

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

# **Imobilização de $\text{TiO}_2$ em Concreto**

**Valquiria Claret dos Santos**

Itajubá – MG  
2004

# **Imobilização de TiO<sub>2</sub> em Concreto**

**Valquiria Claret dos Santos**

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós Graduação do Mestrado em Materiais para Engenharia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Materiais para Engenharia na área de concentração de polímeros e semicondutores.

**Orientador: Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo**

Itajubá, 18 de junho de 2004

---

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta aos meus pais e minha filha Julia.*

---

## AGRADECIMENTOS

À prof<sup>a</sup>. Dra. Márcia Matiko Kondo por ter orientado este trabalho, pela compreensão e principalmente pela amizade.

Aos amigos de laboratório Adriana, Ronaldo, Rodrigo (Ceará), João, José Carlos, Bruno, Patrícia, Bruna, Cristina pela agradável convivência e apoio.

Ao prof. José Leonardo do departamento de produção da UNIFEI pela realização dos ensaios de rugosidade.

A Claudenete do departamento de Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP pela realização do MEV-EDS.

Aos professores Álvaro, Demétrio, Necésio, Pontin e Valdecir por terem me ajudado nas diversas etapas do meu trabalho, sempre com boa vontade.

Aos meus amigos Márcia, Fabiano, Mariza, Toninho, Dupas, Wander, Josué, Renato, André, Ricardo pelos divertidos jantares.

Aos meus pais Marcio e Alice pela compreensão, apoio, aconselhamento e carinho durante todos estes anos.

As minhas irmãs pela presença e alegria nas horas vagas.

Ao Ricardo pela ajuda na confecção desta dissertação.

À Pós-Graduação em Materiais para Engenharia da UNIFEI.

À CAPES, por ter me concedido uma bolsa de Mestrado.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

---

*Quando amamos e acreditamos no fundo de nossas almas em algo, nos sentimos mais fortes que o mundo e somos tomados de uma serenidade que vem da certeza que nada poderá vencer nossa fé. Esta força estranha faz com que sempre tomemos a decisão certa na hora exata e quando atingimos nosso objetivo ficamos surpresos com nossa própria capacidade.*

*(Paulo Coelho)*

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá  
Bibliotecária Jacqueline Rodrigues de Oliveira Balducci – CRB\_6/1698

S237i Santos, Valquiria Claret.  
Imobilização de TiO<sub>2</sub> em concreto. / por: Valquiria Claret dos Santos. -- Itajubá (MG) : [s.n.], 2004.  
105 p. : il.

Orientador : Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá -  
Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação.

1. Polímeros. 2. Semicondutores. 3. Imobilização. 4. Degradação.  
5. Titanium dioxide. I .Kondo, Márcia Matiko, orient. II. Universidade  
Federal de Itajubá – Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação.  
Título.

CDU 678.7:661.882(043)

---

## SUMÁRIO

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	ix
<i>LISTA DE TABELAS</i>	xii
<i>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</i>	xviii
<i>RESUMO</i>	xiv
<i>ABSTRACT</i>	xv
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Objetivos específicos</b>	<b>5</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
<b>3.1 – Histórico</b>	<b>6</b>
<b>3.2 - Tratamento de água</b>	<b>9</b>
3.2.1 - Etapas de tratamento	11
3.2.2 - Desinfecção da Água por Cloração	12
3.2.3 - Produção de Clorofórmio na Água Potável	15
<b>3.3 - Processos Oxidativos Avançados (POA)</b>	<b>17</b>
<b>3.4 - Conversão de energia solar fotoeletroquímica</b>	<b>20</b>
<b>3.5 – Catalisadores Semicondutores</b>	<b>26</b>
<b>3.6 - Dióxido de titânio</b>	<b>28</b>
<b>3.7 - Mecanismo geral das reações</b>	<b>35</b>

---

<b>3.8 – Imobilização do TiO<sub>2</sub></b>	<b>37</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>40</b>
<b>4.1 – Equipamentos</b>	<b>40</b>
<b>4.2 – Reagentes e Soluções</b>	<b>40</b>
<b>4.3 – Procedimentos Experimentais</b>	<b>42</b>
4.3.1 – Obtenção do traço de concreto	42
4.3.2 – Imobilização do TiO <sub>2</sub> com cimento e areia	42
4.3.3 – Imobilização do TiO <sub>2</sub> empregando Resina 1 e 3	44
4.3.4 – Imobilização do TiO <sub>2</sub> empregando Resina 2	44
4.3.5 – Imobilização do TiO <sub>2</sub> empregando Verniz 1 e 3	44
4.3.6 – Imobilização do TiO <sub>2</sub> empregando Verniz 2	45
<b>4.4 – Preparo e quantificação do CHCl<sub>3</sub></b>	<b>45</b>
<b>4.5 – Preparo e quantificação do Fenol</b>	<b>45</b>
<b>4.6 – Determinação da curva de calibração do CHCl<sub>3</sub></b>	<b>46</b>
<b>4.7 – Determinação da curva de calibração do Fenol</b>	<b>46</b>
<b>4.8 – Fotodegradação utilizando radiação UV artificial</b>	<b>46</b>
<b>4.9 – Determinação do experimento de fotólise direta</b>	<b>50</b>
<b>4.10 - Estudo de Adsorção</b>	<b>50</b>
<b>4.11 – Determinação do experimento sem luz artificial</b>	<b>51</b>
<b>4.12 - Controle Analítico</b>	<b>51</b>
4.12.1 Cromatografia Gasosa	51
4.12.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	52
4.12.3 – Análise de Rugosidade	52
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>53</b>
<b>5.1 - Imobilizações</b>	<b>53</b>

---

5.1.1 - Imobilização do TiO <sub>2</sub> com cimento e areia	53
5.1.2 - Imobilização do TiO <sub>2</sub> empregando Resina	55
5.1.3 - Imobilização do TiO <sub>2</sub> empregando Verniz	55
<b>5.2 - Estudo de Fotodegradação</b>	<b>58</b>
5.2.1 - Degradação do CHCl <sub>3</sub>	61
5.2.1.1 - Fotólise direta	61
5.2.1.2 - Degradação fotocatalítica utilizando UV artificial	62
5.2.1.3 - Estudo de fotodegradação utilizando UV solar	68
5.2.1.4 - Estudo de degradação sem a utilização de UV	71
5.2.1.5 - Adsorção	73
5.2.2 - Degradação do fenol	76
5.2.2.1 - Estudos de adsorção	76
5.2.2.2 - Fotólise direta	78
5.2.2.3 - Fotodegradação utilizando UV artificial sem recirculação	78
5.2.2.4 - Fotodegradação utilizando UV artificial com recirculação	80
<b>5.3 - Rugosidade</b>	<b>83</b>
<b>5.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>84</b>
5.4.4 - Superfícies de cimento com adição de TiO <sub>2</sub>	84
5.4.1 - Análises da superfície de verniz com adição de TiO <sub>2</sub>	87
5.4.3 - Análises de superfícies de resina com adição de TiO <sub>2</sub>	89
<b>6 – CONCLUSÃO</b>	<b>91</b>
<b>7 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>93</b>
<b>8 – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>95</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Trihalometanos que são formados com maior frequência durante a cloração de águas de abastecimento público	14
<b>Figura 3.2</b> - Alguns exemplos de POA com a divisão entre homogêneo e heterogêneo	19
<b>Figura 3.3</b> – Níveis de energia das substâncias condutoras, semicondutoras e não-condutoras (Takiyama, 1996)	22
<b>Figura 3.4</b> – Ilustração do processo de fotoexcitação em um semicondutor. Recombinação do par elétron-buraco pode ocorrer na superfície (A) ou no meio do catalisador (B). Os elétrons fotogerados podem reduzir os receptores de elétrons (C) e os buracos podem oxidar os doadores de elétrons (D).	24
<b>Figura 3.5</b> – Ilustração do processo de fotoreação em um semicondutor.	25
<b>Figura 3.6</b> – Comparação dos “bandgaps” de energia de alguns semicondutores em eletrólitos aquosos a pH = 1 (Linsebigler et al., 1995)	27
<b>Figura 3.7</b> – Espectro solar (Fujishima <i>et al.</i> , 1999)	29
<b>Figura 3.8</b> – Cella unitária de TiO <sub>2</sub> . (a) rutilo e (b) anatase (Takiyama, 1990)	30
<b>Figura 3.9</b> – Algumas áreas onde o TiO <sub>2</sub> é investigado (Fujishima <i>et al.</i> , 1999)	32
<b>Figura 4.1</b> – Planta de forma, todas medidas estão em mm, caixa com fundo	43
<b>Figura 4.2</b> – Curvas de calibração do CHCl <sub>3</sub> (a) entre 0 e 10 µgL <sup>-1</sup> e (b) entre 0 e 100 µgL <sup>-1</sup> .	47
<b>Figura 4.3</b> – Curva de calibração do fenol	48
<b>Figura 4.4</b> - Foto do experimento utilizando radiação UV artificial	49
<b>Figura 5.1</b> – Imobilização do TiO <sub>2</sub> adicionado ao cimento em um substrato de concreto.	54

<b>Figura 5.2</b> – Imobilização do TiO <sub>2</sub> adicionado resina 2 em um substrato de concreto.	56
<b>Figura 5.3</b> – Imobilização do TiO <sub>2</sub> adicionado verniz 1 em um substrato de concreto.	57
<b>Figura 5.4</b> – Cromatograma relativo a pico de CHCl <sub>3</sub> .	60
<b>Figura 5.5</b> – Comparação da fotólise direta , variando-se altura da fonte de UV artificial, com concentração de CHCl <sub>3</sub> de 20 µg.L <sup>-1</sup> .	63
<b>Figura 5.6</b> – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de TiO <sub>2</sub> , utilizando uma vazão de 6,7 mL.min <sup>-1</sup> . Solução de CHCl <sub>3</sub> com concentração de 10 µg.L <sup>-1</sup> , utilizando UV artificial.	64
<b>Figura 5.7</b> – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de TiO <sub>2</sub> , utilizando uma vazão de 13 mL.min <sup>-1</sup> . Solução de CHCl <sub>3</sub> com concentração de 20 µg.L <sup>-1</sup> , utilizando UV artificial.	65
<b>Figura 5.8</b> – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de TiO <sub>2</sub> , utilizando uma vazão de 6,7 mL.min <sup>-1</sup> de solução de CHCl <sub>3</sub> com concentração de 20 µg.L <sup>-1</sup> , utilizando UV artificial.	66
<b>Figura 5.9</b> – Estudo de fotodegradação utilizando uma solução de CHCl <sub>3</sub> com concentração de 100 µg.L <sup>-1</sup> , utilizando UV solar.	69
<b>Figura 5.10</b> – Comparação da eficiência de fotodegradação entre tipos de imobilização de TiO <sub>2</sub> , utilizando uma vazão de 13 mL.min <sup>-1</sup> , solução de CHCl <sub>3</sub> com concentração de 100 µg.L <sup>-1</sup> e utilizando UV solar.	70
<b>Figura 5.11</b> – Comparação da adsorção do CHCl <sub>3</sub> sobre as superfícies de TiO <sub>2</sub> imobilizado, utilizando uma vazão de 13 mL.min. <sup>-1</sup> de solução de CHCl <sub>3</sub> com concentração de 100 µg.L <sup>-1</sup> , sem a utilizando de UV.	72
<b>Figura 5.12</b> – (a) Gráfico de adsorção. (b) Resultados de adsorção utilizando o método de Freundlich.	75
<b>Figura 5.13</b> – Comparação da adsorção sem a utilização da UV dos diferentes tipos de superfícies contendo TiO <sub>2</sub> imobilizado, utilizando uma vazão de 13 mL.min <sup>-1</sup> da solução de fenol com concentração de 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> .	77

---

<b>Figura 5.14</b> – Estudo de fotólise direta de uma solução de fenol com concentração de $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> , utilizando UV artificial.	79
<b>Figura 5.15</b> – Comparação da eficiência de fotodegradação do fenol empregando tipos diferentes de imobilização de TiO <sub>2</sub> , utilizando uma solução de concentração de $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> , utilizando UV artificial, e um volume de 150 mL em cada canaleta.	81
<b>Figura 5.16</b> – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de TiO <sub>2</sub> , utilizando uma vazão de 13 mL.min <sup>-1</sup> . Solução de fenol com concentração de $10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup> , utilizando UV artificial.	82
<b>Figura 5.17</b> – Imagens de MEV da amostra de mistura de cimento com adição de TiO <sub>2</sub> . (a) aumento de x500. (b) outra região da superfície com aumento x5000.	86
<b>Figura 5.18</b> – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de mistura de verniz com adição de TiO <sub>2</sub> . (a) aumento de x500. (b) aumento x5000.	88
<b>Figura 5.19</b> – Imagens de MEV da amostra de mistura de resina com adição de TiO <sub>2</sub> , (a) aumento de x500. (b) outra região da superfície com aumento x500.	90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Descontaminantes de águas e seus principais subprodutos (Takiyama, 1990)	15
<b>Tabela 3.2</b> – Propriedades físicas das formas alotrópicas do dióxido de titânio	31
<b>Tabela 5.1</b> – Radiação medida de 30 em 30 minutos, referente a Figura 5.10.	69
<b>Tabela 5.2</b> – Radiação medida de 30 em 30 minutos, referente a Figura 5.11.	70
<b>Tabela 5.3</b> – Resultados obtidos no ensaio de rugosidade	84
<b>Tabela 5.4</b> – Composição química da superfície de cimento com adição de TiO <sub>2</sub> referente a figura 5.17 b.	87
<b>Tabela 5.5</b> - Composição química da superfície de Verniz com adição de TiO <sub>2</sub> referente a figura 5.18 b.	89
<b>Tabela 5.6</b> – Composição química da superfície de resina com adição de TiO <sub>2</sub> referente a figura 5.19 b.	89

## RESUMO

Santos, Valquiria Claret dos. **Imobilização do TiO<sub>2</sub> em concreto**. Itajubá, Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, 2004. 105p. Dissertação de Mestrado.

Foram realizados estudos de imobilização do TiO<sub>2</sub> em concreto empregando misturas com cimento, verniz e resina para aplicação na destruição de poluentes orgânicos. Como substâncias testes foram empregadas o clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) e o fenol. As fontes de irradiação UV utilizadas foram uma lâmpada UV germicida e luz solar. A fotodegradação foi realizada em um sistema utilizando uma canaleta com TiO<sub>2</sub> imobilizado. Soluções de 10 e 20 µg.L<sup>-1</sup> de CHCl<sub>3</sub> e 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de fenol foram preparadas e forçadas a circular por toda a canaleta com a ajuda de uma bomba peristáltica. Os resultados obtidos mostraram que as superfícies contendo TiO<sub>2</sub> imobilizado apresentaram melhor eficiência fotocatalítica na degradação do fenol em comparação ao controle. Na degradação do CHCl<sub>3</sub> não se observou praticamente nenhuma diferença entre as eficiências de degradação na presença ou ausência do catalisador TiO<sub>2</sub>. Nas análises de superfícies verificou-se que a rugosidade não está diretamente relacionada aos resultados da adsorção. As micrografias realizadas mostraram uma superfície com maior homogeneidade para aquelas contendo TiO<sub>2</sub> imobilizado em resina e em verniz.

**ABSTRACT**

Santos, Valquiria Claret dos. Immobilization of TiO<sub>2</sub> in concrete. Master Degree in Materials Engineering, Federal University of Itajubá, 2004, 105p, Master's Degree Dissertation.

Titanium dioxide immobilization on concrete was studied using mixtures with cement, varnish and resin for the destruction of organic compounds. Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) and phenol were employed as test organic compounds. The sources of UV radiation used were a germicide UV lamp and solar light. The photodegradation was performed in a system using a channel containing immobilized TiO<sub>2</sub>. Solutions of 10 and 20 µg.L<sup>-1</sup> of CHCl<sub>3</sub> and 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> of phenol were prepared and forced to circulate over the channel using a peristaltic pump. The obtained results showed that the surfaces containing immobilized TiO<sub>2</sub> showed better photocatalytic efficiency for phenol degradation than compared to the control. For the degradation of CHCl<sub>3</sub>, the presence or not of the catalyst did not cause any significant difference to its degradation efficiency. For the surface analysis it was observed that the rugosity were not directly related to the adsorption results. The micrographic results showed a more homogeneous surface for the ones containing immobilized TiO<sub>2</sub> in resin and varnish.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição ambiental é um dos maiores problemas que vem atingindo a sociedade moderna. Dependendo do ecossistema atingido a poluição pode ser classificada em: aquática, atmosférica, do solo, sonora, visual, luminosa, radioativa, etc. Embora existam vários tipos de poluição, será dado enfoque maior à poluição aquática. As fontes de contaminação de águas são diversas, incluindo os efluentes domésticos, efluentes industriais, derramamento de óleo, petróleo, entre outros ([www.formosaonline.com.br](http://www.formosaonline.com.br)).

O ser humano necessita de água de qualidade e em quantidade suficiente para satisfazer todas as suas necessidades, não só para a proteção de sua saúde, mas como também para seu desenvolvimento econômico. A água pura, no sentido rigoroso do termo, não existe na natureza, pois sendo a água um ótimo solvente, nunca é encontrada em estado de absoluta pureza (Oliveira *et al.*, 1976).

Sendo assim, a água possui uma série de impurezas que vão imprimir suas características físicas, químicas e biológicas, determinando sua qualidade. A contaminação do sistema aquático tem levado o homem a desenvolver processos alternativos para minimizar estes possíveis riscos.

Para disponibilizar a água para consumo doméstico, uma estação de tratamento de água (ETA) deve levar em consideração a qualidade do manancial para se adotar o melhor processo de tratamento (Oliveira *et al.*, 1976).

As principais operações de tratamento consistem na decantação, coagulação, floculação, filtração e desinfecção. O processo de desinfecção é uma das etapas mais importantes, pois é a que garante uma água livre de microorganismos patogênicos. Como desinfetantes podem ser utilizados as cloraminas, o dióxido de cloro, o ozônio, a radiação ultravioleta e a cloração (Bunce, 1994). Os processos mais utilizados são a ozonização na Europa e a cloração em vários países, inclusive no Brasil. Cada um destes agentes possui suas vantagens e desvantagens. A ozonização, além de ser um processo caro, também gera subprodutos, dos quais pode-se ressaltar os aldeídos, epóxidos, cetonas, oxicompostos, nitroaminas, quinonas, ácidos orgânicos e peróxido de hidrogênio (Gouveia, 2000).

O processo de cloração é muito utilizado na maioria dos países, por ser um método eficaz e econômico de desinfecção de água para o consumo humano. Uma desvantagem deste processo é que o cloro reage com substâncias húmicas (resultantes da degradação de vegetais), originando compostos organoclorados, principalmente os trialometanos (THM) do inglês - trihalomethane. Dentre os THMs, o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) é o composto que se forma em maior quantidade e é comprovadamente cancerígeno (Grassi, 2001).

Uma vez que a cloração é o processo empregado no Brasil, uma alternativa, para evitar que o THM formado nas águas chegue ao consumo doméstico, seria remover o mesmo de alguma forma. A literatura mostra que nos últimos 30 anos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo intensamente estudados. Estes se caracterizam por mineralizar a grande maioria dos poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (Linsebigler *et al.*, 1995).

As reações de degradação envolvidas nesses processos baseiam-se na geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que são espécies altamente oxidantes. Esta tecnologia é limpa e tem como característica a não seletividade, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. O radical hidroxila pode ser gerado através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); semicondutores, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e por radiação UV (Mansilla *et al.*, 1997).

Inúmeros trabalhos envolvendo os POAs têm sido desenvolvido com os mais diferentes objetivos. Dentre estes trabalhos o mais investigado é o que emprega o sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . O  $\text{TiO}_2$  é um pó branco, que foi primeiramente empregado como fotocatalisador em suspensão aquosa contendo um composto orgânico teste a ser degradado (Bideau *et al.*, 1980). A suspensão do catalisador apresenta como vantagem o fato de estar presente em toda a solução, permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa. Entretanto, nestes casos, existe a necessidade de se

separar o  $\text{TiO}_2$  da água após o tratamento, acarretando uma etapa adicional e conseqüentemente, um aumento no custo do processo. Existem trabalhos em que o objetivo é avaliar e otimizar somente esta etapa, como é o caso de Kagaya e colaboradores (1999), que fizeram a separação do  $\text{TiO}_2$  em suspensão aquosa por coagulação com cloreto básico de alumínio, ou de Xi e Geissen (2001), que promoveram a separação do catalisador utilizando microfiltração.

Pela necessidade deste processo adicional, outros pesquisadores vêm estudando tipos de imobilização para o  $\text{TiO}_2$ . Um dos primeiros estudos na preparação desses filmes ( $\text{TiO}_2$  imobilizado em algum substrato) foi o de Matthews (1987). Estes estudos vêm sendo realizados por vários pesquisadores nos mais diversos substratos, desde aço até vários tipos de polímeros (Byrne *et al.*, 1998; Rachel *et al.*, 2002; Kondo *et al.*, 2003; Souza, 2003).

