usada como forma de tratamento de poluentes. Em microrganismos, a luz ultravioleta é absorvida pelas moléculas de proteínas de RNA e DNA. O DNA é um polímero de ácido nucléico formado por uma dupla-hélice de quatro bases (adenina, guanina, citosina e timina), que constitui o código genético. Essas bases são ligadas em pares (adenina com timina e citosina com guanina) por ligações de hidrogênio. Destas quatro bases, a timina é que sofre a reação fotoquímica, de acordo com o esquema representado pela Figura 3 (BOLTON, 1999).

**Figura 3:** Dimerização fotoquímica de timinas.

Fonte: BOLTON, 1999.

Se duas bases de timina estão localizadas uma ao lado da outra, a absorção de um fóton de UV por uma das timinas leva à formação de uma ligação química entre as duas timinas, chamada de dimerização. Se uma quantidade suficiente de dímeros de timina for formada, isso atrapalha a estrutura do DNA de modo que o mesmo não possa replicar. Este é então o mecanismo fundamental de desinfecção por radiação UV (BOLTON, 1999)

Entretanto, um dos pontos desfavoráveis da fotólise está no mecanismo que alguns microrganismos têm, principalmente as bactérias, em dissociar os dímeros de timina formados. Este processo é

desencadeado pela absorção da luz UV e é chamado de fotorreativação. Esse mecanismo de reparo pode ser inibido com uma dose elevada de radiação UV (BOLTON, 1999).

De acordo com Brito (2001) a radiação ultravioleta requer, no entanto, um rigoroso controle quanto aos aspectos de manutenção. Isso porque, além de exigir uma proteção do indivíduo responsável pela manutenção, o nível de energia da lâmpada tende a diminuir com o tempo. Assim, os riscos são grandes de utilizar um sistema não eficaz para desinfecção do ar de ambientes, além de poder gerar uma falsa segurança aos funcionários de um determinado estabelecimento.

2.5.2. Fotocatalisadores usuais

Atualmente, apenas os materiais com estruturas cristalinas são considerados com características fotocatalíticas promissoras. A existência da zona proibida (zona entre as duas bandas) em suas estruturas garante separação eficiente dos portadores de carga (e^- , h^+) e os protege da recombinação imediata (CHIS *et al.*, 2005).

De acordo com Alberici *et al.* (1998) semicondutores como o TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 , ZnS, Fe_2O_3 podem agir nos processos fotocatalíticos, nas reações de oxidação e redução, com a incidência de luz, devido à sua estrutura eletrônica.

Dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é o fotocatalisador mais comumente utilizado devido às suas características superiores, tais como: a alta atividade fotocatalítica, a estabilidade química e baixo custo. As vacâncias ou lacunas foto gerados na superfície do TiO_2 são altamente oxidantes e não são considerados tóxicos (CHIS *et al.* 2005; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Determinadas espécies químicas (metais, óxidos ou outros semicondutores), quando adicionados ao TiO_2 podem alterar as propriedades da superfície deste semicondutor e aumentar o rendimento fotocatalítico (VALENTE *et al.*, 2005).

De acordo com Fujishima e Zhang (2006) a comercialização do TiO_2 baseado em produtos fotocatalíticos, começou em meados de 1990, no Japão. A mais difundida indústria de fotocatalisadores, “*Evonick - Degussa Chemical Company*” comercializa o TiO_2 P25-Degussa com formas cristalinas, rutilo em 20% e 80% anatase (CHIS e EVSTRATOV, 2008; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Esse tipo de fotocatalisador comercial tem sido muito utilizado como padrão no estudo de oxidação de diferentes poluentes, devido a sua alta

fotoatividade, excelente estabilidade e baixo custo (CHIS *et al.*, 2005; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; WANG *et al.*, 2007; MO *et al.*, 2009).

Outro fotocatalisador de TiO₂ comercializado, porém menos popular que o Degussa P25, é conhecido por Hombicat 100UV. Na Tabela 4, a seguir, encontra-se um resumo de algumas características estruturais e morfológicas dos fotocatalisadores Degussa P25 e Hombicat 100UV.

Tabela 4: Características de dois dióxidos de titânio comerciais em pó.

| Característica | Degussa P25 | Hombicat 100UV | Referências <i>apud</i> KIRCHNEROVA <i>et al.</i> , 2005 |
|--|--|---|--|
| Método de preparação | Pirólise de chama de $TiCl_4$ | Processo sulfato, precipitação | Degussa, 1984 e Sachtleben Chemie GmbH (1994) |
| Composição por XRD | 70% anatase 30% rutilo | 100% anatase, não totalmente cristalino | Degussa, 1984 e Sachtleben Chemie GmbH (1994) |
| Densidade do pó (g/ml) | 0,05 | 0,35 | Kirchnerova; Cohen; Kiyana, 2005. |
| Tamanho cristalino primário, XRD (nm) | 30 | < 10 | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| Morfologia | Heterogêneo, superfície enrugada | Partículas circulares aglomeradas | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| Tamanho da partícula (μm) | < 10 | 20 - 30 | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| Área superficial específica (m^2/g) | 50 | 289; 189; 300 | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001; Kirchnerova et al., 2005; Tahiri; Serpone; Mao, 1996. |
| Perda de peso na calcinação (%) | < 2 (1273K) | < 9 (1123K); 8,8 (973K) | Kirchnerova et al., 2005; Tahiri; Serpone; Mao, 1996. |
| Isotérmica de absorção do nitrogênio | Histerese de 0,8 a $1P/P_0$ | Histerese de 0,4 a $1P/P_0$ | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| Volume do poro (ml/g) | 0,15 | 0,34 | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| Distribuição do tamanho dos poros | Pequena porosidade, pico em 31,5 nm | Heterogêneo, pico em 3,5 nm | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| | | Mesoporo em ~5,6 nm | Tahiri; Serpone; Mao, 1996 |
| Característica de absorção da luz | Pico em aproximadamente 250 nm | Pico em aproximadamente 310 nm | Colón; Hidalgo; Navjo, 2001 |
| Fase de transformação por moagem | Rápido somente para rutilo (em 12 horas) | Lento, 30% brookite/anatase, 100h | Hidalgo; Colón; Navjo, 2002 |
| Tamanho da partícula na água (μm) | 0,7 - 10 (70%), 50 - 100 (10%); 5 | 0,3 - 6 (25%), 30 - 110 (65%); 60 | Ibrahim e Lassa, (2002) |
| Estabilidade térmica | Aumento de conteúdo de rutilo > 673 K, menor fotoatividade | Anatase até 1123 K (5 horas) | Lin e Yu, 1997 |

Fonte: KIRCHNEROVA *et al.*, 2005

2.5.3. Fases cristalinas do TiO_2

Anatase, rutilo e brookite são as três principais formas estruturais para o dióxido de titânio. Elas possuem diferentes atividades nas reações de fotocatalise. No entanto, a maioria dos trabalhos práticos destaca as estruturas anatase e rutilo (Figura 4) (ALBERICI, 1996; FUJISHIMA *et al.*, 2008). Resultados cristalográficos demonstram que anatase e rutilo

apresentam estrutura tetragonal, onde o átomo de Ti encontra-se coordenado octaédricamente por seis átomos de oxigênio equidistantes (ALBERICI, 1996).

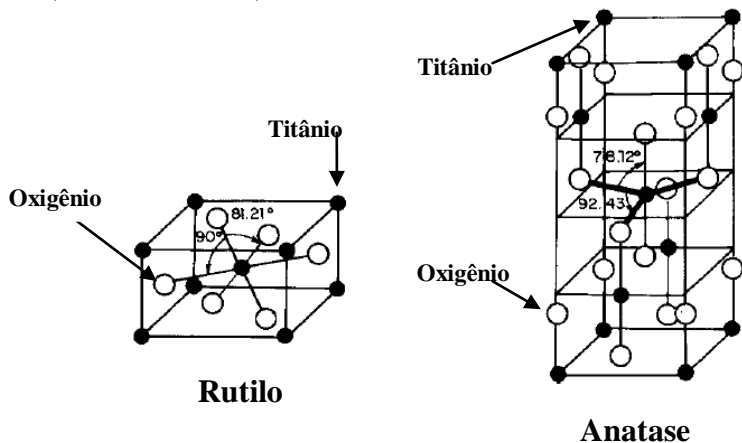


Figura 4: Formas alotrópicas do TiO_2 .
Fonte: ZIOLLI e JARDIM (1998).

Muitas pesquisas demonstram que a forma rutilo do TiO_2 é menos fotoativa que a forma anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica. Por esse motivo, a forma anatase é preferencialmente usada (ZIOLLI, 1999).

Além disso, a fase anatase é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas devido à alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas, além da baixa capacidade de recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Não há uma temperatura de transição definida para a transformação de fase de anatase – rutilo. Geralmente, a transformação de fase ocorre em uma extensa faixa de temperatura, compreendida entre 350 a 1175 °C. Essa transformação de fase é influenciada por fatores, como o método utilizado no preparo da amostra, presença de impurezas ou aditivos, além da atmosfera presente durante a transformação (SALEIRO *et al.*, 2010).

2.6. APLICAÇÕES DA FOTOCATÁLISE

A Fotocatálise Heterogênea (FH) apresenta um grande potencial de aplicação como método de descontaminação, tanto em fase aquosa como gasosa, considerando vários fatores que vão desde sua eficiência até o custo envolvido no processo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A Tabela 5 a seguir, apresenta um resumo das diferentes aplicações do processo de fotocatalise heterogênea.

Tabela 5: Diferentes aplicações do processo de fotocatalise.

| Propriedade | Categoria | Aplicação |
|------------------------------|--|--|
| Autolimpante | Materiais para prédios residenciais e escritórios. | Telhados, componentes de cozinhas e banheiros, decoração de interiores, superfícies plásticas, revestimentos de alumínio, pedras de construção e cortinas, persianas de papel. |
| | Lâmpadas externas, internas e sistemas relacionados. | Papel translúcido para cobertura de lâmpadas internas, revestimento em lâmpadas fluorescentes e lâmpadas de túnel rodoviário. |
| | Materiais para estradas. | Paredes de túneis, paredes com isolamento acústico, placas de trânsito e refletores. |
| | Outras aplicações. | Materiais para tendas, tecidos para vestuário hospitalar e uniformes e spray para carros. |
| Limpeza do ar | Filtros de ar para ambientes internos. | Filtros de ar para salas, aparelhos de ar condicionado equipados com fotocatalisador e filtros de ar para fábricas. |
| | Purificação de ar externo. | Concreto para rodovias, estradas e calçadas, paredes de túnel, paredes com isolamento acústico e paredes de prédios. |
| Purificação de água | Água de abastecimento. | Água de rios, água subterrânea, lagos e reservatórios. |
| | Outras aplicações. | Tanques de alimentação para peixes, água de drenagem e águas residuais industriais. |
| Atividade antitumoral | Terapia para o câncer. | Instrumentos como os de endoscopia. |
| Auto-esterilizante | Hospital | Azulejo para cobrir o chão e as paredes das salas de operação, borracha de silicone para cateteres médicos e roupas e uniformes hospitalares. |
| | Outros | Banheiros públicos, banheiros e salas de reprodução de ratos. |

Fonte: FUJISHIMA *et al.*, (2000).

Nos tópicos a seguir, estão listadas algumas das aplicações do processo de fotocatalíse.

2.6.1. Materiais de construção autolimpantes

Materiais de construção autolimpantes fabricados com TiO_2 , tais como telhas, vidros e tendas, são amplamente aplicados em países como o Japão. Tais produtos podem manter-se limpos pela ação da luz solar e água da chuva, baseados na ação fotocatalítica e na propriedade hidrofílica do TiO_2 . De acordo com a Figura 5, pode-se observar a gradual adsorção e decomposição de compostos poluentes em CO_2 pela ação fotocatalítica do TiO_2 . Na mesma figura, observam-se os contaminantes orgânicos e poeiras lavados pela água da chuva (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

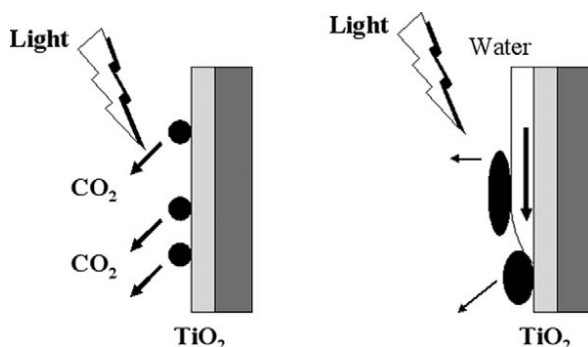


Figura 5: Esquema do processo de descontaminação em superfícies autolimpantes e super hidrofílicas. Fonte: FUJISHIMA e ZHANG (2006).

A propriedade autolimpante do TiO_2 não impede que a superfície nunca fique suja, pois o processo de limpeza dependerá das condições ambientais, tais como intensidade de luz solar, quantidade de chuva e da concentração de poluente. Entretanto, a propriedade autolimpante irá retardar o acúmulo de sujeira na superfície e, assim, reduzir custos com a manutenção e limpeza, principalmente em superfícies de difícil acesso, como as paredes de edifícios altos (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

A propriedade hidrofílica do TiO_2 atrai as gotículas de água, o que faz com que se forme um lençol de água sobre as superfícies dos materiais, lavando os contaminantes. Além disso, essa propriedade é extremamente importante em termos ópticos, principalmente em

superfícies vítreas, pois impede a formação de gotas de água, o que contribui para que a superfície não fique embaciada (PARAMÉS e DE BRITO).

2.6.2. Purificadores de ar

Segundo Jacoby *et al.* (1996) existem vários atributos que justificam a fotocatalise heterogênea para aplicações no tratamento do ar em ambientes internos. Isso porque poluentes, tais como os compostos orgânicos voláteis (COV), são preferencialmente absorvidos na superfície do fotocatalisador e oxidados à dióxido de carbono (CO₂). Assim, ao invés de simplesmente mudar a fase e a concentração do contaminante, a toxicidade absoluta do fluxo tratado é reduzida. Além disso, reatores fotocatalíticos apresentam baixo consumo de energia, vida útil longa e necessitam de uma manutenção reduzida.

De acordo com Chis *et al.* (2005) a FH é uma das tecnologias emergentes para a purificação de gases que pode ser considerada bem adaptada para a remediação do ar interior. Em temperatura ambiente, a FH pode degradar uma ampla gama de contaminantes em produtos finais inócuos, tais como o CO₂ e H₂O, sem acréscimo de energia significativa. Além disso, é grande a variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos que é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO₂, H₂O e íons do heteroátomo¹ presente. Entre as classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise estão os alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Além disso, os odores ocasionados muitas vezes por substâncias, como a amônia, o sulfeto, o acetaldeído, tolueno e metil mercaptano, presentes em ambientes internos, podem ser degradados com o processo de fotocatalise. Isso porque, a concentração desses, como de outros tipos de poluentes, nos ambientes internos são baixas, o que é um fator favorável para a purificação de ar à base de TiO₂. A Figura 6, traz um exemplo de um filtro cerâmico, composto por uma estrutura tridimensional, com TiO₂ depositado, utilizado para a purificação do ar (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

¹ Heteroátomo: átomo de um elemento diferente do carbono, como oxigênio ou nitrogênio, presente em um composto orgânico de cadeia aberta ou cíclica (COSTA, 2005).

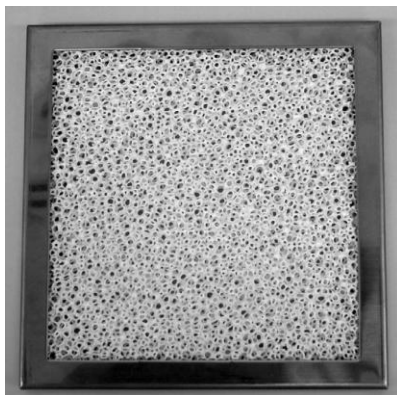


Figura 6: Exemplo de filtro de cerâmica porosa com TiO_2 para tratamento de ar. Fonte: FUJISHIMA e ZHANG (2006)

Filtros como esses podem também ser aplicados no tratamento de bactérias presentes na corrente de ar, sendo de extrema importância, principalmente, no tratamento de ar de ambientes como hospitais, instituições para idosos, escolas, entre outros (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

2.6.3. Fotocatálise aplicada na desinfecção de efluentes

A fotocatalise é bastante aplicada para a desinfecção de efluentes gasosos e efluentes líquidos. A Figura 7 traz um esquema representativo de como ocorre o processo de fotocatalise na desinfecção de uma célula bacteriana.

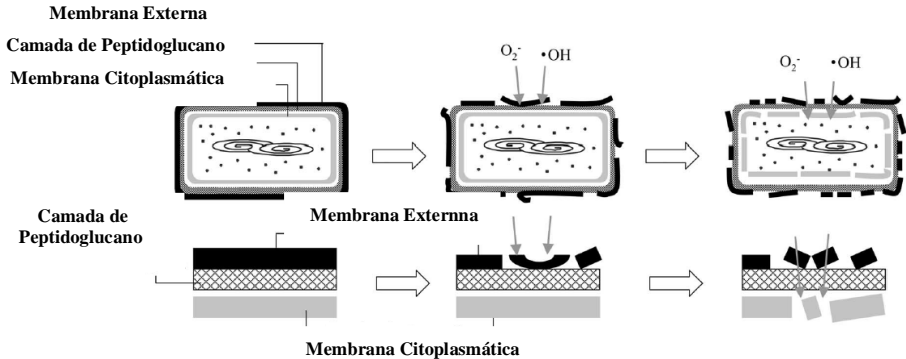


Figura 7: Esquema do processo de fotocatalise na inativacao de uma célula bacteriana. Fonte: SUNADA *et al.*, (2003)

O processo de desinfecção por fotocatalise inicia-se com a decomposição parcial da membrana externa e da camada de peptidoglicano através de espécies reativas, tais como $\text{OH}\cdot$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$ produzidas no fotocatalisador. No entanto, durante esse processo a viabilidade das células bacterianas não é perdida totalmente. Após a mudança na membrana externa e na camada de peptidoglicano, as espécies reativas podem facilmente atingir a membrana citoplasmática. Assim, a membrana citoplasmática é atacada, levando a peroxidação lipídica da membrana. Com a desordem da membrana citoplasmática ocorrem a morte e decomposição da célula (SUNADA *et al.*, 2003).

Escherichia coli

A bactéria *Escherichia coli* é o microrganismo mais encontrado em trabalhos de desinfecção por fotocatalise, tanto de fase aquosa (DE SOUZA CORDEIRO *et al.*, 2004; GUILLARD *et al.*, 2008) como gasosa (VOHRA *et al.*, 2005; 2006; MODESTO JUNIOR, 2008).

E. coli pertence (Figura 8) ao gênero *Escherichia* e é um membro bem conhecido da família *Enterobacteriaceae*. *Enterobacteriaceae* são comumente referidas como as bactérias entéricas, ou bactérias que podem sobreviver no trato gastrointestinal, que consiste em estruturas do sistema digestivo (cavidade oral, esôfago, estômago, intestino, reto e ânus) (MANNING, 2010).

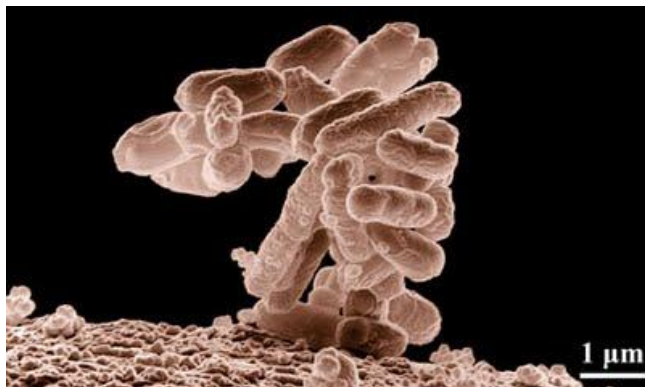


Figura 8: Micrografia eletrônica ampliada 10.000 vezes da bactéria *E. coli*.

Fonte:(<http://cienciahoje.uol.com.br/noticias/2011/01/imagens/proteoantes2.jpg/view>)

Esta bactéria é um bacilo Gram-negativo que se move geralmente com flagelos, que ocorrem isoladamente, ou em pares e possuem rápido crescimento em culturas líquidas. *E. coli* é um organismo anaeróbico, facultativo, capaz de realizar seu metabolismo através de processos fermentativos e respiratórios. Sua temperatura ideal de crescimento é de 37 ° C e se desenvolve facilmente em uma ampla gama de meios de cultura simples e sintéticos (MAX, 1997).

2.7. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE

Além das características do fotocatalisador utilizado e do tipo de reator escolhido para os testes de degradação de poluentes, outros fatores podem influenciar o processo de fotocatalise, de acordo com MO *et al.* (2009). Estes estão apresentados na seqüência.

- **Radiação UV:** Como componente essencial para o processo de reação de fotocatalise, a luz UV, mais especificamente o comprimento de onda e intensidade, tem um grande efeito sobre a taxa de reação do processo;

- **Concentração do contaminante orgânico:** A concentração do contaminante tem grande influência no processo de fotocatalise. Geralmente, cada poluente possui uma concentração ótima que

maximiza a reação fotocatalítica quando as outras condições que influenciam o processo estão estáveis;

- **Umidade:** As moléculas de água adsorvidas no fotocatalisador irão reagir e gerar alguns grupos hidroxila, que, por sua vez, são os grandes responsáveis pela oxidação de poluentes. O excesso ou a ausência do vapor de água pode retardar o processo;

- **Temperatura:** A temperatura não afeta somente a reação cinética do processo de fotocatalise, como pode afetar também a decomposição de alguns poluentes, como por exemplo, a adsorção dos compostos em fase gasosa no fotocatalisador;

- **Presença de Oxigênio:** A presença de O_2 é essencial para que o processo de fotocatalise possa ocorrer.

2.8. TÉCNICAS DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE TiO_2

Os processos de formação de filmes de TiO_2 se dividem em três grupos fundamentais:

- Deposição Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) é definido como a deposição de um sólido em uma superfície aquecida por uma reação química na fase de vapor. O número de reações químicas usadas na CVD é considerável e inclui decomposição térmica (pirólise), a redução, a hidrólise, dismutação, oxidação, carburação e nitratação. Eles podem ser usados isoladamente ou combinados, por exemplo, pelos processos de deposição física por vapor (PVD) (PIERSON, 1999).

- Deposição Física por Vapor (Physical Vapor Deposition - PVD) é a denominação utilizada para a condensação, a partir da fase de vapor, sobre um substrado, transportado através de um vácuo ou em um ambiente de baixa pressão gasosa (ou plasma), obtido a partir de uma fonte sólida ou líquida. Normalmente, os processos PVD são utilizados para depositar filmes com espessuras na faixa de alguns nanômetros a milhares de nanômetros. Entre as técnicas de deposição por PVD, pode-se destacar, evaporação a vácuo, deposição por *sputtering* (impacto de íons) e metalização iônica (MATTOX, 1998).

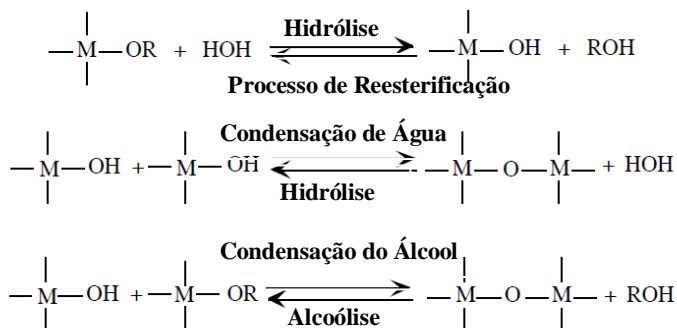
- Deposição a partir de líquidos, conhecida como método de Sol/Gel que está mais bem detalhado no tópico a seguir.

Método Sol-gel

O Método Sol-Gel é formado de dois estados físicos da solução precursora dos materiais nanoestruturados, ou seja, do líquido para gel. O termo “gel” é utilizado pois, nesse estágio do método, o composto é formado por uma rede de óxidos inchados por um solvente, com ligações químicas que garantem uma coesão mecânica dos materiais, dando-lhes uma característica rígida, não-deformável ao gel (AUDEBERT e MIOMANDRE, 2005). Entretanto, antes do estado de gel ser alcançado, o sistema está em estado de líquido, o que consiste de uma mistura de oligômeros, de coloidal de pequenas e macromoléculas. Em função dessas características, a solução líquida é chamada "sol" (AUDEBERT e MIOMANDRE, 2005).

O precursor para síntese no processo sol-gel consiste em um elemento de metal ou metalóide rodeado por vários ligantes reativos. Os alcóxidos metálicos são os mais populares utilizados no processo sol-gel porque eles reagem facilmente com a água (ROMAN, 2006).

Durante a síntese pelo processo sol-gel, as reações químicas ocorrem de acordo com a seqüência de reações apresentada na Figura 9 (ROMAN, 2006).



Onde: *M* – Metal (Exemplo: *Ti*); *R* – Alquila ou ligante orgânico

Figura 9: Química dos processos que ocorrem durante a síntese sol/gel.
Fonte: ROMAN (2006).

Na reação de hidrólise do precursor, ocorre a formação de ligações M-OH. A hidroxilação de precursores pode ser obtida pela

modificação do pH da solução aquosa (HIRATSUKA *et al.*, 1995). Em seguida, ocorre a reação de condensação da água e do álcool, utilizados no processo. O gel resultante passa por um tratamento térmico, a fim de obter TiO_2 na sua forma cristalina (ROBERT, *et al.*, 1999).

A Figura 10 traz um fluxograma das rotas de síntese sol-gel com as principais etapas de síntese.

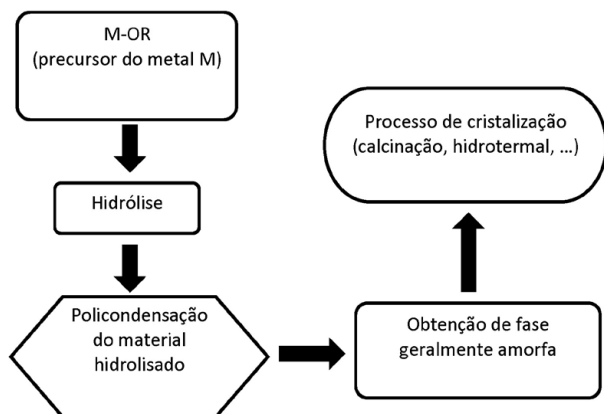


Figura 10: Fluxograma das etapas de síntese pelo método Sol-Gel.
Fonte: MOURÃO *et al.* (2009)

Entre os diferentes parâmetros de síntese que determinam as propriedades de um catalisador pelo método de sol gel estão a hidrólise do catalisador, o pH e o tipo de óxido utilizado. Além disso, a temperatura, o tempo de reação, a concentração dos reagentes e o método de secagem também são fatores determinantes (ROMAN, 2006).

O tratamento térmico, ou temperatura de calcinação é especialmente importante para remoção de moléculas orgânicas, a partir dos produtos finais, e completar a cristalização (SILVA GOMES, 2010; HIRATSUKA *et al.*, 1995).

O Método Sol-Gel apresenta inúmeras vantagens em relação aos demais métodos, tais como facilidade de execução, pureza dos materiais obtidos, além do fácil controle sobre a composição dos materiais (SILVA GOMES, 2010).

2.9. TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Entre as diferentes técnicas utilizadas para caracterização de fotocatalisadores pode-se destacar a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva por Raios-X e Difração de Raios-X (DRX), que serão apresentadas na sequência.

2.9.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios-x (EDS)

A caracterização das propriedades de superfície de um sólido em contato com uma fase líquida ou gasosa é de importância vital em muitas áreas, tais como na catálise heterogênea e na tecnologia de filmes finos de semicondutores. Entre as técnicas de caracterização estão a espectroscopia e a microscopia (SKOOG *et al.*, 2002).

De acordo com Dedavid *et al.* (2007) a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons, no lugar de fótons, que são utilizados na microscopia óptica convencional. Isto permite conseguir um aumento de até 300.000 vezes, ou mais, e solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca, conforme o esquema apresentado na Figura 3. Em comparação, o funcionamento do microscópio óptico baseia-se no aumento da imagem por um conjunto de lentes convergentes, associado a uma fonte de iluminação da amostra, fornecendo uma imagem translúcida dos microrganismos (Figura 11). Essa técnica, no entanto, permite um aumento útil de aproximadamente mil vezes (SILVA FILHO e OLIVEIRA, 2007).

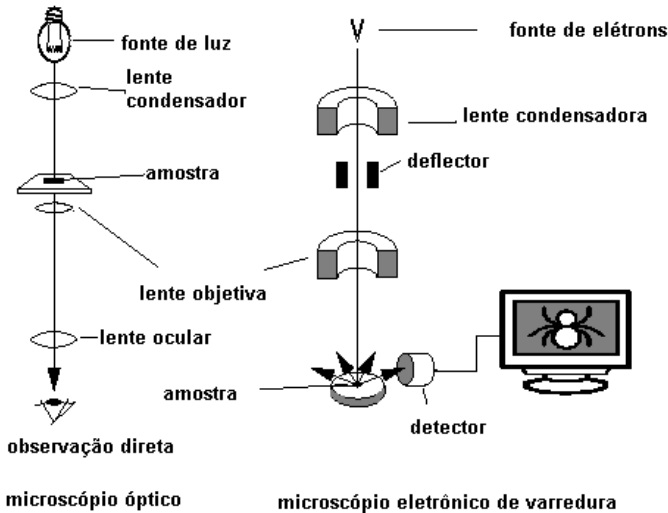


Figura 11: Esquema para comparação entre o microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Fonte: DEDAVID, *et al.* (2007).

O princípio do funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra resulta no sinal da imagem. Esse sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo assim a observação da imagem.

Grande parte dos instrumentos utilizam como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe de elétrons é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Esse feixe interage com a amostra e produz elétrons e fótons, que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (DEDAVID *et al.*, 2007).

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise encontra-se na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra, incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da mesma (DEDAVID *et al.*, 2007).

Após a superfície da amostra ser varrida por um feixe de elétrons, energeticamente, vários tipos de sinais são produzidos. Entre os sinais produzidos, os mais utilizados para estudos de superfície são os elétrons espalhados e secundários, assim como a emissão de raios-X. Para estimar a emissão de raios-X é empregada a microsonda eletrônica. A emissão de raios-X resultantes é detectada e analisada através de um espectrômetro dispersivo de comprimento de onda ou de energia (SKOOG et al., 2002). O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico. Isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados (DEDAVID *et al.* 2007).

Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia, ou seja, do baixo número atômico (baixa energia) para elevado número atômico (alta energia), de acordo com o exemplo da Figura 12 (MALISKA, 2010).

