

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

Andrei Pavei Battisti

**AVALIAÇÃO DO EFEITO FOTOCATALÍTICO DO TiO_2 EM TINTA
ACRÍLICA NA DEGRADAÇÃO DE TOLUENO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. nat.
Humberto Jorge José
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de
Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Battisti, Andrei Pavei

Avaliação do Efeito Fotocatalítico do TiO_2 em Tinta Acrílica na Degradação de Tolueno / Andrei Pavei Battisti; orientador: Humberto Jorge José; coorientadora: Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. Florianópolis, UFSC, Centro Tecnológico, 2016.

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Tinta fotocatalítica. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Composto orgânico volátil 4. Tolueno. I. José, Humberto Jorge. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Andrei Pavei Battisti

“AVALIAÇÃO DO EFEITO FOTOCATALÍTICO DO TiO_2 EM TINTA ACRÍLICA NA DEGRADAÇÃO DE TOLUENO”

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 23 de agosto de 2016.

Prof.a. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof.a. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientadora

Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa
Engenharia Sanitária e Ambiental/UFSC

Prof^a Dr^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz
Engenharia de Alimentos/UFSC

Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri
Engenharia Química/UFSC

Este trabalho é dedicado à
minha família, em especial aos meus
pais Paulo e Marilene.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial aos meus pais Paulo Cesar Battisti e Marilene Pavei Battisti, que sempre apoiaram minhas decisões, dando força e incentivo para seguir em frente e persistir incansavelmente até a conclusão desta etapa em minha vida.

Amplio os agradecimentos à toda a minha família, em particular ao meu irmão Anderson, pela ajuda na elaboração e revisão deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aos seus professores e funcionários, pela oportunidade de realizar esta especialização em minha carreira profissional.

Ao Professor Humberto Jorge José, pela orientação através de conhecimentos técnicos e de elaboração desta dissertação, além de proporcionar todos os itens necessários das etapas deste trabalho.

À minha coorientadora, Professora Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pela oportunidade que me deu de fazer parte da equipe do LEMA e pelos conhecimentos e conselhos transmitidos.

A todos os pesquisadores do laboratório LEMA, pelo companheirismo do dia-a-dia e nas integrações da equipe, sempre com pratos de muito bom gosto feitos por cada integrante da equipe. Em especial agradeço à Yenny, Suelen, Alex, Diniara, Tatiana, Luciane, Zé Luiz, Michele, Maria, Camilla e Rosangela.

Agradeço a amizade e parceria do Alex Basso, por ser sempre prestativo na ajuda da realização dos experimentos e na elaboração deste trabalho.

Ao amigo Rafael Dias, pelos conselhos na elaboração dos experimentos e ensinamentos de química, juntamente à amiga Letícia Costa, que juntos ajudaram a firmar a parceria do LEMA com a empresa Anjo Tintas.

À empresa Anjo Tintas, pelo fornecimento da tinta acrílica formulada especialmente para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro do projeto e concessão da bolsa de estudo.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises MEV e EDS.

A todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O estudo de técnicas eficazes e economicamente viáveis para degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) presentes no ar é importante devido aos inúmeros problemas à saúde humana associados à inalação desses poluentes atmosféricos. Este trabalho visou o estudo de aplicação de uma tinta acrílica com propriedades fotocatalíticas para degradar o tolueno, um poluente orgânico frequentemente encontrado na atmosfera. Tintas com propriedades fotocatalíticas foram obtidas pela adição de TiO_2 sob a forma anatase, nas proporções de 0, 10, 15, 20 e 50% em massa (base seca) usando como base tinta acrílica comercialmente disponível. Os estudos da cinética de degradação do tolueno foram realizados numa unidade experimental sob irradiação UV, avaliando-se os efeitos das condições operacionais na cinética de oxidação fotocatalítica do tolueno e na autodegradação dos compostos orgânicos presentes na formulação das tintas. Os produtos desses dois processos, que ocorrem em paralelo durante a exposição da tinta à radiação UV, foram analisados e parcialmente identificados por GC/MS. Os resultados mostraram que tolueno é convertido fotocataliticamente em compostos oxidados com menor peso molecular, que ficam aderidos à superfície total, ou parcialmente, na superfície recoberta com a tinta. Observou-se também, que a autodegradação dos componentes orgânicos presentes na formulação da tinta é um fenômeno importante, que contribui para o aparecimento de diversos compostos orgânicos parcialmente oxidados, causados pelo efeito fotocatalítico do dióxido de titânio presente em sua formulação.

Palavras-chave: tinta fotocatalítica, fotocatalise heterogênea, composto orgânico volátil, tolueno.

ABSTRACT

The study of effective and economically viable techniques for degradation of volatile organic compounds (VOC) in the air is important due to a great number of human health problems associated with these pollutants inhalation. This work studied the application of an acrylic paint with photocatalytic property as an alternative to degrade toluene, an organic pollutant often found in the atmosphere. Paints with photocatalytic properties were obtained by adding TiO_2 in anatase form in the following proportions: 0, 10, 15, 20 and 50% weight (dry basis) into a commercially available acrylic-based paint. Studies of toluene degradation kinetics were performed using an experimental system under UV irradiation, evaluating the effects of operating conditions on photocatalytic oxidation kinetics of toluene and self-degradation of organic compounds existent in paint formulation. The products of these two processes, which occur at the same time during the paint exposition to UV radiation, were analyzed and partially identified by GC/MS. The results showed that toluene is photocatalytically converted into lower molecular weighted oxidized compounds, and remain adsorbed to the whole or partially surface covered with paint. It was also observed that the self-degradation of the organic components in the paint formulation is an important phenomenon that contributes to the generation of many partially oxidized organic compounds, caused by the photocatalytic effect of the titanium dioxide present on its formulation.

Keywords: photocatalytic paint, heterogeneous photocatalysis, volatile organic compound, toluene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concentrações globais anuais médias em 2009 de material particulado por densidade populacional.....	27
Figura 2. Semelhança entre a Fotocatálise e a Fotossíntese	33
Figura 3. Esquema representativo do processo fotocatalítico na superfície de um material semiconductor	34
Figura 4. Estruturas cristalinas do TiO ₂ : rutilo (A), anatase (B) e bruquita (C)	35
Figura 5. Aplicações do Dióxido de Titânio como Fotocatalisador.	36
Figura 6. Espectro eletromagnético indicando a localização da radiação ultravioleta.....	37
Figura 7. Processos de reação gerais para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos	38
Figura 8. Rotas de reação propostas para a oxidação fotocatalítica de tolueno em fase gasosa.....	40
Figura 9. Composição geral das tintas	45
Figura 10. Classificação das Tintas.....	46
Figura 11. Estrutura da resina acrílica presente na tinta estudada neste trabalho – Copolímero Estireno-Acrilato de Butila.....	48
Figura 12. Aplicação de tinta fotocatalítica no túnel Umberto I, em Roma, Itália	50
Figura 13. Fluxograma de preparação da tinta fotocatalítica.....	60
Figura 14. Vista do reator com a tinta fotocatalítica aderida ao suporte em (a) vista superior e (b) vista em perspectiva.	62
Figura 15. Montagem Experimental. (P) regulador de Pressão, (R) rotâmetro, (S-tol) saturador de tolueno, (S-água) saturador de água (umidificador), (G) banho de gelo, (t) termômetro, (T) tubulação, (V) válvula, (H) higrômetro, (C) pontos de coleta, (E) exaustão, (FR) fotorreator, (B) bolhometro, para GC/MS ou GC/FID.....	64
Figura 16. Montagem do fotorreator (vista frontal).....	66
Figura 17. Curva de Calibração utilizada para quantificação de tolueno no GC/MS.....	77
Figura 18. Curva de Calibração utilizada para quantificação de CO ₂ no GC/TCD-FID.....	77
Figura 19. Imagens obtidas por MEV do suporte de manta de vidro original (a), (b); e da manta com o filme de tinta, com ampliação de 50 vezes (c); (d) 500 vezes; e (e) 1000 vezes.	82
Figura 20. Imagens de MEV mostrando uma tinta fotocatalítica com 20% de TiO ₂ suportado em fibra de vidro com (a) ampliação de 50 vezes; (b) 500 vezes; e (c) 1000 vezes.....	84

Figura 21. Perfis de conversão de tolueno encontrados para proporções de 0, 10, 15, 20 e 50% de TiO ₂	86
Figura 22. Perfil de CO ₂ típico nas etapas do experimento para proporção de 20% de TiO ₂	88
Figura 23. CO ₂ formado para as proporções de 0, 10, 15 e 20% (sem tolueno) e 50% (com e sem tolueno) de TiO ₂ na tinta.	89
Figura 24. Imagens MEV de 10%, 20% e 50% de TiO ₂ P25 incorporado a tinta (a,c,e) antes e (b,d,f) depois dos testes, respectivamente, com ampliação de 500 vezes.	93
Figura 25. Mudança na coloração da tinta causada pela exposição à luz UV (a) antes e (b) depois da reação de fotocatalise.	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Identificadores, Propriedades Físico-químicas, Toxicidade e Limites de exposição do tolueno.....	30
Quadro 2. Propriedades Básicas da Tinta Acrílica.	59
As condições de processo, para realização dos experimentos deste trabalho, foram escolhidas a partir dos resultados de Lopez (2015), que utilizou o TiO_2 sem a presença de tinta como fotocatalisador, e obteve condições ótimas de conversão de tolueno e sua oxidação completa a CO_2 na presença de umidade. Estes valores estão listados no Quadro 3.	
Quadro 3. Variáveis de processo teóricas utilizadas em todos os experimentos deste trabalho.	66
Quadro 4. Constantes de Antoine ($P=1$ bar e T em Kelvin).	68
Quadro 5. Características do Cromatógrafo a Gás GC/MS Shimadzu QP 2010 Plus.	71
Quadro 6. Método de análise utilizado para medições da concentração de tolueno no GC/MS.....	72
Quadro 7. Método utilizado para análise qualitativa dos intermediários formados pela decomposição da tinta.	73
Quadro 8. Características do Cromatógrafo a Gás GC Shimadzu 2014ATFSPL.....	74
Quadro 9. Método de análise utilizado para quantificação de CO_2 no GC/TCD-FID.....	75
Quadro 10. Intermediários adsorvidos antes e após reações fotocatalíticas detectados por GC/MS.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da Tinta Acrílica.....	58
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do TiO ₂ P25.....	59
Tabela 3. Propriedades das Curvas de Calibração.	78
Tabela 4. Porcentagem em massa dos elementos químicos de uma amostra de tinta acrílica, aderida ao suporte de fibra de vidro, com ausência e presença de 20% TiO ₂	85
Tabela 5. Composição elementar (% em massa) da tinta fotocatalítica antes e depois dos testes na presença e ausência de TiO ₂ e/ou tolueno.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Três dimensões
A, B, C	Constantes de Antoine
AO7	Corante Ácido Laranja 7
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CAS	Chemical Abstracts Service
$C_{e,i}$	Concentração de entrada da espécie i
C_i	Concentração da espécie i
CID	Classificação Estatística Internacional de Doenças e Problemas Relacionados com a Saúde
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
COV	Composto Orgânico Volátil
$C_{s,i}$	Concentração de saída da espécie i
E	Energia
e^-	Elétron
EDS	Espectrometria por Dispersão de Energia
EPA	Environmental Protection Agency
FC	Fotocatálise/Oxidação fotocatalítica
FCH	Fotocatálise heterogênea
GC/TCD-	Cromatógrafo gasoso com detectores de condutividade
FID	térmica e de ionização de chama
GC/MS	Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas
h	Constante de Planck
h^+	Lacuna positiva
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
I	Intensidade luminosa
IDLH	Imediatamente perigoso à vida ou à saúde
ISO	International Organization for Standardization
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LD	Limite de detecção
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LQ	Limite de quantificação
m	Coefficiente angular
m/z	Razão massa/carga

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NIST	National Institute of Standards and Technology
NO _x	Óxidos nitrosos
•Cl	Radical cloro
•HO ₂	Radical hidroperoxil
•O ₂ ⁻	Radical superóxido
•OH	Radical hidroxila
OMS	Organização Mundial de Saúde
OSHA	Occupational Safety and Health Organization
PCE	Percloroetileno
PFA	Perfluoroalcoxialcanos
PM ₁₀	Material particulado de diâmetro inferior a 10µm
POA	Processo Oxidativo Avançado
ppmv	Partes por milhão em volume
P _v	Pressão de vapor
PVC	Policloreto de vinila
Q	Vazão volumétrica
RH	Representação geral de um composto orgânico
s	Desvio padrão
SWA	Limite de exposição de curta duração
T	Temperatura
TFC	Tinta Fotocatalítica
TiO ₂	Dióxido de titânio
TNT	Trinitrotolueno
TWA	Concentração média ponderada no tempo
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UR	Umidade Relativa
UV	Ultravioleta
X	Conversão
y	Fração molar na fase gasosa
θ	Ângulo de contato
λ	Comprimento de onda
v	Frequência de onda
τ	Tempo de residência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA MUNDIAL	27
3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	28
3.2.1 Tolueno	29
3.2.2 Características, Propriedades e Níveis de Toxicidade do Tolueno	29
3.3 TECNOLOGIAS ATUAIS PARA REMOÇÃO DE COV	31
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	32
3.4.1 Fundamentos da fotocatalise.....	33
3.4.2 Dióxido de Titânio	34
3.4.3 Espectro Eletromagnético e Radiação Ultravioleta	36
3.4.4 Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos utilizando TiO ₂ e luz UV na fotocatalise	38
3.4.5 Fatores que influenciam o processo de fotocatalise heterogênea	41
3.4.6 Intermediários gerados na FC, desativação e regeneração do fotocatalisador	44
3.5 TINTAS.....	44
3.5.1 Composição Geral das Tintas	44
3.5.2 Tintas Acrílicas	48
3.6 TINTAS FOTOCATALÍTICAS.....	49
3.6.1 Estudos com NO _x	49
3.6.2 Estudos com Compostos Orgânicos Voláteis.....	52
3.6.3 Influência dos componentes da tinta no efeito fotocatalítico.....	52
3.6.4 Auto-degradação e processo de ativação da tinta fotocatalítica.....	53
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	57
4.1 REAGENTES E PADRÕES	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA TINTA FOTOCATALÍTICA	57
4.2.1 Tinta Acrílica	58
4.2.2 Dióxido de Titânio P25.....	59
4.3 PREPARAÇÃO DA TINTA FOTOCATALÍTICA E ADERÊNCIA AO SUPORTE DE FIBRA DE VIDRO	59

4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA E ELEMENTAR DA TINTA FOTOCATALÍTICA ADERIDA AO SUPORTE	62
4.5 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	63
4.6 OPERAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	66
4.7 ETAPAS DOS EXPERIMENTOS.....	69
4.7.1 Verificação de Vazamentos no Sistema e Estabilização da Temperatura do Reator.....	69
4.7.2 Estabilização da Corrente de Entrada.....	69
4.7.3 Adsorção dos Reagentes na Tinta Fotocatalítica Aderida ao Suporte de Fibra de Vidro	70
4.7.4 Reação Fotocatalítica.....	70
4.8 COLETA E ANÁLISE DOS GASES	70
4.8.1 Coleta das amostras	70
4.8.2 Determinação da concentração de tolueno.....	71
4.8.3 Determinação dos compostos intermediários formados na degradação do tolueno e da tinta.....	72
4.8.4 Determinação da concentração de CO ₂	74
4.8.5 Curvas de calibração	75
4.8.6 Determinação da conversão de tolueno e do tempo de residência.....	78
4.8.7 Quantificação da degradação de tolueno e da tinta.....	78
4.9 EXTRAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS	79
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS.....	81
5.1.1 Imagens de MEV da tinta acrílica e da tinta fotocatalítica.....	81
5.1.2 Análises de EDS da tinta acrílica e da tinta fotocatalítica.....	85
5.2 ESTUDO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TIO ₂ NO EFEITO FOTOCATALÍTICO SOBRE A TINTA E O TOLUENO. 86	
5.2.1 Conversão de tolueno.....	86
5.2.2 Formação de CO ₂	87
5.2.3 Diferenças encontradas na composição química da tinta com fotocatalisador, após reação fotocatalítica, por meio de análises de EDS.....	91
5.2.4 Diferenças morfológicas da tinta fotocatalítica após reação fotocatalítica, por meio de análises de MEV.....	92
5.3 INTERMEDIÁRIOS ADSORVIDOS NA TINTA APÓS REAÇÃO FOTOCATALÍTICA	94
6 CONCLUSÃO	99
7 REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica causada pela emissão direta ou indireta de gases, vapores, partículas sólidas, líquidos em suspensão, ou materiais biológicos, tem sido citada pela Organização Mundial da Saúde como uma das principais ameaças do século XXI à saúde pública. Estudos desta organização indicam que a poluição do ar prejudica a saúde da população, agrava sintomas de doenças respiratórias e cardiovasculares, e reduz a expectativa de vida.

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) (ou da sigla em inglês VOC – *Volatile Organic Compounds*), merecem atenção especial dentre os poluentes atmosféricos, pois além dos danos diretos causados pelas reações que acontecem na atmosfera, os COV também podem afetar diretamente a saúde humana – a maioria destes compostos é tóxica e muitos são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos (THOMSON et al., 1985). Os COV têm sido encontrados em quantidades consideráveis na atmosfera, principalmente em grandes centros urbanos e nas áreas industriais (ALBUQUERQUE, 2007; SEINFELD; PANDIS, 1998). Diante deste cenário, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas eficazes no controle de emissão de COV na atmosfera. Nos últimos anos, esta preocupação impulsionou diversas técnicas de degradação destes componentes, transformando-os em compostos menos tóxicos, tais como a oxidação térmica, oxidação catalítica e os processos de oxidação avançada (POA).

A fotocatalise heterogênea (FCH) tem-se demonstrado como uma técnica promissora de oxidação avançada de uma grande variedade de poluentes. Pode usar a luz solar como fonte de energia e ser realizada em condições atmosféricas, sem limitações de temperatura e pressão, e pode ser realizada utilizando materiais de custo relativamente baixo. Como produtos da oxidação completa, gera CO_2 e H_2O , que são compostos não tóxicos.

Os fotocatalisadores mais comumente utilizados para a descontaminação ambiental (oxidação de COV, de NO_x , etc.) são os óxidos e sulfetos semicondutores. Dentre estes, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2), pelas propriedades fotocatalíticas superiores deste semicondutor. Este fotocatalisador pode ser utilizado em sua forma pura ou incorporado à formulação de diversos materiais como tintas, cimento, asfalto e vidros. Estudos publicados demonstram resultados positivos quando estes materiais são combinados em proporções de 10% de TiO_2 . (GUERRINI; PECCATI, 2007; MAGGOS et al; 2007).

No caso da incorporação de TiO_2 em tintas, a combinação chamada de Tinta Fotocatalítica (TFC) pode ser aplicadas em diferentes elementos construtivos, como ruas, edifícios, túneis, entre outros. Estas superfícies, quando revestidas por tinta fotocatalítica, formam uma camada 3D, com grande área superficial, onde nanopartículas de TiO_2 em presença de luz, formam superfícies capazes de degradar poluentes (ANGELO; ANDRADE, 2014).

O TiO_2 é utilizado como pigmento na formulação de tintas. Este componente encontra-se sob a forma rutilo, cuja fotoatividade é pequena ou desprezível. Assim, para que ocorra efeito fotocatalítico, é preciso adicioná-lo sob a forma anatase. Entretanto, a adição deste TiO_2 fotocatalítico pode promover também a auto-degradação da própria tinta (GEISS et al., 2012). Como a maior parte dos estudos de avaliação das tintas fotocatalíticas objetiva a conversão de NO_x e COV, a auto-degradação da tinta, que ocorre em reações em paralelo, nem sempre é avaliada ou medida. Esta medição pode ser acompanhada através de leituras da concentração de CO_2 gerado no processo.

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de uma tinta fotocatalítica na oxidação de um composto da classe dos COV – o tolueno, bem como a auto-degradação da tinta acrílica comercial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetivou estudar a avaliação do efeito fotocatalítico de diferentes percentuais de TiO_2 incorporados em uma tinta acrílica na degradação de tolueno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um reator fotocatalítico de fluxo contínuo em escala laboratorial;
- Incorporar o dióxido de titânio anatase na formulação de uma tinta acrílica comercial;
- Estudar o efeito da adição de TiO_2 incorporado à tinta acrílica na degradação do tolueno, analisando a sua conversão;
- Avaliar a degradação dos compostos da tinta, via formação de CO_2 ;
- Identificar os compostos intermediários formados na reação;
- Avaliar o potencial da tinta fotocatalítica como um método alternativo para a degradação de tolueno.

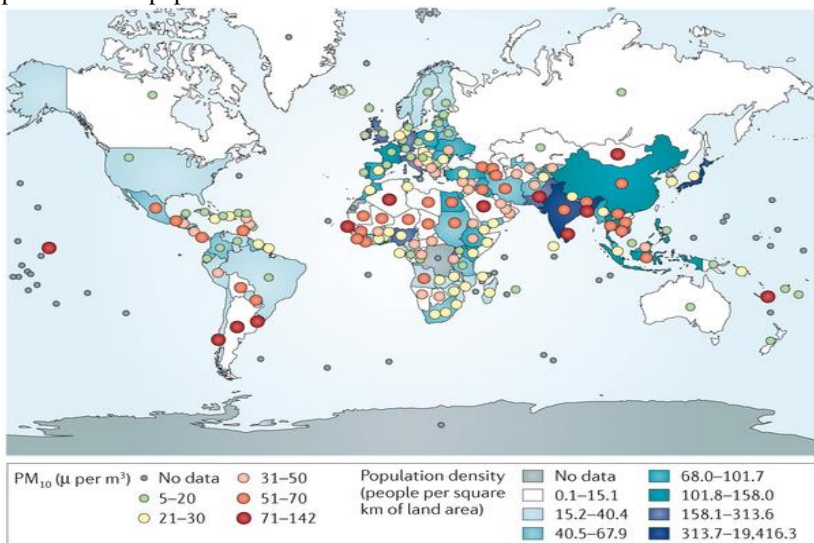
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA MUNDIAL

O crescimento populacional desenfreado e o aumento da atividade industrial nas últimas décadas têm gerado grandes problemas de poluição ambiental, alcançando níveis críticos que comprometem o equilíbrio da vida no planeta. Como reportado por Waters et al. (2016), esta alteração no ambiente causada pelos humanos é suficientemente agressiva a ponto de causar danos irreversíveis.

