

Suélen Maria de Amorim

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS FOTOCATALÍTICAS COM  
ESTABILIDADE AUMENTADA UTILIZANDO  
FOTOCATALISADORES À BASE DE MICROESFERAS DE  
DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Orientadora do estágio sanduíche: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luísa Manuela Madureira Andrade Silva

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis  
2017

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

Amorim, Suélen Maria de

Desenvolvimento de Tintas Fotocatalíticas com Estabilidade  
aumentada Utilizando Fotocatalisadores à Base de Microesferas de  
Dióxido de Titânio / Suélen Maria de Amorim ; orientadora,  
Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ;  
co-orientador, Humberto Jorge José. – Florianópolis, SC, 2017.

126 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina,  
Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise Heterogênea. 3. Microesferas Mesoporosas de Dióxido de Titânio 4. Compósito de Microesferas Mesoporosas de Dióxido de Titânio e Grafeno. 5. Tinta Fotocatalítica. I. Peralta Muniz Moreira, Regina de Fátima. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Desenvolvimento de Tintas Fotocatalíticas com Estabilidade  
aumentada Utilizando Fotocatalisadores à Base de Microesferas de  
Dióxido de Titânio**

por

Suélen Maria de Amorim

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José  
**Orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares.  
**Coordenadora**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Natan Padoin

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tirzhá Lins Porto  
Dantas

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Costa de  
Amorim

---

Dr<sup>a</sup>. Letícia Alves da Costa

Florianópolis, 31 de março de 2017.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela vida, saúde e por ter me dado força e persistência para chegar até aqui.

À professora e orientadora Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, meu maior exemplo, que foi minha orientadora, incentivadora e amiga, sempre disponível e acessível quando eu precisei. Agradeço também pela confiança e principalmente por todos os ensinamentos ao longo desses anos, primeiro como IC e depois como aluna da pós.

Ao professor e coorientador Dr. Humberto Jorge José, por todo apoio durante essa jornada.

À professora Dra. Luísa Andrade e ao professor Dr. Adélio Mendes, pela oportunidade de realização do estágio sanduíche na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto bem como pela supervisão e orientação.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização deste doutorado.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSC, que contribuíram para a minha formação acadêmica.

Aos meus amigos e colegas de trabalho no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), que se tornaram a minha segunda família durante o período de pós-graduação.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE) que me ajudaram e apoiaram no período em Portugal. Em especial às meninas e ao menino do solar: Joana Ângelo, Paula Dias, Isabel, Rute e Pedro.

Às meninas, Filipa, Rita e Susana, que moraram comigo em Portugal e mais que isso, dividiram suas famílias durante as épocas festivas.

Aos amigos que a vida me permitiu ter: Michele, Valdemar, Ana Cláudia, Ana Paula, Joice Maria e Thais, por todas as conversas, risadas e momentos vividos.

Às minhas amigas de longa data Tamara e Nayane, por serem grandes amigas nas horas boas e também nas difíceis.

À minha amiga Leticya, pelas longas conversas e por me mostrar a melhor maneira de encontrar paz e força nessa reta final.

Ao meu amor Bernard, por todo apoio e também por me fazer ser uma pessoa melhor sempre.

À toda a minha família, principalmente meus pais Adélio e Zilda pelo carinho, cuidado e incentivo dedicados a mim.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq) pelo auxílio financeiro prestado.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME – UFSC) por fornecer a estrutura e o suporte técnico para as análises de microscopia eletrônica de varredura, em especial a Ma. Susane Lopes por sua paciência e grande colaboração nas análises.

Por fim, a todos que colaboraram de algum modo para a concretização deste trabalho. A todas as pessoas que durante a minha vida contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional.

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood.”

(Marie Curie)





## RESUMO

Tintas fotocatalíticas são aquelas capazes de remover substâncias indesejáveis na sua superfície através da simples incidência de luz. Essa atividade fotocatalítica, entretanto, não é seletiva e pode degradar, além dos poluentes, a própria matriz polimérica da tinta. Portanto, para desenvolver uma formulação de tinta fotocatalítica adequada é necessário encontrar um equilíbrio entre a atividade não seletiva e a degradação do filme. Neste estudo, fotocatalisadores à base de microesferas de  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{TiO}_2$ ) e grafeno ( $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) foram sintetizados, caracterizados e incorporados numa formulação de tinta acrílica à base de água com o objetivo de modular o efeito fotocatalítico e aumentar a durabilidade da tinta. Além dos fotocatalisadores sintetizados, o  $\text{TiO}_2$  comercial P25 da Evonik também foi avaliado e utilizado como referência ao longo do trabalho. Os fotocatalisadores foram caracterizados por DRX, TGA/DTA/DSC, ERD, DLS, MEV/EDS, MET, FTIR e área superficial específica BET. A atividade fotocatalítica das partículas em suspensão foi determinada através da degradação do corante azul de metileno. As tintas foram avaliadas quanto ao pH, a quantidade de sólidos secos e a densidade. Em seguida foram realizados testes para determinar a atividade fotocatalítica e avaliar a estabilidade dos filmes de tinta contendo 10% (m/m) dos fotocatalisadores (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) durante 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo azul de metileno. Comparativamente avaliou-se a atividade fotocatalítica de uma tinta comercial contendo  $\text{TiO}_2$  rutilo como pigmento. De acordo com os resultados de caracterização, as microesferas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas possuem uma estrutura mesoporosa de anatase com alta área superficial e boa atividade fotocatalítica sob luz UV. A adição de 1% de grafeno as microesferas de  $\text{TiO}_2$  melhorou em 30% a fotoatividade das partículas em suspensão tornando-a semelhante à do P25. A incorporação dos fotocatalisadores nos filmes de tinta reduziu, aproximadamente cinco vezes, a atividade fotocatalítica devido as limitações relacionadas com o acesso dos poluentes e da luz as partículas de  $\text{TiO}_2$ . Ainda assim, o filme de tinta contendo as partículas de P25 apresentou atividade fotocatalítica muito próxima ao filme de tinta contendo o composto  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . A tinta com as microesferas  $\mu\text{TiO}_2$  apresentou uma atividade 30% menor que os filmes com P25 e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . Nos testes cíclicos, a atividade fotocatalítica da tinta contendo  $\mu\text{TiO}_2$  e da tinta com  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  se manteve estável nos últimos ciclos, enquanto a atividade fotocatalítica da tinta contendo nanopartículas de P25 reduziu indicando a perda de partículas de

fotocatalisador ao longo dos ciclos. Finalmente, a partir das análises de MEV verificou-se que as tintas contendo as microesferas de  $\text{TiO}_2$  e o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ , após os testes cíclicos, apresentaram menor degradação da matriz polimérica quando comparadas com a tinta contendo  $\text{TiO}_2$  P25 nas mesmas condições extremas.

**Palavras-chave:** Fotocatálise Heterogênea. Microesferas Mesoporosas de Dióxido de Titânio. Compósito de Microesferas Mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  e Grafeno. Tinta Fotocatalítica.

## ABSTRACT

Photocatalytic paints are those capable of removing undesirable substances on their surface through the simple incidence of light. This photocatalytic activity, however, is not selective and can degrade, in addition to pollutants, the polymer's own paint matrix. Therefore, to develop a suitable photocatalytic paint formulation it is necessary to find a balance between the non-selective activity and the degradation of the film. In this study,  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{TiO}_2$ ) and graphene ( $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) microspheres based photoacatalysts were synthesized, characterized and incorporated into a water-based acrylic paint formulation with the aim of modulating the photocatalytic effect and increase the paint durability. Besides the synthesized photocatalysts, the commercial P25  $\text{TiO}_2$  by Evonik was also evaluated and used as reference throughout the work. The photocatalysts were characterized by XRD, TGA/DTA/DSC, ERD, DLS, SEM/EDS, TEM, FTIR and specific BET surface area. The photocatalytic activity of the suspended particles was determined by methylene blue dye degradation. The paints were evaluated for pH, dry solids content and density. In sequence, tests were performed to determine the photocatalytic activity and to evaluate the stability of the paint films containing 10 wt % of the photocatalysts (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  and  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) during 10 cycles of adsorption and photocatalytic degradation of a solution containing methylene blue. Comparatively it was evaluated the photocatalytic activity of a commercial paint containing rutile  $\text{TiO}_2$  as pigment. According to the characterization results, the synthesized  $\text{TiO}_2$  microspheres have an anatase mesoporous structure with high surface area and a good photocatalytic activity under UV light. The addition of 1 wt % of graphene to the  $\text{TiO}_2$  microspheres improved in 30% the photoactivity of the suspended particles making it similar to the P25  $\text{TiO}_2$ . The incorporation of the photocatalysts in the paint films reduced, in approximately five times, the photocatalytic activity due to limitations related to the access of the pollutants and the light to the particles of  $\text{TiO}_2$ . Still, the paint film containing the P25 particles presented a photocatalytic activity very close to the paint film containing the  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  composite. The paint with the  $\mu\text{TiO}_2$  microspheres showed an activity 30% lower than the films with P25 and  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . In the cyclic tests, the photocatalytic activity of both paints with  $\mu\text{TiO}_2$  and  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  remained stable over the last few cycles while the photocatalytic activity of the paint with P25  $\text{TiO}_2$  nanoparticles reduced indicating the loss of photocatalyst particles over the cycles. Finally, from the SEM analyzes, it was verified that the paint containing the

TiO<sub>2</sub> microspheres and the  $\mu$ TiO<sub>2</sub>Gr composite, after the cyclic tests, presented lower degradation of the polymer matrix when compared to the paint containing P25 TiO<sub>2</sub> under the same extreme conditions.

**Keywords:** Heterogeneous Photocatalysis. Mesoporous Microspheres of Titanium Dioxide. Mesoporous Microspheres of TiO<sub>2</sub> and Graphene Composite. Photocatalytic Paint.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e não condutores.....	31
Figura 2.2- Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea em um semicondutor.....	32
Figura 2.3 - Formas cristalinas do $TiO_2$ (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.....	37
Figura 2.4 - Diagrama de níveis de energia das fases do $TiO_2$ anatase e rutilo. O nível de energia (E) versus NHE (Normal Hydrogen Electrode – Eletrodo Normal de Hidrogênio) denota o potencial em relação ao eletrodo normal de hidrogênio.....	38
Figura 2.5 - Estruturas derivadas do (a) grafeno: (b) fulereno, (c) nanotubo e (d) grafite.....	40
Figura 2.6 - Esquema representativo do mecanismo de ativação do fotocatalisador compósito de dióxido de titânio e grafeno.....	41
Figura 2.7 - Modelo proposto para degradação do filme de tinta contendo $TiO_2$ fotocatalítico.....	51
Figura 3.1 - Fluxograma experimental da primeira etapa do trabalho: síntese do dióxido de titânio e do compósito de dióxido de titânio e grafeno.....	53
Figura 3.2 - Fluxograma experimental da segunda etapa do trabalho: aplicação dos fotocatalisadores (P25, $\mu TiO_2$ sintetizado e compósito $\mu TiO_2Gr$ sintetizado) em filmes de tinta.....	54
Figura 4.1 - Imagens de MEV dos fotocatalisadores (a) $\mu TiO_2$ e (b) P25.....	68
Figura 4.2 - Imagens de MEV do grafeno (a) e do compósito $\mu TiO_2Gr$ (b, c).....	69
Figura 4.3 - Imagem de MET e padrão de difração das esferas de $TiO_2$ amorfas (a, b), após o tratamento solvotérmico (c, d) e após a etapa de calcinação (e, f).....	71
Figura 4.4 - Imagens de MET do compósito $\mu TiO_2Gr$ .....	72
Figura 4.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ a 77K do $\mu TiO_2$ e do $\mu TiO_2Gr$ .....	73
Figura 4.6 - Distribuição do tamanho de partículas do $\mu TiO_2$ .....	75
Figura 4.7 - Distribuição do tamanho de partículas do $\mu TiO_2Gr$ .....	75
Figura 4.8 - Análises de DRX do $\mu TiO_2$ após o processo sol-gel, após o tratamento solvotérmico e após a calcinação a 500 °C.....	77
Figura 4.9 - Análises de DRX do grafeno (Gr) e do compósito $\mu TiO_2Gr$ .....	78

Figura 4.10 - Análises térmicas do $\mu\text{TiO}_2$ após o método sol-gel (—), após o tratamento solvotérmico (—) e após a calcinação (—), sendo o TGA representado pelas linhas contínuas e DSC pelas linhas tracejadas. ....	79
Figura 4.11 - Análises térmicas do grafeno (—), $\mu\text{TiO}_2$ (—) e compósito $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ (—), sendo o TGA representado pelas linhas contínuas e DTA pelas linhas tracejadas. ....	80
Figura 4.12 - Espectros de refletância difusa UV-vis do P25, do $\mu\text{TiO}_2$ e do $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . ....	81
Figura 4.13 - Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk (FKM) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) em função da energia para o P25, $\mu\text{TiO}_2$ e $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . ....	82
Figura 4.14 - Espectros de FTIR do $\mu\text{TiO}_2$ (a), do $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ (b) e do grafeno (c). ....	83
Figura 4.15 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo $10 \text{ mg L}^{-1}$ AM com amostras de $\text{TiO}_2$ em suspensão aquosa ( $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{pH}=5,6$ ). ....	84
Figura 4.16 - Esquema representativo das interações entre o azul de metileno e o grafeno. ....	85
Figura 4.17 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando amostras de $\text{TiO}_2$ em suspensão aquosa na presença de sequestrantes de ROS sob luz UV ( $C_{\text{AM}}=10 \text{ mg L}^{-1}$ ; $C_{\text{cat}}=0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_{\text{butanol}}=10 \text{ mM}$ ; $C_{\text{histidina}}=1 \text{ mM}$ ; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{pH}=5,6$ ). ....	88
Figura 4.18 - Imagens de MEV da base de tinta sem $\text{TiO}_2$ (a), tinta comercial com $\text{TiO}_2$ rutilo (b), tinta com $\text{TiO}_2$ P25 (c), tinta com $\mu\text{TiO}_2$ (d) e tinta com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ (e, f). ....	92
Figura 4.19 - Espectros de FTIR da tinta sem $\text{TiO}_2$ (a) e das tintas contendo rutilo (b), $\text{TiO}_2$ P25 (c), $\mu\text{TiO}_2$ (d) e $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ (e). ....	93
Figura 4.20 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo $10 \text{ mg L}^{-1}$ AM utilizando os filmes de tinta com $\text{TiO}_2$ P25, $\mu\text{TiO}_2$ , $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ e rutilo ( $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\text{pH}=5,6$ ). ....	95
Figura 4.21 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para os experimentos cíclicos de fotodegradação de AM usando a tinta comercial contendo rutilo, $\text{TiO}_2$ P25, $\mu\text{TiO}_2$ e $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . ....	97
Figura 4.22 - Mecanismo proposto para degradação de um filme de tinta contendo fotocatalisadores à base de microesferas mesoporosas de $\text{TiO}_2$ . ....	99
Figura 4.23 - Imagens de MEV da tinta comercial com $\text{TiO}_2$ rutilo (a), tinta com $\text{TiO}_2$ P25 (b), tinta com $\mu\text{TiO}_2$ (c) e tinta com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ (d)	

após 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo $10 \text{ mg L}^{-1}$ AM. ....	100
Figura 4.24 - Imagens de MEV das superfícies das tintas comercial com $\text{TiO}_2$ rutilo (a), com $\text{TiO}_2$ P25 (b), com $\mu\text{TiO}_2$ (c) e com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ (d) após 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo AM. ....	102





## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Tipos de processos oxidativos avançados. ....	29
Quadro 2.2 - Aditivos utilizados nas formulações de tinta e sua respectiva função.....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Energia de <i>band gap</i> e comprimento de onda equivalente de diferentes semicondutores. ....	31
Tabela 3.1 - Quantidades de tinta medida e dióxido de titânio estimado nos suportes testados. ....	61
Tabela 4.1 - Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no grafeno e nos fotocatalisadores P25, $\mu\text{TiO}_2$ e $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . ....	70
Tabela 4.2 - Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_{\text{mp}}$ ) para o grafeno e os fotocatalisadores P25, $\mu\text{TiO}_2$ e $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . ....	74
Tabela 4.3 - Diâmetros efetivos e polidispersidade do $\mu\text{TiO}_2$ e $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . ....	76
Tabela 4.4- Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando as amostras de $\text{TiO}_2$ em suspensão aquosa. ....	86
Tabela 4.5 – Características das tintas com e sem $\text{TiO}_2$ . ....	90
Tabela 4.6 - Valores de COT e IC remanescentes na água de tratamento das espumas recobertas com tinta após 24 h de imersão. ....	90
Tabela 4.7 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando os filmes de tinta. ....	96



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

Ads	Adsorvido
AM	Azul de Metileno
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> / Reflexão Total Atenuada
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de Valência
COT	Carbono Orgânico Total
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX	Difração de raios x
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> / Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> / Análise Térmica Diferencial
E	Energia
EDS	<i>Energy Dispersive x-Ray Spectroscopy</i> / Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios x
ERD	Espectroscopia de Refletância Difusa
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> / Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier
Gr	Grafeno
HDA	Hexadecilamina
JCPDS	<i>Joint Committee Powder Diffraction Standard</i>
IC	<i>Inorganic carbon</i> / Carbono Inorgânico
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LEPABE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia
KM	Kubelka-Munk
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NBR	Norma Brasileira
$\mu\text{TiO}_2$	Microesferas de Dióxido de Titânio
$\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	Compósito de Microesferas de Dióxido de Titânio e Grafeno
NDIR	<i>Nondispersive Infrared Detector</i> / Sensor de Infravermelho Não Dispersivo
POA	Processos Oxidativos Avançados
RD	Refletância Difusa
Redox	Reações de Oxidação e Redução

---

---

ROS	Radicais Oxidantes
SC	Semicondutor
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> / Análises Termogravimétricas
TIP	Isopropóxido de Titânio
UV	Ultravioleta

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidade</b>
A	Constante de absorção	-
c	Velocidade da luz	m s <sup>-1</sup>
C	Concentração	mg L <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	Concentração inicial	mg L <sup>-1</sup>
e <sup>-</sup>	Elétron	-
E <sub>g</sub>	Energia de <i>band gap</i>	eV
F <sub>KM</sub>	Função Kubelka-Munk	-
h	Constante de Planck	J s
h <sup>+</sup>	Lacuna fotogerada	-
hν	Energia de fóton	eV
k	Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem	min <sup>-1</sup>
m	Massa	g
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Oxigênio singlete	-
•OH	Radical hidroxila	-
•OOH	Radical hidroperóxido	-
•O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Radical superóxido	-
•O <sub>2</sub> H	Radical hidroperoxil	-
RD	Refletância da amostra	%
s	Fator de espalhamento	-
t	Tempo	min
α	Coefficiente de extinção molar	cm <sup>-1</sup>
λ	Comprimento de onda	nm



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
1.1	MOTIVAÇÃO .....	25
1.2	OBJETIVOS .....	27
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>27</b>
1.3	CONTRIBUIÇÃO DA TESE .....	28
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	29
2.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	30
<b>2.2.1</b>	<b>Semicondutores .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Mecanismo de Reação.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Efeito das Condições Operacionais na Cinética das Reações Fotocatalíticas .....</b>	<b>34</b>
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	36
<b>2.3.1</b>	<b>Dióxido de Titânio como Fotocatalisador .....</b>	<b>37</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Fotocatalisadores Compósitos com Grafeno.....</b>	<b>39</b>
2.4	RECOBRIMENTOS FOTOCATALÍTICOS.....	43
<b>2.4.1</b>	<b>Tintas Fotocatalíticas .....</b>	<b>45</b>
2.4.1.1	Composição.....	46
2.4.1.2	Estado da arte .....	47
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>53</b>
3.1	FOTOCATALISADORES.....	54
<b>3.1.1</b>	<b>Síntese do Dióxido de Titânio .....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Síntese do Compósito de Dióxido de Titânio e Grafeno.55</b>	<b>55</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Caracterização Físico/Química dos Fotocatalisadores... 56</b>	<b>56</b>
3.1.3.1	Caracterização textural.....	56
3.1.3.2	Análise morfológica .....	56
3.1.3.3	Espalhamento dinâmico de luz.....	57
3.1.3.4	Difração de raios x .....	57
3.1.3.5	Análises térmicas .....	58
3.1.3.6	Espectroscopia de refletância difusa .....	58
3.1.3.7	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .....	59
3.2	APLICAÇÃO EM FILMES DE TINTA.....	60
<b>3.2.1</b>	<b>Formulações.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização Físico/Química das Formulações.....</b>	<b>61</b>
3.2.2.1	Análise morfológica dos filmes de tinta.....	62

3.2.2.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes de tinta .....	62
3.3	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	62
<b>3.3.1</b>	<b>Atividade dos Fotocatalisadores em Suspensão .....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Determinação das Espécies de Radicais Oxidantes (ROS) nas Reações Fotocatalíticas em Suspensão .....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Atividade dos Fotocatalisadores nos Filmes de Tinta ....</b>	<b>64</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Modelo de Pseudo-primeira Ordem.....</b>	<b>65</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
4.1	FOTOCATALISADORES .....	67
<b>4.1.1</b>	<b>Caracterização Físico/Química dos Fotocatalisadores ..</b>	<b>67</b>
4.1.1.1	Análise morfológica.....	67
4.1.1.2	Caracterização textural.....	73
4.1.1.3	Espalhamento dinâmico de luz .....	74
4.1.1.4	Difração de raios x.....	76
4.1.1.5	Análises térmicas .....	78
4.1.1.6	Espectroscopia de refletância difusa .....	81
4.1.1.7	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .....	83
<b>4.1.2</b>	<b>Avaliação da Atividade Fotocatalítica em Suspensão Aquosa.....</b>	<b>84</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Determinação das Espécies de Radicais Oxidantes (ROS) nas Reações Fotocatalíticas .....</b>	<b>87</b>
4.2	APLICAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES EM FILMES DE TINTA .....	88
<b>4.2.1</b>	<b>Caracterização dos Filmes de Tinta .....</b>	<b>89</b>
4.2.1.1	Análise morfológica.....	91
4.2.1.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .....	93
<b>4.2.2</b>	<b>Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Filmes de Tinta.....</b>	<b>94</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Estabilidade dos Filmes de Tinta.....</b>	<b>96</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>



# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 MOTIVAÇÃO

As tintas inteligentes vêm ganhando espaço no mercado nos últimos anos. Pois, além das funções de proteção e decoração, apresentam elementos de alta tecnologia que visam facilitar a vida dos usuários. Dentre as possibilidades disponíveis estão as tintas com propriedades fotocatalíticas, capazes de remover os poluentes presentes na sua superfície de forma a melhorar seu aspecto visual e a qualidade do ambiente em que está inserida. Essa tinta contém, além dos componentes usuais, partículas de fotocatalisadores tais como o dióxido de titânio.

O  $\text{TiO}_2$  sob a forma rutilo é o pigmento mais eficiente e mais usado nas formulações de tintas devido às suas características de brilho e alto índice de refração, que conferem maior cobertura, brancura, durabilidade e opacidade. Esse óxido semiconductor, principalmente na fase anatase, também tem sido amplamente estudado para aplicações fotocatalíticas devido à sua alta fotoatividade, excelente estabilidade química, baixo custo e alta disponibilidade. Normalmente, a indústria busca minimizar os efeitos fotocatalíticos do  $\text{TiO}_2$  para utilização em recobrimentos pois as espécies fortemente oxidantes, geradas como resultado da exposição a luz, decompõem vários compostos orgânicos de uma forma não seletiva. Esse efeito fotocatalítico combate os poluentes presentes na superfície do recobrimento conferindo a característica autolimpante, mas ao mesmo tempo pode prejudicar a estabilidade do ligante orgânico presente na formulação da tinta. Se esta degradação não for controlada, o tempo de duração das tintas será reduzido, tornando sua aplicação economicamente inviável. Atualmente esse é o aspecto mais crítico dos recobrimentos orgânicos contendo partículas fotoativas. Dessa forma, é importante para o desenvolvimento de uma formulação de tinta fotocatalítica encontrar um equilíbrio entre a fotoatividade e a degradação da tinta.