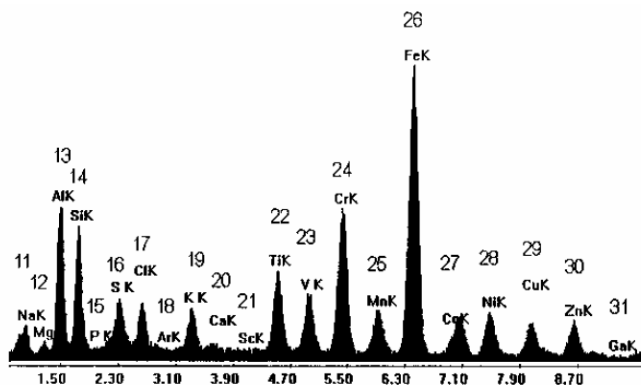


Figura 12: Espectro obtido na análise de EDS mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. Fonte: MALISKA (2010).

Na análise de EDS são usados picos de energia normalmente entre 0 e 10 KeV² o que permite a observação das seguintes raiais:

- raias K para o Be (Z=4) até o Ga (Z=31);
- raias L desde o Ca (Z=20) até o Au (Z=79);

² 1 keV = 1000 eV = 10³ eV. / Elétron-Volt (eV) é a energia adquirida por um elétron quando acelerado através de uma diferença de potencial de 1 volt. (Fonte: <http://www.on.br/>)

- raios M para o Nb ($Z=41$) até o mais alto número atômico (MALISKA, 2010).

A análise no EDS fornece uma grande quantidade de informações sobre as naturezas químicas e físicas das amostras analisadas (SKOOG *et al.*, 2002). Entretanto, para análise de amostras não condutoras de eletricidade (tais como as biológicas e minerais) no MEV e EDS, algumas técnicas foram desenvolvidas para obter a imagem. Um dos procedimentos mais utilizados envolve o recobrimento da superfície com um filme metálico fino, produzido pelo bombardeio ou evaporação em vácuo (SKOOG *et al.*, 2002).

2.9.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda de cerca de 10^{-5} Å até 100 Å, produzidos pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia, ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos (SKOOG *et al.*, 2002).

A descoberta dos métodos de difração de raios-X (DRX), em 1912, por Von Laue, levou ao conhecimento sobre o espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos, além das propriedades físicas dos metais e de outros sólidos. Graças a essa descoberta, a DRX fornece um meio convenientemente e prático para identificação qualitativa de compostos cristalinos (SKOOG *et al.*, 2002).

O método de pó, ou seja, o método de difração de raios-X usando amostras policristalinas é o único capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida. Esse método é baseado no fato de que o padrão de difração de raios-X é único para cada substância cristalina. Assim, a identidade química de uma amostra desconhecida pode ser atribuída quando está em concordância exata com um padrão de uma amostra conhecida (SKOOG *et al.*, 2002).

A difração de raios-X de um cristal é explicada pela Lei de Bragg. De acordo com essa lei, quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal com um determinado ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos da superfície. Os raios não espalhados penetram na segunda camada de átomos, onde novamente uma fração é espalhada e o restante passa para uma terceira camada. A difração de feixe é o efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal, de acordo com a Figura 13 (SKOOG *et al.*, 2002).

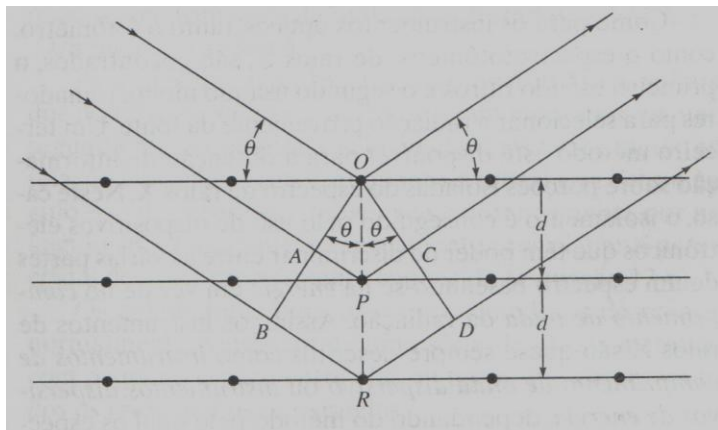


Figura 13: Difração de raios-X por um cristal.

Fonte: Skoog *et al.* (2002).

A Equação 7 é chamada de Equação de Bragg, em que os raios-X parecem ser refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfazer a condição apresentada.

$$\text{Sen } \theta = (n \lambda) / (2d)$$

Equação 7

Onde: n =ordem de reflexão; λ =comprimento de onda dos raios x usado; d =distância do plano de átomos; e θ =ângulo difratado medido no equipamento difratômetro (SKOOG *et al.*, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODO

Neste capítulo estão descritos todos os procedimentos utilizados no trabalho de acordo com a ordem de realização dos experimentos. Primeiramente, é apresentado, sucintamente, o reator que foi utilizado nos testes de desinfecção. Na seqüência, são descritos, com detalhes, os passos utilizados para a escolha dos parâmetros de síntese do fotocatalisador e sua adesão ao substrato. Um tópico aborda os procedimentos para a caracterização dos fotocatalisadores, seguido da descrição da parte experimental, desde os procedimentos adotados para a manipulação das bactérias até os testes com os fotocatalisadores.

3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para este trabalho foi desenvolvida uma unidade piloto (Figura 14) para ser utilizada nos testes de desinfecção (descrito no item 4.6). O piloto foi baseado em um dos trabalhos de Vohra, *et al.*, (2006) e Goswami, *et al.*, (1999). Este possui um sistema de recirculação de ar que simula um duto de ar condicionado. Para o seu funcionamento foi necessário a aquisição de um rolo de filtro de fibra de vidro (Linter, modelo “FV-25”, classe G2, conforme ABNT NBR 6401, gramatura 300gr/m²), que foi utilizado como substrato para o fotocatalisador. Um ventilador (Multi Vac, modelo 250 B) foi conectado ao duto, responsável pela recirculação do ar, além de outros materiais complementares. O duto, em forma de anel, simula um sistema de ventilação de um processo de condicionamento de ar para ambientes internos. Este duto ficou disposto, durante todo o experimento, no terceiro andar, mais especificamente na platibanda anexa ao Laboratório de Controle de Qualidade do Ar – LCQAr no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

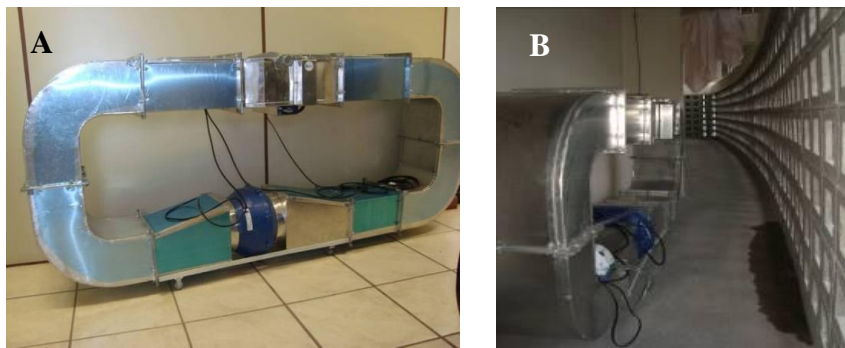


Figura 14: Imagens do piloto que foi utilizado para os testes de desinfecção por fotólise e por fotocatalise: A) Imagem frontal do piloto; B) Imagem do piloto no local onde foram realizados os experimentos.

3.2. LIMPEZA, SÍNTESE, DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Após a construção do piloto, as etapas de limpeza do substrato, síntese, deposição e calcinação dos fotocatalisadores foram realizadas. Os materiais prontos foram caracterizados por diferentes técnicas e, a partir daí, um fotocatalisador foi selecionado para os testes de desinfecção. Na Figura 15 é apresentado um fluxograma que ilustra as etapas que levaram à seleção do fotocatalisador assim como itens explicativos que se seguem.

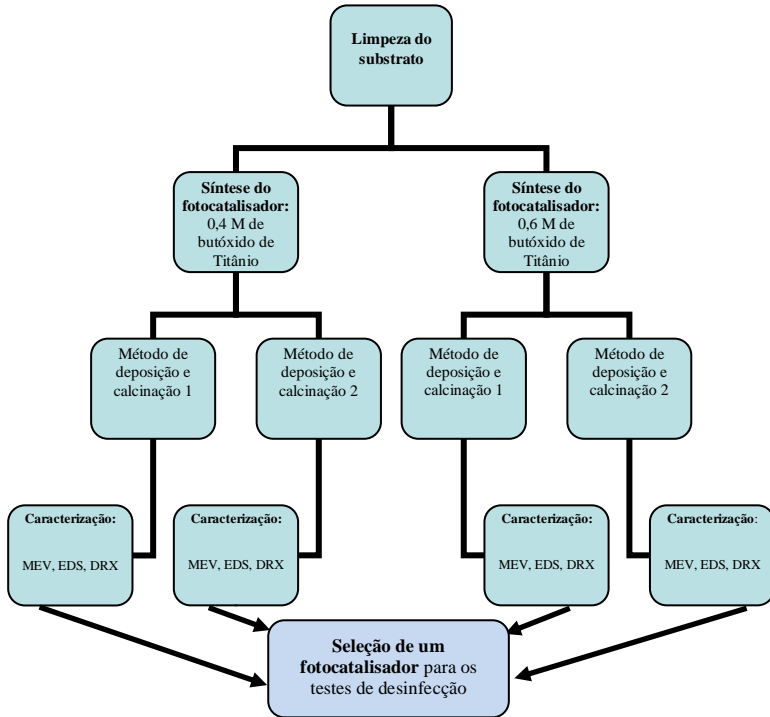


Figura 15: Fluxograma dos fotocatalisadores sintetizados e caracterizados até a seleção de um dos materiais para os testes de desinfecção.

3.2.1. Limpeza do substrato

O substrato utilizado para deposição do fotocatalisador foi uma manta filtrante em fibra de vidro (Linter-modelo FV-25). A fibra de vidro é um material adequado para ser usado como um suporte das espécies catalíticas, uma vez que tem baixo custo, é flexível, resiste a corrosão e é de fácil manuseio (VALTIERRA *et al.*, 2006). O filtro adquirido está classificado na classe G2 (ABNT NBR 6401), ou seja, com capacidade para retenção de substâncias grossas. Apesar da dificuldade em encontrar um filtro de ar condicionado fabricado em fibra de vidro, um dos motivos para a escolha deste filtro como suporte para o TiO_2 , nos testes de desinfecção, foi que este material suporta as elevadas temperaturas necessária ao processo calcinação.

Antes do procedimento de deposição do fotocatalisador no filtro de fibra de vidro, foi necessária a limpeza do material. Tal limpeza foi adotada a fim de eliminar as impurezas existentes, além de melhorar a aderência das partículas de TiO_2 junto às fibras do filtro.

Os filtros foram limpos por duas horas no equipamento de ultrassom (Marca Kondortech, modelo CD-4820), da empresa Inovida com uma solução de 50% de Álcool Isopropílico (Quemis) e 50% de água deionizada (Figura 16A). Na seqüência, foram secos por uma hora em uma estufa (De Leo No 2105-Tipo 2), pertencente ao LAPOÁ – Laboratório de Potabilização das Águas – ENS – UFSC, a 90°C (Figura 16B) (VALTIERRA *et al.*, 2006).

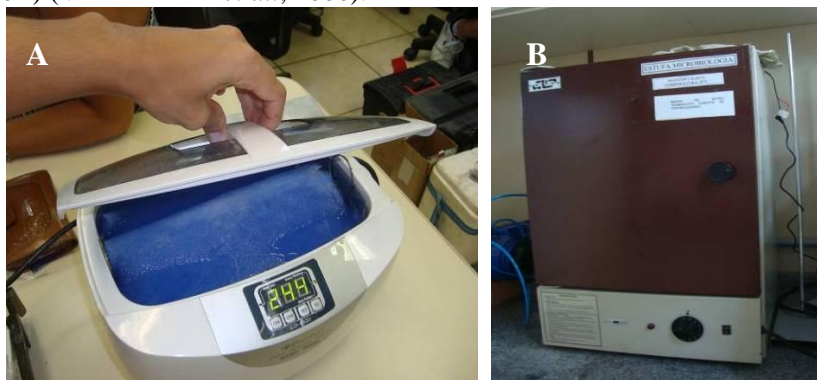


Figura 16: Procedimento de limpeza dos filtros no ultra-som: A) Limpeza do filtro no ultra-som; B) Filtros secos na estufa.

3.2.2. Síntese dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram sintetizados em duas concentrações de TiO_2 , 0,4 M e 0,6M. Essas duas concentrações de TiO_2 , após sintetizadas, foram depositadas sobre a fibra de vidro, após ser limpa, por dois métodos de deposição e calcinação diferentes. Estes fotocatalisadores foram, primeiramente, sintetizados em pequenas quantidades, a fim de evitar o desperdício de reagentes.

Os fotocatalisadores foram gerados pelo método sol-gel a partir da solução precursora de butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ – Sigma-Aldrich - 97% P.A.), de etanol anidro ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – Quimex - 95% P.A.) e de ácido nítrico (HNO_3 – Quimex - 65% P.A.) (AMORIN *et al.*, 2009).

Foram sintetizados fotocatalisadores a partir das concentrações de 0,4 M e 0,6 M da solução orgânica de TiO_2 (AMORIN *et al.*, 2009; YU, 2008; SAINI, 2007; DA SILVA FILHO, 2007) de acordo com as etapas a seguir:

- Solução A: Duas soluções denominadas de “A₁” e “A₂” foram preparadas, respectivamente, uma com 3,40 ml (no caso da solução com concentração de 0,4 M de TiO_2) e a outra com 5,10 ml (no caso da solução com concentração de 0,6 M de TiO_2). Cada uma destas concentrações foi adicionada em duas amostras de 25 ml de etanol anidro. Estas duas misturas foram deixadas sob agitação magnética leve durante 1 hora (Figura 17) (AMORIN *et al.*, 2009; YU, *et al.*, 2008; VALTIERRA *et al.*, 2006).



Figura 17: Soluções A₁ e A₂ sob agitação magnética leve.

- Solução B: Duas soluções denominadas de “B₁” e “B₂” foram preparadas através da mistura de 5 ml de HNO_3 , 50 ml de etanol anidro e 6,5 ml de água destilada (Figura 18 - A). Em cada uma dessas misturas foram adicionadas, gota a gota, as soluções “A₁” e “A₂” (0,4 M e 0,6M) sob vigorosa agitação, para promover a hidrólise da solução (Figura 18 - B) (AO *et al.*, 2003) e assim permaneceu por 60 minutos (AMORIN *et al.*, 2009; YU, *et al.*, 2008; VALTIERRA *et al.*, 2006; DING, 1997).

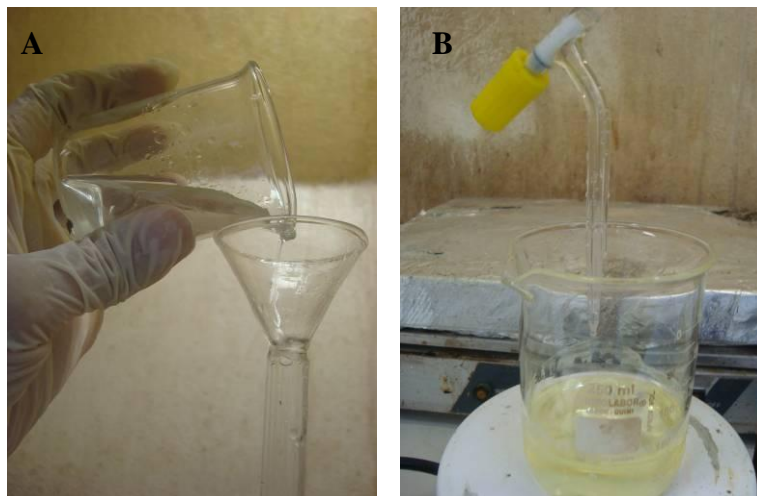


Figura 18: A) Solução B inserida, com o auxílio de um funil, no pipetador; B) Solução B₁ adicionada gota a gota à solução A₁ sob vigorosa agitação.

As soluções resultantes (uma resultante da mistura da solução “A₁”, com concentração de 0,4M de TiO₂ com a solução “B₁” e a outra resultante da mistura da solução “A₂” de 0,6 M de TiO₂ com a solução “B₂”) foram estocadas por 24 horas, em temperatura ambiente, dentro de uma capela, resultando nas soluções orgânicas de TiO₂ (AMORIN *et al.*, 2009; YU, *et al.* 2008; AO *et al.*, 2003).

3.2.3. Deposição dos filmes

As soluções resultantes, misturas das soluções A com a B, foram depositadas sobre pequenas amostras do filtro de fibra de vidro, após passar pelo processo de limpeza (item 3.2).

Para cada solução resultante (aquelas com concentração molar de 0,4 M e a com 0,6M), foram utilizadas diferentes metodologias de deposição e calcinação. Para a melhor compreensão, neste trabalho elas serão denominadas de “Método 1” e “Método 2” conforme os itens a seguir:

- Método 1: Para ocorrer a deposição do titânio no substrato, as amostras do filtro de fibra de vidro foram imersas nas soluções resultantes (uma com concentração de 0,4 M de TiO₂ e a outra com 0,6 M de TiO₂) por um tempo de 30 minutos (Figura 19A). Na seqüência,

elas foram retiradas com cuidado das soluções (Figura 19B) e foram secas dentro de uma estufa do Laboratório Integrado de Meio Ambiente, LIMA- ENS – UFSC (Quimis – Modelo Q-317 B242) a uma temperatura de 105° C, por uma hora (Figura 19C). Em seguida, as amostras foram calcinadas para promover a cristalização e densificação dos filmes (AMORIN *et al.*, 2009), através de tratamento térmico, que foi realizado em um forno pertencente também ao LIMA (Quimis – Modelo Q 318D24), a uma temperatura de 500 °C, por um período de 4 horas (Figura 19 - D) (YOU, *et al.*; 2001).



Figura 19: Etapas do Método 1: A) Filtros imersos na solução TiO_2 ; B) Filtros retirados da solução após 30 minutos; C) Filtros secos na estufa, a 105°C, por 1 hora; D) Filtros calcinados na mufla, a 500 °C, por 4 horas.

• Método 2: Para ocorrer a deposição do titânio no substrato, as amostras do filtro de fibra de vidro foram imersas nas soluções resultantes (uma com concentração de 0,4 M de TiO_2 e a outra com 0,6 M de TiO_2), por um período de 12 horas, dentro de uma estufa pertencente ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente - LEMA – EQA - UFSC (De Leo) a 60 °C. Após este período, a fibra de vidro foi retirada (Figura 20A) e lavada com água destilada para retirar o excesso de solução resultante (Figura 20B) (YU, *et al.* 2006; YU *et al.*, 2005). Em seguida, as amostras foram depositadas em um cadinho de porcelana (Figura 20C) e secas na mesma estufa a 60° C durante um período de 2 horas, sendo na seqüência, calcinadas, por 2 horas, a 500° C em um forno do LIMA (Quimis – Modelo Q 318D24) (Figura 20 - D) (YU, *et al.*, 2006).

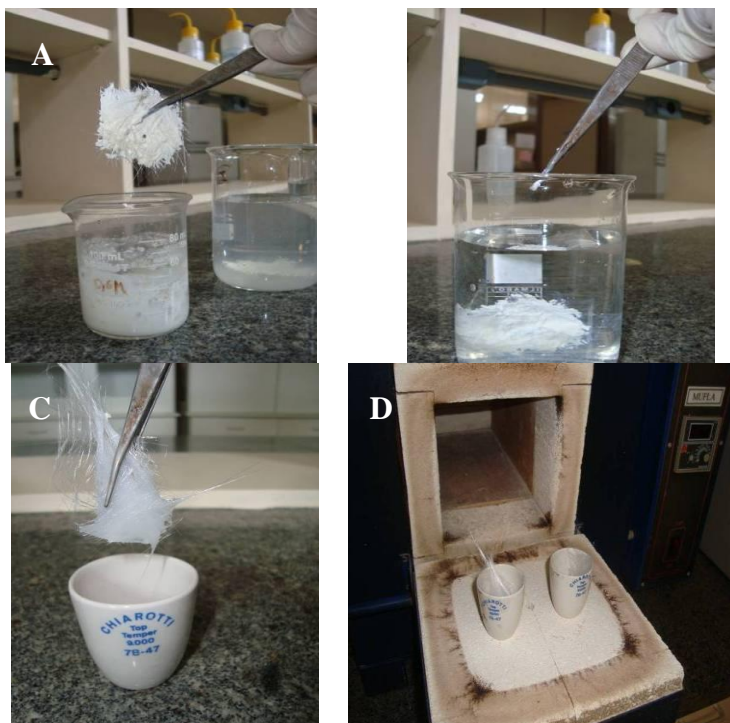


Figura 20: Etapas do Método 2: A) Filtros retirados, após ser imersos na solução de TiO_2 a 60 °C por 12 horas; B) Filtros lavados com água destilada; C) Filtro disposto em cadinhos; D) Filtros calcinados em uma mufla, a 500°C, por 2 horas.

3.2.3. TiO₂ comercial

O TiO₂ do tipo P25 comercializado, adquirido na *Evonick Industries* com a marca Degussa, foi também utilizado neste trabalho.

A fibra de vidro antes da deposição do TiO₂ – P25, foi limpa de forma semelhante ao procedimento utilizado por Behnajady *et al.*, (2007). O meio filtrante foi mergulhado em uma solução de HCl (0,08 M) e, na seqüência, em NaOH (0,01 M) para melhorar a aderência das partículas de TiO₂ ao substrato (Figura 21).



Figura 21: Limpeza da fibra com solução de HCl e NaOH, antes da deposição de TiO₂ comercial - P25– Degussa.

Foi preparada uma suspensão 0,4 M de TiO₂ - P25 em água destilada, concentração idêntica àquela selecionada entre os fotocatalisadores sintetizados a partir de butóxido de titânio. O pH dessa suspensão foi ajustado a 3 com HCl (1 M) e a solução foi preparada em ultra-som (Marca Kondortech, modelo CD-4820) durante 30 minutos para melhorar a dispersão das partículas de TiO₂ (Figura 22A) (BEHNAJADY *et al.*, 2007).

Para deposição do fotocatalisador TiO₂ – P25 na fibra, assim como secagem e calcinação do material, foram realizados os mesmos procedimentos utilizados no método escolhido entre os fotocatalisadores produzidos, ou seja, o Método 1.

A fibra de vidro foi mergulhada na solução de TiO₂ – P25 por um período de 30 minutos (Figura 22B). Na seqüência, ela foi mantida em

um forno a 105° C, por uma hora, seguido da calcinação a 500 °C, por 4 horas (YOU *et al.*, 2001).

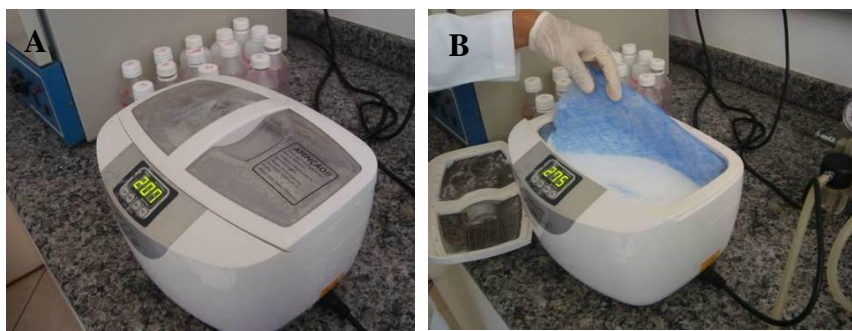


Figura 22: A) Preparo da solução de TiO_2 – P25 em ultra-som; B) Posterior deposição da fibra por 30 minutos.

3.2.4. Filtros sem TiO_2

A eficiência de retenção de bactérias com o filtro sem o TiO_2 depositado em suas fibras foi também determinada neste trabalho. Essa análise foi necessária para comparação e posterior determinação da eficiência do filtro com TiO_2 depositado em suas fibras. Isto porque, apesar do filtro de fibra de vidro utilizado neste trabalho ser classificado como G2 e, portanto, não ter a função de filtrar bactérias, mas sim por funcionar como uma barreira no interior do duto ao fluxo de bactérias, foi observado durante os experimentos, que havia retenção de microrganismos. Essa retenção física poderia ser confundida com o efeito provocado pelo processo de fotocatalise sobre as bactérias caso a capacidade de retenção neste filtro não fosse determinada.

Nos filtros sem TiO_2 depositado foi utilizado o mesmo processo de limpeza adotado nos filtros com TiO_2 sintetizado a partir do butóxido de titânio. Os filtros sem dióxido de titânio depositado passaram pelo mesmo tratamento térmico utilizado para a secagem e calcinação dos filtros com TiO_2 – P25 e com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido de titânio. Esse procedimento foi utilizado, pois foi observado que após o tratamento térmico, ocorria uma redução na espessura do meio filtrante. Portanto, para critérios de comparação do efeito somente do TiO_2 depositado nas fibras sobre o poluente, foi utilizado o meio filtrante, após passar também por tratamento térmico. Em virtude também da

redução de espessura do meio filtrante (filtros sem TiO_2 e com TiO_2 – P25, bem como os com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido de titânio) foram analisados com duas camadas nos testes de determinação da eficiência de desinfecção. Desta forma foi possível aumentar a área de contato entre o ar e as fibras do filtro com TiO_2 , bem como melhorar a fixação do filtro ao suporte do duto.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

A seguir, são apresentados os métodos utilizados para a caracterização dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho.

Após a síntese, foram avaliadas as características físicas, químicas, eletrônicas e superficiais dos materiais elaborados. Os produtos nano-estruturados depositados sobre o filtro de fibra de vidro, que apresentaram características mais interessantes, foram selecionados para realização dos testes de eficiência de fotodegradação de bactérias.

Para avaliação dos filmes depositados sobre o filtro de fibra de vidro, foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a difração de raios-X (DRX) e a espectrofotometria de luz UV – Vis, conforme descrito nos subitens a seguir.

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para a avaliação mais detalhada das características morfológicas, como textura e superfície dos filmes depositados sobre o filtro de fibra de vidro, foi utilizado o MEV.

Para a confirmação da composição química das amostras nas regiões visualizadas pelo MEV, foi utilizado a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

As amostras de fibras foram fixadas em pequenas fitas de carbono (Figura 23A) e em seguida, recobertas com ouro, em um equipamento denominado *sputter coater* (marca Bal-tec, modelo SCD 005) (Figura 23B). As amostras recobertas, Figura 23C, foram posicionadas, para a varredura, no interior do microscópio, (Figura 23D), e as análises foram realizadas.

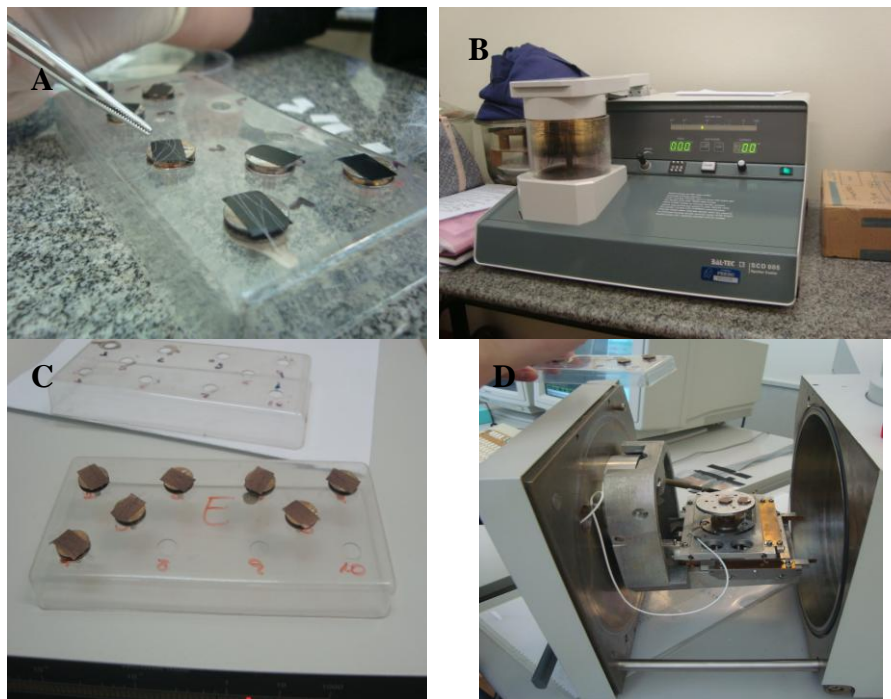


Figura 23: Preparo das amostras para análise de MEV e EDS: A) Amostras de fibras de vidro fixadas em pequenas fitas de carbono; B) *Sputter coater*-equipamento para recobrir as amostras com ouro; C) Amostras recobertas com ouro; D) Amostras posicionadas no interior do equipamento.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (Figura 24), utilizado nas análises de MEV e EDS, é da marca Phillips XL30 e encontra-se no Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – (LCMAI/LABMAT) do Departamento de Engenharia de Materiais - (EMC/UFSC).



Figura 24: Microscópio eletrônico de Varredura utilizado nas análises.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu também visualizar o efeito da fotólise e fotocatalise sobre as bactérias nos filtros com e sem TiO_2 depositado, após os testes de desinfecção.

3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A avaliação da quantidade e da fase cristalina presentes nos fotocatalisadores produzidos foi determinada através do método de difração de raios-X (DRX). O equipamento utilizado (Figura 25) foi um Difratorômetro da marca Philips X'Pert, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ e com λ 1,54056 Å. A varredura em 2θ foi feita a 0,05 graus, a cada 1 segundo. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – (LCMAI/LABMAT) do Departamento de Engenharia de Materiais - (EMC/UFSC).



Figura 25: Difratorômetro de raios-X utilizado para avaliação das amostras.

A identificação dos picos dos resultados das amostras foi feita pelo software “*High Score Plus*”, da Panalytical. Através desse software, os difratogramas obtidos foram comparados aos padrões difratométricos de cada fase cristalina, com base no JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Já a quantificação das fases identificadas foi obtida pelo Método de Rietveld, utilizando o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Amostras do pó com TiO_2 (Figura 26 – C e D) para a análise em DRX foram obtidas após o tratamento térmico da solução resultante sem o filtro (Figura 26 – A e B). As soluções resultantes, obtidas a partir de Butóxido de Titânio, foram sintetizadas com as duas concentrações estudadas (0,4M e 0,6M) e o tratamento térmico de cada solução foi realizado de acordo com os dois métodos estudados.



Figura 26: A) e B) Amostra das soluções resultantes de TiO_2 (concentração de 0,4 M e 0,6 M) sintetizados a partir do Butóxido de Titânio, antes do tratamento térmico; C) pó obtido após tratamento térmico (concentração de 0,4 M e 0,6 M) pelo Método 1; D) pó obtido após tratamento térmico (concentração de 0,4 M e 0,6 M) pelo Método 2.