Segundo a base de dados sobre poluição ambiental apresentada em maio deste ano pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 2016), oito em cada dez pessoas que vivem em zonas urbanas respiram um ar com níveis de poluição que supera os limites recomendados pela organização, com uma situação notoriamente mais grave nos países de renda média e baixa. A Figura 1 mostra um mapa que compara a densidade populacional de 2009 com a concentração de material particulado com diâmetro entre 2,5 e 10 μm (PM_{10}) no mundo, com base em dados do Banco Mundial.

Figura 1. Concentrações globais anuais médias em 2009 de material particulado por densidade populacional.



Fonte: Fajersztajn, L., et al. 2013.

Enquanto em países desenvolvidos como os Estados Unidos, Canadá e a maioria dos países europeus, apresentam os índices mais baixos de poluição, entre 5 e 20 microgramas de material particulado inalável por metro cúbico de ar por ano ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{ano}^{-1}$), as nações em desenvolvimento, que estão concentradas na América do Sul, no Norte da África e nas regiões próximas à Índia e à China, ficaram nas faixas mais altas, entre $71 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $142 \mu\text{g.m}^{-3}$, sendo que o recomendado pela OMS são valores abaixo de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$.

A OMS atribui mais de sete milhões de mortes por ano à poluição do ar. Esta poluição é responsável pela ocorrência de diversas doenças, como câncer de pulmão, doenças respiratórias, aumento do risco de derrame cerebral e cardiopatia (OMS, 2016).

3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

COV são uma classe importante de poluentes altamente reativos que se convertem facilmente em vapores ou gases em condições ambientes.

Alguns dos COV mais utilizados são: formaldeído, clorobenzeno, benzeno, tolueno, xileno, acetona, percloroetileno ou acetato de etila. Nos ambientes internos, como em nossos lares, estes compostos são liberados a partir de uma grande variedade de fontes, incluindo: produtos de uso domésticos, aromatizadores de ar, materiais de mobiliário e de construção, como tintas, solventes, vernizes, colas ou vapores de combustível armazenado. Nos ambientes externos, podem ser liberados em processos industriais, tais como na aplicação de lacas, fabricação do aço, fundição de sucatas, produção de materiais sintéticos, queima de combustíveis como a gasolina, emprego de aromatizantes, desengorduramento de peças, lavagem a seco de peças de roupa e muitas outras atividades que se desenvolvem tanto a nível industrial como em nível doméstico. Também são emitidos à atmosfera a partir de tanques industriais, operações de refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural.

As concentrações de alguns COV são consideravelmente maiores no ar de ambientes internos do que de ambientes externos, sendo estes os poluentes químicos mais abundantes no ar que respiramos (BARI et al., 2015; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2016; MO et al., 2009; STOCCO et al., 2008; VILDOZO et al., 2011).

Os COV presentes no ar, quando inalados podem causar danos à saúde humana, afetando órgãos vitais e o sistema nervoso central, causando vários sintomas como: dor de cabeça, irritação do sistema

respiratório, tontura e náusea. Os COV podem ser classificados como um perigo para a saúde ocupacional, em edifícios de escritórios, veículos rodoviários e cabines de aeronaves. É um fato reconhecido que algumas espécies de COV são cancerígenas em humanos, por exemplo, benzeno e formaldeído (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2015), enquanto outras espécies de COV são cancerígenas em animais e potencialmente cancerígenas em humanos, como o tolueno, p-diclorobenzeno e etilbenzeno (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2016).

3.2.1 Tolueno

O tolueno, também conhecido como metil benzeno, metil benzol, fenil metano ou toluol, é um dos mais significativos representantes dos COV na classe dos aromáticos, juntamente com benzeno e xileno. É uma das substâncias presentes desde 1990 na lista dos 187 Compostos Perigosos do Ar (*Hazardous Air Pollutants*) feita pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US Environmental Protection Agency, EPA*).

Diversos estudos mostram que o tolueno é o composto encontrado em maior concentração em ambientes industriais e urbanos em diferentes partes do mundo, como na China, Turquia, Coreia, Espanha e França (CAI, 2010; CIVAN, 2015; YOO, 2011; RAS, 2009; BADOL, 2008).

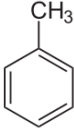
3.2.2 Características, Propriedades e Níveis de Toxicidade do Tolueno

Segundo o PubChem, um dos maiores e confiáveis bancos de dados abertos de química da internet, o tolueno é um líquido incolor não corrosivo, de aspecto límpido, odor aromático característico, muito pouco solúvel em água, que produz um vapor irritante e explosivo mais pesado que o ar. Naturalmente, é encontrado no petróleo, podendo também ser produzido pela manufatura do coque a partir do carvão. O tolueno é matéria-prima para obtenção de derivados do benzeno, sacarina, medicamentos, corantes, perfumes, TNT e detergentes. É adicionado aos combustíveis de aviação e automotivos como antidetonante e usado como solvente para pinturas, revestimentos, borrachas, resinas, e diluente em lacas nitrocelulósicas e em adesivos.

Também é matéria-prima para fabricação do fenol, benzeno, cresol e uma série de outras substâncias orgânicas (PubChem, 2016).

As propriedades físico-químicas e níveis de toxicidade do tolueno encontram-se listados no Quadro 1.

Quadro 1. Identificadores, Propriedades Físico-químicas, Toxicidade e Limites de exposição do tolueno.

Identificadores	
Número CAS	108-88-3
PubChem CID	1140
Propriedades Físico-Químicas	
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C_7H_8 ou $C_6H_5CH_3$
Massa molecular	$92,14 \text{ g.mol}^{-1}$
Massa específica a 25 °C	$0,867 \text{ g.cm}^{-3}$
Solubilidade em água a 25 °C	$0,59 \text{ mg.ml}^{-1}$
Ponto de fusão	$-94,9 \text{ °C}$
Ponto de ebulição	$110,6 \text{ °C}$
Pressão de vapor a 25 °C	$28,4 \text{ mmHg}$
Densidade do vapor	$3,1 \text{ (Ar=1)}$
Limiar de odor ^a	$2,8 \text{ ppm (8 mg.m}^{-3}\text{)}$
Toxicidade	
Rotas de exposição	Inalação, absorção pela pele, ingestão, contato com pele e/ou olhos.
Sintomas	Irritação dos olhos, barulho, confusão, euforia, tontura, dor de cabeça, fadiga muscular, danos ao fígado e rins.
Classificação de Câncer	Grupo D – não classificado como carcinogênico a humanos.

-continuação-

Limites de exposição	
Brasil, Portaria 3214 – NR 15 (MTE) ^b	78 ppm (290 mg.m ⁻³)
Recomendado pela NIOSH ^c	TWA ^e : 100 ppm (375 mg.m ⁻³) SWA ^f : 150 ppm (560 mg.m ⁻³)
Limite de exposição permissível (PEL) segundo norma OSHA ^d	TWA: 200 ppm Teto ^g : 300 ppm
IDLH ^h (NIOSH)	500 ppm

^(a) O limiar de detecção de odor é a menor concentração de um certo composto com odor que é perceptível pelo olfato humano; ^(b) Valor Limite de exposição segundo Portaria 3214/78 – NR 15 Anexo 11 do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE); ^(c) NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health*: Instituto Nacional para Saúde e Segurança Ocupacional dos Estados Unidos. Órgão governamental responsável por recomendar normas de saúde e segurança, define os limites de exposição recomendados (RELs) para 677 produtos químicos ou agrupamento de substâncias encontrados em ambientes de trabalho; ^(d) OSHA – *Occupational Safety and Health Organization*: Administração de Saúde e Segurança Ocupacional é um órgão também governamental que trabalha junto ao NIOSH desde 1974. Expõe os limites de exposição permissíveis (PELs) listados na Norma de Contaminantes do Ar da Indústria em Geral (General Industry Air Contaminants Standard) (29 CFR 1910.1000); ^(e) TWA – *Time-weighted average* – concentração média ponderada no tempo para um dia de trabalho de até 10 horas em uma semana de 40 horas; ^(f) ST – *Short-term exposure limit* – limite de exposição de curta duração de 15 minutos que não pode ser excedida durante todo o dia de trabalho; ^(g) Valor de exposição teto (*ceiling recommended exposure limit*) é o valor cujos limites de tolerância não podem ser ultrapassados em momento algum da jornada de trabalho ^(h) IDLH – *Immediately Dangerous to Life and Health* – concentração que é imediatamente perigosa à vida ou à saúde.

3.3 TECNOLOGIAS ATUAIS PARA REMOÇÃO DE COV

Diante do atual cenário de poluição ambiental e riscos à saúde, é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de realizar o tratamento de COV. A seleção da melhor técnica depende de fatores como a natureza química dos poluentes, os níveis de concentração e as condições de temperatura, pressão e meio existentes, além de aspectos econômicos.

Existem tratamentos físicos, químicos e biológicos disponíveis para a remoção de COV. Dentre os métodos mais comumente utilizados para o tratamento de COV estão a adsorção, um método regenerativo com uso frequente de carvão ativado, a oxidação térmica, oxidação catalítica e os processos de oxidação avançada (POA).

Dentre os processos oxidativos avançados se encontra a fotocatalise ou oxidação fotocatalítica (FC). Esta técnica tem sido bastante investigada no tratamento de COV. Pesquisas recentes mostram que a FC é uma técnica efetiva e promissora para degradar poluentes presentes no ar. Algumas das vantagens deste método são a rentabilidade, o aspecto de ser ambientalmente amigável, e operar à pressão e temperatura ambientes sem necessidade de usar outros produtos perigosos. A FC pode ainda degradar efetivamente contaminantes biológicos e COV, mesmo em baixas concentrações, formando produtos como CO_2 e H_2O , utilizando como força motriz a luz e como catalisador determinados materiais semicondutores (KOROLOGOS et al., 2012; MO et al., 2009). A FC é utilizada principalmente no tratamento de emissões gasosas industriais, para purificar e desodorizar ar de interiores, destruição de microrganismos e no tratamento de efluentes líquidos (KOROLOGOS et al., 2012; MUÑOZ-BATISTA et al., 2013; PALAU et al., 2012; ROCHETTO, 2012).

O grupo de pesquisas do LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente – da Universidade Federal de Santa Catarina, vem desenvolvendo estudos na área de remoção de COV de efluentes industriais, por meio de POA, utilizando fotocatalise em meio líquido e gasoso.

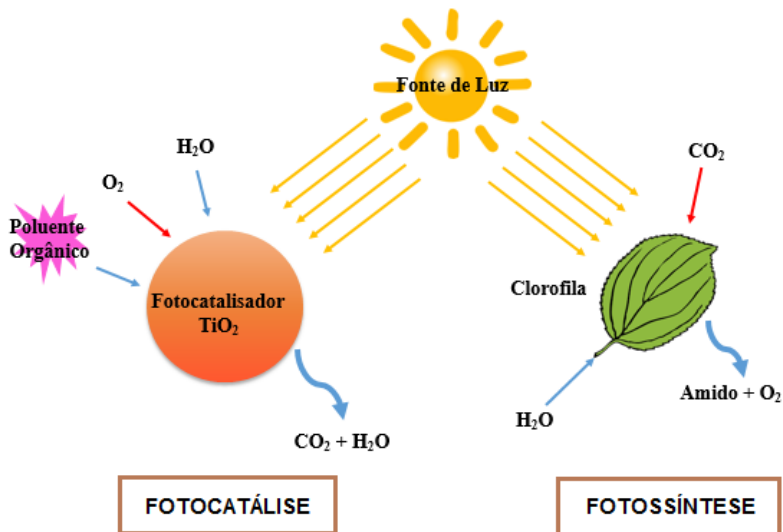
O presente trabalho é o primeiro de uma série de pesquisas referentes ao tratamento de poluentes do ar, com aplicação de tinta fotocatalítica. Outros estudos estão sendo realizados sobre as avaliações do efeito fotocatalítico de TiO_2 dopado com Terras Raras e óxido de grafeno na degradação de diversos poluentes.

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

De uma forma simples, a fotocatalise pode ser descrita como um processo de óxido-redução avançado, que utiliza um catalisador ativado por energia luminosa (fotocatalisador) (ÁGUIA et al, 2010). O processo pode ser visto como uma forma similar à fotossíntese. Porém, ao invés de uma molécula orgânica ser sintetizada com a luz, neste processo ocorre a quebra da molécula orgânica em outras menores, formando, por

exemplo, CO_2 e H_2O (Figura 2). O termo “heterogêneo” é utilizado pois o catalisador, geralmente no estado sólido, encontra-se em uma fase diferente em que se encontra o poluente, no estado líquido ou gasoso.

Figura 2. Semelhança entre a Fotocatálise e a Fotossíntese



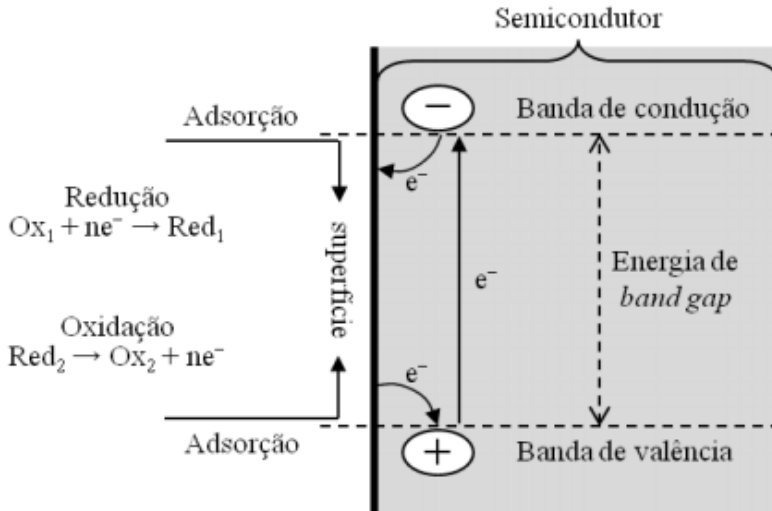
Fonte: autor.

3.4.1 Fundamentos da fotocatalise

A fotocatalise heterogênea envolve o uso de um material semicondutor que deve receber energia sob a forma de fótons provenientes de radiação luminosa. Este mecanismo catalisa reações de oxirredução, que mineralizam os poluentes orgânicos.

Um semicondutor é um material caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) (Figura 3).

Figura 3. Esquema representativo do processo fotocatalítico na superfície de um material semicondutor



Fonte: adaptado de Herrmann (2010).

A energia de *bandgap* é a energia necessária para transferir um elétron da BV para a BC. Esta energia, na fotocatalise, é proveniente da absorção de fótons de luz pelo material semicondutor, resultando na transferência de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na BV e um par e^- na BC. O valor de *bandgap* depende do tipo de semicondutor utilizado, geralmente valores na faixa de 2,0 a 3,5 eV. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxil (OH^\bullet) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor e iniciar reações de degradação dos poluentes orgânicos (FUJISHIMA et al., 2008; SUAVE, 2013).

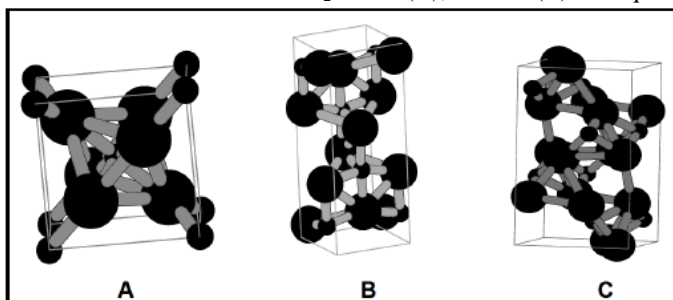
3.4.2 Dióxido de Titânio

O fotocatalisador mais utilizado é o TiO_2 , por oferecer diversas vantagens, tais como: fotoatividade e fotosensibilidade, estabilidade química, natureza não tóxica, elevada área superficial, ser passível de utilização à temperatura e pressão ambientes, valor de *band-gap* adequado para utilização com UV ou com ativação por luz solar, e custo relativamente baixo. É encontrado na natureza em três estruturas cristalinas, também chamadas formas alotrópicas: anatase, rutilo (ambas

tetragonais) e bruquita (ortorrômbica), sendo as duas primeiras mais usuais e estudadas. Devido a essas diferenças estruturais, cada forma alotrópica do dióxido de titânio possui densidades e bandas eletrônicas diferentes, resultando em maior ou menor fotoatividade (HEWER, 2006).

Na Figura 4 são mostradas as células unitárias dos cristais de TiO_2 nas formas alotrópicas rutilo (A), anatase (B) e bruquita (C), respectivamente.

Figura 4. Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (A), anatase (B) e bruquita (C)

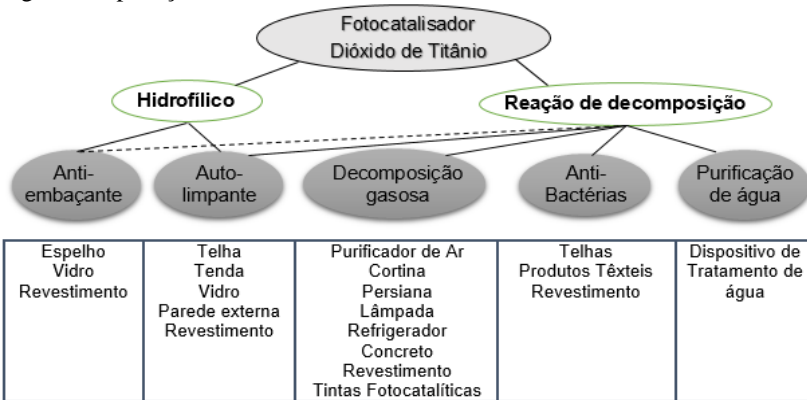


Fonte: Hewer (2006)

A forma rutilo, por exemplo, possui características morfológicas que dificultam a adsorção de O_2 em sua superfície, tornando-o inadequado para a utilização nos processos de fotocatalise heterogênea. Anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade e tem sido amplamente utilizada em experimentos de fotocatalise (Alberici, 1996; Hewer, 2006). A bruquita, por ser amorfa e não demonstrar fotoatividade, é pouco estudada.

A Figura 5 mostra as diferentes aplicações do TiO_2 , que podem ser utilizadas de acordo com o objetivo desejado.

Figura 5. Aplicações do Dióxido de Titânio como Fotocatalisador.



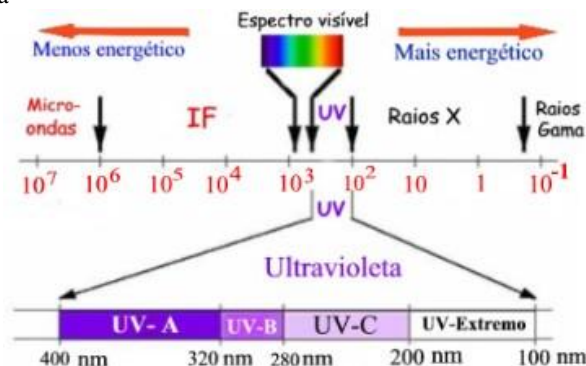
Fonte: Photocatalysis Industry of Japan (2016), modificado pelo autor.

Como uma possível aplicação dos efeitos fotocatalíticos no combate à poluição gasosa, o TiO_2 pode ser incorporado às tintas e quando aplicadas sobre superfícies são capazes de degradar diversos compostos orgânicos. O TiO_2 rutilo, comumente adicionado nas formulações da tinta como pigmento, pode ser substituído por TiO_2 na forma anatase, conferindo a atividade fotocatalítica à tinta.

3.4.3 Espectro Eletromagnético e Radiação Ultravioleta

O espectro eletromagnético pode ser definido como o intervalo que compreende todas as radiações eletromagnéticas que se propagam à velocidade da luz. Este intervalo, mostrado parcialmente na Figura 6, vai desde ondas de rádio, micro-ondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, raios-X, até os raios gama. Em menores valores de comprimentos de onda, as ondas vibram mais rapidamente e são mais energéticas (HARRIS, 2012).

Figura 6. Espectro eletromagnético indicando a localização da radiação ultravioleta



Fonte: Harris (2012).