## 2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é imobilizar o  $\text{TiO}_2$  em concreto e investigar a sua atividade fotocatalítica na destruição de compostos orgânicos.

### 2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a utilização de processos oxidativos avançados na degradação de clorofórmio presente na água potável.
- Investigar a destruição de uma solução aquosa de fenol
- Investigar vários modos de imobilização do  $\text{TiO}_2$  em concreto.
- Estudar o processo fotocatalítico empregando  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  em presença de radiação artificial e solar.
- Caracterizar o sistema  $\text{TiO}_2/\text{concreto}$  por MEV e rugosidade.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Histórico**

Em nosso planeta, dois dos grandes problemas que nos aguardam serão a falta de ar puro e de água potável. A poluição atmosférica caracteriza-se basicamente pela presença de gases tóxicos e partículas sólidas no ar. As principais causas desse fenômeno são a eliminação de resíduos por certos tipos de indústrias, a queima de carvão e petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico. O ar poluído penetra nos pulmões, ocasionando o aparecimento de várias doenças, em especial do aparelho respiratório, como a bronquite crônica, a asma e até o câncer pulmonar.

Outro problema será a falta de água. As águas subterrâneas, os rios, lagos e mares são o destino final de todo poluente solúvel lançado no ar e no solo. A poluição da água tem causado sérios problemas ecológicos. Inclusive no Brasil, dois exemplos de rios muito poluídos são os rios Tietê em São Paulo e o rio Paraíba do Sul entre São Paulo e Rio de Janeiro. A maior responsabilidade pela devastação da fauna e pela deterioração da água nessas vias fluviais cabe às indústrias químicas instaladas em suas margens e o aporte de esgoto doméstico.

A falta de água nos reservatórios das empresas distribuidoras em algumas cidades faz com que a população procure fontes alternativas. Uma delas é a água subterrânea. No entanto, em algumas localidades esta também está cada vez mais difícil de se encontrar. Um exemplo do uso descontrolado das águas subterrâneas se encontra em Maringá-PR. Devido a captação de água através de poços artesianos, o nível de água do lago do Parque do Ingá está diminuindo. Este fato está levando a um cenário desolador. Quatro das nascentes de água que alimentavam o lago estão secas, todas próximas à área central da cidade ([www. hojemaringa.com.br](http://www.hojemaringa.com.br)).

A água permeia pelo solo, que atua frequentemente como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e à disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (Moreira-Nodermann, 1987). Em função das características do solo, a água se infiltra e atravessa os diversos substratos horizontais, classificados de acordo com seu nível de saturação de água (Yoshinaga, 1993), em zonas saturadas e zonas não saturadas. A água subterrânea propriamente dita encontra-se nas zonas saturadas, onde os poros, fraturas ou espaços vazios da matriz sólida estão completamente preenchidos por água. Assim, como fazem parte do mesmo contexto, o que ocorrer com o solo repercutirá nas águas subterrâneas, podendo resultar em alterações de sua qualidade. Desta forma, a migração dos poluentes através

do solo, para as águas superficiais e subterrâneas, constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos utilizados em abastecimento público, industrial, agrícola, comercial, lazer e serviços (CETESB, 2001).

Portanto, o uso das águas superficiais torna-se cada vez mais problemático, em virtude da precariedade dos sistemas de saneamento básico, da quantidade insuficiente e dos elevados custos dos sistemas de tratamento necessários para o atendimento aos padrões de potabilidade (CETESB, 2001).

A água também causa doenças se não for bem tratada. A história mostra que alguns séculos atrás, muitas pessoas morreram vítimas de epidemias. Um exemplo se passou na Europa no século 14, onde a peste negra dizimou 25% da população. Outro episódio ocorreu entre 1664-1665, quando uma epidemia em Londres causou a morte de mais de 17.000 pessoas.

Estes episódios de epidemias aumentaram após a revolução industrial, quando houve um êxodo da população rural para as áreas urbanas. O aumento da concentração de pessoas, somadas às condições precárias de higiene aumentaram a incidência de epidemias.

Até 1854 não se sabia como estas doenças eram transmitidas. Neste ano uma epidemia de febre asiática se espalhou por Londres. Através de uma investigação com o que era possível na época, dois pesquisadores, John

Snow e Jonh York descobriram que havia um esgoto danificado em uma casa habitada por uma pessoa contaminada com cólera asiática, que se localizava acima da fonte Broad Street Pump. As pessoas que consumiam a água desta fonte começaram a apresentar os sintomas da doença (Sawyer *et al.*, 1994).

Descobriu-se então que a água é um vetor de transmissão de várias doenças, podendo ser de agentes microbianos ou agentes químicos. Para evitar que a comunidade sofra com o uso de água contaminada é necessário que ela passe por um tratamento prévio antes de ser consumida.

A qualidade da água não tratada, captada de águas superficiais ou subterrâneas, varia amplamente, desde quase pura até altamente poluída. Desta forma os processos de tratamento de água também variam em relação à qualidade da água que esta sendo captada.

### **3.2 Tratamento de água**

A água potável não apresenta cor, odor e sabor, porém, o contrário não pode ser afirmado, ou seja, se a água não apresenta cor, odor e sabor, não significa que seja potável. A água subterrânea, embora em muitos casos pareça ser de boa qualidade, pode apresentar compostos ou elementos em quantidade tóxica para o consumo humano (Baird, 2002).

É necessário que várias providências sejam tomadas, para evitar que a água consumida chegue contaminada até a população. Estas providências

vão desde a captação até o momento de ser utilizada pelo consumidor, envolvendo, portanto todas as etapas, quais sejam, a captação, o tratamento, o recalque e a distribuição, bem como as próprias instalações hidráulico-sanitárias prediais. Segundo Oliveira e seus colaboradores (1985), as principais fontes de contaminação nestas etapas são:

- Captação: O local de captação de água não deve estar situada a jusante de uma fonte poluidora.
- Tratamento: Nas próprias instalações de tratamento existem possibilidades de contaminação, como por exemplo, a utilização de filtros em mau estado de conservação.
- Recalque: O sistema de distribuição de água deve ser bem projetado; por exemplo, as linhas de distribuição de água devem estar a mais de três metros das linhas de esgotos.
- Instalações hidráulicas sanitárias prediais: Devem ser executadas com materiais e técnicas adequadas evitando interconexão perigosa ou refluxos que possam introduzir água contaminada no sistema de distribuição de água.

### 3.2.1 Etapas de tratamento

As etapas de tratamento de água potável são: a aeração, a decantação, a coagulação, a floculação, a filtração e a desinfecção.

- **Aeração:** É comum usar a aeração, que consiste em misturar a água com o ar (o oxigênio), para a melhoria da qualidade da água. O objetivo da aeração é de remover gases dissolvidos, compostos organossulfurados, além de compostos orgânicos voláteis.

- **Decantação:** A decantação da água bruta possibilita a deposição das partículas pesadas no fundo do decantador.

- **Coagulação:** Grande parte do material insolúvel não precipitara espontaneamente, ficando em suspensão na forma de partículas coloidais. Para remover estas partículas, adiciona-se à água sulfato de ferro (III),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ou sulfato de alumínio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; a valores de pH neutros ou alcalinos ( $\text{pH} \geq 7$ ).

- **Floculação:** Fase posterior à coagulação em que se dá a formação de flocos. Tanto o  $\text{Fe}^{3+}$  como o  $\text{Al}^{3+}$  formam hidróxidos gelatinosos,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que incorporam fisicamente as partículas coloidais, formando um precipitado removível.

- Filtração: Após a remoção das partículas coloidais, a água é filtrada através de areia e/ou algum outro material granulado (Baird, 2002).
- Desinfecção: Nesta última etapa, a água filtrada recebe finalmente o cloro, que vai garantir sua pureza da rede de distribuição para a cidade.

### **3.2.2 Desinfecção da Água por Cloração**

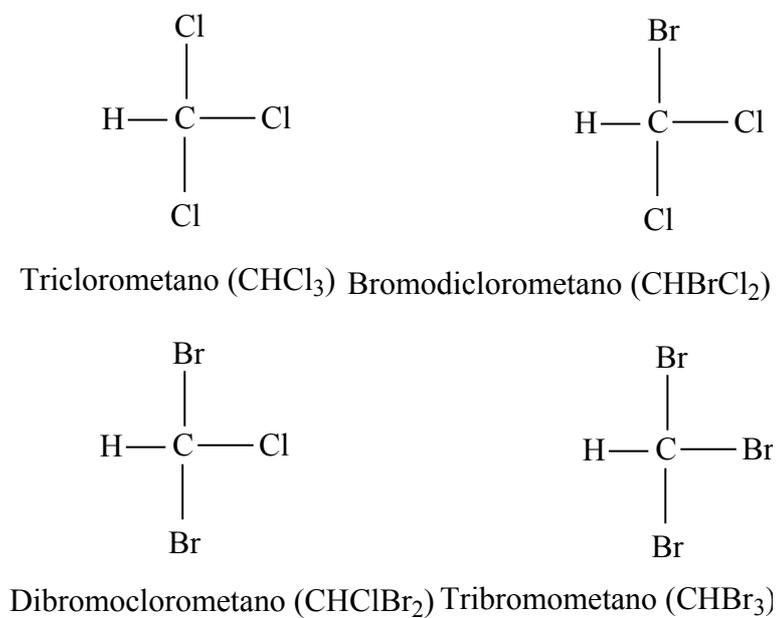
Em 1909, a cidade de Jersey City, nos Estados Unidos, começou a usar o cloro em larga escala para tratar a água, obtendo excelentes resultados. Devido aos benefícios, outras cidades em vários países começaram a utilizar o cloro para a desinfecção da água. Um dos exemplos dos benefícios causados pela cloração foi observado entre 1900 a 1960, quando o número de casos de febre tifóide, doença contraída pelo consumo de água contaminada, caiu de 25.000 casos para 20. ([www.clorosur.org/historia](http://www.clorosur.org/historia)).

Além da cloração, existem outros agentes oxidantes empregados na desinfecção das águas tais como o ozônio, o dióxido de cloro e as cloraminas. Embora a adição de um desinfetante tenha reações benéficas contra a ação de microorganismos, também são formados subprodutos que são suspeitos de serem cancerígenos (Bull, 1991). Na tabela 3.1, são encontrados os principais subprodutos gerados por alguns destes agentes desinfetantes.

A grande desvantagem no processo de cloração é a formação de compostos organoclorados chamados trialometanos (THM). A Figura 3.1 mostra os trialometanos formados com maior frequência (Macedo, 2003 ).

O câncer tem sido uma das patologias mais estudadas na relação dos efeitos causados ao ser humano à exposição de agentes químicos específicos presentes na água (Mota Filho *et al.*, 2003). Estudos epidemiológicos têm relacionado os THM com o aumento dos riscos de câncer de bexiga (Cantor *et al.*, 1998), colo-retal (Hildesheim *et al.*, 1998) e cerebral (Cantor *et al.*, 1999), podendo também resultar em problemas no sistema reprodutivo e abortos espontâneos (Borges *et al.*, 2002).

O ácido hipocloroso, HOCl, é o agente oxidante mais empregado para a desinfecção de água. Este é capaz de matar os microorganismos, passando facilmente através de suas membranas celulares. Além de ser efetiva, a desinfecção pelo método de cloração é relativamente barato, e o uso de um pequeno excesso do produto pode fornecer água com um poder residual de desinfecção, durante seu armazenamento e distribuição.



**Figura 3.1 – Trialometanos que são formados com maior frequência durante a cloração de águas de abastecimento público**

**Tabela 3.1 – Descontaminantes de águas e seus principais subprodutos (Takiyama, 1990)**

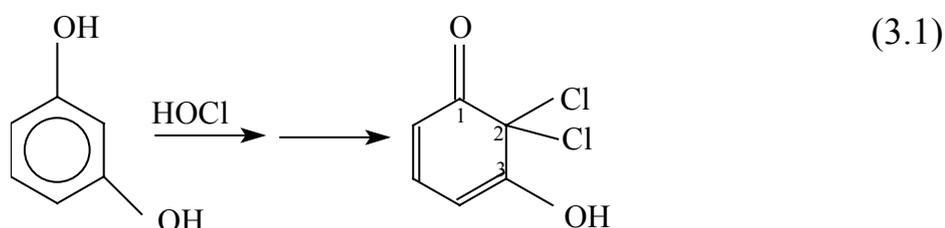
Cloro	Ozônio	Cloramina	Dióxido de cloro
<b>Clorofenóis</b>	<b>Aldeídos</b>	<b>Amônia</b>	<b>Cloratos</b>
<b>Ácidos haloacéticos</b>	<b>Epóxidos</b>		<b>Cloritos</b>
<b>Haloacetoneitrilas</b>	<b>Cetonas</b>		
<b>Haloacetonas</b>	<b>N-oxicompostos</b>		
<b>Organocloraminas</b>	<b>Nitroaminas</b>		
<b>Trihalometanos</b>	<b>Ácidos orgânicos</b>		
	<b>Quinonas</b>		
	<b>Peridrol</b>		

### 3.2.3 Produção de Clorofórmio na Água Potável

Geralmente utilizada em uma Estação de tratamento de água (ETA), a desinfecção com cloro tem o caráter corretivo e preventivo, isso porque mesmo quando a água é pura ou purificada, ela pode se contaminar ao longo do percurso até o consumo. No entanto, a cloração apresenta uma desvantagem, o cloro em contato com as substâncias húmicas, as quais são facilmente encontradas em águas de superfície, pode gerar compostos orgânicos tóxicos e, conseqüentemente prejudicar a saúde humana (Gallard e Gunten, 2002). Entre os subprodutos gerados, os THMs são os mais encontrados. Dentre os THMs, o composto orgânico mais formado é o

$\text{CHCl}_3$ , que possui características cancerígenas comprovadas em animais de laboratório (Gallard e Gunten, 2002; Takiyama, 1990).

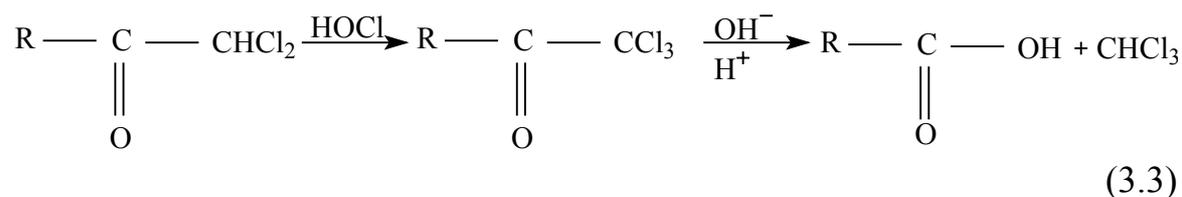
Conforme Baird (2002), os ácidos húmicos contêm anéis de 1,3 dihidroxibenzeno. O átomo de carbono (C-2) localizado entre os que estão ligados aos grupos  $-\text{OH}$  é facilmente clorado pelo  $\text{HOCl}$ , como exemplificado abaixo:



Em seguida ocorre a clivagem do anel entre o C-2 e o C-3 formando uma molécula linear:



Como ainda existe  $\text{HOCl}$  em solução, o carbono C-2 torna-se triclorado. O grupo  $-\text{CCl}_3$  é facilmente deslocado pelo  $\text{OH}^-$  da água para formar o clorofórmio:



Seqüências análogas de reação produzem bromofórmio,  $\text{CHBr}_3$ , e trialometanos mistos cloro-bromados, mediante a ação sobre materiais húmicos do ácido hipobromoso,  $\text{HOBr}$ , que é formado quando o íon brometo em meio aquoso desloca o cloro do  $\text{HOCl}$ :



### 3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Nas últimas três décadas, vários países, principalmente os mais desenvolvidos e industrializados, buscam através de estudos, tecnologias alternativas para sanar o problema de poluição. Dentre as tecnologias em estudo, grande é a atenção gerada pelos processos oxidativos avançados (POA) (Gallard e Gunten, 2002).

Os POA são processos que vêm conseguindo bastante destaque nos últimos anos, pois são considerados processos alternativos para o tratamento de água e efluentes, os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante.

Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento e possíveis aplicações do POA na área ambiental iniciaram-se, a partir da década de 80. No Brasil, este assunto é o objeto de vários grupos de pesquisas espalhados pelo país.

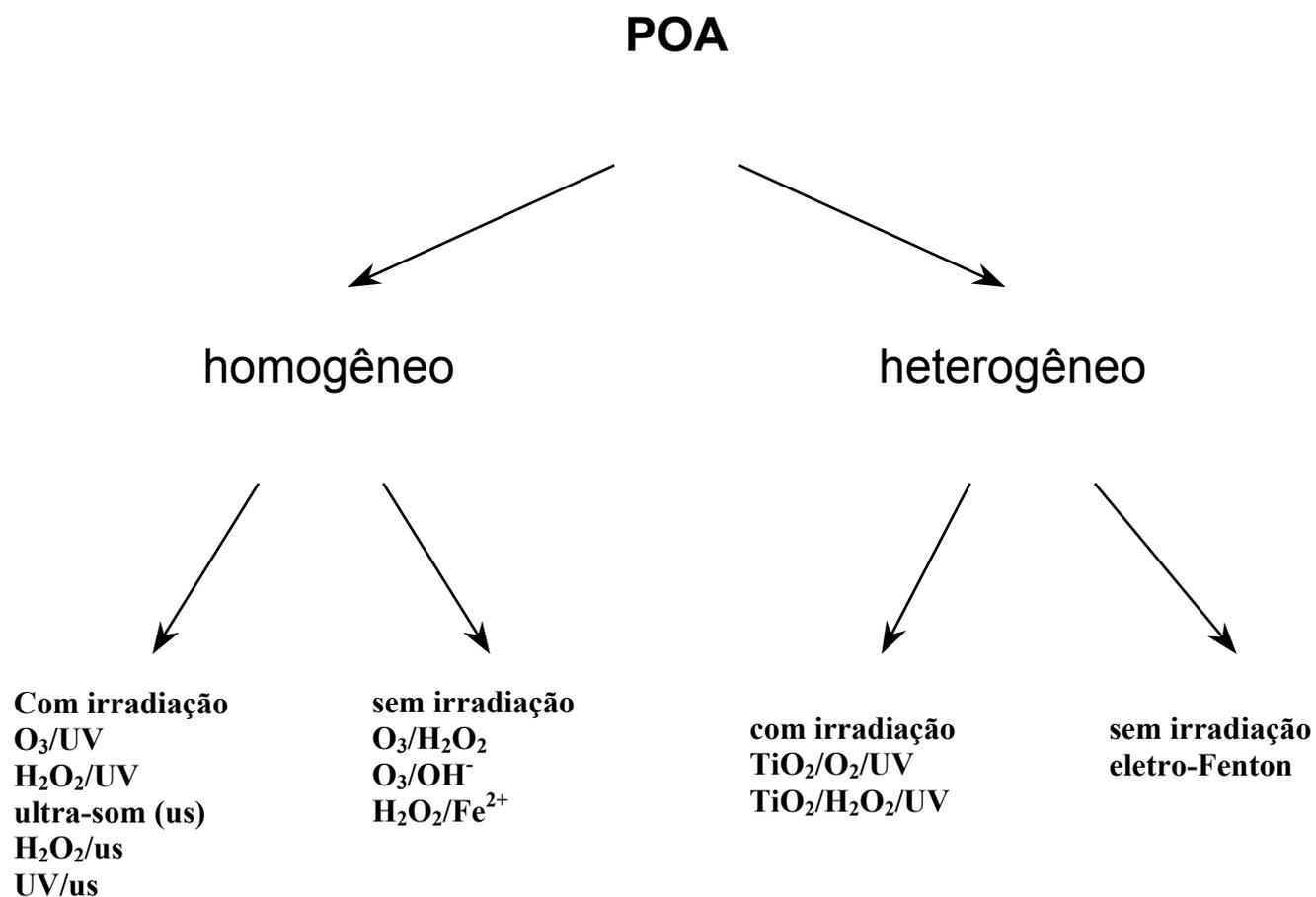
Grande parte destes pesquisadores puderam se reunir nos Encontros sobre aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, realizados em Outubro de 2001 em Águas de São Pedro e em Campinas em 2003.

A Figura 3.2 mostra alguns exemplos de POA, com a divisão em homogêneo e heterogêneo. As reações de catálise homogênea são aquelas onde o catalisador e o substrato formam uma só fase, e as reações de catálise heterogênea são aquelas onde o catalisador e o substrato formam fases distintas, geralmente sólido-líquido ou sólido-gás (Takiyama, 1996).

São vários os tipos de POA, e para geração de radical  $\bullet\text{OH}$  empregam plasma, oxidação eletroquímica, oxidação em fluido sub e supercrítico, ultra-som e ultravioleta (Domènech *et al.*, 2001), além de uma série de catalisadores, como ZnO, CdS, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (Sánchez *et al.*, 2001).

Estes estudos tiveram início aproximadamente há três décadas sendo reconhecido pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de uma suspensão de TiO<sub>2</sub> (Pruden e Ollis, 1983).