Na caracterização das amostras do fotocatalisador TiO_2 P25 por DRX, de forma semelhante, somente o pó, sem estar depositado no filtro de fibra de vidro, foi analisado. No entanto, neste caso, o pó do TiO_2 - P25, sem qualquer tratamento térmico, assim como foi adquirido (Figura 27A) e o pó obtido após o mesmo tratamento térmico utilizado no método de deposição e calcinação escolhido, ou seja Método 1, (Figura 27B) foram analisados.



Figura 27: Amostras do pó de TiO_2 – P25: A) antes do tratamento térmico; B) Após tratamento térmico.

3.4. ESCOLHA DO FOTOCATALISADOR, DO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO E CALCINAÇÃO

A concentração de TiO_2 e o método de deposição e calcinação do fotocatalisador que foram utilizados nos testes de desinfecção, foram escolhidos com base nos resultados de caracterização das amostras dos diferentes catalisadores sintetizados.

Assim, o fotocatalisador escolhido, obtido a partir de butóxido de titânio, foi novamente sintetizado, desta vez em maior quantidade, e foi depositado sobre o filtro de fibra de vidro, com dimensões de 20 cm de altura e 30 cm de largura. Este tamanho se adequa ao suporte do filtro (Figura 28) que foi utilizado para os testes no duto.

A mesma concentração e o mesmo método de deposição e calcinação escolhido para a síntese a partir do butóxido de titânio, foram utilizados para a diluição do TiO_2 – P25.

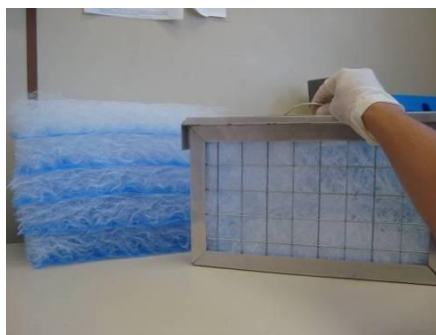


Figura 28: Suporte do duto para o meio filtrante de fibra de vidro.

No entanto, para a calcinação dos fotocatalisadores, quando sintetizados em maiores quantidades, foi utilizado o forno do departamento de Engenharia Mecânica – UFSC (Marca Jung, modelo 3012) (Figura 29A e B). A mudança de forno foi necessária em virtude do forno do LIMA ser pequeno demais para comportar a fibra nas dimensões necessárias aos testes no duto.



Figura 29: Forno utilizado para tratamento térmico nas amostras de filtro maiores: A) Forno fechado; B) Forno aberto.

3.5. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA MEDIÇÕES NO DUTO

Os equipamentos citados neste item foram utilizados para medições de velocidade, umidade e temperatura do ar e da radiação UV emitida pelas lâmpadas no interior do duto.

3.5.1. Velocidade da corrente de ar

Antes de dar início aos testes de desinfecção realizou a calibração da velocidade da corrente de ar no interior do duto. Para esta finalidade, foi utilizado um anemômetro a fio quente (AIRFLOW, modelo TA45), pertencente ao LCQAr - Figura 30.



Figura 30: Termo-anemômetro que foi utilizado no experimento.

A velocidade do ar no interior do duto foi ajustada e fixada durante todo o experimento em 2,0 m/s, baseado nos testes reportados por (VOHRA *et al.*, 2006). Esta medição foi realizada com o termo-anemômetro posicionado no orifício presente na seção de injeção da amostra (Figura 33 – item 1).

3.5.2. Determinação da radiação UV

No duto utilizado nos experimentos foram anexadas quatro lâmpadas de luz negra, de 15 W cada (G-Light, T8 BLB) (Figura 31A), que emitem uma radiação UV de 365nm na seção do duto (Figura 33 – item 2). A intensidade de radiação ultravioleta (mW/cm^2) emitida pelas quatro lâmpadas foi medida através de um radiômetro da marca General, modelo UV513AB, com capacidade de medir uma faixa de radiação UV entre 280 e 400 nanômetros (Figura 31B), que foi emprestado pela empresa Inovida. A intensidade da radiação medida pelo equipamento, posicionado no local onde o filtro de fibra de vidro é inserido, foi de aproximadamente $1,55 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

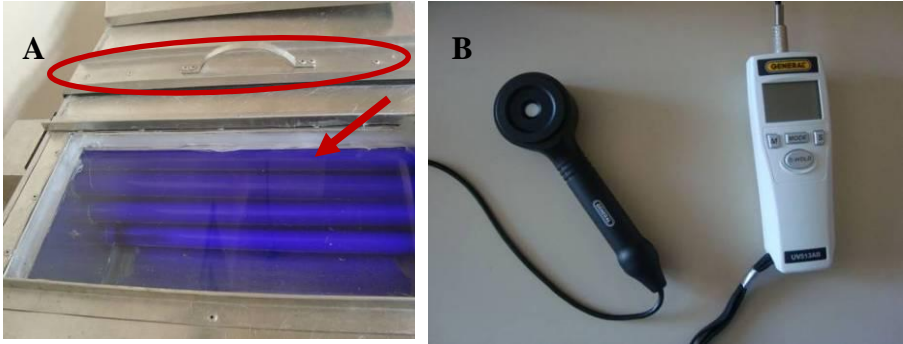


Figura 31: A) Lâmpadas UV-A com indicação do local onde foi posicionado o equipamento; B) Radiômetro que foi utilizado para a medição.

3.5.3. Determinação da umidade e temperatura

Para averiguação da umidade e da temperatura no interior do reator foi utilizado um aparelho portátil de leitura direta, modelo CO-2 da marca Instrutherm (Figura 32A), pertencente ao LCQAr.

As medidas foram realizadas logo após a coleta das últimas três placas de petri em cada experimento, na secção de injeção da amostra (Figura 32B), a fim de reduzir a contaminação durante os testes de desinfecção.

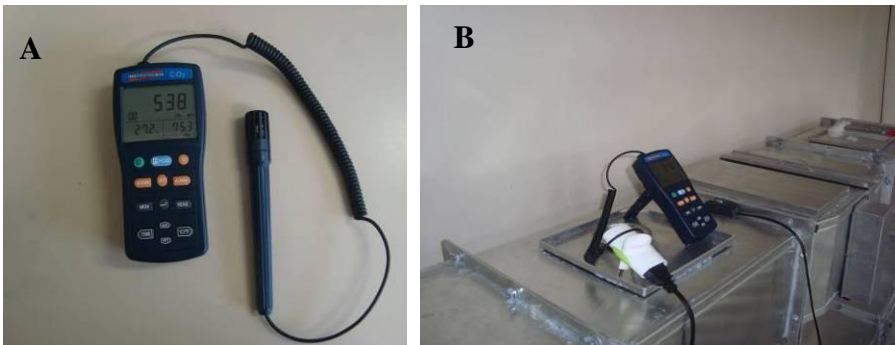


Figura 32: A) Equipamento utilizado para medir a temperatura e umidade; B) Medidor inserido na seção de injeção de amostras do duto.

3.6. METODOLOGIA UTILIZADA NOS TESTES DE DESINFECÇÃO

Nos tópicos a seguir, são detalhados todos os procedimentos utilizados para a realização dos testes de desinfecção da bactéria *Escherichia coli* por fotólise e fotocatalise.

3.6.1. Funcionamento do duto

Para os testes de desinfecção do ar contaminado de bactérias por fotólise e fotocatalise foi utilizado um sistema de recirculação de ar no piloto (Figuras 14 e 33).

O funcionamento do sistema consistiu em pulverizar uma suspensão líquida contendo bactérias (conforme item 3.6.6), através de um nebulizador (marca NS, modelo Inalar Compact) pertencente ao LCQAr, na secção de injeção da amostra (Figura 33 - item 1; Figura 34A). Esse aparelho, de acordo com as especificações técnicas do fabricante, trabalha com uma vazão de nebulização que varia entre 0,15 mL/min a 0,25 mL/min e possui um motor a ar comprimido de 1/40 HP. Na seção do reator (Figura 33 – item 2) além do conjunto de lâmpadas UV-A, que foram ativadas ou não durante os experimentos, estava presente o suporte para inserção, ou não do filtro, com ou sem fotocatalisador depositado durante as análises. Com a ativação do ventilador no mesmo instante da ativação do nebulizador, os aerossóis contendo bactérias foram transportados e distribuídos pelo interior do duto. A coleta das amostras de ar contaminado foi realizada por três placas de Petry, dispostas paralelamente a corrente de ar contaminado, uma sobre a outra em um suporte (Figura 34B) na seção de coleta de amostra (Figura 33 – item 3). Logo após o final de cada experimento, as amostras foram coletadas e, através da comparação dos resultados obtidos antes e após a aplicação de cada tratamento, foi possível identificar a eficiência de cada filtro com ou sem a incidência de radiação UV-A.

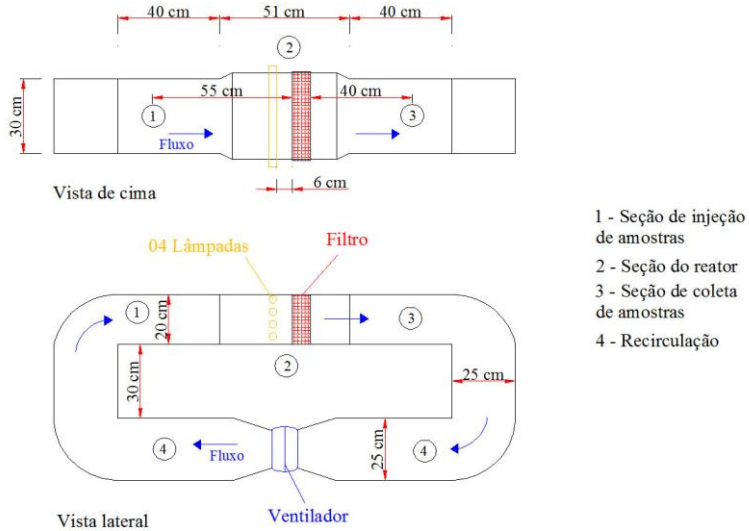


Figura 33: Esquema simplificado da instalação para teste de desinfecção.

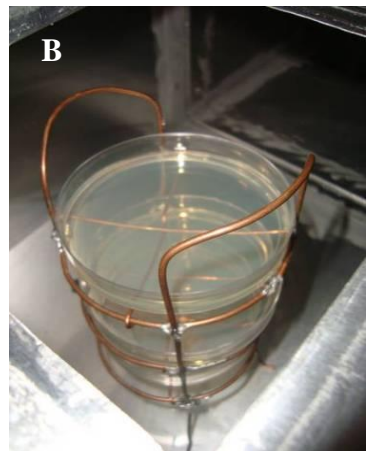


Figura 34: A) Pulverização de bactérias na seção de injeção de amostra; B) Suporte com as três placas de Petry na seção de coleta de amostra.

O procedimento utilizado por Vohra *et al.*, (2006) não foi utilizado neste trabalho. Este autor, após pulverizar 20 ml de cultura contendo bactérias no interior do duto, através de um nebulizador, recirculou o fluxo de ar contaminado, com a bactéria *Escherichia coli*,

por um período de até 1 hora dentro do duto. No entanto, foi observado quando este mesmo procedimento foi aqui aplicado, que após a pulverização de 20 ml de cultura no interior do duto (o que levou aproximadamente 45 minutos) e recirculação do ar por 10 minutos, foram poucas as colônias de bactérias observadas nas placas amostradas em um tempo de exposição de 2 minutos (Figura 35).



Figura 35: Placa, com poucas colônias, após recirculação do fluxo contaminado por 10 minutos.

Entretanto, neste tipo de amostragem, esperava-se encontrar um grande número de colônias nas placas amostradas. Esta expectativa deve-se ao fato de uma grande quantidade de cultura ter sido pulverizada no interior do duto e de nenhum tipo de tratamento ter sido aplicado. Entre as hipóteses levantadas para explicar esse resultado, está a de que o duto teria muitos vazamentos e ou que o próprio ventilador seria responsável por secar os aerossóis de PBS (Phosphate Buffer Saline- pH 7.2 – Anexo 1), que foram responsáveis pelo transporte das bactérias. Tendo em vista este resultado, nos experimentos realizados neste trabalho as placas de Petry ficaram expostas ao fluxo contaminado, ao mesmo tempo em que o ventilador era operado e o nebulizador pulverizava os aerossóis com bactérias. O tempo de exposição das placas na seção de coleta de amostras foi mantido em dois minutos, ou seja, o mesmo utilizado nos experimentos de Vohra *et al.*, (2006) quando analisava a eficiência de retenção do filtro sem o fotocatalisador estar depositado. Esse tempo de exposição das placas ao fluxo contaminado gerou uma boa distribuição de bactérias no interior do duto, observada pela uniforme distribuição de colônias entre as três placas de Petry.

Os testes de desinfecção no duto, através da fotólise e fotocatalise, foram realizados em duas seqüências de etapas, esquematizadas pelas Figuras 36 e 37, e detalhadas nos itens que se seguem.

Na primeira seqüência (Figura 36) foi utilizado um tempo de dois minutos para a nebulização e recirculação da amostra no interior do duto. Nesse mesmo período, estavam presentes as três placas de Petry na seção de coleta de amostras. Após esse ciclo, o ventilador, o nebulizador e as lâmpadas (quando acionadas), foram desligados e as placas foram coletadas na seção de amostragem.

Cada ensaio de dois minutos foi constituído das seguintes etapas:

Etapa 1 - Sem filtro (SF): O nebulizador e o ventilador foram acionados por dois minutos, ao mesmo tempo em que três placas de Petry estavam expostas ao fluxo no suporte;

Etapa 2 - Sem filtro com UV (SF+UV): O nebulizador, o ventilador, as lâmpadas UV foram acionados por dois minutos, ao mesmo tempo em que não havia nenhum filtro posicionado no suporte e as placas estavam expostas ao fluxo de ar.

Etapa 3 - Filtro com TiO_2 P25 sem UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{P25}}$) ou Filtro com TiO_2 B sem UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{B}}$): O nebulizador e o ventilador foram acionados por dois minutos, ao mesmo tempo em que o filtro com TiO_2 P25 ou o filtro com TiO_2 B (sintetizado a partir de butóxido de titânio) estava posicionado no suporte. Neste mesmo período, as placas estavam expostas ao fluxo de ar.

Etapa 4 - Filtro com TiO_2 P25 + UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{P25}+\text{UV}}$) ou Filtro com TiO_2 B + UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{B}+\text{UV}}$): O nebulizador, o ventilador, as lâmpadas UV foram acionados por dois minutos, ao mesmo tempo em que o filtro com TiO_2 P25 ou o filtro com TiO_2 B (sintetizado a partir de butóxido de titânio) estava posicionado no suporte. Neste mesmo período, as placas estavam expostas ao fluxo de ar.

Etapa 5 - Filtro sem TiO_2 ($F_{\text{S}\text{TiO}_2}$): O nebulizador e o ventilador foram acionados por dois minutos, ao mesmo tempo em que o filtro sem TiO_2 depositado, que passou por um mesmo processo de calcinação utilizado nos filtros com TiO_2 estava posicionado no suporte. Este filtro será utilizado para comparação dos resultados com os filtros com TiO_2 depositado.

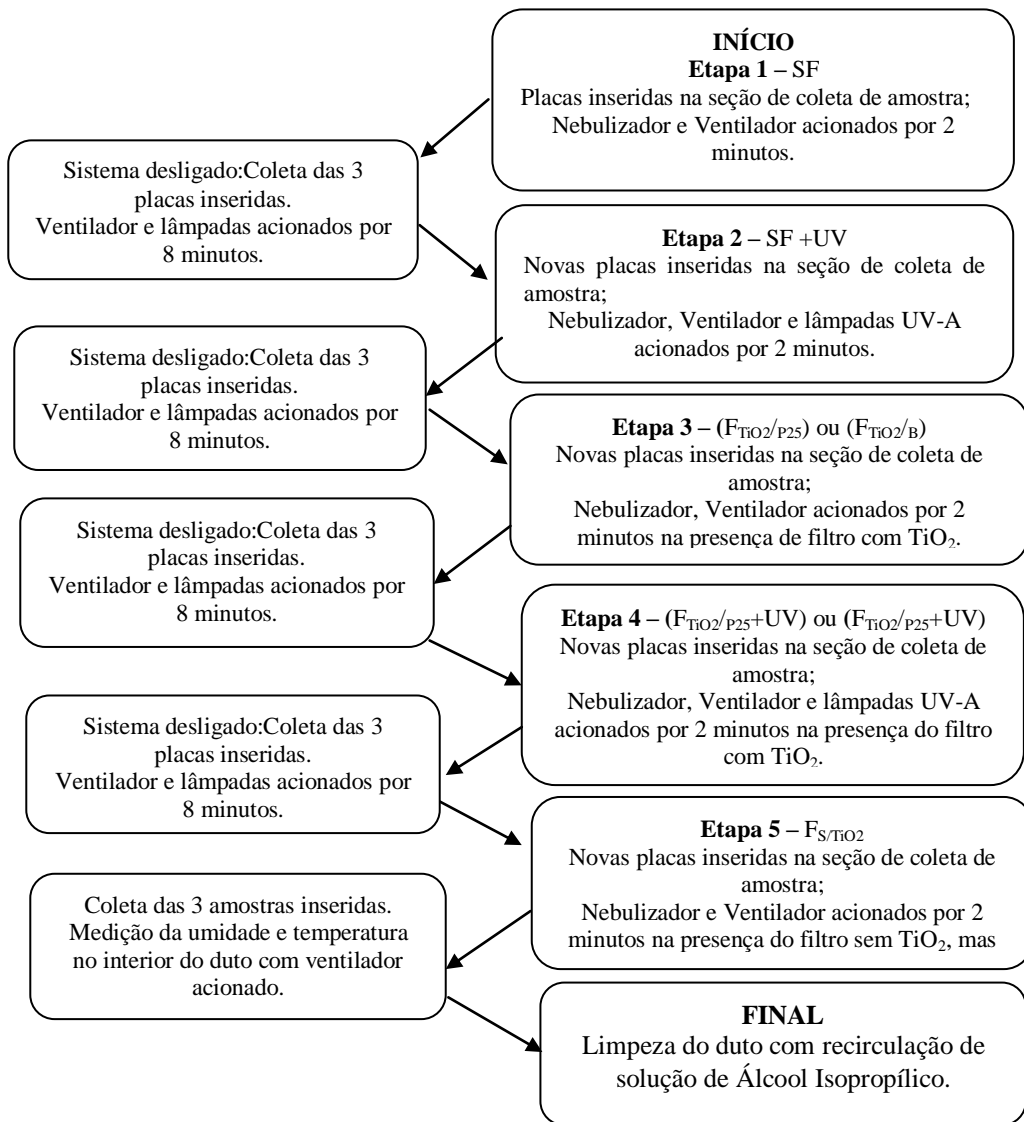


Figura 36: Esquema das etapas utilizadas nos testes de desinfecção com pulverização e recirculação de bactérias por dois minutos. (OBS: a descrição dos códigos usados na figura encontra-se logo abaixo).

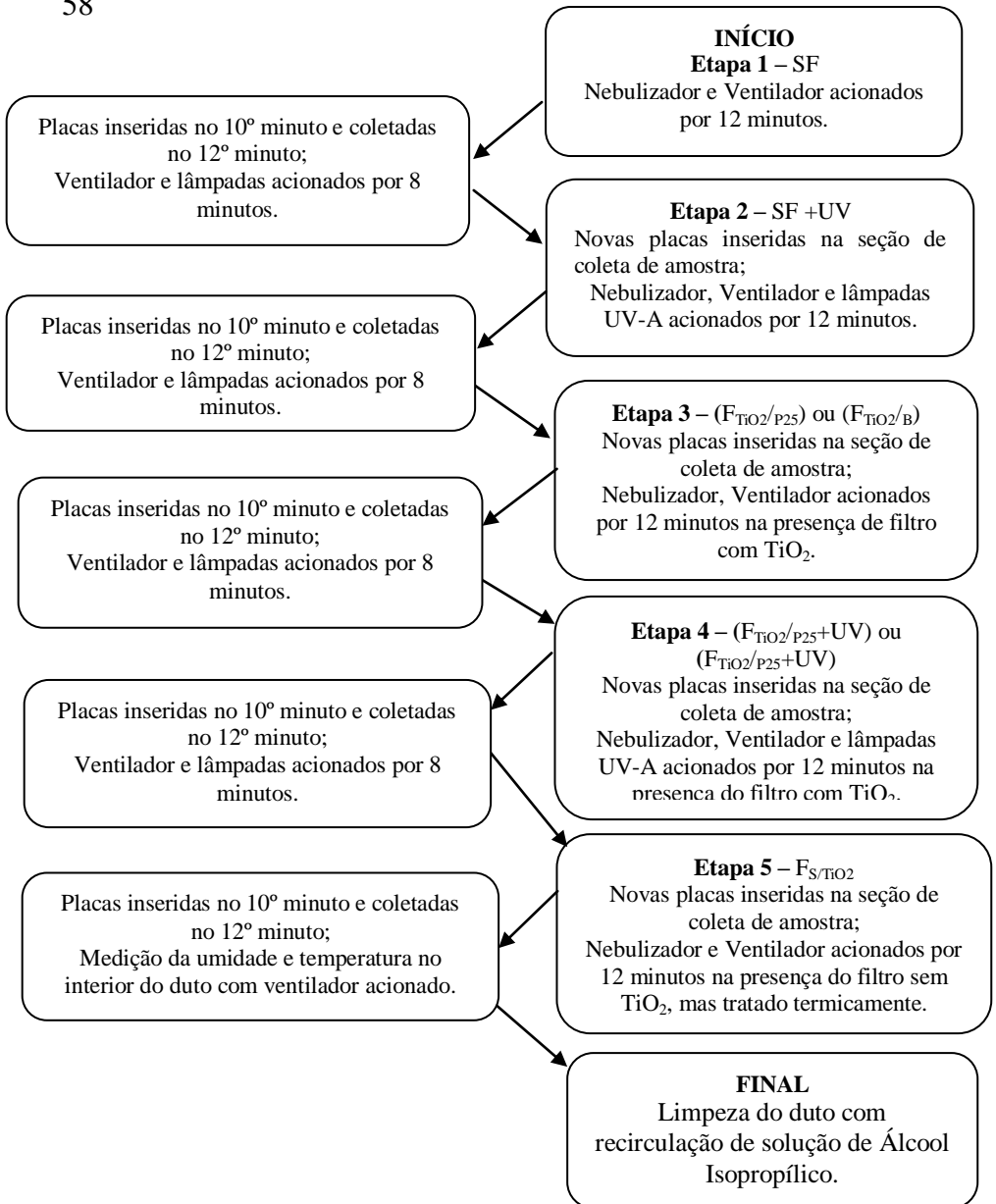


Figura 37: Esquema das etapas realizadas nos testes de desinfecção com pulverização e recirculação de bactérias por dez minutos. (OBS: a descrição dos códigos usados na figura encontra-se logo abaixo).

Na segunda sequência de experimentos (Figura 37) foram utilizadas um tempo de dez minutos para a recirculação e pulverização das bactérias no interior do duto. No décimo minuto, sem que o fluxo fosse interrompido, o suporte contendo as três placas de petri foram depositados rapidamente na seção de coleta de amostras. Novamente as placas foram expostas ao fluxo de ar por um período de dois minutos, e após esse período, o conjunto: ventilador, nebulizador e as lâmpadas (quando ativadas), foram desligados e as placas recolhidas.

Cada ensaio de dez minutos foi constituído das seguintes etapas:

Etapa 1 - Sem filtro (SF): O nebulizador e o ventilador foram acionados por dez minutos sem a utilização de nenhum tipo de tratamento. No 10º minuto, sem que o fluxo de ar fosse interrompido, três placas de Petry foram inseridas no suporte e depositadas, rapidamente, na seção de coleta e expostas ao fluxo por dois minutos;

Etapa 2 - Sem filtro com UV (SF+UV): O nebulizador, o ventilador e as lâmpadas UV foram acionados por dez minutos ao mesmo tempo em que não havia nenhum filtro posicionado no suporte. No 10º minuto, sem que o fluxo de ar fosse interrompido, três placas de Petry foram inseridas no suporte e depositadas, rapidamente, na seção de coleta e expostas ao fluxo por dois minutos;

Etapa 3 - Filtro com TiO_2 P25 sem UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{P25}}$) ou Filtro com TiO_2 B sem UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{B}}$): O nebulizador e o ventilador foram acionados por dez minutos, ao mesmo tempo em que o filtro com TiO_2 P25 ou o filtro com TiO_2 B (sintetizado a partir de butóxido de titânio) estava posicionado no suporte. Também no 10º minuto, sem que o fluxo de ar fosse interrompido, três placas de Petry foram inseridas no suporte e depositadas, rapidamente, na seção de coleta e expostas ao fluxo de ar por dois minutos;

Etapa 4 - Filtro com TiO_2 P25 + UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{P25}+\text{UV}}$) ou Filtro com TiO_2 B + UV ($F_{\text{TiO}_2/\text{B}+\text{UV}}$): O nebulizador, o ventilador e as lâmpadas UV foram acionados por dez minutos, ao mesmo tempo em que o filtro com TiO_2 P25 ou o filtro com TiO_2 B (sintetizado a partir de butóxido de titânio) estava posicionado no suporte. No 10º minuto, sem que o fluxo de ar fosse interrompido, três placas de Petry foram inseridas no suporte e depositadas, rapidamente, na seção de coleta e expostas ao fluxo por dois minutos;

Etapa 5 - Filtro sem TiO_2 ($F_{\text{S}/\text{TiO}_2}$): O nebulizador e o ventilador foram acionados por dez minutos, ao mesmo tempo em que o filtro sem

TiO₂ depositado, que passou por um mesmo processo de calcinação utilizado nos filtros com TiO₂, estava posicionado no suporte. Semelhante as etapas acima, no 10º minuto, sem que o fluxo de ar fosse interrompido, três placas de Petry foram inseridas no suporte e depositadas, rapidamente, na seção de coleta e expostas ao fluxo de ar por dois minutos. Os resultados obtidos com a utilização deste filtro foi comparado aos resultados obtidos com a utilização dos filtros com TiO₂ depositado.

Após a coleta das placas na seção de amostragem no final de cada etapa, nos dois experimentos, o fluxo dentro do duto foi recirculado e exposto a radiação emitida pelas lâmpadas UV-A por oito minutos, sem a ativação do nebulizador. Esse procedimento foi aplicado como medida para “limpar” o duto entre uma etapa e outra, tendo como base os resultados já obtidos quando o procedimento de recirculação do fluxo por dez minutos, realizado também por Vohra *et al.*, (2006), foi utilizado. A eficiência desta “limpeza” pode ser comprovada através da exposição, por dois minutos, de uma placa de Petry (denominada como “branco de amostragem”) ao fluxo de ar, após completados os oito minutos de recirculação e com as lâmpadas UV-A acionadas. Os resultados das inúmeras placas em branco coletadas durante os experimentos foram bastante satisfatórios (Figura 38).

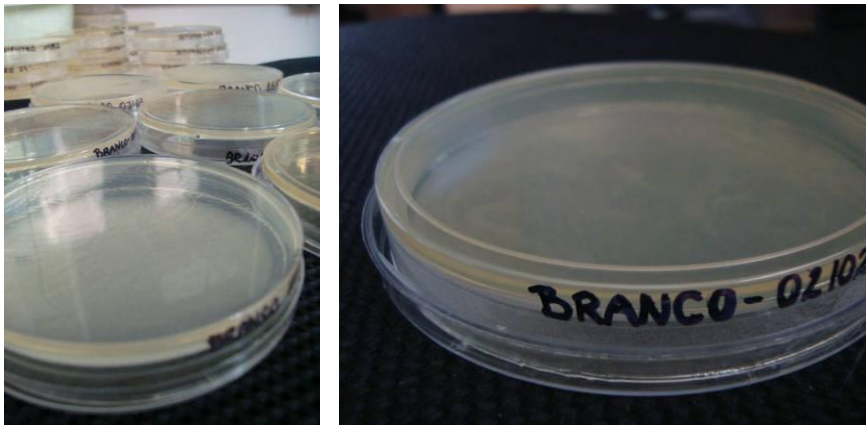


Figura 38: Placas dos brancos obtidas com a exposição ao fluxo de ar por 2 minutos, após a recirculação do ar por 8 minutos.

No final de cada dia de experimentos, o duto foi limpo com uma solução Álcool isopropílico, conforme o item 3.6.4. deste documento.

3.6.2. Coleta e incubação das amostras

As placas recolhidas foram identificadas e encaminhadas para uma estufa (Quimis modelo Q 316 B25), a 35°C, localizada no LIMA – ENS – UFSC, por um período de 24 horas, para o crescimento das colônias de bactérias (Figura 39AB).



Figura 39: A) Estufa utilizada para o crescimento das colônias; B) Placas amostradas armazenadas dentro da estufa por 24 horas.

Após 24 horas, as placas foram retiradas da estufa e as colônias de bactérias que se desenvolveram em cada placa, foram contadas. A contagem foi realizada visualmente em um local bem iluminado com fundo escuro, em $\frac{1}{4}$ de cada placa, quando a concentração de bactérias era elevada, ou em toda a placa, utilizando uma caneta esferográfica para demarcar as colônias já contadas (Figura 40).



Figura 40: Contagem de colônias de *E. coli* em placa de Petry.

3.6.3. Eficiência do sistema

Para avaliação dos resultados dos fotocatalisadores no processo de desinfecção por fotólise e fotocátalise, cada amostra foi coletada em triplicata e os ensaios foram repetidos, no mínimo, por três vezes. Em cada resultado obtido nos experimentos foram calculados valores médios e seus respectivos desvios padrões.

Após a contagem das colônias que cresceram em cada uma das placas, a eficiência dos tratamentos e os fatores de nebulização puderam ser determinados. Os resultados de cada uma das diferentes etapas foram representados pela média do número de colônias contadas nas três placas amostradas. A eficiência de cada tipo de tratamento foi determinada através da comparação entre os resultados obtidos em cada uma das etapas (média do número de colônias obtida nas três placas amostradas) dos diferentes tratamentos aplicados. Foram calculados a eficiência de retenção dos meios filtrantes sem o TiO_2 após passar por tratamento térmico. Para identificar o poder de desinfecção somente das lâmpadas UV-A sobre as bactérias, foi calculado a eficiência por fotólise. A eficiência dos fotocatalisadores sem e com a incidência de luz (fotocátalise), foi também estudada. Já o fator de nebulização foi obtido a fim de analisar a estabilidade do sistema de nebulização nos dois tempos de re-circulação de bactérias no interior do duto.

A seguir, estão demonstrados como foram obtidos os percentuais de eficiência em cada tipo de tratamento utilizado, assim como o cálculo do fator de nebulização das bactérias aerolizadas no interior do duto.

• Fator de nebulização

Para calcular o fator de nebulização, primeiro foi estimada a concentração de bactérias aerolizadas nas placas amostradas. A concentração de bactérias aerolizadas nas placas ($C_{\text{aerolizada}}$), posicionadas no interior do duto, foi calculada de forma semelhante a Yu *et al.*, (2008) ou seja, de acordo com a Equação 8, a seguir:

$$C_{\text{aerolizada}} = (\text{UFC} \times \text{FD}) / (Q_{\text{amostra}} \times t_{\text{amostragem}}) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

UFC – Unidade Formadora de Colônias;

FD – Fator de diluição;

Q_{amostra} – Vazão de amostragem (m^3/min);

$t_{\text{amostragem}}$ – Tempo de amostragem (2 minutos).