O espectro eletromagnético mostra a distribuição da intensidade da radiação eletromagnética em relação ao seu comprimento de onda (λ) ou frequência (ν). A luz é constituída por fótons. Cada fóton transporta uma quantidade de energia E , que é dada pela Equação (1):

$$E = h\nu \quad (1)$$

Onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Dentro do espectro eletromagnético, as ondas ultravioletas (UV) têm comprimentos de onda entre 400 nm e 100 nm e frequências entre $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz e $30 \cdot 10^{14}$ Hz. Por vibrarem mais rapidamente, são mais energéticas do que as ondas do espectro visível. O espectro das ondas UV é usualmente dividido em 4 regiões:

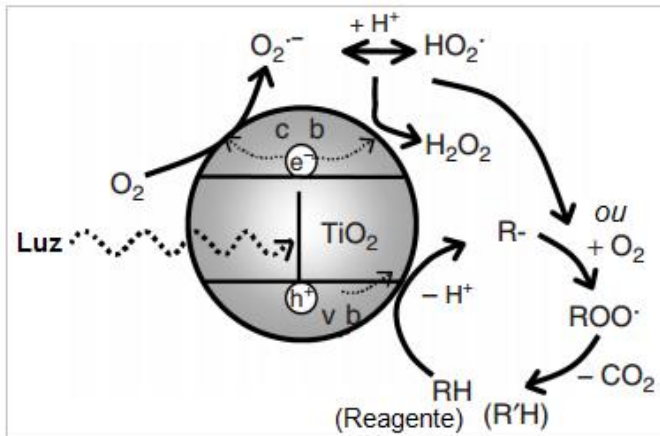
- UV-A ou ultravioleta longo, λ de 320 nm a 400 nm;
- UV-B ou ultravioleta médio, λ de 280 nm a 320 nm;
- UV-C ou ultravioleta curto, λ de 200 nm a 280 nm;
- UV-Extremo, λ de 100 nm a 200 nm.

A reação fotocatalítica está relacionada com o comprimento de onda compreendido pela fonte de irradiação utilizada e também com o espectro de absorvância do catalisador escolhido. No caso do TiO_2 a energia de *band-gap* está em torno de 3,2 eV, o que demanda radiações com λ menores que 384 nm. Assim, a radiação UV é necessária para que ocorra a excitação eletrônica do semicondutor (HEWER, 2006).

3.4.4 Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos utilizando TiO_2 e luz UV na fotocatalise

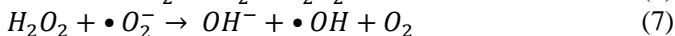
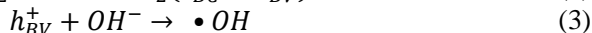
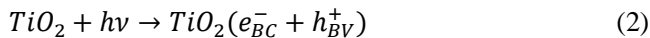
A Figura 7 esquematiza as etapas que ocorrem no processo de fotocatalise em uma partícula de TiO_2 .

Figura 7. Processos de reação gerais para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos



Fonte: Modificado de NOSAKA (2013).

Inicialmente, o composto orgânico, o oxigênio e a água são adsorvidos nos chamados sítios ativos, locais energéticos que favorecem a fixação destas moléculas na superfície do semicondutor. Em seguida, o semicondutor recebe uma energia luminosa maior ou igual ao seu *band-gap* (3,2 eV) e é ativado, gerando diversas espécies reativas de radicais em reações em cadeia, representadas pelas equações (2) a (7).



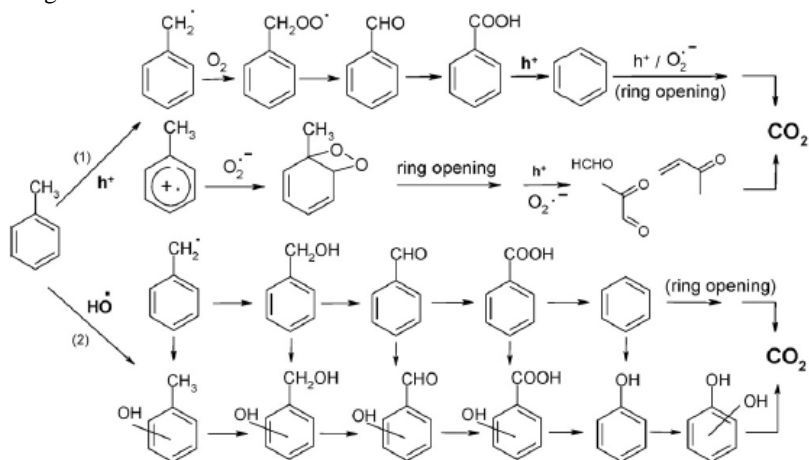
Quando o composto orgânico adsorvido entra em contato com a lacuna gerada h^+ , este fica suscetível ao ataque dos radicais hidroxila ($\bullet OH$), o mais importante radical gerado no processo.

Além das espécies de radicais hidroxila, existem outras ativas na realização da oxidação, como a superóxido ($\bullet O_2^-$) e hidroperóxil ($\bullet HO_2$). As reações da FC podem ser afetadas pela recombinação de elétrons e lacunas causando liberação de calor, pois compete com a transferência de cargas às espécies adsorvidas. A recombinação pode ocorrer na superfície ou dentro da partícula semicondutora. O oxigênio atua como receptor de elétrons, retardando estas reações de recombinação e^-/h^+ ao sequestrar o elétron da banda de condução e formar o íon superóxido conforme Equação 4, além da formação de peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila caso receba dois elétrons, conforme equações 5,6 e 7 (ROCHETTO, 2012).

Todos estes radicais gerados atuam na oxidação do composto orgânico, através de reações complexas em série e paralelo, que geram intermediários pertencentes a funções oxigenadas, tais como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas, até a sua completa oxidação a CO_2 e H_2O . No caso de compostos aromáticos, ocorre a ruptura do anel aromático, gerando compostos alifáticos de menor massa molecular (NOSAKA, 2013).

Sleiman et al. (2012) estudaram o mecanismo da oxidação fotocatalítica de tolueno, em fase gasosa, e observaram que o tipo de intermediário formado varia com o teor de umidade relativa: na ausência de vapor de água, quantidades traços de carbonilas de baixo peso molecular (formaldeído, metilglioxal, etc.) foram detectadas e quantificadas na fase gasosa; enquanto à uma umidade relativa de 40%, intermediários hidroxilados como cresóis e álcool benzílico foram observados. De acordo com os compostos adsorvidos no fotocatalisador, os autores propuseram um mecanismo de reação envolvendo principalmente a oxidação direta pelas lacunas geradas (h^+) em condições secas e o outro por $\bullet OH$ em nível de alta umidade relativa. A Figura 8 mostra as duas rotas da reação proposta pelos autores.

Figura 8. Rotas de reação propostas para a oxidação fotocatalítica de tolueno em fase gasosa.



Fonte: SLEIMAN et al. (2009).

Em baixas condições de umidade relativa ou vapor de água – rota proposta (1) – a reação é iniciada principalmente pela transferência de elétrons a partir do tolueno para o TiO_2 , com a formação de um radical catiônico e um radical benzil. O radical benzil pode reagir com O_2 para formar um radical peroxi-benzil, que se decompõe termicamente na superfície resultando em benzaldeído e radicais $\bullet\text{OH}$. Em paralelo, o radical aromático catiônico também pode reagir com o radical $\bullet\text{O}_2^-$ e formar um intermediário peróxido em ponte aromático, cuja estrutura é instável e sofre uma rápida abertura do anel aromático, que leva a uma liberação de várias carbonilas alifáticas. O benzaldeído pode ser ainda oxidado a ácido benzoico, que por sua vez se decompõe na superfície do TiO_2 , dando origem a benzeno e CO_2 . A reação continua por uma série de etapas de oxidação por lacunas positivas (h^+), oxigênio e $\bullet\text{OH}$ em menor proporção, levando finalmente à formação de CO_2 .

Em níveis mais altos de umidade – rota proposta (2) – ocorre inicialmente a adição de um $\bullet\text{OH}$ sobre o anel aromático de tolueno conduzindo à formação de cresóis (o, m, p-cresol) ou a abstração de H a partir do grupo metil do tolueno pelo $\bullet\text{OH}$, resultando na produção de álcool benzílico. Este último composto pode ser oxidado a benzaldeído e posteriormente, a ácido benzoico, sofrendo decomposição à benzeno e CO_2 , conforme descrito anteriormente. Ao mesmo tempo, uma série de etapas de hidroxilações do anel aromático pode ocorrer e levar à

formação de intermediários hidroxilados (hidroxi-benzaldeído, hidroquinona, etc.), que são lentamente mineralizados a CO_2 .

3.4.5 Fatores que influenciam o processo de fotocatalise heterogênea

As reações de fotocatalise heterogênea dependem de cinco fatores essenciais para ocorrer: a natureza e concentração do poluente, concentração de oxigênio, a umidade relativa, o catalisador semicondutor e a intensidade de luz adequada para sua ativação. Para cada um destes pré-requisitos, as suas propriedades físico-químicas e estruturais, juntamente às outras variáveis como vazão, temperatura e pH podem influenciar positiva ou negativamente a eficiência global do processo. Os compostos intermediários gerados no decorrer da reação também podem afetar o processo, uma vez que podem ser adsorvidos de forma irreversível na superfície do catalisador, quando não ocorre a completa oxidação destes à CO_2 e H_2O . Estes fatores serão apresentados nos itens a seguir.

3.4.5.1 Natureza e concentração de poluente

As moléculas orgânicas que podem aderir efetivamente à superfície do catalisador serão mais suscetíveis à oxidação direta. Geralmente, os compostos oxigenados são mais facilmente foto-oxidados do que hidrocarbonetos, e compostos aromáticos são mais facilmente oxidados do que alifáticos, nas mesmas condições. Além dos contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H_2S são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência em relação aos métodos de oxidação convencionais.

A presença de mais de uma espécie de poluente gasoso também influencia a degradação fotocatalítica de COV. Eles podem competir pelos sítios ativos e interferir nas reações químicas (VILDOZO et al., 2011).

3.4.5.2 Oxigênio

A presença de oxigênio nas reações de fotocatalise é essencial, pois além de ser o principal reagente, o oxigênio é fortemente eletrofílico e, portanto, um aumento de sua concentração, provavelmente, reduz as rotas desfavoráveis de recombinação elétron-lacuna. O oxigênio atua também como um acceptor de elétrons, agindo na prevenção de reações de redução, na estabilização de radicais

intermediários e nas reações fotocatalíticas diretas. No entanto, no caso de tratamento de ar, a concentração de oxigênio permanece estável, e dessa forma a quantidade de O_2 não é uma variável de interesse, mesmo sendo um componente fundamental (NOSAKA, 2013).

3.4.5.3 Umidade Relativa (UR)

Segundo os resultados encontrados no trabalho de Lopez (2015), a umidade relativa possui um efeito direto na conversão do tolueno e sua oxidação completa à CO_2 , pois a água atua diretamente no mecanismo da reação. Ao comparar a eficiência de degradação de tolueno a 46% e 0% de umidade relativa, observa-se que a conversão máxima é alcançada no mesmo instante de tempo para as duas situações, mas que a presença de umidade diminui a conversão de tolueno. Esta diminuição da conversão é explicada pelo autor devido à adsorção competitiva das moléculas de água na superfície do catalisador.

O estudo de Lopez (2015) também avaliou a produção de CO_2 e constatou que ela é aumentada pela presença de umidade no sistema reacional. As moléculas de água atuam como fonte de radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas e aceleram a oxidação total do tolueno em CO_2 e H_2O , além de atenuar a produção de intermediários que interferem na reação fotocatalítica.

3.4.5.4 Dosagem de Fotocatalisador

Uma vez que as reações ocorrem na superfície do catalisador, fatores como a sua quantidade, porosidade e área superficial (número de sítios ativos) atuam diretamente na velocidade do processo. Assim, um parâmetro que influencia o desempenho de uma oxidação fotocatalítica é a morfologia de superfície do fotocatalisador, denominada tamanho de partícula e tamanho de agregados (FUJISHIMA et al., 2008).

Quando se tem uma quantidade de catalisador menor do que a ideal, o número de sítios ativos necessários para que a reação ocorra se torna um fator limitante, aumentando o tempo de reação e diminuindo a eficiência do processo. Ao exceder o valor de concentração ideal de fotocatalisador, reduz-se a quantidade de energia luminosa incidente no catalisador que será transferida ao processo de fotocatalise, em razão do meio opaco oferecido pelo excesso de partículas do catalisador (excesso em massa) (BRANCHER, 2012). Assim, torna-se necessário estudar a quantidade ideal de fotocatalisador a ser utilizado.

3.4.5.5 Comprimento de Onda e intensidade de luz

A radiação UV é a fonte de energia para a degradação dos reagentes na maioria das reações fotocatalíticas. Ativar a totalidade dos sítios do catalisador é essencial. Assim, a irradiação deve ser uniforme sobre a toda a superfície do catalisador. Geralmente, um acréscimo na taxa de degradação é observado com o aumento da intensidade de irradiação durante a reação fotocatalítica (BRANCHER, 2012; SUAVE, 2013).

3.4.5.6 Vazão e tempo de residência

No caso de reatores de fluxo contínuo e com catalisador imobilizado, a diminuição da vazão de ar aumenta o tempo de residência dentro do reator e conseqüentemente a probabilidade de haver o contato entre os reagentes e a superfície do catalisador, aumentando assim a ocorrência de reações superficiais da FC e, portanto, a degradação do poluente. Entretanto, em vazões baixas, ocorre também uma redução da velocidade de difusão na transferência de massa, diminuindo a velocidade de reação. Dessa forma, uma vazão alta é importante em estudos cujo objetivo é determinar a cinética intrínseca do sistema fotocatalítico, dado que é preciso que a reação não tenha limitações de transferência de massa. Caso contrário, a velocidade de degradação será um reflexo das características de transferência de massa do reator (ROCHETTO, 2012).

Com vazões altas, o efeito da resistência da transferência de massa desde o *bulk* até a superfície do fotocatalisador pode se tornar insignificante, e a diferença entre as concentrações dos poluentes no *bulk* e na superfície do catalisador diminuem ($C_{\text{bulk}} \approx C_{\text{superfície}}$), o que facilita a obtenção da equação da cinética. Porém, a conversão pode diminuir devido ao tempo de residência baixo.

Lopez (2015) observou que um tempo de residência maior permite um incremento na produção de CO₂ durante a reação, o que concorda com os resultados obtidos de conversão, e pode ser justificado pelas mesmas razões: maior tempo de contato entre os poluentes e o catalisador, aumentando assim a probabilidade de reagir, e menores vazões de ar, ou seja, menor número de moléculas de tolueno por minuto e por número de sítios ativos a serem tratadas. A melhor eficiência se encontrou nos experimentos com tempo de residência maior (7,1 min). Este tempo de residência de 7,1 min ($Q=94 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$) foi a base para os estudos neste trabalho.

3.4.6 Intermediários gerados na FC, desativação e regeneração do fotocatalisador

No processo de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos pode haver a formação de subprodutos indesejados, como aldeídos, cetonas, álcoois ou ácidos orgânicos. Estudos têm mostrado que a geração destes subprodutos varia com as condições de umidade relativa, concentração inicial do composto orgânico, intensidade luminosa e proporção de oxigênio presente (ROCHETTO, 2012).

A razão para a formação de subprodutos está ligada não só as variáveis das condições operacionais, mas também a configuração de cada tipo de reator e ao mecanismo das reações de degradação envolvidas (GEISS, 2012).

Alguns autores concluíram que o decréscimo na atividade catalítica encontrado no processo de OFC do tolueno é devido ao fato que os intermediários ficam retidos na superfície do catalisador. Cao et al. (2000), reportaram que a superfície do catalisador é gradualmente ocupada por intermediários quimissorvidos irreversivelmente e estes diminuem a taxa da reação.

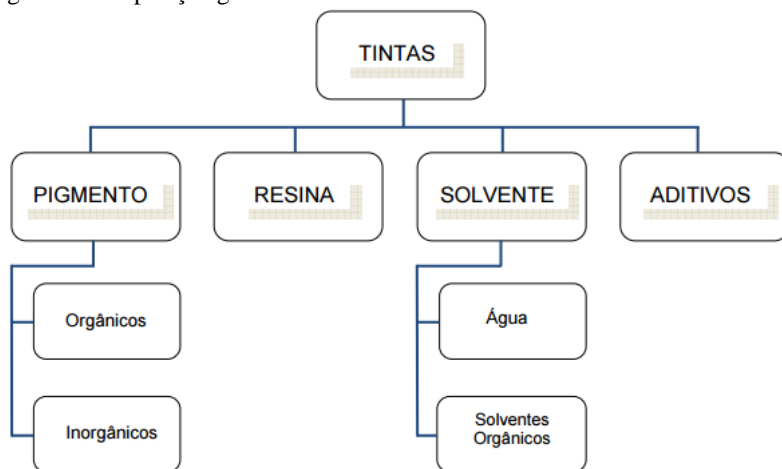
3.5 TINTAS

Segundo Fazenda (1994), tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendido em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Este filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies.

3.5.1 Composição Geral das Tintas

Os componentes básicos para a produção de quase todos os tipos de tintas são resinas, pigmentos, solventes e aditivos (Figura 9).

Figura 9. Composição geral das tintas



3.5.1.1 Pigmento

É o material sólido finamente dividido, insolúvel no meio líquido. É utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de consistência e outros efeitos. São divididos em pigmentos coloridos (conferem cor), não-coloridos e anticorrosivos (conferem proteção aos metais).

O pigmento mais empregado nas tintas comuns é o dióxido de titânio na forma rutilo, que não apresenta propriedade fotocatalítica. É capaz de melhorar a qualidade da tinta, garantir maior poder de cobertura, alvura, durabilidade, brilho e opacidade. Apresenta ampla faixa de aplicação, incluindo tintas imobiliárias, industriais, de impressão, plásticos, borrachas, papéis alimentícios, entre outros.

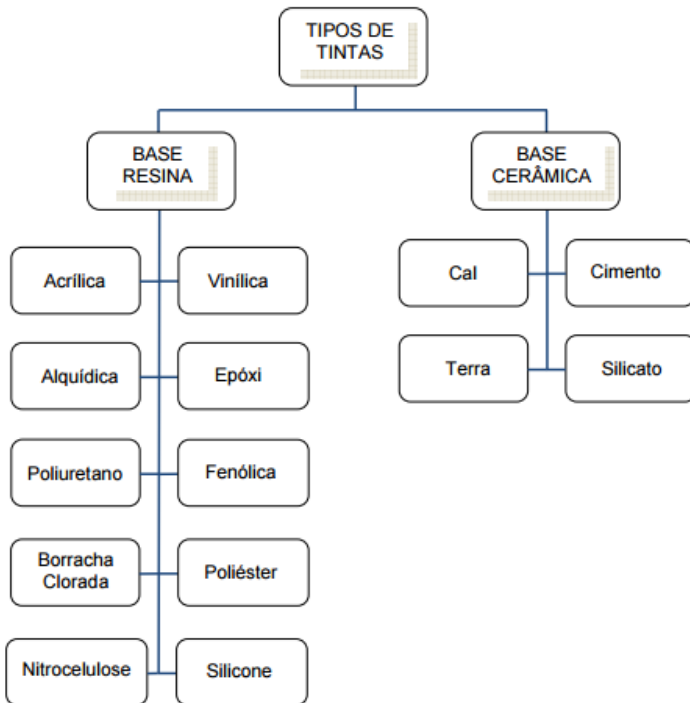
Atualmente, os pigmentos inertes ou cargas, são chamados de *extenders* (extensores). Os *extenders* inorgânicos são de cor branca e tem baixo índice de refração. Este tipo de pigmento interfere em diversas características da tinta, incluindo brilho, opacidade, resistência à abrasão e ao craqueamento, reforço do filme, entre outras, tendo como função principal a redução do custo do produto final. Os *extenders* mais utilizados são:

- Caulim ou Argila – Silicatos de alumínio ($Al_2[(OH)_4Si_2O_5]$);
- Terra Diatomácea – Sílica natural (SiO_2);
- Calcita/Dolomita/Carbonato de cálcio ($CaCO_3$);
- Talco – Silicato de magnésio hidratado ($Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$).

3.5.1.2 Resina

É a parte não-volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Existem as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, entre outras, cuja classificação é mostrada na Figura 10. Todas levam o nome da resina básica que as compõem (FAZENDA, 1994).

Figura 10. Classificação das Tintas.



As resinas são formadoras da película de tinta e são responsáveis pela maioria das características físicas e químicas desta, pois determinam o brilho, a resistência química e física, a secagem, a aderência, entre outras. As mais usadas são as alquídicas, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulose.

3.5.1.3 Solvente

Segundo Anghinetti (2012), o solvente é um veículo volátil, de baixo ponto de ebulição, incolor e neutro. É capaz de solubilizar as resinas, formando mistura homogênea, e de melhorar sua viscosidade, facilitando a aplicabilidade das tintas e aumentando a aderência ao substrato. Além dessas características, determinados solventes apresentam inflamabilidade, toxicidade e forte odor. São selecionados em função da natureza da tinta, mantém os pigmentos e as resinas dispersas ou dissolvidas em um estado fluido. Após a aplicação da tinta, a porção líquida evapora de forma gradual, por meio de solventes com diferentes pontos de ebulição, controlando a evaporação, evitando assim o escorrimento da tinta e possibilitando a correção de pequenas imperfeições, formando uma película de pigmentos estruturada com a resina. Normalmente os solventes não reagem com os constituintes da tinta.

Nas tintas de base aquosa, o solvente é substituído pela água em grande parte, sendo usado apenas como um agente coalescente para uma formação adequada da película e para controlar a evaporação da água. A principal vantagem da água é a melhor condição de salubridade por ser inodora e não ser inflamável. Já a tinta à base de solvente proporciona melhor cobertura, melhor aderência e possibilita melhor trabalhabilidade, principalmente nos reparos. Os solventes podem ser classificados segundo sua natureza química em: hidrocarbonetos – alifáticos, aromáticos e terpênicos; solventes oxigenados – álcoois, ésteres, éter glicólico, cetona; solventes clorados; éter; e nitroparafina.

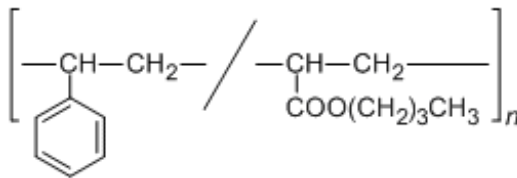
3.5.1.4 Aditivos

São compostos que mesmo em proporções pequenas (geralmente menor que 5%), quando adicionado às tintas proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. Existe uma grande variedade de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes de acordo com a sua função, tais como: secantes; antipeles; espessantes; antiescorrimento; surfactantes; umectantes e dispersantes; antiespumantes; nivelantes; biocidas (bactericidas, fungicidas e algicidas); e estabilizantes de UV.