Quando uma luz irradia um sistema, ela pode ser absorvida, transmitida, refletida de forma especular ou difusa. Este é um processo que baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “bandgap” do semicondutor para provocar uma



**Figura 3.2- Alguns exemplos de POA com a divisão entre homogêneo e heterogêneo**

transição eletrônica (excitação). O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor que sob irradiação, tem seus elétrons promovidos da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (Linsebigler *et al.*, 1995).

A fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de radiação UV.

### **3.4 Conversão fotoeletroquímica de energia solar**

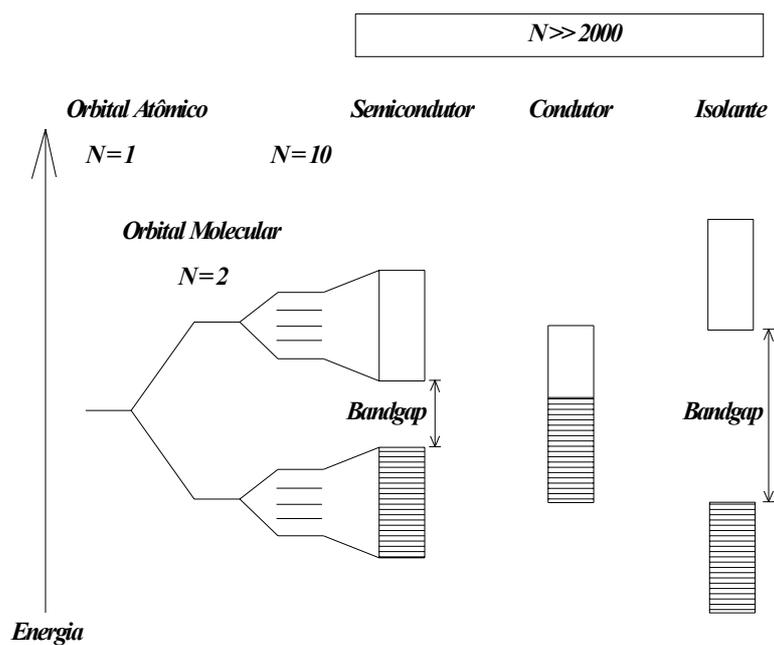
Para se entender o mecanismo da reação do  $\text{TiO}_2$ , na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, é necessário a compreensão de mecanismos em três sistemas distintos, que podem ser estudados pela química do estado sólido, química de interface e química de solução. A idéia é iniciar pelo semicondutor puro e isolado, para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

O primeiro passo para a conversão de energia é a absorção, sendo ela responsável pela conversão de energia livre da luz em energia química de estados eletrônicos excitados.

A absorção da radiação luminosa em uma molécula ocorre quando esta possui ligações químicas do tipo duplas ligações conjugadas e carbonilas,

havendo formação de estados excitados. Ocorre também absorção em compostos que possuem elétrons com energia próximo ao nível de Fermi, como no caso dos semicondutores. A absorção da radiação luminosa pode, ou não, desencadear uma reação química. No caso de compostos que possuem cromóforos, a absorção da radiação dá ao composto uma cor característica, sem que haja uma reação química. Em outros tipos de moléculas, como no caso de riboflavinas, triptofano, tiamina, clorofila e outras substâncias encontradas em organismos vivos, a energia absorvida pelas ligações químicas promove reações químicas (Gouveia, 2000).

Os semicondutores compreendem também os óxidos dos metais de transição. A Figura 3.3 mostra esquematicamente os níveis de energia das substâncias condutoras, semicondutoras e não condutoras. Os condutores são materiais caracterizados por sua última banda não estar totalmente preenchida, ou ainda, por apresentar sua última banda totalmente preenchida, mas com uma sobreposição com a banda seguinte sem a presença do “bandgap”. Os metais fazem parte das substâncias classificadas como condutoras, onde não se verifica uma separação entre a banda de valência e a banda de condução. O isolante tem sua última banda preenchida, sem sobreposição com a banda de energia seguinte e, além disto, uma banda proibida (“bandgap”) de valor considerável. Os semicondutores são um caso particular de materiais isolantes, sendo a única e principal diferença a magnitude do “bandgap” do seu diagrama de bandas.



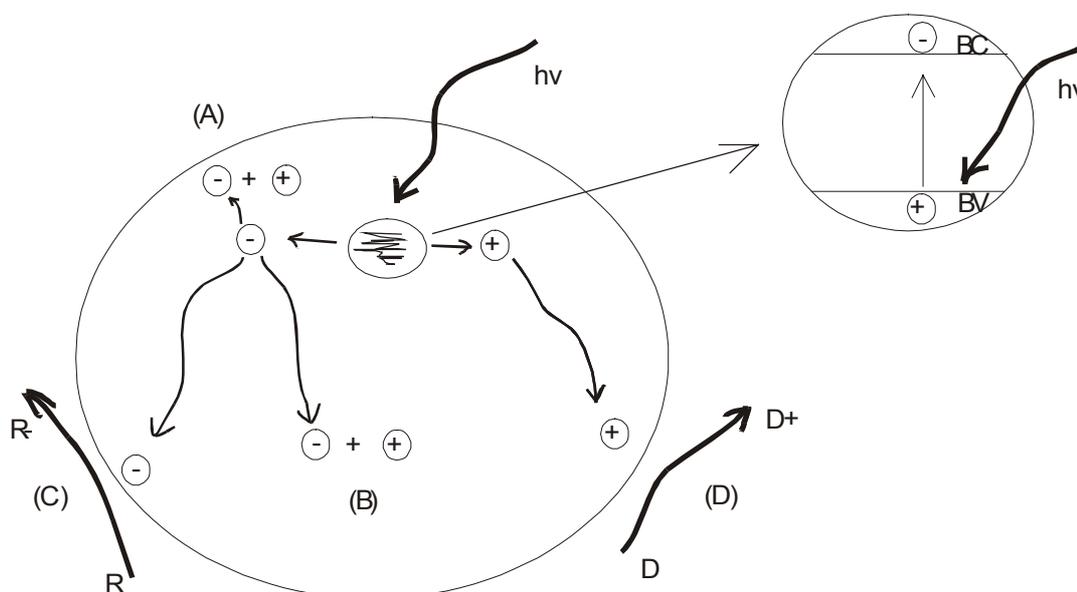
**Figura 3.3 – Níveis de energia das substâncias condutoras, semicondutoras e não-condutoras (Takiyama, 1996)**

Estes semicondutores têm a característica de possuir diferenças entre níveis de maior energia na banda de valência e os níveis de menor energia na banda de condução. Para os metais o mais alto nível de energia na banda de valência, na temperatura do zero absoluto, dá-se o nome de nível de Fermi, sendo que para os semicondutores, o nível de Fermi está no meio do “bandgap” (Fujishima *et al.*, 1969).

Elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência representam cargas móveis que interagem umas com as outras. O tempo de vida deste estado excitado é de nanosegundos, uma vez que os elétrons e os buracos irão se recombinar ao se reencontrarem, e a energia dissipada será na forma de calor ou outra forma de radiação (Takiyama, 1996).

A energia incidente sobre a partícula necessita ser maior ou igual ao “bandgap” para que elétrons da banda de valência (BV) sejam promovidos para a banda de condução (BC), conforme a Figura 3.4. As energias dos processos de oxidação e redução das espécies envolvidas devem ser necessariamente menores do que a energia do “bandgap” do semicondutor para que o processo ocorra, uma vez que há consumo de energia no processo de separação das cargas e também no processo de transferência destas cargas (Takiyama, 1996).

A Figura 3.5 mostra a absorção de um quantum ( $h\nu$ ) pelo catalisador. A substância (A) possui um orbital molecular vazio que pode aceitar um



**Figura 3.4** – Ilustração do processo de fotoexcitação em um semiconductor. Recombinação do par elétron-buraco pode ocorrer na superfície (A) ou no meio do catalisador (B). Os elétrons fotogerados podem reduzir os receptores de elétrons (C) e os buracos podem oxidar os doadores de elétrons (D).

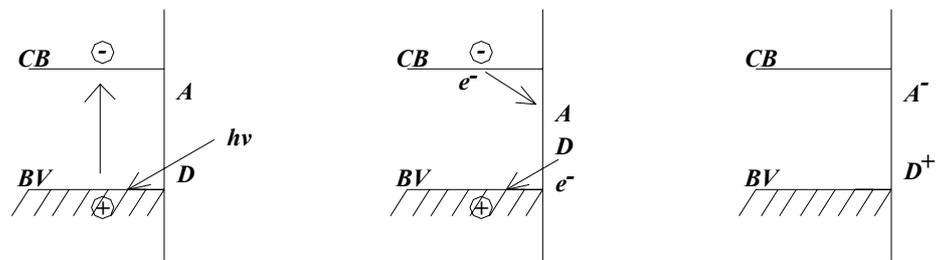


Figura 3.5 – Ilustração do processo de fotoreação em um semiconductor.

elétron e a substância (D) tem um orbital molecular doador acima da BV que pode doar facilmente o elétron deste estado eletrônico.

Os buracos formados quando os elétrons são promovidos da BV para BC, podem reagir com o  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , gerando assim os radicais  $\bullet\text{OH}$  e outros radicais que irão proporcionar a degradação da matéria orgânica (Hoffmann *et al.*, 1995).

Os óxidos de metais de transição são normalmente semicondutores, mas há importantes limitações quanto ao seu uso. Uma dessas limitações como fotocatalisadores em POA é o seu largo “bandgap”, onde apenas uma pequena parte da energia solar possui fótons com energia suficiente para promover os elétrons da BV para a BC, limitando assim o seu uso (Figura 3.6) (Mills e Hunte, 1997).

### **3.5 Catalisadores Semicondutores**

São vários os semicondutores existentes, porém, para a utilização como fotocatalisadores em processos de remediação devem preencher os seguintes requisitos:

- Ser fotoativo
- Ser ativado por luz visível ou ultravioleta próximo
- Ser fotoestável
- Ser biologicamente e quimicamente inerte

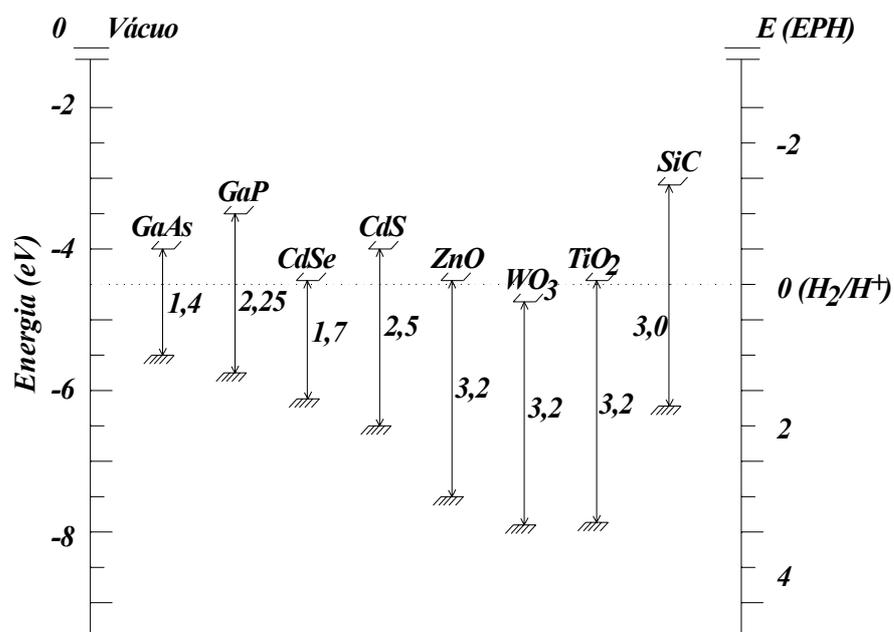


Figura 3.6 – Comparação dos “bandgaps” de energia de alguns semicondutores em eletrólitos aquosos a pH = 1 (Linsebigler et al., 1995)

- Ter baixo custo

O  $\text{TiO}_2$  possui a vantagem de ser barato e permanecer quimicamente estável, mas este catalisador só absorve a luz ultravioleta, o que corresponde apenas a uma pequena fração da radiação solar (Figura 3.7).

### **3.6 Dióxido de titânio**

Como pode ser visto na Figura 3.6, poucos são os semicondutores que preenchem todos os requisitos de um catalisador empregado em fotocatalise heterogênea, o  $\text{TiO}_2$  possui tais requisitos.

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $\text{TiO}_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do  $\text{TiO}_2$ , podem ser obtidas partículas com estruturas anatase ou rutilo (Figura 3.8 a e b). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada (Ziulli e Jardim, 1997).

Estas diferenças cristalográficas promovem propriedades físicas diferentes nos tipos de óxido de titânio, conforme tabela 3.2 (Clark, 1968,

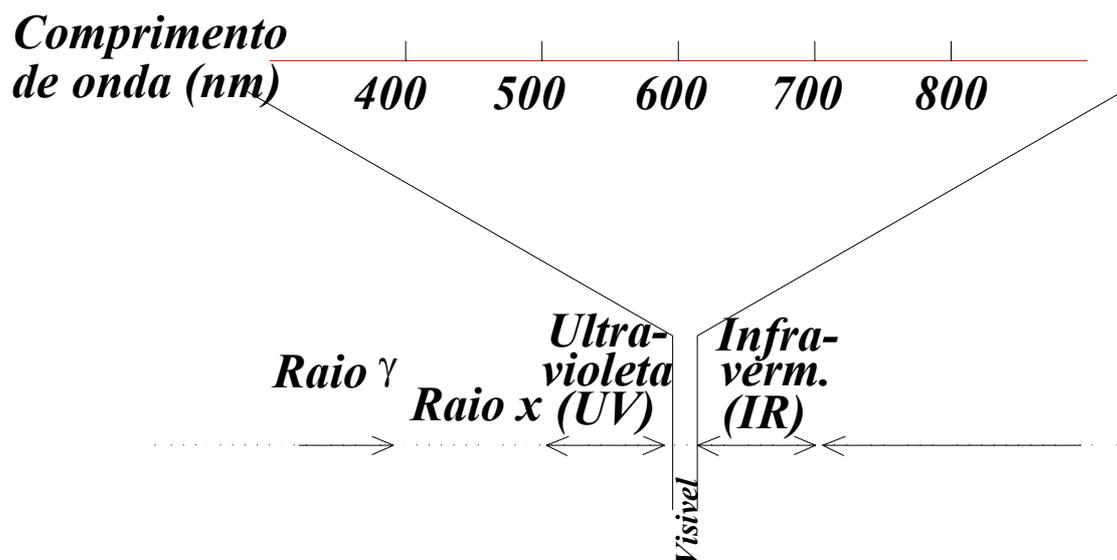
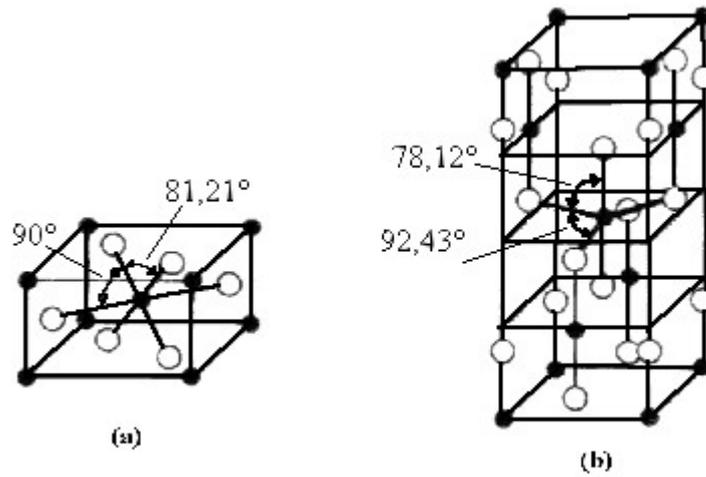


Figura 3.7 – Espectro solar (Fujishima *et al.*,1999)



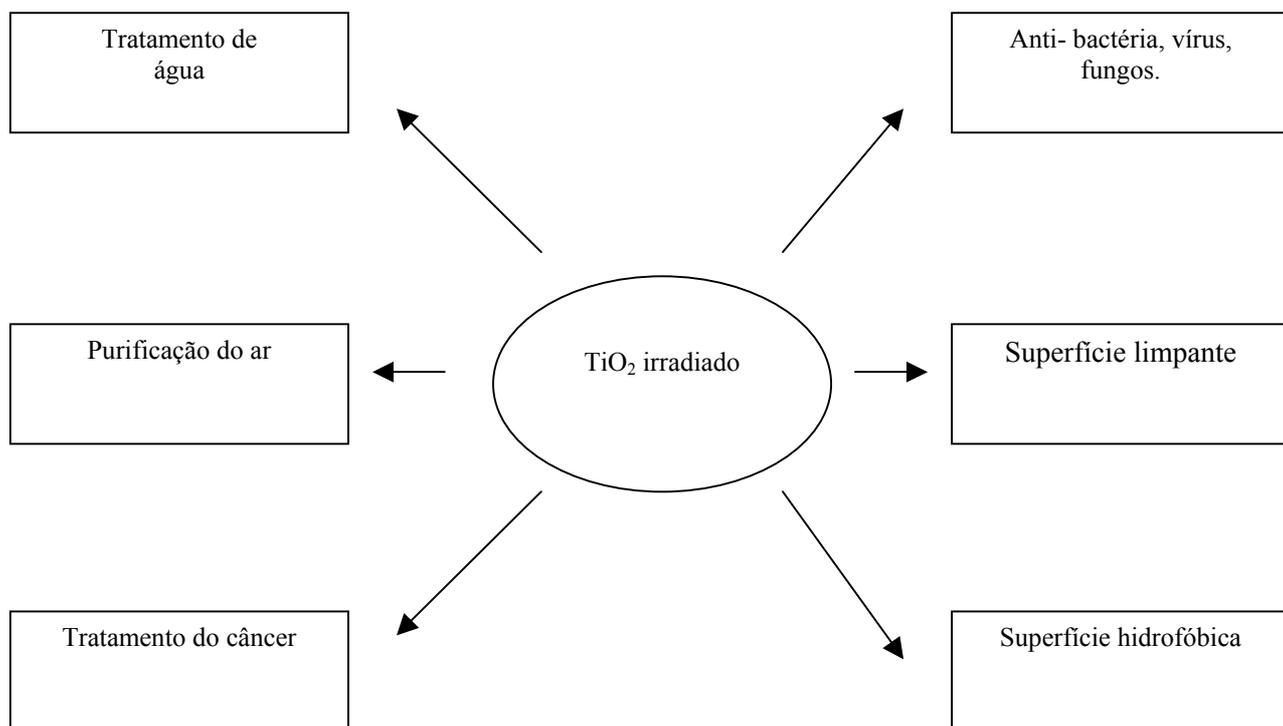
**Figura 3.8 – Cella unitária de TiO<sub>2</sub>. (a) rutilo e (b) anatase (Takiyama, 1990)**

Takiyama, 1990, Linsebigler *et al.*, 1995). A forma anatase do TiO<sub>2</sub> possui estrutura tetragonal, onde cada átomo de titânio está coordenado equidistantemente por seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio, por sua vez, por três átomos de titânio.

**Tabela 3.2 – Propriedades físicas das formas alotrópicas do dióxido de titânio**

<i>Propriedade</i>	<i>Anatase</i>	<i>Rutilo</i>
<i>Ponto de fusão (°C)</i>	<i>Passa para rutilo acima de 500°C</i>	<i>1840°C</i>
<i>Massa específica (g.cm<sup>-3</sup>)</i>	<i>3,894</i>	<i>4,250</i>
<i>Energia livre de Gibbs (ΔG) (Kcal.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>-211,4</i>	<i>-212,6</i>
<i>Índice de refração</i>	<i>2,5</i>	<i>3,8</i>
<i>“bandgap”(eV)</i>	<i>3,2</i>	<i>3,0</i>

No início da década de 70, Fujishima e Honda (1972) descobriram que a água era decomposta a hidrogênio e oxigênio na presença de um eletrodo de dióxido de titânio e luz ultravioleta (UV). Desde então a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> vem sendo bastante investigada em estudos de fotodegradação de compostos orgânicos em geral, incluindo aqueles potencialmente tóxicos (Kondo e Jardim, 1991; Chen *et al.*, 2001). Atualmente, o TiO<sub>2</sub> vem sendo estudado em diversas áreas como indicado na Figura 3.9 e detalhado a seguir.



**Figura 3.9 – Algumas áreas onde o  $\text{TiO}_2$  é investigado (Fujishima *et al.*, 1999)**

- No tratamento do câncer: Em 1986, Fujishima e seus colaboradores implantaram células cancerígenas debaixo da pele de ratos para a formação de tumores. Quando os tumores cresceram foram injetadas partículas de  $\text{TiO}_2$ . Depois de 2 ou 3 dias, os autores cortaram o tumor e expuseram à radiação. Com este tratamento houve uma inibição no crescimento do tumor. O resultado tem se mostrado positivo requerendo ainda algum refinamento.