Estudos recentes avaliaram a incorporação de  $\text{TiO}_2$  com propriedades fotocatalíticas em formulações de tintas para purificação do ar de diferentes maneiras (ALLEN et al., 2005; SALTHAMMER; FUHRMANN, 2007; GENG; WANG; TANG, 2008; ÁGUIA et al., 2010; ÁGUIA et al., 2011; ÂNGELO; ANDRADE; MENDES, 2014; MONTEIRO et al., 2015). A maioria deles utiliza tintas formuladas com nanopartículas de anatase devido à sua elevada atividade fotocatalítica. No entanto, nanopartículas – que normalmente têm uma grande área

superficial – quando distribuídas homogeneamente no filme e sob uma fonte de luz, tendem a degradar rapidamente a película de tinta ao seu redor causando esfarelamento.

Uma forma de modular esse efeito fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  sob a forma anatase é modificar a morfologia e o tamanho das partículas. Entre as várias morfologias de  $\text{TiO}_2$  relatadas, as microesferas mesoporosas se destacam pela alta área superficial e por permitir uma maior absorção de luz devido à sua cristalinidade. Adicionalmente, a vantagem de utilizar um fotocatalisador com diâmetros na ordem micrométrica e elevada área superficial, é a de que apenas uma parte da área ativa está localizada na superfície externa do catalisador enquanto a outra parte encontra-se no interior da estrutura mesoporosa. Dessa forma, substituir as nanopartículas de fotocatalisador por micropartículas (diâmetro: 1  $\mu\text{m}$ ) faz com que a área de contato do sólido com a matriz polimérica da tinta seja menor, reduzindo assim a degradação dos componentes orgânicos por meio da fotocatalise.

Por outro lado, controlar o tamanho e morfologia das partículas, por vezes, pode reduzir a atividade fotocatalítica do semiconductor. Principalmente quando este é inserido em um filme de tinta, devido à redução na sua área ativa em contato com os poluentes. Assim, a adição de substâncias carbonosas ao  $\text{TiO}_2$  tem sido amplamente pesquisada para melhorar sua performance. O grafeno, estrutura composta por átomos de carbono organizados na forma de uma folha plana, apresenta características desejáveis para modificação do dióxido de titânio. A mobilidade e condutividade inerentes ao grafeno evitam a recombinação de cargas na superfície do fotocatalisador promovendo um aumento da sua atividade fotocatalítica. Além disso, a elevada área superficial do grafeno pode auxiliar na adsorção do poluente e conseqüentemente proporcionar uma maior degradação.

Neste trabalho, a incorporação de microesferas mesoporosas (tamanho de mesoporos: 2-50 nm) de dióxido de titânio em uma tinta acrílica à base de água foi realizada para minimizar os efeitos de degradação do filme e, ao mesmo tempo, conferir propriedades fotocatalíticas ao recobrimento. A adição do grafeno nas microesferas de  $\text{TiO}_2$  e subsequente adição do compósito na mesma formulação de tinta acrílica foi realizada com o objetivo de melhorar as propriedades fotocatalíticas da superfície. Para tanto, as microesferas de  $\text{TiO}_2$  mesoporosas e o compósito de  $\text{TiO}_2$  e grafeno foram sintetizados, caracterizados e subsequentemente foram incorporados na tinta acrílica. A atividade fotocatalítica das partículas em suspensão e nos filmes de tinta foi avaliada pela degradação do composto modelo azul metileno.

Por último, foram realizados múltiplos ciclos de adsorção e fotocatalise das películas de tinta em uma solução de azul de metileno com a finalidade de medir a variação da atividade fotocatalítica ao longo dos ensaios e conseqüentemente avaliar a estabilidade.

## 1.2 OBJETIVOS

Neste tópico, serão apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos propostos neste trabalho.

### 1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com alta estabilidade e atividade utilizando fotocatalisadores à base de microesferas mesoporosas de dióxido de titânio dopadas ou não com grafeno.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar microesferas de  $\text{TiO}_2$  combinando os métodos sol-gel e solvotérmico.
- Sintetizar o fotocatalisador compósito com microesferas de  $\text{TiO}_2$  e grafeno através de tratamento solvotérmico.
- Avaliar a atividade dos fotocatalisadores preparados em suspensão aquosa para degradação do corante azul de metileno em reator batelada.
- Identificar espécies reativas de oxigênio responsáveis pelo efeito fotocatalítico das microesferas de  $\text{TiO}_2$  e do compósito sintetizados neste trabalho.
- Incorporar cada fotocatalisador (sintetizado –  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  – ou comercial –  $\text{TiO}_2$  P25) em uma tinta acrílica de base aquosa e avaliar a atividade catalítica de cada filme de tinta em reator batelada.
- Avaliar a integridade dos filmes de tinta fotocatalítica (contendo  $\mu\text{TiO}_2$ ,  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  ou  $\text{TiO}_2$  P25) e comparativamente de um filme de tinta comercial convencional (contendo rutilo como pigmento) após repetidos ciclos de exposição a uma solução de azul de metileno e luz UV.

### 1.3 CONTRIBUIÇÃO DA TESE

A inovação deste trabalho está diretamente relacionada com o desenvolvimento de uma tinta fotocatalítica por meio da adição de fotocatalisadores a base de microesferas mesoporosas de dióxido de titânio (anatase) em uma formulação acrílica de base aquosa. A utilização de um fotocatalisador com dimensões micrométricas e estrutura mesoporosa visa reduzir o contato da área superficial ativa do sólido com a matriz polimérica da tinta e assim aumentar a sua estabilidade. A estrutura mesoporosa confere ao fotocatalisador uma alta área superficial específica que, no entanto, não estará diretamente em contato com o ligante da tinta. Assim, a atividade fotocatalítica é mantida e o tempo de vida da tinta aumentado.

O objetivo, então, é melhorar a estabilidade dos filmes de tinta pela modificação da morfologia das partículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando microesferas mesoporosas ao invés das tradicionais nanopartículas não-porosas. Por fim, aumentar a atividade fotocatalítica da tinta por meio da adição de um compósito a base de microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  e grafeno. Nesse sentido, a adição de grafeno as microesferas busca aliar a estabilidade das microesferas com as características de mobilidade do grafeno gerando um compósito com atividade fotocatalítica aumentada que, quando inserido em um filme de tinta, mantém a integridade do mesmo por mais tempo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será feita uma revisão sobre os aspectos importantes dos processos oxidativos avançados. Inicialmente, são apresentados o mecanismo e os fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea; em seguida, é feito um breve resumo sobre a utilização do dióxido de titânio como fotocatalisador e, por último, descreve-se a aplicação deste sólido em recobrimentos.

### 2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são métodos que aceleram a oxidação e removem, seja parcial ou totalmente, substâncias orgânicas e inorgânicas resistentes aos métodos convencionais (GENENA, 2009; LUIZ, 2010; BRANCHER, 2012).

Esses processos se caracterizam por degradar os contaminantes através de reações de oxidação que ocorrem com geração *in situ* de radicais livres altamente reativos, especialmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). A geração desses radicais envolve uma combinação de agentes de oxidação (tais como  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$ ), irradiação (por exemplo, luz ultravioleta ou ultrassom), e/ou catalisadores (tal como íons metálicos ou fotocatalisadores). O Quadro 2.1 apresenta os sistemas tipicamente utilizados nos diferentes processos oxidativos avançados.

Quadro 2.1 - Tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Com Radiação	Sem Radiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{UV}$ ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ; $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ; Feixe de elétrons; Ultrassom; Ultrassom/UV; Ultrassom/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ; $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ .
Heterogêneos	Fotocatalisador sólido/UV; Fotocatalisador sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .	Catalisador sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Catalisador sólido/ $\text{O}_3$ .

Fonte: Huang, Dong e Tang (1993).

Os POAs vêm sendo estudados pelo grupo de pesquisas LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente – da Universidade Federal de

Santa Catarina. Esse grupo desenvolveu trabalhos aplicando diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de águas residuárias provenientes das indústrias de carne (LUIZ et al., 2009; SENA et al., 2009; LUIZ; JOSÉ; MOREIRA, 2015), papel e celulose (TAMBOSI et al., 2006), têxtil (DANTAS et al., 2006) e curtume (DANTAS; JOSÉ; MOREIRA, 2003; SCHRANK et al., 2004; SAUER et al., 2006; SCHRANK et al., 2017). Além de efluentes industriais, o grupo também investigou a degradação de compostos puros em meio aquoso como antibióticos (TAMBOSI et al., 2009; LUIZ et al., 2010), polímeros (SUAVE; JOSÉ; MOREIRA, 2014) e corantes (SAUER et al., 2002; MOREIRA et al., 2005; AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; AMORIM et al., 2013; BALDISSARELLI et al., 2015; PADOIN et al., 2016).

## 2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

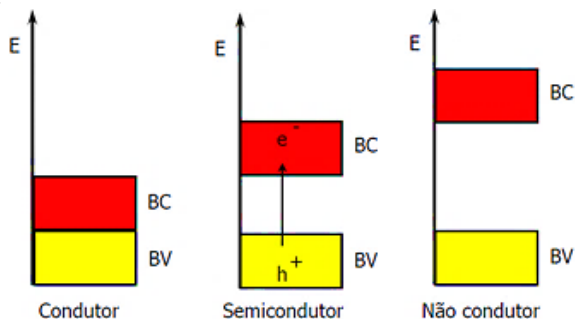
Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea destaca-se pela variedade de aplicações ambientais em que pode ser empregada (ÁGUIA et al., 2010). Essa técnica apresenta as seguintes vantagens: (i) ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; (ii) em muitos casos não há necessidade da utilização de receptores adicionais de elétrons, tais como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio; (iii) o fotocatalisador pode ser reutilizado e; (iv) a fonte de irradiação necessária para ativar o catalisador pode ser a radiação solar, caso um semicondutor adequado seja utilizado (SURI et al., 1993).

### 2.2.1 Semicondutores

De forma geral, os materiais podem ser classificados em condutores, semicondutores e isolantes. A diferença existente entre eles é explicada em termos da estrutura de bandas conforme é mostrado na Figura 2.1.

Nos condutores os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a banda de condução (BC) – região de energia mais baixa – e a banda de valência (BV) – região de energia mais alta. Os materiais isolantes ou não condutores apresentam uma descontinuidade muito grande de energia (E) entre as bandas, conhecida como *band gap*, sendo impossível a promoção eletrônica da banda de menor energia para a banda de maior energia. A zona de *band gap*, portanto, é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução.

Figura 2.1 - Níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e não condutores.



Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Os semicondutores também possuem duas regiões energéticas separadas por uma descontinuidade de energia. No entanto, a zona de *band gap* possui uma lacuna de energia muito inferior àquela presente nos materiais isolantes, possibilitando a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. São os sólidos mais comumente utilizados como fotocatalisadores nos processos oxidativos avançados heterogêneos, sendo que cada um absorve uma quantidade de energia característica e equivalente a um comprimento de onda (Tabela 2.1).

Tabela 2.1- Energia de *band gap* e comprimento de onda equivalente de diferentes semicondutores.

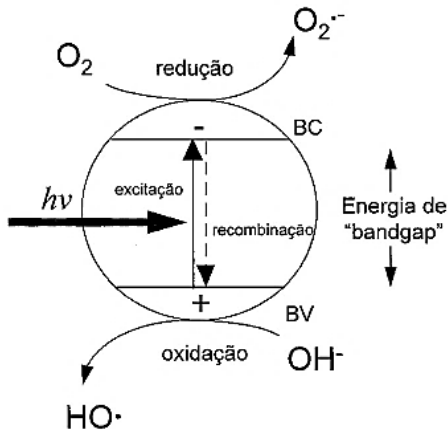
Material	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Comprimento de onda (nm)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	570
CdS	2,4	517
WO <sub>3</sub>	2,7	459
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3,0	413
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2	388
ZnO	3,2	388
ZnS	3,7	335

Fonte: Bhatkhande, Pangarkar e Beenackers (2001).

### 2.2.2 Mecanismo de Reação

O mecanismo que explica, em formas gerais, as reações na superfície do fotocatalisador inclui reações de redução e oxidação com as moléculas de água, oxigênio e os poluentes presentes no sistema, Figura 2.2. Quando o semiconductor é irradiado com uma energia de fóton ( $h\nu$ ) maior ou igual à energia de *band gap*, um elétron é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando o par elétron-lacuna. Na lacuna ocorrem as reações de oxidação enquanto o elétron na banda de condução é responsável pelas reações de redução. Dentre os radicais altamente ativos gerados pelas reações redox estão o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), o radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e o radical hidroperóxido ( $\bullet\text{OOH}$ ) capazes de oxidar ou reduzir os poluentes presentes no meio (AUVINEN; WIRTANEN, 2008). No entanto, caso não haja reação, pode ocorrer a recombinação do par elétron-lacuna, liberando a energia absorvida inicialmente na forma de calor.

Figura 2.2- Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea em um semiconductor.



Fonte: Nogueira e Jardim (1998).

Dessa forma, a degradação fotocatalítica do poluente orgânico pode ocorrer a partir da reação direta de oxidação entre esse composto, adsorvido na superfície do fotocatalisador, e a lacuna fotogerada ( $h^+$ ) ou da reação do mesmo com radicais oxidantes formados a partir da reação entre essas lacunas e as moléculas de água ou íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na superfície do semiconductor (POZZO; BALTANÁS; CASSANO, 1997).

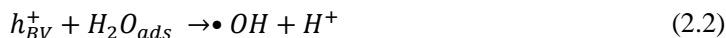


Os poluentes inorgânicos, como, por exemplo, cromo (ATHANASEKOU et al., 2017), arsênio (DUTTA et al., 2005) ou NO<sub>x</sub>, (ÂNGELO et al., 2013) podem: ser reduzidos por reação direta com os elétrons fotogerados (e<sup>-</sup>) presentes na banda de condução; sofrer redução indireta ocasionada pelos intermediários gerados durante oxidação na lacuna (h<sup>+</sup>) ou serem oxidados (LITTER, 1999).

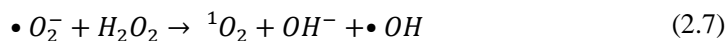
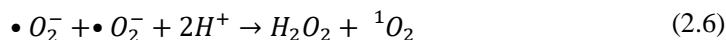
A Equação (2.1) representa o início do processo, em que ocorre a ativação do semicondutor (SC) por um fóton ( $h\nu$ ) com energia maior ou igual ao valor do seu *band gap*.



A fotoativação do semicondutor gera poderosos oxidantes (h<sub>BV</sub><sup>+</sup>) na banda de valência e redutores (e<sub>BC</sub><sup>-</sup>) na banda de condução. Os agentes oxidantes são responsáveis pela produção do radical hidroxila através da reação com água adsorvida (H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>), ou através da reação com os íons (OH<sub>ads</sub><sup>-</sup>) adsorvidos na superfície da partícula do SC. As reações de oxidação com água e com os íons são representadas pelas Equações (2.2) e (2.3), respectivamente.



Na banda de condução, a reação entre o elétron (e<sub>BC</sub><sup>-</sup>) e o oxigênio adsorvido no semicondutor produz o íon radical superóxido, •O<sub>2ads</sub><sup>-</sup>, de acordo com a Equação (2.4). O íon radical superóxido, por sua vez, é responsável pela formação de outras espécies oxidantes conforme é representado nas Equações (2.4) a (2.8) (GUO et al., 2015).



A Equação (2.9) mostra a formação do radical hidropéroxil ( $HO_2 \bullet$ ) que, devido à propriedade de sequestrar elétrons, é capaz de formar o ânion superóxido ( $HO_2^-$ ) conforme a Equação (2.10).



As reações subsequentes podem levar à formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) conforme a Equação (2.11).



Por fim, a partir do peróxido de hidrogênio podem ser formados, novamente, os radicais hidroxila.

### 2.2.3 Efeito das Condições Operacionais na Cinética das Reações Fotocatalíticas

Os principais fatores que influenciam a cinética da reação fotocatalítica são: a quantidade e o tipo de fotocatalisador, o reator e a forma de disposição do fotocatalisador, o tipo e intensidade da radiação, a concentração inicial de poluente, a temperatura, o pH, a concentração de oxigênio dissolvido e o efeito de espécies orgânicas e iônicas no meio (GOGATE; PANDIT, 2004).

Como um componente essencial nos processos fotocatalíticos, a fonte de radiação aplicada ao sistema vai depender das características apresentadas pelo fotocatalisador. Alguns semicondutores podem atuar como fotocatalisadores na região do espectro visível. Porém a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade nem sempre é satisfatória – como, por exemplo, é o caso do sulfeto de cádmio ( $CdS$ ) que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado gerando  $Cd^+$  e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de tratamento de poluentes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Assim, a maioria dos semicondutores de uso frequente apresenta um *band gap* na região ultravioleta (100 - 400 nm).

Em virtude da pequena quantidade de radiação UV que atinge a atmosfera, essa fonte de radiação normalmente é obtida artificialmente a partir de lâmpadas germicidas (254 nm) ou lâmpadas fluorescentes de luz negra (300-370 nm) (BRANCHER, 2012). Apesar da eficiência, a utilização dessa fonte de radiação envolve custos com equipamento e

energia elétrica. Nesse contexto, vários autores têm focado seus esforços na preparação de fotocatalisadores que possam ser ativados não somente na região do UV, mas também no espectro visível (LEE et al., 2012; LI et al., 2012; KARTHIK et al., 2015; APPAVU; KANNAN; THIRIPURANTHAGAN, 2016; LIU et al., 2017; MORAWSKI et al., 2017).

A adsorção do poluente na superfície do fotocatalisador contribui positivamente para o processo de fotocatalise, pois favorece as reações de oxidação e redução que ocorrem diretamente nas bandas de valência e condução, respectivamente (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006). Um dos fatores que influenciam a adsorção física é a temperatura. Assim, o aumento da temperatura diminui a quantidade de poluentes adsorvidos na superfície, pois de forma geral os processos de adsorção física são exotérmicos. As reações de fotocatalise heterogênea normalmente são conduzidas à temperatura ambiente, porém a presença de uma fonte de irradiação e a liberação de energia pela recombinação dos pares elétron/lacuna podem provocar um aumento da temperatura do sistema (GOGATE; PANDIT, 2004). Temperaturas menores que 80 °C têm uma fraca influência sobre a velocidade de degradação. Acima de 80 °C, a adsorção do poluente se torna desfavorável diminuindo a atividade e reduzindo a velocidade de reação (GOGATE; PANDIT, 2004).

Quanto às características do fotocatalisador, a morfologia e o tamanho das partículas interferem na efetividade do processo (MOURÃO et al., 2009). Do ponto de vista dos processos fotocatalíticos de superfície, alta porosidade e alta área superficial ativa disponível no fotocatalisador são parâmetros necessários para uma boa taxa de degradação dos poluentes (TRYBA et al., 2015). Alta porosidade tem sido obtida através da síntese de materiais mesoporosos (VIVERO-ESCOTO et al., 2012; ZHANG et al., 2005). Entretanto, nem sempre o sólido com maior área superficial também vai apresentar a melhor atividade fotocatalítica (KIM; KWAK, 2007). A cristalinidade das partículas também influencia (KIM; KWAK, 2007). Alta cristalinidade produz menos defeitos de superfície beneficiando, assim, a transferência de cargas e diminuindo a recombinação do par elétron-lacuna (WANG et al., 2013b).

Em geral, a área superficial específica e a cristalinidade podem ser fatores conflitantes na atividade fotocatalítica do sólido. Uma grande área superficial, resultante de uma estrutura porosa, normalmente corresponde à semicondutores com menor cristalinidade (HE et al., 2011; WANG et al., 2013b). Os fotocatalisadores não porosos e com

dimensões nanométricas normalmente combinam alta área superficial com boa cristalinidade tornando-os adequados para aplicações fotocatalíticas. Porém a dificuldade de separação desses sólidos com dimensões tão pequenas do meio reacional é uma desvantagem para a sua aplicação em larga escala. Portanto, têm sido propostos na literatura semicondutores com diferentes tamanhos e estruturas (CHEN et al., 2009; ZHANG et al., 2009; LIU et al., 2010; GAO et al., 2015).

A configuração do reator e a forma de disposição do fotocatalisador também influenciam o processo oxidativo. Qualquer configuração de reator pode ser utilizada, contanto que a maior parte da superfície ativa do fotocatalisador seja irradiada uniformemente. Dessa forma, diversos equipamentos com diferentes configurações têm sido desenvolvidos para melhorar esse parâmetro (GOGATE; PANDIT, 2004; ZAZUETA; DESTAILLATS; PUMA, 2013; MUESES et al., 2015; PADOIN et al., 2016).

A forma de disposição do fotocatalisador mais usada em meio líquido consiste nas partículas em suspensão. Essa dispersão das partículas, normalmente mantida pela agitação e aeração do reator, permite um contato mais profundo entre o fotocatalisador, a fonte de radiação e os poluentes que se deseja degradar. No entanto, após o tratamento oxidativo, o sólido precisa ser separado e esta etapa adicional no processo tem implicações relacionadas com a dificuldade de separar as partículas que geralmente são muito pequenas (GOGATE; PANDIT, 2004).

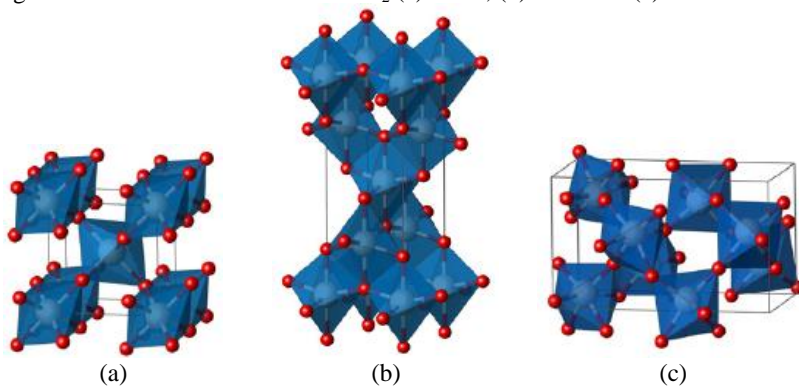
Uma alternativa ao uso do fotocatalisador em suspensão envolve sua imobilização num suporte sólido (GOGATE; PANDIT, 2004; PADOIN et al., 2016). O fotocatalisador pode ser suportado na forma de um filme ou por meio da incorporação em outros materiais como filmes de tinta e pavimentos, por exemplo. A imobilização é vantajosa uma vez que torna o processo de separação do fotocatalisador desnecessário. No entanto, a redução da área de contato do fotocatalisador com os poluentes pode acarretar limitações de transferência de massa. Além disso, ainda pode ocorrer erosão do fotocatalisador que ao ser removido do suporte é carregado para fora do reator, fazendo com que o sistema perca eficiência (GOGATE; PANDIT, 2004).

### 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é o quarto metal (excedido somente pelo alumínio, ferro e magnésio) e nono elemento mais abundante na crosta terrestre (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

Esse elemento tem uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio presente na litosfera esteja na forma de óxido. Dentre os compostos de titânio, o de maior uso (95%) é o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , que pode ser encontrado sob as formas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), Figura 2.3 (CARP, 2004).