3.5.2 Tintas Acrílicas

As tintas acrílicas são constituídas por resinas acrílicas, obtidas da reação de polimerização de monômeros acrílicos insaturados, como o metacrilato de metila e acrilato de butila. Com o objetivo de reduzir custos e melhorar algumas propriedades da tinta, é comum que outros monômeros como o estireno serem adicionados a reação, formando os chamados copolímeros estireno-acrilato de butila, cuja estrutura encontra-se na Figura 11.

Figura 11. Estrutura da resina acrílica presente na tinta estudada neste trabalho – Copolímero Estireno-Acrilato de Butila.



Fonte: Anjo Tintas, 2016.

No mercado encontram-se disponíveis uma enorme variedade de tintas acrílicas. Elas são as mais indicadas para fachadas externas, por suas características como maior durabilidade; maior resistência às intempéries; a produtos químicos, ao crescimento de algas e fungos; maior resistência ao descascamento e à formação de bolhas e melhor adesão ao substrato em condições úmidas.

Também chamada látex acrílica, por ter água como solvente é indicada para pinturas sobre superfícies de reboco, massa corrida, massa acrílica, gesso e madeiras. Possui grande rendimento e durabilidade, com acabamento fosco, acetinado e semi-brilho. O uso da tinta semi-brilho realça mais os defeitos da superfície e o fosco disfarça mais os defeitos (ANJO, 2016).

O mercado ainda oferece as tintas acrílicas emborrachadas, que formam uma película flexível e acompanha a dilatação e retração do substrato, sendo melhor para fachadas e muros. Também é possível encontrar as acrílicas sem cheiro, indicada para ambientes internos (ANGHINETTI, 2012).

3.6 TINTAS FOTOCATALÍTICAS

Uma das tecnologias recentes que estão empregando o princípio da fotocatalise para a degradação de poluentes do ar são as tintas fotocatalíticas, que utilizam partículas de fotocatalisador em adição aos usuais pigmentos associados às tintas comuns (BAUDYS et al, 2014).

As tintas fotocatalíticas contendo TiO_2 são materiais fotoativos muito promissores, com propriedades auto-limpantes. Tem sido demonstrado que os compostos orgânicos e óxidos, como NO , NO_2 e SO_2 a baixos níveis de concentração, podem ser degradados com TiO_2 sobre radiação UV (TRYBA et al., 2015)

3.6.1 Estudos com NO_x

Existem muitos trabalhos na literatura que estudam a fotodegradação de óxidos nitrosos (NO_x) no ar atmosférico utilizando tintas fotocatalíticas, sejam eles em condições de laboratório ou sobre condições reais.

Maggos et al (2007) demonstraram uma redução na faixa de 40-80% de NO em uma rua *canyon* piloto (rua entre prédios muito altos, como se fosse um desfiladeiro) sob condições meteorológicas reais usando painéis de argamassas.

Ângelo et al (2014) determinaram a eficiência do abatimento de NO de tintas fotocatalíticas quando irradiadas pela luz solar. As tintas foram aplicadas em uma placa de fibrocimento com $70 \times 20 \text{ cm}^2$ e um fluxo de alimentação de NO foi alimentado ao fotorreator ($C_{\text{NO}}=100 \pm 20$ ppbv). A tinta com melhor desempenho testada foi formulada com TiO_2 tipo PC500 e carbonato de cálcio proporcionando um rendimento de 95% de conversão de NO .

Parte da rua Borgo Palazzo em Bérgamo, região da Lombardia na Itália, foi coberta com calçamentos fotocatalíticos (pedras revestidas com TX Active® produzidas pela empresa Italcementi) e a concentração de NO_x foi medida durante 2 semanas. Os resultados foram comparados com a fração não modificada da rua, pavimentada com asfalto. O ar circundante do pavimento fotocatalítico mostrou uma concentração de NO_x na faixa de 30-40% menor que os valores de referência. (GUERRNI, 2007). Na França, a eficiência na diminuição de NO_x usando painéis de argamassa com TiO_2 (também revestidas com TX Active®) foi testada em condições ao ar livre. Três ruas *canyon* piloto foram construídas e os painéis de argamassa- TiO_2 mostraram valores de diminuição de NO_x na faixa de 37-82%, dependendo da concentração

de poluente, direção do vento e orientação da luz solar (ITALCEMENTI GROUP, 2016).

Outros projetos muito interessantes desenvolvidos sobre condições reais foram realizados para promover o uso de tintas fotocatalíticas como uma possível solução para superar os problemas ambientais iminentes. Por exemplo, o túnel Umberto I em Roma, Itália, foi revestido com uma tinta fotocatalítica (tinta em base cimento com TX Active®) e equipado com um sistema de iluminação UV artificial (Figura 12).

Figura 12. Aplicação de tinta fotocatalítica no túnel Umberto I, em Roma, Itália



Fonte: GUERRINI, 2012.

Este estudo relatou valores de mais de 20% na redução de NO_x . Entretanto, o autor relatou que apesar de encontrar resultados positivos, vários fatores podem afetar a eficiência catalítica na diminuição de NO_x e de material particulado presentes no ar de túneis de rodovias, como a direção e velocidade do vento, influenciando a porcentagem de ar que atinge as paredes e o teto do túnel, bem como fatores perturbadores como corrente de jato nas saídas do túnel, influência térmica e tráfego em movimento (GUERRINI, 2012).

Em um experimento semelhante, Gallus et al (2015) estudaram a despoluição no túnel Leopold II, em Bruxelas, Bélgica usando materiais de revestimento de cimento fotocatalítico nas paredes laterais e no teto

em um comprimento de 70 m e 160 m, juntamente a um sistema de iluminação UV artificial. Três diferentes abordagens foram usadas para quantificar a redução da poluição, durante os anos de 2011 e 2013: medidas antes e depois da aplicação; a favor e contra a direção do vento na seção de teste; e com lâmpadas ligadas e desligadas. Em contraste às primeiras estimativas baseadas em estudos de laboratório em amostras novas, os resultados de campo mostraram pouca redução observável de NO_x dentro do túnel. Um limite superior de 2% foi determinado para a possível redução máxima de NO_x , que corresponde as incertezas experimentais. Uma notável passivação (desativação do material fotocatalítico) sob as condições fortes de poluição no interior do túnel foi identificada nos experimentos de laboratório subsequentes ao estudo do túnel, como a principal razão para a baixa remediação observada. Além disto, uma alta umidade relativa e velocidade do vento no interior do túnel limitou a captação dos gases. Os autores concluíram que uma caracterização detalhada das condições do túnel, quantificação de possível desativação do material fotocatalítico, cálculos de modelagem dos limites superiores da redução de NO_x e uma análise de custo-benefício é recomendada, antes da aplicação de materiais fotocatalíticos e concomitante sistema de iluminação UV em túneis de rodovias.

Dentre as tintas fotocatalíticas comerciais encontradas, a Boysen® KNOxOUT® é uma tinta que pode ser aplicada tanto em ambientes interiores (tinta de base acrílica) quanto exteriores (base de silicone). Uma tinta de interior carregada com este fotocatalisador foi usada para revestir o estacionamento Vinci em Paris, França. Uma área de aproximadamente 1800 m² foi revestida e iluminada usando-se luzes fluorescentes; uma diminuição de 90% da concentração de NO_x foi observada (boysenknoxoutproject.com, 2016).

O projeto em andamento EDSA (“Everyone Deserves Safe Air” – Todos Merecem um Ar Seguro) está sendo sustentado pela empresa de tintas Boysen, das Filipinas. Este projeto tem como objetivo reduzir a poluição atmosférica utilizando recursos artísticos (BOYSEN KNOxOUT, 2016). O projeto *Light2Cat* preocupa-se com o desenvolvimento de fotocatalisadores de TiO_2 modificados ativados sob luz visível e UV. O novo fotocatalisador, que pode ser incorporado em elementos de construção tais como concreto, foi otimizado para responder sob radiações solares típicas de uma grande faixa de latitudes (LIGHT2CAT, 2016).

3.6.2 Estudos com Compostos Orgânicos Voláteis

Apesar dos resultados promissores em relação aos NO_x e do potencial de aplicação na fotodegradação dos poluentes do ar utilizando tintas com TiO_2 , poucos estudos podem ser encontrados na literatura com respeito ao seu uso na degradação dos compostos orgânicos voláteis, sejam eles aromáticos, alifáticos ou clorados.

Maggos et al. (2007) estudaram a oxidação fotocatalítica de COV (tolueno) com dois tipos de tintas contendo TiO_2 , a primeira mineral de silicato e a segunda acrílica/estireno de base água, ambas contendo 10% em massa de TiO_2 . Os testes foram realizados em uma câmara ambiental do tipo *walk-in* (“INDOORTRON”) de 30 m², sobre condições reais de irradiação UV, umidade e quantidade de COV com referência a uma concentração típica de um poluente em ar urbano. Ao preencher a câmara somente com tolueno e ar, foi observada uma conversão de 8,5% de tolueno com a tinta de silicato e 32,5% usando a tinta acrílica, com umidade relativa de 20% em 5 horas de reação, sob luz UV. Eles observaram que o aumento da umidade relativa para 50% inibiu a degradação do tolueno. Ao adicionar 200 ppb de NO à câmara com o objetivo de simular uma atmosfera real, a mistura resultante melhorou a degradação do tolueno em 15% para ambas as tintas sob baixas condições de baixa umidade (UR 17%), sob o mesmo tempo de reação. Foi sugerido que este aumento na conversão do tolueno foi devido à geração de radicais $\bullet\text{OH}$ durante a fotodegradação do NO.

Em relação aos COV clorados, Monteiro et al. (2015) estudaram a fotocatalise de percloroetileno (PCE) em um reator anular utilizando uma tinta fotocatalítica com 9% em massa de TiO_2 PC500 sob radiação solar. Sob as melhores condições experimentais (concentração inicial de PCE de 1100 ppm, vazão de 75 cm³.min⁻¹, UR=40%, I=38,4 W_{UV}m⁻² na presença de oxigênio), os autores observaram 60% de conversão da concentração inicial de PCE.

3.6.3 Influência dos componentes da tinta no efeito fotocatalítico

Diversos estudos mostram o efeito da atividade fotocatalítica causado pelos diferentes componentes da tinta (TRYBA et al, 2015). Resultados mostraram que a porosidade, que é relacionada à concentração dos componentes particulados da tinta (pigmentos e cargas), possui um efeito positivo na fotoatividade. Entretanto, uma grande quantidade de carga mineral e a alta porosidade fazem a tinta ficar propensa à autodegradação, especialmente quando a água está

envolvida na mistura dos seus componentes. Águia et al. (2013), desenvolveram uma tinta de vinil para exteriores, modificada com diversos tipos de fotocatalisadores de TiO_2 . Os autores concluíram que a matriz da tinta desempenhou uma importante regra na atividade catalítica. A forma de TiO_2 pigmentar (rutilo) absorve competitivamente a luz UV, sendo o componente mais crítico a afetar a atividade fotocatalítica. Outros autores reportaram que o conteúdo de pigmentos e o tipo de TiO_2 foram essenciais, pois são responsáveis por um efeito de blindagem. Para certa quantidade de TiO_2 foram aceitáveis, mas acima de um valor ótimo causaram diminuição da atividade da tinta fotocatalítica (MAROLT et al., 2011). Desta maneira, recomenda-se a ausência ou adição de pouca quantidade de TiO_2 rutilo na formulação da tinta.

Tryba et al. (2015) estudaram a decomposição do benzo(a)pireno, um COV aromático policíclico e altamente cancerígeno, utilizando tintas fotocatalíticas orgânicas e minerais produzidas comercialmente pela empresa Pigment (Polônia). Os resultados mostraram que as tintas látex e acrílicas foram mais fotoativas que as tintas minerais. Eles concluíram que a composição da tinta possui uma forte influência na sua fotoatividade. No caso das tintas minerais, a presença de carbonato de cálcio e sulfato de potássio, na composição da tinta, restringiram o acesso do poluente à fase anatase do TiO_2 .

3.6.4 Auto-degradação e processo de ativação da tinta fotocatalítica

Uma tinta fotocatalítica eficiente deve exibir uma alta atividade de degradação, ao mesmo tempo em que deve sofrer o mínimo de autodegradação. Contudo, os típicos processos com fotocatalisadores envolvendo radicais hidroxila são geralmente não-seletivos e estratégias para minimizar a fotodegradação da tinta devem ser desenvolvidas. Ao mesmo tempo, os componentes da tinta podem prejudicar a fotoatividade relativa aos poluentes alvos. Isto pode ser causado por diversos fatores, como bloqueio da radiação e/ou bloqueio dos poluentes gasosos através do fotocatalisador, recombinação externa elétron-lacuna ou fotooxidação preferencial dos compostos orgânicos presentes na formulação da tinta (GUERRINI; PECCATI, 2007).

A matriz da tinta desempenha um papel importante na atividade fotocatalítica. Em particular, o tempo para atingir o estado estacionário é de uma a duas ordens de magnitude maior quando os fotocatalisadores estão incorporados em filmes de tintas, em relação à filmes de pó do catalisador puro (ÁGUIA et al, 2011).

Para ativar o filme de tinta e maximizar seu efeito fotocatalítico, a norma ISO 22197-1:2007 descreve um procedimento padrão, para o caso de abatimento de NO_x . O processo é realizado sob irradiação UV e uma corrente de alimentação com vazão volumétrica de $0,7 \text{ l}_N \cdot \text{min}^{-1}$ composta apenas de ar úmido com UR igual a 50%, temperatura de 25°C , num tempo de 5 h de exposição. A ideia é que neste tempo ocorra a degradação dos compostos orgânicos da resina da tinta e uma consequente diminuição da película de sua superfície, possibilitando maior passagem da energia luminosa e maior exposição das partículas de fotocatalisador à luz UV, gerando um aumento da atividade fotocatalítica e melhores rendimentos de conversão e seletividade do poluente a CO_2 .

Águia et al (2011) estudaram diversos fotocatalisadores comerciais em filme de pó pressurizados e incorporados em filmes de tinta. Os autores observaram que a conversão de NO foi sempre maior nos filmes de catalisador puro do que em filmes de tinta. Essas diferenças são causadas pelo fato de as quantidades (cargas) de fotocatalisador serem muito maiores e por causa dos efeitos de cobertura e degradação da matriz da tinta. Os mesmos autores observaram que, para o caso do TiO_2 P25, as condições de ativação tiveram que ser mais brandas, alterando as condições da norma para uma UR de 90% e um período de exposição ao UV 24 h. Este comportamento poderia estar relacionado a uma maior dispersão do fotocatalisador no filme da tinta. Uma melhor dispersão na matriz do suporte conduz a uma maior interferência da matriz no processo fotocatalítico, ao expor o fotocatalisador ao contato direto com a matriz da tinta, e aumentando os efeitos de impedimento fotocatalítico.

Baudys et al (2015) investigaram os parâmetros que influenciam a atividade fotocatalítica e a estabilidade de uma tinta de base água com uma resina acrílica contendo TiO_2 como fotocatalisador e os resultados mostraram-se relevantes para os que trabalham na área de desenvolvimento de tintas fotocatalíticas. Os experimentos simularam efeitos acelerados de exposição a intempéries, como luz solar, chuva e mudanças de temperatura, aplicáveis a tintas de ambientes exteriores. O ciclo inteiro compreendeu quatro partes: (1) irradiação UV, $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ por 8h; (2) pulverização com água, $7 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ por 4 min.; (3) condensação de vapor, temperatura de 70°C por 4 h; e (4) pulverização com água, $7 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ por 4 min. Foram realizadas medidas de ângulo de contato de gotas de água destilada na superfície, ao mesmo tempo em que a atividade fotocatalítica foi medida em um fotorreator em batelada agitado e equipado com luz negra de 11 W (comprimento de onda em

365 nm). Usando um corante Azo Ácido Laranja 7 (AO7) como poluente modelo, colocaram a amostra sob teste em 25 ml de uma solução aquosa com uma concentração inicial de $2,5 \times 10^{-6}$ M, em uma suspensão de $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ de TiO_2 P25. Os resultados mostraram uma fotoatividade positiva da tinta, chegando a conversões de 45% de AO7 em 120 min de reação. Em relação ao ângulo de contato (θ), todas as amostras exibiram uma característica hidrofóbica antes da exposição UV, com valores entre 80° e 70° . Um forte decréscimo do ângulo de contato é observado com o passar do tempo de exposição, e continua mesmo após 200 h de exposição, confirmando o efeito hidrofílico das tintas fotocatalíticas. A atividade fotocatalítica aumentou após 400 h de exposição a luz.

É comum que uma tinta fotocatalítica não demonstre nenhuma atividade até que ocorra alguma destruição fotocatalítica da resina, uma vez que este processo é necessário para degradar uma parte da resina até que o fotocatalisador incorporado seja exposto à irradiação luminosa. A incorporação de partículas de TiO_2 na matriz polimérica da tinta resultou em uma forte diminuição (quase 2 ordens) na taxa inicial de degradação do AO7 em relação às partículas de fotocatalisador puras (na forma de um filme fino). Com o passar do tempo, esta taxa inicial aumentou, fato que pode ser explicado pela degradação do fino filme de polímero na superfície da tinta, resultando em um aumento da concentração de partículas de TiO_2 expostas na superfície. Os autores confirmaram estas alterações por análises de mudanças na morfologia e composição dos elementos da superfície do fotocatalisador através de análises de MEV e EDS (BAUDYS et al.,2015).

Os revestimentos com tintas são uma das melhores abordagens para imobilizar TiO_2 fotocatalítico pois criam uma camada 3D onde as partículas de TiO_2 estão disponíveis para a fotocatalise até a espessura ótica, cujo valor está na faixa de $100 \mu\text{m}$. Existem muitos desafios a serem enfrentados no desenvolvimento de uma tinta fotocatalítica de grande eficiência. A presença de TiO_2 rutilo pode prejudicar a atividade fotocatalítica, uma vez que esse componente absorve competitivamente a luz UV. Outros fatores que podem interferir são a alta concentração de pigmentos e alta espessura do filme de tinta. Existem atualmente, duas abordagens gerais no qual a indústria de tintas fotocatalíticas está seguindo para minimizar estes problemas. A primeira envolve o desenvolvimento de tintas com base em resinas inorgânicas (por exemplo de silicato) com a diminuição (ou completa substituição) de resina acrílicas suscetíveis (orgânicas). A segunda abordagem envolve a adição de um TiO_2 ativo não-fotocatalítico que pode agregar-se ao TiO_2

ativo fotocatalítico e simultaneamente é vinculado à resina orgânica, fornecendo uma espécie de “amortecedor” e uma conexão entre os dois, evitando a descamação da tinta. Entretanto, são necessários estudos complementares que auxiliem o desenvolvimento e melhoria de eficiência destas tintas fotocatalíticas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os reagentes e padrões utilizados nos experimentos de fotocatalise heterogênea, bem como as formas de caracterização da tinta e do fotocatalisador. Em seguida, será explicado o método de preparação da tinta fotocatalítica, a montagem, esquema e protocolo de funcionamento do sistema experimental e medidas de conversão e oxidação de tolueno e da degradação da tinta. Finalmente, serão descritos os métodos de análise dos gases da saída do reator em GC/MS e GC/FID e o procedimento de extração dos intermediários adsorvidos ao final da reação.

4.1 REAGENTES E PADRÕES

Os reagentes e padrões utilizados nos experimentos deste trabalho foram selecionados com alta pureza, no caso dos líquidos, e com certificados no caso dos gases, afim de minimizar os erros e interferência nos resultados. Os produtos utilizados foram:

- Tinta Acrílica;
- Dióxido de titânio TiO_2 P25 (Evonik - Alemanha);
- Manta de fibra de vidro (Owens Corning – Brasil), modelo M524-C64, gramatura 30 g.m^{-2} , espessura de 0,29 mm, vidro de classe hidrolítica III da DIN 12111;
- Ar sintético de pureza 4.7 (White Martins – Brasil) composto por 99,997% ($\text{O}_2 + \text{N}_2$), sendo 20% O_2 . CO_2 ausente;
- Tolueno líquido, UV/HPLC-Espectroscópico; teor mínimo 99,5% (Vetec – Brasil);
- Mistura gasosa de padrão primário contendo 2012 ppmv de tolueno diluído em ar sintético (White Martins – Brasil);
- Mistura gasosa de padrão primário contendo 4,01% mol/mol de CO_2 , 4,039% de CO, 4% de CH_4 diluídos em argônio (White Martins – Brasil);
- Água destilada e deionizada;

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA TINTA FOTOCATALÍTICA

A fim de detalhar as propriedades resultantes da tinta fotocatalítica para cada experimento, foram feitas as caracterizações dos dois elementos principais de sua formação: a tinta acrílica, e o fotocatalisador TiO_2 P25.

4.2.1 Tinta Acrílica

A tinta acrílica é uma mistura que possui a base ou resina, o pigmento, a carga mineral, o solvente e os aditivos. A Tabela 1 mostra a formulação básica da tinta, com a proporção em massa de cada componente na formulação. O TiO_2 rutilo, listado na tabela, não foi incluído pelo fabricante, para que fosse substituído pelo TiO_2 P25.

Tabela 1. Composição da Tinta Acrílica.