- Purificação do ar: Desenvolvida pela empresa japonesa Mitsubishi Materials, o  $\text{TiO}_2$  imobilizado em lajotas, reage com poluentes expelidos pela frota de automóveis e ajuda a melhorar a qualidade da atmosfera nas cidades. Este estudo foi realizado na cidade de Osaka no Japão ([www.estado.com.br](http://www.estado.com.br)). Em 2003, Kondo e colaboradores desenvolveram um reator fotocatalítico para a degradação de microorganismo em ambientes interiores utilizando o sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Este estudo mostrou que o protótipo conseguiu destruir totalmente as bactérias e fungos existentes no ar. Os autores afirmam, porém, que ainda são necessários estudos mais aprofundados.

- No tratamento da água: Tema do atual trabalho e também estudado por vários pesquisadores. Mathews, em 1991, investigou a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos clorados em água usando o  $\text{TiO}_2$  imobilizado em areia e irradiado, tanto com luz artificial como com luz solar. Byrne e colaboradores (2002) imobilizaram o  $\text{TiO}_2$  em vidro contendo óxido de estanho dopado com índio e vidro contendo óxido de estanho dopado com fluoreto. A técnica de eletrodeposição foi empregada para imobilizar o

catalisador. Os eletrodos em contato com luz artificial de 18 W, de potência, demonstraram ser altamente eficientes na degradação de ácido fórmico. Outros pesquisadores também estudam o tratamento de água utilizando  $TiO_2$  como exemplos Dunlop, (2002), Byrne, (1998). Além de estudos visando o tratamento água, outros estudaram o tratamento de efluentes (Gouveia, 2000; Tryba *et al.*, 2002).

- Alto limpante: Em Tokyo foram expostas ao tempo, durante 3 meses, duas barracas. Uma contendo em seu material  $TiO_2$  e outra não, no final deste período a que continha o semicondutor permaneceu intacta, e a que não continha foi severamente manchada (Fujishima *et al.*, 1999).

- Anti-gotas: Imobilizar o  $TiO_2$  em vidro a ser utilizado por exemplo no retrovisor do carro para que não forme gotinhas, um tratamento hidrofóbico, para facilitar a visão (Fujishima *et al.*, 2000).

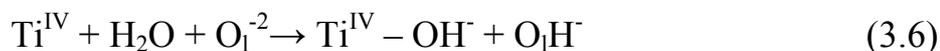
- Anti-Bactéria, vírus e fungos: Um dos primeiros trabalhos desta natureza foi realizado por Kikuchi e colaboradores em 1997. Neste estudo os autores colocaram 150 litros de uma solução contendo a bactéria *E. coli*, e uma placa de vidro imobilizado com  $TiO_2$  irradiado com luz UV dentro de um recipiente. Nestas condições após 1 h de iluminação, todas as bactérias foram destruídas. A ação bactericida do sistema ( $TiO_2/UV$ ) foi testada em um outro estudo realizado com um microorganismo muito resistente a irradiação, o *Enterobacter cloacae*. Os resultados foram comparados com outros bacilos *E. coli*, dos pseudomonas e o *typhimurium* de salmonella. Foi

utilizada uma suspensão  $\text{TiO}_2$  em um aparelho de ultra-som de laboratório. Em todos os casos, a radiação UV-A provocou a inativação destes microorganismos na presença de  $\text{TiO}_2$  (Ibáñez *et al.*, 2003).

### 3.7 Mecanismo geral das reações

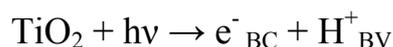
O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, conforme Ziolli e Jardim (1997), segue as etapas descritas pelas equações abaixo.

- Sequência 1: Adsorção na partícula do catalisador

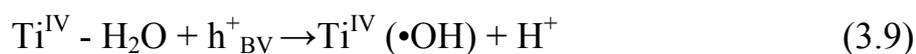


Onde  $\text{R}_1$  é um substrato (3.8)

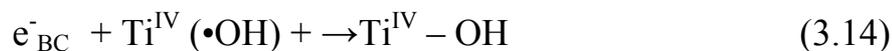
- Sequência 2: Excitação do semicondutor



- Sequência 3: Manutenção das cargas



- Sequência 4: Recombinação das cargas



Onde:

$\text{h}^+$  = buraco foto gerado

$\text{e}^-$  = elétron foto gerado

BV = Banda de Valência

BC = Banda de Condução

$\text{O}_1^{-2}$  = Oxigênio do retículo do  $\text{TiO}_2$

Quando o sistema é irradiado inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a adsorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do “bandgap” do  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV) para produzir elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução e buracos ( $h^+$ ) na banda de valência do semiconductor (seqüência 2). Estas duas espécies podem se recombinar no interior da estrutura do óxido ou na superfície (seqüência 4). Os elétrons fotogerados podem interagir com centros de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  reduzindo-o a  $\text{Ti}^{\text{III}}$  (seqüência 3) (Ziulli e Jardim, 1997).

### **3.8 Imobilização do $\text{TiO}_2$**

A literatura mostra que o processo mais freqüentemente estudado empregando-se o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador ocorre em suspensão aquosa. Este tipo de processo acarreta uma etapa adicional, ou seja, a de remoção do catalisador da suspensão aquosa, após a destruição dos compostos orgânicos em questão, acrescentando um custo adicional ao processo geral de tratamento. Uma alternativa para não se onerar o processo é imobilizar o  $\text{TiO}_2$  em um substrato, aproveitamento melhor o catalisador.

Desde a década de 80 vários pesquisadores vêm investigando processos de imobilização do  $\text{TiO}_2$ . São vários os tipos de substratos utilizados para este fim. Um dos primeiros estudos foi realizado por Mattheus (1987a, 1987b), onde o autor estudou a fotodegradação de compostos organoclorados imobilizando o  $\text{TiO}_2$  na superfície de um vidro espiral em um reator. Neste estudo, o autor utilizou como fonte de radiação UV, uma lâmpada fluorescente de 20 W e a solução aquosa contaminada pelo composto teste era circulada por dentro do reator. A dimensão deste

reator era de 7,5 cm de comprimento e 6 mm de diâmetro. Este mesmo autor também imobilizou o  $\text{TiO}_2$  em areia.

Um outro processo de imobilização foi desenvolvido por Takiyama (1990), onde o  $\text{TiO}_2$  foi imobilizado em uma placa de vidro. Esta placa foi empregada como reator na fotodegradação de uma solução aquosa de 25 mg.  $\text{L}^{-1}$  de clorofórmio. Esta solução era lançada na parte superior do reator numa vazão de  $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , empregando a luz solar como fonte de radiação UV. Nogueira e Jardim (1996) estudaram em mais detalhes o reator acima citado. Os parâmetros investigados foram a influência da inclinação da placa, da intensidade solar, da taxa de fluxo e da taxa de fluxo molar. Foi utilizado como composto teste o ácido dicloroacético (DCA) sendo que sua mineralização resultou na produção de quantidades de íons do cloreto. Uma concentração inicial de  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  do DCA diminuiu para  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  em aproximadamente 2 minutos de irradiação. Uma diminuição exponencial da degradação foi observada com um aumento da taxa de fluxo molar, conseguindo a saturação em torno  $1,5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Takiyama (1996) imobilizou o  $\text{TiO}_2$  em placas de Petri que foi empregado como um reator de 6 cm de diâmetro. A irradiação utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 200 W. Este reator mostrou uma significativa eficiência da degradação, entretanto, o catalisador era facilmente removível da superfície. Apesar deste problema o reator destruiu contaminantes da água, incluindo compostos organoclorados.

Em um estudo realizado por Rachel e colaboradores (2002) o  $\text{TiO}_2$  foi imobilizado em vários substratos e estes foram empregados na degradação do ácido nitrobenzenosulfato. Neste estudo, os autores realizaram uma comparação da eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  imobilizado e em suspensão. Os substratos testados foram: vidro, cimento, tijolo vermelho e fibras inorgânicas, utilizando as seguintes técnicas: sol-gel, spray e um método patenteado para as fibras inorgânicas. Os resultados mostraram pouca eficiência de fixação do  $\text{TiO}_2$  nestes substratos. Os melhores resultados obtidos foram com as fibras inorgânicas.

O  $\text{TiO}_2$  também foi imobilizado em aço inoxidável, liga de titânio, titânio e vidro, utilizando os processos de camada eletrostática e pintura de spray. O método de pintura eletroquímica resultou um filme grosso com atividade alta catalítica (Byrne *et al.*, 1998).

Recentemente, Souza (2003) estudou a imobilização do  $\text{TiO}_2$  em lâminas de vidro, com e sem jateamento, utilizando o processo de “dip coating”. Para tanto polímeros, como o álcool polivinílico (PVA) e o poliestireno (PS), foram adicionados ao  $\text{TiO}_2$ . Estas superfícies foram empregadas na destruição de fenol em solução aquosa. Os resultados apresentados mostraram que mais de 70% do composto teste inicialmente presente foi degradado após 30 min de radiação solar.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados durante a realização deste trabalho foram:

- Agitador Fisatom com potência de 30 W.
- Balança analítica, Quimis.
- Bomba Peristáltica Ismatec, reglo 115 V.
- Cromatográfico Gasoso Varian CP 3380, com detector de captura de elétrons (CG/ECD).
- Cromatográfico Gasoso Varian CP 3380, com detector de ionização de chamas (CG/FID).
- Compressor Aspirador Fanen, modelo 089-cal com potência 550 W.
- Lâmpada Germicida 30 W.
- Mesa Agitadora Orbital MA/TO, Marconi.
- Radiômetro da marca Cole-Parmer, serie 9811.

### 4.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados neste projeto estão relacionados abaixo:

- Dióxido de Titânio,  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, possui estrutura cristalina 75% anatase e 25% rutilo. Sua área superficial é de  $50,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , tamanho médio das partículas de 30 nm em aglomerados de  $3,65 \mu\text{m}$ . Este semicondutor foi utilizado sem tratamento prévio.
- Clorofórmio,  $\text{CHCl}_3$  CAAL
- Verniz (1), conforme rótulo do fabricante Renner Sayerlack, soluções para madeira, verniz marítimo na cor natural da madeira, com filtro solar, indicado como polímero alquídico modificado, hidrocarboneto alifático e secantes.
- Verniz (2), conforme rótulo do fabricante Sparlack Copal, verniz brilhante transparente, indicado como resinas alquídicas, solventes do tipo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, além de aditivos.
- Verniz (3), conforme rótulo do fabricante Sparlack, verniz extra marítimo na cor brilhante transparente, com filtro solar indicado como resinas alquídicas modificadas com poliuretano, em solventes do tipo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, além de aditivos.
- Resina (1), conforme rótulo do fabricante Dow, resina epóxi DER-667.
- Resina (2), conforme rótulo do fabricante Itacril, incolor sendo sua composição de copolímeros acrílicos e solventes.
- Resina (3), conforme rótulo do fabricante Dow, resina epóxi DER-331.
- Cimento Portland
- Areia, sem tratamento prévio.

- Hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), EM Science

### **4.3 Procedimentos Experimentais**

#### **4.3.1 Obtenção do traço de concreto**

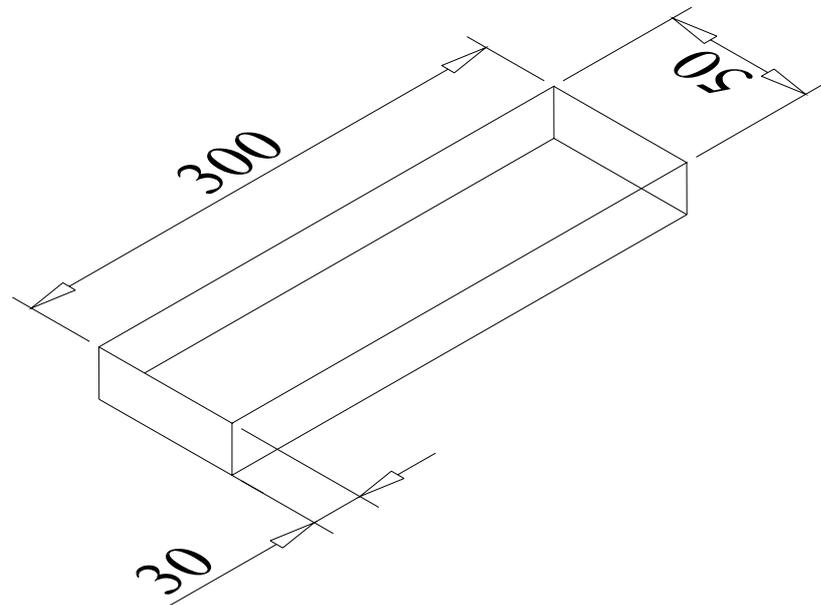
Foi feito um concreto de traço empírico, com as seguintes concentrações:

- 190 g de cimento
- 115 g de areia
- 95 mL de água

#### **4.3.2 Imobilização do TiO<sub>2</sub> com cimento e areia**

Várias concentrações de TiO<sub>2</sub> e água foram utilizadas, até se obter uma massa que quando seca, não trincasse e nem saísse da base de concreto. Como molde foram empregados, primeiramente um tubo de PVC de 100 mm de diâmetro. Após os primeiros estudos mudou-se o molde para uma base retangular de madeira mais próximo do formato de uma canaleta, nas medidas de 50 mm x 300 mm e 30 mm de altura (Figura 4.1). Foi feita uma massa convencional de concreto de 2,0 cm de altura sem a brita, pois o molde era pequeno. Em cima desta base de concreto foi colocado uma segunda massa de 0,5 cm de altura, contendo TiO<sub>2</sub>. Preparou-se a massa de cimento/TiO<sub>2</sub> com as seguintes proporções:

- 30 g de cimento



**Figura 4.1 – Planta de forma, todas medidas estão em mm, caixa com fundo**

- 23 g de areia
- 88 mL de água destilada
- 15 g de TiO<sub>2</sub>

#### **4.3.3 Imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando Resina 1 e 3**

Pesou-se 2 g da resina 331 e adicionou-se 10 mL de toluol deixando num agitador por 15 min. Em seguida, foram adicionados 0,2 g de DER 665 (agente de cura) agitou-se por mais 10 min até total dissolução e adicionou-se 0,2 g de TiO<sub>2</sub>.

#### **4.3.4 Imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando Resina 2**

Pesou-se 16 g de resina e adicionou-se TiO<sub>2</sub> (1,2 g e 1,6 g) e homogeneizou-se a mistura.

#### **4.3.5 Imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando Verniz 1 e 3**

Pesou-se 16 g de verniz e adicionou-se o TiO<sub>2</sub>. A quantidade de TiO<sub>2</sub> foi aumentada pouco a pouco, observando-se a ocorrência ou não de trincas. As melhores quantidades de TiO<sub>2</sub> foram de 1,6 g e 3,2 g.

A mistura empregando o verniz 3 foi preparada da mesma forma. Este verniz foi utilizado devido à falta do verniz 1 no mercado para aquisição na época.

#### **4.3.6 Imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando Verniz 2**

Pesou-se 25 g de verniz e adicionou 11 g de TiO<sub>2</sub>.

#### **4.4 Preparo e quantificação do CHCl<sub>3</sub>**

Preparou-se uma solução estoque de 100 µg.L<sup>-1</sup> de CHCl<sub>3</sub> e foi mantida sob refrigeração a 4°C.

A quantificação do CHCl<sub>3</sub> foi realizada por extração líquido-líquido (APHA – AWWA – WEF - 1995). Foram coletados 10 mL da amostra e adicionou-se 2 mL de hexano. Esta mistura foi agitada por 2 min. e injetou-se 2 µL da fase orgânica no cromatógrafo CG/ECD. Este procedimento foi feito em triplicata.

#### **4.5 Preparo e quantificação do Fenol**

Preparou-se uma solução estoque de 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de fenol e esta foi mantida sob refrigeração a 4°C. A quantificação de fenol foi feita coletando-se 5 mL de amostra e injetando-se 0,5 µL no cromatógrafo CG/FID. Este procedimento foi feito em triplicada.

#### **4.6 Determinação da curva de calibração do $\text{CHCl}_3$**

A partir da solução estoque foi feita uma curva de calibração na faixa de 1 a  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{CHCl}_3$ , conforme Figura 4.2a. Para o experimento utilizando a luz solar foi feita uma curva de calibração para concentrações maiores de 10 a  $100 \mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{CHCl}_3$ , conforme Figura 4.2b.

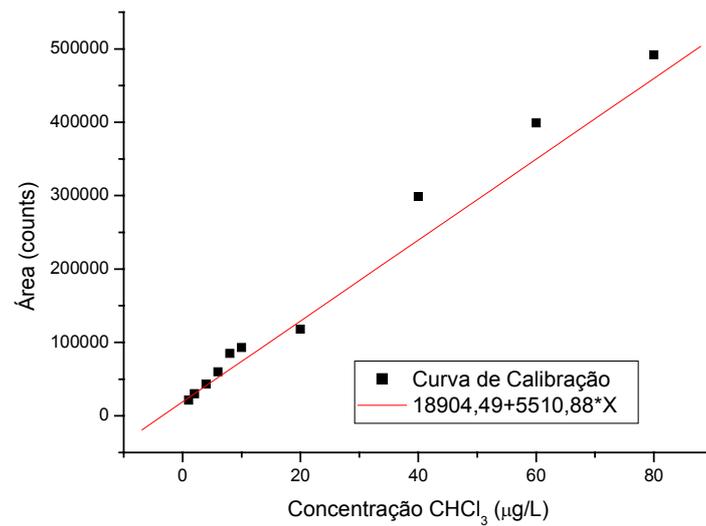
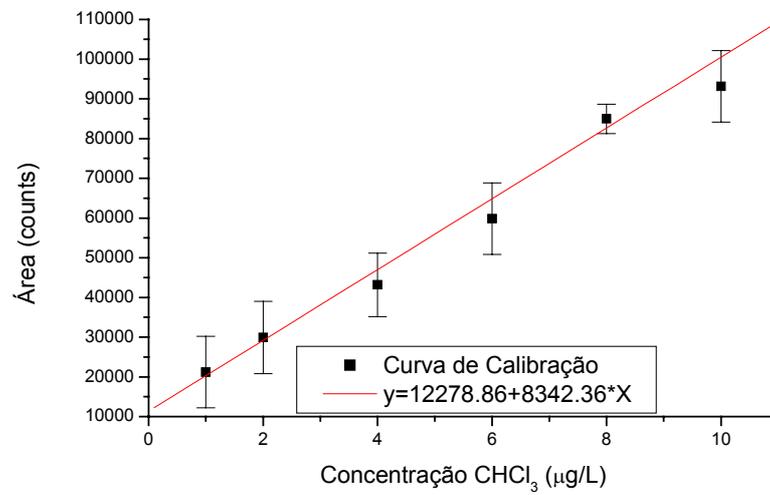
#### **4.7 Determinação da curva de calibração do Fenol**

A partir da solução estoque foi feita uma curva de calibração na faixa de  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de fenol, conforme Figura 4.3.

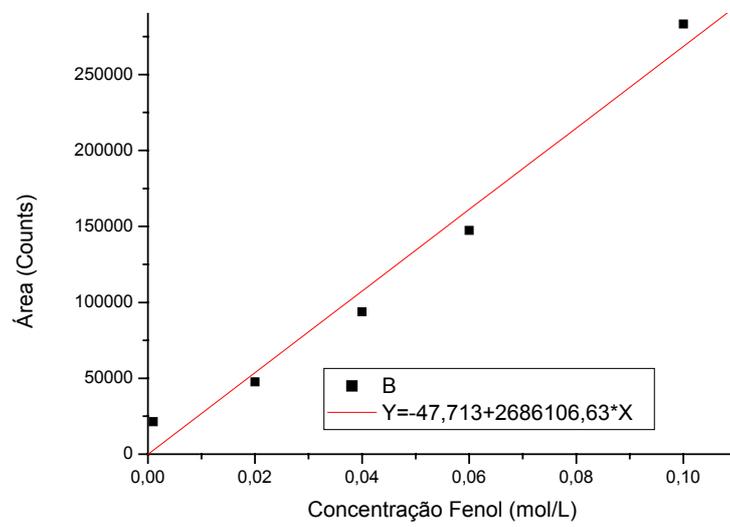
#### **4.8 Fotodegradação utilizando radiação UV artificial**

Preparou-se 500 mL da solução a ser estudada, de  $\text{CHCl}_3$  ou fenol, e transferiu-se 100 mL para a canaleta controle, contendo somente o concreto e 100 mL para a outra canaleta, contendo o  $\text{TiO}_2$  imobilizado e 200 mL foram divididos em 2 béqueres, utilizados como reservatórios (Figura 4.4). Para recircular a solução, utilizou-se uma bomba peristáltica.

A radiação utilizada foi uma germicida de 30 W de potência. Embora possua UV com maior energia, optou-se por empregá-la, pois esta já existia no laboratório. A solução teste foi o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) a  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  e fenol a  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figura 4.2–** Curvas de calibração do CHCl<sub>3</sub> (a) entre 0 e 10 µgL<sup>-1</sup> e (b) entre 10 e 100 µgL<sup>-1</sup>.