Figura 2.3 - Formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.



Fonte: Landmann, Rauls e Schmidt (2012).

É obtido comercialmente a partir dos minerais rutilo, ilmenita e leucóxeno. O rutilo é composto por cerca de 95% de dióxido de titânio, a ilmenita pode conter entre 44 e 70% e o leucóxeno concentrado pode conter até 90% de dióxido de titânio (SANTOS, 2010). Atualmente, o consumo mundial de  $\text{TiO}_2$  gira entorno 6,1 milhões de toneladas (PR NEWSWIRE, 2017). O Brasil possui a quinta maior reserva mundial de ilmenita e as maiores jazidas de titânio na forma de anatásio (SANTOS, 2010). Ainda no cenário nacional, a Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A é a principal produtora de concentrados de titânio, a única produtora de dióxido de titânio no país e, por recente incorporação à National Titanium Dioxide Company Ltda (“Cristal”), pertence ao segundo maior conglomerado produtor mundial, líder na produção de produtos químicos a base de titânio (FAIRBANKS, 2004; SANTOS, 2010; MOREIRA, 2016).

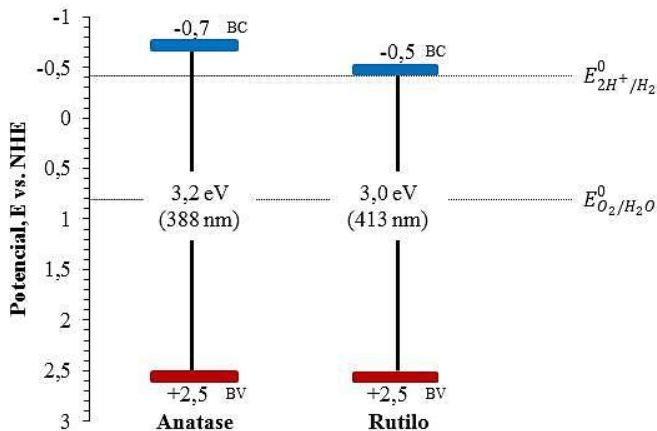
### 2.3.1 Dióxido de Titânio como Fotocatalisador

O dióxido de titânio tem sido extensivamente estudado para aplicações fotoeletroquímicas e fotocatalíticas devido a sua boa

estabilidade química, alta reatividade sob radiação ultravioleta, não toxicidade, baixo custo e larga disponibilidade. Além destas características, o  $\text{TiO}_2$  também possui baixa resistência ao transporte de cargas e um *band gap* de energia ligeiramente acima do ideal com bandas energéticas corretamente posicionadas para uma eficiente fotocatalise, exibindo um forte poder oxidativo à temperatura ambiente (ÂNGELO et al., 2013).

As fases mais estudadas são anatase e rutilo. Estas apresentam desempenhos distintos por causa da diferença existente na estrutura energética, Figura 2.4. Em ambas, a posição energética da banda de valência é a mesma e as lacunas fotogeradas mostram suficiente potencial oxidativo. Entretanto, a banda de condução é posicionada próxima do potencial redox do hidrogênio ( $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ ), indicando que ambas (anatase e rutilo) são relativamente fracas em termos de potencial redutor. A banda de condução na anatase é mais negativa do que no rutilo, portanto, o potencial redutor da anatase é maior do que no rutilo. A energia de *band gap* da anatase é 3,2 eV, a qual corresponde a um comprimento de onda de 388 nm. Já a energia de *band gap* do rutilo é mais baixa, cerca de 3,0 eV, equivalente a 413 nm.

Figura 2.4 - Diagrama de níveis de energia das fases do  $\text{TiO}_2$  anatase e rutilo. O nível de energia (E) versus NHE (Normal Hydrogen Electrode – Eletrodo Normal de Hidrogênio) denota o potencial em relação ao eletrodo normal de hidrogênio.



Fonte: adaptado de Bledowski et al. (2011); Kohtani, Yoshioka e Miyabe (2012).

O dióxido de titânio comercial mais utilizado em aplicações fotocatalíticas é o P25, da Evonik (Alemanha), frequentemente adotado como padrão de referência em diversos trabalhos de investigação devido aos altos níveis de atividade em muitos sistemas de reação fotocatalítica (ABRAMOVIĆ et al., 2011; ÁGUIA et al., 2011; HUSSAIN et al., 2010; LYDAKIS-SIMANTIRIS et al., 2010; MARKOWSKA-SZCZUPAK; ULFIG; MORAWSKI, 2011). Segundo Ohtani et al. (2010) o P25 trata-se de uma mistura simples de nanopartículas de dióxido de titânio na forma anatase (73-85%), rutilo (14-17%) e amorfo (0-13%) sendo sua composição variável e dependente do lote de produção e a posição da amostra na embalagem. Embora já existam fotocatalisadores comerciais com boa atividade, a busca por novos materiais com maior eficiência e versatilidade é contínua.

Assim, a possibilidade de controlar a forma e o tamanho das partículas durante a síntese representa uma melhora considerável na eficácia dos materiais resultantes (CHEN et al., 2012; VIVERO-ESCOTO et al., 2012). Entre as várias morfologias dos materiais de  $\text{TiO}_2$  relatadas, as microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  destacam-se pela alta área superficial, além de serem mais facilmente recuperadas do meio reacional para posterior reutilização. Essas características as tornam promissoras para aplicações nas áreas de energia e meio ambiente (CHEN et al., 2010; WANG et al., 2015; YANG et al., 2015).

### **2.3.2 Fotocatalisadores Compósitos com Grafeno**

Diversas estratégias têm sido propostas para aumentar a estabilidade de cargas fotogeradas ( $h^+/e^-$ ) que, para o dióxido de titânio possuem um tempo de meia vida da ordem de  $10^{-9}$  s. Sabe-se que o intervalo de tempo das interações químicas do  $\text{TiO}_2$  com o poluente adsorvido é mais lento, na gama de  $10^{-8}$ - $10^{-3}$ s (SHER SHAH et al., 2012). Esta diferença entre duas escalas de tempo resulta em uma recombinação dos pares elétron/lacuna, provocando uma diminuição da eficiência na atividade fotocatalítica deste semiconductor.

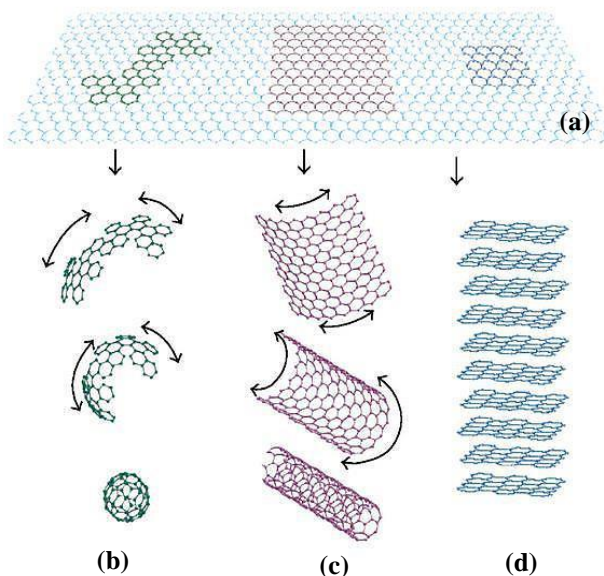
De fato, o  $\text{TiO}_2$  está perto de ser um fotocatalisador ideal. Exibindo praticamente todas as propriedades necessárias para um processo fotocatalítico eficiente, somente com a desvantagem importante de não absorver a luz visível. Portanto, os desafios para aplicação deste sólido incluem tanto o aumento da absorção em luz visível quanto a supressão da recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados (ZHAO et al., 2012a).

Algumas tentativas bem sucedidas já foram feitas para melhorar a ativação do  $\text{TiO}_2$ . Segundo Moro, Lansarin e Bagnara (2012); Li e colaboradores (2012) e Collazzo (2009) o melhor mecanismo para isto tem sido a dopagem com espécies não metálicas, tais como carbono e nitrogênio.

Dentre as formas de modificação, a utilização do grafeno tem recebido muita atenção devido às suas propriedades especiais como a alta mobilidade de cargas ( $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ), resistência mecânica, condutividade elétrica, grande área superficial específica ( $\sim 2600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) e transparência ótica relativamente boa (SHER SHAH et al., 2012; ZHAO et al., 2012a).

O grafeno é uma folha plana de átomos de carbono em ligação  $\text{sp}^2$  densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos numa estrutura cristalina hexagonal, similar à dos favos de mel de uma colméia. Essa estrutura dá origem à grafite, que é formada pelo empilhamento das folhas de grafeno, aos fulerenos, que podem ser obtidos de grafeno a partir da introdução de pentágonos que criam efeitos de curvatura positiva, e aos nanotubos, formados quando a folha de grafeno é enrolada (Figura 2.5).

Figura 2.5 - Estruturas derivadas do (a) grafeno: (b) fulereno, (c) nanotubo e (d) grafite.



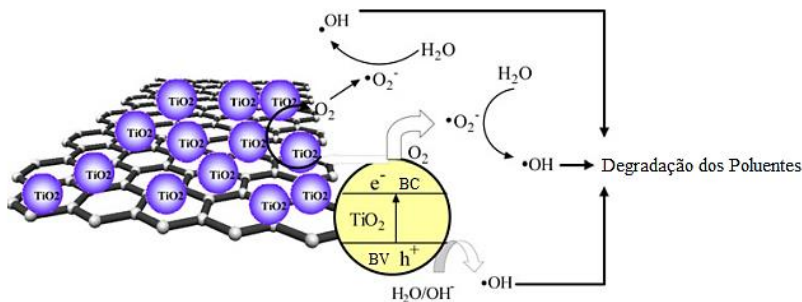
Fonte: Lima (2012).



O método mais comum de síntese do grafeno utiliza a grafite como material de partida. O óxido de grafeno pode ser sintetizado através do método desenvolvido por Hummers e Offeman (1958) que se baseia na oxidação das camadas de grafeno, presentes na grafite, fazendo com que elas se afastem e tornando mais fácil a sua separação. Nesse caso, a separação das camadas de óxido de grafeno pode ser feita através de esfoliação. Finalmente, para obtenção do grafeno puro ainda é necessária a realização de uma etapa adicional de redução.

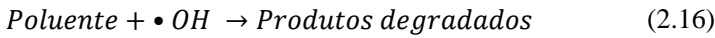
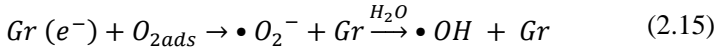
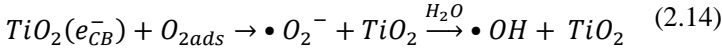
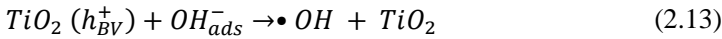
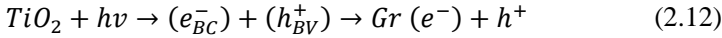
Zhao e colaboradores (2012a) reportaram que o grafeno pode aumentar a atividade fotocatalítica em dois aspectos: transporte de elétrons e capacidade de adsorção. Neste caso, os elétrons excitados da superfície do  $\text{TiO}_2$  são transferidos para o grafeno (Figura 2.6), permitindo a separação e estabilização de cargas e evitando a recombinação (ZHAO et al., 2012a). Além disso, a habilidade de adsorção do  $\text{TiO}_2$  ligada ao grafeno aumenta devido à existência de mais sítios ativos disponíveis. O compósito absorve luz UV e visível, transportando os elétrons excitados do orbital-d do  $\text{TiO}_2$  para o orbital- $\pi$  do grafeno. Esses elétrons podem se mover livremente na rede condutora do grafeno e, subsequentemente, se transferirem para superfície para reagir com água e oxigênio.

Figura 2.6 - Esquema representativo do mecanismo de ativação do fotocatalisador compósito de dióxido de titânio e grafeno.



Fonte: Zhao et al. (2012a).

As Equações (2.12-16) representam quimicamente as rotas para a formação de  $\bullet\text{OH}$  e degradação fotocatalítica dos poluentes (ZHAO et al., 2012a).



Li e colaboradores (2013) ressaltam a importância das propriedades texturais e morfológicas na atividade fotocatalítica dos compósitos de dióxido de titânio e grafeno. Os autores estudaram uma nova rota de síntese do compósito utilizando um método que combina a técnica de tratamento solvotérmico e um surfactante não iônico. A atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados foi avaliada para uma solução contendo diferentes poluentes orgânicos persistentes e os resultados mostraram fotocatalisadores estáveis e com alta atividade fotocatalítica. Esses efeitos foram atribuídos à maior eficiência quântica, estreitamento do *band gap* e propriedades texturais perfeitas dos compósitos.

O método mais utilizado para sintetizar o compósito TiO<sub>2</sub>/grafeno tem sido o solvotérmico, que consiste em uma única etapa e promove a redução do óxido de grafeno, comumente adicionado na síntese, aumentando a interação entre grafeno-TiO<sub>2</sub> (ZHANG et al., 2010; WANG; ZHANG, 2011; LI et al., 2013; FENG et al., 2015; APPAVU; KANNAN; THIRIPURANTHAGAN, 2016; YADAV; KIM, 2016). Em alguns casos, têm sido adicionadas substâncias contendo nitrogênio para dopar o compósito e melhorar a interação entre o óxido de grafeno e o TiO<sub>2</sub> (SON et al., 2015; LIU et al., 2016; WANG et al., 2016b; YAN, et al., 2016).

A degradação de azul de metileno por meio de processos fotocatalíticos envolvendo os compósitos de dióxido de titânio e grafeno foi estudada por Ismail et al. (2013) e Zhao et al. (2012c). Foi comprovado por esses autores que a adição de grafeno ao dióxido de titânio promove uma melhora significativa da atividade fotocatalítica tanto no espectro UV quanto no visível. Além disso, o fotocatalisador

apresentou uma grande estabilidade depois de repetidos ciclos indicando que a sua desativação ocorre lentamente (ISMAIL et al., 2013; ZHAO et al., 2012b).

O estudo realizado por Mohamed (2012) mostra a eficiência dos fotocatalisadores compósitos de dióxido de titânio e grafeno na degradação de poluentes gasosos sob radiação visível. O autor sintetizou compósitos com diferentes quantidades de grafeno (0,4; 0,8; 1,2 e 1,4% em massa) e verificou que quando o teor de grafeno é aumentado acima do seu valor ótimo (1,2 %), o desempenho fotocatalítico diminui. Isto é atribuído às seguintes razões:

- aumento do teor de grafeno pode ocasionar uma competição na absorção de luz entre o  $\text{TiO}_2$  e o grafeno, que leva à diminuição do rendimento fotocatalítico,
- grafeno em excesso pode atuar como uma espécie de centro de recombinação, em vez de proporcionar um caminho de elétrons e evitar a recombinação de pares de elétrons/lacuna.

Recentemente, a síntese de compósitos de dióxido de titânio/grafeno utilizando o semicondutor com estrutura na forma de esferas mesoporosas tem sido estudada e apresenta resultados promissores (WANG et al., 2012; ZHOU et al., 2014a; WANG et al., 2016a; WANG et al., 2016b; XU et al., 2016; LIU et al., 2017).

Os trabalhos na literatura desenvolvidos com materiais compósitos de dióxido de titânio mostram que a sua aplicação na degradação de poluentes é eficiente. Por outro lado, ainda são poucos os estudos envolvendo a imobilização desses compósitos para atuar em ambientes ou em processos que exijam o tratamento de poluentes. Assim, diante das inúmeras possibilidades de aplicação, é de grande interesse o desenvolvimento de compósitos de  $\text{TiO}_2$  com atividade fotocatalítica aumentada.

## 2.4 RECOBRIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

A comercialização de produtos fotocatalíticos contendo dióxido de titânio iniciou na década de 1990, no Japão (FUJISHIMA; ZHANG, 2006). No ano de 1995, a empresa japonesa de materiais cerâmicos Toto Ltd descobriu por acaso a superhidrofilicidade do  $\text{TiO}_2$  (FUJISHIMA; ZHANG, 2006). Com base nessa descoberta a empresa aplicou de forma bem sucedida essa tecnologia nos produtos Hydrotec® lançados em 1998 (TOTO LTD., 2016). Em 2002, a empresa italiana Italcementi iniciou na Europa a implementação de produtos fotocatalíticos à base de

cimento para o fotoabatimento de NO<sub>x</sub>. Além de estudos em escala laboratorial, já foram realizadas aplicações usando o TX Active®, produzido pela Italcementi, em condições reais na Itália, França, Bélgica, Marrocos e Estados Unidos (ITALCEMENTI, 2009).

O projeto PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessement), realizado na Europa com a colaboração de grandes empresas como a Italcementi e a Millennium Chemicals, foi criado visando o desenvolvimento de formulações industriais contendo dióxido de titânio fotocatalítico, bem como a avaliação da eficiência desses produtos em escala laboratorial e em larga escala sob condições reais (PICADA, 2006). O Light<sup>2</sup>Cat é outra iniciativa europeia com um conceito voltado para o desenvolvimento e ampliação do uso de concretos fotocatalíticos contendo semicondutores que possam ser ativados por luz visível (LIGHT2CAT, 2016).

Um estudo em escala real, no âmbito do projeto PICADA (*Photocatalytic Innovative Coverings Application for Depollution Assessement*) desenvolvido na Europa, avaliou as emissões de NO<sub>x</sub> em um estacionamento de carros que teve o teto recoberto por uma tinta acrílica contendo TiO<sub>2</sub> (MAGGOS et al., 2007). A remoção de NO<sub>x</sub> em condições reais foi menor do que em escala laboratorial, porém houve redução da poluição no estacionamento (10-20%). Essa diferença foi atribuída às condições operacionais em escala real não serem totalmente controladas e também devido à existência de diferentes poluentes orgânicos que exercem um efeito de inibição sobre a tinta fotocatalítica.

O projeto PhotoPAQ (*Demonstration of Photocatalytic Remediation Process on Air Quality*) também foi desenvolvido na Europa, mais especificamente na Bélgica, com o objetivo de aplicar produtos à base de dióxido de titânio no tratamento de poluentes atmosféricos sob condições reais (GALLUS et al., 2015). Os testes em escala real foram realizados no túnel Leopold II (Bruxelas, Bélgica) usando cimento fotocatalítico e um sistema de iluminação artificial com lâmpadas UV. A quantidade de NO<sub>x</sub> foi monitorada e os resultados obtidos inicialmente em escala laboratorial para redução do NO<sub>x</sub> não foram atingidos em escala real no Túnel. Cerca de 2% de redução na quantidade de NO<sub>x</sub> foi avaliada durante os testes, valor que pode estar associado a incertezas experimentais. A velocidade do vento e a umidade foram relacionados como possíveis causadores da baixa remoção de poluente observada.

Na Suécia, a rua Amiralsgatan foi escolhida para fazer os testes de controle da poluição do ar usando pavimentos fotocatalíticos, em 2009, no projeto Light<sup>2</sup>Cat. Com um fluxo de 21.500 veículos por dia, a

Amiralsgatan tem as mais elevadas concentrações de NO<sub>x</sub> no ar na cidade de Malmö. Cerca de 80 metros de um lado da rua foram reconstruídos usando pavimentos contendo dióxido de titânio, com o objetivo de melhorar a qualidade do ar. Esta experiência mostrou que houve uma diminuição de mais de 5% de NO<sub>x</sub>, correspondendo a 2.000 veículos/dia. Isso não foi suficiente para atingir a norma de qualidade ambiental, pois além do NO<sub>x</sub>, o grande fluxo de carros também produz outros efeitos nocivos como barulho e material particulado, por exemplo (MOREIRA, 2016).

Os resultados dos projetos europeus direcionados para desenvolvimento de recobrimentos fotocatalíticos mostram que muito ainda precisa ser estudado para consolidar esta tecnologia em grande escala. Não obstante, a maior parte das pesquisas desenvolvidas em grande escala terem sido realizadas utilizando o cimento como meio de imobilização do fotocatalisador, outros materiais de construção têm sido utilizados, como vidros, telhas, tintas e vernizes, pisos, azulejos e louças sanitárias (ÁGUIA et al., 2010; MOREIRA, 2016). Dentre eles, as tintas se destacam devido à facilidade para recobrir qualquer superfície, a possibilidade de restauração destas (SILVA, 2013) e a formação de uma camada 3D na qual as partículas de TiO<sub>2</sub> podem ser facilmente irradiadas e ativadas (ÂNGELO; ANDRADE; MENDES, 2014). Segundo Águia et al. (2010), para ser comercialmente atrativa a tinta fotocatalítica precisa ter uma atividade fotocatalítica razoável aliada a uma alta estabilidade da pintura com o mínimo de fotodegradação ou mineralização fotocatalítica.

#### **2.4.1 Tintas Fotocatalíticas**

Tintas são definidas, de acordo com a NBR 12554:2013 (ABNT, 2013), como misturas homogêneas formadas por uma dispersão de pigmentos em solução ou emulsão de um ou mais polímeros que, ao serem aplicadas sobre uma superfície, transformam-se em um filme aderente e possuem a função de proteger ou embelezar. As tintas podem ainda ser aplicadas com a função de assegurar questões de higiene e limpeza, eficiência e iluminação, visibilidade e segurança. Os principais componentes dessa mistura homogênea são a resina, os pigmentos, as cargas, os aditivos e o solvente.

#### 2.4.1.1 Composição

A resina é o componente mais importante da tinta, pois é responsável pela formação da película seca, aderência à superfície, resistência química e resistência a intempéries. As resinas mais utilizadas em formulações são as acrílicas, alquídicas, epóxi, poliuretânicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulose (YAMANAKA et al., 2006). Dentre elas, destaca-se a resina acrílica devido à sua conhecida resistência às intempéries, clareza óptica, estabilidade química e boas propriedades mecânicas, como flexibilidade (NGUYEN et al., 2016; OLAD et al., 2016). As emulsões de resina empregadas nas formulações de tinta comumente apresentam em sua composição, além da resina que formará a película sólida, uma porcentagem de solvente para facilitar o manuseio (CRESCENZO et al., 2014; PINTUS; WEI; SCHREINER, 2016).

Portanto, o solvente é um líquido volátil capaz de solubilizar a resina e garantir a forma líquida da formulação mantendo sempre o mesmo padrão de viscosidade. Nas tintas de base aquosa, a fase volátil é a água adicionada de uma pequena quantidade de líquidos orgânicos compatíveis. As vantagens de utilizar a água como principal solvente orgânico são suas características que, ao contrário de outros solventes, não afetam a saúde humana. Outra classificação das tintas quanto ao solvente predominante são as tintas à base de solvente aromático ou alifático.

As cargas são substâncias inorgânicas insolúveis na resina com características adequadas de brancura e granulometria (YAMANAKA et al., 2006). Têm como finalidade aumentar o teor de sólidos presentes na tinta de forma econômica e melhoram a qualidade, a durabilidade, aumentam a impermeabilidade e a elasticidade do produto. Podem ainda permitir ajustes de brilho e conferir textura. Os minerais mais utilizados são carbonato de cálcio, caulim, barita, sulfato de bário, sílica, etc (YAMANAKA et al., 2006).

Os aditivos são produtos químicos solúveis na resina e adicionados em baixas concentrações às formulações. Têm como função melhorar as condições de processamento, de aplicação e determinadas propriedades da tinta. O Quadro 2.2 relaciona alguns aditivos e a suas respectivas funções na formulação.

Quadro 2.2 - Aditivos utilizados nas formulações de tinta e sua respectiva função.