A determinação de UFC para calcular a concentração de bactérias aerolizadas ($C_{\text{aerolizada}}$) foi contada nas placas (Figura 40), após serem coletadas na seção de coleta de amostras, sem que qualquer tipo de tratamento tenha sido aplicado, ou seja, sem a utilização de filtro e sem a ativação das lâmpadas UV-A.

A vazão de amostragem, calculada em $7,2 \text{ m}^3/\text{min}$ (que é também a vazão de circulação do fluxo de ar na seção de amostragem), foi obtida na seção onde as foram placas coletadas. Já o tempo de amostragem, ou seja, o tempo em que as placas foram expostas ao fluxo contaminado, era de dois minutos.

Quanto ao fator de diluição (FD), diferente ao trabalho de Yu *et al.*, (2008) neste trabalho não foi utilizado nenhum método de diluição seriada para contagem das bactérias. Portanto, neste estudo, o fator de nebulização será sempre igual a 1.

Para o cálculo do fator de nebulização foi também necessário determinar os valores de concentração da suspensão de bactérias que foram introduzidas no nebulizador. As concentrações da suspensão de bactérias nebulizadas ($C_{\text{nebulizador}}$) foram obtidas através da captura de $1\mu\text{L}$ de amostras da suspensão (descrito no final do item 3.6.6).

A partir dos valores de ($C_{\text{aerolizada}}$) e ($C_{\text{nebulizador}}$) o fator de nebulização (FN) pode ser calculado, de forma semelhante a Yu, *et al.*, (2008), ou seja, de acordo com a Equação 9, a seguir:

$$FN = \log (C_{\text{aerolizada}}) / \log (C_{\text{nebulizador}}) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

$$C_{\text{aerolizada}} - \text{UFC}/\text{m}^3;$$

$$C_{\text{nebulizador}} - \text{UFC}/\text{ml}.$$

• Porcentagem de desinfecção por fotólise:

Comparação do resultado obtido no número de colônias entre a Etapa 1 (sem filtro (SF)) e a Etapa 2 (sem filtro, mas com a utilização de lâmpadas UV-A (SF+UV)):

$$100 \times (SF - (SF+UV)) / SF \quad (\text{Equação 9})$$

• Porcentagem de retenção do filtro com tratamento térmico e sem TiO_2 :

Comparação do resultado obtido do número de colônias entre a Etapa 1 (sem filtro (SF)) e a Etapa 5 (com Filtro sem TiO_2 depositado (F_{S/TiO_2})):

$$100 \times (SF - (F_{S/\text{TiO}_2})) / SF \quad (\text{Equação 10})$$

• Porcentagem de desinfecção pelo dióxido de titânio:

Comparação do resultado obtido no número de colônias entre a Etapa 5 (com filtro sem TiO_2 depositado (F_{S/TiO_2})) e a Etapa 3 (com a utilização de filtro com TiO_2 comercial aderido ($F_{\text{TiO}_2/P25}$), ou com a utilização de filtro com TiO_2 sintetizado a partir do butóxido de titânio ($F_{\text{TiO}_2/B}$)):

$$100 \times (F_{S/\text{TiO}_2} - (F_{\text{TiO}_2/P25})) / F_{S/\text{TiO}_2} \text{ ou} \quad (\text{Equação 11})$$

$$100 \times (F_{S/\text{TiO}_2} - (F_{\text{TiO}_2/B})) / F_{S/\text{TiO}_2}$$

• Porcentagem de desinfecção por fotocatalise:

Comparação do resultado obtido no número de colônias entre a Etapa 5 (com Filtro sem TiO_2 depositado (F_{S/TiO_2})) e a Etapa 4 (com a utilização de filtro com TiO_2 comercial aderido, mais a incidência de radiação UV-A ($F_{\text{TiO}_2/P25+UV}$), ou com a utilização de filtro com TiO_2 sintetizado a partir do butóxido de titânio mais a incidência de radiação UV-A ($F_{\text{TiO}_2/B+UV}$):

$$100 \times (F_{S/\text{TiO}_2} - (F_{\text{TiO}_2/P25+UV})) / F_{S/\text{TiO}_2} \quad \text{ou} \quad (\text{Equação 12})$$

$$100 \times (F_{S/\text{TiO}_2} - (F_{\text{TiO}_2/B+UV})) / F_{S/\text{TiO}_2}$$

3.6.4. Limpeza do duto e materiais

Antes de iniciar cada teste para avaliar a capacidade de fotodegradação das bactérias pelo filtro, foi necessário desinfetar o duto, assim como esterilizar os materiais utilizados durante o experimento.

Os recipientes utilizados para a pulverização das bactérias no interior do duto, tais como potes do nebulizador, mangueiras de nebulização (Figura 41A), assim como as mangueiras que direcionavam os aerossóis até o interior do duto (Figura 41B), foram encaminhados para o setor de Esterilização do Hospital Universitário, para esterilização em óxido de etileno. Este procedimento ocorreu já que estes materiais se deformam ao serem esterilizados pelo método de autoclavagem.



Figura 41: Materiais após esterilização em óxido de etileno: A) Mangueiras e potes de nebulização; B) Mangueiras que direcionaram o fluxo ao interior do duto.

Os filtros de fibra de vidro, com e sem o fotocatalisador depositado nas fibras, foram expostos à luz UV-C, germicida (Philips 30

W), durante 15 minutos, em uma capela de fluxo laminar (Veco – modelo Bio SEG 12 Classe II tipo A1) (Figura 42), localizada no Laboratório de Imunologia e Doenças Infecciosas – LIDI, no Departamento de Microbiologia e Parasitologia da UFSC.

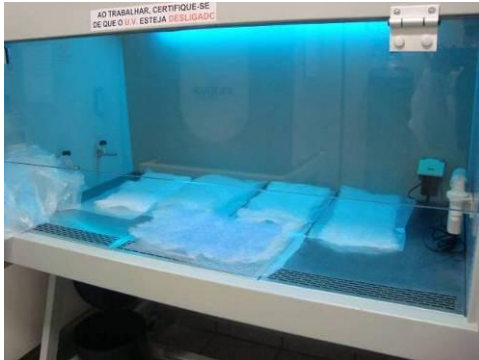


Figura 42: Filtros expostos a lâmpada ultravioleta germicida UV-C por 15 minutos.

Para a desinfecção do duto no final de cada experimento, foi utilizado o procedimento semelhante ao de Goswami *et al.*, (1999). Com o mesmo nebulizador utilizado para formar os aerossóis contendo bactérias, foram pulverizados 15 ml de uma solução com 70% de Álcool isopropílico PA (Quemis) e 30% de água destilada. Essa solução foi re-circulada pelo ventilador no interior do duto, por um período de 2 horas. Após esse período, a seção de injeção da amostra, o suporte para a entrada do filtro e a seção de coleta de amostra foram abertas. Logo após, o fluxo no interior do duto foi re-circulado por um período de 12 horas, para facilitar a evaporação do álcool (Figura 43).



Figura 43: Vista da parte superior do duto, com destaque para a seção de injeção, suporte para entrada do filtro e seção de coleta. Todas se apresentam abertas para facilitar a evaporação do desinfetante no interior do duto.

Outros materiais, essenciais para a realização dos testes de desinfecção, tais como a solução de PBS (Phosphate Buffer Saline, pH 7.2 – Anexo 1), os caldos de CTS (Caldo Trypticase Soy - Merck) e o ATS (Agar Trypticase Soy – Merck) que foi distribuído nas placas, necessitaram de um processo de esterilização antes de serem utilizados. As soluções de PBS (Figura 44A), assim como os caldos de CTS preparados e depositados no tubo Falcon (Figura 44B e C) foram autoclavados, a 121°C, por 15 minutos. Esse procedimento de desinfecção também foi aplicado à solução obtida com a dissolução do pó do Agar (ATS) em água destilada (Figura 44D), posteriormente distribuído nas placas de Petry (Figura 44E).



Figura 44: Materiais esterilizados: A) Solução de PBS; B) e C) Tubos com caldos (CTS); D) Solução com Ágar (ATS) e E) Ágar distribuído nas placas de Petry.

3.6.5. *Escherichia coli*.

Apesar da falta de relatos de trabalhos que associem as bactérias do gênero *Escherichia coli*. entre os principais poluentes de ar em ambientes internos climatizados, esta foi a bactéria escolhida para os testes de desinfecção com o fotocatalisador. Esta seleção foi baseada no grande número de trabalhos com fotocatalise que utilizaram este microrganismo em seus processos de desinfecção.

As colônias de *Escherichia coli*. (ATCC 25922³) inicialmente cultivadas em Agar Mac Conkey, foram adquiridas no Laboratório Didático de Microbiologia Clínica, do Departamento de Análises Clínicas da UFSC.

³ ATCC - American Type Culture Collection (www.atcc.org).

A manipulação e estocagem dos meios de cultura e das bactérias foram, na parte inicial do trabalho, realizadas no Laboratório Didático de Microbiologia Clínica do Departamento de Análises Clínicas da UFSC. Contudo, esses procedimentos foram realizados em sua maioria no Laboratório Integrado de Meio Ambiente - LIMA do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC.

Para o crescimento e multiplicação das colônias de *Escherichia coli.*, foram utilizados alguns procedimentos no seu preparo que estão descritos nos itens a seguir.

3.6.6. Suspensão de bactérias

Para dar início ao preparo da suspensão líquida com bactérias, colônias de *Escherichia coli.* (ATCC 25922) cultivadas inicialmente em Agar Mac Conkey, foram transferidas, com o auxílio de uma alça descartável, para uma placa com Agar Trypticase Soy (ATS). Nesta transferência foi utilizada a técnica de esgotamento em placa, ou seja, o material foi espalhado, com o auxílio da alça, sobre a superfície da placa com ATS, em movimento de estrias sucessivas (Figura 45A). Em seguida, a placa foi incubada por um período de 24 horas, a 37°C, em uma estufa bacteriológica (Laboratório Didático de Microbiologia Clínica do Departamento de Análises Clínicas da UFSC). Após a incubação, foi possível obter colônias novas de *Escherichia coli.* isoladas, tornando-se fáceis de serem posteriormente coletadas (Figura 45B).

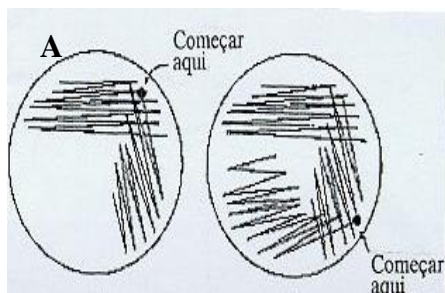


Figura 45: A) Esquema da técnica de semeadura por esgotamento em placa
Fonte: (<http://www.icb.ufmg.br/mic/mic/m-42.html>); B) Colônias de *Escherichia coli.* isoladas pela mesma técnica.

Três a cinco colônias de *Escherichia coli*, que se desenvolveram no Agar, foram transferidas novamente, com o auxílio de uma alça descartável, para um Caldo Trypticase Soy (CTS) (Figura 46). Na seqüência, o caldo com as bactérias inoculadas foi incubado em uma estufa sob agitação a 85 rpm, a 37°C (Cientec - Modelo CT-712 R) pertencente ao LAPOÁ – Laboratório de Potabilização das Águas – ENS – UFSC, por um período que variou de 16 a 24 horas (Figura 47) com a finalidade de promover o crescimento das bactérias.

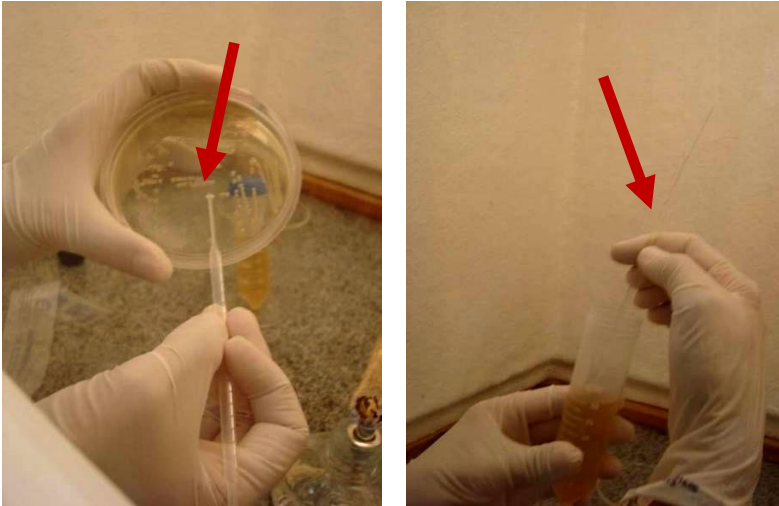


Figura 46: Transferência de colônias para o CTS.



Figura 47: Agitação da suspensão de bactérias a 85 rpm e 37°C.

Em seguida, a amostra foi transferida para uma centrífuga (Sigma 2-3) (Figura 48), pertencente ao - LIMA – ENS - UFSC, a uma velocidade de 2500 rpm, por 5 minutos. Na seqüência, o sobrenadante foi descartado, e os sedimentos bacterianos foram ressuspensos com a adição de 30 ml de solução salina de PBS (Figura 49 A, B, C) (YU *et al.*, 2008). A água destilada foi utilizada como meio para a ressuspensão e diluição dos sedimentos bacterianos em alguns trabalhos, tal como foi utilizada por Vohra, *et al.*, (2006). Foi utilizado o mesmo método de ressuspensão e diluição, aplicado por Yu *et al.*, (2008) ou seja, uma solução de PBS, em virtude dessa solução reduzir a pressão osmótica entre as células bacterianas e o meio líquido. Em um dos estudos sobre fotocatalise desenvolvido por Cushnie *et al.*, (2009) a água foi identificada como sendo responsável pela inviabilidade das bactérias de *Escherichia coli*.



Figura 48: Centrifugação da amostra a uma velocidade de 2500 rpm por 5 minutos.

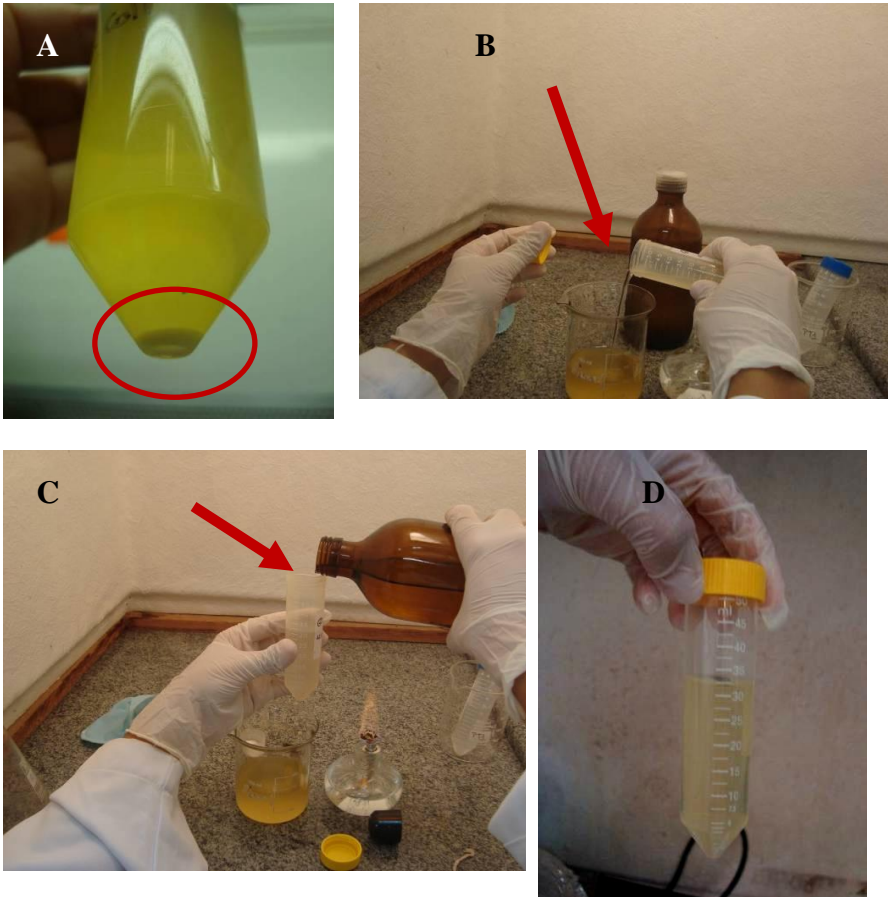


Figura 49: A) Sedimento bacteriano após centrifugação; B) Descarte do sobrenadante; C) Sedimentos ressuspensos com a adição de solução de PBS; D) cultivo pronto para ser pulverizado.

Esses procedimentos, desde a etapa de centrifugação até a de ressuspensão do sedimento, foi repetido cinco vezes. A “Diluição de 2x”, ou seja, o processo repetido duas vezes, utilizado no trabalho de Yu *et al.* (2008), não foi a diluição adotada para este trabalho. Esta diluição gerou, na maioria das amostragens, após a solução ser pulverizada dentro do duto, uma concentração inicial de bactérias elevada para um tempo de exposição da placa de 2 minutos. Isto dificultou a contagem

inicial de colônias e, em consequência, prejudicou a determinação da eficiência do filtro sem o fotocatalisador.

Antes de o cultivo ser pulverizado no interior do duto, uma amostra de 1 μ l foi coletada, com o auxílio de uma alça calibrada descartável e em seguida semeada em uma placa com Agar (ATS) através da técnica de esgotamento em placa (Figura 45A). As colônias desenvolvidas nesta placa, após um período de 24 horas dentro da estufa, foram contadas conforme o tópico 3.6.2 deste documento. Com esses resultados dessas placas, foi possível identificar a concentração inicial do cultivo que foi pulverizado no interior do duto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho. Eles estão organizados conforme a ordem apresentada no capítulo Materiais e Métodos.

4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

4.1.1. Fibra sem TiO_2 após procedimento de limpeza

Antes da deposição do fotocatalisador e após o procedimento de limpeza com solução de Álcool Isopropílico, as fibras foram observadas no MEV. Os resultados podem ser observados conforme as micrografias apresentadas na Figura 50.

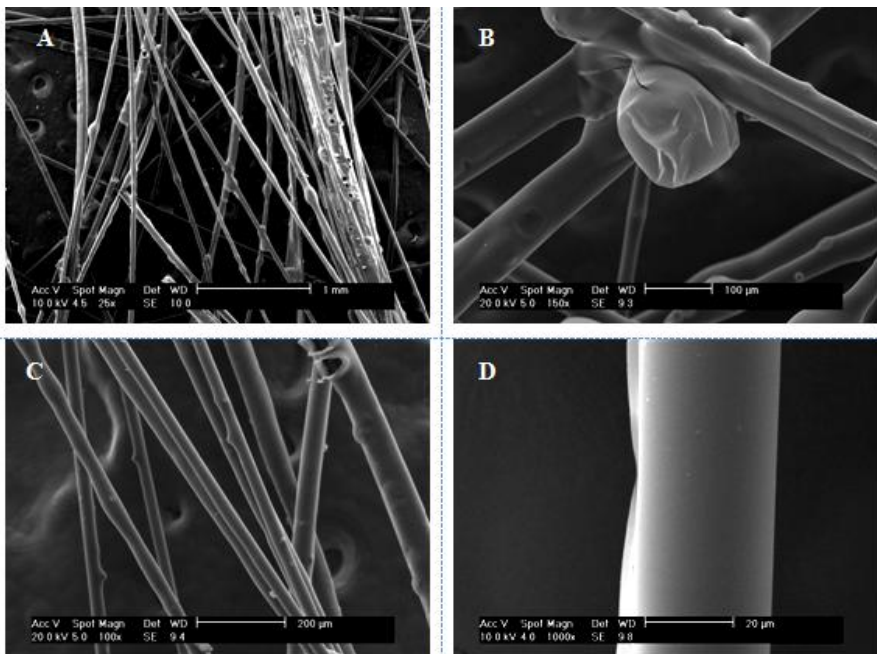


Figura 50: Micrografias do filtro sem TiO_2 após processo de limpeza e sem tratamento térmico.

Na Figura 50A é possível observar na micrografia com aumento de 25 vezes, um emaranhado de fibras. Na superfície de algumas dessas fibras, nota-se a presença de irregularidades. Uma dessas irregularidades, com aparência de uma bolha, foi observada no aumento de 150 vezes, apresentado na micrografia da Figura 50B. Provavelmente, essas saliências podem ser atribuídas à tintura em cor azul existente em uma das camadas da fibra e que, após o tratamento térmico, desapareceram. Apesar da existência dessas irregularidades, foi possível observar, após aplicação do processo de limpeza, na micrografia com aumento de 100 vezes (Figura 50C) e na micrografia com aumento de 1000 vezes (Figura 50D) que as fibras aparentaram estar com suas superfícies limpas. A largura da fibra, registrada na Figura 50D foi medida em aproximadamente 39 μm .

Uma análise dos elementos existentes em diferentes pontos da fibra, após o processo de limpeza, foi realizada no EDS (Figura 51). O espectro presente na Figura 51B representa o resultado da análise correspondente a irregularidade em formato de bolha da fibra registrada na micrografia da Figura 50B. Já o espectro da Figura 51A, corresponde ao resultado da análise em um ponto qualquer da superfície da fibra registrada na micrografia da Figura 50D. A finalidade dessas análises de EDS foi possibilitar uma distinção entre os compostos que foram realmente depositados e os que pertencem à estrutura da fibra.

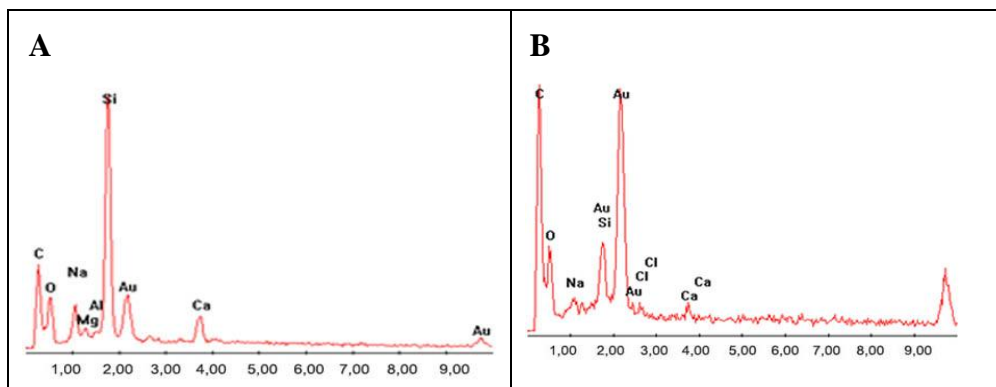


Figura 51: Espectros EDS em diferentes pontos da fibra antes da deposição de TiO_2 .

Foram identificados nos dois espectros apresentados na Figura 51, a presença de carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), silício (Si) e cálcio (Ca) na fibra após o processo de limpeza. A presença de picos de

ouro (Au) nos dois espectros da Figura 51, assim como nos demais espectros (Figura 53, 55, 57, 59 e 61), deve-se ao recobrimento das amostras com íons de ouro para a análise no EDS. Outros elementos, como o alumínio (Al), magnésio (Mg) - Figura 51A, e cloro (Cl) - Figura 51B, foram também identificados nos espectros. A presença desses elementos pode ser atribuída à composição da fibra ou aos resíduos da tinta presente em uma das camadas do material.

4.1.2. Método 1

As imagens apresentadas na Figura 52, correspondem à varredura de microscopia eletrônica de varredura do fotocatalisador sintetizado com uma concentração de 0,4 M de TiO_2 com método de deposição e calcinação 1.

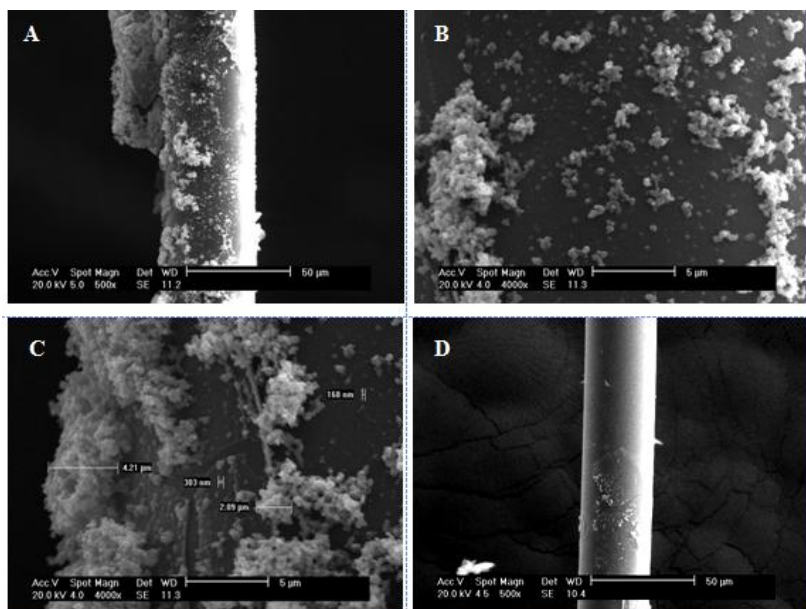


Figura 52: Micrografias do Método 1, com concentração de TiO_2 de 0,4 M.

A partir das micrografias da Figura 52, observa-se que a fibra apresenta, em algumas partes, grandes aglomerados, formados por pequenos cristais de titânio (A, B, C). Observa-se na Figura 52C, com um aumento de 4000 vezes, que esses aglomerados de cristais foram medidos e possuem largura com tamanho aproximado entre 168 nm a

4,21 micrometros. Entretanto, os cristais com tamanho muito reduzido não puderam ser medidos, pois quanto menor a partícula observada, mais difícil foi efetuar a medição na imagem pelo MEV.

Apesar da maioria das fibras apresentarem em algumas áreas a presença de grandes aglomerados de partículas, em outras áreas de algumas fibras foi observada a inexistência das partículas aderidas na fibra, conforme observado na micrografia com aumento de 500 vezes - Figura 52D.

Na Figura 53, encontra-se o espectro obtido no EDS, dos compostos presentes na superfície da fibra observada na micrografia da Figura 52D.

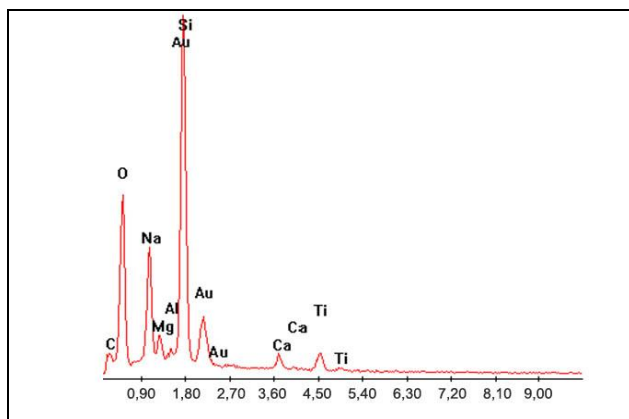


Figura 53: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,4 M pelo método de deposição e calcinação 1.

Como pode ser observado no espectro da Figura 53, os picos do titânio (Ti) nesta análise se apresentaram menores em relação aos demais picos identificados. Isso pode ter ocorrido devido a pequena quantidade de TiO_2 presente na fibra no ponto onde foi efetuada a análise de EDS. Como pode ser observado no espectro da Figura 53, foram identificados picos de titânio, como já era esperado. Os outros elementos, tais como carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), alumínio (Al), magnésio (Mg), silício (Si) e cálcio (Ca), já haviam sido identificados nas análises de EDS da fibra sem titânio aderido à superfície (Figura 51).

As imagens apresentadas na Figura 54 correspondem às análises de microscopia eletrônica de varredura do fotocatalisador sintetizado

com uma concentração de 0,6 M de TiO_2 com método de deposição e calcinação 1.

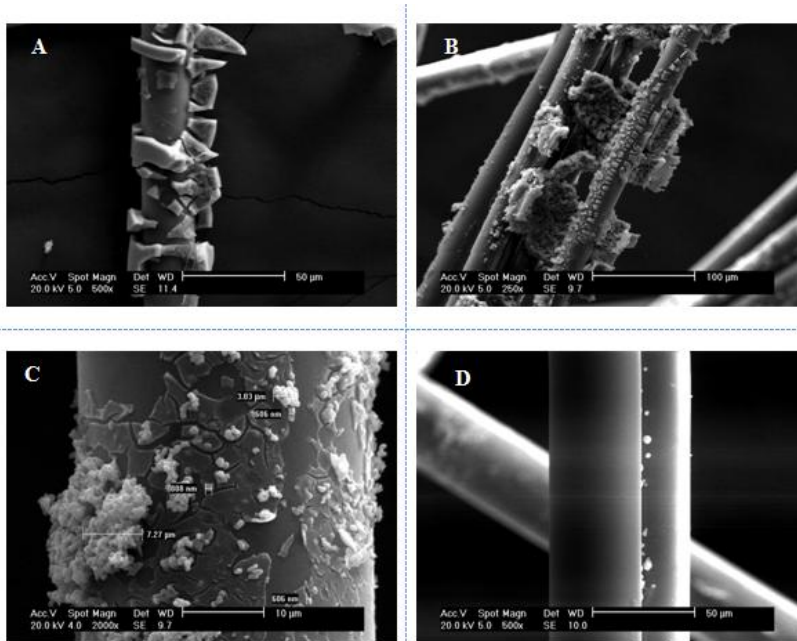


Figura 54: Micrografias do Método 1, com concentração de TiO_2 de 0,6 M.

Na micrografia A, com ampliação de 500 vezes, e na micrografia B, com ampliação de 250 vezes, da Figura 54, como também a maior parte das imagens observadas desta mesma amostra, foi observado à presença concentrada de titânio. Uma melhor distribuição das partículas poderia ocorrer com a adição de um produto dispersante, tal qual o poliacrilato de amônia utilizado por Barati *et al.*, (2009) para produção de filmes finos de TiO_2 . Nestas imagens, o fotocatalisador aparentou uma estrutura rígida, com aparência de grandes blocos e não uma estrutura porosa, formada por pequenos cristais. Esses blocos indicam que o titânio, nesses locais, apresentou-se amorfo e não foi transformado para a forma cristalina. Um aumento no tempo ou na temperatura de calcinação poderia auxiliar na transformação desses blocos em uma superfície porosa de cristais. Entretanto, neste caso, seria mais conveniente aumentar o tempo de calcinação ao invés da temperatura, já que a estrutura da fibra não suporta temperaturas acima dos 550 °C. Ao

contrário, em pequenos pontos da fibra desta mesma amostra, micrografia C da Figura 54, com ampliação de 2000 vezes, pode-se observar a presença dos aglomerados de cristais de titânio. Alguns desses aglomerados de cristais foram medidos e possuem largura com tamanho aproximado entre 606 nm a 7,27 micrometros. No entanto, observou-se nas imagens dos fotocatalisadores produzidos a partir do Método 1, com uma concentração de TiO_2 de 0,6 M, um número maior de fibras com poucos cristais de TiO_2 aderidos, como exemplifica a Figura 54D, em relação ao fotocatalisador com concentração de 0,4 M.