**Figura 4.3 – Curva de calibração do fenol**



**Figura 4.4- Foto do experimento utilizando radiação UV artificial**

O mesmo esquema de irradiação foi montado do lado de fora do laboratório, empregando radiação solar como fonte de radiação. Para os estudos empregando radiação solar aumentou-se o comprimento da canaleta para 60 cm.

#### **4.9 Determinação do experimento de fotólise direta**

Realizou-se o experimento em quatro recipientes contendo 100 mL da solução de concentração  $20 \mu\text{gL}^{-1}$  de  $\text{CHCl}_3$ . A distância da lâmpada foi fixada em 3 e 15 cm acima da solução. Amostras foram retiradas a cada 30 min e analisadas quanto a concentração remanescente de  $\text{CHCl}_3$ .

Experimento similar foi realizado sob radiação solar em 3 recipientes contendo 100 mL da solução estoque.

#### **4.10 Estudo de Adsorção**

Um pedaço de concreto já preparado foi moído com ajuda de um pistilo e um almofariz. Este pó foi transferido (0,1 g) para 15 elenmeyers de 100 mL de capacidade. Adicionou-se a eles 50 mL de solução contendo  $\text{CHCl}_3$  nas concentrações de 1, 5, 10, 25, 50  $\mu\text{gL}^{-1}$ , todas em triplicada.

Estes frascos foram agitados em mesa agitadora por 24 h a  $25^\circ\text{C}$ . Após este período as amostras foram filtradas em membrana  $0,45 \mu\text{m}$  de

porosidade e analisadas quando à concentração de  $\text{CHCl}_3$  remanescente em solução.

#### **4.11 Determinação do experimento sem luz**

Adicionou-se 400 mL de uma solução contendo  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{CHCl}_3$ , colocando 100 mL em cada canaleta e 100 mL em cada becker. Foi usado a mesma bomba peristáltica e os agitadores, e as soluções foram mantidas no escuro. Amostras foram retiradas a cada 1 hora e o  $\text{CHCl}_3$  remanescente quantificado por CG/ECD.

#### **4.12 Controle Analítico**

##### **4.12.1 Cromatografia Gasosa**

Para a determinação de  $\text{CHCl}_3$  foram injetadas  $2 \mu\text{L}$  da fase orgânica em coluna CP WAX 52 CB com 30 cm de comprimento, diâmetro interno de  $0,25 \mu\text{m}$ , externo com  $0,25 \text{ mm}$ . O programa do cromatógrafo utilizado foi: temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e tempo final de 3 min. para a coluna, a temperatura do injetor foi de  $270^\circ\text{C}$  e do detector de  $300^\circ\text{C}$ .

Para a determinação de fenol foram injetadas  $0,5 \mu\text{L}$  da fase orgânica em coluna WCOT sílica fundida com 15 cm de comprimento, diâmetro interno de  $0,53 \text{ mm}$ , externo com  $0,70 \text{ mm}$  e espessura de  $0,15 \mu\text{m}$ , cuja temperatura inicial era de  $60^\circ\text{C}$  por 1 min. e final de  $180^\circ\text{C}$  por 4 min., injetor com

temperatura de 250°C e detector FID, a 350°C, numa rampa de aquecimento de 59° Cmin.<sup>-1</sup>.

#### **4.13.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi da marca JXA-840A da Jeol. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas-SP. A metalização foi feita em um sputter coater SCD 050 do fabricante Bal-Tec, com pressão de argônio de 50mm e 40 de corrente.

#### **4.12.3 Análise de Rugosidade**

O rugosímetro utilizado foi da marca Taylor-Hobson. Dois testes foram realizados em cada canaleta, um de cada lado da mesma. As análises foram realizadas no laboratório de Metrologia Dimensional da Universidade Federal de Itajubá-MG.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados descritos neste trabalho foram divididos em três partes: estudos de imobilizações do  $\text{TiO}_2$ , desempenho na degradação do  $\text{CHCl}_3$  e fenol, e análises por MEV e rugosidade.

### 5.1 Imobilizações

Nesta primeira parte foram avaliados diferentes tipos de imobilização, visando otimizar o processo de fixação do  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.1.1 Imobilização do $\text{TiO}_2$ com cimento e areia

Para o preparo do cimento contendo  $\text{TiO}_2$  foram realizadas várias combinações entre o catalisador e a água. Foi observado que o  $\text{TiO}_2$  absorve muita água e por esta razão, não foi possível utilizar a mesma quantidade de água, em presença de  $\text{TiO}_2$ , que é necessária para o preparo de um concreto convencional, pois esta ficou praticamente seca. Foram feitos vários testes até se obter uma massa que, quando seca, não trincasse e nem saísse da base de concreto. O resultado foi uma massa de aparência homogênea, porém, de fraca aderência, pois o  $\text{TiO}_2$  se soltava facilmente do substrato (Figura 5.1).



**Figura 5.1 – Imobilização do  $\text{TiO}_2$  adicionado ao cimento em um substrato de concreto.**

### **5.1.2 Imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando Resina**

Nesta etapa do estudo foram empregados dois diferentes tipos de resinas. A primeira resina designado aqui de resina 1 com adição da resina 3, um agente de cura. Após a adição do TiO<sub>2</sub> a estas resinas, verificou-se que sua aderência ao concreto era pequena e a resina em si tornava-se frágil e muito quebradiça. Por este motivo não se realizou o teste de fotodegradação empregando este procedimento de imobilização.

A imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando a resina 2 apresentou uma aderência melhor que a resina 1. Porém, esta superfície apresentou falhas de aderência em alguns lugares. Mesmo assim o concreto preparado por este procedimento foi usado nos estudos de fotodegradação (Figura 5.2).

### **5.1.3 Imobilização do TiO<sub>2</sub> empregando Verniz**

Foram empregados três tipos de vernizes para o estudo de imobilização do TiO<sub>2</sub>. Observou-se que a imobilização empregando os vernizes 1 e 3, geraram superfícies uniformes, de boa aderência com o concreto, possibilitando o emprego destes nos estudos de fotodegradação (Figura 5.3). Embora as formulações dos vernizes sejam diferentes, os dois apresentaram superfícies homogêneas muito parecidas e, portanto optou-se por mostrar a figura de somente uma delas.



**Figura 5.2 – Imobilização do  $\text{TiO}_2$  adicionado resina 2 em um substrato de concreto.**



**Figura 5.3 – Imobilização do  $\text{TiO}_2$  adicionado verniz 1 em um substrato de concreto.**

A imobilização empregando o verniz 2 apresentou trincas que se soltavam facilmente do substrato, por este motivo não foi usado nos estudos de fotodegradação.

## 5.2 Estudo de Fotodegradação

A presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  no sistema reacional é um parâmetro muito importante e alvo de opiniões contraditórias. Em muitos trabalhos, o  $\text{TiO}_2$  é utilizado na forma de suspensão. Vários autores afirmam que o emprego nesta forma seria a mais eficiente, pois, estando espalhado no meio reacional, permitiria um melhor aproveitamento dos fótons gerados pela fonte luminosa (Rachel *et al.*, 2001). Entretanto, outros autores sugerem que, em suspensão, a performance do sistema pode ser afetada pela baixa eficiência de irradiação, devido à opacidade causada na solução, sem contar o inconveniente de ter que recuperá-lo ao final do processo. Outros autores afirmam que, em muitos casos, o uso do fotocatalisador na forma suportada pode resultar em processos até mais eficientes do que em suspensão, desde que sejam minimizados os problemas decorrentes da transferência de massa (Mazzarino *et al.*, 1999; Teixeira, 2002; Pozzo *et al.*, 1997).

O presente trabalho conta com o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  imobilizado em um substrato de concreto. Para tanto, foram investigados três procedimentos, como mostrados anteriormente. Com a finalidade de verificar a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  imobilizado, foram empregadas soluções teste contendo  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{CHCl}_3$  e  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de fenol.

Todos os experimentos foram realizados em triplicada, para obter maior confiabilidade dos resultados. Foram calculados barras de erro para cada curva demonstrada, porém optou-se em colocá-las somente em uma das retas para melhor visualização.

Estes estudos foram realizados com 200 mL da solução teste ( $\text{CHCl}_3$  ou fenol) utilizando uma bomba peristáltica, que permitia o bombeamento contínuo da solução entre o bécker e a canaleta, com vazão de  $6,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A solução recirculada no béquer era mantida sob agitação. A vazão de  $6,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  possibilita que os 200 mL da solução passem pelo sistema em 30 minutos e a vazão de  $13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  em 15 minutos.

As extrações do  $\text{CHCl}_3$  da fase aquosa foram realizadas com o hexano. O  $\text{CHCl}_3$  que é pouco solúvel na água, um solvente polar, é transferido para a fase orgânica, apolar. Um cromatograma relativo ao pico de  $\text{CHCl}_3$  pode ser visto na Figura 5.4.

Como fonte de radiação UV empregou-se uma lâmpada germicida de 30 W de potência. Embora este apresente radiação acima da necessária para a ativação do  $\text{TiO}_2$ , optou-se por empregá-la, uma vez que era a disponível no laboratório no momento.

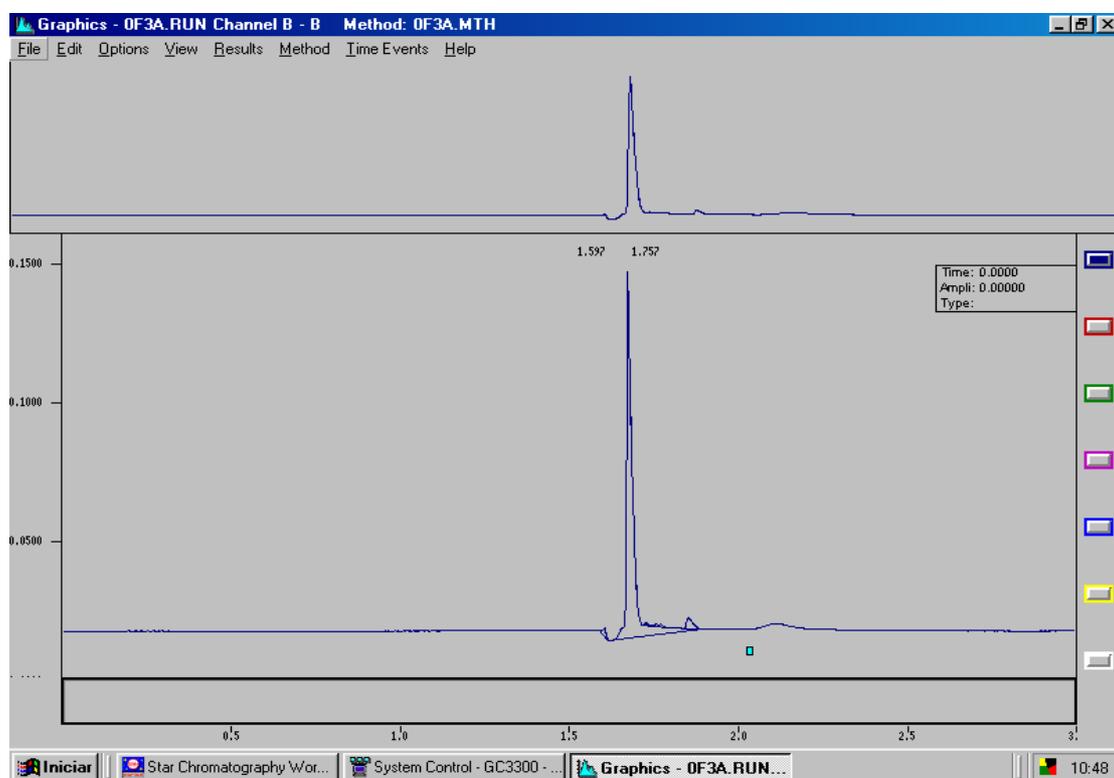


Figura 5.4 – Cromatograma relativo a pico de  $\text{CHCl}_3$ .

### 5.2.1 Degradação do $\text{CHCl}_3$

O clorofórmio é um hidrocarboneto alifático que foi desenvolvido em 1831. Atualmente, sua produção é feita pela hidrocloração de metanol ou cloração de metano. Pode ser produzido ainda, de forma indireta no meio ambiente, pela reação de cloro com compostos orgânicos (CETESB, 2001).

O clorofórmio tem sido utilizado em formulações de pesticidas, na produção de outros compostos (80% da produção mundial destina-se à produção de clorodifluormetano) e como solvente. É também utilizado formalmente como um anestésico e como um dos ingredientes do selante dentário de canal de raiz. Alguns cosméticos e medicamentos possuem clorofórmio como ingrediente, mas seu uso para este fim tem sido banido. Também é intermediário na produção de refrigerantes e plásticos (CETESB, 2001).

O  $\text{CHCl}_3$  pode ser introduzido na atmosfera através da emissão durante a clarificação de papel com cloro, cloração de água de abastecimento e águas residuárias, gases de veículos automotores (decomposição do 1,2 dicloroetano) e decomposição na atmosfera do tricloroetano e do 1,1,1 tricloroetano (CETESB, 2001).

#### 5.2.1.1 Fotólise direta

A fotólise direta é um processo pelo qual a radiação interage com as moléculas, causando sua dissociação. Para que tal fenômeno ocorra, a

energia do fóton incidente deve ser maior que a energia de ligação (Skoog *et al.*, 2002). As figuras apresentam as razões entre  $C/C_0$  em função do tempo de irradiação, onde  $C$  é a concentração do composto teste em determinado tempo e o  $C_0$  a concentração inicial do mesmo. A Figura 5.5, apresenta os resultados deste estudo realizados com a fonte de UV a 2 cm e a 15 cm de distância da solução, sem recirculação, com a solução em frascos de plástico. Com a fonte a 2 cm da solução de  $\text{CHCl}_3$  a degradação era total após 90 min de irradiação. Com a fonte a 15 cm de distância, a fotólise direta do  $\text{CHCl}_3$  foi de 50%, no mesmo intervalo de tempo.

Um outro estudo realizado por Hsiao e seus colaboradores (1983) investigaram o processo de degradação dos seguintes produtos ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CCl}_4$ ) e verificaram que os três compostos foram totalmente mineralizados, mas que a velocidade de reação aumentou seguindo a seqüência  $\text{CCl}_4 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 \approx \text{CHCl}_3$ . Kondo e Jardim (1991) mostraram que a eficiência de degradação do clorofórmio e da uréia foi aumentada significativamente quando o catalisador  $\text{TiO}_2$  foi incorporado com prata.

### **5.2.1.2 Degradação fotocatalítica utilizando UV artificial**

As Figuras 5.6 a 5.8 apresentam resultados comparativos de fotodegradação do  $\text{CHCl}_3$ , empregando os sistemas contendo  $\text{TiO}_2$  imobilizado. Embora a fotólise direta tenha sido mais significativa empregando-se a fonte a 2 cm da solução, optou-se por utilizar esta distância para os experimentos futuros. Nestes estudos foram variados a vazão e a

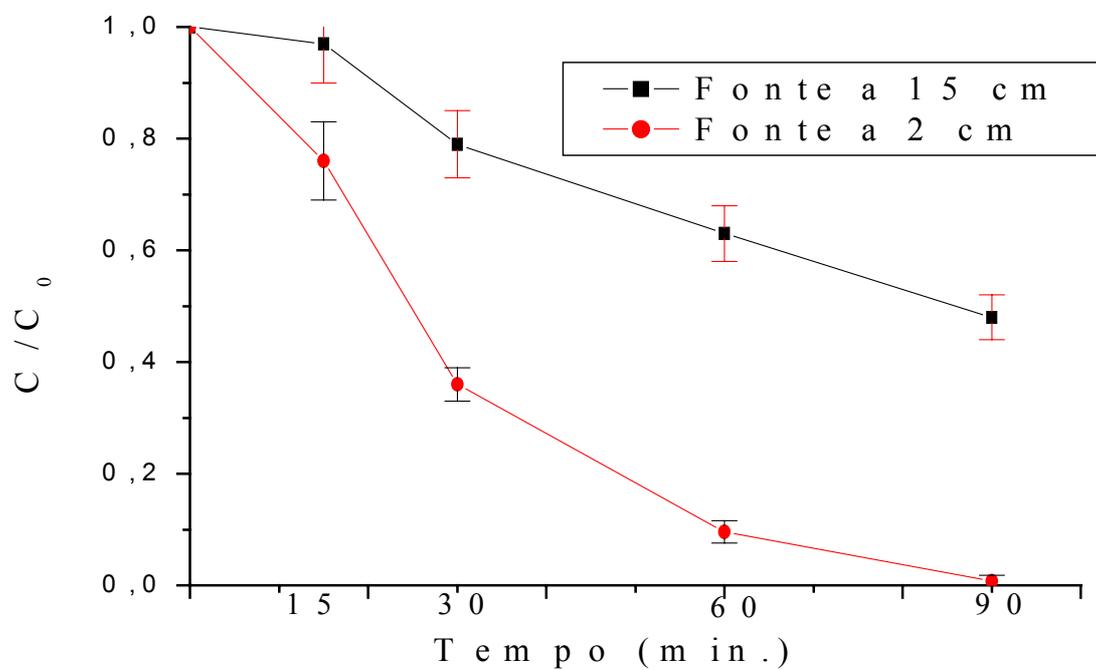
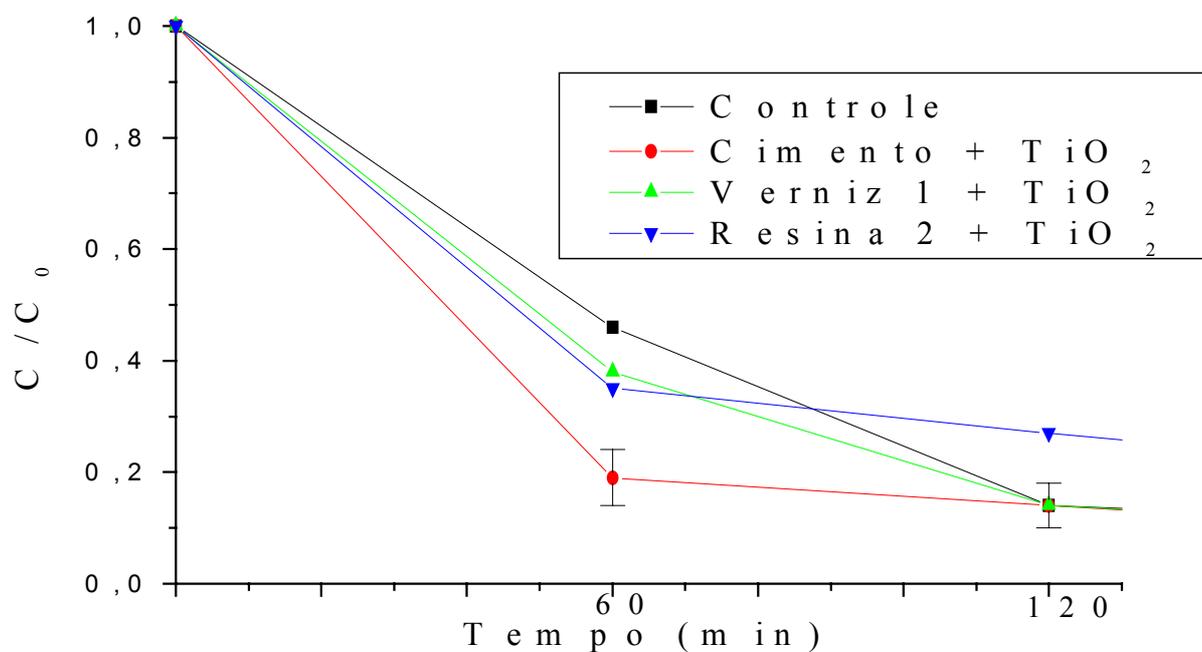
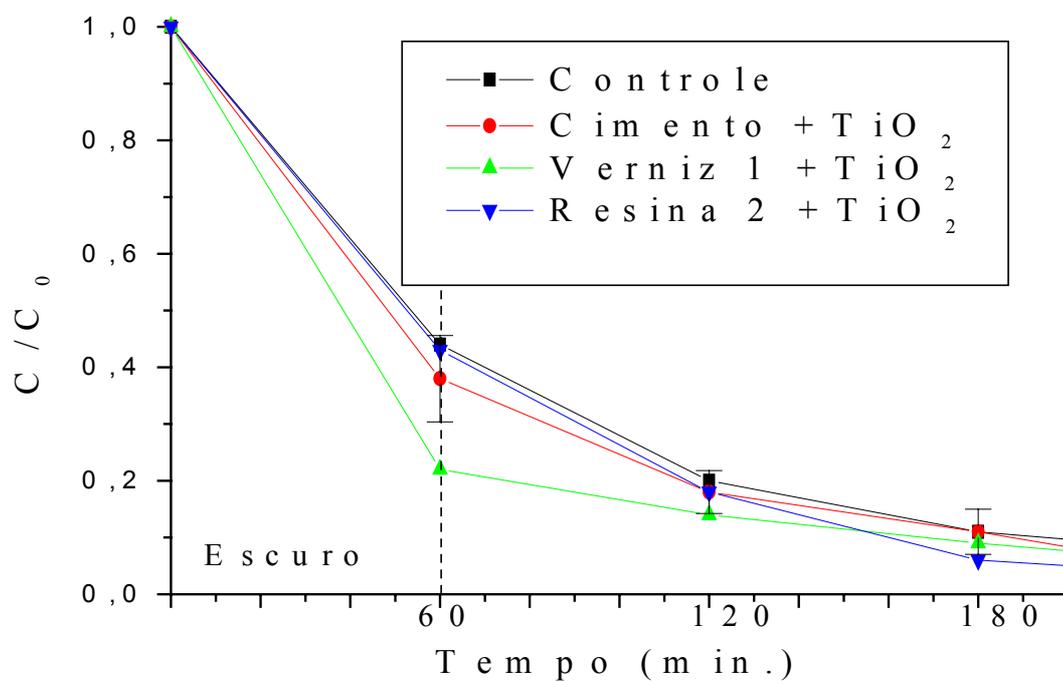


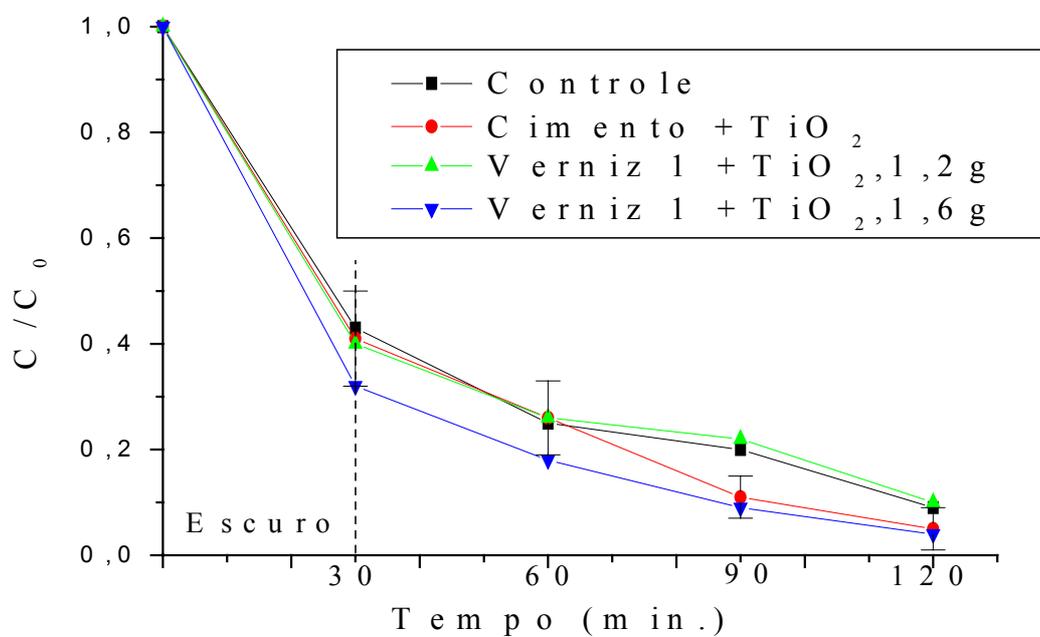
Figura 5.5 – Comparação da fotólise direta, variando-se altura da fonte de UV artificial, com concentração de  $\text{CHCl}_3$  de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ .



**Figura 5.6 – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de  $TiO_2$ , utilizando uma vazão de  $6,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Solução de  $CHCl_3$  com concentração de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando UV artificial.**



**Figura 5.7 – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de  $TiO_2$ , utilizando uma vazão de  $13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Solução de  $CHCl_3$  com concentração de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando UV artificial.**



**Figura 5.8 – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de  $TiO_2$ , utilizando uma vazão de  $6,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de solução de  $CHCl_3$  com concentração de  $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , utilizando UV artificial.**

concentração da solução teste. Inicialmente, foram realizados os experimentos com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CHCl}_3$  numa vazão de  $6,7 \text{ mL.min}^{-1}$ . Pode-se observar na Figura 5.6 que a canaleta de  $\text{TiO}_2$  em cimento foi obtido uma fotodegradação, após 60 minutos, de 81%, comparado com 54% obtidos com o concreto puro, ou seja sem adição de  $\text{TiO}_2$ . Embora pareça a princípio, que exista uma diferença na eficiência de fotodegradação do  $\text{CHCl}_3$  empregando as diferentes superfícies, após 120 min de irradiação, a porcentagem de degradação atingiu a mesma concentração para todas as superfícies estudadas.

Uma possível explicação para estes resultados seria o fato do concreto estar adsorvendo o  $\text{CHCl}_3$ . Para verificar esta hipótese, foi realizado um experimento onde o sistema foi recirculado por uma das canaletas no escuro, em intervalos de 60 e 30 minutos, para que ocorresse a possível adsorção.

Como mostram as Figuras 5.7 e 5.8, foi verificado uma diminuição na concentração do  $\text{CHCl}_3$ , mesmo no escuro, o que indica a adsorção deste composto sobre o concreto. Para tentar amenizar o efeito da adsorção, os experimentos subsequentes foram realizados empregando uma solução de  $\text{CHCl}_3$  em maiores concentrações. Para aumentar o tempo de contato desta solução diminuiu-se a vazão de recirculação do sistema (Figura 5.8). Nota-se que a vazão de recirculação da solução pouco importou, apresentando praticamente as mesmas porcentagens de degradação.

Resultados similares foram obtidos por Tang e colaboradores (1998), quando os mesmos realizaram um estudo empregando o reagente de Fenton na degradação do  $\text{CHCl}_3$ . Os autores mostraram que a sua degradação não era significativa, pois as perdas em concentração obtidas pela oxidação eram iguais às observadas pelo controle.

A Figura 5.8 apresenta os resultados de degradação empregando o verniz 1 com adição de 1,2 e 1,6 g de  $\text{TiO}_2$ . Foi verificado que a fotodegradação melhorou com o aumento da quantidade do catalisador imobilizado. Por este motivo, optou-se por prosseguir os estudos empregando a superfície contendo 1,6 g de  $\text{TiO}_2$ . No entanto, estes primeiros resultados mostram que a adição ou não de  $\text{TiO}_2$  não exerceu uma diferença significativa na eficiência do processo de degradação da solução de  $\text{CHCl}_3$ .

### **5.2.1.3 Estudo de fotodegradação utilizando UV solar**

Foram realizados experimentos com radiação solar empregando-se o  $\text{CHCl}_3$  na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  como mostram as Figuras 5.9 e 5.10. No momento da amostragem, foi medida a intensidade da radiação UV no comprimento de onda de 365 nm, estes estudos foram realizados nos meses de setembro, outubro e novembro. Estes valores estão apresentados em tabelas 5.1 e 5.2 referentes a cada gráfico. A Figura 5.9 apresenta os resultados de fotólise direta e mostra que, em 60 minutos de irradiação média de  $2,75 \text{ mW.cm}^{-2}$ , a destruição foi praticamente total, mesmo a concentração sendo relativamente alta. Embora a intensidade de radiação tenha variado

Tabela 5.1 – Radiação medida de 30 em 30 minutos, referente a Figura 5.10.

<i>Hora</i>	<i>12:30</i>	<i>13:00</i>	<i>13:30</i>	<i>14:00</i>
<i>Radiação mW.cm<sup>-2</sup></i>	<i>3,40</i>	<i>2,78</i>	<i>2,32</i>	<i>2,52</i>

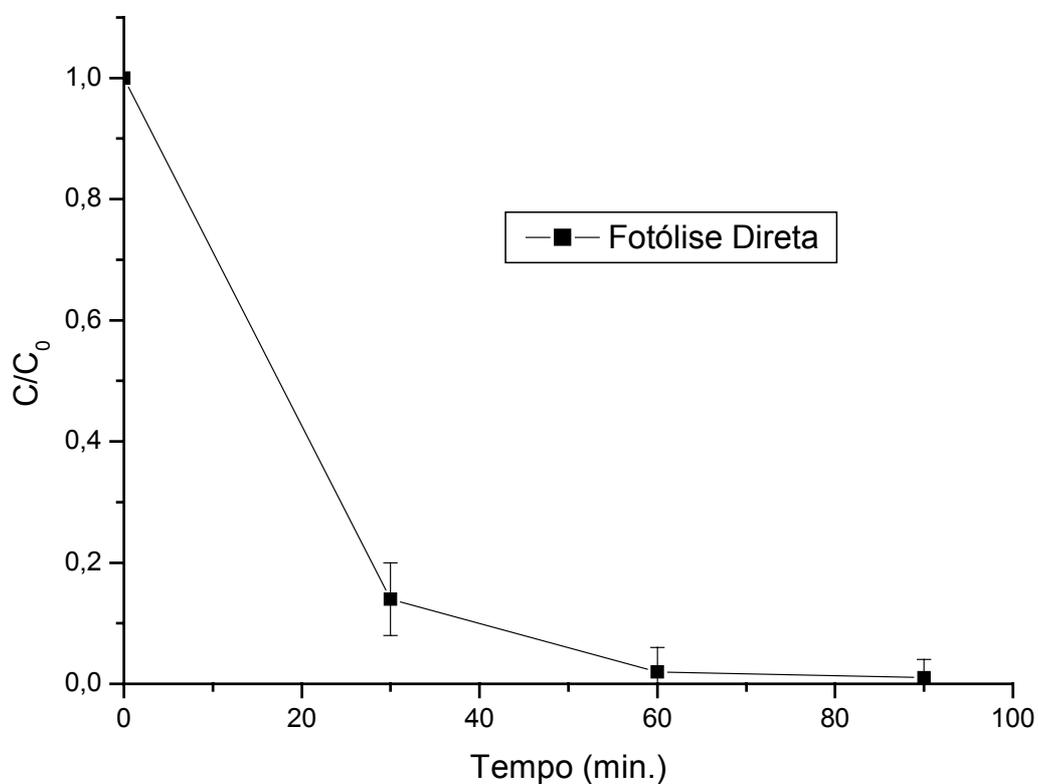
Figura 5.9 – Estudo de fotodegradação utilizando uma solução de CHCl<sub>3</sub> com concentração de 100 µg.L<sup>-1</sup>, utilizando UV solar.

Tabela 5.2 – Radiação medida de 30 em 30 minutos, referente a Figura 5.11.

Hora	12:30	13:00	13:30	14:00
Radiação $mW.cm^{-2}$	2,18	1,87	1,22	1,83

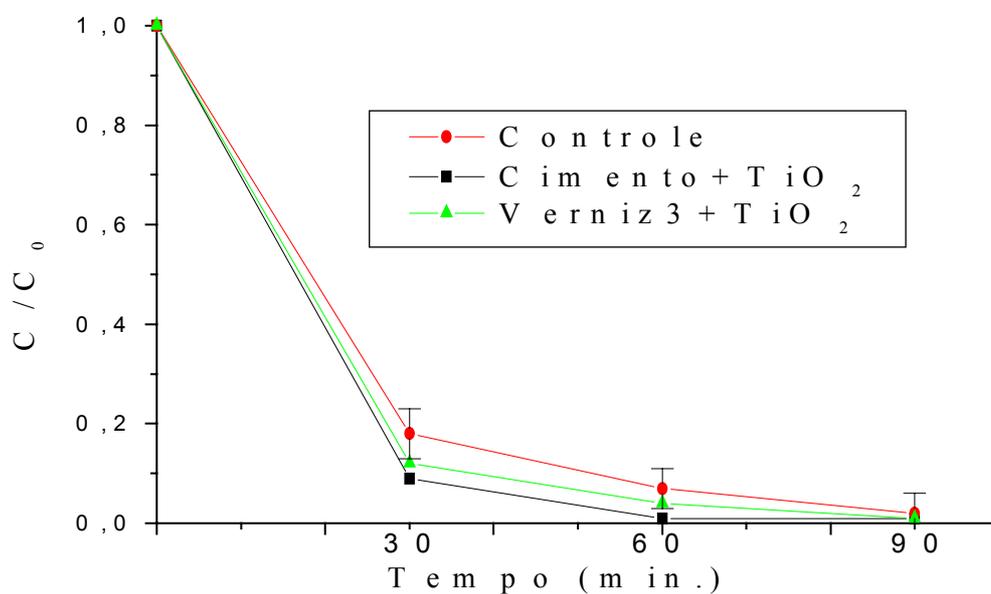


Figura 5.10 – Comparação da eficiência de fotodegradação entre tipos de imobilização de  $TiO_2$ , utilizando uma vazão de  $13 mL.min^{-1}$ , solução de  $CHCl_3$  com concentração de  $100 \mu g.L^{-1}$  e utilizando UV solar.

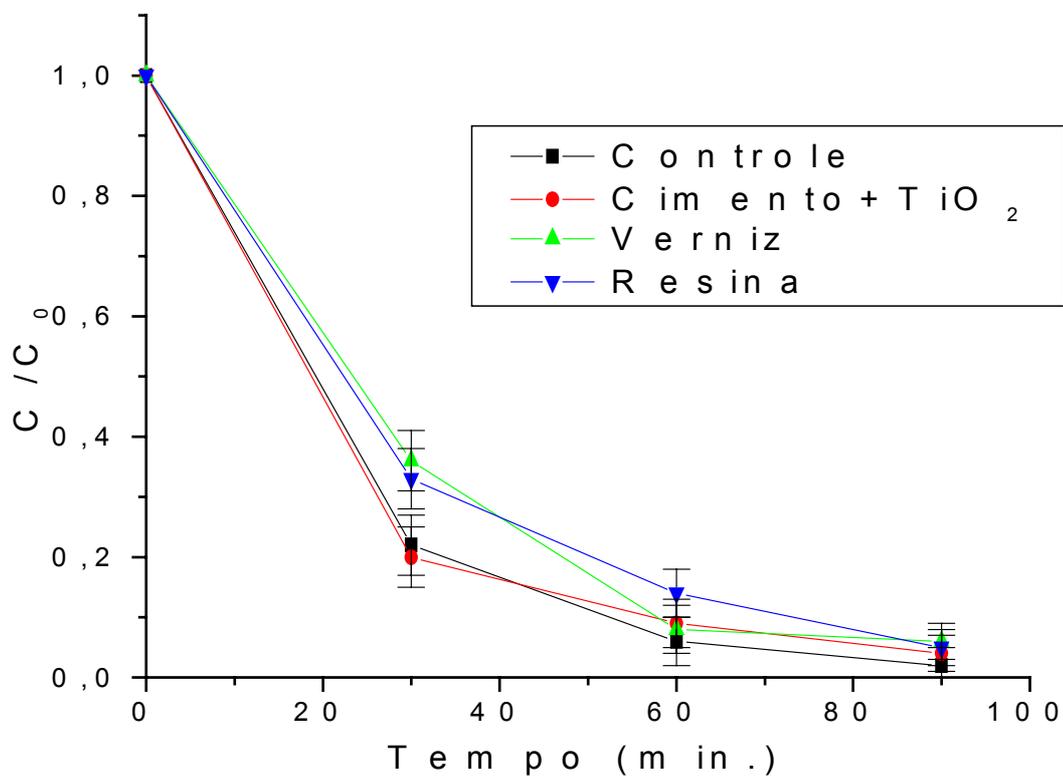
entre os valores apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10 pode-se verificar que não houve diferença significativa entre os valores de degradação do  $\text{CHCl}_3$ .

Este resultado não era esperado, uma vez que a literatura apresenta um estudo de fotodegradação do  $\text{CHCl}_3$  realizado em um reator de fluxo laminar, sob condições naturais de irradiação, onde apenas uma quantia muito pequena do  $\text{CHCl}_3$  foi degradada. Como alternativa o autor sugere aumentar a superfície de contato ou a intensidade de luz UV, ou concentrar a radiação UV solar (Takiyama, 1990).

#### **5.2.1.4 Estudo de degradação sem a utilização de UV**

Devido aos resultados obtidos até esta etapa não apresentarem diferença significativa entre a presença ou não do catalisador, foi realizado um estudo onde a solução a ser degradada foi colocada em contato com as superfícies de concreto, porém na ausência de irradiação UV. Os resultados estão apresentados na Figura 5.11. Como pode ser observado, após 60 minutos de recirculação da concentração de  $\text{CHCl}_3$ , a sua concentração diminuiu razoavelmente.

Este resultado deve ser devido à adsorção do  $\text{CHCl}_3$  na superfície do concreto. Porém a literatura mostra que o  $\text{CHCl}_3$  pode ser cataliticamente fotodegradado em presença de  $\text{TiO}_2$  (Kondo e Jardim, 1991, Oliver *et al.*, 1979). Os resultados aqui apresentados mostram que talvez, a capacidade de adsorção do clorofórmio pelo concreto esteja sendo superior ao processo de



**Figura 5.11** – Comparação da adsorção do  $CHCl_3$  sobre as superfícies de  $TiO_2$  imobilizado, utilizando uma vazão de  $13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de solução de  $CHCl_3$  com concentração de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sem a utilização de UV.

degradação em si, portanto foram realizados experimentos mais detalhados de adsorção.

### 5.2.1.5 Adsorção

Os modelos de adsorção Langmuir e de Freundlich são os mais freqüentemente usados para descrever isotermas de adsorção para aplicações em tratamento de águas e efluentes.

Os resultados de adsorção não seguiram o modelo de Langmuir. Por esta razão, foi empregado o modelo de Freundlich, que é um método empírico.

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\text{Log } q_x = 1/m \text{ log } C_x + \text{log } K_f \quad (5.1)$$

Onde  $K_f$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $m$  são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de  $K_f$  e  $m$  podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de  $\text{log } q_x$  (quantidade adsorvida no equilíbrio) em função de  $\text{log } C_x$  (concentração remanescente no tempo  $x$ ). Os valores experimentais dos coeficientes de correlação das retas mostraram que o modelo de isoterma de Freundlich pôde adequadamente descrever os dados de adsorção (Fungaro *et al.*, 2002).

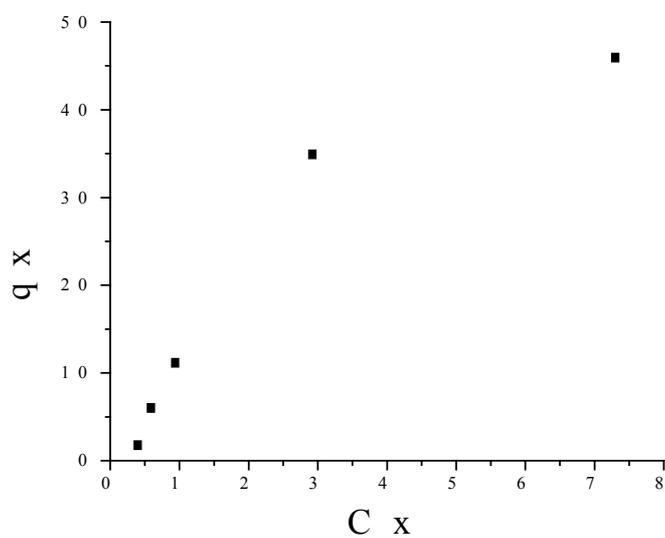
Pela equação da reta obtida na Figura 5.12 (b) obtém-se que a adsorção máxima do  $\text{CHCl}_3$  no cimento foi de:

$$q_{\max} = 6,5 \text{ mg CHCl}_3/\text{g cimento}$$

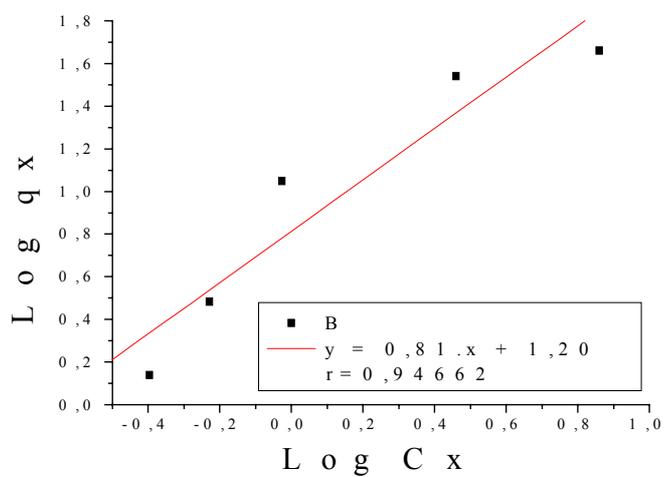
Os resultados obtidos empregando-se o  $\text{CHCl}_3$  como composto teste mostraram que a diminuição da concentração deste composto em relação ao tempo de reação é devido, principalmente, à adsorção deste no concreto. Variações nos parâmetros tais como, concentração, tempo de irradiação, intensidade de irradiação, presença ou não de catalisador, não alteraram significativamente os resultados obtidos em relação ao controle.

No entanto, estudos realizados por Kondo e Jardim (1991) mostraram que o  $\text{CHCl}_3$  pode ser fotodegradado em presença do  $\text{TiO}_2$ . No estudo citado, os autores empregaram o catalisador na forma de suspensão.

Para verificar se este comportamento, ou seja, a adsorção ser superior à fotodegradação, seria seguido por outros compostos, optou-se por prosseguir os estudos, investigando a fotodegradação do fenol, um outro composto teste bastante utilizado neste tipo de estudo (Tryba *et al.*, 2002; Esplugas *et al.*, 2002; Souza, 2003).