Matéria-prima	Função	Proporção (% m/m)
Emulsão Acrílica (50% sólidos)	Resina ou Ligante	35,00
Água potável	Solvente	29,30
Dióxido de titânio rutilo*	Pigmento	27,00
Caulim calcinado	Carga Mineral	5,00
Espessante uretânico	Espessante	1,60
Coalescente**	Coalescente	1,00
Alcalinizante**	Alcalinizante	0,40
Antiespumante**	Antiespumante	0,20
Diuron	Bactericida	0,20
Carbendazim	Fungicida	0,20
Nitrito de sódio	Inibidor de corrosão	0,05
Tripolifosfato de sódio	Emulsificante	0,05

Fonte: Anjo Tintas (2016). * componente ausente na tinta deste trabalho;

** nomes comerciais não divulgados pelo fabricante.

A tinta acrílica é indicada para proteção e decoração de superfícies externas e internas de reboco, concreto, gesso, massa acrílica, massa corrida, texturas e fibrocimento. Possui secagem rápida e resistência ao intemperismo e fungos (mofo).

As suas propriedades básicas estão listadas no Quadro 2.

Quadro 2. Propriedades Básicas da Tinta Acrílica.

Propriedade	Especificação
Aspecto	Líquido viscoso branco
Acabamento	Semibrilho
Odor e limite de odor	Característico
Sólidos por massa	37%±2
Sólidos por volume	30%±2
Solubilidade	Miscível em água
Massa Específica a 25°C	≈1,8 g.cm ³
pH	8,8-9,5

Fonte: Anjo Tintas (2016).

4.2.2 Dióxido de Titânio P25

Em substituição ao dióxido de titânio rutilo da tinta, usado originalmente como pigmento, para dar opacidade ao revestimento final, foi utilizado o dióxido de titânio TiO₂ P25, com o objetivo de conferir propriedade fotocatalítica à tinta. Este produto comercial é um sólido, em pó branco, composto por 80% de TiO₂ na forma anatase e 20% na forma rutilo, aproximadamente. As propriedades físico-químicas disponibilizadas pelo fornecedor estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do TiO₂ P25.

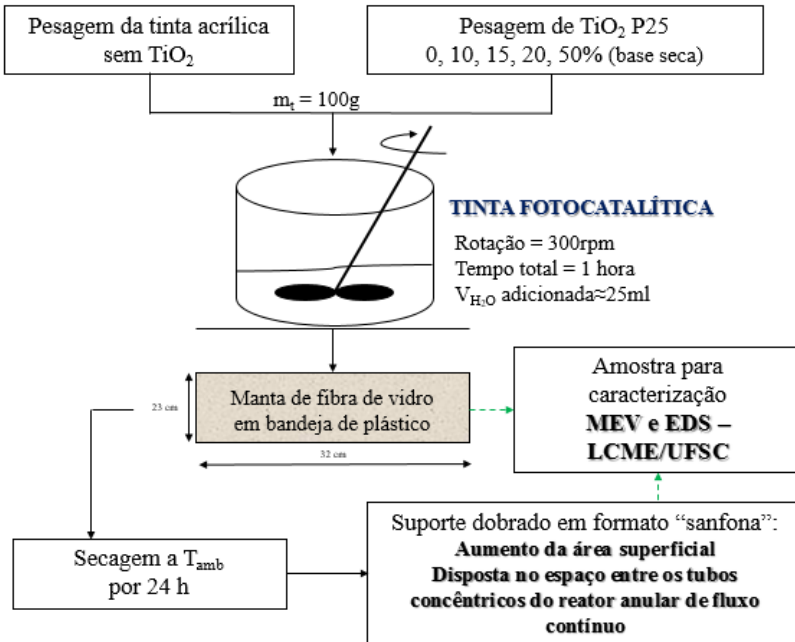
Propriedade	Valor
Área superficial específica (BET)	50 m ² .g ⁻¹
Tamanho médio de partícula	20 nm
Densidade compactada	130 g.l ⁻¹
Pureza	≥99,5%

Fonte: Evonik, 2016.

4.3 PREPARAÇÃO DA TINTA FOTOCATALÍTICA E ADERÊNCIA AO SUPORTE DE FIBRA DE VIDRO

A Figura 13 mostra o fluxograma com as etapas de preparação da tinta fotocatalítica.

Figura 13. Fluxograma de preparação da tinta fotocatalítica.



Fonte: autor.

Pelo fato da tinta impregnar em materiais cerâmicos e de vidro, utilizou-se um béquer de plástico de 200 ml para pesá-la. O produto foi despejado no béquer diretamente, a partir de sua embalagem, sem nenhum tratamento prévio.

Em um recipiente separado, o TiO₂ P25 foi pesado de acordo com a proporção desejada para o experimento. Foram preparadas amostras de 0, 10, 15, 20 e 50% em massa de TiO₂ P25 em relação à massa de tinta acrílica (base seca). A massa total tinta+TiO₂ P25 foi sempre de 100g, sem adição de água.

Para incorporar o TiO₂ P25 à tinta, utilizou-se um agitador mecânico, com hélice do tipo pá simples, sob rotação constante de 300 rpm. A hélice do agitador foi posicionada verticalmente à 1 cm do fundo e horizontalmente no centro do béquer contendo a tinta. Em seguida, com o auxílio de uma espátula, frações de TiO₂ P25 foram adicionadas lentamente ao béquer, sem agitação. Posteriormente, agitou-se vigorosamente e permaneceu até a completa dispersão da fração de sólido, por aproximadamente 5 minutos. Para auxiliar a dispersão, foram feitos movimentos manuais circulares horizontais no béquer, para

diferentes pontos da mistura e adicionadas pequenas frações de volume de água destilada e deionizada, para diminuir a viscosidade do meio. Prosseguiu-se com a adição das frações de sólido até que toda a quantidade fosse adicionada no béquer com a tinta e evidenciou-se uma mistura homogênea branca e sem vestígios de sólidos agregados. O tempo total de incorporação foi de aproximadamente uma hora. O volume de água adicionada à mistura foi aproximadamente 25 ml na preparação de todas as amostras.

Ao final obteve-se uma mistura homogênea de coloração branca, denominada “tinta fotocatalítica”, que foi armazenada na ausência de luz.

Mantas de fibra de vidro, na forma de lâmina, foram utilizadas como suporte para a tinta fotocatalítica. Este suporte foi escolhido por apresentar diversas vantagens, tais como: porosidade e espessura, que permitem uma difusão eficiente da luz e estabilidade a luz UV; a facilidade de ser dobrado; a capacidade de aderência da tinta; e ser inerte ao meio reacional.

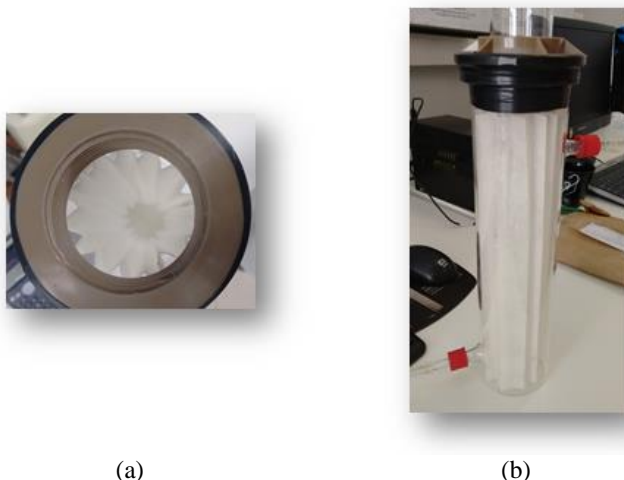
A manta de fibra de vidro foi cortada em várias lâminas de 32 cm de comprimento por 23 cm de largura. Estas lâminas foram pesadas, e numeradas para identificar o experimento correspondente. Posicionou-se a lâmina no interior de uma bandeja retangular de plástico, e em seguida, a tinta fotocatalítica foi sendo distribuída uniformemente em diferentes pontos da lâmina. Com o auxílio de luvas e um pincel pequeno, toda a tinta fotocatalítica foi dispersa sobre a fibra de vidro, de modo a simular uma demão de tinta em uma parede. Após a impregnação da tinta fotocatalítica no suporte, a lâmina foi transferida para uma capela com sistema de exaustão de gases, sustentada com auxílio de alguns arames e seca em temperatura ambiente por 24 horas.

Após 24 horas, a manta com a tinta fotocatalítica seca foi pesada em balança analítica a fim de se determinar a massa de tinta fotocatalítica aderida a manta. Esta manta foi dobrada várias vezes em forma de sanfona, juntando os extremos, de maneira a formar um cilindro (Figura 14a). A manta, após dobrada, foi então sustentada com a ajuda de grampos, para manter a sua forma. Com este formato de suporte, foi possível aumentar a área superficial. Desta forma, o suporte apresentou uma boa disposição dentro do reator, permitindo também uma iluminação homogênea sob a sua superfície.

A união da manta de vidro impregnada com a tinta fotocatalítica, a partir deste momento chamada de “tinta fotocatalítica aderida ao suporte”, foi acondicionado dentro do reator, no espaço vazio entre o cilindro externo e o cilindro interno, conforme mostra a Figura 14b.

Uma pequena amostra da tinta fotocatalítica aderida ao suporte foi removida e separada, em uma embalagem adequada, para realização de testes de caracterização, tais como MEV e EDS.

Figura 14. Vista do reator com a tinta fotocatalítica aderida ao suporte em (a) vista superior e (b) vista em perspectiva.



Fonte: autor.

4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA E ELEMENTAR DA TINTA FOTOCATALÍTICA ADERIDA AO SUPORTE

Para caracterizar a morfologia e a composição elementar (química) da tinta comercial e da tinta fotocatalítica aderida ao suporte antes e depois dos testes, foram realizadas análises de MEV e EDS no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

Para ambas as análises, a amostra foi revestida com uma película de ouro e analisada em um microscópio eletrônico de varredura (modelo JEOL JSM-6390LV), a uma energia de 15 keV com gamas de ampliação de 50, 500 e 1000 vezes. As imagens de MEV foram digitalizadas em tempo de 60 segundos, e as medições sobre as imagens foram feitas com ajuda do software ImageJ.

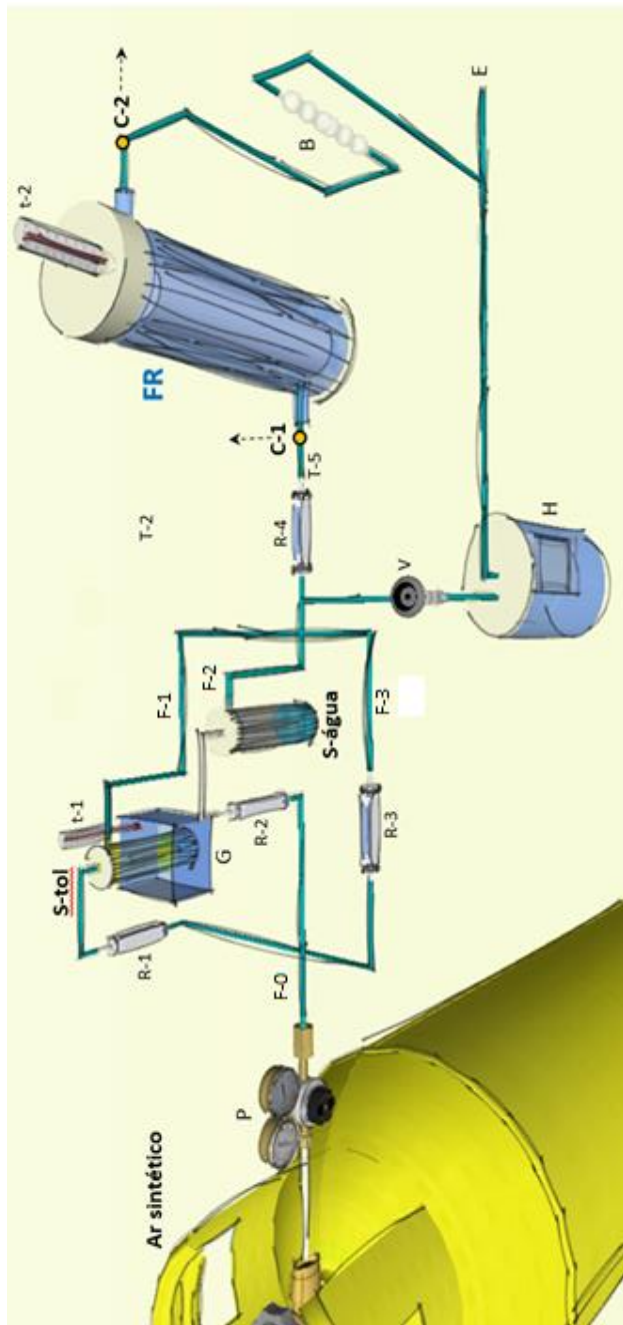
As análises de EDS foram realizadas com gama de ampliação de 50 vezes, logo após as análises de MEV. Estas análises também foram realizadas antes e depois de cada experimento, com o objetivo de verificar as diferenças químicas sofridas na superfície das amostras.

4.5 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental desenvolvido para a realização deste trabalho foi o mesmo utilizado no trabalho de Lopez (2015), realizado no Laboratório de Energia e Meio Ambiente da UFSC.

Um sistema de fluxo contínuo foi construído de acordo com a Figura 15. Os equipamentos utilizados, materiais e procedimentos experimentais encontram-se detalhados neste capítulo.

Figura 15. Montagem Experimental. (P) regulador de Pressão, (R) rotômetro, (S-tol) saturador de tolueno, (S-água) saturador de água (umidificador), (G) banho de gelo, (T) tubulação, (t) termômetro, (V) válvula, (H) higrômetro, (C) pontos de coleta, (E) exaustão, (FR) fotoreator, (B) bolhador, --> para GC/MS ou GC/FID.



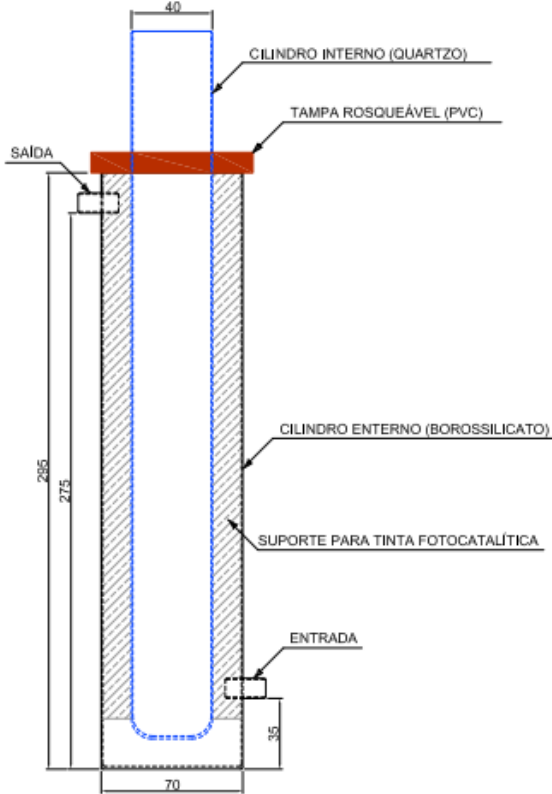
Fonte: autor.

Foram utilizados:

- Rotômetros para o controle manual de fluxo volumétrico com capacidades de: 0 até 250 ml.min⁻¹ (R-1; R-3) (fabricante Dwyer-Estados Unidos); de 0 até 2 l.min⁻¹ (R-2) e de 0 até 0,5 l.min⁻¹ (R4) (Omel). Os rotômetros foram calibrados com ajuda de um bolhometro de vidro nas CNTP;
- Bolhometro (B) de vidro para medição das vazões do reator e calibração dos rotômetros (Dist-Brasil);
- Tubos e conexões de aço inox SS316 de 1/4” e 1/8” e tubos flexíveis de PFA de 6 mm, quimicamente resistentes e não adsorvem tolueno do sistema experimental;
- Saturadores de vidro de 100 ml (Dist-Brasil);
- Banho de gelo para controle de temperatura do saturador de tolueno (G);
- Fotorreator (FR) de fluxo contínuo composto por dois cilindros coaxiais de 28 cm de altura: cilindro interno de quartzo com diâmetro interno de 39 mm e externo de 44 mm; cilindro externo de borossilicato com diâmetro interno de 70,6 mm e externo de 75 mm, com entrada e saída de tampa com rosca. Os cilindros foram unidos por meio de um adaptador de rosca de PVC com anel de vedação que facilita a separação das peças e proporciona o fechamento adequado. O volume efetivo do reator é de 670,4 ml. O reator foi revestido externamente com folha de alumínio com o objetivo de potencializar a capacidade de iluminação da lâmpada, por conta do fenômeno de reflexão e evitar espalhamento da luz para fora do reator.
- Fonte de irradiação: lâmpada com emissão na banda UV-A com um espectro centrado no comprimento de onda de 365 nm, do tipo fluorescente Black Light Blue de 8W, 16 mm de diâmetro e 288 mm de comprimento (modelo TL 8W BLB, Philips). A lâmpada foi posicionada no centro do reator para assegurar uma superfície uniformemente simétrica por toda a superfície do catalisador;
- Higrômetro (TFA-Alemanha, modelo nº 30.5000.02), para medição da umidade relativa na entrada do reator (H);
- Termômetro digital (TFA-Alemanha), para monitoramento da temperatura do reator (t);
- Capela de exaustão (E).

A Figura 16 mostra uma montagem em vista frontal do fotorreator com as suas respectivas partes, materiais utilizados e dimensões (em mm), para melhor entendimento da metodologia utilizada.

Figura 16. Montagem do fotorreator (vista frontal).



Fonte: autor.

4.6 OPERAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

As condições de processo, para realização dos experimentos deste trabalho, foram escolhidas a partir dos resultados de Lopez (2015), que utilizou o TiO_2 sem a presença de tinta como fotocatalisador, e obteve condições ótimas de conversão de tolueno e sua oxidação completa a CO_2 na presença de umidade. Estes valores estão listados no Quadro 3.

Quadro 3. Variáveis de processo teóricas utilizadas em todos os experimentos deste trabalho.

Variável de Processo	Valor Teórico
Concentração de tolueno na entrada do reator (C_e)	550 ppmv
Umidade relativa (UR)	50%
Vazão Volumétrica (Q)	94 ml _N .min ⁻¹
Tempo Médio de Residência (τ)	6,7 min

As variáveis de concentração gasosa, vazão, temperatura e umidade relativa são dadas sob pressão de 1 atm e 0°C, como condições de referência CNTP.

Os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica, com temperaturas do reator de 54,0±3,0 °C durante a fase de adsorção, e 55,0±2,0 °C durante a exposição da tinta fotocatalítica aderida ao suporte à luz UV, com ou sem a presença de tolueno. A concentração de tolueno na entrada foi de 534±16 ppm, a umidade relativa de 52±2%, e a vazão volumétrica de 93±2 ml_N.min⁻¹, correspondendo a um tempo de residência teórico de 6,2±0,1 min.

Uma corrente de ar sintético, proveniente de um cilindro a 20 psi (135 kPa) de pressão, F-0, foi dividida em três novas correntes para a comporem a alimentação do reator (F-1; F-2; F-3). Suas respectivas vazões volumétricas foram medidas e controladas através dos três rotômetros volumétricos (R-1; R-2; R-3) previamente calibrados com auxílio do bolhometro de vidro.

A primeira e a segunda correntes (F-1 e F-2) foram utilizadas para abastecimento do reator com vapor de tolueno (ou somente ar) e vapor de água, respectivamente. Os dois fluxos de ar sintético, regulados pelos rotômetros R-1 e R-2, conduzem os componentes ao reator de forma similar: o ar é borbulhado diretamente no líquido puro (água destilada ou tolueno) através de saturadores de vidro, de modo que o ar saia enriquecido com componente em fase vapor, alcançando o equilíbrio de saturação. A primeira corrente (F-1) passa pelo saturador de tolueno (S-tolueno), que é mantido a 0°C, medida através do termômetro t-1, em um banho de gelo isolado em uma câmara de isopor fechada. A segunda corrente (F-2) passa por um umidificador (S-água) à temperatura ambiente. A terceira corrente (F-3) é misturada com as outras duas sem nenhuma modificação e regulada através do rotômetro R-3, de modo a produzir a corrente desejada na entrada do reator.

As concentrações molares em fase gasosa (y) de tolueno e de umidade, nas correntes, foram calculadas usando a Lei de Dalton

(Equação 9). Considerou-se a pressão de vapor de água e de tolueno na saída dos saturadores igual a pressão de saturação de vapor (P_v). Esta pressão foi calculada através da equação de Antoine (Equação 10), para a respectiva temperatura de cada saturador.

$$P_v = y \cdot P_{total} \quad (9)$$

$$\log_{10} P_v = A - \frac{B}{T + C} \quad (10)$$

As constantes da equação encontram-se listadas no Quadro 4.

Quadro 4. Constantes de Antoine ($P=1$ bar e T em Kelvin).

Substância	Faixa de Temperatura	A	B	C
Água	273-303	5,40221	1838,675	-31,737
Tolueno	273-298	4,23679	1426,448	-45,957

Fonte: NIST Webbook (<http://webbook.nist.gov>).

Por meio de um balanço de massa feito para cada trecho de tubulação, foram determinadas as vazões requeridas para as três correntes (F-1; F-2; F-3) para obter-se a concentração de tolueno, a umidade relativa e a vazão na entrada do reator, desejadas.

Antes da entrada e depois da saída do reator foram posicionados dois pontos de coleta das amostras (C-1 e C-2), para medir a concentração dos compostos de interesse (vapor de tolueno e os intermediários formados na reação). Para esta finalidade, foram instalados dois septos de silicone, que oferecem uma boa vedação e permitem coleta adequada de amostras do vapor.