Na Figura 55 encontra-se o espectro obtido na análise de EDS, em um dos pontos da fibra com TiO_2 depositado, observada na micrografia da Figura 54B.

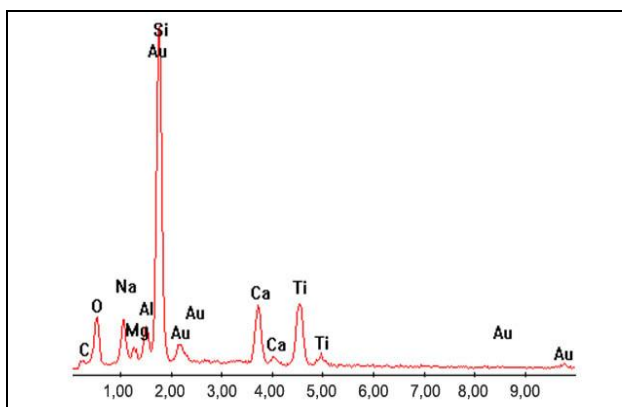


Figura 55: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,6 M pelo método de deposição e calcinação 1.

Assim como nos resultados das análises de EDS da Figura 53, picos de titânio (Ti) e oxigênio (O), foram também identificados no espectrograma da Figura 55, além de outros compostos atribuídos à composição da fibra. A diferença mais relevante desse espectrograma - Figura 55, em relação ao espectrograma da Figura 53 foi a variação nos tamanhos dos picos de titânio (Ti) e oxigênio (O). Essa variação pode ser explicada pela concentração maior de titânio utilizada para a síntese no Método 1, ou seja 0,6 M que se concentrou somente em alguns pontos da superfície das fibras, deixando uma maior parte das fibras descobertas de fotocatalisador. No entanto, vale ressaltar que as análises de EDS, por serem pontuais, os resultados podem ser bastante variáveis dependendo do ponto na amostra onde foram direcionadas.

A partir dos resultados de MEV, de EDS e a partir das imagens observadas durante as análises dos fotocatalisadores produzidos a partir do Método 1, na concentração de 0,4 M de TiO_2 , as partículas de TiO_2 apresentaram sob forma de cristais e bem distribuídas, abrangendo grande parte das superfícies das fibras. Essas características foram pouco observadas nos resultados obtidos pelo mesmo método de deposição e calcinação, com a concentração de TiO_2 de 0,6 M.

4.1.3. Método 2

A Figura 56, a seguir, apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura para o método de deposição e calcinação 2 com uma concentração de TiO_2 de 0,4 M.

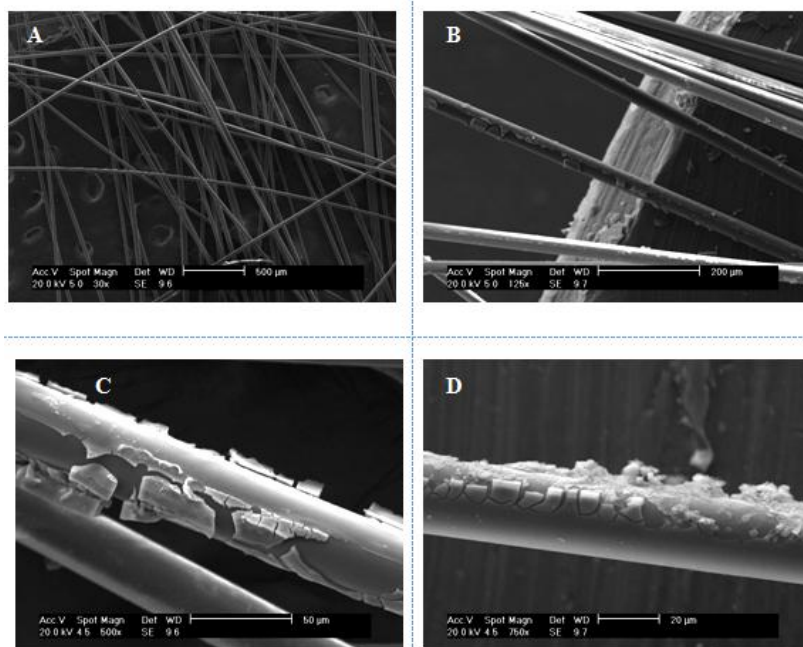


Figura 56: Micrografias do Método 2 com concentração de TiO_2 de 0,4 M.

Observou-se no momento da análise de MEV e através da micrografia da Figura 56A, que a maioria das fibras não apresentava vestígios de TiO_2 em sua superfície. Este resultado foi inesperado, já

que no Método 2, a fibra de vidro ficou imersa na solução resultante por um período de 12 horas, tempo maior que no Método 1, no qual a fibra fica imersa na solução por um período de 30 minutos e onde foi observado um maior número de cristais de TiO_2 aderidos a ela.

No entanto, em poucos pontos foi observada a presença de placas de titânio aderidas às fibras, conforme as micrografias B, C e D da Figura 56. O formato de placas, ao invés da forma de partículas, pode ser explicado, neste caso, pelo pouco tempo, duas horas, em que o material ficou exposto à temperatura de calcinação de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 57, encontra-se o espectro obtido na análise de EDS, em um dos pontos da fibra com TiO_2 depositado, observada na micrografia da Figura 56C.

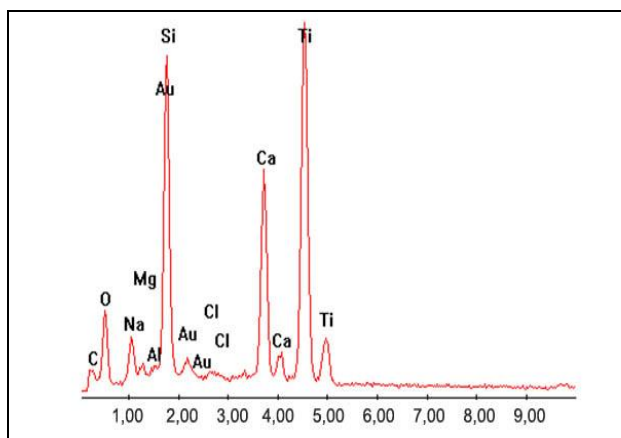


Figura 57: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,4 M pelo método de deposição e calcinação 2.

No espectro da Figura 57, obtido a partir do fotocatalisador aderido à fibra, registrado na Figura 56C, foram identificados picos relativos ao carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), cloro (Cl), cálcio (Ca) e titânio (Ti). Esses elementos foram semelhantes aos identificados nos espectros das figuras 53 e 55. Destaca-se nesse espectro, o aumento no pico do elemento cálcio e titânio em relação às análises de EDS dos demais fotocatalisadores. Essa elevação pode ser explicada, pois no ponto da fibra onde a análise de EDS foi realizada, provavelmente havia uma concentração maior desses elementos.

As imagens da Figura 58 correspondem aos resultados de microscopia eletrônica de varredura obtidos com o método de deposição e calcinação 2 e com uma concentração de TiO_2 de 0,6 M.

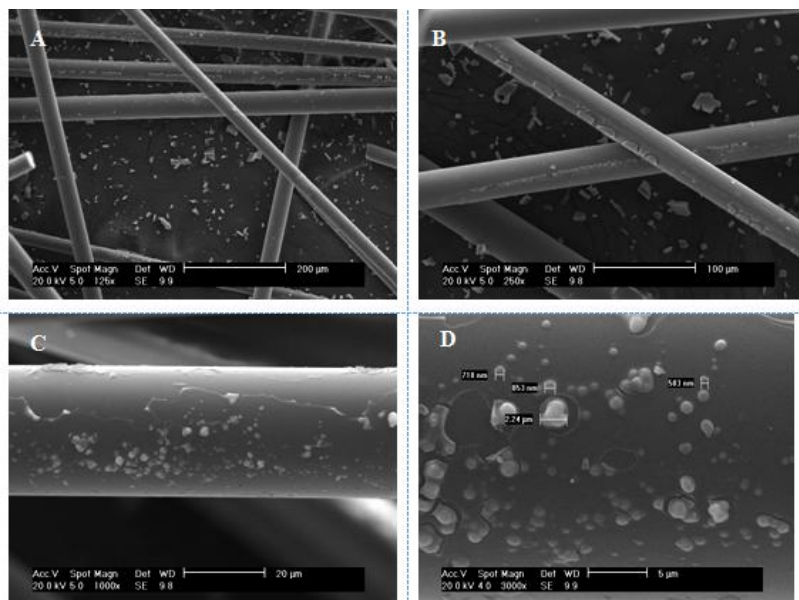


Figura 58: Micrografias do Método 2, com concentração de TiO_2 de 0,6 M.

Nas imagens de MEV (Figura 58), com uma concentração de TiO_2 de 0,6 M, assim como nos resultados obtidos com a concentração de 0,4 M de TiO_2 , foram poucas as fibras nas quais observou-se a presença de partículas de titânio. No entanto, com a concentração de 0,6 M de titânio foi observado que as partículas apresentaram baixa aderência na fibra. Este fato pode ser observado nas imagens A e B da Figura 58, onde no fundo destas figuras, sobre a fita de carbono, é possível notar partículas de titânio que provavelmente caíram da fibra no momento da análise de MEV.

Apesar de grande parte das fibras não apresentarem a presença de partículas de titânio, em alguns pontos, imagens C e D da Figura 58, foi observado a presença de cristais aderidos a fibra, ao invés de pequenos blocos de TiO_2 como foi observado na Figura 56, imagens C e D. O tamanho desses cristais foi medido no MEV e variou entre 583 nm a 2,24 μm (Figura 58D).

Na Figura 59, encontra-se o espectro obtido na análise de EDS, em um dos pontos da fibra com TiO_2 depositado, observada na micrografia da Figura 58D.

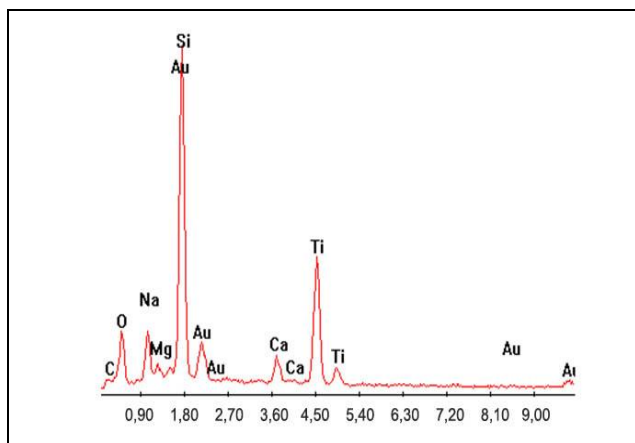


Figura 59: Espectro EDS do fotocatalisador aderido a fibra, com concentração 0,6 M pelo método de deposição e calcinação 2.

Na Figura 59, foram identificados os mesmos elementos identificados nas de EDS dos fotocatalisadores sintetizados e apresentados nas figuras 53, 55 e 57.

4.1.4. Fotocatalisador comercial P25

Na Figura 60, a seguir, encontram-se algumas das imagens de MEV do fotocatalisador comercial P25 aderido à fibra de vidro. Para esse fotocatalisador foi utilizado o método de deposição e calcinação 1, assim como a concentração de 0,4 M para preparar a suspensão de TiO_2 P25. Entretanto, o fotocatalisador P25 não necessita de elevadas temperatura para calcinar o material e já é adquirido pronto para ser depositado e analisado. Essa análise foi interessante para comparar com os resultados das análises de MEV dos fotocatalisadores sintetizados.

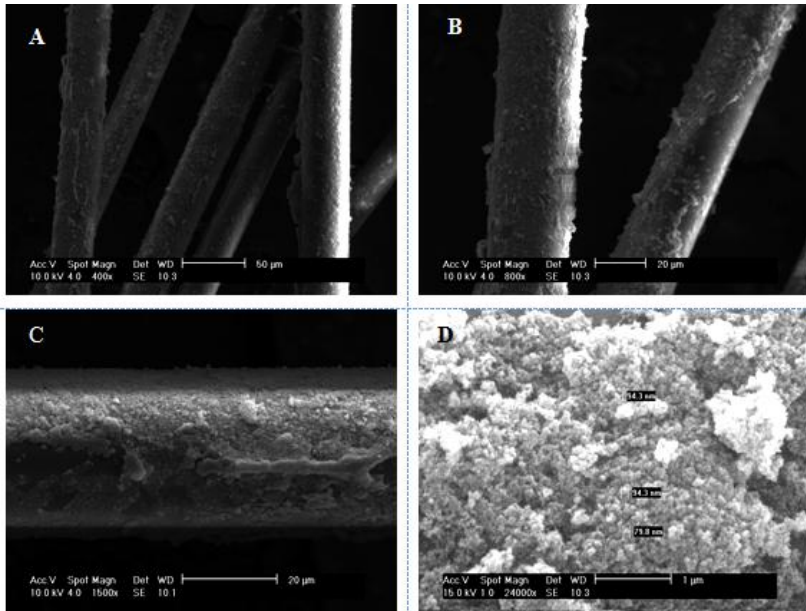


Figura 60: Micrografias do TiO_2 comercial P25.

Com a análise de MEV do fotocatalisador P25 foi possível observar a presença de partículas de TiO_2 aderido em todas as fibras de vidro observadas, assim como registradas nas imagens A e B da Figura 60. A distribuição das partículas de titânio sobre a fibra pode ser melhor analisada na imagem C, da Figura 60, com aumento de 1500 vezes. Nesta imagem, é possível notar que apesar das partículas de titânio estarem bem distribuídas por toda a fibra, uma concentração um pouco maior foi observada em alguns pontos. Um desses pontos foi aproximado, com aumento de 24000 vezes, resultando na micrografia D, da Figura 60. Algumas partículas neste local foram medidas em tamanhos que variaram entre 79,8 nm a 94,3 nm. Esses cristais foram menores que aos medidos nos fotocatalisadores sintetizados, apesar das dificuldades de medição das partículas muito pequenas pelo equipamento.

Na Figura 61, encontra-se o espectro obtido na análise de EDS em um dos pontos da fibra com TiO_2 depositado, observado na micrografia da Figura 60C.

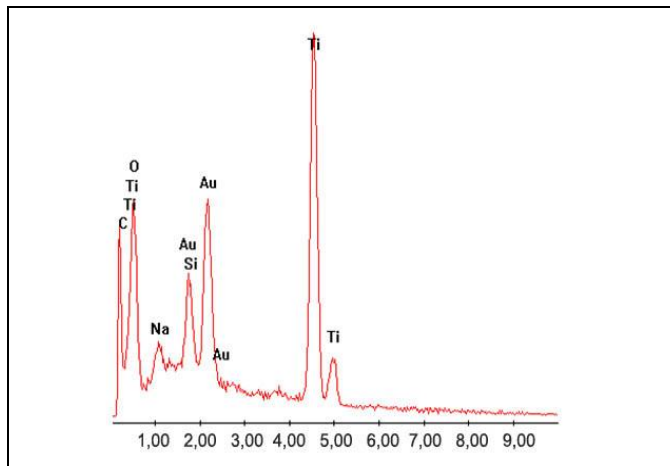


Figura 61: Espectro EDS do fotocatalisador P25 aderido a fibra, com concentração 0,4 M pelo método de deposição e calcinação 1.

No espectro da Figura 61 identificou-se os mesmos elementos já presentes nas micrografias das figuras 53, 55, 57 e 59. Nesse espectro, no entanto, os picos de titânio e de oxigênio apresentaram-se mais elevados nas análises de EDS do fotocatalisador comercial P25 em comparação as análises de EDS dos fotocatalisadores sintetizados a partir de butóxido de titânio. O pico elevado de Ti e O pode ser explicado pelo acúmulo de TiO_2 no ponto onde a análise de EDS foi realizada (Figura 60C).

4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

4.2.1. Método 1

As figuras 62 e 63, a seguir, apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos com a análise de DRX dos fotocatalisadores com concentração 0,4 M e 0,6 M. Eles foram sintetizados a partir de butóxido de titânio, pelo método de deposição e calcinação 1.

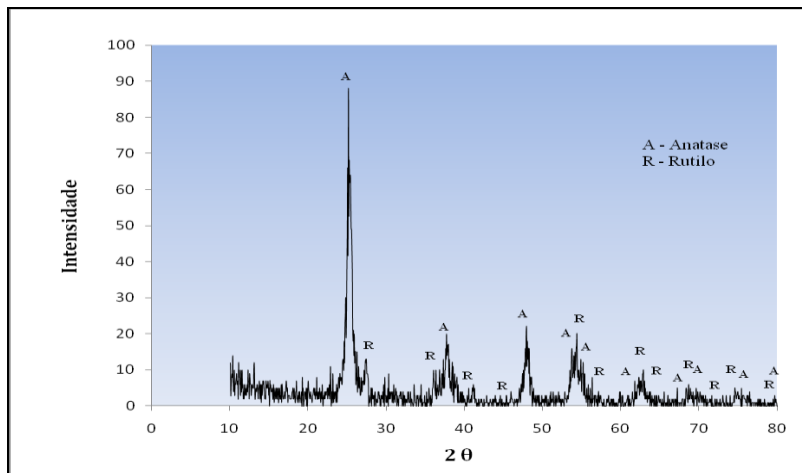


Figura 62 : Difratoograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,4 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 1.

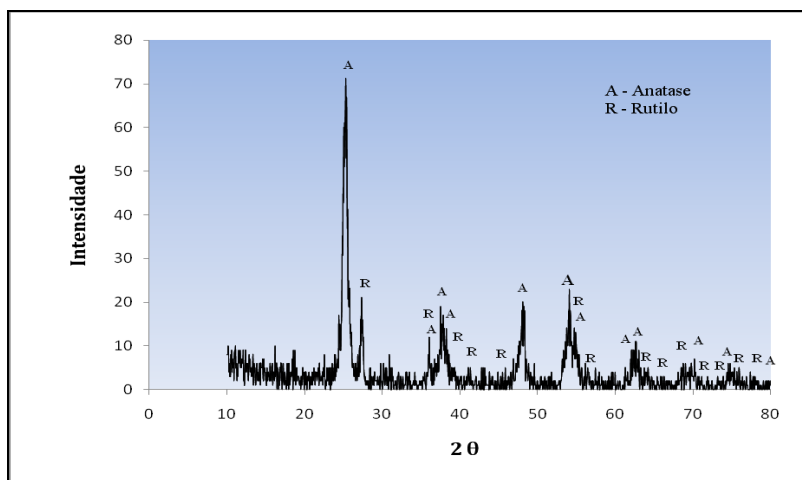


Figura 63: Difratoograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,6 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 1.

Na Figura 62, foi identificado no difratograma a presença de picos nas formas cristalinas anatase e rutilo. Quando quantificados, o fotocatalisador com concentração 0,4 M apresentou 92,9 % sob a forma cristalina anatase e 7,1 % sob a forma cristalina rutilo.

No difratograma presente na Figura 63 foi possível identificar a presença das fases cristalinas anatase e rutilo semelhante ao obtido para concentração de 0,4 M de TiO_2 . Após a quantificação, obteve-se valores para a fase cristalina anatase de 88,8 % e para a fase cristalina rutilo de 11,2%. Portanto, observou-se, com a concentração do fotocatalisador de 0,6 M, uma pequena redução na fase cristalina anatase acompanhados de um pequeno aumento na fase cristalina rutilo, em relação a concentração de 0,4 M. Além disso, percebe-se um aumento de ruídos no difratograma da Figura 63 em relação ao da Figura 62, provavelmente ocasionado pelo aumento de material na forma amorfa.

4.2.2. Método 2

Nas figuras 64 e 65, a seguir, estão apresentados, respectivamente, os difratogramas obtidos com a análise de DRX para os fotocatalisadores com concentração 0,4 M e 0,6 M. Eles foram sintetizados a partir de butóxido de titânio, pelo método de deposição e calcinação 2.

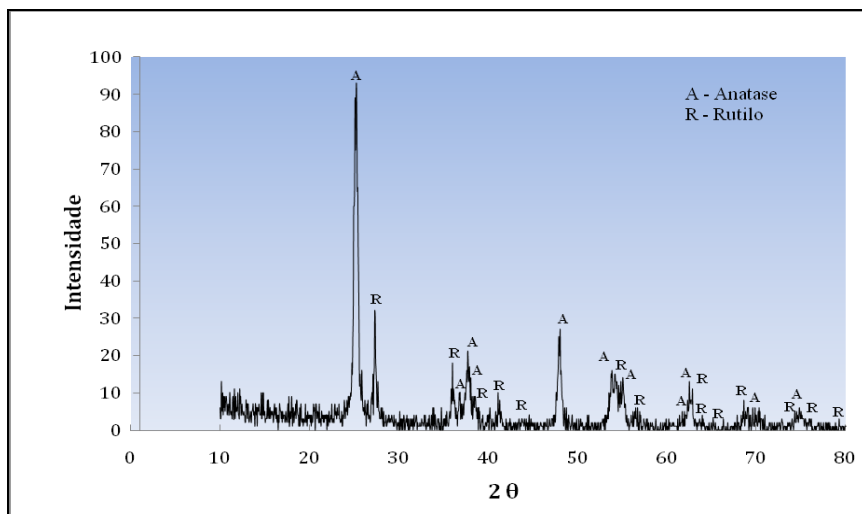


Figura 64: Difratograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,4 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 2.

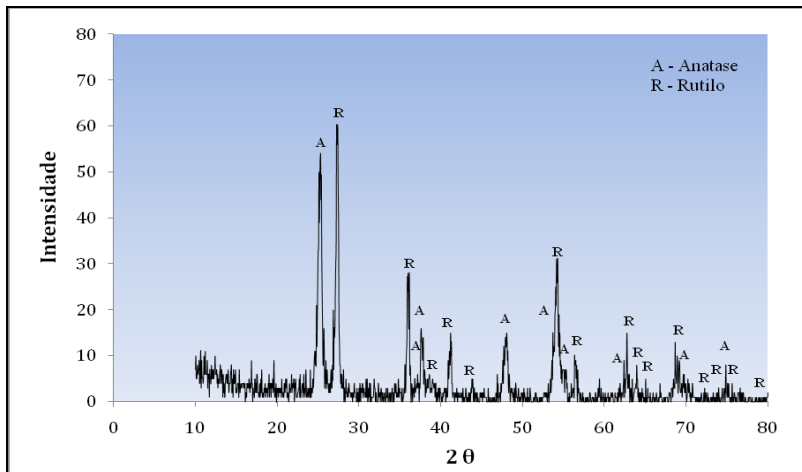


Figura 65: Difratograma de raios X do fotocatalisador com concentração 0,6 M obtidos pelo método de deposição e calcinação 2.

A partir da Figura 64, é possível observar no difratograma a presença de picos característicos de duas fases cristalinas, anatase e rutílio. Após a quantificação, obteve-se 84 % de fase cristalina anatase e 16 % de fase cristalina rutílio.

Na Figura 65, também se observou no difratograma a presença de picos característicos de duas fases cristalinas, anatase e rutílio. Após a quantificação, obteve-se 46,9 % de fase cristalina anatase e 53,1 % de fase cristalina rutílio.

Apesar da presença de picos característicos das fases anatase e rutílio nos difratogramas das Figuras 62, 63, 64 e 65, todos os difratogramas apresentam ruídos que são picos não definidos. Esses ruídos podem ser atribuídos a partes amorfas presente nos fotocatalisadores sintetizados ou pelos desvios de alguns raios-X incidentes sobre as amostras na hora da análise. Entretanto, todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram a maior parte da fase cristalina de TiO_2 sob a forma anatase. Entre os difratogramas obtidos, o que apresentou uma maior proporção da fase anatase, foi o fotocatalisador sintetizado pelo método de deposição e calcinação 1, com concentração de 0,4 M.

4.2.3. Fotocatalisador comercial P25

A Figura 66, a seguir, apresenta o difratograma do fotocatalisador comercial P25, sintetizado a uma concentração de 0,4 M de TiO_2 , após o mesmo processo de deposição e calcinação utilizado no Método 1. Já na Figura 67, está presente o difratograma obtido na análise de Raios – X do pó do fotocatalisador P25, sem passar por qualquer tratamento, na mesma forma em que foi adquirido.

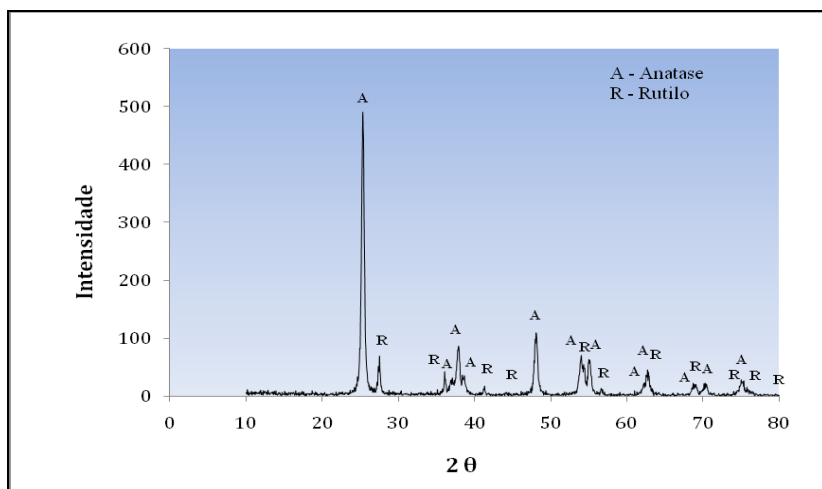


Figura 66: Difratograma de raios X do fotocatalisador comercial P25 após o método de deposição e calcinação 1.

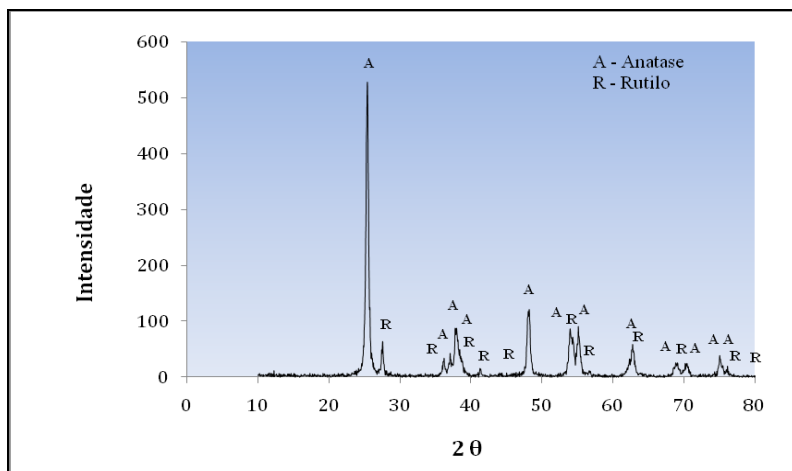


Figura 67: Difratograma de raios X do fotocatalisador comercial P25, assim como foi adquirido.

Nas figuras 66 e 67, foi possível identificar a presença das fases cristalinas anatase e rutilo. Os picos destes difratogramas, ao contrário dos fotocatalisadores sintetizados pelo método sol-gel, apresentaram formas bem definidas com redução na presença de ruídos. Apesar do tratamento térmico, o difratograma da Figura 66, mostrou-se bastante semelhante ao difratograma da Figura 67, em que nenhum tratamento térmico foi aplicado. As porcentagens de cada fase cristalina nos dois difratogramas das figuras 66 e 67, apresentaram-se também semelhantes. Entretanto, a fase anatase representou uma parcela de 89,4 % e a fase rutilo, 10,6 %, na análise de DRX quando o fotocatalisador P25 passou por tratamento térmico. Já o fotocatalisador P25, sem qualquer tratamento térmico, apresentou 90,2 % sob a forma cristalina anatase e 9,8 % sob a forma cristalina rutilo. Portanto, após o tratamento térmico, houve uma pequena redução de 0,8 % na fase cristalina anatase acompanhado da mesma proporção de aumento para a fase cristalina rutilo. Esse aumento na fase cristalina rutilo do P25, com o aumento da temperatura foi também observado no trabalho de Fernandes e Santana, (2005). Nesse estudo, na temperatura de 600°C foi observado a predominância de fase cristalina rutilo de 89% em relação a fase anatase 11%. Já no tratamento térmico a 700 °C, foi observado somente a presença de fase cristalina rutilo. Além disso, as parcelas das fases cristalinas do TiO₂ P25, sem passar por tratamento térmico, obtidas nesse trabalho, foram um pouco diferentes aos valores relatados na

literatura, ou seja, de 80% para fase anatase e 20% para fase rutilo, conforme Chis e Evstratov (2008) e 70% anatase e 30% rutilo, conforme Teixeira e Jardim, (2004).

4.3. ESCOLHA DO FOTOCATALISADOR PARA OS TESTES DE DESINFECÇÃO

Em resumo estão apresentadas, a seguir, as principais justificativas que levaram a escolha do fotocatalisador a partir dos resultados de caracterização já apresentados.

4.3.1. MEV e EDS

Comparando os resultados de MEV para os métodos de deposição e calcinação 1 e 2 realizados, o Método 1, além de ser mais prático, foi o que apresentou a maior quantidade de TiO_2 aderido às fibras de vidro. Além disso, as partículas de TiO_2 nesse método, apresentaram-se sob forma de uma estrutura porosa, principalmente com a concentração de 0,4 M de TiO_2 e não no formato de grande blocos. Outra vantagem apresentada pelo método de deposição e calcinação 1 em relação ao Método 2, foi em relação a melhor aderência das partículas de TiO_2 nas fibras de vidro.

Quanto às análises de EDS elas não foram muito decisivas na escolha do fotocatalisador. Isso porque, a presença de titânio e oxigênio foi identificada em todas as amostras analisadas, o que confirmou a presença de fotocatalisador sintetizado depositado sobre as fibras.

4.3.2. DRX

Em relação aos resultados as análises de DRX dos fotocatalisadores sintetizados, as proporções de fase cristalina anatase e rutilo foram semelhantes ao fotocatalisador comercial P25. Entretanto, o fotocatalisador sintetizado pelo método de deposição e calcinação 1, com 0,4 M de TiO_2 , foi o que apresentou entre todos os fotocatalisadores sintetizados e o comercial a maior proporção de fase cristalina anatase de 92,9%, ou seja, a fase com maior fotoatividade.

Com base no exposto anteriormente, o fotocatalisador sintetizado a partir da concentração de 0,4 M de TiO_2 e pelo método de deposição e calcinação 1 foi o escolhido para os testes de desinfecção no reator.

4.4. EXPERIMENTOS COM O PILOTO E A BACTÉRIA *E. Coli*

4.4.1. Fator de nebulização

Na Tabela 6, encontram-se os valores obtidos das concentrações das suspensões de bactérias inseridas no nebulizador ($C_{\text{nebulizador}}$) acompanhadas dos valores das concentrações de bactérias aerolizadas nas placas ($C_{\text{aerolizada}}$).