(a)



(b)

**Figura 5.12 – (a) Gráfico de adsorção. (b) Resultados de adsorção utilizando o método de Freundlich.**

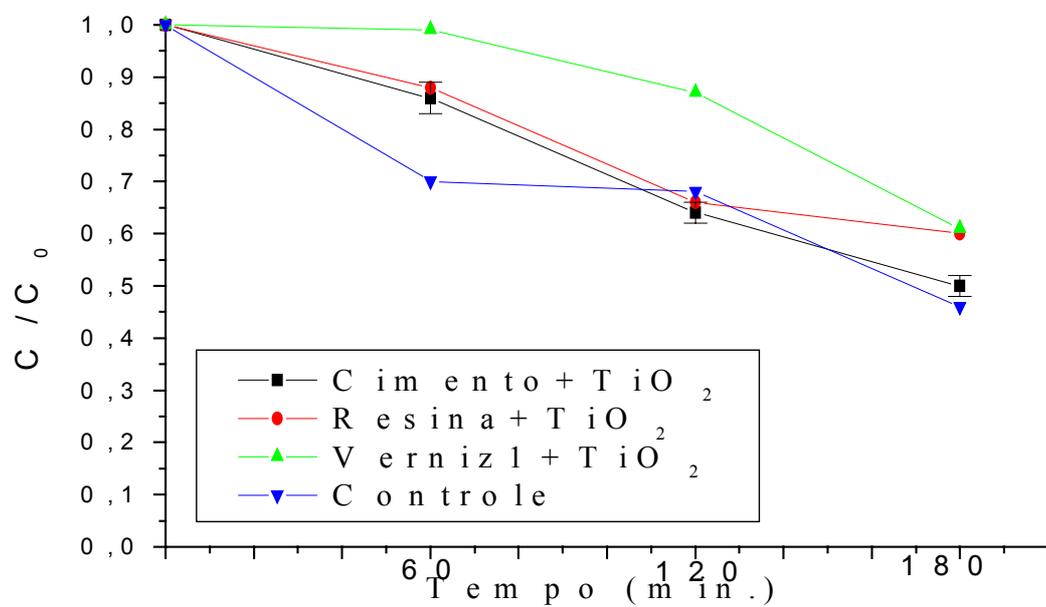
## 5.2.2 Degradação do fenol

O fenol ( $C_6H_5OH$ ) é um dos inúmeros compostos orgânicos existentes, podendo ser encontrado nos estados físicos sólido ou líquido. Este possui um odor aromático que pode vir a ser nauseante. O fenol é muito utilizado nos processos de indústria têxteis e em refinaria de petróleo, sendo também conhecido como hidroxibenzeno, ácido carbólico ou hidróxido de fenila (Góes, 1991).

O limite de tolerância para este composto varia de acordo com a legislação do país. No Brasil, o permitido, segundo a LT-NBR 15, é de 4 ppm ou  $15 \text{ mg.m}^{-3}$  (Góes, 1991). Estudos de toxicidade revelam que o fenol é prontamente absorvido pelas vias cutâneas, digestiva e respiratória, sendo esta última em forma de vapores. Dentre os malefícios causados pela inalação, ingestão ou contato prolongado com a pele, em casos extremos, pode-se causar a morte por insuficiência respiratória (Góes, 1991).

### 5.2.2.1 Estudos de adsorção

Uma vez que o  $CHCl_3$  foi adsorvido pelas superfícies aqui estudadas, o primeiro experimento realizado foi verificar se no fenol também seria adsorvido. Realizou-se então um estudo circulando todo o líquido sobre as canaletas na ausência de irradiação UV. Os resultados estão apresentados na Figura 5.13. Pode-se observar que nos primeiros 60 minutos a adsorção máxima fica em torno de 30% .



**Figura 5.13** – Comparação da adsorção sem a utilização da UV dos diferentes tipos de superfícies contendo  $\text{TiO}_2$  imobilizado, utilizando uma vazão de  $13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  da solução de fenol com concentração de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Esta pequena bateria de testes também mostrou que após 3 horas o máximo de adsorção ficou em torno de 40 a 50 % em média, comprovando que em relação à adsorção do  $\text{CHCl}_3$ , a do fenol é pouco significativa. Por este motivo não se fez um estudo mais detalhado para se obter os valores desta adsorção como foi realizado para o  $\text{CHCl}_3$ .

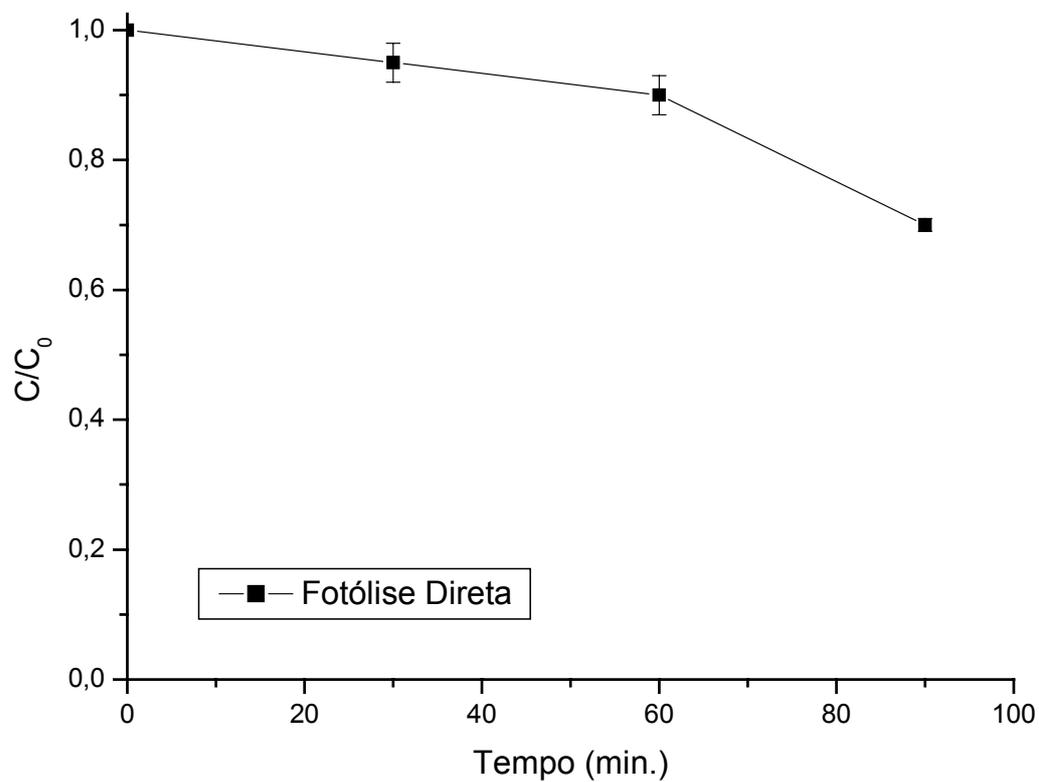
#### **5.2.2.2 Fotólise direta**

Visto que o experimento de adsorção não apresentou uma grande diminuição da concentração de fenol, realizou-se um estudo de fotólise direta. A concentração inicial do fenol empregada foi de  $10^{-2}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ . Como pode ser visto na Figura 5.14, após 90 minutos de irradiação empregando UV artificial, menos de 30% do composto original foram degradados.

Este resultado é similar ao obtido por Souza (2003). No citado estudo, o autor investigou a degradação do fenol utilizando luz solar empregando  $\text{TiO}_2$  imobilizado em PVA. Os resultados obtidos apresentam uma degradação eficiente na presença de  $\text{TiO}_2$  imobilizado, porém, a fotólise direta do fenol foi pouco significativa, cerca de 10 % em 60 minutos. Ou seja, a fotólise direta do fenol não é tão significativa quanto a do  $\text{CHCl}_3$ .

#### **5.2.2.3 Fotodegração utilizando UV artificial sem recirculação**

Este estudo foi realizado para se aumentar o tempo de contato entre a solução de fenol e o  $\text{TiO}_2$ . Os resultados dos experimentos empregando 150



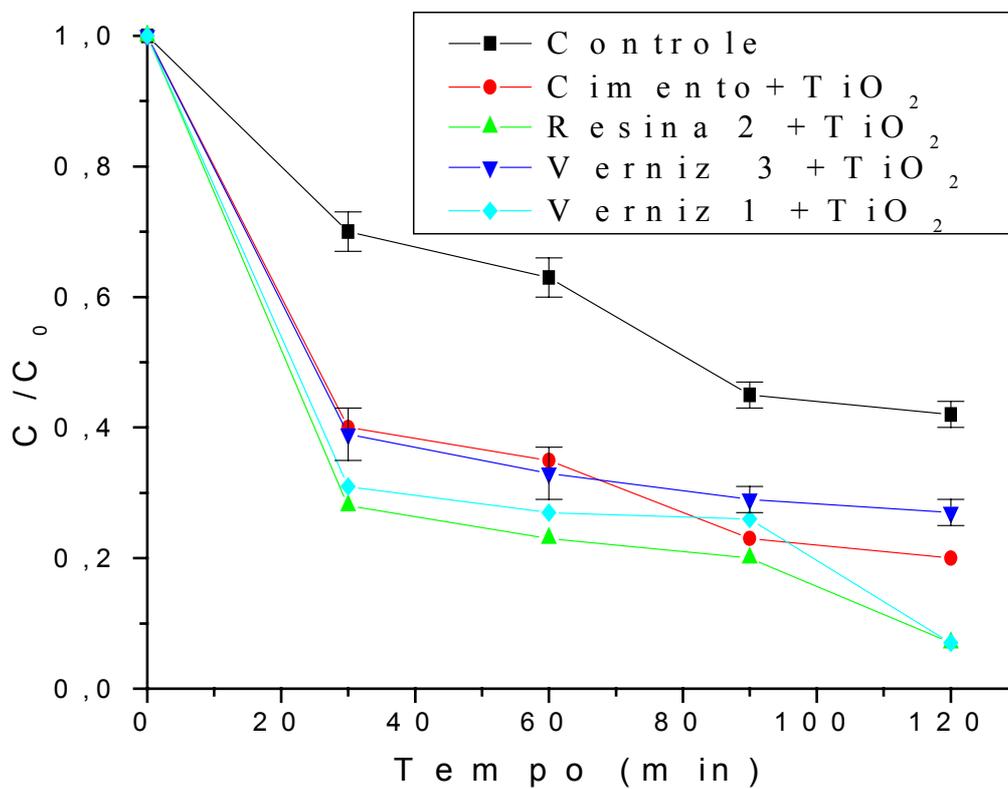
**Figura 5.14 – Estudo de fotólise direta de uma solução de fenol com concentração de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando UV artificial.**

mL da solução de fenol sem recirculação estão apresentados na Figura 5.15. Após 30 minutos houve uma degradação satisfatória nas superfícies com  $\text{TiO}_2$  imobilizado em relação ao controle. As superfícies com  $\text{TiO}_2$  imobilizado degradaram cerca de 60% a 70%, dependendo da forma de imobilização e o controle 30% da concentração de fenol inicial.

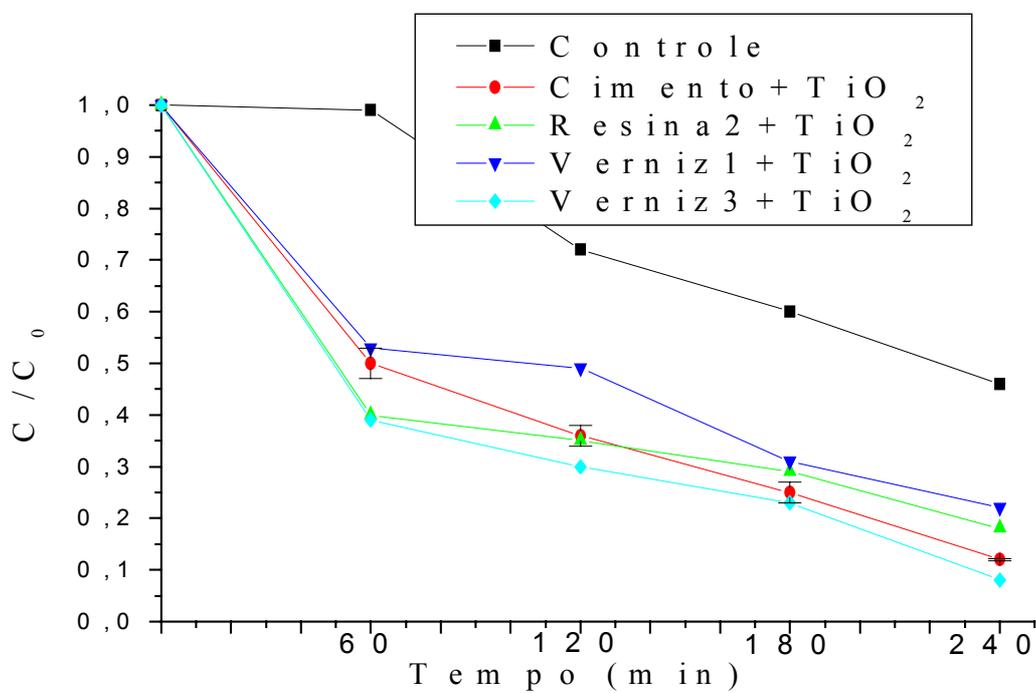
É possível perceber a partir destes dados, que o processo de fotodegradação em presença do catalisador permite uma melhora na degradação do fenol. Também foi observada uma mudança em sua coloração conforme o tempo de irradiação, o que indica a formação de compostos intermediários. No entanto, a literatura mostra que estes intermediários são totalmente mineralizados após um tempo de irradiação mais prolongado (Roig *et al.*, 2002).

#### **5.2.2.4 Fotodegradação utilizando UV artificial com recirculação**

Foi também realizado um experimento recirculando a solução de fenol, nas mesmas condições de laboratório realizadas para o  $\text{CHCl}_3$ . Na Figura 5.16 pode-se observar uma diferença significativa na degradação empregando as superfícies com  $\text{TiO}_2$  em comparação ao controle, principalmente nos primeiros 60 minutos. Em duas horas de irradiação as superfícies contendo  $\text{TiO}_2$  imobilizado degradaram cerca de 50% a 70% dependendo do tipo de imobilização enquanto o controle degradou apenas 20%. Embora exista um erro associado a cada medida, a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  imobilizado com o verniz 3 apresenta resultados mais favoráveis.



**Figura 5.15** – Comparação da eficiência de fotodegradação do fenol empregando tipos diferentes de imobilização de  $TiO_2$ , utilizando uma solução de concentração de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando UV artificial, e um volume de 150 mL em cada canaleta.



**Figura 5.16 – Comparação da eficiência de fotodegradação dos tipos de imobilização de  $TiO_2$ , utilizando uma vazão de  $13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Solução de fenol com concentração de  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando UV artificial.**

### 5.3 Rugosidade

Devido aos resultados da adsorção observados nos experimentos empregando o  $\text{CHCl}_3$  como composto teste, Figura 5.11, apresentarem uma pequena variação entre as superfícies empregadas, o próximo estudo visava investigar as diferenças entre estas superfícies. Não foi possível realizar uma análise de área superficial, uma vez que para tanto, seria necessário pulverizar o material em estudo. Como os interesses neste trabalho são as superfícies, optou-se por investigar a rugosidade das mesmas.

Estes testes foram realizados em alguns pontos da canaleta. A Tabela 5.3 mostra as médias dos parâmetros de rugosidade e suas descrições obtidas em um comprimento de 12,5 mm de amostragem (Agostinho, 1977).

Conforme Figura 5.11 a capacidade de adsorção do  $\text{CHCl}_3$  seguiu a ordem: concreto  $\approx$  cimento/ $\text{TiO}_2$   $>$  verniz/ $\text{TiO}_2$   $\approx$  resina/ $\text{TiO}_2$ . Pela Tabela 5.3 a ordem decrescente de rugosidade é a seguinte: resina/ $\text{TiO}_2$   $>$  concreto  $>$  cimento/ $\text{TiO}_2$   $>$  verniz/ $\text{TiO}_2$ . Comparando-se estes resultados é possível verificar que a adsorção não é proporcional aos resultados obtidos de rugosidade.

**Tabela 5.3 – Resultados obtidos no ensaio de rugosidade**

	Concreto	Cim.+TiO <sub>2</sub>	Ver.+TiO <sub>2</sub>	Res.+TiO <sub>2</sub>	Descrição
Ra (µm)	25,2	13,9	7,6	32,40	Rugosidade média
Rq (µm)	19,1	22,40	11,1	49,60	Rugosidade média, valor médio quadrático de todos os desvios.
Rzdin (µm)	58	65	26,5	154	Distância vertical entre o ponto alto e o mais baixo.
Sm(µm)	400,50	797	903	715	Distância média entre sulcos. Distância dos picos de perfil.

#### 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de MEV nas superfícies contendo o catalisador imobilizado, quais sejam, cimento/TiO<sub>2</sub>, verniz/TiO<sub>2</sub> e resina/TiO<sub>2</sub>.

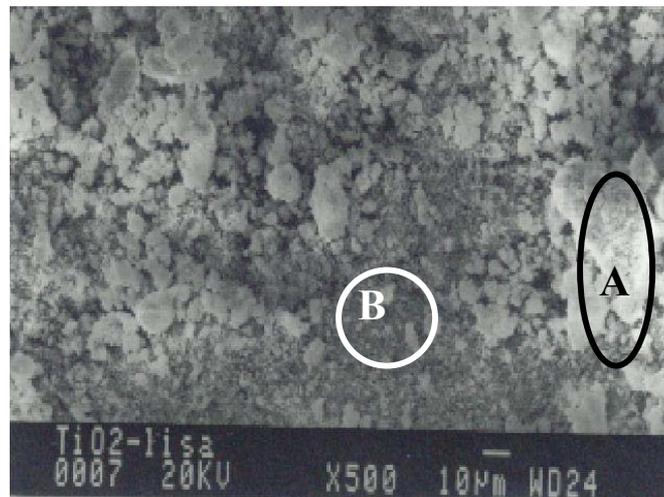
##### 5.4.1 Superfícies de cimento com adição de TiO<sub>2</sub>

As Figuras 5.17a e 5.17b apresentam as micrografias da amostra de cimento misturada com TiO<sub>2</sub>. Observa-se uma morfologia de cristalitos de forma irregular, apresentando aglomerados de substâncias, área clara (A), e cavidades, área escura (B), em vários locais. Resultados semelhantes foram observados por Gesenhues (2000), que produziu uma placa de PVC com

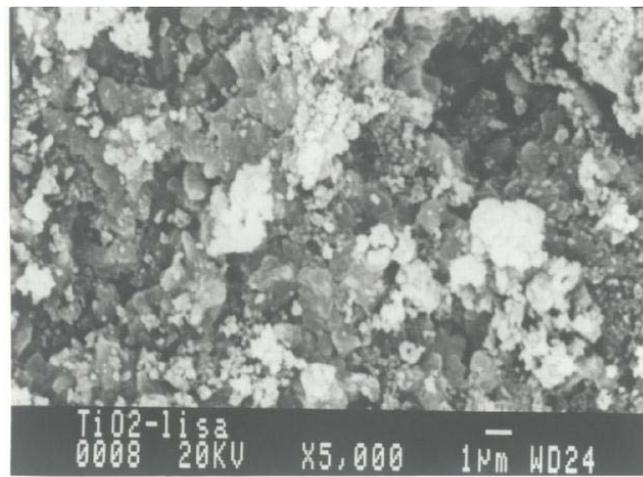
adição de  $\text{TiO}_2$ . O autor verificou a presença de um aglomerado de partículas apresentando morfologia similar à observada neste trabalho.

Os resultados de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) do presente trabalho mostram que as espécies predominantes na superfície são o cálcio e o titânio. Os resultados de EDS apresentado na Tabela 5.4 da região A indicam maior quantidade de partículas de cálcio e com pequena percentagem de  $\text{TiO}_2$ , sugerindo a necessidade de melhoria no procedimento experimental da preparação da mistura.

A presença dos outros elementos pode ser explicada por estes fazerem parte na formulação do cimento, que tem aproximadamente 80% de calcário com cerca de 20% de argila. Esta mistura é levada ao forno e esfriada bruscamente dando origem ao clínquer. O clínquer é posteriormente moído com adição de 2% a 4% de sulfato de cálcio. Visto ao microscópio, o clínquer apresenta cristais de diversas formas ligados entre si por um material intersticial. Estes cristais são de silicatos e aluminatos de cálcio formados pelo óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) do calcário com a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentes na argila, ou até do próprio calcário (Petrucci, 1975).