<b>Aditivos</b>	<b>Função</b>
Antiespumante	Diminuir ou evitar a formação de espumas indesejáveis.
Antipele	Impedir a formação de peles na superfície da tinta durante a armazenagem.
Biocida	Proteger a tinta de bactérias, fungos e algas para evitar a degradação da mesma.
Coalescente	Facilitar a formação de um filme contínuo na secagem da tinta.
Espessante	Fornecer a tinta viscosidade e fluidez para aplicação.
Surfactante	Estabilizar a tinta evitando a separação dos seus componentes.
Umectante	Diminuir a tensão interfacial entre a fase sólida (cargas e pigmentos) e a fase líquida, facilitando a dispersão.

Fonte: Adaptado de Yamanaka et al. (2006).

Os pigmentos são normalmente sólidos e podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. São utilizados com a finalidade de conferir cor e poder de cobertura aos filmes de tinta. Além disso, desempenham um papel relevante nas propriedades mecânicas, de brilho, resistência aos produtos químicos e envelhecimento do recobrimento. Alguns pigmentos orgânicos utilizados são ftalocianina azul e verde, quinacridona violeta e vermelha, perilenos vermelhos, toluidina vermelha, aril amídicos amarelos, entre outros (YAMANAKA et al., 2006). Como pigmentos inorgânicos podem ser usados o dióxido de titânio (rutilo ou anatase, porém para ser usada na indústria de tintas a anatase é comumente revestida com uma camada de material inerte), o amarelo óxido de ferro, o vermelho óxido de ferro, os cromatos e molibdatos de chumbo, o negro de fumo, o azul da Prússia, etc (YAMANAKA et al., 2006).

O dióxido de titânio é o pigmento mais usado devido ao brilho e ao alto índice de refração característicos desse sólido e que conferem à tinta maior poder de cobertura, alvura, durabilidade e opacidade (VAN DRIEL et al., 2016). A adição de  $\text{TiO}_2$  (anatase) é uma alternativa ao pigmento rutilo e pode conferir propriedades fotocatalíticas interessantes a formulação de tinta.

#### 2.4.1.2 Estado da arte

Estudos recentes avaliam de diferentes formas a incorporação do dióxido de titânio fotocatalítico em formulações de tintas,

principalmente para purificação do ar (ALLEN et al., 2005; SALTHAMMER; FUHRMANN, 2007; GENG; WANG; TANG, 2008; ÁGUIA et al., 2010; ÁGUIA et al., 2011; ÂNGELO; ANDRADE; MENDES, 2014; MONTEIRO et al., 2015). Além de estudos envolvendo a degradação de poluentes gasosos, as tintas contendo  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico também têm sido avaliadas para a degradação de corantes (HOCHMANNOVA; VYTRASOVA, 2010; BAUDYS et al, 2015; OLAD et al., 2016; VAN DRIEL et al., 2016). Os corantes estão presentes, por exemplo, nas formulações de tintas em *spray* utilizadas para pichação. Dessa forma, o revestimento de paredes externas com tintas fotocatalíticas pode reduzir gradativamente a poluição visual presente nas grandes cidades.

O ponto chave no desenvolvimento das tintas com propriedades fotocatalíticas é encontrar um equilíbrio entre a degradação dos poluentes presentes na superfície e a degradação da matriz polimérica do filme de tinta. A atividade fotocatalítica das tintas normalmente é influenciada pelos componentes presentes na formulação que conferem diferentes características morfológicas e químicas ao filme. Águia et al. (2010) avaliaram a influência do  $\text{TiO}_2$  pigmentar (rutilo) na atividade fotocatalítica de uma formulação de tinta contendo  $\text{TiO}_2$  (anatase) e verificaram que a presença do pigmento diminui a atividade fotocatalítica do filme devido à absorção competitiva de fótons na região do UV.

Allen et al. (2005) afirmam que o aumento da porosidade, a qual está relacionada com componentes particulados como os pigmentos e as cargas (por exemplo, carbonato de cálcio –  $\text{CaCO}_3$ ), tem um efeito positivo sobre a atividade fotocatalítica, pois permite maior área de contato entre catalisador e poluente. No entanto, concentrações muito altas de  $\text{CaCO}_3$  fazem com que as tintas se tornem propensas à autodegradação (ALLEN et al., 2005).

Com relação à composição, as tintas orgânicas normalmente apresentam os melhores resultados de atividade fotocatalítica para degradação de poluentes quando comparadas às tintas minerais por causa da menor quantidade de  $\text{CaCO}_3$  e sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) na formulação (TRYBA et al., 2014, 2015). Isso porque a grande quantidade de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  presente na forma de aglomerados sobre a superfície pode bloquear o acesso do poluente até o fotocatalisador. Já o  $\text{CaCO}_3$ , responsável pela alta porosidade das tintas, permite uma grande adsorção de moléculas do poluente. Essa adsorção é desejável, porém se as moléculas são adsorvidas em níveis onde as partículas de  $\text{TiO}_2$  não podem ser irradiadas, não haverá qualquer decomposição fotocatalítica.



Portanto, a atividade das tintas fotocatalíticas está estritamente ligada com o acesso às partículas de  $\text{TiO}_2$  ativas (TRYBA et al., 2015; BOGATU; PERNIU; DUTA, 2016). A limitação de absorção da luz tem sido avaliada na literatura e o efeito comprovado através da variação da espessura do filme das tintas. O aumento das camadas aumenta a quantidade de fotocatalisador em contato com os poluentes aumentando consequentemente a atividade fotocatalítica até um valor ótimo quando o excesso de camadas impede que todo o dióxido de titânio presente no filme seja irradiado (MONTEIRO et al., 2015; TRYBA et al., 2015).

Assim, tem sido comprovada a importância de submeter o filme de tinta a um tratamento inicial sob luz UV com objetivo de degradar parcialmente o ligante ao redor das partículas de  $\text{TiO}_2$  de forma a estabilizar as reações na superfície e melhorar a atividade fotocatalítica (ÁGUIA et al., 2011; BAUDYS et al., 2015; MONTEIRO et al., 2015; LORENCIK; YU; BROUWERS, 2016). Outro tratamento proposto é a lavagem da superfície de tinta com água destilada para remover o  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aglomerado na superfície das tintas e permitir um melhor acesso do poluente ao fotocatalisador (TRYBA et al. 2015).

Ao mesmo tempo em que se deseja aumentar a atividade fotocatalítica, também existe a busca por aumentar a estabilidade e durabilidade dos filmes de tinta. Por isso, o desenvolvimento de tintas fotocatalíticas parece ser paradoxal, uma vez que ao ser irradiado, o  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico produz espécies altamente oxidantes que, além de degradar os poluentes presentes na superfície do filme, também são capazes de atacar a matriz polimérica provocando a degradação da própria tinta (BAUDYS; KRÝSA; MILLS, 2017).

A degradação fotoquímica dos polímeros é um problema e frequentemente envolve a reticulação e a ruptura das cadeias poliméricas (SCARALONE; LAZZARI, CHIANTORE, 2012; WOJCIECHOWSKI et al., 2015). Essas reações complexas provocam alterações macroscópicas visíveis nos filmes de tinta, como esfarelamento, rachaduras, formação de bolhas e alteração de cor (WOJCIECHOWSKI et al., 2015; VAN DRIEL et al., 2017).

Sabe-se que a fotocatalise idealmente decompõe os poluentes orgânicos formando dióxido de carbono e água. Porém, muitas vezes, na prática, intermediários indesejados e subprodutos são gerados. Dessa forma, os produtos finais da degradação fotocatalítica dos poluentes e dos constituintes orgânicos presentes nas formulações de tinta também vêm sendo estudados (SALTHAMMER; FUHRMANN, 2007; AUVINEN; WIRTANEN, 2008; GEISS et al., 2012). A emissão de componentes voláteis como formaldeído, acetaldeído, acetona, propanal,

butanal, benzaldeído, hexanal, octanal e decanal têm sido encontrada (SALTHAMMER; FUHRMANN, 2007; AUVINEN; WIRTANEN, 2008; GEISS et al., 2012).

Assim como a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  (anatase), o efeito do  $\text{TiO}_2$  na estabilidade dos filmes de tinta também tem sido avaliada. Wojciechowski et al. (2015) estudou a influência da anatase e do rutilo na estabilidade dos polímeros mais utilizados nas formulações de tinta (copolímeros de acrílico, estireno acrílico, acetato de vinila – acrilato de butila) sob luz UV. A fotodegradação acelerada dos ligantes poliméricos avaliados não parece ser influenciada de forma significativa pela presença de pequenas quantidades do  $\text{TiO}_2$  (1% em massa) tanto na fase anatase quanto na fase rutilo.

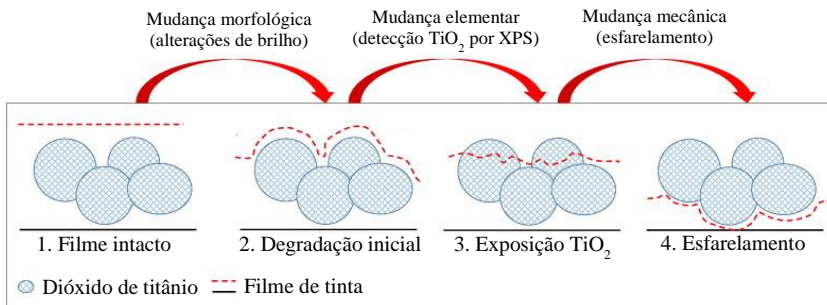
Nguyen et al. (2016) também verificaram que em pequenas concentrações (2%  $\text{TiO}_2$ ) a degradação polimérica dos filmes de tinta é reduzida. Entretanto, testes realizados com quantidades maiores de fotocatalisador (4 e 6%) mostraram que, após a exposição a luz UV, ocorre a formação de micro-cavidades complexas, sítios de corrosão e vários produtos de oxidação.

Baudys et al. (2015) comprovam o aumento na atividade fotocatalítica da tinta ao longo do tempo de exposição à luz UV e água ocasionada pela degradação parcial da resina presente na película de tinta e que resultou em um aumento das partículas de  $\text{TiO}_2$  expostas na superfície. Entretanto, os autores também verificaram, por meio da análise de microscopia, o esfarelamento e consequente perda de fotocatalisador da superfície da tinta após muito tempo de exposição à luz e água.

Com base em análises de variação do brilho, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) e microscopia de força atômica, Van Driel e colaboradores (2017) propuseram um mecanismo para o processo de degradação de um filme de tinta contendo partículas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalíticas, Figura 2.7. O mecanismo consiste nas seguintes etapas: filme de tinta intacto (fase 1), degradação inicial da película de tinta (fase 2), exposição de partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície (fase 3) e esfarelamento do filme de tinta (fase 4) (VAN DRIEL et al., 2017). As etapas de degradação do filme de tinta fotocatalítico, Figura 2.7, estão relacionadas com modificações morfológicas, elementares e mecânicas. As alterações morfológicas ocorrem na superfície provocando mudanças ópticas como a diminuição do brilho da tinta. Após a alteração morfológica do filme inicialmente intacto, a película de polímero presente sobre as partículas de  $\text{TiO}_2$  se torna mais fina que a profundidade de penetração do XPS e a mudança elementar do dióxido

de titânio pode ser detectada por essa técnica. A mudança mecânica do filme de tinta degradado é representada pela perda das partículas de  $\text{TiO}_2$  (VAN DRIEL et al., 2017).

Figura 2.7 - Modelo proposto para degradação do filme de tinta contendo  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico.



Fonte: Van Driel et al., 2017.

Diante dos efeitos de degradação que ocorrem nos filmes de tinta fotocatalítica, diferentes estratégias têm sido propostas para melhorar a estabilidade da matriz polimérica das tintas fotocatalíticas (SCARALONE; LAZZARI; CHIANTORE, 2012; LORENCIK; YU; BROUWERS, 2016; NGUYEN et al., 2016). Dentre elas estão a adição de substâncias que funcionam como agentes de acoplamento orgânico-inorgânico como o tetraetoxilano (TEOS) e a adição de estabilizadores de luz com aminas impedidas (HALS). Os agentes de acoplamento diminuem a formação de radicais hidroxila e evitam a formação de aglomerados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (SCARALONE; LAZZARI; CHIANTORE, 2012). Os estabilizadores de luz com aminas impedidas (HALS) são frequentemente utilizados para remover radicais (NGUYEN et al., 2016).

Outra forma de controlar o efeito fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  nos filmes de tinta e aumentar a estabilidade é modificar a morfologia e o tamanho das partículas. A maioria dos trabalhos na literatura utiliza tintas formuladas com nanopartículas de anatase devido à alta atividade fotocatalítica (AUVINEN; WIRTANEN, 2008; ÁGUIA et al., 2010; GEISS et al., 2012; ÂNGELO; ANDRADE; MENDES, 2014). No entanto, as nanopartículas, que normalmente têm uma grande área superficial, quando distribuídas homogeneamente no filme e sob uma fonte de luz tendem a degradar rapidamente o ligante em torno delas

causando uma degradação acelerada (BAUDYS, KRÝSA; MILLS, 2017).

Entre as várias morfologias de  $\text{TiO}_2$  relatadas, as esferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  se distinguem pela alta área superficial e por permitir uma maior absorção de luz devido à sua alta cristalinidade (WANG et al., 2015; YANG et al., 2015). A vantagem de usar um fotocatalisador com uma área superficial elevada, mas com diâmetros na ordem micrométrica é que há um menor contato da área ativa com a superfície da tinta, reduzindo assim a degradação do ligante por fotocatalise.

Dessa forma, o desenvolvimento deste trabalho busca melhorar a estabilidade dos filmes de tinta pela modificação da morfologia das partículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando microesferas mesoporosas ao invés das tradicionais nanopartículas não-porosas. Outra proposta é aumentar a atividade fotocatalítica da tinta mantendo a estabilidade e para isso utilizou-se um compósito a base de microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  e grafeno.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Parte deste trabalho foi desenvolvido durante o doutorado sanduíche realizado em Portugal (10/2013 - 06/2014) no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto na cidade do Porto. A outra parte foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Os procedimentos experimentais realizados estão divididos em duas etapas: a síntese dos fotocatalisadores (dióxido de titânio e composto  $\text{TiO}_2$ / grafeno) – representada pelo fluxograma da Figura 3.1 – e aplicação em filmes de tinta – representada pelo fluxograma da Figura 3.2.

Figura 3.1 - Fluxograma experimental da primeira etapa do trabalho: síntese do dióxido de titânio e do composto de dióxido de titânio e grafeno.

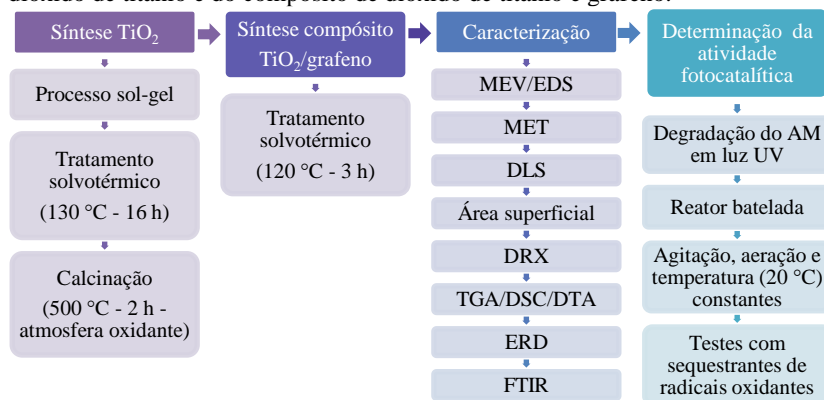
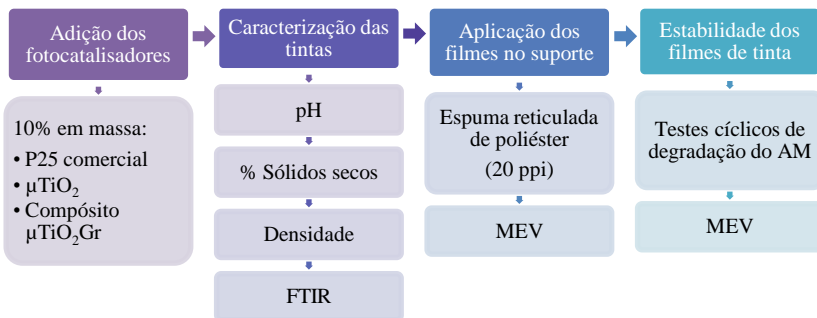


Figura 3.2 - Fluxograma experimental da segunda etapa do trabalho: aplicação dos fotocatalisadores (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  sintetizado e composto  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  sintetizado) em filmes de tinta.



A descrição detalhada dos procedimentos experimentais apresentados nos fluxogramas das Figuras 3.1 e 3.2 será realizada nos próximos itens deste capítulo.

### 3.1 FOTOCATALISADORES

Essa etapa do trabalho consistiu na síntese dos fotocatalisadores à base de dióxido de titânio: as microesferas mesoporosas de dióxido de titânio ( $\mu\text{TiO}_2$ ) e o composto de microesferas mesoporosas de dióxido de titânio e grafeno ( $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ). Esses fotocatalisadores foram caracterizados e sua atividade fotocatalítica em suspensão avaliada. Comparativamente, utilizou-se o fotocatalisador comercial P25, da Evonik (Alemanha), que possui grande estabilidade e reconhecida atividade fotocatalítica.

#### 3.1.1 Síntese do Dióxido de Titânio

As partículas de dióxido de titânio na forma esférica foram sintetizadas através da modificação da metodologia desenvolvida por Chen et al. (2010) que combina o método sol-gel com tratamento solvotérmico e calcinação. O método sol-gel produz partículas amorfas e, portanto, faz-se necessária a realização de um tratamento solvotérmico que, juntamente com a etapa de calcinação, tornam o sólido cristalino.

Inicialmente misturou-se 3,9 g de hexadecilamina (HDA, 90%, Sigma-Aldrich) em 400 mL de etanol (Brasil: 95,0%, LAFAN; Portugal:

95,0 %, Aga) e 1,6 mL de solução 0,1 M de cloreto de potássio (KCl, Brasil: p.a., Nuclear; Portugal: p.a., Merck). Em seguida, adicionou-se, gota a gota e sob agitação intensa, 9 mL de isopropóxido de titânio (TIP, 97 %, Sigma-Aldrich). A suspensão foi mantida em repouso por 24 h. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol obtendo-se, assim, o dióxido de titânio amorfo.

O isopropóxido de titânio reage facilmente com o vapor de água presente na atmosfera. Desta forma, foi necessário adotar cuidados especiais com esse reagente adequando a sua manipulação ao mínimo contato com a atmosfera possível para assim prevenir a hidrólise. Um dos procedimentos adotado foi a realização da etapa sol-gel em dias com a umidade relativa do ar inferior a 60%.

Subsequentemente, foi realizado o tratamento solvotérmico adicionando-se 20 mL de água destilada e 40 mL de etanol a 3,2 g do dióxido de titânio amorfo. O conteúdo foi transferido para uma autoclave revestida internamente com *Teflon*® com capacidade de 110 mL e mantida a 130 °C durante 16 h. Posteriormente, o precipitado foi filtrado e lavado com etanol.

Por último, o sólido formado ( $\mu\text{TiO}_2$ ) foi calcinado a 500 °C durante 2 h em atmosfera oxidante para eliminar os compostos orgânicos remanescentes e promover o crescimento dos cristais inicialmente formados no tratamento solvotérmico.

### 3.1.2 Síntese do Compósito de Dióxido de Titânio e Grafeno

O compósito à base de microesferas mesoporosas de dióxido de titânio foi sintetizado através do método de tratamento solvotérmico adaptado de Zhang et al. (2010). Nesse caso, o tratamento solvotérmico foi realizado para proporcionar a deposição das folhas de grafeno sobre a superfície das microesferas de dióxido de titânio.

Inicialmente, 7 mg de grafeno (1-5 nm, Skyspring Nanomaterials Inc., EUA) foram dispersos em uma solução contendo 50 mL de água destilada e 25 mL de etanol (95,0%, LAFAN) em banho de ultrassom por 1 h. Em seguida, adicionou-se 0,7 g de esferas de dióxido de titânio sintetizadas ( $\mu\text{TiO}_2$ ) e manteve-se a mistura sob agitação por 2 h. A solução foi transferida para uma autoclave revestida internamente com *Teflon*® (110 mL) e mantida a 120 °C durante 3 h. O compósito – aqui denominado de  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  – foi filtrado, lavado com água várias vezes e seco em temperatura ambiente. Manteve-se a mesma porcentagem em massa de grafeno utilizada por Zhang et al. (2010) para sintetizar o

compósito devido aos bons resultados atribuídos a essa quantidade de carbono.

### 3.1.3 Caracterização Físico/Química dos Fotocatalisadores

As microesferas de dióxido de titânio sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios x (DRX), análises térmicas (TGA/DSC) e espectroscopia de refletância difusa (ERD). No Laboratório de Energia e Meio Ambiente (UFSC, Brasil), o  $\mu\text{TiO}_2$  foi caracterizado através da análise de área superficial, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR).

O compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  sintetizado foi caracterizado no Brasil quanto a sua área superficial, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento dinâmico de luz (DLS), análises térmicas (TGA/DTA), difração de raios x (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD) e espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.1.3.1 Caracterização textural

O método BET foi utilizado para determinar a área superficial e a distribuição do tamanho de poros dos fotocatalisadores sintetizados. Esse método consiste na determinação da quantidade de nitrogênio adsorvido/dessorvido na superfície do sólido a uma temperatura de 77 K. O equipamento utilizado para obter a isoterma de adsorção/dessorção, que relaciona o volume de  $\text{N}_2$  adsorvido em equilíbrio com sua pressão parcial na fase gasosa, foi o Autosorb-1 (Quantachrome Instruments) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

#### 3.1.3.2 Análise morfológica

Para avaliar o tamanho, a morfologia e a composição da superfície das partículas, submeteu-se os fotocatalisadores às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV e



o microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 TEM 100 kV, respectivamente.

Para obter as imagens de MEV e a composição elementar, as amostras foram aderidas ao suporte utilizando cola de prata, posteriormente revestidas com película de ouro e analisadas com energia de 15 keV. As imagens foram digitalizadas num tempo de 60 s.

A preparação das amostras para a análise de MET consistiu na dispersão do fotocatalisador em etanol (95,0%, LAFAN) utilizando um banho de ultrassom durante 60 min. Em seguida, a suspensão foi gotejada sobre a grade de cobre contendo um filme de carbono e seca à temperatura ambiente.

### 3.1.3.3 Espalhamento dinâmico de luz

Os perfis de distribuição dos tamanhos de partículas dos fotocatalisadores sintetizados ( $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) foram obtidos através da análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS), realizada no Brasil, em um analisador de tamanho de partículas (Nano-Flex S3000/S3500 Series Microtrac®) do Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC.

A preparação das amostras consistiu na dispersão das partículas em água ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) utilizando um banho de ultrassom durante 60 min. O índice de refração utilizado para detectar as partículas de  $\text{TiO}_2$  foi 2,5 (COLOMBO et al., 2013; WOJCIECHOWSKI et al., 2015).

### 3.1.3.4 Difração de raios x

As análises de difração de raios x (DRX) das amostras de  $\mu\text{TiO}_2$  após cada etapa de síntese (método sol-gel, tratamento solvotérmico e calcinação), realizadas em Portugal, foram conduzidas em um difratômetro (RIGAKU, modelo MiniFlex II) com scan de 0,058/s e radiação de Cu, no Laboratório de Análises da Rede de Química e Tecnologia (REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

No Brasil, as análises de difração de raios x (DRX) do grafeno e do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC utilizando um difratômetro (X'Pert, Philips) com scan de 0,038/s e radiação de Cu  $K\alpha$ .