A umidade relativa na entrada do reator foi monitorada continuamente usando um higrômetro, que foi colocado em uma câmara secundária (H). Esta corrente foi regulada por meio de uma válvula de alívio, a fim de prevenir um excesso de pressão no sistema.

Para medir a vazão no interior do reator e calibração dos rotâmetros, utilizou-se um cronômetro e um bolhometro de vidro conectado à saída do reator. O reator é somente aquecido pela lâmpada UV, posicionada no cilindro interno do reator, cuja temperatura alcançada foi monitorada continuamente com um termômetro digital, também posicionado neste mesmo cilindro interno do reator, próximo à lâmpada.

4.7 ETAPAS DOS EXPERIMENTOS

Para cada experimento de degradação fotocatalítica do tolueno ou da resina acrílica da tinta, medida através das concentrações de CO_2 , seguiu-se um roteiro que pode ser dividido em 4 etapas: verificação de vazamentos e estabilização da temperatura do reator; estabilização do fluxo de entrada; adsorção do tolueno, água e oxigênio na tinta fotocatalítica aderida ao suporte; e por fim, a reação fotocatalítica. Cada etapa encontra-se detalhada nos itens seguintes.

4.7.1 Verificação de Vazamentos no Sistema e Estabilização da Temperatura do Reator

Antes de iniciar qualquer fluxo de gás dentro do reator, testes de vazamento foram feitos nas tubulações e conexões. Após o posicionamento do reator no centro do sistema e suas devidas conexões de entrada e saída serem feitas, a lâmpada foi colocada no cilindro interno do reator, e assim foi ligada até sua estabilização com consequente aquecimento do meio reacional. Para bloquear a radiação luminosa logo no começo do experimento, a lâmpada foi coberta totalmente com folha de alumínio, e em seguida ligada. A sua retirada é realizada antes do início da reação fotocatalítica, puxando-se a lâmpada verticalmente para cima através do cilindro interno do reator. Após estabilização da temperatura do reator e atingiu-se o estado estacionário, iniciou-se a etapa seguinte.

4.7.2 Estabilização da Corrente de Entrada

Para realizar esta etapa, desconectou-se a tubulação de entrada do reator, enquanto a lâmpada permanecia ligada e coberta pela folha de alumínio. Os fluxos com as correntes de vapor de água e de tolueno foram ajustados, abrindo as válvulas dos rotâmetros R-1 e R-2. Os rotâmetros foram ajustados em função das vazões calculadas com o balanço de massa. Foram feitas medições das concentrações de tolueno, e monitoramento da umidade relativa da mistura. Assumiu-se que o equilíbrio destas variáveis foi atingido quando os valores permaneceram constantes por 3 leituras consecutivas, em intervalos de tempo pré-determinado.

4.7.3 Adsorção dos Reagentes na Tinta Fotocatalítica Aderida ao Suporte de Fibra de Vidro

Uma vez que a concentração de entrada e a umidade atingiram o estado estacionário e a temperatura do reator atingiu uma temperatura constante, fez-se a conexão da tubulação com a entrada do reator. Em seguida, ajustou-se a vazão do reator pelo rotâmetro R-4, medindo com auxílio do bolhômetro conectado à sua saída. As concentrações de tolueno na entrada e na saída do reator foram monitoradas continuamente, até que as duas se igualaram, ou seja, atingiu-se o equilíbrio de adsorção do sistema.

4.7.4 Reação Fotocatalítica

Uma vez alcançada o equilíbrio de adsorção, a folha de papel alumínio que cobria a lâmpada foi retirada e em seguida, fez-se o monitoramento constante das concentrações de tolueno na entrada e na saída do reator, a quantidade de CO₂ produzido na saída, bem como todas as variáveis de processo – vazão, temperatura e umidade relativa. Ao final desta etapa, foram coletadas as amostras para identificação dos compostos intermediários formados na reação de degradação do tolueno e da resina acrílica da tinta.

4.8 COLETA E ANÁLISE DOS GASES

4.8.1 Coleta das amostras

Para a coleta das amostras na entrada e na saída do reator, foram utilizadas seringas do tipo GASTIGHT de 250 µl (modelo 1725RN, marca Hamilton) e GASTIGHT de 1 ml (modelo 1MR-GT, marca SGE). As amostras foram coletadas em intervalos de tempo e analisadas imediatamente após as coletas.

A seringa foi inicialmente inserida no septo do ponto de coleta desejado (C-1 - entrada ou C-2 - saída), e purgada com o gás do sistema por três vezes consecutivas. Logo em seguida, a amostra foi coletada, puxando-se o êmbolo da seringa lentamente até a sua graduação máxima. Finalmente, a amostra foi levada até o equipamento de análise (GC/MS ou GC/TCD-FID) mantendo-se o êmbolo da seringa pressionado para evitar a entrada de ar atmosférico. Imediatamente antes de injetar a amostra no cromatógrafo, o êmbolo foi ajustado até a

volume desejado. A amostra foi então injetada no equipamento rapidamente e de uma única vez, na forma de pulso.

4.8.2 Determinação da concentração de tolueno

As concentrações de tolueno da entrada e da saída do reator foram analisadas utilizando um cromatógrafo gasoso (GC 2010, Shimadzu-Japão), acoplado a um espectrômetro de massas (QP 2010 Plus, Shimadzu-Japão) (GC/MS), no LEMA/UFSC. Todas as amostras foram injetadas manualmente, imediatamente após a coleta. O Quadro 5 mostra as características do equipamento usado na análise dos gases.

Quadro 5. Características do Cromatógrafo a Gás GC/MS Shimadzu QP 2010 Plus.

Fase Estacionária	
Descrição	Coluna capilar de sílica fundida de baixa polaridade
Modelo da Coluna	RTX-5MS (Restek, Estados Unidos)
Composição	5% difenil 95% dimetilpolisiloxano
Dimensões (comprimento x diâmetro interno x espessura)	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Fase móvel	
Gás de arraste utilizado	Hélio 5.0 grau analítico

A operação do espectrômetro de massas foi realizada por ionização por impacto de elétrons, com uma energia de ionização de 70 eV. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme o *autotuning* (calibração automática do equipamento).

As condições cromatográficas (método) utilizadas para as análises são apresentadas no Quadro 6. O tempo de análise foi otimizado para que se pudesse ter o máximo de leituras consecutivas no menor período de tempo.

Quadro 6. Método de análise utilizado para medições da concentração de tolueno no GC/MS.

Cromatógrafo gasoso – GC	
Modo de injeção	Split 1:20
Volume injetado	100 μ l
T _{injetor}	200°C
Vazão do gás de arraste (He)	1,30 ml.min ⁻¹
Rampa de aquecimento da coluna	
Tempo de análise	6,0 min
Espectrômetro de Massas	
T _{fonte de íons}	200°C
T _{interface}	200°C
Modo de varredura	SIM
Íon monitorado	m/z _{tolueno} =91
Corte de solvente	2,0 min
Tempo de aquisição de dados	2,5-6,0 min

4.8.3 Determinação dos compostos intermediários formados na degradação do tolueno e da tinta

Para determinação quali e semi-quantitativa dos produtos formados pela degradação do tolueno e da tinta (compostos orgânicos oxigenados resultantes das degradações do próprio tolueno e do polímero presente na resina acrílica da tinta), presentes na fase gasosa e adsorvidos na tinta fotocatalítica ao final dos experimentos, foram realizadas análises no mesmo equipamento do item anterior (GC/MS).

As condições cromatográficas (método) utilizadas para as análises são apresentadas no Quadro 7. Para leitura destes compostos

orgânicos oxigenados, o modo de varredura foi feito em modo *scan*, com tempos de análises mais longos, de modo a promover a separação diferencial de cada componente da mistura gasosa, dentro da coluna capilar, antes de alcançar o detector e obter um cromatograma com picos bem definidos.

Quadro 7. Método utilizado para análise qualitativa dos intermediários formados pela decomposição da tinta.

Cromatógrafo gasoso – GC	
Modo de injeção	Split 1:20
Volume injetado	300 µl
T _{injetor}	200°C
Vazão do gás de arraste	1,30 ml.min ⁻¹
Rampa de aquecimento da coluna	
Tempo de análise	24 min
Espectrômetro de Massas	
T _{fonte de íons}	200°C
T _{interface}	200°C
Modo de varredura	SCAN
Faixa de íons monitorados	30 ≤ m/z ≤ 300
Corte de solvente	2,0 min
Tempo de aquisição de dados	2,0-24,0 min

Para identificar os compostos gerados, os espectros de massas das espécies químicas identificadas foram comparados aos seus respectivos espectros de massas disponíveis na biblioteca interna do equipamento (*NIST Library*). A análise semi-quantitativa dos compostos encontrados foi realizada por meio de uma abordagem simplificada (método de normalização): a concentração percentual de cada composto, em cada

análise, foi calculada assumindo-se que o somatório das áreas cromatográficas de todos os compostos identificados fosse igual a 100%. A área de cada pico foi calculada e dividida pela soma de todas as áreas encontradas no cromatograma.

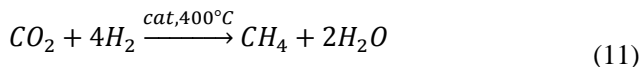
4.8.4 Determinação da concentração de CO₂

Os valores de concentração de CO₂ formado durante a fotocatalise heterogênea do tolueno e da tinta foram medidos através de um cromatógrafo gasoso modelo GC-2014ATFSPL (Shimadzu, Japão). Assim como no GC/MS, todas as amostras foram injetadas manualmente, imediatamente após a coleta no reator. O Quadro 8 especifica as características deste equipamento.

Quadro 8. Características do Cromatógrafo a Gás GC Shimadzu 2014ATFSPL.

Fase Estacionária	
Descrição	Coluna empacotada, mesh 60/80
Modelo da Coluna	Carboxen 1000 (Sigma Aldrich, EUA)
Categoria	12390-U
Dimensões (compr. x DI)	4,5 m x 2,1 mm
Fase móvel	
Gás de arraste utilizado	Argônio de pureza 99,999%

Os detectores usados no equipamento foram o de ionização em chama (FID) e de condutividade térmica (TCD). Devido à baixa resposta do FID ao CO₂, foi utilizado um metanador acoplado (modelo MTN-1, contendo o catalisador Shimalite-Ni, da Shimadzu, Japão) que converte 100% do CO₂ e/ou CO a metano (Equação 11), possibilitando a quantificação destes gases no FID, em baixas concentrações.



As condições cromatográficas (método) utilizadas para a detecção de CO₂ estão apresentadas no Quadro 9. Assim como na determinação da concentração de tolueno, o objetivo foi otimizar o tempo de análise para que se pudesse ter o máximo de medidas consecutivas.

Quadro 9. Método de análise utilizado para quantificação de CO₂ no GC/TCD-FID.

Cromatógrafo gasoso – GC	
Volume injetado	1 ml
T _{injetor}	210°C
T _{detector}	220°C
Corrente TCD	45 mA
Vazão do gás de arraste Ar	30 ml.min ⁻¹
T _{metanador}	400°C
Rampa de aquecimento da coluna	
Tempo de análise	5,0 min

4.8.5 Curvas de calibração

Para a quantificação das concentrações de tolueno e de CO₂, os padrões utilizados foram compostos de misturas gasosas com concentrações certificadas. No caso do GC/MS, a curva de calibração do tolueno gasoso foi feita utilizando uma mistura de padrão primário contendo 2012 ppmv de tolueno diluído em ar sintético. Para o GC/TCD-FID, a curva de calibração foi feita por uma mistura gasosa de padrão primário contendo 4,01% mol/mol de CO₂, 4,039% mol/mol de CO e 4% de CH₄ diluídos em Argônio.

Os padrões foram injetados em diferentes volumes, em triplicata. A concentração mínima detectável ou limite de detecção (LD) e o limite inferior de quantificação (LQ) foram calculados com as equações 12 e 13 (HARRIS, 2012).

$$LD = \frac{3s}{m} \quad (12)$$

$$LQ = \frac{10s}{m} \quad (13)$$

Onde s é o desvio padrão de cinco medições feitas com amostras de ar sintético puro (controle) e m é o coeficiente angular da curva de calibração.

O valor utilizado como medida para a curva de calibração foi a média aritmética dos três pontos injetados. A curva foi constituída de cinco pontos, para o GC/MS e três pontos para o GC/TCD-FID, de modo a abranger todo o intervalo das concentrações desejadas no reator. A concentração dos analitos – tolueno ou CO₂ – foi calculada integrando a área do pico correspondente, no cromatograma e convertendo à respectiva concentração usando a equação da curva de calibração, calculada através do método dos Mínimos Quadrados. Finalmente, o valor foi corrigido de acordo com a proporção de volume retirado do reator.

As curvas de calibração encontradas para a quantificação de tolueno, no GC/MS e de CO₂ no GC/TCD-FID, são apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente. O eixo das abscissas representa o teor em ppmv e o eixo das ordenadas representa a área do pico no cromatograma. As incertezas das medições feitas para cada volume de padrão são representadas nas figuras por barra de erros. Os valores destas barras correspondem aos valores experimentais do desvio padrão. Os coeficientes de correlação R^2 confirmam um ajuste linear satisfatório.

Figura 17. Curva de Calibração utilizada para quantificação de tolueno no GC/MS.

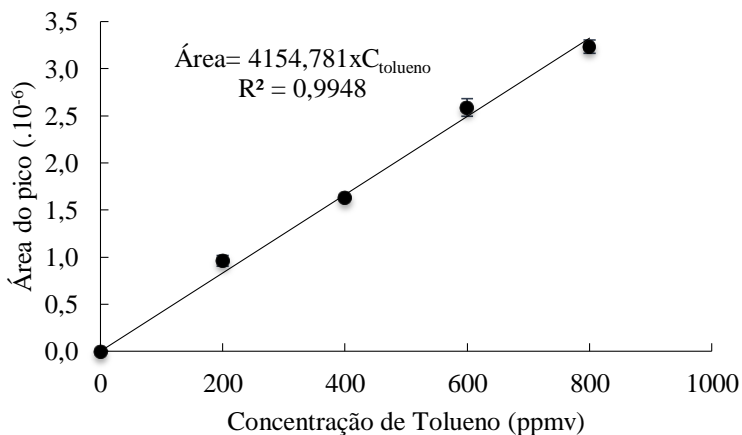
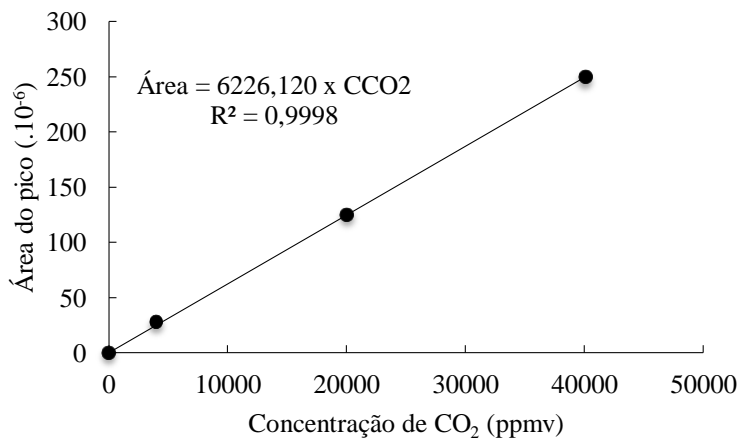


Figura 18. Curva de Calibração utilizada para quantificação de CO₂ no GC/TCD-FID.



A Tabela 3 apresenta as propriedades destas curvas, onde o intervalo analítico é determinado com ajuda do Limite de Quantificação e do volume de padrão máximo injetado. O desvio máximo corresponde ao maior desvio encontrado nas diferentes medições (para um mesmo volume injetado) da média aritmética.

Tabela 3. Propriedades das Curvas de Calibração.

Analito	R ²	Coefficiente angular	Intervalo analítico (ppmv)	Desvio Máximo (%)
CO ₂ GC/TCD-FID	0,9998	6226,120	6-40100	1,4
Tolueno GC/MS	0,9948	4154,781	0,0071-800	4,1

4.8.6 Determinação da conversão de tolueno e do tempo de residência

Para expressar a degradação fotocatalítica do tolueno, usou-se a expressão de conversão (X) (Equação 14).

$$X(\%) = \frac{C_{e_{tolueno}} - C_{s_{tolueno}}}{C_{e_{tolueno}}} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde $C_{e_{tolueno}}$ e $C_{s_{tolueno}}$ são os teores de entrada e saída de tolueno do reator, respectivamente, expressas em ppmv.

O tempo médio de residência (τ) do gás, dentro do reator, é calculado de acordo com a seguinte expressão (Equação 15):

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (15)$$

Onde V (ml) e Q (ml_N.min⁻¹) representam o volume útil do reator, e a vazão volumétrica da corrente gasosa, respectivamente.

4.8.7 Quantificação da degradação de tolueno e da tinta

A oxidação total de tolueno e a degradação da tinta acrílica foram medidas através da leitura das concentrações de CO₂ na saída do reator (CS_{CO_2} , expressa em ppmv). Os experimentos foram realizados separadamente, na presença e ausência de tolueno, sendo a degradação da tinta medida pela diferença obtida nos valores encontrados.

4.9 EXTRAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS

Os intermediários, adsorvidos na superfície da tinta fotocatalítica aderida ao suporte, ao final de cada reação, foram identificados através de extração da amostra com metanol líquido (nível HPLC, VTEC-Brasil) seguido por análise via GC/MS. Este procedimento foi feito com o objetivo de transferir as substâncias que ficam adsorvidas na superfície para a fase solvente e determiná-las qualitativamente.

As amostras foram coletadas a partir da tinta fotocatalítica aderida ao suporte no final de cada experimento (reação). Realizaram-se cortes, em pequenos pedaços quadrados da amostra (1 x 1 cm), com massa aproximada de 0,1 g. Estes pedaços foram diluídos em 4 ml de metanol líquido, em tubos de vidro e mantidos por 20 minutos em banho, sob ultrassom (25 kHz), a temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi centrifugada por 10 minutos a 5000 rpm. O líquido sobrenadante foi analisado por GC/MS (descrito no Item 4.8.3) para a determinação dos intermediários adsorvidos na tinta fotocatalítica aderida ao suporte, nas condições cromatográficas apresentadas no Quadro 7. Para a injeção destas amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (AOC-20i, Shimadzu - Japão). O volume de amostra injetada foi de 4,0 µl.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

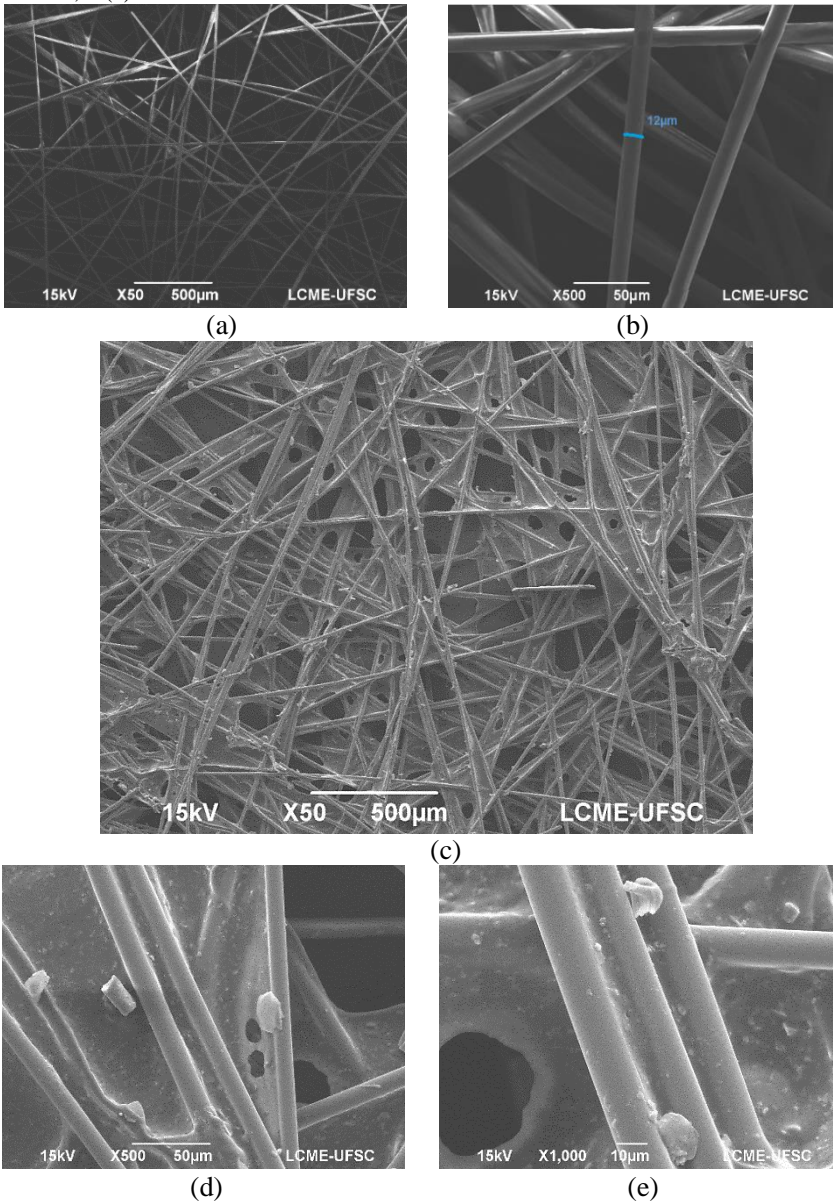
Inicialmente, serão apresentados os resultados encontrados na caracterização da tinta acrílica e da tinta fotocatalítica, por imagens MEV e análises de EDS. Em seguida, o efeito causado na conversão de tolueno e formação de CO₂, pela adição de 0, 10, 15, 20 e 50% de TiO₂ na tinta. Ao final das reações, foram analisados os compostos intermediários formados adsorvidos na tinta fotocatalítica.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

5.1.1 Imagens de MEV da tinta acrílica e da tinta fotocatalítica

A caracterização da tinta acrílica foi realizada com base em seu aspecto morfológico, através de imagens de MEV. As imagens, feitas com amostras do suporte de manta de vidro original e sua combinação com a tinta acrílica sem TiO₂ incorporado em sua matriz, são apresentadas na Figura 19. As Figuras 19 (a) e (b) exibem o suporte sem nenhum tratamento, onde observa-se fibras aleatórias com um diâmetro médio de 12 µm.