(a)



(b)

**Figura 5.17 – Imagens de MEV da amostra de mistura de cimento com adição de TiO<sub>2</sub>. (a) aumento de x500. (b) outra região da superfície com aumento x5000.**

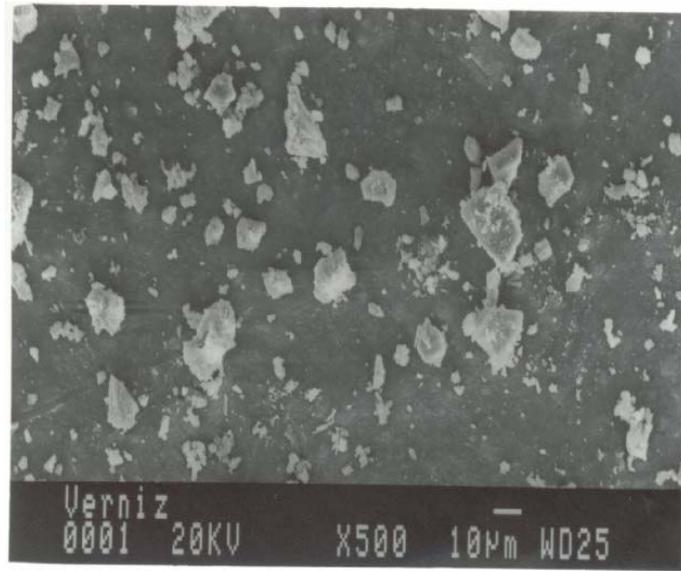
**Tabela 5.4– Composição química da superfície de cimento com adição de TiO<sub>2</sub> referente a figura 5.17 b.**

<i>Região</i>	<i>Elemento (% peso)</i>					
	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Zn</i>	<i>Mg</i>
<i>A</i>	2,08	6,27	72,06	18,76	0,82	-
<i>B</i>	3,25	8,64	23,51	62,91	0,96	0,73

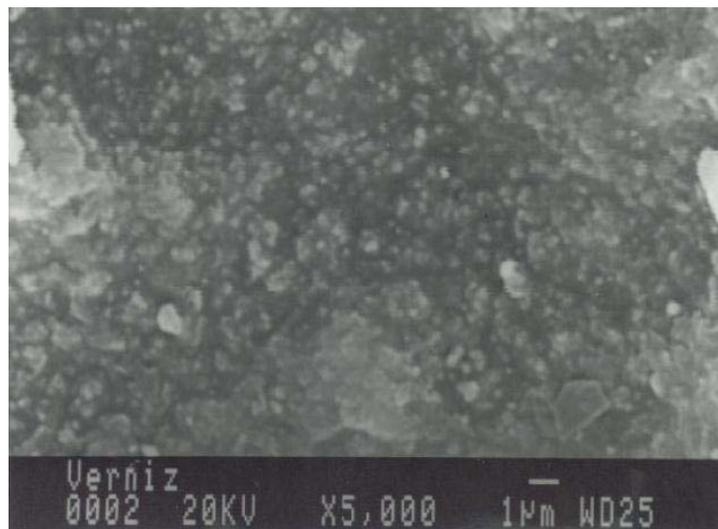
#### **5.4.2 Análises da superfície de verniz com adição de TiO<sub>2</sub>**

As amostras preparadas com mistura de TiO<sub>2</sub> e verniz também foram analisadas por MEV-EDS, Figuras 5.19a e 5.19b. Observando a micrografia apresentada na Figura 5.19a pode-se afirmar que a mistura apresenta melhor homogeneidade de superfície na área escura, que é um dos objetivos do presente trabalho. As incidências das áreas mais claras são menores que os observados no MEV da amostra de cimento + TiO<sub>2</sub>. A Figura 5.19b mostra uma imagem ampliada na parte mais escura da Figura 5.19a.

A tabela 5.5 apresenta os valores de EDS desta amostra. Similarmente ao observado na amostra de cimento + TiO<sub>2</sub>, os elementos de maior incidência são o Ca e o Ti. Embora o Ca não esteja presente na formulação do verniz, a presença deste elemento na superfície pode ser explicada, através da migração do mesmo proveniente do cimento. O EDS da parte B mostra uma maior concentração de TiO<sub>2</sub>.



(a)



(b)

**Figura 5.18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de mistura de verniz com adição de  $\text{TiO}_2$ . (a) aumento de x500. (b) aumento x5000.**

**Tabela 5.5 Composição química da superfície de Verniz com adição de TiO<sub>2</sub> referente a figura 5.19 b.**

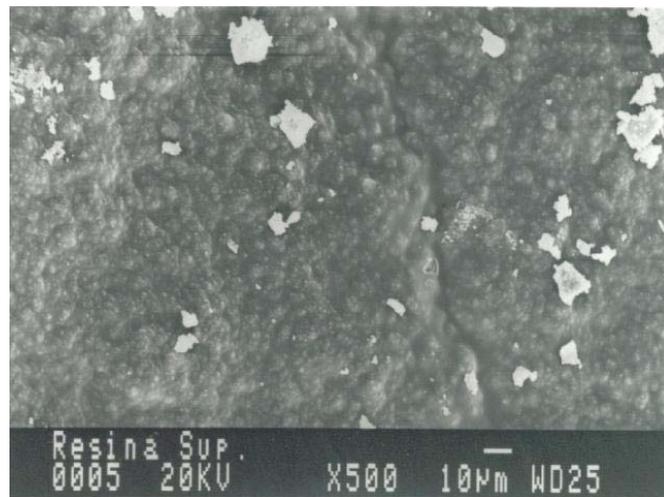
Região	Elemento					
	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Zn</i>	<i>Mg</i>
<i>A</i>	7,79	27,05	60,25	2,12	0,86	1,56
<i>B</i>	6,68	11,17	4,35	76,62	1,18	-

### 5.4.3 Análises de superfícies de resina com adição de TiO<sub>2</sub>

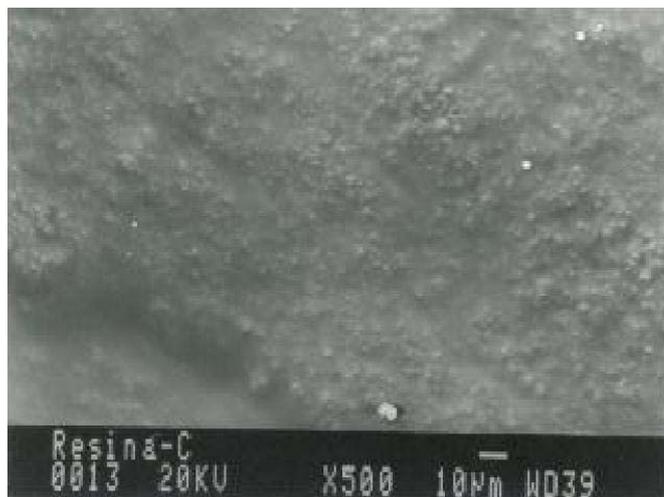
As Figuras 5.19a e 5.19b são imagens de MEV da amostra de TiO<sub>2</sub> adicionado à resina 2. Pode-se verificar a partir do EDS desta amostra que os mesmos elementos químicos observados nas outras duas superfícies estudadas estão também aqui presentes. A Figura 5.19b é um MEV da parte mais escura observada na Figura 5.19a. Verifica-se que a superfície é mais homogênea que a observada na Figura 5.17b.

**Tabela 5.7– Composição química da superfície de resina com adição de TiO<sub>2</sub> referente a figura 5.19 b.**

Região	Elemento (% peso)					
	Al	Si	Ca	Ti	Zn	Mg
A	8,53	6,85	78,18	4,54	1,13	0,77
B	3,60	8,01	2,04	84,70	1,64	-



(a)



(b)

**Figura 5.19 – Imagens de MEV da amostra de mistura de resina com adição de  $\text{TiO}_2$ , (a) aumento de x500. (b) outra região da superfície com aumento x500.**

## 6 CONCLUSÃO

Foram testadas a eficiência do  $\text{TiO}_2$  imobilizado em concreto empregando cimento, verniz e resina, na degradação do  $\text{CHCl}_3$  e do fenol.

Os resultados de fotocatalise destas superfícies, empregando o  $\text{CHCl}_3$  como composto teste foram as seguintes:

- Este composto sofre fotólise direta, uma vez que em 90 minutos de irradiação (lâmpada artificial) a sua destruição foi completa.
- Não se observou uma diferença significativa nos resultados de degradação na presença ou ausência do catalisador imobilizado.
- Resultados similares foram observados quando na presença de irradiação solar, ou seja, não se observou uma melhora na eficiência de degradação do  $\text{CHCl}_3$  em presença do  $\text{TiO}_2$ .
- No estudo de adsorção, verificou-se que o  $\text{CHCl}_3$  era fortemente adsorvido pelo concreto, com uma adsorção máxima de  $6,5 \text{ mg CHCl}_3\text{g}^{-1}$  de cimento.

Em relação aos resultados observados com o fenol como composto teste foi verificada que:

- O fenol é pouco degradado por fotólise direta.
- O processo de adsorção deste composto no concreto é pouco significativo.
- No estudo de fotocatalise, a eficiência de degradação do fenol em presença do  $\text{TiO}_2$  imobilizado foi aumentada em relação ao controle.
- Dentre os processos de imobilização, a eficiência fotocatalítica aumenta seguindo a ordem Verniz 3/ $\text{TiO}_2$  > resina 2/ $\text{TiO}_2$  > cimento/ $\text{TiO}_2$  > Verniz 1/ $\text{TiO}_2$ .

Quando às análises de superfícies, verificou-se que a rugosidade das mesmas não está diretamente relacionada aos resultados da adsorção.

As micrografias realizadas mostraram uma melhor homogeneidade nas amostras de resina e verniz. Devido às superfícies de verniz +  $\text{TiO}_2$  não se soltarem com facilidade do substrato, e os resultados de degradação também serem mais favoráveis, este foi a que melhor atingiu o objetivo do presente trabalho.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos abrem novas perspectivas de trabalho, como por exemplo:

- Este sistema estudado pode ser aprimorado impermeabilizando os lados da canaleta, para que a solução não entre por baixo do concreto, ficando a solução somente em contato com a superfície de  $\text{TiO}_2$ .
- Como a imobilização do  $\text{TiO}_2$  no verniz teve uma boa aderência, poderia ser feito um estudo detalhado para ser utilizado, por exemplo, como tinta e combater microorganismo em ambientes fechados.
- Pesquisar alternativas de protótipos para ser empregado na ausência de sol. A investigação poderia ser feita utilizando uma canaleta no tamanho real, utilizando a água antes que chegue em nossas torneiras ou até mesmo no tratamento de algum efluente específico.
- Estudar a fotodegradação de outros compostos orgânicos.

- Estudar a relação custo x benefício do tratamento estudado, para que se obtenha um custo relativamente igual a dos tratamentos convencionais, podendo assim ser comercialmente vantajoso.
- Realizar um estudo dos compostos intermediários formados durante a degradação do precursor através de técnicas como espectroscopia de ultravioleta.
- A mineralização total poderia ser acompanhada por TOC.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

Agostinho, O. L.; Rodrigues, A. C. dos S. e Lirani, J. (1977). **Princípios de engenharia de fabricação mecânica tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões**. 6° ed. Editora Edgard Blucher Ltda.

APHA – AWWA – WEF (1995). **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 19<sup>th</sup> Ed., Ed. Eaton A. D., Clesceri L. S.; Greenberg A. E.

Baird, C. (2002). **Química Ambiental**. 2° ed. Editora Bookman.

Bideau, M.; Bernard, C. e Michel, O. (1980). **Photocatalysis of formic acid oxidation by oxygen in an aqueous medium**. *J. Photochem.*, **14**, 291-302.

Borges, J. T.; Guimarães, J.R. e Eberlin, M. N. (2001). **Determinação de trihalomentos em águas de abastecimento público utilizando a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry)**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental, **21**, João Pessoa.

- Bull, R. J. e Kopfler, R. C. (1991). **Health effects of disinfectants and disinfection by-products**. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation.
- Bunce, N. (1994). **Environmental Chemistry**. 2° ed. Winnipeg: Wuerz Publishing Ltda.
- Byrne, J. A.; Eggins, B. R.; Brown, N. M. D.; Mckinney, B. e Rouse, M. (1998). **Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water**. Applied Catal., **17**, 25-36.
- Byrne, J. A.; Davidson, A.; Dunlop, P. S. M. e Eggins, B. R. (2002). **Water treatment using nano-crystalline TiO<sub>2</sub> electrodes**. J. Photochem. Photobiol., **148**, 365-374.
- Cantor, K. P.; Lynch, C. F.; Hildeshem, M. E.; Dosemeci, M.; Lubin, J.; Alavanja, M. e Craun, G. (1998). **Drinking water source and chlorination byproducts**. I. Risk of bladder câncer. Am. J. Epidemiology, **9**, 21-28.
- Cantor, K. P.; Lynch, C. F.; Hildeshem, M. E.; Dosemeci, M.; Lubin, J., Alavanja, M. e Craun, G. (1999). **Drinking water source and chlorination byproducts**. III. Risk of blain cancer. Am. J. Epidemiology, **150**, 552-560.

- Cetesb, (2001). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 232p.
- Chen, D. e Ray, A. K. (2001). **Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis**. Chem. Eng. Sci., **56**, 1561-1570.
- Clark, R. J. H. (1968). **The chemistry of titanium and vanadium**. Elsevier Publishing Company. London, 266-274.
- Domènech, X.; Jardim, W. F. e Litter, M. I. (2001). **Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: **CYTED**. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.
- Dunlop, P. S. M.; Byrne, J. A.; Manga, N. e Eiggins, B. R., (2002). **The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water**. J. Photochem. Photobiol., **148**, 355-363.
- Espulgas, S.; Jiménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E. e Rodríguez, M. (2002). **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Wat. Res., **36**, 1034-1042.
- Fujishima, A.; Hashimoto, K. e Watanabe, T., (1999). **TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Fundamentals and applications**. 5° ed., Editora BKC, Inc., p.163.

Fujishima, A.; Honda, K. e Kikuchi, S. (1969). **Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO<sub>2</sub> electrode.** Kogyo Kagaku Zasshi, **72**, 108-113.

Fujishima, A.; Ohtsuki, J.; Yamashita, T. e Hayakawa S. (1986). **Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface.** Photomed. Photobiol., **8**, 45-46.

Fujishima, A.; Rao, T. N. e Tryk, D. A. (2000). **Titanium dioxide photocatalysis.** J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **1**, 1-21.

Fungaro, D. A. e Silva, M. G. da (2002). **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** Quim. Nova, **25**, 1081-1085.

Gallard, H. e Gunten, U. (2002). **Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation.** Wat. Res., **36**, 65-74.

Gesehues, U. (1999). **Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of poly vinyl chloride.** Polymer Degradation and Stability, **68**, 185-196.

Góes, R. C. S. (1991). **Manual de toxicologia do refino de petróleo. Programa de toxicologia industrial.** 2ª edição.

Gouveia, C. A. K. (2000). **Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelreira utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de Fotocatalizadores.** Dissertação de Doutorado. Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal do Paraná.

Grassi, M. T. (2001). **As águas do planeta Terra**, Caderno Temática de Quim. Nova na Escola, **1**, 31-40.

Hildesheim, M. E.; Cantor, K. P.; Lynch, C. F.; Dosemeci, M., Lubin, J., Alavanja, M. e Craun, G. (1998). **Drinking water source and chlorination by-products. II Risk of colon and rectal cancers.** Epidemiology, **9**, 29-35.

Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. e Bahnemann, D. W., (1995). **Environmental Applications of semiconductor Photocatalysis.** Chemical Review, **95**, 69-95.

Hsiao, C. Y.; Martin, S. T.; Choi, W. e Bahnemann, D. W. (1995). **Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), and carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) with illuminated TiO<sub>2</sub> photocatalyst.** J. Catal., **82**, 418-423.

- Ibáñez, J. A.; Litter M. I. e Pizarro R. A. (2003). **Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on Enterobacter Cloacae.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **157**, 81-85.
- Kagaya, S.; Shimizu, K.; Araf, R. e Hasegawa, K. (1999). **Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminium chloride.** Wat. Res., **33**, 7, 1753 – 1755.
- Kikuchi, Y.; Sunata, K.; Iyoda, T.; Hashimoto, K. e Fujishima, A (1997). **Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect.** J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **106**, 51-56.
- Kondo, M. M. e Jardim, W. F. (1991). **Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst.** Wat. Res., **25**, 3-827.
- Kondo, M. M.; Orlanda, J. F. F.; Ferreira, M. G. A. B. e Grassi, M. T. (2003). **Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismo em ambientes interiores.** Quim. Nova, **26**, 1-3.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. e Yates Jr., T. (1995). **Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results.** Chem. Rev., **95**, 735-758.

- Macêdo, J. A. B. de e Barra, M. M. (2003). **Processo de desinfecção com derivados clorados orgânicos em água para abastecimento público**. 3º Encontro Mineiro de Ensino de Química, UFV – Viçosa –MG, 1-21.
- Mansilla, H. D.; Yeber, M. C.; Freer, J.; Rodríguez, J. e Baeza, J (1997). **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry**. Wat. Sci. Tech., **35**, 273-278.
- Mathews, R. W. (1991). **Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysis TiO<sub>2</sub> on sand**. Wat. Res., **25**, 1169-1176.
- Matthews, R.W. (1987a). **Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide**, J. Phys. Chem., **91**, 3328-3333.
- Matthews, R.W. (1987b). **Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO<sub>2</sub> as a stationary phase**, Solar Energy, **38**, 405-413.
- Mazzarino, I.; Piccinini, P. e Spinelli, L. (1999). **Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors**. Catal. Today, **48**, 315-321.

Mills, A. e Hunte, S. L. (1997). **An overview of semiconductor photocatalysis.** J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **108**, 1-35.

Moreira-Nodermann, L. M. (1987). **A geoquímica e o meio ambiente,** Geochimica Brasiliensis, **1**, 889-107.

Mota Filho, C. R.; Freitas, J. W. e Pádua, V. L. (2003). **Desempenho da filtração direta descendente em função da granulometria do meio filtrante, da dosagem de coagulante e da dosagem de pré-oxidante.** In: ABES – 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville.

Nogueira, R. F. P.; Jardim W. F. (1996). **TiO<sub>2</sub>-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light.** Solar Energy, **56**, 471-477.

Oliveira, W. E.;Gaglianone, S.; Yassuda, E. R.; Nogami, P. S.; Pereira, B. E. B. e Martins, J. A. (1976). **Técnica de abastecimento e tratamento de água.** 2ºed. São Paulo: CETESB, 549p.

Oliver, B. G.; Cosgrove E. G. e Carey, J. H. (1979). **Effect of suspended sediments on the photolysis of organics in water.** Environ. Sci. Technol., **13**, 1075-1077.

Petrucci, E. G. (1975). **Concreto de cimento portland .** 2º edição. Editora Globo.

Pozzo, R. L.; Baltanás, M. A. e Cassano, A. E. (1997). **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** Catal. Today, **39**, 219-231.

Pruden, A. L. e Ollis, D. F. (1983). **Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide.** Environ. Sci. Technol., **17**, 628-631.

Rachel, A.; Subrahmanyam, M. e Boule, P. (2001). **Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids.** Applied Catal., **37**, 301-308.

Roig B.; Gonzalez, C. e Thomas, O. (2002). **Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy.** Spectrochimica Acta, **59**, 303-307.

Sánchez, B.; Cardona, A.I.; Peral, J. e Litter, M.I. (2001). **Purificación de gases por fotocatalisis heterogênea: estado del arte.** In: **CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea.**

Sawyer, C. N.; McCarty, P.L. e Parkin, G.F., (1994). **Chemistry for Environmental Engineering.** 4º Ed., Editora McGraw-Hill, 658.

- Skoog, D. A.; Holler F. J. e Nieman T. A. (2002). **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre, 5° Ed., Ed. Bookman.
- Souza, A. C. (2003). **Imobilização de TiO<sub>2</sub> em vidro para tratamento de efluentes**. Dissertação de mestrado. Pós Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá - MG.
- Takiyama, M. M. K. (1990). **Fotodegradação de compostos orgânicos por catalise heterogênea**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química- Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Takiyama, M. M. K, (1996). **Surface modification and immobilization of the photocatalyst TiO<sub>2</sub>**. Dissertação de doutorado, University of Delaware, EUA.
- Tang, W. Z. e Tassos, S. (1998). **Mechanisms of trihalomethanes by Fenton`s reagent**. *Wat. Res.*, **31**, 1117-1125.
- Teixeira, C. P. A. B. (2002). **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. Dissertação de Doutorado, Pós Graduação em Saneamento e Ambiente – Universidade Estadual de Campinas, SP.

Tryba, B.; Morawski, A. W.; Inagaki, M. (2002). **Application of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon to the removal of phenol from water.** Applied Catal., **1274**, 1-7.

[www.clorosur.org](http://www.clorosur.org), data de acesso 03/10/2000.

[www.estado.com.br](http://www.estado.com.br), data de acesso 13/10/2000.

[www.formosaonline.com.br](http://www.formosaonline.com.br), data de acesso 07/09/2000.

[www.hojemaringa.com.br](http://www.hojemaringa.com.br), data de acesso 18/10/2000.

Xi, W. e Geissen, S.-U (2001). **Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration.** Wat. Res., **35**, 1256- 1262.

Ziulli, R. L. e Jardim, W. F. (1997). **Mecanismo de Fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** Quím nova, **21**, 319-325.