A partir dos dados coletados na faixa de 20-80 graus e utilizando como referência os arquivos de difração de pó padrões do JCPDS (Joint Commitee Powder Diffraction Standard) foi possível identificar as fases cristalinas dos fotocatalisadores sintetizados.

### 3.1.3.5 Análises térmicas

Análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de dióxido de titânio após cada etapa de síntese (método sol-gel, tratamento solvotérmico e calcinação) foram conduzidas simultaneamente em um analisador termogravimétrico (Netzsch, modelo STA449F3 Jupiter) no LEPABE (FEUP, Portugal).

As análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DTA) do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  e do grafeno, realizadas no Brasil, foram conduzidas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (UFSC, Brasil) em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG60/60H).

De modo geral, a análise consistiu em um aquecimento na taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $850\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera oxidante (ar sintético; 99,997% de pureza).

### 3.1.3.6 Espectroscopia de refletância difusa

A energia de *band gap* dos fotocatalisadores foi determinada através da análise de espectroscopia de refletância difusa (ERD). A análise do  $\mu\text{TiO}_2$  foi realizada em Portugal, no LEPABE, utilizando um espectrofotômetro UV 3600 (Shimadzu). No Brasil, o *band gap* do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  foi determinado utilizando um espectrofotômetro Tensor 27 (Bruker) do Laboratório de Materiais Inorgânicos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O modelo de Kubelka-Munk, representado pela Equação 3.1, foi utilizado para interpretar os dados de refletância versus o comprimento de onda característico.

$$F_{KM}(RD) = \frac{(1 - RD)^2}{2 \cdot RD} = \frac{\alpha}{s} \quad (3.1)$$

sendo  $RD$  a refletância da amostra dada pela análise ERD,  $\alpha$  o coeficiente de extinção molar e  $s$  o fator de espalhamento. Desprezando o fator de espalhamento tem-se que a função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) é

igual ao coeficiente de extinção molar e este pode ser calculado através da Equação 3.2.

$$\alpha = \frac{A \cdot (hv - E_g)^n}{hv} \quad (3.2)$$

em que  $A$  é a constante de absorção que depende das propriedades do material,  $hv$  a energia do fóton emitido,  $E_g$  é a energia de *band gap* e o expoente  $n$  depende do tipo de transição eletrônica do material. No caso do dióxido de titânio, a transição eletrônica é do tipo indireta permitida e, portanto,  $n = 2$  (PEREZ et al., 2012; VALENCIA; MARIN; RESTEPO, 2010). A energia de fóton emitido para cada comprimento de onda é calculada de acordo com a Equação 3.3.

$$hv = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.3)$$

sendo que  $h$  representa a constante de Planck ( $6,64 \times 10^{-34}$  J s),  $c$  a velocidade da luz ( $3,0 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) e  $\lambda$  o comprimento de onda incidente sobre a amostra.

A energia de *band gap* do semicondutor pode ser estimada através do gráfico da raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) multiplicada pela energia de excitação do fóton ( $hv$ ),  $(F_{KM}hv)^{1/2}$ , versus a energia de excitação do fóton ( $hv$ ). Dessa forma, o valor do *band gap* é encontrado quando a região linear da curva é extrapolada até  $(F_{KM}hv)^{1/2} = 0$ .

### 3.1.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Com intuito de avaliar as modificações na superfície do  $\mu\text{TiO}_2$  geradas pela adição do grafeno, avaliaram-se o grafeno puro, o  $\mu\text{TiO}_2$  e o  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram conduzidas em um espectrômetro Cary 660 Series (Agilent Technologies) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

Para tanto, cada amostra em pó foi misturada com KBr e a mistura foi posteriormente prensada para formar a pastilha cilíndrica

utilizada na análise. Em cada teste, foram realizadas em média 20 varreduras no intervalo 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2 APLICAÇÃO EM FILMES DE TINTA

O sistema que utiliza o fotocatalisador em suspensão normalmente é mais eficiente. Entretanto, a necessidade de separação e recuperação do sólido após o tratamento é uma grande desvantagem quando comparado ao sistema imobilizado. Portanto, essa etapa do trabalho visa a imobilização dos fotocatalisadores sintetizados em filmes de tintas para tornar a aplicação dessa técnica vantajosa em grande escala. Comparativamente utilizou-se uma formulação similar de tinta acrílica comercial contendo  $\text{TiO}_2$  (rutilo) como pigmento.

#### 3.2.1 Formulações

A base de tinta acrílica sem  $\text{TiO}_2$  pigmentar utilizada para imobilizar os fotocatalisadores foi fornecida pela Anjo Tintas (Brasil) e possui uma composição mássica de 42% água, 38% resina, 15% carga mineral e 5% aditivos. A formulação de tinta comercial contendo rutilo também foi fornecida pela Anjo Tintas (Brasil) e possui uma composição mássica de 35% água, 32% resina, 12% carga mineral, 4% aditivos e 17%  $\text{TiO}_2$  (rutilo) como pigmento. A tinta contendo rutilo é uma formulação diferente, pois veio pronta da fábrica e sua composição não foi alterada para a realização dos testes.

As tintas fotocatalíticas foram obtidas no laboratório pela adição de 10% (m/m) de  $\text{TiO}_2$  (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) na base de tinta acrílica. Após a adição do  $\text{TiO}_2$ , a mistura foi mantida sob agitação constante (1000 rpm) utilizando um agitador mecânico (IKA, modelo RW 20 n) durante 1 h.

O suporte selecionado para a aplicação do filme de tinta foi uma espuma reticulada de poliéster com 20 ppi de densidade, Figura 3.3(a). Para realizar o recobrimento mergulhou-se a espuma (16,5 cm x 5 cm x 0,5 cm) na tinta e o excesso foi removido através de compressão. O tempo de secagem total foi de 24 h. Antes do recobrimento e após a secagem; o suporte – Figura 3.3 – foi pesado. A partir da variação observada na pesagem, determinou-se a quantidade de tinta e, conseqüentemente, estimou-se a quantidade de  $\text{TiO}_2$  em cada espuma (Tabela 3.1). Nesse caso, a quantidade de  $\text{TiO}_2$  em cada filme de tinta seco foi estimada, uma vez que existem questões de homogeneização do

TiO<sub>2</sub> na formulação de tinta que impossibilitam a quantificação exata dos fotocatalisadores em cada suporte.

Figura 3.3 - Espuma reticulada de poliéster de 20 ppi antes (a) e depois (b) do recobrimento com a tinta acrílica fotocatalítica.

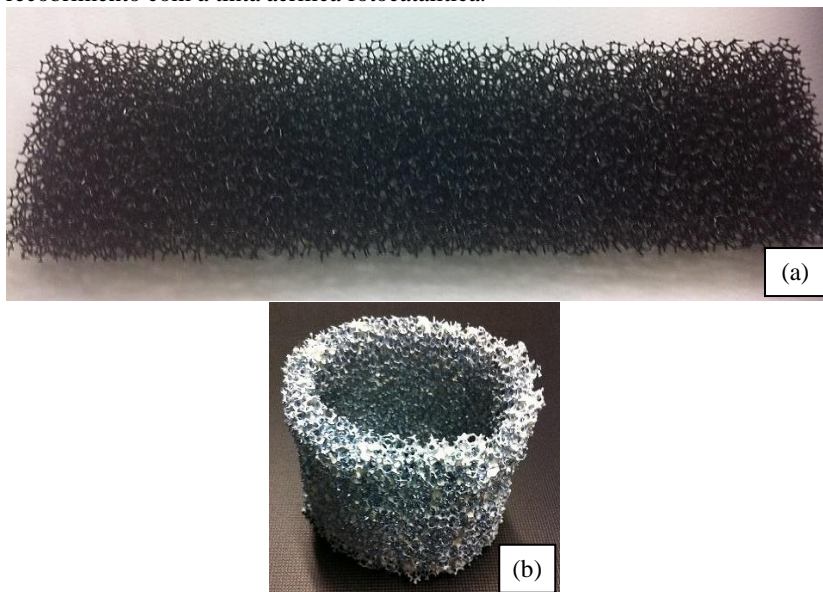


Tabela 3.1 - Quantidades de tinta medida e dióxido de titânio estimado nos suportes testados.

	Tinta seca (g)	Tinta seca no suporte ( $\frac{\text{g}_{\text{tintaseca}}}{\text{g}_{\text{suporte}}}$ )	TiO <sub>2</sub> na tinta seca ( $\frac{\text{g}_{\text{TiO}_2}}{\text{g}_{\text{tintaseca}}}$ )
Base de tinta	3,10	1,03	-
Tinta com P25	2,60	0,90	0,23
Tinta com $\mu\text{TiO}_2$	2,75	1,01	0,23
Tinta com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	2,43	0,90	0,23
Tinta com rutilo	4,10	1,34	0,43

### 3.2.2 Caracterização Físico/Química das Formulações

As tintas com e sem TiO<sub>2</sub> foram avaliadas quanto ao pH, quantidade de sólidos secos e densidade. O pH das amostras de tinta foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro

Quimis modelo Q400A, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. As densidades foram medidas por picnometria utilizando um picnômetro de líquidos com volume de 5 mL. Por último, a quantidade de sólidos secos presente nas tintas foi medida através da evaporação do solvente em estufa a 60 °C durante 24 h.

### 3.2.2.1 Análise morfológica dos filmes de tinta

A morfologia dos filmes de tinta foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV.

Analogamente ao procedimento já descrito, cada espuma de poliéster contendo filme de tinta foi fixada no suporte de amostra por meio de fita de carbono, revestido com uma película de ouro e analisado na microscopia a uma energia de 15 keV com gamas de ampliação de 5000 vezes, sendo as imagens digitalizadas num tempo de 60 s.

### 3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes de tinta

A existência de possíveis diferenças entre os filmes de tinta foi avaliada através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrômetro Cary 660 Series (Agilent Technologies) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

Para os filmes de tinta a espectroscopia de infravermelho foi realizada por meio da técnica de reflexão total atenuada (ATR) utilizando um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe) acoplado ao espectro. Assim, as amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal e, em cada teste, foram realizadas em média 20 varreduras no intervalo 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

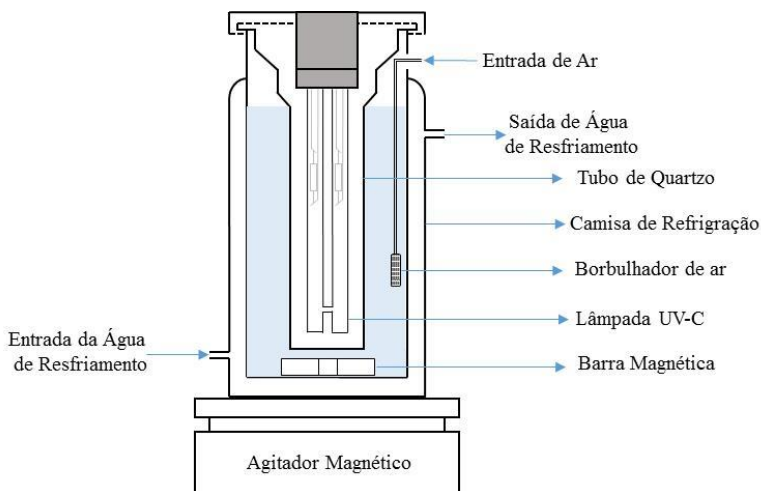
## 3.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada através da degradação do corante azul de metileno (AM) – composto padrão definido pela norma ISO 10678:2010 (ISO, 2010). Todos os testes conduzidos nessa etapa do trabalho foram realizados em duplicata.

### 3.3.1 Atividade dos Fotocatalisadores em Suspensão

Neste procedimento, adicionou-se 45 mg de fotocatalisador a 900 mL de solução de AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e a suspensão foi mantida sob agitação dentro do reator (Figura 3.4) durante 30 min no escuro. Após esse tempo, a lâmpada UV-C ( $\text{Hg}, 1,9 \text{ W.m}^{-2}$ ), aquecida durante 30 min, foi posicionada no centro do reator conforme o esquema da Figura 3.4. Ao longo das reações, alíquotas foram recolhidas, filtradas e a absorbância medida utilizando um espectrofotômetro DR5000 (HACH) no comprimento de onda de 664 nm.

Figura 3.4- Esquema experimental do reator fotocatalítico anular utilizado para determinação da atividade fotocatalítica.



### 3.3.2 Determinação das Espécies de Radicais Oxidantes (ROS) nas Reações Fotocatalíticas em Suspensão

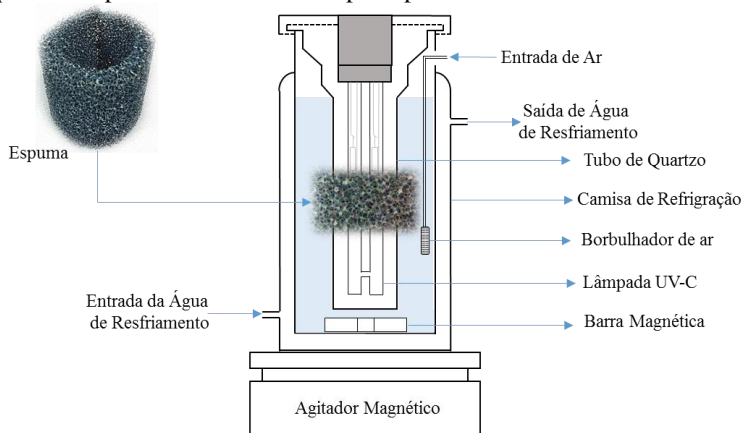
As espécies de radicais oxidantes (ROS) que mais influenciam na fotodegradação do azul de metileno pelos fotocatalisadores em suspensão foram determinadas utilizando reagentes que atuam como sequestrantes destes radicais. Cada experimento foi conduzido de forma análoga ao procedimento descrito para determinação da atividade fotocatalítica em suspensão, exceto pela adição do sequestrante. Cada sequestrante foi testado individualmente na presença do fotocatalisador e a degradação da solução de azul de metileno avaliada por meio da

variação da absorvância no comprimento de onda de 664 nm. Para avaliar a influência do radical oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) foi utilizado como sequestrante a L-Histidina (p.a., VETEC) na concentração de 1 mM. A influência do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) foi avaliada pela adição do Terc-Butanol (p.a., VETEC) na concentração de 10 mM.

### 3.3.3 Atividade dos Fotocatalisadores nos Filmes de Tinta

A atividade fotocatalítica dos filmes de tinta foi determinada utilizando um procedimento semelhante ao descrito no item 3.3.1. Nesse caso, a espuma de poliéster revestida com tinta foi colocada no centro e ao redor da lâmpada no reator anular conforme é mostrado na Figura 3.5. Como as partículas de fotocatalisador estão imobilizadas no filme de tinta, a etapa de filtração das alíquotas recolhidas durante os testes torna-se desnecessária. Comparativamente, avaliou-se também a tinta acrílica comercial contendo o pigmento dióxido de titânio na forma rutilo.

Figura 3.5- Esquema experimental do reator fotocatalítico anular e ao lado esquerdo a espuma utilizada como suporte para os filmes de tintas.



A estabilidade dos filmes de tinta foi avaliada por 10 ciclos consecutivos de degradação do azul de metileno, sendo cada ciclo dividido em duas fases: adsorção no escuro por 30 min e degradação fotocatalítica do AM.

Nos filmes de tinta, foi realizado um tratamento prévio que consistiu na imersão das espumas, recobertas, em água destilada durante



24 h. A água do tratamento foi avaliada quanto à presença de carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico (IC). Essas análises, COT e IC, foram realizadas simultaneamente em um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPH. A análise de COT foi feita pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680 °C e a de IC por pré-acidificação a 200 °C usando um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

### 3.3.4 Modelo de Pseudo-primeira Ordem

A variação da absorbância foi utilizada para avaliar a cinética de degradação fotocatalítica do AM. O modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 3.4) foi ajustado aos dados experimentais de degradação do AM tanto para os fotocatalisadores em suspensão quanto para os filmes de tinta.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (3.4)$$

sendo  $C_0$  a concentração de AM no tempo inicial,  $C$  a concentração de AM no tempo  $t$ ,  $k$  a constante de velocidade da reação e  $t$  o tempo de fotodegradação.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental composto pela síntese dos fotocatalisadores a base de microesferas mesoporosas de dióxido de titânio e aplicação nos filmes de tinta.

### 4.1 FOTOCATALISADORES

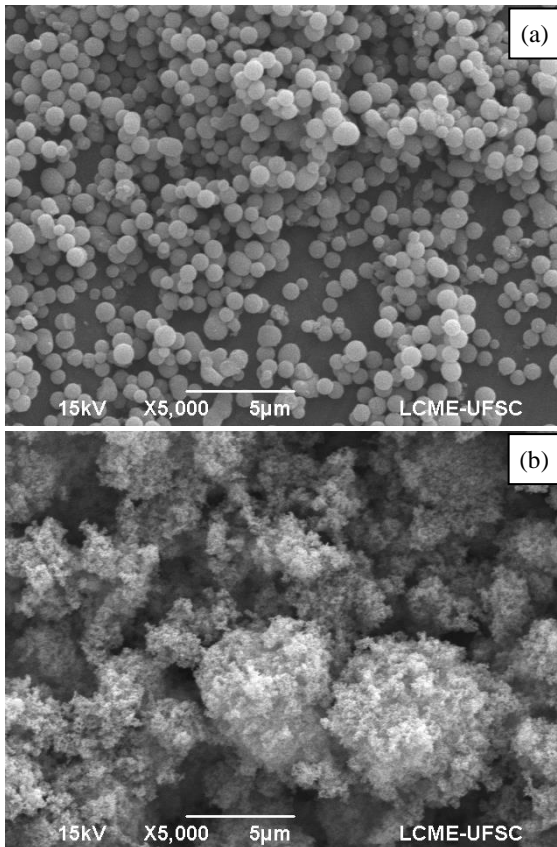
Os resultados da primeira etapa do trabalho referentes à síntese dos fotocatalisadores de dióxido de titânio com e sem grafeno serão divididos em caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica.

#### 4.1.1 Caracterização Físico/Química dos Fotocatalisadores

A caracterização dos fotocatalisadores utilizados nesta pesquisa foi realizada por meio de análise morfológica (MEV e MET), textural (BET) e química (EDS). Adicionalmente, foram realizadas análises de DLS, DRX, TGA, DSC/DTA, ERD e FTIR.

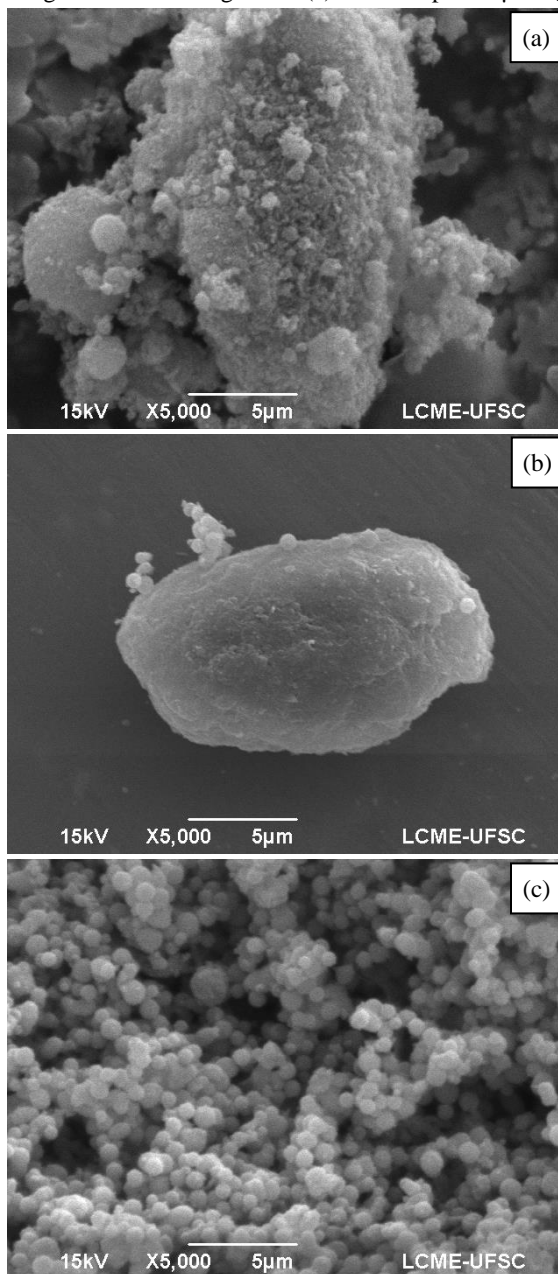
##### 4.1.1.1 Análise morfológica

Na Figura 4.1, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o dióxido de titânio sintetizado ( $\mu\text{TiO}_2$ ) e o  $\text{TiO}_2$  P25 de origem comercial. Observa-se na Figura 4.1 (a) que o dióxido de titânio apresenta a forma esférica, comprovando que as micropartículas foram preparadas com sucesso. As microesferas com superfície lisa apresentam-se polidispersas com diâmetro variando de 0,2 a 0,75  $\mu\text{m}$ . Pode-se observar ainda na amostra de  $\mu\text{TiO}_2$  uma pequena quantidade de esferas fundidas produzidas provavelmente durante o processo sol-gel. A adição do precursor de titânio (TIP) gota a gota no sistema faz com que as reações de hidrólise e condensação aconteçam na etapa sol-gel de forma gradual provocando a variação das razões molares dos reagentes durante o processo de formação de colóide. A quantidade de reagentes influencia a morfologia esférica e dispersidade das microesferas de  $\text{TiO}_2$ , de modo que o excesso de água provoca polidispersidade e a ausência de HDA produz a fusão de esferas (CHEN et al., 2010). Na Figura 4.1 (b), as partículas de  $\text{TiO}_2$  P25, utilizado como referência neste trabalho, apresentam dimensões nanométricas (~25 nm) conforme reportado pelo fabricante (EVONIK, 2017).

Figura 4.1 - Imagens de MEV dos fotocatalisadores (a)  $\mu\text{TiO}_2$  e (b) P25.

As imagens de MEV do grafeno (Gr) e do compósito sintetizado utilizando as microesferas de  $\text{TiO}_2$  e grafeno ( $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) são mostradas na Figura 4.2. As partículas de grafeno, Figura 4.2 (a), com morfologia e tamanho bastante irregulares encontram-se aglomeradas. Na Figura 4.2 (b), verifica-se de forma isolada a presença de um aglomerado de grafeno com microesferas de  $\text{TiO}_2$  em sua superfície. A análise de EDS realizada nessa imagem confirmou que o aglomerado é composto basicamente por carbono. Em outra região da amostra de  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ , Figura 4.2 (c), não foi possível visualizar partículas de grafeno que, segundo o fabricante, apresentam dimensões nanométricas e podem estar dispersas.

Figura 4.2 - Imagens de MEV do grafeno (a) e do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (b, c).



A Tabela 4.1 mostra o resultado da composição elementar obtido através da análise semi-quantitativa de EDS das amostras de grafeno e dos fotocatalisadores P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .

Tabela 4.1 - Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no grafeno e nos fotocatalisadores P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .

Amostra	Elementos (% massa)		
	Ti	O	C
Grafeno	-	-	100
P25	65,89	34,10	-
$\mu\text{TiO}_2$	64,07	35,93	-
$\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	54,24	15,05	32,71

A amostra de grafeno conforme o esperado apresentou uma composição com 100% em massa de carbono, Tabela 4.1. As amostras de  $\text{TiO}_2$  P25 e  $\mu\text{TiO}_2$  possuem em sua composição basicamente os elementos titânio e oxigênio com porcentagens atômicas equivalentes à molécula de  $\text{TiO}_2$  (Ti:O = 1:2). O compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  apresenta como elemento adicional em sua composição o carbono, o que confirma a presença das folhas de grafeno na composição do fotocatalisador. Porém em percentual muito mais elevado do que o valor nominal de 1% em massa, indicando que deve existir uma distribuição não uniforme do grafeno entre as microsferas de  $\text{TiO}_2$  conforme foi observado nas imagens de MEV (Figura 4.2).