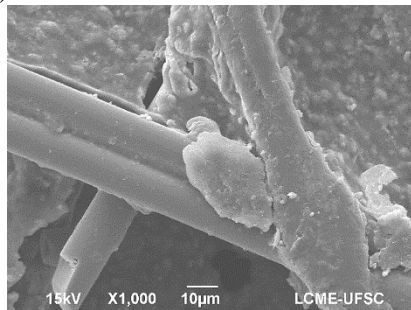
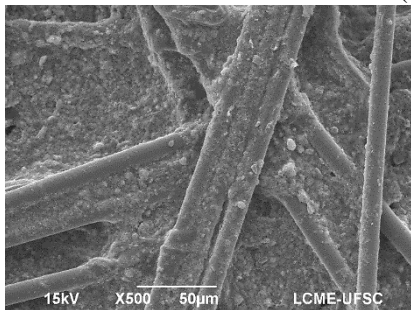
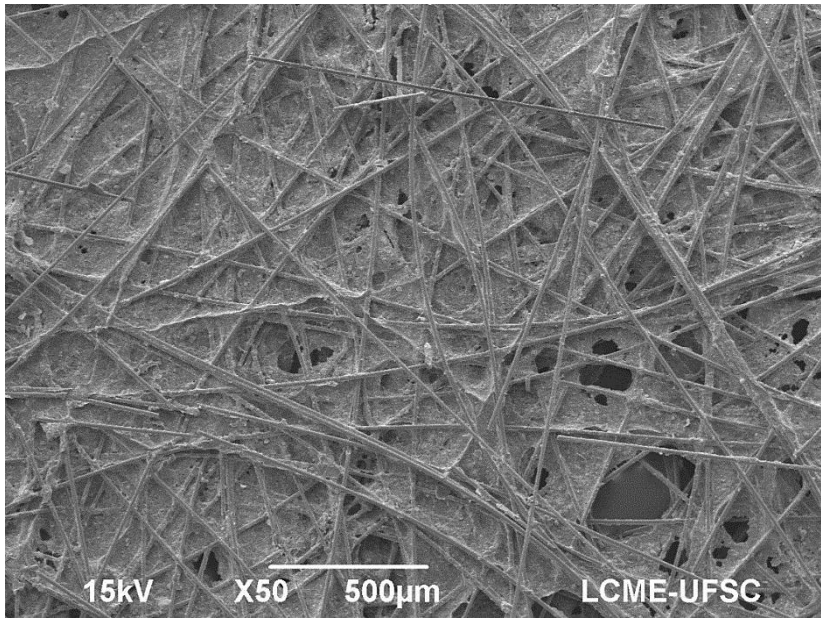
Figura 19. Imagens obtidas por MEV do suporte de manta de vidro original (a), (b); e da manta com o filme de tinta, com ampliação de 50 vezes (c); (d) 500 vezes; e (e) 1000 vezes.



Nas imagens obtidas por MEV da tinta aplicada sobre a manta de vidro sem incorporação de TiO_2 e seca após 24h, figuras 19 (c), (d) e (e) se observa a presença de uma película da matriz da tinta, unindo as fibras de vidro, formando poucas cavidades (“buracos”) na superfície, que permitem a passagem de moléculas da corrente gasosa e da luz. Também se observa a deposição da tinta sob a forma de um filme sobre as fibras. Esta espessura do filme, resultante do preparo das amostras, apresentou valores próximos para cada experimento.

As figuras 20 (a), (b) e (c) mostram uma tinta fotocatalítica, com 20% de TiO_2 combinados à tinta acrílica, no suporte de fibra de vidro. Esta proporção de 20% foi escolhida por apresentar melhor distribuição do TiO_2 sobre as fibras e exibir os melhores resultados encontrados.

Figura 20. Imagens de MEV mostrando uma tinta fotocatalítica com 20% de TiO_2 suportado em fibra de vidro com (a) ampliação de 50 vezes; (b) 500 vezes; e (c) 1000 vezes.



As imagens mostram uma grande dispersão do TiO_2 sobre a superfície da tinta sob a forma de aglomerados de diversas formas e distribuições, com camada de espessura variando entre 1 e 20 µm.

5.1.2 Análises de EDS da tinta acrílica e da tinta fotocatalítica

A Tabela 4 mostra o resultado da composição elementar obtida por EDS das amostras de tinta, antes e depois da incorporação de 20% de TiO_2 à sua formulação.

Tabela 4. Porcentagem em massa dos elementos químicos de uma amostra de tinta acrílica, aderida ao suporte de fibra de vidro, com ausência e presença de 20% TiO_2 .

Elemento	sem TiO_2	20% TiO_2
C	63,14	48,36
O	21,40	23,92
Na	1,88	1,27
Mg	0,38	0,40
Al	0,67	0,87
Si	8,31	7,16
K	0,82	0,55
Ca	2,72	2,22
Ti	0,68	15,25
Total	100,00	100,00

Sem TiO_2 combinado à tinta, o carbono destaca-se como o elemento em maior quantidade em massa (63,1%). Esta maior quantidade está ligada aos compostos orgânicos presentes na matriz da tinta, com destaque à resina acrílica. O oxigênio aparece como o segundo elemento em quantidade (21,4% em peso), devido a sua presença na carga mineral em maior proporção e em alguns aditivos em menor proporção. Em seguida, observa-se a presença de silício, oriundo do suporte de fibra de vidro e da carga mineral (8,3%). Em menores quantidades aparecem cálcio (2,7%), sódio (1,9%), potássio (0,8%), alumínio (0,7%) e magnésio (0,4%), provenientes dos compostos aditivos da tinta. O titânio aparece em quantidades traços (0,7%). Após a inclusão de 20% de TiO_2 na tinta, os resultados mostram um aumento significativo na quantidade de titânio para 15,25% e um aumento de oxigênio de 21,40% para 23,92%, comprovando a presença de TiO_2 à matriz da tinta. Por ser uma análise semi-quantitativa, a porcentagem em massa dos outros elementos diminuiu para compensar este aumento de Ti e O.

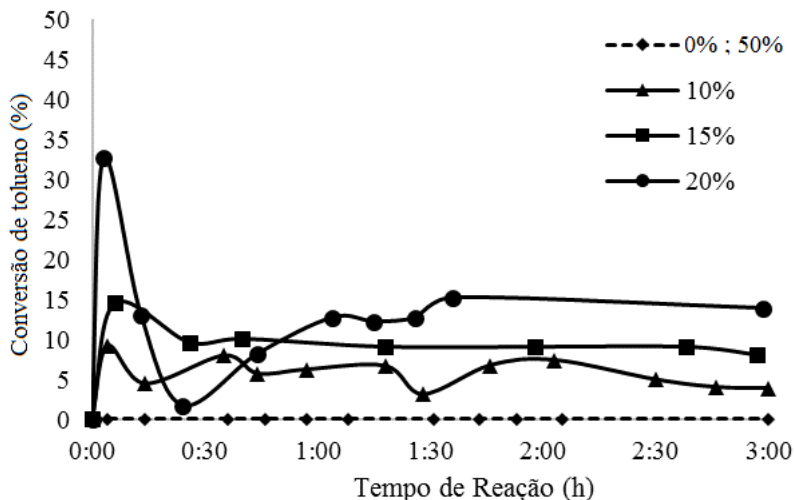
5.2 ESTUDO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TiO_2 NO EFEITO FOTOCATALÍTICO SOBRE A TINTA E O TOLUENO

Foram realizados estudos com proporções de 0%, 10, 15, 20 e 50% de TiO_2 adicionado à tinta para quantificar a conversão de tolueno e a concentração de CO_2 gerado na reação fotocatalítica.

5.2.1 Conversão de tolueno

Para as proporções de 0 e 50% de TiO_2 não foi observada a conversão de tolueno (dados não apresentados). Foram encontrados os valores máximos (picos iniciais) de 9,1%, 14,4% e 32,6%, para as proporções de 10, 15 e 20% de TiO_2 , respectivamente, em menos de 10 minutos de reação. Após atingirem este ponto máximo de máximo, os valores passam por um período transiente e estabilizam até atingirem um estado estacionário em aproximadamente 1,5 h de reação, conforme mostra a Figura 21.

Figura 21. Perfis de conversão de tolueno encontrados para proporções de 0, 10, 15, 20 e 50% de TiO_2 .



As conversões encontradas no período estacionário (valores constantes) foram 3,8%, 8% e 13,9%, para as proporções de 10, 15 e 20%, respectivamente. Em um ambiente com concentração elevada de tolueno, estes valores de conversão podem ser significativos. Em um

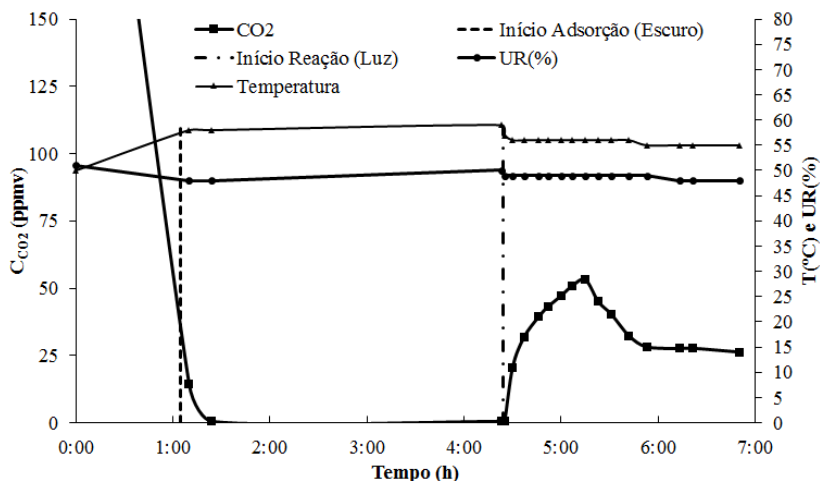
trabalho publicado por Maggos et al. (2007), os autores realizaram testes de degradação de tolueno utilizando uma tinta acrílica contendo 10% de TiO_2 . Sob condições de 50% de umidade relativa, observaram uma conversão máxima de 5%, valor inferior ao obtido neste trabalho.

Os resultados mostraram que a adição de TiO_2 apresenta um ponto ótimo próximo a 20% e em quantidades maiores tende a reduzir a sua atividade fotocatalítica devido ao efeito negativo ocasionado por outros constituintes da tinta, como também observado em um estudo realizado por Marolt et al (2011). Estes autores estudaram a atividade fotocatalítica de uma tinta de base orgânica variando a concentração de pigmentos e da quantidade da resina polimérica em sua formulação, e verificaram que o aumento destes constituintes pode diminuir a fotoatividade desta tinta.

5.2.2 Formação de CO_2

A fim de se obter um gráfico mais detalhado, todas as etapas dos testes foram monitoradas: aquecimento do reator, adsorção e reação fotocatalítica. Além da concentração de CO_2 , fizeram-se leituras contínuas da temperatura, vazão e umidade relativa. A Figura 22 mostra um perfil característico destes testes, mostrado para a proporção de 20% de TiO_2 , onde são mostradas três curvas de monitoramento de dados: concentração de CO_2 , temperatura e UR. Para as outras proporções de TiO_2 , o mesmo comportamento foi observado.

Figura 22. Perfil de CO₂ típico nas etapas do experimento para proporção de 20% de TiO₂.



Estas curvas estão separadas por duas barras verticais. A primeira barra vertical (1 h) indica o momento que inicia a adsorção do tolueno e da água sem a presença de luz, e a temperatura, umidade relativa e a concentração de entrada do reator atingem valores estáveis. A segunda barra vertical (4,5 h) indica o momento em que tem início a reação fotocatalítica. A temperatura do reator atinge o valor de 58°C no início da adsorção e aumenta 1°C ao longo do tempo, indicando ser um processo exotérmico (com liberação de energia). Quando ocorre a exposição à luz UV e a fotocatalise tem início, a temperatura diminui de 59°C para 56°C, indicando ser uma reação endotérmica. Esta diminuição da temperatura também pode ser causada pela perda de calor para o meio reacional.

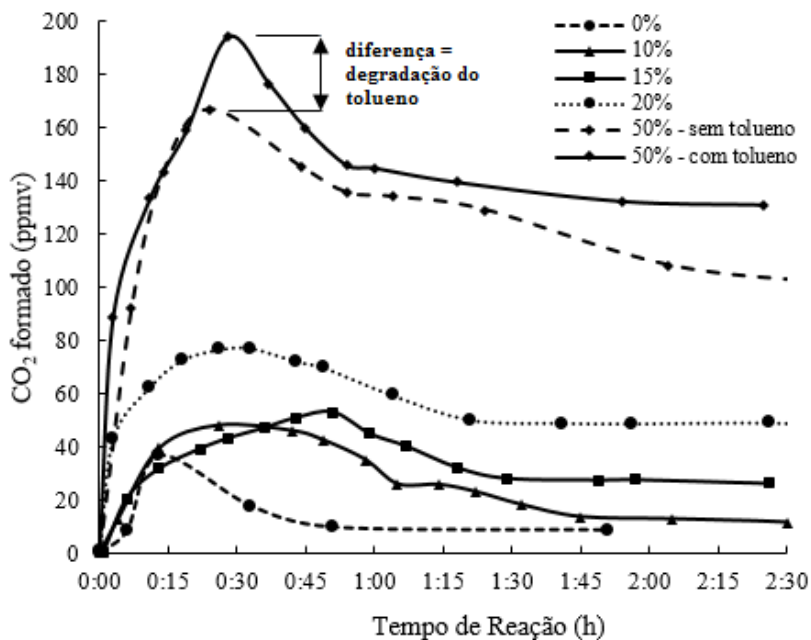
É observado que o valor de umidade relativa se mantém constante em 48% ao longo de todo o processo, sofrendo pequenos decréscimos depois de seis horas. Este decréscimo é causado pela diminuição do nível da água do saturador, afetando a sua concentração na fase gasosa depois que sofre evaporação pelo ar que é borbulhado.

A concentração de CO₂ na saída do reator antes de iniciar a adsorção, está na faixa de 400 ppm. Esta concentração é o valor típico de CO₂ presente no ar atmosférico, que é o único fluido presente no interior do reator. Assim que se inicia o fluxo de alimentação no reator, este ar atmosférico é expulso, e os valores de CO₂ começam a diminuir

até praticamente zero, pois o ar sintético não possui CO_2 em sua composição. Durante toda a etapa de adsorção, não é evidenciada a presença de CO_2 na saída do reator. Quando a reação tem início, os níveis de CO_2 tornam-se crescentes e atingem um valor máximo de 53 ppm em aproximadamente 45 minutos de reação. Depois os valores de concentração de CO_2 começam a diminuir e tendem a uma concentração constante de 28 ppm após 90 minutos de reação e permanecem constantes até o final de leitura dos dados, completando 7 horas de experimento.

A Figura 23 mostra a concentração de CO_2 gerada na reação fotocatalítica para as proporções de 0, 10, 15, 20 e 50% de TiO_2 na tinta, com a presença de tolueno na alimentação. Para o experimento com 50%, o estudo foi realizado com e sem a presença de tolueno, pois o aumento da quantidade de TiO_2 aumenta a quantidade de CO_2 formado, e a diferença destes resultados é mais visível.

Figura 23. CO_2 formado para as proporções de 0, 10, 15 e 20% (sem tolueno) e 50% (com e sem tolueno) de TiO_2 na tinta.



Um ponto de máximo é atingido em todos os casos, com valores de 37 ppmv para 0% (13 minutos de reação), indicando degradação da

tinta, 48,3 ppmv para 10% (26 min de reação), aumenta em 10% até 53,1 ppmv para proporção de 15% (51 min), sobe mais 60% - 77,2 ppmv – para 20% (33 min), e finalmente atinge 167 ppmv para 50% de TiO₂ sem a presença de tolueno. Com a presença de tolueno, a concentração máxima de CO₂ atinge 194 ppmv, maior valor encontrado nos experimentos deste trabalho. Esta diferença dos níveis de CO₂ corresponde à quantidade de CO₂ produzido pela oxidação de tolueno até CO₂ e H₂O.

A etapa transiente de formação de CO₂ coincide com a etapa transiente na conversão do tolueno, sendo o estado estacionário atingido em todos os testes após aproximadamente 1h45min de reação. Este tempo pode ser considerado como o tempo de degradação da película de tinta.

O período transiente no início da reação também foi reportado por alguns autores (ÁGUIA et. al, 2011; GEISS et AL, 2012). Águia et al sugerem um tempo de “ativação” da tinta antes de ser exposta ao poluente que se deseja degradar. Os autores estudaram diversos tipos de catalisadores na degradação de NO_x com variações nas estruturas cristalinas do TiO₂ (anatase ou rutilo), tamanho de cristal, área superficial e tamanho de partícula em tintas comerciais. A fotoatividade inicial do catalisador novo foi melhorada através das seguintes condições de processo: temperatura de 25°C, 50% de umidade relativa, intensidade luminosa de 7 W.m⁻², e vazão de 0,7 L.min⁻¹, passando ar sintético pelo reator sem a presença de NO por 5 horas. No teste de tintas incorporando P25, como é o teste de estudo deste trabalho, o procedimento de ativação teve que ser mais severo para se obter a fotoatividade: 90% de umidade relativa e intensidade luminosa de 7 W.m⁻² por um período de 24 h. Esta ativação torna-se necessária pois a matriz da tinta possui compostos orgânicos que podem sofrer reações competitivas de oxidação com o tolueno, pode prejudicar a penetração dos raios luminosos e resultar em uma menor área ativa. Em um trabalho publicado por Geiss et al (2012), os autores estudaram a degradação fotocatalítica dos componentes orgânicos de uma tinta contendo 5% de TiO₂ e também verificaram um período transiente para degradação dos seus componentes antes da reação fotocatalítica. Esta degradação dos compostos da tinta levou à formação de compostos com grupos carbonilas, tais como formaldeído, acetaldeído, propanal e acetona, em maior proporção. Em baixas concentrações, foram identificados o hexanal, heptanal e octanal.

Os resultados confirmaram que a quantidade de CO₂ produzida foi diretamente proporcional à quantidade de TiO₂ incorporada à tinta. A

menor degradação é encontrada para a proporção de 0% onde não se observou a degradação de tolueno e a maior degradação para a proporção de 50% (194,3 ppm no ponto de máximo e 140 ppm no equilíbrio). Este valor máximo encontrado evidencia maior degradação da tinta do que de do tolueno, pois os valores encontrados de conversão de tolueno são maiores quando adicionadas as proporções intermediárias de 10, 15 e 20% de TiO_2 .

Para a proporção de 50% de TiO_2 na tinta, a conversão máxima e a de equilíbrio não foram observadas. Esta conversão pode ter sido comprometida pelo excesso de massa de catalisador, dificultando a passagem da luz UV e diminuindo a ativação do catalisador, com consequente diminuição da conversão de tolueno.

5.2.3 Diferenças encontradas na composição química da tinta com fotocatalisador, após reação fotocatalítica, por meio de análises de EDS

A Tabela 5, mostra a análise de EDS para as amostras de tinta fotocatalítica com ausência e com a incorporação de 50% de TiO_2 P25, realizadas antes e depois de cada experimento. Fez-se o estudo com a presença e ausência de tolueno na corrente de alimentação do reator e exposição à luz UV por 3 horas, no mínimo.

Tabela 5. Composição elementar (% em massa) da tinta fotocatalítica antes e depois dos testes na presença e ausência de TiO_2 e/ou tolueno.

Elemento	Tinta sem TiO_2		Tinta com 50% TiO_2		
	Sem tolueno	Com tolueno	Sem tolueno		Com tolueno
	Pré-teste	Pós-teste	Pré-teste	Pós-Teste	Pós teste
C	63,14	67,07	32,98	31,78	30,55
O	21,4	16,52	27,66	25,9	24,22
Na	1,88	1,59	0,65	1,59	1,31
Mg	0,38	0,32	0,19	0,29	0,29
Al	0,67	1,00	0,65	0,76	1,02
Si	8,31	8,88	2,67	7,63	6,93
K	0,82	0,87	0,18	0,87	0,74
Ca	2,72	3,27	1,71	2,10	2,05
Ti	0,68	0,47	33,3	29,08	32,89
Total	100	100	100	100	100

Analisando a porcentagem dos elementos presentes na tinta sem TiO_2 (primeira e segunda coluna da Tabela 5), observou-se aumento de 3,9% de C e diminuição de 4,9% de O antes e depois dos testes. Este aumento no teor de C pode indicar adsorção de compostos orgânicos na matriz da tinta e no suporte e possível adsorção irreversível de compostos intermediários, resultantes da fotólise da tinta, evidenciada pela diminuição no teor de O.