A partir dos valores de ($C_{\text{aerolizada}}$) e ($C_{\text{nebulizador}}$) e a fim de avaliar a estabilidade do sistema de nebulização, nos dois tempos de recirculação de bactérias no interior do duto, foram calculados os fatores de nebulização (FN), conforme a Equação 8, apresentada no capítulo anterior.

Tabela 6: Concentrações de bactérias no nebulizador e aerolizadas, e fator de nebulização, nos dois experimentos.

| Tempo do experimento (minutos) | Concentração bactérias no nebulizador (UFC/ml) | Concentração de bactérias aerolizadas (UFC/m ³) | Fator de nebulização (FN) |
|--------------------------------|--|---|---------------------------|
| 2 | $2,7 \times 10^5$ | 173,4 | 0,41 |
| 2 | 8×10^6 | 416,04 | 0,38 |
| 2 | $3,9 \times 10^6$ | 277,5 | 0,37 |
| 2 | $1,2 \times 10^6$ | 185,7 | 0,37 |
| 2 | $1,1 \times 10^6$ | 63 | 0,30 |
| 10 | $1,6 \times 10^6$ | 19,51 | 0,21 |
| 10 | $2,2 \times 10^6$ | 78,40 | 0,35 |
| 10 | $6,8 \times 10^5$ | 258,5 | 0,38 |

Obs: Vazão de nebulização entre 0,15 mL/min a 0,25 mL/min - desconsiderada nos cálculos; Temperatura e umidade médias dentro do reator nos diferentes dias de experimento: 28,5 °C e 76,5 %.

De acordo com a Tabela 6, a faixa de valores de concentração de bactérias obtidos a partir dos caldos nebulizados ($C_{\text{nebulizador}}$), foi semelhante nos dois tempos de experimento. Na verdade, esse resultado já era esperado já que o procedimento utilizado para o preparo da suspensão, contendo bactérias, inserida no nebulizador, foi idêntico nos dois tempos de experimento. Entretanto, em muitas placas as colônias desenvolvidas tanto do caldo do nebulizador ($C_{\text{nebulizador}}$), como da

concentração aerolizada ($C_{\text{aerolizada}}$) foram resultados incontáveis e não foram mensurados entre os valores da Tabela 6, conforme os exemplos mostrados na Figura 68.

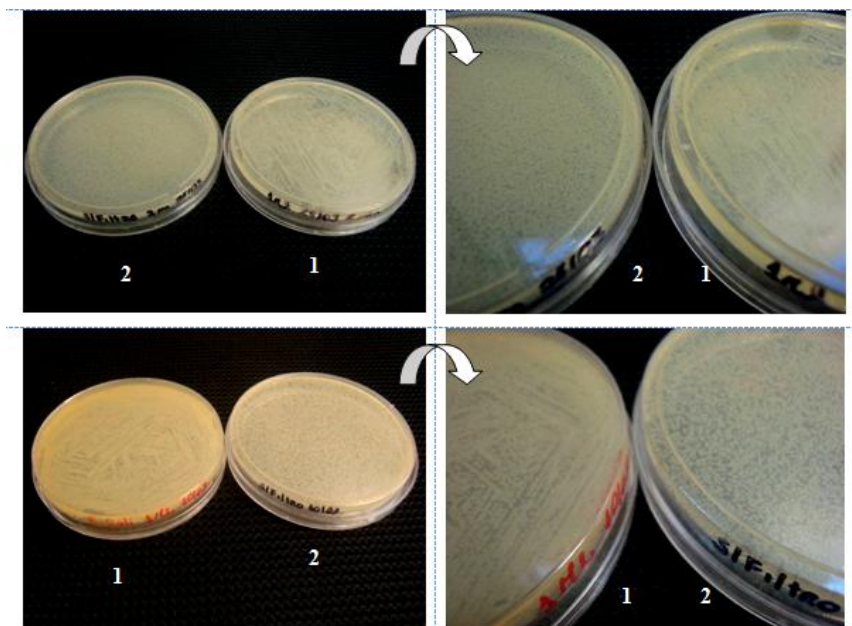


Figura 68: Resultados de placas incontáveis: 1) Concentração de bactérias no nebulizador (1 μ l); 2) Concentração de bactérias aerolizadas (S/filtro).

A faixa de resultados obtidos das bactérias aerolizadas nas placas ($C_{\text{aerolizada}}$) mostrou-se menos uniforme que a $C_{\text{nebulizado}}$ no experimento de dois e de dez minutos. Quando comparados os valores de concentrações de bactérias aerolizadas entre os dois tempos de experimento, no tempo de dez minutos houve uma redução da concentração. Isso pode ser observado comparando valores semelhantes $C_{\text{nebulizado}}$ e seus respectivos valores de $C_{\text{aerolizada}}$ nos tempos de experimentos de dois e dez minutos. Tendo como exemplo os valores da Tabela 1 de $C_{\text{nebulizado}}$ de $1,2 \times 10^6$ (UFC/ml) e $1,6 \times 10^6$ (UFC/ml), obtidos nos tempo de experimento de dois e dez minutos, respectivamente, observa-se que o $C_{\text{aerolizada}}$ obtido para o tempo de experimento de dois minutos foi superior ao tempo de dez minutos, ou seja, $185,7 \text{ UFC/m}^3$ e $19,51 \text{ UFC/m}^3$, respectivamente.

Apesar do tempo de exposição das placas ser o mesmo, dois minutos nos dois experimentos, há duas hipóteses para justificar a redução $C_{\text{aerolizada}}$ no tempo de experimento de dez minutos. Uma delas seria devido ao fenômeno de adsorção das bactérias no interior do duto. Isso porque, o tempo de dois minutos pode não ter sido suficiente para saturação do contaminante no interior do duto, e em consequência, a maior parte do cultivo foi direcionada para as placas, o que resultou em concentrações mais elevadas. A outra hipótese seria que parte dos aerossóis da solução de PBS, responsáveis pelo transporte das bactérias, pode ter secado com o maior tempo de recirculação do fluxo e evitou assim, o transporte das bactérias. Essa hipótese pode ser sustentada pelo modelo desenvolvido por Cox, (1987 *apud* Maus *et al.*, 1997). Esse modelo explica que a viabilidade das bactérias no ar é afetada por efeitos de desidratação e por reações tóxicas com o oxigênio. Esses efeitos, que muitas vezes resultam em uma perda de viabilidade, estão relacionados ao tipo de bactéria e ao tempo de exposição ao oxigênio. Em função dessas hipóteses e desses resultados, o fator de nebulização no tempo de dois minutos, apresentou também resultados um pouco maiores. Entretanto, os dois tempos de experimento analisados apresentaram resultados de FN baixos em comparação aos valores de fatores obtidos por Yu *et al.*, (2008) entre 0,74 a 0,81 para o mesmo tipo de bactéria. No entanto, vale ressaltar que o tipo de nebulizador, reator, vazão e tempo de amostragem foram diferentes aos utilizados pelo mesmo autor.

A umidade média no interior do duto durante os diferentes dias as análises foi de 76,5 % e a variação do teor de umidade sobre as bactérias não foi avaliada nesse trabalho. Apesar disso, Yu *et al.*, (2008) avaliou em seu estudo que a variação de umidade foi insignificante nos valores de FN para *E. coli*.

As figuras 69 e 70 ilustram algumas das placas dos resultados de concentração de bactérias no nebulizador e concentração de bactérias aerolizadas nos experimentos de dois e dez minutos, respectivamente.

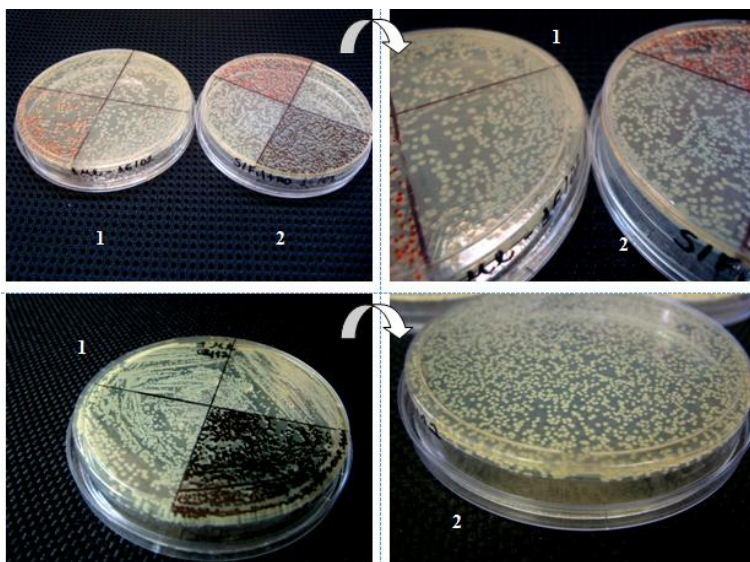


Figura 69: Fotos das placas com tempo de experimento de dois minutos: 1) Concentração nebulizada; 2) Concentração aerolizada.

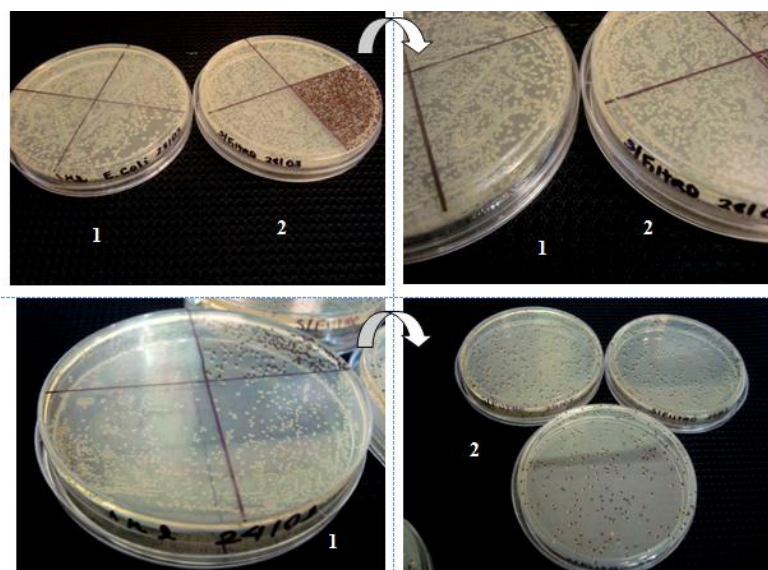


Figura 70: Fotos das placas com tempo de experimento de dez minutos: 1) Concentração nebulizada; 2) Concentração aerolizada.

4.4.2. Avaliação do processo de desinfecção por fotólise e fotocatalise.

O fotocatalisador escolhido para os testes foi preparado pela concentração de 0,4 M e pelo método de deposição e calcinação 1. Esse fotocatalisador foi o escolhido em função de que essa concentração e esse método de deposição e calcinação terem gerado os melhores resultados de caracterização por MEV, EDS e DRX. Essa também foi a concentração e o método de preparo utilizados para o fotocatalisador comercial P25, o qual também foi utilizado nos testes de desinfecção, principalmente para critério de comparação.

A Tabela 7 e o Gráfico 1, trazem os resultados dos experimentos por fotólise, com filtro sem TiO_2 . Além disso, essa mesma tabela e gráfico trazem os resultados do filtro com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido, e com filtro com TiO_2 comercial P25, com e sem a ativação das lâmpadas UV-A. Nestes dois experimentos, o fluxo de bactérias no interior do duto foi recirculado por um período de dois minutos. Esses resultados exprimem a eficiência de retenção ou inativação, dependendo do tratamento adotado, obtidos a partir da comparação dos valores com o valor médio obtido sem nenhum filtro estar posicionado no duto.

Tabela 7: Resultados dos experimentos realizados por um período de dois minutos.

| Tipo de tratamento | Média de colônias (UFC) | Média de colônias (UFC) | Média de colônias (UFC) | % Média de Retenção ou Inativação | Desvio padrão |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------|
| Concentração Inicial / Sem filtro | 907 | 2497 | 1835 | - | - |
| Sem filtro e UV | 792 | 1720 | 200 | 44,30% | ±32,56 |
| Eficiência Fotólise (%) | 12,68% | 31,12% | 89,10% | | |
| Filtro sem TiO ₂ | 51 | 128 | 33 | 95,81% | ±1,70 |
| Eficiência Filtro sem TiO ₂ (%) | 94,38% | 94,87% | 98,20% | | |
| Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) | 57 | 124 | 29 | 95,72% | ±1,98 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) (%) | 93,72% | 95,03% | 98,42% | | |
| Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) e UV | 36 | 79 | 24 | 97,19 | ±1,11 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) e UV (%) | 96,03% | 96,84% | 98,69% | | |
| Filtro com TiO ₂ P25 | * | 88 | 26 | 97,53% | ±1,49 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ P25 (%) | | 96,47% | 98,58% | | |
| Filtro com TiO ₂ P25 e UV | * | 36 | 24 | 97,70% | ±1,79 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ P25 e UV (%) | | 96,43% | 98,96% | | |

(*) Problemas na amostragem.

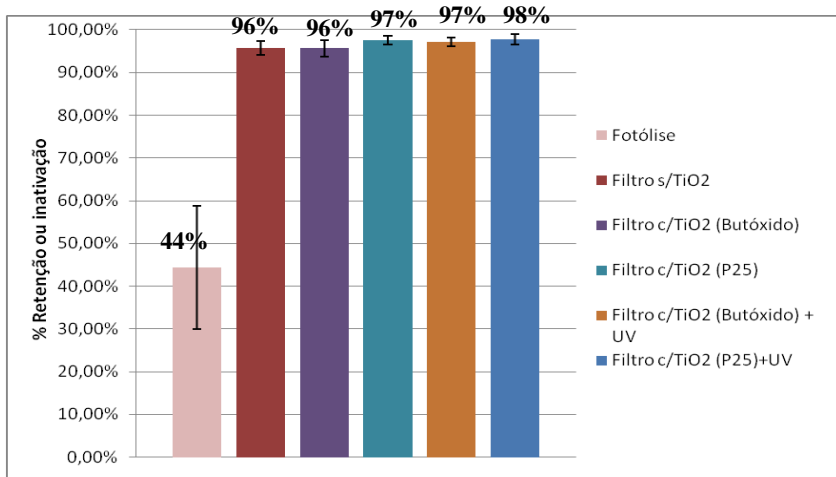


Gráfico 1: Eficiência de retenção ou inativação de *E. coli* nos experimentos de dois minutos.

É possível observar, na Tabela 7, assim como no restante do trabalho, que a concentração de bactérias inseridas no duto variou bastante nos diferentes dias de experimento. Isso ocorreu devido a dificuldade de controlar o crescimento de bactérias no cultivo nebulizado no interior do duto, apesar de sempre ter sido adotado um mesmo procedimento de preparo. A partir do Gráfico 1 e da Tabela 7 nota-se uma redução no número de colônias de *E. coli* iniciais de 44,30 % somente com a ativação das lâmpadas UV-A (Fotólise). Valor semelhante de 45% de inativação por fotólise, para diferentes espécies de bactérias, foi obtido no trabalho de Kondo, *et al.*, (2003) quando um tipo de lâmpada semelhante a utilizada neste trabalho foi ativada. Essa redução pode ser atribuída ao fenômeno de dimerização fotoquímica das timinas presentes no material genético das bactérias, conforme demonstrado por Bolton (1999). Entretanto, os resultados de inativação por fotólise obtidos no presente trabalho foram bastante variáveis nos diferentes dias de experimento. Essa instabilidade pode ser explicada pelo pouco tempo para a saturação do contaminante por todo o interior do duto, para que somente o efeito de fotólise pudesse ser considerado. Na Figura 71 observa-se algumas placas coletadas antes e após o acionamento das lâmpadas UV-A com o tempo de recirculação de dois minutos. Nessas imagens é possível observar uma redução no número de colônias, antes e após o acionamento das lâmpadas, em dois diferentes dias de experimento.

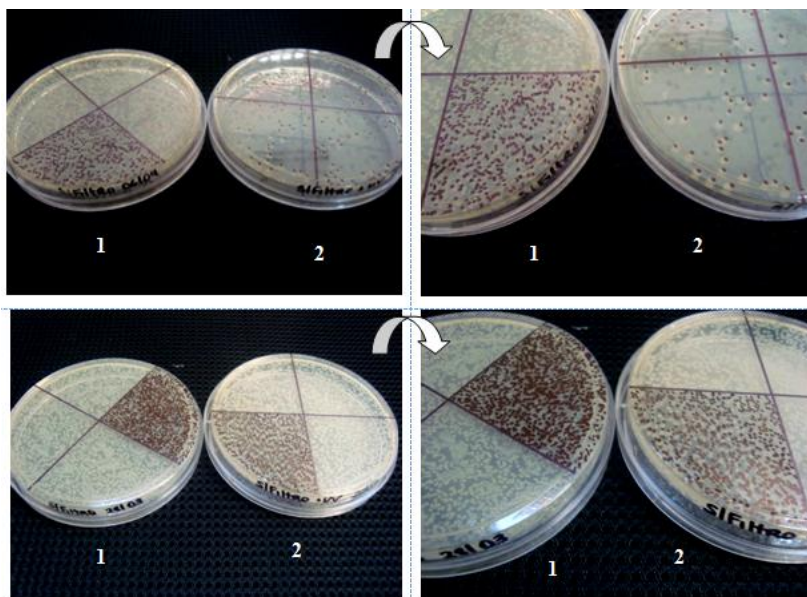


Figura 71: Efeito da fotólise no sistema recirculado por dois minutos em dias diferentes: 1) Placa amostrada sem filtro e 2) Placa amostrada sem filtro com lâmpadas UV-A acionadas.

Já o filtro sem TiO_2 depositado, apresentou médias de resultados de retenção de 95,81% (Tabela 7 e Gráfico 1). Ao contrário dos resultados obtidos por fotólise, os resultados de retenção do filtro, no tempo de experimento de dois minutos, se apresentaram mais uniformes, com um desvio-padrão também menor de $\pm 1,70$. Essa uniformidade com a utilização do meio filtrante, pode ser explicada pela proximidade entre o filtro e a seção onde a amostra foi injetada. Assim, no tempo de dois minutos, boa parte do contaminante, logo que foi pulverizado, já foi retido no filtro restando apenas uma pequena parcela do fluxo de bactérias para percorrer o restante do duto. Provavelmente, o tempo de experimento de dois minutos também não foi suficiente para que essa pequena parcela que não foi retida pelo filtro saturasse o interior do duto. Por se tratar de uma pequena parte do contaminante, as variações entre um resultado e outro entre os diferentes dias de experimento, foram também baixas. Entretanto, apesar do elevado valor de retenção da fibra, ela por si só não é capaz de inibir as bactérias que são acumuladas na superfície do filtro. Esse fato pode ser melhor sustentado pelo trabalho de Maus *et al.*, (1997) o qual constatou que amostras do

filtro de fibra de vidro, quando inseridas, sob condições ideais de nutrição e umidade em caldo e Agar nutriente, não inibiram o crescimento da bactéria *E. coli*. Além desse, outros tipos de filtros como o de polipropileno e policarbonato foram analisados para a mesma bactéria e também não apresentaram resultados de inibição. Cartaxo *et al.*, (2007) ao coletar amostras microbiológicas na superfície de cinquenta filtros de residências constatou que em apenas uma das amostras, não houve crescimento considerável de qualquer tipo de microrganismo. Assim, apesar do valor de retenção de bactérias do filtro utilizado neste trabalho já ser elevado no tempo de experimento de dois minutos, o filtro ao invés de melhorar a qualidade do ar, pode prejudicá-la ainda mais. Isso porque, um filtro de um sistema de ar condicionado se não for bem inspecionado, com limpeza ou substituição periódica pode, além de não tratar o ar, tornar-se uma fonte de proliferação de bactérias para o interior de um ambiente.

Na Figura 72 é possível observar em algumas placas coletadas, uma redução no número de colônias antes e após a utilização do filtro sem TiO_2 , com o tempo de recirculação de dois minutos.

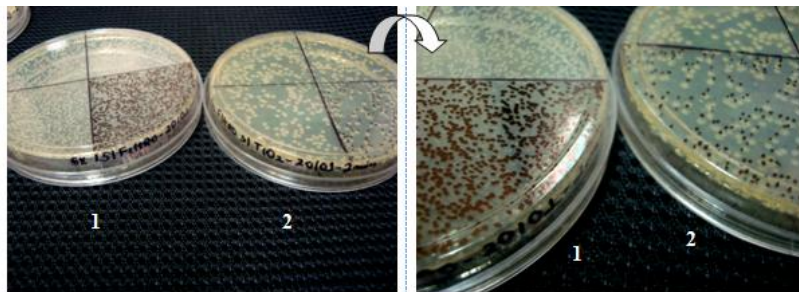


Figura 72: Efeito do poder de retenção do filtro no sistema recirculado por dois minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada com filtro sem TiO_2 depositado.

A eficiência de desinfecção dos filtros com TiO_2 depositado (sintetizado a partir de butóxido) e a partir de P25, sem a incidência de luz UV, foi, respectivamente, de $95,72\% \pm 1,98$ e de $97,53\% \pm 1,49$, em relação a concentração inicial de bactérias no duto. Esses valores, são bastante semelhantes e até um pouco inferior a porcentagem obtida somente com o filtro sem TiO_2 depositado, quando o TiO_2 sintetizado foi obtido a partir de butóxido de titânio. A eficiência de desinfecção pelo fenômeno de fotocatalise, no filtro com o fotocatalisador comercial P25, apresentou um valor de $97,70 \pm 1,79$ em relação a concentração inicial de

bactérias no duto. Já a eficiência obtida por fotocatalise com o filtro com fotocatalisador sintetizado a partir de butóxido foi de $97,19 \pm 1,11$ em relação a concentração inicial de bactérias no duto. A partir do Gráfico 1, observa-se que a eficiência de redução de bactérias por fotocatalise nos dois fotocatalisadores testados, a partir da concentração inicial de bactérias no duto, ficou próxima da eficiência de retenção somente com o filtro sem TiO_2 depositado. Entretanto, o tempo de experimento de dois minutos nesses diferentes tratamentos também foi pequeno para saturação do contaminante no interior do duto, assim como ocorreu com o filtro sem TiO_2 depositado. A proximidade desses resultados pode também ser explicada pelo tempo de recirculação que, provavelmente, também pode não ter sido suficiente para a adsorção da carga de poluentes no catalisador presente na superfície do filtro.

Apesar do procedimento de preparo da suspensão com *E.coli* ter sido o mesmo, após a pulverização dessa solução no interior do duto, a média do número de colônias de bactérias contadas nas placas variou bastante entre os diferentes dias de experimentos. Em decorrência desta variação, algumas placas, conforme já dito anteriormente, não puderam ser contadas em virtude do grande número de colônias. Esses resultados tidos como “incontáveis”, não foram contabilizados nos resultados das médias de retenção ou inativação da Tabela 7 e no Gráfico 1. Esses dados “incontáveis” ocorreram somente em placas coletadas sem nenhum filtro estar posicionado, ou somente quando as lâmpadas UV-A estavam acionadas. Nesses casos, alguns parâmetros como eficiência por fotólise e eficiência do meio filtrante sem TiO_2 depositado não puderam ser determinados. Entretanto, com a finalidade de não descartar os experimentos com resultados “incontáveis” e, visto que inclusive o meio filtrante, sem TiO_2 , era capaz de reter boa parte da concentração inicial de bactérias, um novo cálculo de eficiência foi realizado tendo como concentração inicial a eficiência de retenção somente do filtro sem TiO_2 . Além disso, esse novo cálculo foi necessário para evidenciar a eficiência somente dos fotocatalisadores sintetizado e comercial, desconsiderando a eficiência do filtro, que por si só já retêm uma elevada concentração de bactérias. Os resultados desse novo cálculo de eficiência, estão representados no Gráfico 2 e nas Tabelas 8 e 9, tanto para o fotocatalisador sintetizado, como para o P25, respectivamente, com o tempo de recirculação de dois minutos.

Tabela 8: Resultados de inativação de *E. coli* nos experimentos de dois minutos com fotocatalisador sintetizado.

| Tipo de tratamento → | Concentração Inicial/Filtro sem TiO₂ | Filtro com TiO₂ | Eficiência Filtro com TiO₂ (%) (2 minutos) | Filtro com TiO₂ e UV | Eficiência Filtro com TiO₂ UV (%) (2 minutos) |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|--|--|---|
| Média de colônias (UFC) | 1571 | 1205 | 23,30% | 1200 | 23,62% |
| Média de colônias (UFC) | 51 | 57 | -11,76% | 36 | 29,41% |
| Média de colônias (UFC) | 128 | 124 | 3,35% | 79 | 38,43% |
| Média de colônias (UFC) | 1977 | 1605 | 18,82% | 1283 | 35,10% |
| Média de colônias (UFC) | 1249 | 1109 | 11,21% | 833 | 33,31% |
| Média de colônias (UFC) | 1196 | 933 | 21,99% | 835 | 30,18% |
| Média de colônias (UFC) | 33 | 29 | 12,12% | 24 | 27,27% |
| Média % de Inativação | | | 11,29% | | 31,05% |
| Desvio padrão | | | ±11,41 | | ±5,77 |

Tabela 9: Resultados de inativação de *E. coli* nos experimentos de dois minutos com fotocatalisador comercial.

| Tipo de tratamento → | Concentração Inicial/Filtro sem TiO ₂ | Filtro com TiO ₂ | Eficiência Filtro com TiO ₂ (%) (2 minutos) | Filtro com TiO ₂ e UV | Eficiência Filtro com TiO ₂ UV (%) (2 minutos) |
|----------------------------|--|--------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| Média de colônias (UFC) | 128 | 88 | 31,25% | 89 | 30,47% |
| Média de colônias (UFC) | 835 | 727 | 12,93% | 587 | 29,70% |
| Média de colônias (UFC) | 1977 | 1864 | 5,72% | 1533 | 22,46% |
| Média de colônias (UFC) | 1249 | 1035 | 17,13% | 1044 | 16,41% |
| Média de colônias (UFC) | 1196 | 1043 | 12,79% | 853 | 28,68% |
| Média de colônias (UFC) | 33 | 26 | 21,21% | 19 | 42,42% |
| Média % de Inativação | | | 16,84% | | 28,36% |
| Desvio padrão | | | ±8,74 | | ±8,74 |

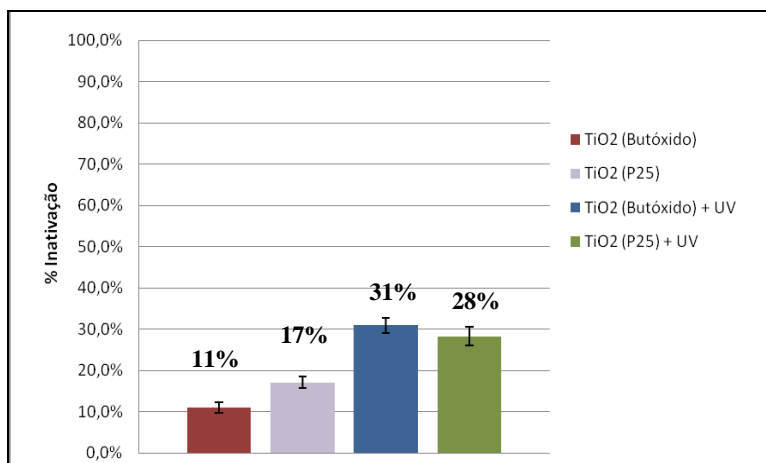


Gráfico 2: Eficiência de inativação de *E. coli* com o fotocatalisador sintetizado e comercial, nos experimentos de dois minutos.

Através das tabelas 8 e 9, observa-se que a concentração inicial de bactérias no filtro para os diferentes fotocatalisadores, não foi sempre a mesma em todos os experimentos. Isso deve-se ao fato do fotocatalisador comercial ter sido adquirido após alguns experimentos já terem sido realizados, como também ocorreu nos experimentos com tempo de recirculação no duto de dez minutos. Além disso, em alguns casos, ocorreram problemas na amostragem e alguns dados tiveram que ser descartados.

A partir dos dados das Tabelas 8 e 9 acompanhados dos dados do Gráfico 2, observa-se que os fotocatalisadores, sem a incidência de luz UV, apresentaram resultados pouco expressivos na eficiência de inativação de bactérias. Esses valores já eram esperados, visto que nos resultados de eficiência, considerando como concentração inicial o fluxo de bactérias inseridas no duto sem qualquer tipo de tratamento, os resultados foram praticamente desprezíveis. No entanto, pode-se dizer que o fotocatalisador P25 apresentou um resultado melhor de desinfecção quando comparado ao fotocatalisador sintetizado, ou seja, 17,13% contra 10,97%. Além de apresentar um resultado um pouco melhor, o fotocatalisador comercial P25, sem a incidência de luz UV, apresentou um desvio padrão também menor que o fotocatalisador sintetizado. Esses resultados, apesar de pouco expressivos podem ser atribuídos a absorção das bactérias na superfície dos fotocatalisadores, resultado também observado no trabalho de Modesto Junior (2008).

Com a ativação das lâmpadas UV sobre a superfície dos fotocatalisadores (Fotocatálise), observou-se um aumento nos valores de desinfecção de bactérias. Nesse caso, o fotocatalisador sintetizado apresentou resultados de inativação um pouco melhores aos resultados obtidos com o fotocatalisador comercial, ou seja, $31,01\% \pm 5,82$ contra $28,35\% \pm 7,97$.

Nas figuras 73 e 74, a seguir, encontram-se algumas imagens das placas coletadas após utilização do filtro, com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido, e com TiO_2 P25. Nessas imagens é possível observar uma pequena redução no número de colônias antes e após a utilização dos filtros com os diferentes tipos de TiO_2 .

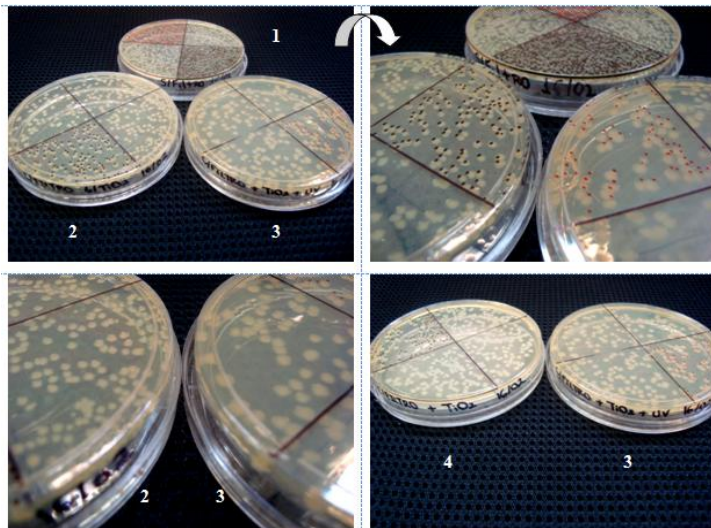


Figura 73: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dois minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada com filtro sem TiO_2 ; 3) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (a partir de butóxido) e com UV-A; 4) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (a partir de TiO_2).