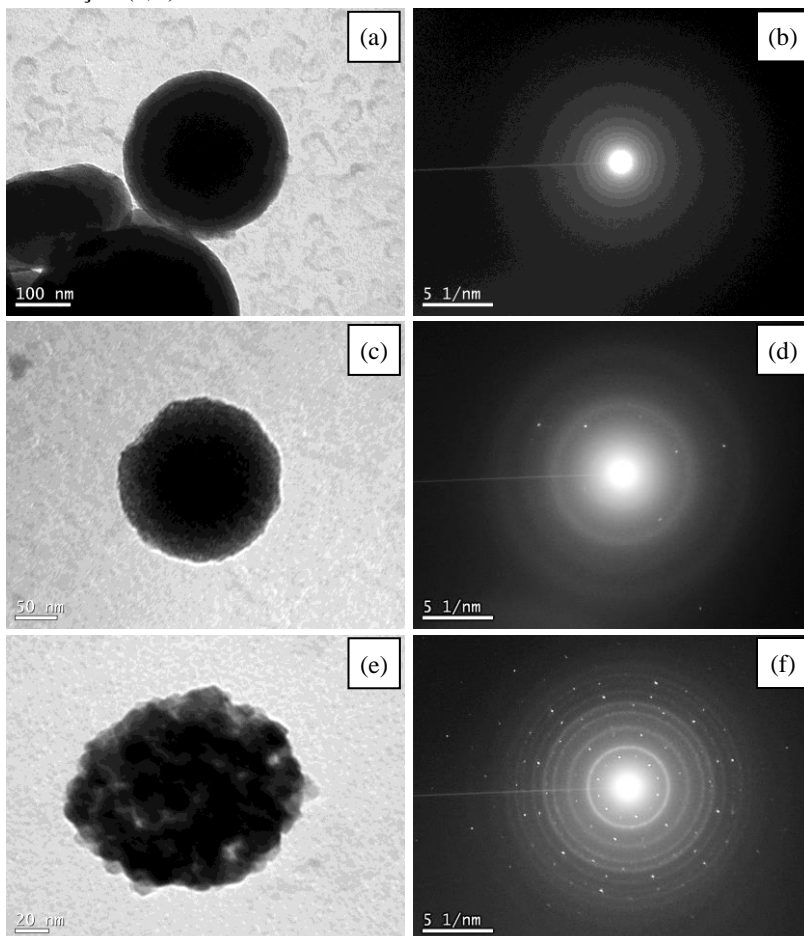
A análise de MET foi realizada para obter imagens da superfície das microsferas de dióxido de titânio sintetizadas com maior resolução e o padrão de difração das amostras após cada etapa de síntese: processo sol-gel, tratamento solvotérmico (130 °C por 16 h) e a etapa de calcinação (500 °C por 2 h em atmosfera oxidante). As imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.3.

Após a primeira etapa de síntese, verifica-se na Figura 4.3 (a) que a superfície da esfera é lisa e que, neste estágio, a partícula formada é maciça indicando que a hexadecilamina, usada como agente direcionador, ainda está em seu interior. O padrão de difração das esferas após o método sol-gel, Figura 4.3 (b), com formato circular é característico de materiais amorfs.

Após a etapa de tratamento solvotérmico – Figura 4.3 (c) – a esfera apresenta uma superfície irregular provavelmente devido à liberação de parte da hexadecilamina presente na amostra. A Figura 4.3 (d) mostra o padrão de difração do  $\mu\text{TiO}_2$  após o processo

solvotérmico e, apesar de não haver uma estrutura completamente organizada, os pontos brancos orientados aleatoriamente ao redor do ponto central indicam o início da formação de uma rede cristalina.

Figura 4.3 - Imagem de MET e padrão de difração das esferas de  $\text{TiO}_2$  amorfas (a, b), após o tratamento solvotérmico (c, d) e após a etapa de calcinação (e, f).

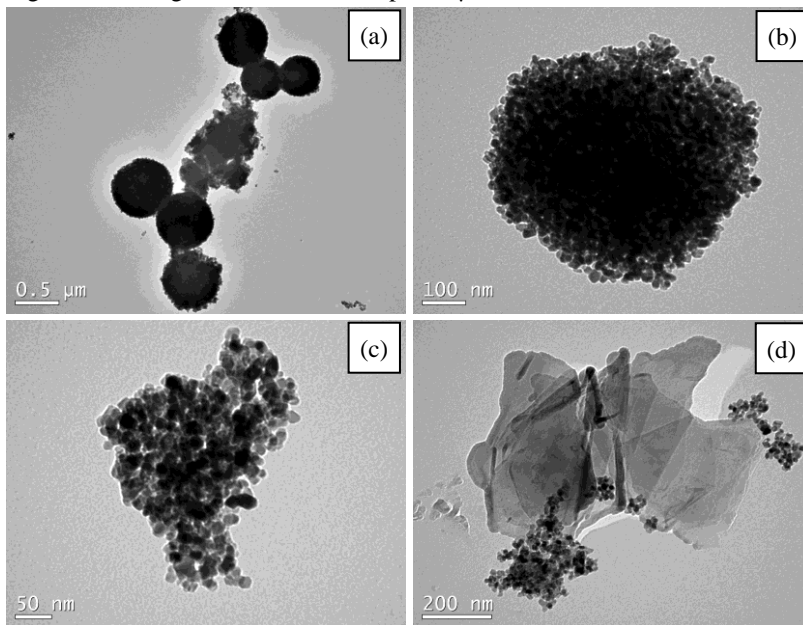


Após o tratamento térmico a 500 °C – Figura 4.3 (e) – a hexadecilamina, que tem um ponto de ebulição em 330 °C, é eliminada causando a ruptura da superfície das microesferas e gerando uma superfície rugosa e irregular. O padrão de difração da amostra calcinada

na Figura 4.3 (f) mostra uma rede cristalina bem estabelecida devido à presença de pontos brancos bem definidos e simétricos ao redor do ponto central comprovando, dessa forma, que o aumento da temperatura provoca o crescimento dos cristais de dióxido de titânio.

O compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  também foi analisado através de MET e as imagens obtidas compõem a Figura 4.4. A presença de microesferas de  $\text{TiO}_2$  com superfície rugosa e irregular pode ser observada nas Figuras 4.4 (a) e (b). Verifica-se ainda na Figura 4.4 (a), e de forma ampliada na Figura 4.4 (c), a existência de fragmentos das microesferas de  $\text{TiO}_2$  que podem ter sido gerados durante o tratamento solvotérmico realizado para sintetizar o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .

Figura 4.4 - Imagens de MET do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



Na Figura 4.4 (d) é possível identificar o grafeno no formato bidimensional e com rugosidades longas. A pouca transparência observada na folha de grafeno da Figura 4.4 (d) leva a concluir que a sua estrutura pode ser composta por mais de uma camada (WANG; ZHANG, 2011; MEHL et al., 2014). Os fragmentos de  $\mu\text{TiO}_2$  ancorados principalmente nas bordas e nas rugosidades do grafeno não encontram-se bem distribuídos, mas comprovam a existência de uma interação

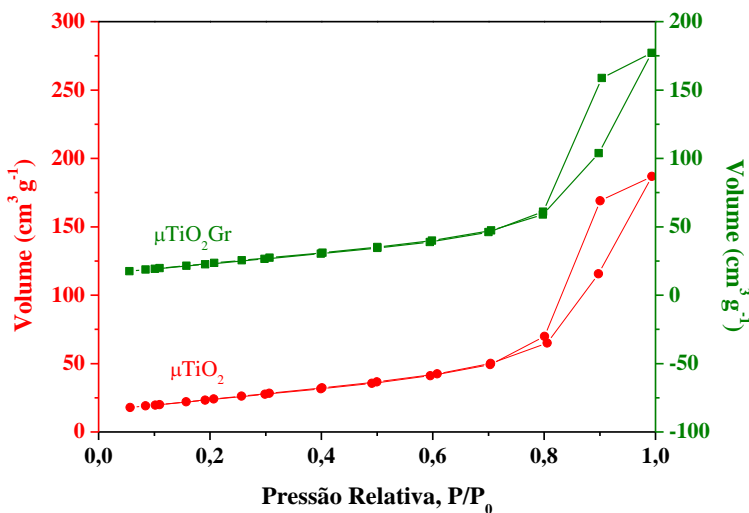


interfacial entre grafeno e dióxido de titânio, observada anteriormente na análise de MEV da Figura 4.2(b) e comumente relatada na literatura (ZHANG et al., 2010; WANG; ZHANG, 2011; SZABÓ et al., 2013).

#### 4.1.1.2 Caracterização textural

A análise textural do  $\mu\text{TiO}_2$  e do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (Figura 4.5) gerou isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do tipo IV com histerese H2 típica de adsorventes mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC (BURWELL, 1976). O  $\text{TiO}_2$  P25, utilizado como referência, geralmente apresenta isoterma do tipo II que é característica de materiais não-porosos ou macroporosos (WANG et al., 2013a; KARTHIK et al., 2015).

Figura 4.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K do  $\mu\text{TiO}_2$  e do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



Na Tabela 4.2 são listados os valores de área superficial específica – determinados através do método BET – os diâmetros médios de poros do grafeno e dos fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ).

Os diâmetros médios de poros obtidos para o  $\mu\text{TiO}_2$  e para o  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  foram 13 nm (Tabela 4.2). Esses valores estão centrados na faixa proposta pela IUPAC (BURWELL, 1976) para o tamanho dos

mesoporos (2-50 nm) e confirmam a característica mesoporosa das amostras sintetizadas.

A área superficial específica do  $\mu\text{TiO}_2$  foi  $88,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor superior ao relatado na literatura para o  $\text{TiO}_2$  P25 ( $52,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). De fato, uma das vantagens dos materiais porosos é a sua elevada área superficial. Portanto, a diferença verificada entre as áreas superficiais das microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas e do  $\text{TiO}_2$  P25, classificado como não poroso, pode ser atribuída à estrutura porosa presente nas partículas esféricas. Microesferas mesoporosas polidispersas de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizadas por Zhou et al. (2014b) e apresentaram uma área específica de  $86,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor próximo ao obtido para o  $\mu\text{TiO}_2$  neste trabalho.

Tabela 4.2 - Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_{\text{mp}}$ ) para o grafeno e os fotocatalisadores P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})</math></b>	<b><math>D_{\text{mp}} (\text{nm})</math></b>
TiO <sub>2</sub> P25	52,7*	-
$\mu\text{TiO}_2$	88,12	13
$\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	85,01	13
Grafeno	710,30	7

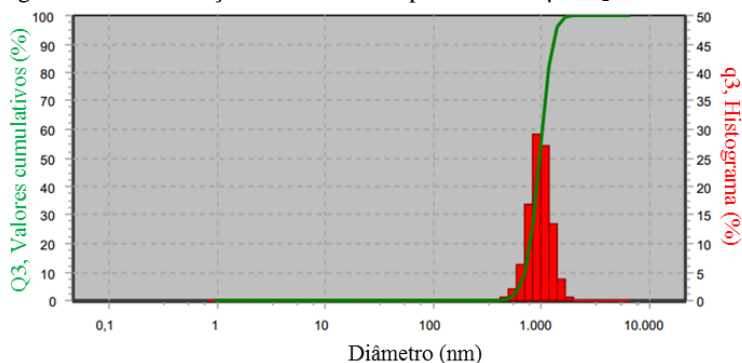
\*Valor obtido de Baldissarelli (2015).

Conforme pode ser observado na Tabela 4.2, a elevada área superficial do grafeno ( $710,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) não contribui para modificação da área superficial do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  ( $85,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que permanece praticamente igual a do  $\mu\text{TiO}_2$  ( $88,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Zhang et al. (2010) também não observaram uma diferença significativa entre as áreas superficiais do  $\text{TiO}_2$  puro e do compósito de  $\text{TiO}_2$ /grafeno (1% em massa). Provavelmente, a quantidade de grafeno adicionado aos compósitos, cerca de 1% em massa, é insuficiente para promover uma modificação efetiva nos sítios de adsorção disponíveis ou na estrutura das microesferas (WANG et al., 2016a).

#### 4.1.1.3 Espalhamento dinâmico de luz

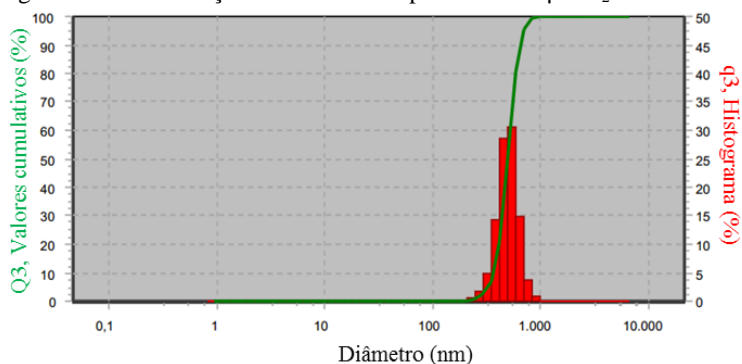
As curvas de distribuição do tamanho de partículas, obtidas pela análise de DLS, para os fotocatalisadores  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  são apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7. A Tabela 4.3 é composta pelos valores de diâmetro efetivo e a polidispersidade das amostras analisadas.

Figura 4.6 - Distribuição do tamanho de partículas do  $\mu\text{TiO}_2$ .



Verifica-se na Figura 4.6 que as microesferas de titânio apresentam uma distribuição uniforme de tamanho de partículas na faixa de 600 a 1300 nm com um pico máximo, que caracteriza o diâmetro efetivo, em 945 nm (Tabela 4.3). Esse resultado confirma as dimensões micrométricas observadas nas imagens de MEV (Figura 4.1a) e MET (Figura 4.3e) do  $\mu\text{TiO}_2$ .

Figura 4.7 - Distribuição do tamanho de partículas do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



O compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  apresentou uma distribuição de tamanho de partículas igualmente uniforme (Figura 4.7), porém com diâmetros na faixa de 300 a 1000 nm e pico máximo em 486 nm (Tabela 4.3). De forma geral, os diâmetros menores obtidos para o compósito estão de acordo com o que foi observado principalmente na análise de TEM do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ , Figuras 4.4 (a) e (c). Essa análise morfológica permitiu

identificar a presença de fragmentos da estrutura mesoporosa das esferas indicando que durante a síntese do composto ocorre a quebra de algumas partículas.

Comparando os diâmetros das partículas de  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (Tabela 4.3) com o valor fornecido pelo fabricante para o  $\text{TiO}_2$  P25 (~25 nm), verifica-se a significativa diferença existente no tamanho dos fotocatalisadores. A área superficial específica do P25 (Tabela 4.2), que possui diâmetro na ordem nanométrica e estrutura não-porosa, é composta principalmente pela área externa das partículas enquanto a estrutura mesoporosa das esferas com dimensões micrométricas contém parte da área superficial localizada no interior das partículas.

Tabela 4.3 - Diâmetros efetivos e polidispersidade do  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .

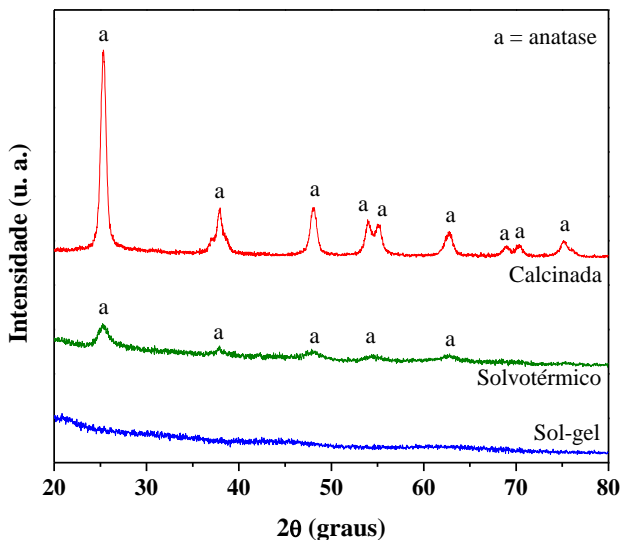
<b>Amostra</b>	<b><math>D_E</math> (nm)</b>	<b>Polidispersidade (nm)</b>
$\mu\text{TiO}_2$	945	600-1300
$\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	486	300-1000

#### 4.1.1.4 Difração de raios x

A estrutura cristalina e a composição das amostras foram avaliadas por difração de raios x. As curvas de DRX obtidas para as amostras de  $\mu\text{TiO}_2$  em cada etapa de síntese (método sol-gel, tratamento solvotérmico e calcinação) são apresentadas na Figura 4.8.

As microesferas de  $\text{TiO}_2$  obtidas após o método sol-gel apresentaram um difratograma de raios x característico de material amorfo devido à ausência de picos, Figura 4.8. As análises do  $\mu\text{TiO}_2$  após o tratamento solvotérmico e a calcinação (Figura 4.8) apresentaram picos característicos da fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  na forma anatase ( $\text{TiO}_2$  – JCPDS 01-078-2486). Com base nesse resultado, verifica-se que durante o tratamento solvotérmico o processo de cristalização do  $\text{TiO}_2$  começa a formar uma estrutura cristalina que apresenta picos de menor intensidade. A calcinação a 500 °C, além de manter a fase anatase, proporcionou um aumento na intensidade dos picos e, conseqüentemente, produziu um fotocatalisador altamente cristalino. Essa cristalinidade do dióxido de titânio é essencial para garantir uma boa atividade fotocatalítica, pois quanto mais cristalino menor a probabilidade de ocorrência de defeitos de superfície, beneficiando assim a transferência de cargas e diminuindo a recombinação do par elétron-lacuna (WANG et al., 2013b).

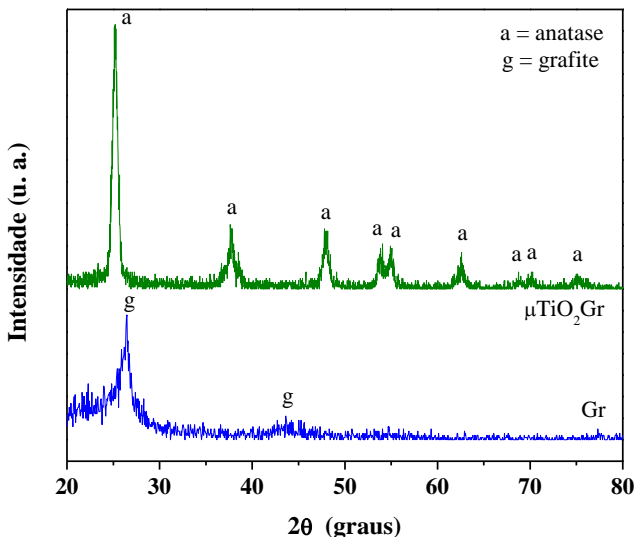
Figura 4.8 - Análises de DRX do  $\mu\text{TiO}_2$  após o processo sol-gel, após o tratamento solvotérmico e após a calcinação a 500 °C.



Na Figura 4.9 são apresentados os difratogramas de raios x do grafeno e do composto  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . No padrão de DRX do grafeno os picos de difração foram identificados pela comparação com os picos indexados à estrutura carbonosa na forma de grafite (Carbono grafite - JCPDS 01-075-2078). O pico principal identificado em  $26,4^\circ$  que possui uma forma mais alargada tem sido atribuído na literatura ao grafeno (LI et al., 2016).

O difratograma do composto  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  não apresenta nenhuma diferença significativa em relação ao do  $\mu\text{TiO}_2$  após o tratamento térmico (Figura 4.8) e todos os picos observados podem ser indexados ao dióxido de titânio na forma anatase. A ausência do pico característico do grafeno no difratograma do composto pode estar associada à pequena quantidade de grafeno inserida na amostra. Além da baixa intensidade de difração do grafeno (ZHANG; PAN, 2011; FENG et al., 2015; WANG et al., 2016a; LIU et al., 2017).

Figura 4.9 - Análises de DRX do grafeno (Gr) e do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



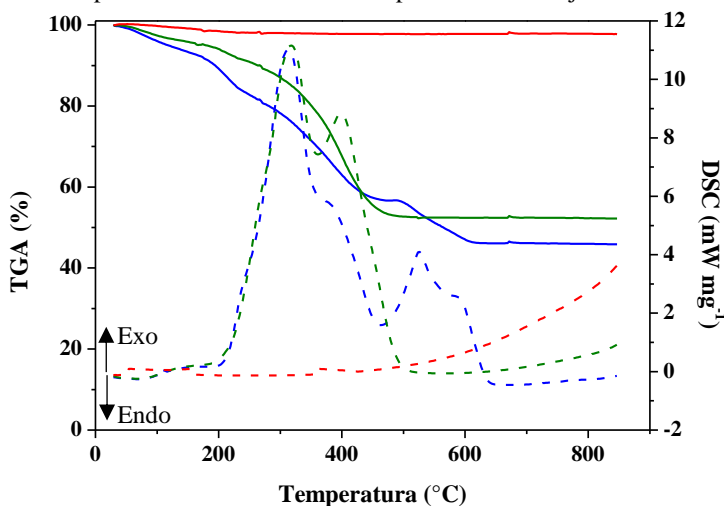
#### 4.1.1.5 Análises térmicas

Os fotocatalisadores à base de esferas de dióxido de titânio também foram caracterizados quanto à sua estabilidade e composição através de análises térmicas. As curvas das análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de  $\mu\text{TiO}_2$  em cada etapa de síntese (processo sol-gel, tratamento solvotérmico e calcinação) são apresentadas na Figura 4.10.

No perfil de TGA da amostra de  $\mu\text{TiO}_2$  obtida após o processo sol-gel, ocorreu uma perda de massa total de 50 % sendo 10 % em massa até a temperatura de 200 °C, 30 % em massa até 450 °C e os outros 10 % em massa até 600 °C, Figura 4.10. A perda inicial pode ser atribuída à eliminação de água e é representada na curva de DSC por um pequeno pico endotérmico posicionado na mesma faixa de temperatura. Entre 200 e 450 °C, as perdas provavelmente estão relacionadas à eliminação de compostos orgânicos como a HDA – que foi adicionada inicialmente como agente direcionador na formação das esferas de  $\text{TiO}_2$  – e outras substâncias formadas durante as reações de hidrólise e condensação que ocorrem na etapa sol-gel. Os picos exotérmicos observados nessa faixa de temperatura representam a oxidação desses compostos. No entanto, ao atingir uma temperatura próxima de 330 °C – temperatura de ebulição da HDA – a curva de DSC que formava um pico exotérmico

passa a diminuir indicando a ocorrência de um processo endotérmico associado à ebulição deste sólido. Acima de 450 °C, a perda de massa (10%) possivelmente corresponde à decomposição térmica e oxidação de grupos orgânicos residuais. Verifica-se ainda na curva de DSC a formação de um pico exotérmico duplo que pode estar relacionado com a ocorrência de dois fenômenos: a eliminação de grupos orgânicos residuais remanescentes na amostra e a cristalização do dióxido de titânio, mudança de fase que transforma o sólido amorfo em uma estrutura cristalina organizada (BOGATU; PERNIU; DUCA, 2016).

Figura 4.10 - Análises térmicas do  $\mu\text{TiO}_2$  após o método sol-gel (—), após o tratamento solvotérmico (—) e após a calcinação (—), sendo o TGA representado pelas linhas contínuas e DSC pelas linhas tracejadas.