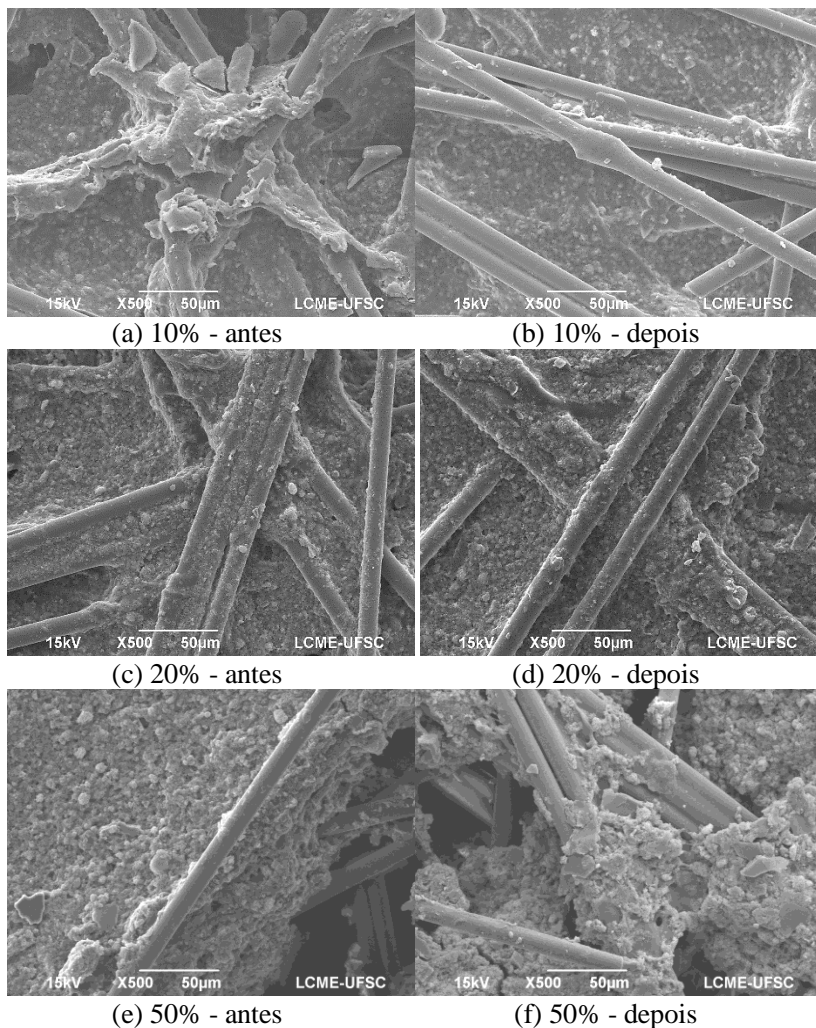
Na tinta com adição de 50% de TiO_2 sem a presença de tolueno na alimentação do reator (terceira e quarta colunas da Tabela 5), ocorreram diminuições na quantidade de C (1,2%) e O (1,8%) indicando degradação da tinta pela quebra das ligações do polímero de sua formulação. Também pode-se observar um aumento de Si de 5%, indicando a exposição do suporte de fibra de vidro que estava coberto pelo espesso filme de tinta.

Com a presença de tolueno na corrente gasosa (última coluna da tabela), ao final do teste observa-se uma maior diminuição percentual de C e O do que o teste sem tolueno (coluna anterior). Esta diminuição é causada pela degradação paralela da tinta, do tolueno, e dos intermediários adsorvidos na superfície do fotocatalisador, coincidindo com os resultados observados pela concentração de CO_2 na saída do reator, mostrado na Figura 23.

5.2.4 Diferenças morfológicas da tinta fotocatalítica após reação fotocatalítica, por meio de análises de MEV

Nas Figuras 24 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) estão apresentadas imagens de MEV para amostras de tinta fotocatalítica com 10, 20% e 50% de TiO_2 antes e depois dos testes. É possível observar que quando a quantidade de TiO_2 aumenta de 10 para 20% e de 20 para 50%, as fibras da manta de vidro encontram-se com menor deposição de material sobre a sua superfície, indicando a degradação da tinta.

Figura 24. Imagens MEV de 10%, 20% e 50% de TiO_2 P25 incorporado a tinta (a,c,e) antes e (b,d,f) depois dos testes, respectivamente, com ampliação de 500 vezes.



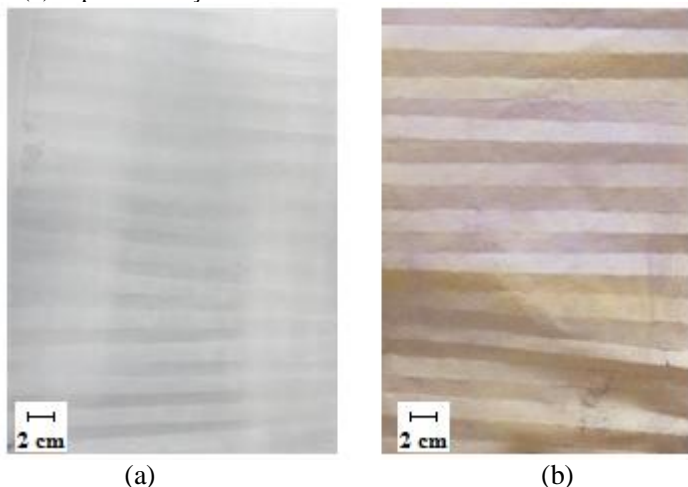
Considerando que uma tinta fotocatalítica ótima é aquela que exibe o máximo de efeito fotocatalítico para degradação de compostos poluentes, e que sofre o mínimo de auto-degradação dos compostos orgânicos presentes em sua matriz, se observa que nas condições

realizadas neste trabalho, a tinta fotocatalítica feita com 20% de TiO_2 apresentou melhores resultados, pois apresenta uma conversão mais alta que as outras proporções estudadas (13,9% no equilíbrio). A inclusão de maiores proporções de TiO_2 na tinta passa a exibir um efeito negativo nesta conversão, pois começam a se formar muitos aglomerados que podem prejudicar as propriedades da tinta, tais como poder de cobertura, brilho e plasticidade.

5.3 INTERMEDIÁRIOS ADSORVIDOS NA TINTA APÓS REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Após finalizar os testes, foi evidenciada uma mudança de coloração da tinta, formando manchas amareladas. Esta mudança na coloração é causada pela adsorção irreversível dos intermediários da reação paralela do tolueno e da tinta. A Figura 25 compara o suporte com a tinta antes e depois da reação. Os riscos horizontais mostram os locais de dobra do suporte com a tinta fotocatalítica.

Figura 25. Mudança na coloração da tinta causada pela exposição à luz UV (a) antes e (b) depois da reação de fotocatalise.



Fonte: autor.

O Quadro 10 mostra os compostos identificados por GC/MS na extração por metanol de amostras do suporte de fibra de vidro sem adição de tinta, com tinta sem adição de TiO_2 antes e após os experimentos, tinta com adição de 20% de TiO_2 antes e após reação, com presença de tolueno.

Foram detectadas uma grande diversidade de compostos orgânicos, pertencentes em sua maioria a funções oxigenadas, tais como ésteres, álcoois e ácidos carboxílicos, indicando oxidação dos compostos presentes.

Antes da reação (primeira e segunda colunas da tabela), os maiores valores de porcentagem de área pertencem aos compostos de elevada massa molecular (mais de 10 carbonos), e depois da reação (penúltima coluna), os maiores valores encontrados pertencem aos compostos de menor massa molecular.

O tolueno e seus produtos intermediários de oxidação fotocatalítica não foram identificados, possivelmente pelo fato de a conversão ser baixa e/ou não ocorrer a extração desses compostos pelo solvente utilizado.

É sugerido que estudos mais detalhados sejam realizados, tais como acompanhamento da concentração dos compostos gerados e consumidos no processo, além da utilização de técnicas analíticas complementares.

Quadro 10. Intermediários adsorvidos antes e após reações fotocatalíticas detectados por GC/MS.

Nome	Fórmula molecular	m/z	Número CAS	Área %						
				(Apenas suporte)	Tinta + 0% TiO ₂	Tinta + 0% TiO ₂ + tolueno após reação	Tinta + 20% TiO ₂ antes da reação	Tinta + 20% TiO ₂ após reação	Tinta + 20% TiO ₂ + tolueno após reação	
2-Propanone, oxime	C ₃ H ₇ NO	73	127-06-0	0,13	-	-	-	-	-	-
N-Ethylformamide	C ₃ H ₇ NO	73	627-45-2	-	-	0,12	-	-	-	-
1,3-Dioxolane	C ₃ H ₆ O ₂	74,07	646-06-0	3,18	2,5	4,07	-	0,18	10,27	-
O-Methyl-N-methylcarbamate	C ₃ H ₇ NO ₂	89	6642-30-4	-	-	-	-	-	-	0,05
Formic acid, 1-methylethyl ester	C ₄ H ₈ O ₂	88	625-55-8	-	-	-	-	-	-	1,18
butane-1,2,3,4-tetrol	C ₄ H ₁₀ O ₄	122	6968-16-7	1,97	1,14	2,79	0,76	2,49	4,64	-
Furan, tetrahydro-2-methyl	C ₃ H ₁₀ O	86	96-47-9	-	-	-	0,29	-	-	-
1-Butanol, 2-methyl-, (S)	C ₃ H ₁₂ O	88	1565-80-6	-	0,32	-	-	-	-	-
Propane, 2-methoxy-2-methyl	C ₃ H ₁₂ O	88	1634-04-4	-	0,23	-	-	-	-	-
1-Butanol, 2-methyl	C ₃ H ₁₂ O	88	137-32-6	-	-	-	0,25	-	-	-
1-Butanol, 3-methyl	C ₃ H ₁₂ O	88,15	123-51-3	0,41	0,83	-	-	0,24	1,06	-
2-Butanone, 3-methoxy-3-methyl	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	36687-98-6	-	-	-	0,05	-	-	-

-- Continuação --

2,2-Dimethoxybutane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	3453-99-4	-	-	2,07	-	-	4,79
2,2-Dimethoxybutane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	3453-99-4	1,8	-	-	-	1,85	-
RS-2,3-hexanediol	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,1 7	82360-67-6	0,07	-	-	-	-	0,01
2-Propanol, 1,1'-oxybis	C ₆ H ₁₄ O ₃	134	110-98-5	-	0,09	-	-	-	-
2-Propanol, 1,1'-oxybis	C ₆ H ₁₄ O ₃	134,1 7	110-98-5	0,19	-	-	-	-	0,47
2,2'-Bi-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	6705-89-1	-	-	7,55	2,52	-	-
3-Pentanol, 2,4-dimethyl	C ₇ H ₁₆ O	116	600-36-2	-	-	0,15	-	-	-
1-Hexene, 3,5-dimethyl	C ₈ H ₁₆	112	7423-69-0	-	0,19	0,15	0,28	0,15	-
Butanoic acid, butyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	109-21-7	-	0,18	-	-	-	-
Propanoic acid, 2-methyl-, butyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	97-87-0	0,15	-	-	-	0,14	-
DL-4,5-Octanediol	C ₈ H ₁₈ O ₂	146	22520-40-7	-	-	-	-	-	0,18
Tetrahydrofurfuryl acrylate	C ₈ H ₁₂ O ₃	156	2399-48-6	-	0,12	-	-	-	-
Propanoic acid, 2-(1-ethoxyethoxy)-	C ₉ H ₁₈ O ₄	190	37101-80-7	-	-	-	-	-	1,91
1,3-Dioxolane, 2-(phenylmethyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	101-49-5	-	0,34	-	-	-	-
1,3-Dioxolane, 2-heptyl-	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	4359-57-3	-	-	-	5,91	3,98	25
	C ₁₀ H ₂₂ O ₄	206	97991-45-2	-	-	-	-	0,19	-

-- Continuação --														
1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186	112-53-8	0,76	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-
Orthoformic acid, tri-sec-butyl ester	C ₁₃ H ₂₈ O ₃	232	16754-48-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	-
Malonic acid, bis(2-trimethylsilyl)ethyl ester	C ₁₃ H ₂₈ O ₄ S _{i2}	304	90744-45-9	15,78	9,99	7,99	8,75	-	-	-	-	-	35,58	-
Malonic acid, bis(2-trimethylsilyl)ethyl ester	C ₁₃ H ₂₈ O ₄ S _{i2}	304	90744-45-9	-	-	5,71	-	-	20,14	-	-	-	-	-
1,2-Benzenedicarboxylic acid, er	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	84-69-5	-	-	1,82	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Benzenedicarboxylic acid, er	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	84-69-5	-	1,53	-	1,96	-	2,32	-	-	6,43	-	-
2,4,4-trimethylpentane-1,3-diy	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286,4	74381-40-1	75,56	82,19	67,58	-	-	67,68	-	-	-	3,01	-
Phthalic acid, cyclobutyl tridecyl ester	C ₂₅ H ₃₈ O ₄	402	314908	-	0,35	-	-	-	0,64	-	-	-	2,26	-

6 CONCLUSÃO

O estudo realizado do efeito da adição de TiO_2 em uma tinta acrílica se mostrou promissor por seu efeito positivo na degradação do tolueno, sendo encontrados valores maiores de conversão do que os observados na literatura.

A concentração de CO_2 medida na saída do reator possibilitou a confirmação da oxidação fotocatalítica do tolueno e dos compostos orgânicos presentes na formulação da tinta, dois processos que ocorrem simultaneamente. Considerando que uma tinta fotocatalítica ótima é aquela que exibe o máximo de oxidação de tolueno, e que sofre o mínimo de auto-degradação dos compostos orgânicos presentes em sua matriz, concluiu-se que nas condições realizadas deste trabalho, a tinta fotocatalítica feita com 20% de TiO_2 foi a que apresentou os melhores resultados.

A inclusão de TiO_2 acima desta proporção ótima (20%) na tinta passa a exibir um efeito negativo na conversão, pois começam a se formar muitos aglomerados que podem afetar a passagem de luz e prejudicar a ativação do fotocatalisador.

Os resultados mostraram que tolueno é convertido fotocataliticamente em compostos oxidados com menor peso molecular, que ficam aderidos à superfície total, ou parcialmente, na superfície recoberta com a tinta. Observou-se também, que a auto-degradação dos componentes orgânicos presentes na formulação da tinta é um fenômeno importante, que contribui para o aparecimento de diversos compostos orgânicos parcialmente oxidados, causados pelo efeito fotocatalítico do dióxido de titânio presente em sua formulação. Foram identificados uma grande quantidade de compostos intermediários pertencentes em sua maioria a funções oxigenadas, tais como ésteres, álcoois e ácidos carboxílicos.

Como sugestões para trabalhos futuros, os seguintes estudos podem ser realizados: modificar a proporção dos pigmentos e dos compostos orgânicos presentes na formulação da tinta acrílica, afim de que se tenha uma melhor dispersão do TiO_2 no preparo da tinta fotocatalítica com o conseqüente aumento da atividade fotocatalítica, aplicação homogênea da tinta na superfície do suporte, melhorias na geometria do reator que possibilitem o preenchimento total do seu volume, estudar diferentes condições de processo (vazão, temperatura e umidade relativa) e aprofundar o estudo do processo de ativação com ar úmido e luz UV antes da reação.

7 REFERÊNCIAS

ÁGUIA, C.; ÂNGELO, J.; MADEIRA, L.M.; MENDES, A. Photo-oxidation of NO_x using an exterior paint - Screening of various commercial titania in powder pressed and paint films. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1724-1732, 2011.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environment**, v. 14, p. 55-68, 1997.

ALBUQUERQUE, E. L. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 499 p. Tese (Doutorado);

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Highly active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 484, p. 17–25, 2014.

ANGHINETTI, I.C.B. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias**. Curso de Especialização em Construção Civil, Escola de Engenharia da UFMG, 2012. 62p. Monografia.

ANJO TINTAS. **Boletim Técnico: Tinta Acrílica Premium Total Semibrilho-BT**. FR413-00/Rev 0. ago 2015.

ANJO TINTAS. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos-FISPQ: Tinta Acrílica Premium Total Semibrilho**. Rev 1. out 2015.

BARI, M. A. et al. Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada. **Building and Environment**, v. 90, p. 114–124, 2015.

BAUDYS, M.; KRÝSA, J.; ZLÁMAL, M.; MILLS, A. Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 83-87, 2015.

BOYSEN KNO_xOUT. **Air cleaning paint**. Disponível em: <<http://www.knoxoutpaints.com>> Acesso em 15 jul 2016.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular**. 2012. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO (MTE). **Norma Regulamentadora (NR) nº7: Programa de controle médico de saúde ocupacional**. Brasília, DF. Jun. 1978.

CAO, L. et al. Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 2, p. 253–261, 2000.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **An Introduction to Indoor Air Quality: Volatile Organic Compounds**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>. Acesso em: 12 jun. 2016.

EVONIK. **Aeroxide TiO₂ P25 Product Information**. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf>> Acesso em 18 jun 2016.

FAJERSZTAJN, L. et al. Air pollution: a potentially modifiable risk factor for lung cancer. **Nature Reviews Cancer**, v. 13, p. 674–678, 2013.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas e vernizes, ciência e tecnologia**. 2ª ed. Volume 1, São Paulo: Ed Abrafati, 1994.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008.

GALLUS, M.; AKYLAS, V.; BARMAS, F.; KLEFFMANN, J. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. **Building and Environment**, v. 84, p. 125–133, 2015.

GANDOLFO, A. et al. The effectiveness of indoor photocatalytic paints on NO_x and HONO levels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 84-90, 2015.

GEISS, O. et al. Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls. **Building and Environment**, v. 48, p. 107–112, 2012.

GREWE, T.; MEGGOUH, M.; TÜYSÜZ, H. Nanocatalysts for Solar Water Splitting and a Perspective on Hydrogen Economy. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 1, p. 22–42, 2016.

GUERRINI, G. L. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results. **Construction and Building Materials**, v. 27, 165-175, 2012.

GUERRINI, G.L.; PECCATI, E. **Photocatalytic cementitious roads for de-pollution**. In: Baglioni P. and Cassar L. (eds.), Int. RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Florence, Italy, 8-9 October 2007. RILEM Publications PRO55, Bagneux, France, p. 179-186, 2007.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8°. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461–468, 2010.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006. 109 p. Dissertação (Mestrado);

HOCHMANNOVA, L.; VYTRASOVA, J. Photocatalytic and microbial effects of interior paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, p. 1-5. 2010.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, p. 189-218, 2013.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>. Acesso em: 18 jul. 2016.

ITALCEMENTI GROUP. **Research and Innovation**. Disponível em: <http://www.italcementigroup.com/ENG/Research+and+Innovation>> Acesso em 01 jul 2016.

KOROLOGOS, C. A. et al. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 244, p. 24–31, 2012.

LIGHT2CAT. **About the Project**. Disponível em: <<http://www.light2cat.eu/>> Acesso em 15 jun 2016.

LOPEZ, Y. **Degradação fotocatalítica de tolueno gasoso em reator anular de fluxo contínuo**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2015. 107f. Dissertação (Mestrado).

MAGGOS, T.; BARTZIS, J.G.; LIAKOU, M.; GOBIN, C. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 668-673, 2007.

MAGGOS, TH; LEVA, P.; BARTZIS, J. G.; VASILAKOS, Ch.; KOTZIAS, D. Gas phase photocatalytic oxidation of VOC using TiO₂-containing paint: influence of NO and relative humidity. **Air Pollution**, v. 101, p. 585-592, 2007.

MAROLT, T.; SKAPIN, A.S.; BERNARD, J. GABERSCEK, M. Photocatalytic activity of anatase-containing facade coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 1355-1361, 2011.

MO, J. et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2229–2246, 2009.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q. Effect of water vapor on the by-products and decomposition rate of ppb-level toluene by photocatalytic oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 212–218, 2013.

MONTEIRO, R.A.R. et al. Photocatalytic oxidation of gaseous perchloroethylene over TiO₂ based paint. **Jornal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 311, p. 41-52, 2015.

MUÑOZ-BATISTA, M. J. et al. Sunlight-driven toluene photo-elimination using CeO₂-TiO₂ composite systems: A kinetic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 626-635, 2013.

OMS. WHO Global Urban Ambient Air Pollution Database 2016.

Disponível em

<http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/>.

Acesso em 01 jul 2016

PALAU, J. et al. Photodegradation of toluene, m-xylene, and n-butyl acetate and their mixtures over TiO₂ catalyst on glass fibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5986-5994, 2012.

PHOTOCATALYSIS INDUSTRY OF JAPAN. Photocatalyst Introduction.

Disponível em: <<http://www.piaj.gr.jp/roller/en/entry/200706118>>.

Acesso em 15 jul 2016.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. **Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts.** In: PICHAT, P. Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications. 1^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013

PUBCHEM. Toluene - Compound Summary for CID 1140.

Disponível

em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/toluene>>. Acesso em: 05

jun 2016.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV.** Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 127 p. Dissertação (Mestrado)

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics.** John Wiley & Sons, New York, USA, 20^a ed., 1998;

SLEIMAN, M.; CONCHON, P.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 159-165, 2009.

STOCCO, C. et al. Predicting personal exposure of Windsor, Ontario residents to volatile organic compounds using indoor measurements and survey data. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 23, p. 5905–5912, 2008.

SUAVE, J.; **Degradação fotocatalítica heterogênea de polivinilpirrolidona dissolvida em água**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 169 p. Tese (Doutorado)

THOMSON, V. E.; JONES, A.; HAEMISEGGER, E.; STEIGERWALD, B. The air toxics problem in the United States - an analysis of cancer risks posed by selected air-pollutants. **Journal of The Air Pollution Control Association**, v. 35, p. 535-540, 1985.

TRYBA, B.; WROBEL, R.J.; HOMA, P.; MORAWSKI, A.W.; Improvement of photocatalytic activity of silicate paints by removal of K_2SO_4 . **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 47-52, 2015.

VILDOZO, D. et al. Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 347–354, 2011.

WATERS, C. N. et al. The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. **Science**, v. 351, n. 6269, p. aad2622–aad2622, 8 jan. 2016