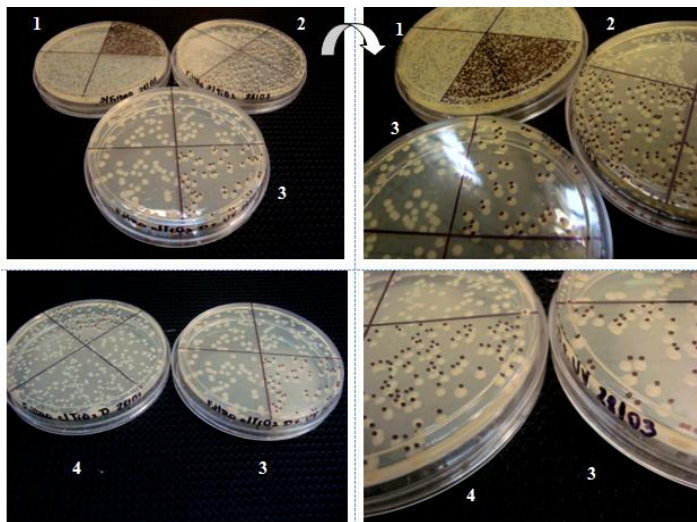


Figura 74: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dois minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada com filtro sem TiO_2 ; 3) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (P25) e UV-A; 4) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (P25).

Contudo, a partir dos baixos resultados de desinfecção obtidos e a partir também dos valores de eficiência de desinfecção por fotólise variáveis, adotou-se um tempo de recirculação no duto de dez minutos, para novos experimentos. Na Tabela 10 e Gráfico 3, encontram-se os resultados dos experimentos com os diferentes tipos de tratamentos, tais como: por fotólise, sem filtro; com filtro sem TiO_2 ; com o filtro com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido de titânio; e com o filtro com TiO_2 comercial P25. Todos os experimentos com filtros foram realizados com e sem as lâmpadas UV-A. Esses resultados foram realizados para o tempo de recirculação no duto de dez minutos. Assim como foi realizado no tempo de recirculação de dois minutos, os resultados de retenção ou inativação foram calculados a partir da média da concentração inicial de colônias obtidas nas placas sem nenhum filtro estar inserido no duto.

Tabela 10: Resultado dos experimentos realizados por um período de dez minutos.

| Tipo de tratamento | Média de colônias (UFC) | Média de colônias (UFC) | Média de colônias (UFC) | % Média de Retenção ou Inativação | Desvio padrão |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------|
| Concentração Inicial / Sem filtro | 281 | 3722 | 1129 | - | - |
| Sem filtro e UV | 104 | 2023 | 547 | 53,40% | ±8,09 |
| Eficiência Fotólise (%) | 62,99% | 45,65% | 51,55% | | |
| Filtro sem TiO ₂ | 60 | 565 | 125 | 84,13% | ±5,17 |
| Eficiência Filtro sem TiO ₂ (%) | 78,65% | 84,82% | 88,93% | | |
| Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) | 17 | * | 49 | 94,81% | ±1,21 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) (%) | 93,95% | | 95,66% | | |
| Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) e UV | 5 | * | 23 | 98,09% | ±0,18 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ (Sintetizado) e UV (%) | 98,22% | | 97,96% | | |
| Filtro com TiO ₂ P25 | 26 | 344 | * | 90,75% | ±0,01 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ P25 (%) | 90,75% | 90,76% | | | |
| Filtro com TiO ₂ e UV | 18 | 240 | * | 93,57% | ±0,03 |
| Eficiência Filtro com TiO ₂ P25 e UV (%) | 93,59% | 93,55% | | | |

(*) Problemas na amostragem.

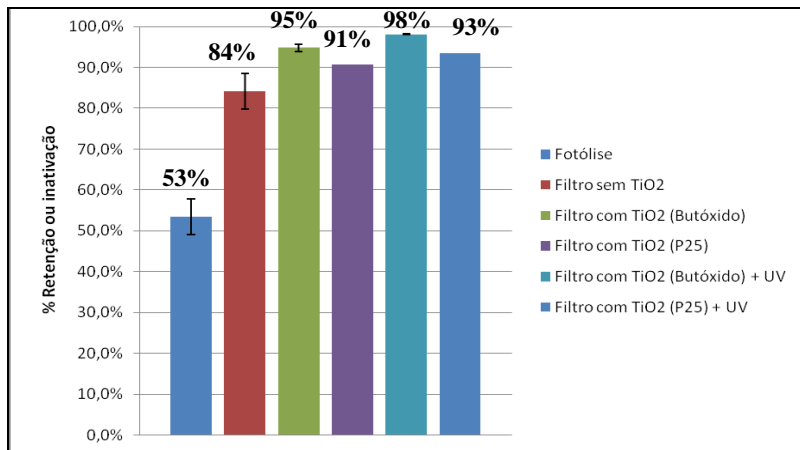


Gráfico 3: Eficiência de retenção ou inativação de *E. coli* nos experimentos de dez minutos.

Na Tabela 10 e no Gráfico 3, é possível observar que somente com as lâmpadas UV ligadas, ou seja através da fotólise, obteve-se uma expressiva redução de bactérias no interior do duto 53,40 % \pm 8,09. Esses resultados de desinfecção por fotólise foram superiores aos obtidos no tempo de recirculação de dois minutos. Além disso, os resultados foram mais uniformes no tempo de dez minutos em comparação ao tempo de recirculação de dois minutos. Provavelmente essa maior uniformidade deve-se ao maior tempo para a saturação do contaminante pelo interior do duto para que somente o efeito provocado pelas lâmpadas pudesse ser encontrado. Na Figura 75, estão algumas imagens de placas coletadas antes e após a ativação das lâmpadas. Nelas é possível visualizar a redução no número de colônias pelo fenômeno de Fotólise.

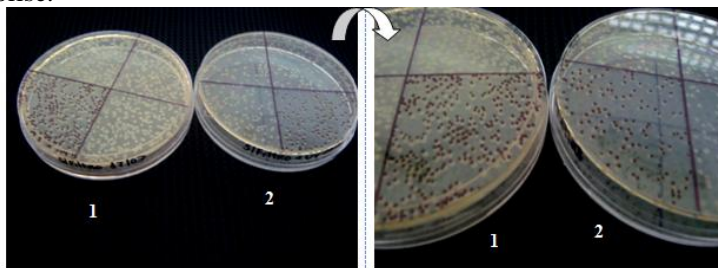


Figura 75: Efeito da fotólise no sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) Placa amostrada sem filtro com lâmpadas UV-A acionadas.

O meio filtrante, sem TiO_2 depositado, apresentou um resultado de retenção de bactérias de $84,13\% \pm 5,17$. A eficiência de retenção no tempo de recirculação de dez minutos foi reduzida em aproximadamente 11% em relação ao percentual de retenção do filtro com o tempo de recirculação de dois minutos. Provavelmente essa redução deve-se ao tempo maior para a saturação do filtro com o fluxo de bactérias, fato que provavelmente não ocorreu no tempo de dois minutos. Uma eficiência de retenção também elevada de 98%, foi obtida no trabalho de Vohra *et al.*, (2006) quando utilizou um filtro de fibra de vidro. No entanto, nesse experimento foi utilizado a *B. cereus* como bactéria teste para obter a eficiência de retenção para um mesmo tempo de recirculação e amostragem das placas. Na Figura 76, é possível observar a redução no número de bactérias em uma das placas coletadas antes a após a utilização do filtro sem TiO_2 no tempo de recirculação de dez minutos.

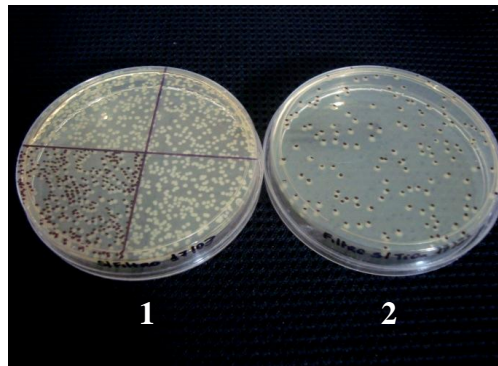


Figura 76: Efeito do poder de retenção do filtro no sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada sem filtro; 2) placa amostrada com filtro sem TiO_2 depositado.

Foi obtido com o filtro com fotocatalisador sintetizado a partir de butóxido de titânio, sem a ativação das lâmpadas UV, $94,81\% \pm 1,21$ de eficiência de inativação de bactérias. Com a utilização do filtro com TiO_2 comercial P25, foi obtido uma eficiência de desinfecção de $90,75\% \pm 0,01$. Portanto, obteve-se valores de desinfecção maiores com o filtro com fotocatalisador sintetizado a partir de butóxido sem a ativação de lâmpadas UV com o sistema recirculado por dez minutos.

Com a utilização do filtro com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido e com a incidência de luz UV (Fotocatálise), obteve-se um valor de $98,02\% \pm 0,09$ na eficiência de desinfecção de bactérias. Já

com o filtro com TiO_2 comercial P25, com a incidência de luz UV, obteve-se valores de desinfecção menores aos obtidos com o fotocatalisador sintetizado, ou seja, de $93,58\% \pm 0,02$.

Pelos mesmos motivos expostos quando o sistema foi recirculado por dois minutos, ou seja, principalmente, com a finalidade de evidenciar a eficiência somente de cada fotocatalisador a partir do filtro sem TiO_2 depositado na inativação de bactérias, os valores foram recalculados. Eles estão apresentados no Gráfico 4 e na Tabela 11 com a utilização de filtro com TiO_2 sintetizado a partir de butóxido e na Tabela 12, com a utilização de filtro com TiO_2 comercial.

Tabela 11: Resultados de inativação de *E. coli* nos experimentos de dez minutos com fotocatalisador sintetizado.

| Tipo de tratamento → | Concentração Inicial/Filtro sem TiO_2 | Filtro com TiO_2 | Eficiência Filtro com TiO_2 (%) (10 minutos) | Filtro com TiO_2 e UV | Eficiência Filtro com TiO_2 UV (%) (10 minutos) |
|----------------------------|--|------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| Média de colônias (UFC) | 60 | 17 | 71,67% | 5 | 91,67% |
| Média de colônias (UFC) | 541 | 347 | 35,86% | 324 | 40,11% |
| Média de colônias (UFC) | 125 | 49 | 60,80% | 23 | 81,60% |
| Média % de Inativação | | | 56,11% | | 71,14% |
| Desvio padrão | | | $\pm 18,36$ | | $\pm 27,33$ |

Tabela 12: Resultados de inativação de *E. coli* nos experimentos de dez minutos com fotocatalisador comercial.

| Tipo de tratamento → | Concentração Inicial/Filtro sem TiO ₂ | Filtro com TiO ₂ | Eficiência Filtro com TiO ₂ (%) (10 minutos) | Filtro com TiO ₂ e UV | Eficiência Filtro com TiO ₂ UV (%) (10 minutos) |
|-------------------------|--|-----------------------------|---|----------------------------------|--|
| Média de colônias (UFC) | 60 | 26 | 56,67% | 18 | 70% |
| Média de colônias (UFC) | 565 | 344 | 39,11% | 240 | 57,52% |
| Média de colônias (UFC) | 283 | 159 | 43,82% | 109 | 61,48% |
| Média % de Inativação | | | 57,81% | | 71,03% |
| Desvio padrão | | | ±20,56 | | ±14,61 |

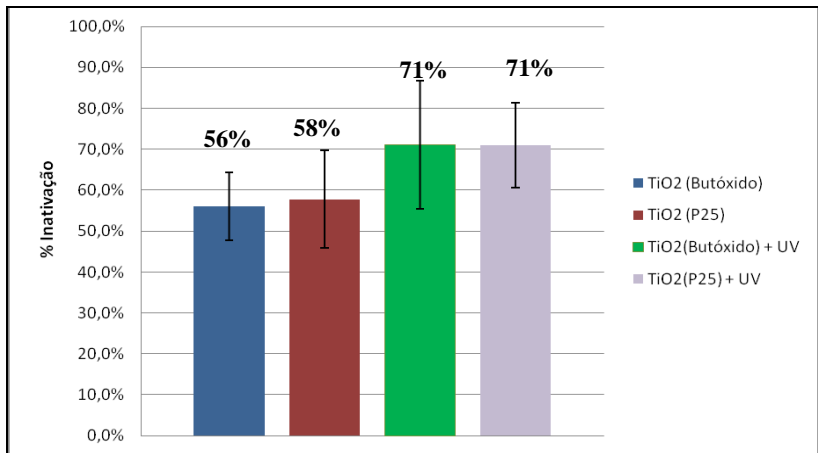


Gráfico 4: Eficiência de inativação de *E. coli* nos experimentos de dez minutos.

Nos resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12 e no Gráfico 4, observa-se que somente os fotocatalisadores, sem a incidência de luz UV, reduziram uma grande quantidade de bactérias no interior do duto. Foi possível obter um valor de 55,92% ±14,76 na desinfecção de bactérias somente com o fotocatalisador sintetizado a partir de butóxido de titânio. Com a utilização do fotocatalisador comercial P25, obteve-se

um valor similar, ou seja, de $57,82\% \pm 20,55$, sem a ativação das lâmpadas UV. Essas reduções devem-se, provavelmente, a adsorção das bactérias na superfície do fotocatalisador depositado sobre o filtro. Os valores obtidos no presente trabalho foram bastante elevados em comparação aos resultados obtidos por Vohra, *et al.*, (2006), ou seja, menor que 10% na desinfecção sobre a mesma bactéria com o fotocatalisador P25 em um tempo de recirculação no duto de 15 minutos. Essa diferença entre os resultados com a utilização do mesmo fotocatalisador, com o mesmo gênero de bactéria e um duto similar ao adotado no presente trabalho, pode ser explicado por algumas diferenças operacionais entre os experimentos nos dois trabalhos analisados. Entre essas diferenças está a concentração de bactérias inseridas no duto, além de uma possível diferença de concentração do fotocatalisador P25 depositado no filtro no trabalho de Vohra, *et al.*, (2006). Como já foi observado nos resultados de MEV dos fotocatalisadores sintetizados (item 4.1), dependendo da concentração de TiO_2 utilizada, pode ocorrer uma variação na distribuição e na calcinação do TiO_2 sobre as fibras. Entretanto, são bastante interessantes os resultados elevados de desinfecção obtidos no presente trabalho com a utilização do fotocatalisador sem a incidência de luz UV. Isso porque, neste caso, mesmo que as bactérias não tenham sido inativadas pelo processo de fotocatalise, grande parte do poluente já está adsorvido na superfície do material. Além disso, se por ventura as lâmpadas forem acionadas, parte do poluente já está adsorvido e pronto para ser mineralizado pelo processo de fotocatalise.

Em relação aos resultados de fotocatalise nos dois fotocatalisadores analisados, os resultados foram superiores aos obtidos somente com a adsorção do poluente no TiO_2 . Semelhante ao ocorrido quando somente o fotocatalisador foi utilizado, os valores de desinfecção por fotocatalise foram parecidos nos dois fotocatalisadores propostos nos experimentos com recirculação de dez minutos.

Com a utilização do fotocatalisador sintetizado a partir de butóxido de titânio, obteve-se uma eficiência de desinfecção de $71,14\% \pm 27,33$. Com o fotocatalisador comercial P25 a eficiência de desinfecção foi de $71,03\% \pm 14,61$ de desinfecção. Provavelmente esse resultado de desinfecção obtido deve-se a ação do fotocatalisador à estrutura da bactéria, principalmente ao ataque ao material genético, o que acarreta na mineralização das bactérias sobre o filtro. Resultados semelhantes de desinfecção por fotocatalise foi obtido por Vohra *et al.*, (2006), quando também utilizou o fotocatalisador comercial P25, ou

seja, uma eficiência de 75% na inativação de bactérias de *Escherichia coli* em um tempo de recirculação um pouco maior, de 15 minutos.

A semelhança entre o resultado de desinfecção por fotocatalise, do fotocatalisador sintetizado com o fotocatalisador comercial, é bastante satisfatória. Isso porque, o fotocatalisador comercial P25 é um dos fotocatalisadores mais utilizados e de referência em estudos de fotocatalise.

Na Figura 77 é possível observar a redução no número colônias de algumas das placas coletadas em situações com filtro sem TiO_2 e com filtro com TiO_2 comercial, com e sem lâmpadas UV-A. Na Figura 78, também é possível identificar a redução no número de colônias em algumas placas coletadas em diferentes tipos de tratamento, no entanto, com a utilização de TiO_2 sintetizado.

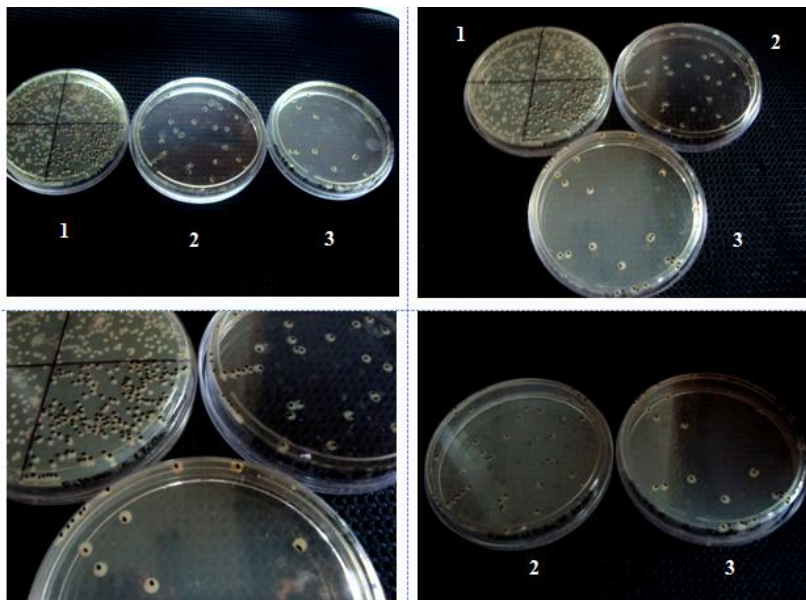


Figura 77: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada com filtro sem TiO_2 ; 2) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (P25); 3) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (P25) e UV-A.

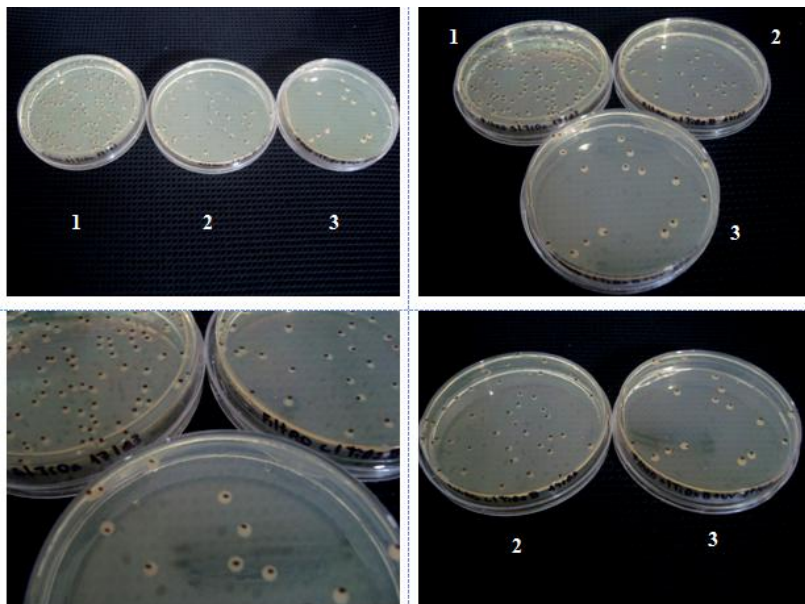


Figura 78: Efeito da fotocatalise com sistema recirculado por dez minutos: 1) Placa amostrada com filtro sem TiO_2 ; 2) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (a partir de butóxido); 3) Placa amostrada com filtro com TiO_2 (a partir de butóxido) e UV-A.

Portanto, comparando os resultados obtidos com os tempos de dois e dez minutos, observou-se que nos dois fotocatalisadores analisados, no tempo de recirculação de dez minutos os resultados de desinfecção foram melhores. Cogita-se, a partir desses resultados, que a desinfecção por fotocatalise precisa de um certo tempo para a adsorção do contaminante sobre o fotocatalisador, para que o mesmo comece a apresentar resultados mais expressivos. Além disso, o tempo de dois minutos provavelmente foi baixo para saturação do contaminante pelo interior do duto, processo necessário para que somente a eficiência por fotocatalise fosse considerada.

Entretanto, vale ressaltar que a carga inicial de bactérias inserida no duto nos diferentes dias de experimentos, apesar de variável, foi bastante elevada. De acordo com Mills, *et al.*, (1993) o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética de degradação do fotocatalisador. Assim, se um fotocatalisador é um forte absorvedor de luz UV pode ocorrer desvios na cinética de fotomineralização, com decréscimo da eficiência com o aumento da concentração do poluente.

Além disso, a concentração elevada de bactérias pode ter dificultado um melhor desempenho do fenômeno de fotocatalise, já que o poluente pode ser capaz de absorver grande parte da luz UV emitida pelas lâmpadas. Com isso, grande parte do poluente pode estar recobrendo a superfície do fotocatalisador e impedindo a incidência de radiação para que o processo de fotocatalise ocorra mais facilmente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Portanto, apesar do reator utilizado neste trabalho simular um duto em escala bastante similar aos utilizados em sistema de ar condicionado, ele simulou durante os experimentos uma condição bastante atípica de contaminação. Apesar da variação da carga de bactérias não ter sido considerada no cálculo da eficiência neste trabalho, em situações reais, ou seja com cargas menores, eles podem apresentar resultados de desinfecção mais favoráveis aos obtidos.

Além disso, nesse trabalho, não foi estudada a vida útil e a capacidade de regeneração do fotocatalisador depositado sobre o filtro. Entretanto, vale ressaltar que todos os experimentos foram realizados sempre com o mesmo filtro com TiO_2 e, após inúmeros experimentos, não foi indentificada redução de eficiência dos fotocatalisadores em relação ao tempo de uso.

4.4.3. MEV e EDS após os testes de desinfecção

As micrografias apresentadas a seguir referem-se às análises de MEV dos fotocatalisadores após serem utilizados nos testes de desinfecção. Essa análise teve como finalidade visualizar uma possível mineralização das bactérias após o processo de fotólise e fotocatalise.

Na Figura 79 encontram-se as micrografias obtidas após pulverização e recirculação das bactérias no duto por dois e dez minutos, respectivamente, sobre o filtro sem dióxido de titânio depositado.

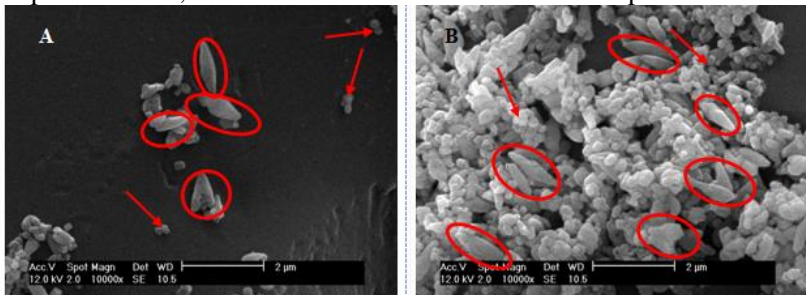


Figura 79: Micrografias da fibra de vidro sem TiO_2 : A) Após pulverização de bactérias no experimento de dois minutos; B) Após pulverização de bactérias no experimento de dez minutos.

Na Figura 79 – A e B, observa-se nas micrografias com aumento de 10000 vezes, a presença de um grande número de colônias de bactérias do gênero *E. coli*, algumas identificadas por círculos, misturadas a resíduos, alguns identificados por setas. O registro dessas imagens teve como finalidade para uma melhor visualização do efeito do fotólise e da fotocatalise sobre as bactérias. Uma maior quantidade de bactérias foi observada nas amostras coletadas após o experimento de dez minutos, devido ao maior tempo de pulverização da cultura sobre a superfície do filtro (Figura 79B). As bactérias visualizadas, por possuírem formato característico, ou seja, em formato de bacilo com as extremidades arredondadas, puderam ser distinguidas do restante do material visualizado. Já os resíduos são provenientes da solução tampão de PBS, responsável pelo transporte das bactérias no interior do duto. Isso ocorreu, pois após a suspensão com *E. coli* ser aerolizada pelo nebulizador, parte das bactérias e dos resíduos, formados por cristais de NaCl, KCl, Na₂HPO₄ e KH₂PO₄, são depositados sobre a superfície do filtro.

A desinfecção por fotólise, exercida pelas lâmpadas UV-A sobre as bactérias, pode ser observada na Figura 80 a seguir. As imagens foram registradas com amostras expostas à luz UV-A no tempo de experimento de dois minutos (Figura 80 A) e no tempo de experimento de dez minutos (Figura 80B). Para critério de comparação da morfologia da bactéria antes e após a fotólise, (Figura 80C) observa-se uma colônia de *E. coli*, sem a exposição ao TiO₂ e a luz UV-A.

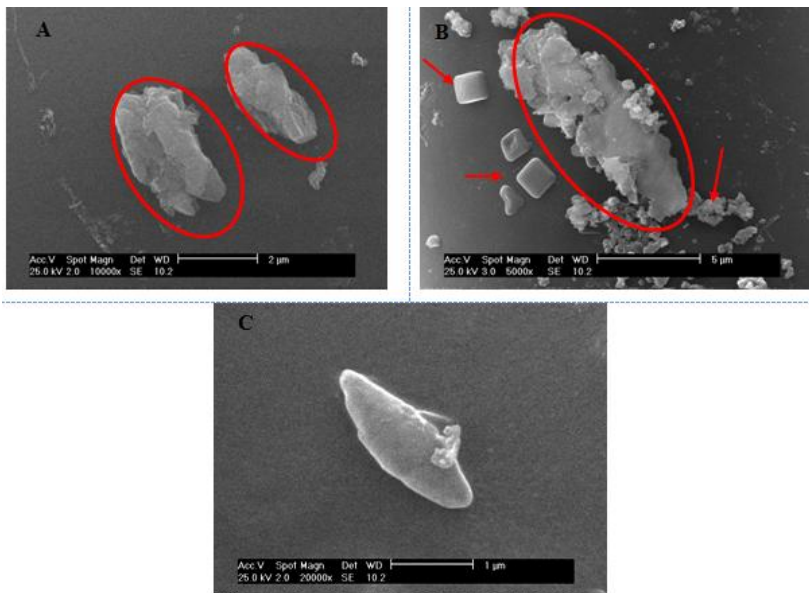


Figura 80: Micrografias com filtro sem TiO_2 exposta a luz UV-A: A) Amostra visualizada após o tempo de experimento de dois minutos; B) Amostra visualizada após tempo de experimento de dez minutos; C) Amostra de bactéria com filtro sem TiO_2 e sem UV-A.

É possível visualizar na Figura 80 – A e B, nas micrografias com aumento de 10000 e 5000 vezes, respectivamente, a presença de possíveis resíduos de bactérias, identificados por círculos, após o processo de fotólise. Alguns resíduos provenientes da solução de PBS foram identificados por setas conforme a Figura 80 B. Não foi observada uma diferença expressiva na morfologia das bactérias entre as imagens observadas nos dois tempos de experimentos analisados, Figura 80 – A e B. Entretanto, quando comparadas as imagens de uma colônia de *E. coli* antes (Figura 80 C, com aumento de 20000 vezes) e após o processo de fotólise (Figura 80 – A e B), é possível observar que provavelmente as colônias foram inativadas pela radiação UV-A restando apenas resíduos de bactérias sobre o filtro. Entretanto, de acordo com Montagner *et al.*, (2005) um dos inconvenientes do uso da radiação UV como única forma no tratamento de microrganismos é exatamente o fato deste tipo de tecnologia não eliminar a massa microbiana após sua inativação, já que em matrizes gasosas, esta pode ser transportada pelo ar e causar alergias.

Na Figura 81 encontram-se as imagens obtidas com o fotocatalisador sintetizado a partir de butóxido de titânio com a incidência de luz UV. As imagens registradas na Figura 81 – A e B são referentes a amostras com o tempo de experimento de dois minutos e nas imagens da Figura 81 - C e D são referentes ao tempo de experimento de dez minutos.

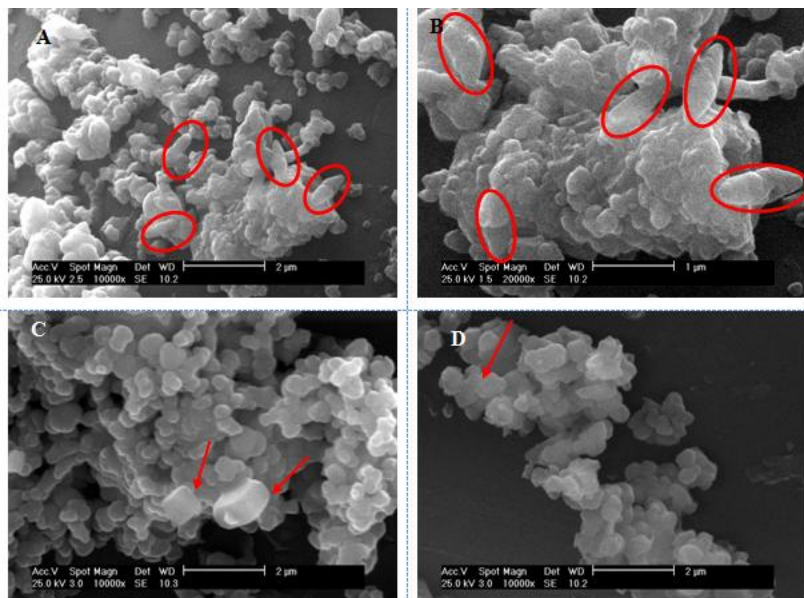


Figura 81: Micrografias com filtro com TiO_2 a partir de butóxido de titânio com bactérias expostas a luz UV: A e B – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dois minutos; C e D – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dez minutos.

Através das Figuras 81 – A e B, nas micrografias com aumento de 10000 e 20000 vezes, respectivamente, é possível identificar a presença de algumas colônias de *E. coli* se adsorvendo ao fotocatalisador sintetizado, no tempo de recirculação de dois minutos. Já no tempo de recirculação de dez minutos, nenhuma colônia de *E. coli* foi identificada, conforme pode-se observar nas Figuras 81 – C e D, ambas com aumento de 10000 vezes, indicando uma possível mineralização das bactérias. Esses resultados estão de acordo aos resultados obtidos com os testes de desinfecção no duto, ou seja, o tempo de recirculação de dois minutos não foi suficiente para obter resultados expressivos de

desinfecção com o fotocatalisador. A presença de resíduos, assim como os observados na Figura 79 – A e B e na Figura 80B, foram mais difíceis de serem identificados nas imagens da Figura 81, já que ficaram misturados ao fotocatalisador aderido ao filtro. Entretanto, alguns cristais, por possuírem formato com os cantos quadrados, puderam ser distinguidos, conforme as setas indicativas na Figura 81 – C e D.