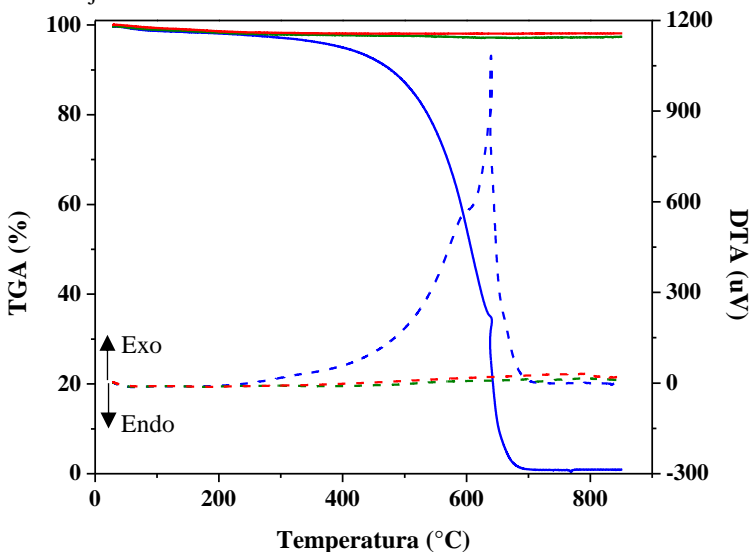
O  $\mu\text{TiO}_2$  obtido após o tratamento solvotérmico, apresenta uma perda de massa total de 45 % dividida em dois estágios, Figura 4.10. Nesse caso, é possível afirmar que parte da hexadecilamina foi liberada durante o tratamento solvotérmico. Os 5 % em massa perdidos até 200 °C podem ser atribuídos à eliminação de água. Simultaneamente, observa-se um pequeno pico endotérmico na curva de DSC associado a esse fenômeno. Entre 200 e 500 °C, a perda de 40 % em massa pode ser relacionada à eliminação da hexadecilamina e outros compostos orgânicos remanescentes na amostra. O pico exotérmico nessa faixa de temperatura somente é interrompido próximo a 330 °C, quando a energia diminui devido à ebulição da hexadecilamina. Acima de 500 °C

a amostra permanece estável sem nenhuma modificação relacionada a mudança de fase ou perda de massa, o que permite concluir que o tratamento solvotérmico é responsável pela formação de uma estrutura cristalina termicamente estável nas microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas.

O  $\mu\text{TiO}_2$  calcinado apresentou-se estável durante toda a faixa de temperatura utilizada na análise (30-850 °C), Figura 4.10. Verificou-se que o tratamento solvotérmico é responsável pelo início da formação de uma fase cristalina estável, mas a completa remoção da hexadecilamina e de outros compostos orgânicos só ocorreu após a etapa de calcinação.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de TGA e DTA das amostras de grafeno e do compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . Comparativamente, foram adicionadas as curvas das análises térmicas do fotocatalisador sem grafeno, o  $\mu\text{TiO}_2$ .

Figura 4.11 - Análises térmicas do grafeno (—),  $\mu\text{TiO}_2$  (—) e compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (—), sendo o TGA representado pelas linhas contínuas e DTA pelas linhas tracejadas.



A análise térmica do grafeno, apresentada na Figura 4.11, mostrou que o composto é completamente oxidado e consumido em uma única etapa compreendida entre 300 e 700 °C. O pico exotérmico relacionado com a combustão da amostra carbonosa está presente na mesma faixa de temperatura na qual ocorreu a perda de massa. Quando

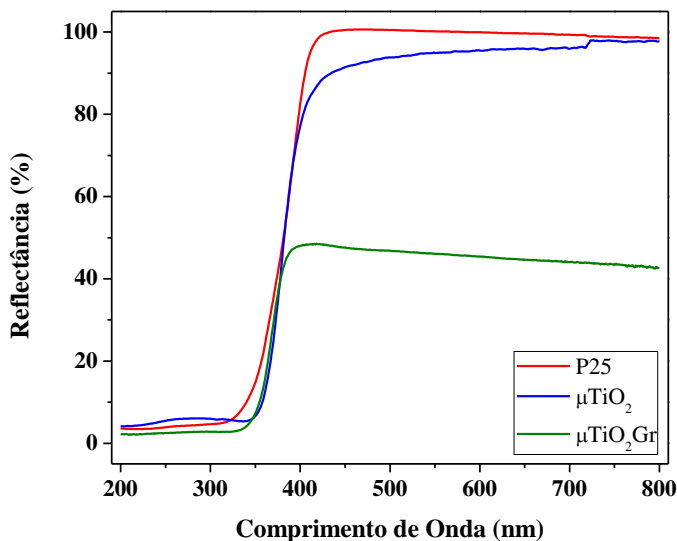


submetido ao aquecimento em atmosfera oxidante, o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  gerou um perfil termogravimétrico semelhante ao da amostra de  $\mu\text{TiO}_2$  exceto pela perda de massa adicional (cerca de 1%) que ocorre na mesma faixa de temperatura em que se verificou a oxidação do grafeno. Dessa forma, o  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  se manteve estável e sem alterações significativas na curva de DTA durante toda a faixa de temperatura utilizada na análise (30-850 °C), Figura 4.11.

#### 4.1.1.6 Espectroscopia de refletância difusa

Para investigar as propriedades ópticas dos fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$  P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) realizou-se a espectroscopia de refletância difusa UV-vis. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.12. As energias de *band gap* do  $\text{TiO}_2$  P25, do  $\mu\text{TiO}_2$  e do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  foram estimadas através do gráfico da raiz quadrada da função de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) versus a energia de excitação do fóton ( $h\nu$ ) da Figura 4.13.

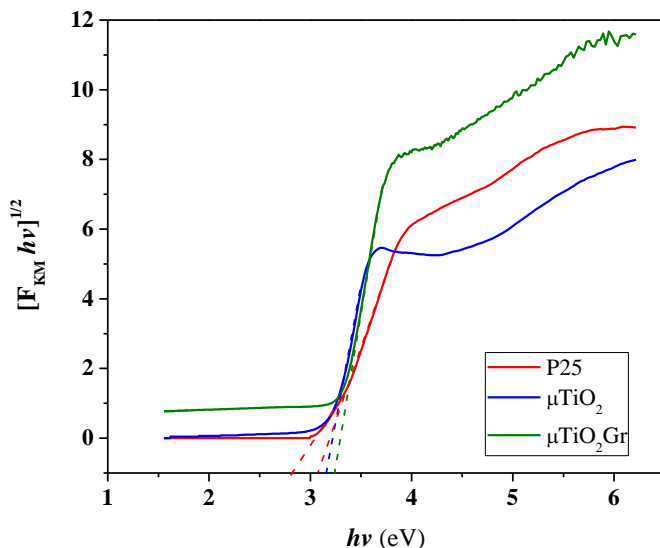
Figura 4.12 - Espectros de refletância difusa UV-vis do P25, do  $\mu\text{TiO}_2$  e do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



Observa-se nos espectros de refletância difusa da Figura 4.12 que todas as amostras apresentam alta absorção na região UV (200-400nm)

caracterizada pela baixa refletância (CARIOCA et al., 2011; MORAWSKI et al., 2017). Na região do visível (400-800 nm) o  $\mu\text{TiO}_2$  apresenta maior intensidade de absorção de luz que o P25, mostrando a boa capacidade de absorção de luz das microesferas na região visível (GRABOWSKA et al., 2016). A adição do grafeno nas microesferas aumenta a intensidade de absorção de luz tanto na região UV quanto na visível (KIM et al., 2012; APPAVU; KANNAN; THIRIPURANTHAGAN, 2016; WANG et al., 2016a; XU et al., 2016; MORAWSKI et al., 2017). Esse aumento de absorção pode estar relacionado com a contribuição do grafeno que possui uma coloração preta capaz de reduzir a reflexão da luz (LI et al., 2013; LIU et al., 2016; LIU et al., 2017).

Figura 4.13 - Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk (FKM) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) em função da energia para o P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



O *band gap* obtido para o  $\mu\text{TiO}_2$  foi 3,24 eV e para o  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  foi 3,28 eV, valores próximos ao comumente atribuído na literatura para a fase anatase. Segundo López e Gómez (2011), é possível ocorrer uma variação de até 0,5 eV no *band gap* das amostras calculado por diferentes métodos. Porém, segundo os autores, a menor variação dos resultados foi obtida utilizando a equação de Kubelka-Munk para uma

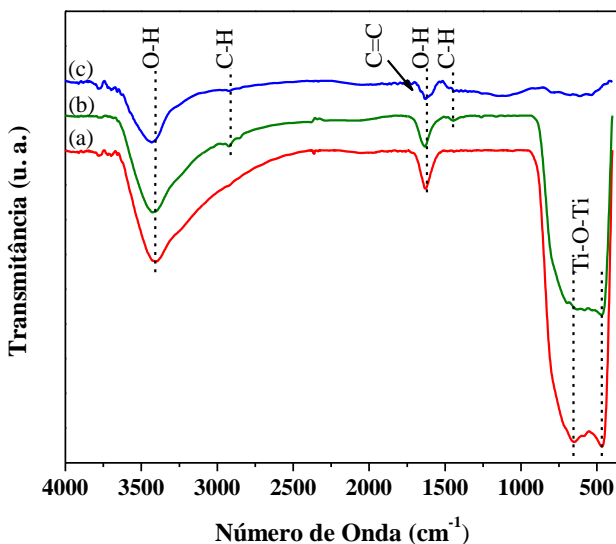
amostra com transição eletrônica do tipo indireta permitida, método semelhante ao utilizado neste trabalho.

A curva de ERD obtida para o P25 (Figura 4.13) apresentou duas inclinações que podem ser associadas às duas fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  presentes nesse fotocatalisador comercial (OHTANI et al., 2010). Portanto, os valores encontrados de 3,07 e 3,22 eV correspondem a fase rutilo e a fase anatase, respectivamente (LÓPEZ; GÓMEZ, 2011).

#### 4.1.1.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi realizada com a finalidade de caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície dos fotocatalisadores, bem como avaliar as modificações no  $\mu\text{TiO}_2$  decorrentes da adição do grafeno. Os espectros de FTIR das amostras de  $\mu\text{TiO}_2$ ,  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  e grafeno são apresentados na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Espectros de FTIR do  $\mu\text{TiO}_2$  (a), do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (b) e do grafeno (c).



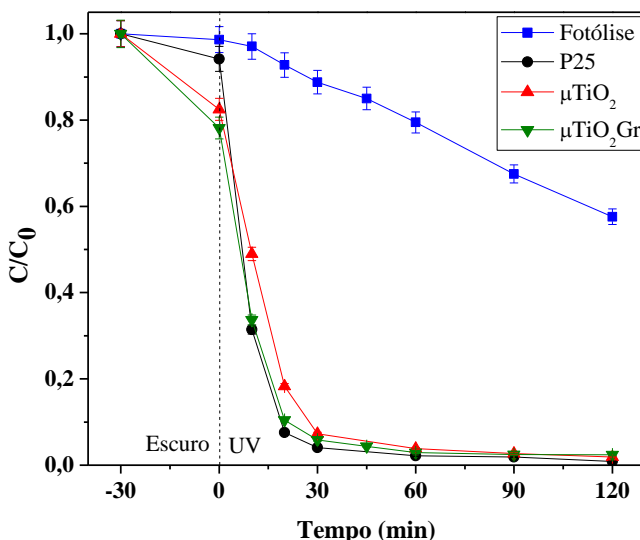
As bandas de absorção centradas em  $3427\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  presentes em todos os espectros da Figura 4.14 estão relacionadas com as vibrações do estiramento O-H e mostram a presença água fisicamente ligada à superfície das amostras (WANG et al., 2013b; REZAEI; SALEM, 2016). Adicionalmente, os picos característicos das vibrações

de estiramento Ti–O–Ti ocorreram em torno de  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $480\text{ cm}^{-1}$  para as amostras de  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . A curva de FTIR do grafeno apresenta uma banda estreita em  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de alongamento do C=C e largamente reportada na literatura como sendo a vibração característica do esqueleto de grafeno (ZHANG et al., 2010; FENG et al., 2015; LIU et al., 2017). Os espectros de FTIR do grafeno e do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  mostraram picos centrado em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  que estavam ausentes na amostra  $\mu\text{TiO}_2$  e podem ser atribuídos às vibrações de alongamento assimétricas de C–H alifático e deformação de C–H confirmando a existência do grafeno no compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (HE et al., 2011; REZAEI; SALEM, 2016).

#### 4.1.2 Avaliação da Atividade Fotocatalítica em Suspensão Aquosa

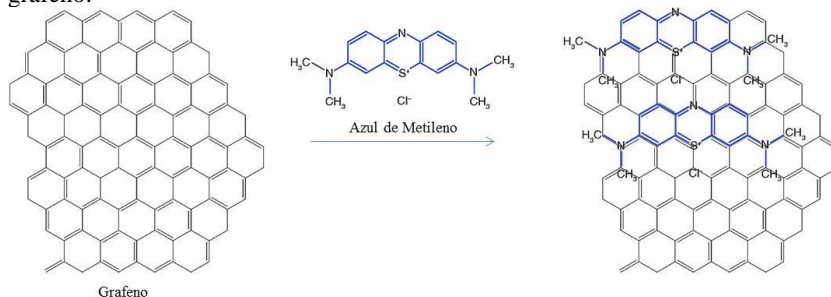
As atividades fotocatalíticas do  $\mu\text{TiO}_2$  e do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  foram medidas através da cinética de degradação do AM e comparadas com o  $\text{TiO}_2$  P25 (Figura 4.15). Um teste adicional, sem fotocatalisador, foi realizado para avaliar o efeito da luz sobre a degradação do AM (fotólise) e também é apresentado na Figura 4.15.

Figura 4.15 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo  $10\text{ mg L}^{-1}$  AM com amostras de  $\text{TiO}_2$  em suspensão aquosa ( $C_{\text{cat}}=0,5\text{ g L}^{-1}$ ;  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=5,6$ ).



Observa-se na Figura 4.15 que o  $\mu\text{TiO}_2$  tem uma adsorção de AM superior ao  $\text{TiO}_2$  P25. De fato, as microsferas de dióxido de titânio têm uma área superficial maior em comparação com as nanopartículas de fotocatalisador comercial (Tabela 4.2) o que explica esta diferença na adsorção. No entanto, o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ , que apresenta área superficial muito próxima à do  $\mu\text{TiO}_2$  (Tabela 4.2), apresentou maior adsorção de corante. A boa capacidade de adsorção dos materiais à base de carbono tem sido largamente relatada na literatura (ZHANG et al., 2010; LIU et al., 2016; WANG et al., 2016b) e, no caso do grafeno, atribuída às interações não-covalentes criadas entre as regiões aromáticas e o corante orgânico, como pode ser observado na Figura 4.16 (BALDISSARELLI, 2015; KIM et al., 2016). Essa capacidade de adsorção dos compósitos contendo grafeno representa uma vantagem, pois aumenta a quantidade de corante próxima à superfície catalítica melhorando também a eficiência do processo oxidativo.

Figura 4.16 - Esquema representativo das interações entre o azul de metileno e o grafeno.



Fonte: adaptado de Kim et al. (2016).

Na etapa de degradação fotocatalítica verifica-se que a fotólise do corante ocorre lentamente. Enquanto o P25 mostra um resultado ligeiramente melhor seguido pelo  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  e o  $\mu\text{TiO}_2$  (Figura 4.15). Sabe-se que a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é fortemente influenciada pela fase cristalina, cristalinidade, área superficial e porosidade (WANG et al., 2013b). Em geral, a área superficial específica e a cristalinidade podem ser fatores conflitantes na determinação da atividade fotocatalítica, pois uma grande área superficial resulta frequentemente de uma estrutura porosa e corresponde a semicondutores com menor cristalinidade (HE et al., 2011; WANG et al., 2013b). Essa menor cristalinidade é atribuída aos defeitos presentes na estrutura cristalina

onde facilmente ocorre a recombinação do par elétron-lacuna reduzindo assim a atividade fotocatalítica.

Muitos trabalhos na literatura mostram que existe um efeito sinérgico resultante da combinação do dióxido de titânio e do grafeno que é capaz de melhorar a eficiência dos catalisadores na fotodegradação de diversos compostos orgânicos (ZHANG et al., 2010; ZHANG; PAN, 2011; ZHANG et al., 2013; XU et al., 2016). Além da adsorção seletiva de corantes orgânicos, outros fatores podem contribuir para a melhora observada na atividade fotocatalítica do  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  quando comparado ao  $\mu\text{TiO}_2$  (Figura 4.15). Dentre eles, podem ser citados: o aumento da absorção de luz e a possibilidade do grafeno atuar como um aceptor de elétrons promovendo uma efetiva separação de cargas e inibindo a recombinação do par elétron-lacuna responsável pelas reações de redução e oxidação (ZHANG et al., 2010; BALDISSARELLI, 2015; XU et al., 2016).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, representado pela Equação (3.4) foi ajustado aos dados experimentais e as constantes de velocidade da cinética de pseudo-primeira ordem são mostradas na Tabela 4.4.

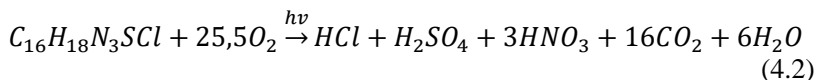
Tabela 4.4- Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando as amostras de  $\text{TiO}_2$  em suspensão aquosa.

	$k$ ( $10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
Fotólise	$4,2 \pm 0,2$	0,987
$\text{TiO}_2$ P25	$97,9 \pm 1,7$	0,995
$\mu\text{TiO}_2$	$75,5 \pm 1,0$	0,982
$\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	$91,5 \pm 1,3$	0,992

Na Tabela 4.4 verifica-se que foram obtidos bons ajustes lineares do modelo de pseudo-primeira ordem em todos os experimentos. O P25 apresentou uma constante de velocidade da reação 30% maior que o  $\mu\text{TiO}_2$  (Tabela 4.4). Apesar disso, a facilidade de separação das microesferas por decantação é uma vantagem importante para o seu uso em comparação às nanopartículas de P25. Por fim, a adição do grafeno as microesferas gerou um compósito ( $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) com atividade fotocatalítica, quantificada pela constante de velocidade da reação, apenas 5% menor que o P25 e com a mesma vantagem do  $\mu\text{TiO}_2$  de fácil separação do meio reacional.

### 4.1.3 Determinação das Espécies de Radicais Oxidantes (ROS) nas Reações Fotocatalíticas

A reação de mineralização global do corante azul de metileno por meio de fotocatalise é dada por (MILLS; HILL; ROBERTSON, 2012):



Para promover essa mineralização, ocorrem na superfície do fotocatalisador reações de redução e oxidação com as moléculas de água, oxigênio e o corante AM presentes no meio.

A reação mais conhecida na fotocatalise é aquela em que os poluentes são oxidados por meio dos radicais livres gerados no meio. No entanto, as moléculas de corante adsorvidas na superfície do fotocatalisador também podem reagir diretamente com as lacunas geradas promovendo, dessa forma, a degradação. Para avaliar a atividade fotocatalítica com a redução ou a completa eliminação dos radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) e do oxigênio singlete ( $^1O_2$ ), foram realizados testes utilizando conhecidos sequestrantes, o terc-butanol e a L-histidina, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 4.17.

Com a adição de terc-butanol, sequestrante de  $\bullet OH$ , há uma redução de mais de 50% na atividade fotocatalítica para todos os fotocatalisadores (Figura 4.17) indicando que o mecanismo de degradação do AM é em parte mediado pelos radicais hidroxila gerados a partir das reações de oxidação da água adsorvida:



A adição de L-histidina, que atua como sequestrante de  $^1O_2$ , inibiu fortemente a degradação do AM com reduções maiores que 80% na atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores. Dessa forma, o mecanismo de degradação do AM depende da formação dos radicais de oxigênio produzidos na banda de condução (GUO et al., 2015):



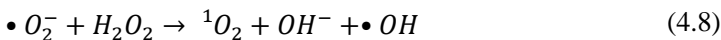
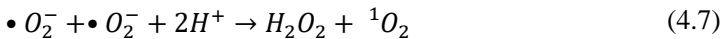
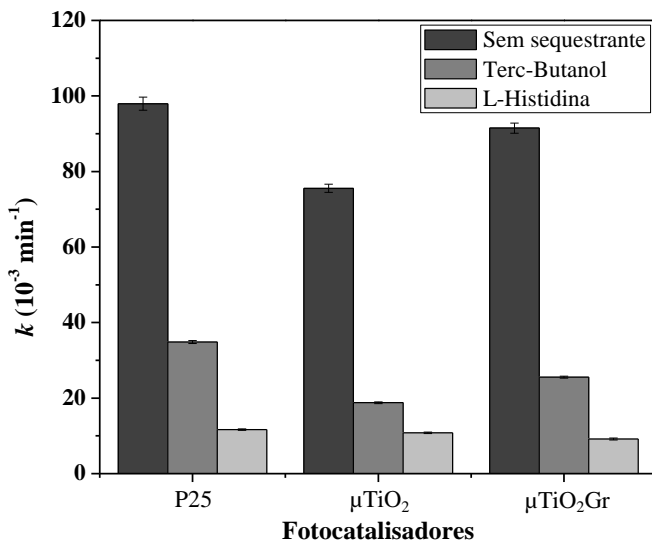


Figura 4.17 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando amostras de  $TiO_2$  em suspensão aquosa na presença de sequestrantes de ROS sob luz UV ( $C_{AM}=10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{cat}=0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{butanol}=10 \text{ mM}$ ;  $C_{histidina}=1 \text{ mM}$ ;  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $pH=5,6$ ).



Assim, pode-se concluir que o mecanismo de degradação do AM é semelhante para os três fotocatalisadores analisados e depende das reações superficiais responsáveis pela geração dos radicais presentes no meio, principalmente aquelas envolvendo a produção dos radicais de oxigênio.

## 4.2 APLICAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES EM FILMES DE TINTA

Os resultados da segunda etapa do trabalho referente à aplicação dos fotocatalisadores de dióxido de titânio em filmes de tinta serão divididos em caracterização, avaliação da atividade fotocatalítica e



estabilidade dos filmes de tinta modificados com  $\text{TiO}_2$  (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ).

#### 4.2.1 Caracterização dos Filmes de Tinta

De forma a caracterizar as tintas utilizadas neste trabalho determinou-se o pH, a densidade e a porcentagem de componentes sólidos para cada uma das amostras. Os resultados estão dispostos na Tabela 4.5.

A base de tinta acrílica utilizada apresentou valor de pH na faixa alcalina (Tabela 4.5), o que pode ser causado pela presença de cargas como o carbonato de cálcio que, quando em solução, produz uma base forte. A adição de  $\text{TiO}_2$ , de forma geral, reduziu o pH das tintas, como pode ser observado na Tabela 4.5.

Kosmulski (2011) relaciona vários trabalhos na literatura que determinam por vários métodos o ponto de carga zero do  $\text{TiO}_2$  P25. A faixa de pH na qual o ponto de carga zero do P25 pode estar é de 6-7, isto significa que, em meio básico, como é o caso da base de tinta (Tabela 4.5), a superfície das partículas do titânio comercial P25 encontra-se negativamente carregada (BOGATU; PERNIU; DUTA, 2016). O ponto de carga zero para o dióxido de titânio anatase proveniente de rotas de síntese que utilizam o isopropóxido de titânio, como precursor do  $\text{TiO}_2$  varia entre 5,7 e 6,7 (KOSMULSKI, 2011), comprovando a existência de cargas negativas na superfície desse óxido quando inserido em meio básico. O pigmento  $\text{TiO}_2$  (rutilo), de acordo com Kosmulski (2011), tem um ponto de carga zero mais elevado (pH = 8,4). Portanto, em meio básico, as partículas possuem superfície carregada negativamente, porém, com menor intensidade fazendo com que a redução seja menos acentuada (Tabela 4.5). A densidade aumentou cerca de 7% para as amostras modificadas com  $\text{TiO}_2$  (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) e 15% para a tinta comercial contendo rutilo, conforme era esperado.