A análise de EDS, Figura 82 - A e B, foi utilizada a fim de confirmar se a micrografia observada na Figura 81 - A e B, assim como na Figura 81 – C e D, era mesmo composta por TiO_2 ou somente por um acúmulo de resíduos provenientes da nebulização da suspensão de bactérias.

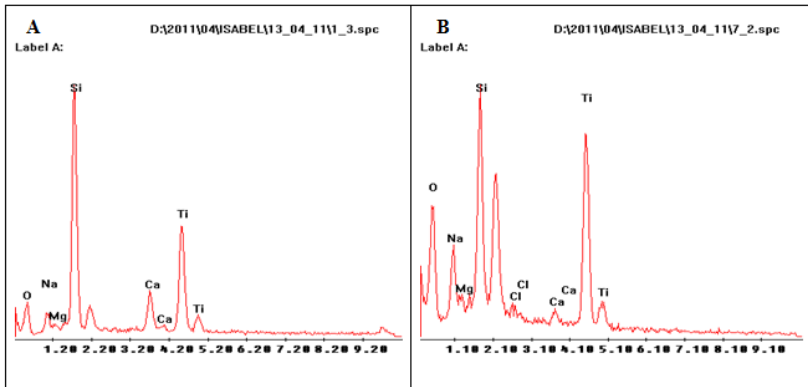


Figura 82: Espectros EDS indicando a presença de TiO_2 nas amostras observadas: A) Referente a imagem observada na Figura 31B; B) Referente a imagem observada na Figura 31C.

Através dos espectros da Figura 82 – A e B, confirmou-se que os locais analisados possuíam TiO_2 depositado sobre a fibra de vidro. Os outros compostos identificados, já haviam sido observados nas análises de EDS da fibra sem TiO_2 , Figura 51, e podem ser atribuídos a composição da própria fibra.

As micrografias registradas na Figura 83, a seguir, são referentes às análises das amostras com o fotocatalisador comercial P25. Da mesma forma adotada nas análises com o fotocatalisador sintetizado, a Figura 83 – A e B refere-se às amostras visualizadas após o tempo de experimento de dois minutos e, na Figura 83 – C e D, refere-se às amostras visualizadas no tempo de dez minutos.

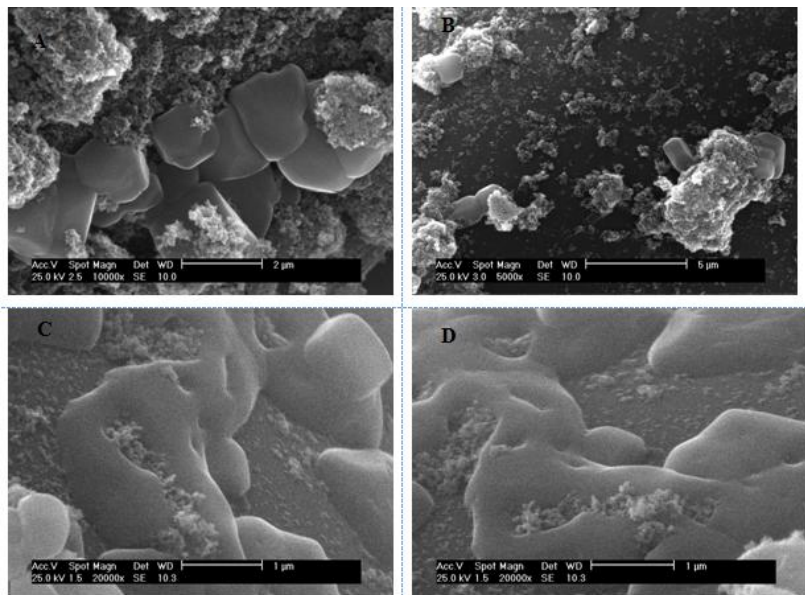


Figura 83: Micrografias com filtro com TiO₂ comercial P25 com bactérias expostas a luz UV: A e B – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dois minutos; C e D – Amostras visualizadas após o tempo de experimento de dez minutos.

Na Figura 83 – A e B, com aumento de 10000 e 5000 vezes, respectivamente, percebe-se a presença de possíveis colônias de *E. coli* provavelmente ainda se adsorvendo ao fotocatalisador P25 no tempo de experimento de dois minutos. As colônias observadas nessas imagens apresentaram um formato mais achatado, em comparação às colônias de *E. coli* observadas na Figura 79 – A e B. Provavelmente, esse formato deve-se a maior adsorção e mineralização das bactérias a este fotocatalisador, no tempo de experimento de dois minutos. Na Figura 83 – C e D, ambas com aumento de 20000 vezes, observam-se a presença de colônias de *E. coli* se mineralizando no fotocatalisador, ao contrário das imagens observadas na Figura 81 – C e D em que nenhuma colônias de *E. coli* pode ser identificada.

No trabalho de Greist *et al.* (2002) uma incompleta mineralização dos microrganismos sobre o fotocatalisador (TiO₂ UAT20) também foi observada nas imagens de MEV. Entretanto, essas imagens foram observadas em um tempo de exposição das bactérias ao fotocatalisador e a luz UV superior a 11 horas.

No trabalho de Jacoby *et al.* (1998) uma mineralização completa da bactéria *E. coli* sobre o fotocatalisador P25 foi observada somente após 75 horas de exposição do fotocatalisador à luz UV-C, como também à luz UV-A.

Novamente, a análise de EDS foi requerida, Figura 84 – A e B, para confirmação da presença de TiO_2 nas micrografias observadas na Figura 83 - A e B assim como da Figura 83 – C e D.

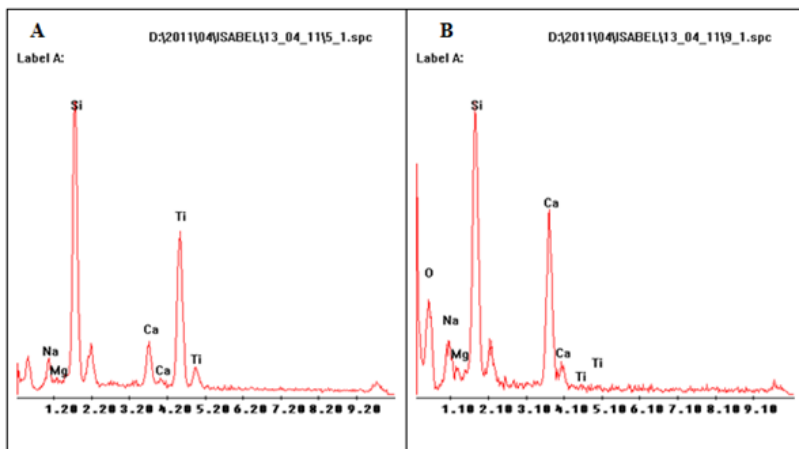


Figura 84: Espectros EDS indicando a presença de TiO_2 nas amostras observadas: A) Referente a imagem observada na Figura 33B; B) Referente a imagem observada na Figura 33C.

Não diferente dos resultados obtidos na Figura 82 – A e B, os espectros registrados na Figura 84 – A e B, confirmaram mais uma vez que nos locais analisados havia TiO_2 depositado sobre a fibra de vidro e não somente resíduos de PBS. Os outros compostos identificados, já haviam sido observados nas análises de EDS da fibra sem TiO_2 , Figura 51 e podem ser atribuídos a composição da própria fibra.

Os resultados observados no fotocatalisador sintetizado, como no comercial, nos dois tempos de experimentos foram bastante satisfatórios, pois demonstraram, pelo menos, o início de uma possível mineralização das colônias de bactérias viáveis. Entretanto, com o fotocatalisador sintetizado, no tempo de experimento de dez minutos, apresentou uma ausência de colônias de bactérias nas imagens, indicando, possivelmente, uma completa mineralização de bactérias.

Em comparação aos resultados obtidos por Greist *et al.* (2002) para as bactérias *S. marcescens* e *B. subtilis*, para que uma mineralização das bactérias pudesse ser notável, as mesmas ficaram expostas ao fotocatalisador e a luz UV por um tempo de até 36 horas.

5. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir:

- Foi possível obter TiO_2 depositados em filtros de fibra de vidro sintetizados a partir de butóxido de titânio pelo método sol-gel;

- Através da análise de MEV dos fotocatalisadores sintetizados, o fotocatalisador com concentração de 0,4 M, obtido pelo método de deposição e calcinação 1, foi o que apresentou uma melhor distribuição de partículas de TiO_2 na forma de cristais aderidas nas fibras analisadas;

- Concluiu-se, a partir da análise de MEV, que na concentração de 0,6 M, nos dois métodos de deposição e calcinação analisados, as partículas de TiO_2 além de apresentarem uma quantidade reduzida sob forma de cristais, não apresentaram um bom recobrimento da fibra. Além disso, nessa concentração, com a utilização do método de deposição e calcinação 2, observou-se, nas micrografias, problemas quanto a aderência do TiO_2 sobre as fibras;

- Os compostos identificados nos resultados da análise de EDS foram semelhantes para todos os fotocatalisadores sintetizados. Confirmou-se, através dessa análise, a presença de titânio e oxigênio entre os demais compostos identificados pertencentes à estrutura da fibra;

- Através da análise de DRX, concluiu-se que todos os fotocatalisadores sintetizados apresentaram o TiO_2 em maior proporção sob a forma cristalina mais fotoativa, ou seja, a forma anatase. Entre os fotocatalisadores sintetizados o que apresentou uma maior concentração de anatase, foi o fotocatalisador sintetizado a uma concentração de 0,4 M a partir do método de deposição e calcinação 1;

- No tempo de experimento de dez minutos, obteve-se uma eficiência de desinfecção por fotólise de 53,40% em relação à concentração inicial de bactérias inseridas no duto sem a utilização de filtro. Essa eficiência foi superior à obtida no tempo de dois minutos, tempo este em que foram obtidos resultados mais variáveis entre os diferentes dias de experimento. Entretanto, esse processo de desinfecção não é considerado ideal, pois os resíduos de bactérias permanecem no filtro e não são mineralizados tal qual ocorre no processo de fotocatalise;

- O fotocatalisador sintetizado e o P25, sem a incidência de luz UV-A, apresentaram resultados melhores de desinfecção no tempo de recirculação de dez minutos. Resultados semelhantes de eficiência de

56,11% e de 57,81% foram obtidos, considerando como concentração inicial a concentração de bactérias retida no filtro, respectivamente com o fotocatalisador sintetizado e P25. Esses resultados são atribuídos principalmente a adsorção das bactérias sobre o TiO_2 depositado na superfície do filtro;

- No processo de fotocatalise, resultados melhores de eficiência também foram obtidos no tempo de dez minutos. Resultados de desinfecção de 70,91% e de 70,99% foram obtidos, considerando como concentração inicial a concentração de bactérias retida no filtro, respectivamente com o fotocatalisador sintetizado e P25;

- Após a análise de MEV foi possível confirmar que somente a fotólise, apesar de inativar as bactérias, não foi suficiente para eliminar os resíduos da bactéria na superfície do filtro, nos tempos de experimento de dois e dez minutos;

- Entre os fotocatalisadores visualizados pelo MEV, o fotocatalisador sintetizado, no tempo de experimento de dez minutos, foi o que apresentou uma melhor mineralização das bactérias sobre o filtro. Entretanto, no fotocatalisador comercial, principalmente no tempo de experimento de dez minutos, foi possível observar o fenômeno de fotocatalise através da mineralização, mesmo que ainda incompleta, das bactérias sobre o fotocatalisador;

- Por fim, os resultados obtidos com o fotocatalisador sintetizado foram considerados bastante satisfatórios, pois se trata ainda de uma pesquisa inicial e foram semelhantes ao fotocatalisador comercial P25, mais conhecido no momento devido a sua alta fotoatividade. Além disso, o fotocatalisador sintetizado mostra-se bastante interessante para ser aplicado em filtros de ar condicionado até mesmo em escala comercial, pois boa parte das bactérias são mineralizadas na superfície do filtro. A aplicação dessa tecnologia reduziria problemas de baixa qualidade do ar ocasionados, muitas vezes, pelo acúmulo e proliferação de bactérias em dutos em ambientes que merecem uma atenção ainda mais especial, tais quais os hospitais.

6. RECOMENDAÇÕES

Apesar dos objetivos desse trabalho terem sido atingidos, algumas recomendações podem ser sugeridas para trabalhos futuros, tais quais:

- Estudar o fotocatalisador sintetizado com uma concentração de TiO_2 intermediária às concentrações utilizadas neste trabalho, ou seja, entre 0,4M e 0,6M. Além disso, outros estudos poderiam ser conduzidos utilizando um tempo maior de calcinação com a temperatura de 500 °C, já que a temperatura máxima suportada pelo filtro é de 550°C. Esse procedimento ajudaria na calcinação do material já que alguns fotocatalisadores, como observados nas análises de MEV, apresentaram características amorfas em alguns pontos;

- Estudar a porosidade, o volume e a área específica dos fotocatalisadores sintetizados. A utilização de algum surfactante, tal como o Polyehyleno Glicol utilizado no trabalho de Sabataityte *et al.* (2006) poderia ser adicionado à solução resultante a fim de estudar o aumento da porosidade do filme;

- A adição de metais ao fotocatalisador sintetizado, tais como a prata (Ag), que já possui ação bactericida, além de outros metais, como o ferro (Fe), poderia ser estudada a fim de melhorar a eficiência de desinfecção;

- Depositar o fotocatalisador sintetizado em outros tipos de filtros que suportem também uma temperatura elevada, para poder realizar a calcinação do TiO_2 . Outros substratos poderiam ser também utilizados para a deposição do fotocatalisador, tal quais as lâminas de vidro ou até mesmo nas paredes do duto;

- Utilizar outros tipos de luz, tais como: as lâmpadas germicidas UV-C, as lâmpadas comuns, assim como a energia solar sobre esses fotocatalisadores;

- Configurar o duto de forma que se possa inserir antes do posicionamento das lâmpadas UV, mais um suporte contendo mais um meio filtrante. Essa mudança aumentaria o tempo de contato entre o ar e o contaminante presente no duto, além de aproveitar bem a incidência de radiação UV;

- Estudar a desinfecção dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho para um tempo de recirculação superior a dez minutos;

- Analisar o filtro com o fotocatalisador sintetizado, também para tratar compostos orgânicos voláteis e outros compostos presentes em

ambientes internos. Outros tipos de microrganismos, principalmente os que transmitem doenças pelo ar poderiam ser também analisados;

- Realizar um estudo toxicológico do TiO_2 sintetizado, assim como o comercial, para confirmar a aplicabilidade desses fotocatalisadores para o tratamento de ar interno.

- Utilizar a técnica de MEV para analisar também a viabilidade das bactérias sobre os fotocatalisadores sem a incidência de luz UV.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. **Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**. 1996.

AMORIN, S. M.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂ PARA DESINFECÇÃO DE ÁGUA. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. 27 a 30 de julho de 2009, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

AO, C.H.; LEE, S.C.; YU, Jimmy C. Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 156 171–177. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16401-3: Instalações de ar condicionado – Sistemas centrais e unitários. Parte 3 – Qualidade do ar interno**. ISC 91.140.30; 24 p ABNT: Rio de Janeiro, 2008.

AUDEBERT, P. e MIOMANDRE, F. **Procédé sol-gel de polymérisation**: Ed. Techniques Ingénieur. 2005.

BARATI, N.; SANI, M. A.; GHASEMI, H.; SADEGHIAN, Z.; MIRHOSEINI, S. M. M. Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating. **Applied Surface Science**, v.255, n.20, p.8328-8333. 2009.

BEARG, David W. Chaper 7: HVAC Systems. In: SPENGLER, J.D. SAMET, J.M. MCCARTHY, J.F. **Indoor Air Quality Handbook**. New York. McGraw-Hill, 2004. 1448p.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR, N.; RABBANI, M. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. **Chemical Engineering Journal**, v.127, n.1-3, p.167-176. 2007.

BOLTON, J. R. Light Compendium – Ultraviolet Principles and Applications. **Inter-American Photochemical Society Newsletter**, Vol. 22(2), November 1999. Disponível: <http://www.i-aps.org/nl-nov99/nl-nov99.pdf> (Acessado em 10/06/11).

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação do poluente atmosférico sulfeto de hidrogênio através de fotocatalise por TiO₂**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental. UFSC. Florianópolis, 2010.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria nº 3.523, de 28 de agosto de 1998**. Diário Oficial da União. Critérios e procedimentos para limpeza e manutenção dos sistemas de climatização. Ministério da Saúde e Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução – RE nº 9, de 16 de janeiro de 2003**. Determina a publicação de Orientação Técnica elaborada por Grupo Técnico Assessor, sobre Padrões Referenciais de Qualidade do Ar de Interior, em ambientes climatizados artificialmente de uso público e coletivo. 2003.

BRITO, L. Tuberculose Nosocomial Medidas De Controle De Engenharia. **Boletim de Pneumologia Sanitária** - Vol. 9, Nº 2 - jul/dez – 2001.

CAMPOS, P. B. **Avaliação do tratamento de sulfeto de hidrogênio através de fotocatalise**. 54p. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental. UFSC. Florianópolis, 2009.

CARMO, A. T.; PRADO, R. T. A. **Qualidade do ar interno**. Série texto Técnico, São Paulo: EPUSP - Texto técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil, 1999. 35 p.

CARTAXO, E. F.; GONÇALVES, A. C. L. C.; COSTA, F. R.; COELHO, I. M. V.; SANTOS, J. G. Aspectos de contaminação biológica em filtros de condicionadores de ar instalados em domicílios da cidade de Manaus – AM. **Revista Engenharia Sanitária e**

Ambiental. Vol.12 - Nº 2 - abr/jun 2007, 202-211. Rio de Janeiro : ABES : 2007.

CHIS, C.; EVSTRATOV, A.; GAUDON, P.; JOUFFREY, P. Nanosized composite structures in an amorphous state as efficient photocatalysts for indoor air conditioning. **17th World Ozone Congress** – Strasbourg, 2005.

CHIS C. e EVSTRATOV A. Photosensitive Composite Disordered Nanostructures over Acceptor Supports: Selective Free Charge Carrier Generators for Environmental Applications. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**. Article A96. Vol. 6 2008.

COSTA, J. M. **Dicionário de química física**. Universitat de Barcelona, 2005. 879 p.

CUSHNIE, T. P. T.; ROBERTSON, P. K. J.; OFFICER, S.; POLLARD, P. M.; MCCULLAGH, C.; ROBERTSON, J. M. C. Variables to be considered when assessing the photocatalytic destruction of bacterial pathogens. **Chemosphere**, v.74, n.10, p.1374-1378. 2009.

DA SILVA FILHO, R.B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. Projeto de Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. (2007).

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf> (Acessado em 12/01/10).

DE SOUZA CORDEIRO, A. C.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. INATIVAÇÃO POR OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE *Escherichia coli* E *Pseudomonas* sp. **Quim. Nova**, v.27, n.5, p.689-694. 2004.

DILGUERIAN, Mirian Gonçalves. **Síndrome do Edifício Doente: Responsabilidade Civil da Municipalidade diante do Estatuto da Cidade**. São Paulo: Editora Letras Jurídicas: 2005, 269

DING, X., LIU, X. Synthesis and microstructure control of nanocrystalline titania powders via a sol-gel process, **Materials Science & Engineering A**, 224, p. 210- 215. (1997).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Ventilation and Air Quality in Offices**. Fact Sheet– EPA, July 1990.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Sick Building Syndrome - Indoor Air Facts**. No. 4 – EPA, February 1991.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Residential Air Cleaners. Indoor Air Quality (IAQ)** Second Edition. EPA 402-F-09-002. Revised August 2009. Disponível: www.epa.gov/iaq (Acessado em 05/01/10).

FERNANDES, M. N. R. C. e SANTANA, V. S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. **Catalysis today**, v.107, p.595-601. 2005.

FUJISHIMA, A. e HONDA. K. Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis11. **NOTES**, v.44, n.4. 1971.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review a 1**. 1-21. 2000.

FUJISHIMA, A. e ZHANG. X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v.9, n.5-6, p.750-760. 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; DONALD, A. T. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v.63, n.12, p.515-582. 2008.

FUKUNAGA, Mara Terumi. **Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise fotoassistida**. Tese de doutorado. UNICAMP-SP, 2003. 126 p.

GOSWAMI, T. K.; HINGORANI, S. K.; GREIST, H.; GOSWAMI, D. Y.; BLOCK, S. S. Photocatalytic System to Destroy Bioaerosols in Air. *Journal Adv. Oxid. Technol*, Vol. 4, No. 2, 1999.

GREIST, H. T.; HINGORANI S. K.; KELLEY, K. Using scanning electron microscopy to visualize photocatalytic mineralization of airborne microorganisms. *Indoor Air*, v.2002, p.9th. 2002.

GUILLARD, C., BUI, T. H.; FELIX, C.; MOULES, V.; LINA, B.; LEJEUNE, P. Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie*, v.11, n.1-2, p.107-113. 2008.

HESS KOSA, K. **Indoor air quality: sampling methodologies.** Section III CHEMICALS. Chapter 8- VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. 2002 by CRC Press LLC.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v.18, n.2, p.171-180. 1995.

JACOBY, W. A.; BLAKE, D. M.; FENNEL, J. A.; BOULTER, J. E.; VARGO, L. M.; GEORGE, M. C.; DOULBERG, S. K. Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v.46, n.9, p.891-898. 1996.

JACOBY, W. A.; MANESS, P. C.; WOLFRUM, E. J.; BLAKE, D. M.; FENNEL, J. A. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environmental science & technology*, v.32, n.17, p.2650-2653. 1998.

KIRCHNEROVA, J.;HERRERA, C. M. L.; GUY, C.; KLVANA, D. Photoalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). *Applied Catalysis A: General*, v.282, n.1-2, p.321-332. 2005.

KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. G. A. B.; GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Química Nova*, v.26, n.1, p.133-135. 2003.

KRISHNA, V., PUMPRUEG, S., LEE, S. H., ZHAO, J., SIGMUND, W., KOOPMAN, B., MOUDGIL, B. M. Photocatalytic disinfection with titanium dioxide coated multi-wall carbon nanotubes. **Process Safety and Environmental Protection**, v.83, n.4, p.393-397. 2005.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. UFSC - Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. 2010. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev_apostila.pdf. (Acessado em 10/05/2011).

MANNING, D. S. **Escherichia Coli infections**. Deadly Diseases and epidemics. Infobase Publishing, 2010.

MASSCHELEIN, W. J. **Ultraviolet light in water and wastewater sanitation**. Lewis publishers. 2002. 163 p.

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew Publishing/Noyes, 1998.

MAUS, R.; GOPPELSODER, A.; UMHAUER, H. Viability of bacteria in unused air filter media. **Atmospheric Environment**, v.31, n.15, p.2305-2310. 1997.

MAX, S. **Escherichia coli: mechanisms of virulence**. Cambridge University Press, 1997.

MCKINNEY, Ross E. **Environmental Pollution Control Microbiology**. Kansas, U.S.A. Copyright 2004 by Marcel Dekker, 437p.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v.22, n.6, p.417-425. 1993.

MO, J.; ZHANG, Y; XU, Q; LAMSON, J. J.; ZHAO, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. **Atmospheric Environment** **43** (2009) 2229–2246.

MODESTO JUNIOR, O. **Inativação de bactérias em fase gasosa por fotocatalise heterogênea: efeito da adição de metais.** Dissertação de mestrado UNESP, 2008.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno Temático Volume 04.** UNICAMP, Campinas 2005. 16p.

MOREIRA, I. M. **Investigação de focos de Legionela no sistema de ar condicionado em dois hospitais da grande Florianópolis – SC.** Trabalho de Conclusão de Curso. UFSC, 2008.

MOURÃO, H.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestrutura em Fotocatalise: Uma Revisão Sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica. **Química Nova**, v.32, n.8, p.2181-2190. 2009.

NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL. Nanoscale Science, Engineering, and Technology Subcommittee, Committee on Technology. **The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan** (2004). Disponível: http://www.nano.gov/NNI_Strategic_Plan_2004.pdf (Acessado em 08/01/10).

NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. A Fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21(1) (1998).

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y. TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.58, n.7, p.2015-2022. 1985.

OLIVEIRA, V. V. **Síntese de nanofitas de titanatos de sódio com potencial fotocatalítico bactericida. 106 f.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2011.

PARAMÉS, J. e DE BRITO, J. Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza Self-cleaning nanotechnology construction materials. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, p.55-62. 2010.

PICELI, P. C. **Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em ar ambiente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2005.

PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications (2nd Edition)**. William Andrew Publishing/Noyes, 1999.

QUADROS, M. E.; **Qualidade do ar em ambientes internos hospitalares: parâmetros físico-químicos e microbiológicos**. Dissertação de mestrado – UFSC. 132 p. Julho, 2008.

QUADROS, M. E.L.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais** V. 4 N. 2 Maio/Ago. 2008.

QUADROS, M. E., HOINASKI, L., SCHIRMER, W. N., DE MELO LISBOA, H. O uso da fotocatalise para a desinfecção desodorização do ar interno. **XIII SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Belém-PA, 2008.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v.27, n.6, p.1028-1029. 2004.

REDLICH, Carrie A.; SPARER, Judy; CULLEN, Mark R. Sick-building syndrome - Occupational medicine. **The Lancet: UK Medical Journal**. v. 349, p. 1013–16. Oxford: Elsevier, 1997.

ROBERT, D. A.; PISCOPO, A.; HEINTZ, O.; WEBER J.V. Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. **Catalysis Today** **54** (1999) 291–296.

ROMAN, M. **Improved binary and ternary nanostructured photocatalysts for gas phase detoxification of toluene**. Tese University of Puerto Rico, Mayaguez (Puerto Rico). 2006. (Disponível: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2006PhDT.....54M>) Acessado em 06/03/2011.

SABATAITYTE, J.; OJA, I.; LENZMANN, F.; VOLOBUJEVA, O.; KRUNKS, M. Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared

by sol-gel method. **Comptes Rendus Chimie**, v.9, n.5-6, p.708-712. 2006.

SAINI, K. K., SHARMA, S.D., CHADERKANT, KAR, M., SINGH, D., SHARMA, C.P. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process, **Journal Of Non-crystalline Solids**, 353, p. 2469-2473. (2007).

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO. R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic). **Cerâmica**, v.56, 2010. p.162-167.

SILVA FILHO, G. N.; OLIVEIRA, V. L. **Microbiologia: Manual de Aulas Práticas**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007. 157p.

SILVA GOMES, C. **Revista: Química-Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**. Origem: Nacional, v.118. Jul/Set, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 5^o Edição. 2002.

SPENGLER, J. D. SAMET, Jonathan M. MCCARTHY, John F. **Introduction to the IAQ Handbook**. New York: McGraw-Hill, 2004. 1448p.

STERLING, T. D; COLLETT, C.; RUMEL, D. A epidemiologia dos "edifícios doentes". **Revista de saúde pública**, São Paulo. 1991. pág 56-63.

SUNADA, K.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.156, n.1-3, p.227-233. 2003.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water environment research**, v.65, n.5, p.665-673. 1993.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, Wilson de Figueiredo Jardim. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. **Caderno Temático Volume 03**. UNICAMP, 2004. 83p.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M., FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**. São Paulo, Volume 30, número 4. 7-13, 2005.

VALTIERRA, J. M.; CÁRDENAS, M. S.; REYES, C. F.; CALIXTO, S.. Formation of smooth and rough TiO₂ thin films on fiberglass by sol-gel method. **J. Mex. Chem. Soc.** 2006, 50(1), 8-13.

VEJA 2009. **Revista Veja Edição 2111 - 6 de maio de 2009**.

Fonte: http://veja.abril.com.br/060509/p_110.shtml (Acessado em 12/06/2011).

VEJA, 2011. **Revista Veja Edição 09 de junho de 2011**.

Fonte: <http://veja.abril.com.br/noticia/saude/e-coli-faz-mais-duas-vitimas-na-alemanha> (Acessado em 12/06/2011).

VOHRA, A.; GOSWAMI, D. Y.; DESHPANDE, D. A.; BLOCK, S. S. Enhanced photocatalytic inactivation of bacterial spores on surfaces in air. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.32, n.8, p.364-370. 2005.

VOHRA, A.; GOSWAMI, D. Y.; DESHPANDE, D. A.; BLOCK, S. S. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. **Applied Catalysis B: Environmental** 65. 2006. 57-65.

ZIOLLI, R.L. **Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em águas de mar sob a ação da luz solar**. Tese de doutorado – UNICAMP, Instituto de Química, 1999. 139 p.

ZIOLLI, R. L. e JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-25. 1998.

WADE, J. **An investigation of tio2-znfe2o4 nanocomposites for visible light photocatalysis**. University of South Florida. Theses

and Dissertations. Paper 898, 2005. Disponível em: <http://scholarcommons.usf.edu/etd/898> (acessado em 06/03/2011).

WANG, S.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art. **Environment international**, v.33, n.5, p.694-705. 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Strategic approaches to indoor air policy-making**. Copenhagen, September 1998. Disponível: <http://www.euro.who.int/document/e65523.pdf> (Acessado em 06/01/10).

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Indoor Air Pollution and Helth**. Fact sheet N°292 June 2005. Disponível: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs292/en/> (Acessado em 07/01/10).

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Development Of Who Guidelines For Indoor Air Quality**. Report on a Working Group Meeting Bonn, Germany 23-24 October 2006. Disponível: http://www.euro.who.int/Document/AIQ/IAQ_mtgrep_Bonn_Oct06.pdf (Acessado em 07/01/10).

YOU, S. Y.; CHUNG, K. H.; KIM, J. H.; SEO, C. **Photocatalytic Oxidation of Toluene over TiO₂ Catalysts Supported on Glass Fiber**. Department of Chemical Technology and The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea. *Kore cat Z Chem. Eng.*, 1816), 924-929. 2001.

YU, H.; LEE, S.C.; AO, C.H.; YU, J. Low-temperature fabrication and photocatalytic activity of clustered TiO₂ particles formed on glass fibers. **Journal of Crystal Growth** **280** 612–619. 2005.

YU, H.; LEE, S.C.; YU, J.; AO, C.H. Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** **246** 206–211. 2006.

YU, H., ZHANG, S., ZHAO, H., WILL, G., LIU, P. An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells, **Electrochimica Acta**, 54, p. 1-6. (2008).

ANEXO

Solução PBS 1X (Phosphate Buffer Saline):

Para preparação do PBS, foram pesados na balança de precisão:

- 8 gramas de NaCl (cloreto de sódio);
- 0,2 gramas de KCl (cloreto de potássio);
- 1,44 gramas de Na₂HPO₄ anidro (fosfato de sódio dibásico);
- 0,24 gramas de KH₂PO₄ (fosfato de potássio monobásico);

Esses reagentes foram dissolvidos em 1 litro de água destilada e auto-clavados a uma temperatura de 121°C por 15 minutos.