A quantidade de componentes sólidos presentes em cada tinta foi determinada através da evaporação dos solventes em estufa a 60 °C durante 24 h. A película seca final é composta pela resina, cargas e aditivos presentes nas formulações de tintas. A porcentagem de sólidos secos aumentou com a adição do  $\text{TiO}_2$  para todos os casos, sendo aproximadamente 7% nas tintas modificadas com  $\text{TiO}_2$  (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) e 12% na tinta com rutilo (Tabela 4.5). As densidades das tintas modificadas com  $\text{TiO}_2$  (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) foram muito semelhantes, Tabela 4.5. A tinta comercial contendo rutilo apresenta

uma quantidade maior de  $\text{TiO}_2$  (17%) e isso se reflete em uma maior densidade e quantidade de sólidos secos como pode ser observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características das tintas com e sem  $\text{TiO}_2$ .

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Densidade (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	<b>Sólidos secos (% m/m)</b>
Base de tinta	9,55	1,26	36,34
Tinta com P25	9,06	1,35	42,71
Tinta com $\mu\text{TiO}_2$	9,05	1,35	44,21
Tinta com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	9,09	1,35	43,63
Tinta com rutilo	9,15	1,44	48,45

Após o recobrimento e antes dos testes de atividade fotocatalítica com o azul de metileno, foi realizado um tratamento que consistiu na imersão do suporte com a tinta em água durante 24 h, para determinar a estabilidade química e/ou dissolução da tinta em água. Os valores de carbono orgânico total e carbono inorgânico foram medidos para as diferentes tintas avaliadas e os resultados estão dispostos na Tabela 4.6

Tabela 4.6 - Valores de COT e IC remanescentes na água de tratamento das espumas recobertas com tinta após 24 h de imersão.

<b>Amostra</b>	<b>COT (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>IC (<math>\text{g}_{\text{tinta}}^{-1}</math>)</b>
Água destilada	2,58	0,17
Base de tinta	34,07	2,23
Tinta com P25	63,75	8,19
Tinta com $\mu\text{TiO}_2$	55,38	2,81
Tinta com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	41,90	3,83
Tinta com rutilo	59,94	4,47

No tratamento com água destilada, todas as tintas liberaram substâncias que aumentaram tanto o carbono orgânico quanto o inorgânico como pode ser observado na Tabela 4.6. A base de tinta foi a que apresentou os menores valores de COT e IC. O carbono orgânico foi maior para a tinta contendo P25 seguida pelas tintas com rutilo,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ . Esses valores podem ter sido elevados pela dissolução da resina ou outros compostos presentes na formulação da tinta. Quando o  $\text{TiO}_2$  é adicionado essa quantidade aumenta em todos os casos inclusive

na tinta com o pigmento rutilo (Tabela 4.6), possivelmente por causa do aumento da porosidade do filme. Por outro lado, a variação de carbono inorgânico não foi tão elevada e pode ser atribuída à dissolução de substâncias inorgânicas presentes na composição das tintas como as cargas minerais.

Dessa forma, verificou-se a necessidade de realizar esse tratamento prévio com o objetivo de eliminar compostos presentes nas superfícies dos filmes de tinta que possam bloquear o acesso a superfície ativa do  $\text{TiO}_2$ . Tryba et al. (2015) também mostraram a importância de submeter a superfície de tinta fotocatalítica a uma lavagem com água destilada para aumentar a atividade.

Testes cíclicos de exposição da tinta com  $\text{TiO}_2$  P25 à luz e água foram realizados, porém os valores de COT e IC determinados ao longo dos 4 ciclos (120 min) foram muito baixos e permaneceram constantes por isso não foram mostrados. No entanto, esses experimentos comprovam que após a realização do tratamento, a quantidade de carbono orgânico e inorgânico presente no meio é reduzida.

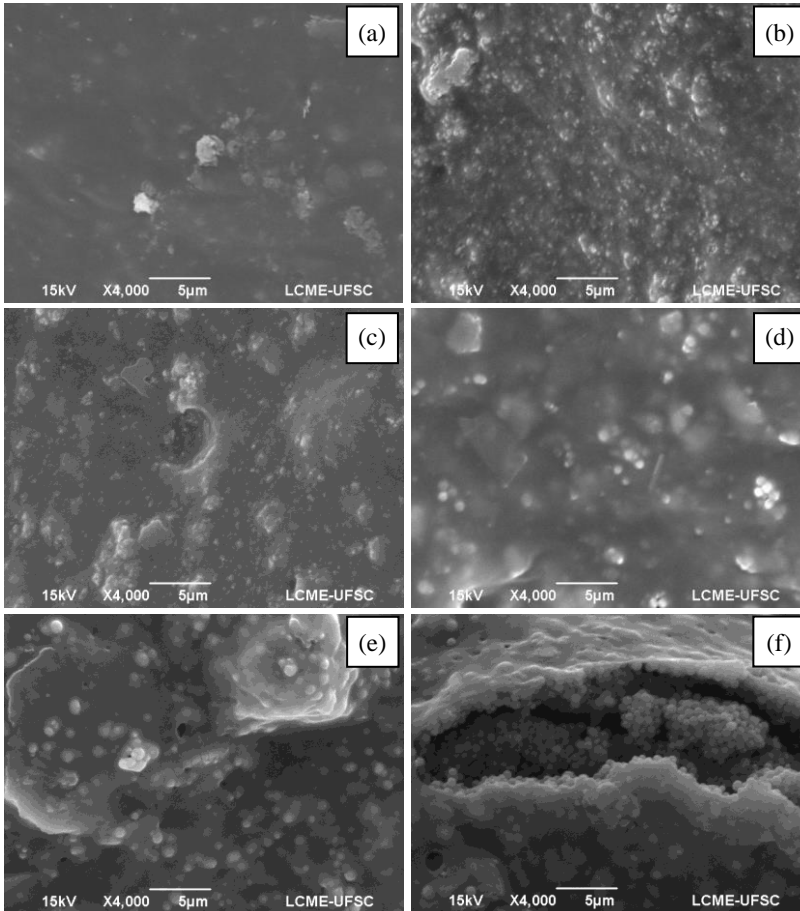
#### 4.2.1.1 Análise morfológica

Para avaliar a morfologia e identificar as diferenças relacionadas com a adição do  $\text{TiO}_2$  nas formulações, as superfícies dos filmes de tinta foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e as imagens são apresentadas na Figura 4.18.

Nas imagens da Figura 4.18 (b-e) é possível observar as partículas de dióxido de titânio presentes na superfície dos filmes, tornando-os rugosos, diferentemente do filme formado pela base de tinta sem  $\text{TiO}_2$ , que tem uma superfície mais lisa (4.18 a). Além disso, na base da tinta, podem ser vistas grandes partículas insolúveis na resina e atribuídas a outros componentes, tais como as cargas ou os aditivos (TRYBA et al., 2014). Para a tinta comercial contendo rutilo, Figura 4.18 (b), e o filme de tinta contendo P25, Figura 4.18 (c), a rugosidade é formada pelas partículas de  $\text{TiO}_2$  dispostas uniformemente sobre a superfície. Na Figura 4.18 (d) é possível observar claramente a presença das esferas de dióxido de titânio ( $\mu\text{TiO}_2$ ) na superfície e em alguns pontos a presença de esferas aglomeradas. O filme de tinta contendo o composto  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  tem as esferas mais expostas e uniforme dispersas na superfície, Figura 4.18 (e). Apesar do grafeno melhorar a dispersão das esferas na superfície da tinta, verifica-se na Figura 4.18 (f) a existência de grandes aglomerados formados por microsferas. Esses

aglomerados também foram encontrados no filme de tinta contendo  $\mu\text{TiO}_2$ .

Figura 4.18 - Imagens de MEV da base de tinta sem  $\text{TiO}_2$  (a), tinta comercial com  $\text{TiO}_2$  rutilo (b), tinta com  $\text{TiO}_2$  P25 (c), tinta com  $\mu\text{TiO}_2$  (d) e tinta com  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (e, f).

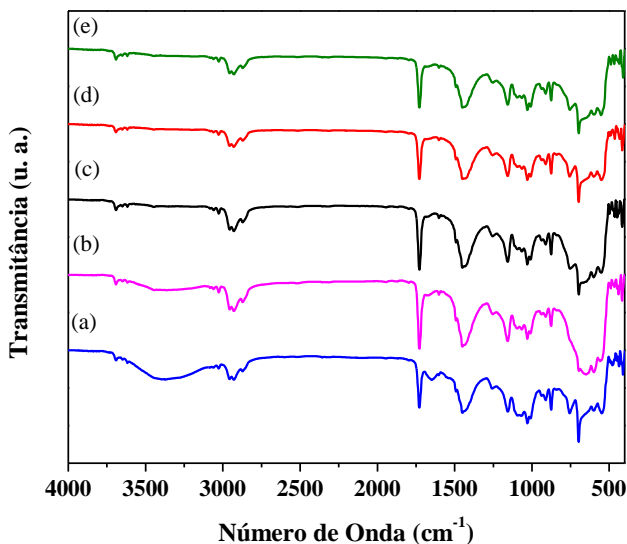


Na Figura 4.18 (e) ficam evidentes pequenos orifícios possivelmente formados durante a evaporação do solvente presente na formulação de tinta durante a etapa de secagem. Esses orifícios também foram observados nos outros filmes de tinta, porém não estão evidenciados nas imagens aqui dispostas.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de FTIR para as tintas com (rutilo, P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) e sem  $\text{TiO}_2$  são mostrados na Figura 4.19.

Figura 4.19 - Espectros de FTIR da tinta sem  $\text{TiO}_2$  (a) e das tintas contendo rutilo (b),  $\text{TiO}_2$  P25 (c),  $\mu\text{TiO}_2$  (d) e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (e).



Os espectros obtidos para os filmes de tinta, Figura 4.19, são muito similares, exceto pela banda centrada em  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento O–H, característica da água adsorvida (CRESCENZO et al., 2014), que aparece nas curvas da base de tinta e da tinta comercial contendo rutilo, porém não é identificada nas demais tintas.

As bandas de absorção centradas em  $1724$  e  $1158\text{ cm}^{-1}$  são características da resina acrílica utilizada como ligante da tinta (VINU; MADRAS, 2008; PÁVIA et al., 2009; SOLBES-GARCÍA et al., 2017). O pico em  $1724\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com as vibrações de grupos carbonila (C=O), enquanto o pico em  $1158\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento de grupos éster (C–C(=O)–O) (NGUYEN et al., 2016; SOLBES-GARCÍA et al., 2017). As bandas identificadas entre  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  também estão frequentemente presentes na resina acrílica e podem ser atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos

alcanos (C–H) (PÁVIA et al., 2009; SOLBES-GARCÍA et al., 2017). Além dessas bandas, ainda estão presentes nos espectros das tintas as vibrações de estiramento C=C de grupos alquenos em  $1648\text{ cm}^{-1}$  (PÁVIA et al., 2009; PINTUS; WEI; SCHREINER, 2016). O pico observado em  $1492\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao anel esquelético C–C aromático (ECCO et al., 2017). Em  $1452\text{ cm}^{-1}$  verifica-se uma grande banda de absorção característica de vibrações C–H de grupos  $-\text{CH}_3$  (VINU; MADRAS, 2008; PÁVIA et al., 2009). Entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  existem vibrações de alongamento associadas à ligação C–O (PÁVIA et al., 2009). Identifica-se na faixa de  $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$  vibrações fora do plano relacionadas com os grupos C–H aromáticos (PÁVIA et al., 2009).

Crescenzo et al. (2014) e Solbes-García et al. (2017) relacionam as bandas em  $2955$ ,  $2933$ ,  $1728$ ,  $1445$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$  ao copolímero BA-MMA, geralmente utilizado nas formulações de resina acrílica, devido a sua maior compatibilidade com os tensoativos e hidrofiliçidade. Crescenzo et al. (2014) ainda identificam a absorção em  $872\text{ cm}^{-1}$  como sendo característica de materiais inorgânicos, mais especificamente relacionada com o grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

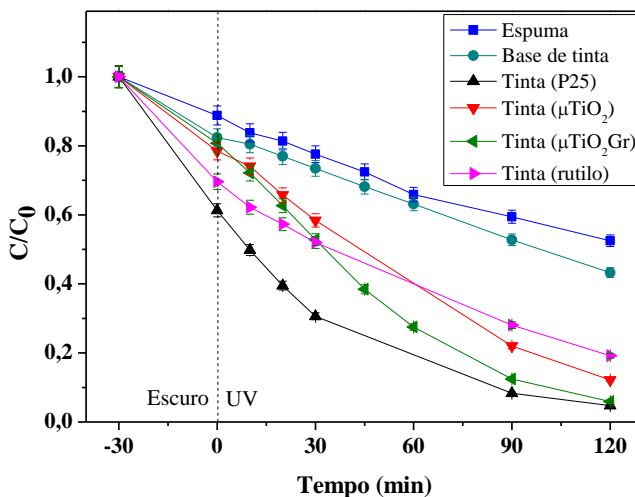
Nos espectros da Figura 4.19 não foram identificados os picos característicos das vibrações de estiramento Ti–O–Ti, encontrados em  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $480\text{ cm}^{-1}$  na Figura 4.14 e relacionados com o  $\text{TiO}_2$ . Os espectros apresentados na Figura 4.18 estão de acordo com o que é relatado na literatura para tintas acrílicas (CRESCENZO et al., 2014; PINTUS; WEI; SCHREINER, 2016; SOLBES-GARCÍA et al., 2017).

#### 4.2.2 Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Filmes de Tinta

A atividade fotocatalítica dos diferentes filmes de tinta é mostrada na Figura 4.20. Adicionalmente, foram realizados testes com a espuma sem tinta e a espuma recoberta com a base de tinta para avaliar o efeito do suporte e da base de tinta na degradação do AM.

A espuma utilizada como suporte tem pouca influência, assim como a base de tinta que, apesar de adsorver mais corante no escuro, apresenta uma curva de fotodegradação com inclinação semelhante à do suporte (Figura 4.20) e a fotólise (Figura 4.15). Dessa forma, quando não há adição de  $\text{TiO}_2$ , a degradação da cor pode ser atribuída à fotólise. Observa-se na Figura 4.20 que o filme de tinta contendo P25 apresenta a maior atividade fotocatalítica seguida pelos filmes com  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ,  $\mu\text{TiO}_2$  e rutilo.

Figura 4.20 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  AM utilizando os filmes de tinta com  $\text{TiO}_2$  P25,  $\mu\text{TiO}_2$ ,  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  e rutilo ( $T=20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=5,6$ ).



Em geral, a adição de anatase  $\text{TiO}_2$  na tinta proporcionou um aumento na quantidade de corante adsorvido (Figura 4.20). A adsorção de AM foi maior na tinta contendo P25 do que naquela com  $\mu\text{TiO}_2$ , ao contrário da suspensão aquosa. Este resultado pode ser explicado pela menor exposição das microesferas que estão imersas na matriz polimérica da tinta e, devido às dimensões micrométricas, a parte que fica em contato com o corante é menor. As nanopartículas de P25, também estão imersas na matriz polimérica da tinta, porém bem distribuídas na superfície aumentando, assim, o contato com o corante e, consequentemente, a adsorção.

A degradação do corante observada na tinta comercial contendo rutilo como pigmento pode estar associada à fotocatalise heterogênea ou ao fenômeno de sensibilização do  $\text{TiO}_2$  provocado pelo AM que é capaz de absorver luz e formar radicais que aceleram a degradação (MILLS; HILL; ROBERTSON, 2012; SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2016). Tryba e colaboradores (2014) verificaram que uma formulação de tinta acrílica de base aquosa comercial, contendo rutilo como pigmento, apresentou atividade fotocatalítica em luz UV degradando um poluente orgânico em meio gasoso.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 3.4) também foi ajustado aos dados experimentais obtidos para a degradação

fotocatalítica do AM utilizando os filmes de tinta, Figura 4.20. As constantes de velocidade são apresentadas na Tabela 4.7. Comparativamente, o valor da constante de velocidade obtida para a fotólise também foi adicionado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação do AM utilizando os filmes de tinta.

	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$R^2$
Fotólise	4,2±0,2	0,987
Espuma	4,5±0,2	0,998
Base de tinta	5,1±0,1	0,995
Tinta com TiO <sub>2</sub> P25	21,8±0,2	0,999
Tinta com $\mu\text{TiO}_2$	15,4±0,2	0,984
Tinta com $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$	19,6±0,2	0,981
Tinta com rutilo	10,6±0,2	0,998

A degradação do AM ocorre lentamente nos testes realizados com a espuma sem tinta e a base de tinta sem TiO<sub>2</sub> (Tabela 4.7). A redução da fotoatividade do TiO<sub>2</sub> quando inserido na tinta é compreensível porque as partículas imobilizadas estão menos expostas ao corante e aos fótons em comparação com as partículas em suspensão. No entanto, o filme de tinta com P25 mantém a diferença de 30% na atividade fotocatalítica em relação ao filme com  $\mu\text{TiO}_2$ , de forma análoga aos fotocatalisadores em suspensão (Tabela 4.4). O filme de tinta com o composto  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  apresentou uma constante de velocidade muito próxima à do P25, Tabela 4.7. A eficiência fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> P25, imobilizado em filmes de tintas, para degradação de poluentes em meio líquido ou gasoso tem sido comprovada em diversos trabalhos da literatura (BAUDYS et al., 2015; BOGATU; PERNIU; DUTA, 2016).

A fotoatividade do pigmento de dióxido de titânio (rutilo) é frequentemente diminuída pelo revestimento das partículas com substâncias inorgânicas (CHA et al., 2006; KATANGUR; PATRA; WARNER, 2006; LEE; KOO; YOO, 2012; WEI et al., 2013). Assim, apesar de apresentar atividade fotocatalítica (Tabela 4.7), a tinta comercial contendo rutilo como pigmento é aquela com a menor constante de velocidade.

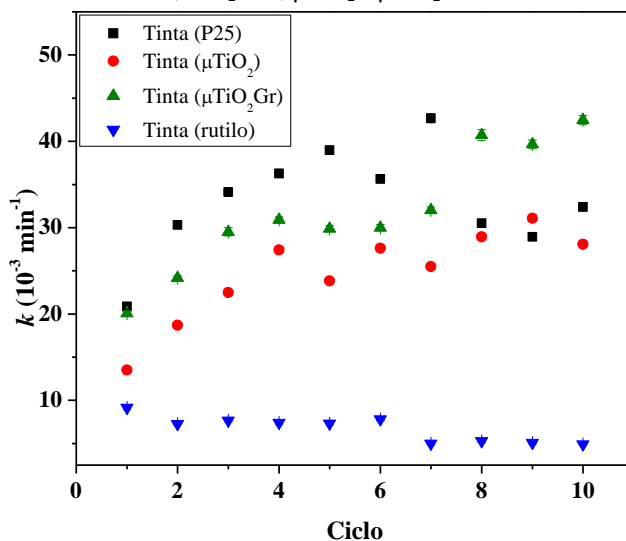
### 4.2.3 Estabilidade dos Filmes de Tinta

A estabilidade e a atividade fotocatalítica dos filmes de tinta são os dois aspectos mais importantes a serem considerados para a



preparação de uma boa tinta fotocatalítica. Dessa forma, é necessário alcançar um equilíbrio entre estes aspectos para que exista atividade fotocatalítica, mas que a fotodegradação do filme seja controlada dentro de limites que garantam sua estabilidade durante o uso. Neste trabalho, destaca-se o estudo da estabilidade de filmes de tinta contendo  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) e uma tinta de referência contendo rutilo pigmentar durante 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução de azul de metileno. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a análise cíclica são mostradas na Figura 4.21.

Figura 4.21 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para os experimentos cíclicos de fotodegradação de AM usando a tinta comercial contendo rutilo,  $\text{TiO}_2$  P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ .



O processo de degradação para um filme de tinta contendo partículas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalíticas de acordo com Van Driel et al. (2017) assume os seguintes passos: filme de tinta intacto (fase 1), degradação inicial da superfície da película de tinta (fase 2), exposição de partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície (fase 3) e esfarelamento do filme de tinta (fase 4).

Deste modo, o aumento da atividade fotocatalítica observado nos ciclos iniciais para a tinta contendo P25 ocorre porque este fotocatalisador degrada rapidamente o ligante em torno das suas nanopartículas (Figura 4.21). A camada seguinte de nanopartículas é

então exposta e o mesmo processo repetido resultando numa erosão rápida da película de tinta e reduzindo a fotoatividade tal como pode ser observado na Figura 4.21. O aumento de atividade fotocatalítica ocasionado pela degradação do ligante e consequente exposição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P25 também foi reportado por Baudys e colaboradores (2015).

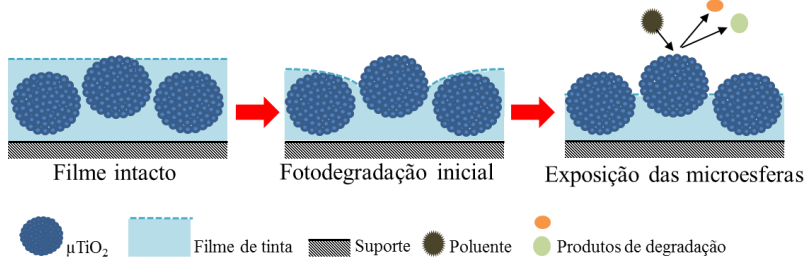
Ao contrário da tinta que contém anatase, a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem para a degradação do AM da tinta com rutilo (Figura 4.21) diminui ao longo dos ciclos. Este comportamento pode estar relacionado com a perda das partículas de  $\text{TiO}_2$  pigmentares da película.

O uso de  $\text{TiO}_2$  com dimensões micrométricas reduz muito a área de contato entre o fotocatalisador e o ligante orgânico. Além disso, as microesferas sintetizadas neste trabalho têm uma estrutura mesoporosa dando ao fotocatalisador uma área superficial elevada que, no entanto, não está completamente em contato com a película de tinta. Na Figura 4.21, o aumento da atividade fotocatalítica nos ciclos iniciais do filme de tinta contendo  $\mu\text{TiO}_2$  pode também estar associado à degradação inicial do ligante ao redor das partículas e consequente exposição do fotocatalisador na superfície. Nos ciclos seguintes, a atividade fotocatalítica aumenta ou permanece constante e isto significa que as microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  estão expostas e ainda presentes de forma aderida a superfície da tinta. O importante efeito de absorção de luz no interior dos mesoporos contribui para que exista atividade fotocatalítica dentro das microesferas de  $\text{TiO}_2$  expostas na superfície da tinta sem afetar grandemente a matriz polimérica da tinta (TRYBA et al., 2015; GRABOWSKA et al., 2016).

A constante de velocidade da tinta contendo o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  só aumentou durante os testes cíclicos realizados (Figura 4.21), apresentando nos últimos ciclos constantes de velocidade maiores do que o filme de tinta com P25. Esse resultado é explicado pelo fato do compósito à base de  $\text{TiO}_2$  e grafeno ( $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) ter a dimensão micrométrica das esferas, que reduz o contato do fotocatalisador com a matriz polimérica da tinta, a elevada área superficial ocasionada pela mesoporosidade e a atividade fotocatalítica aumentada pela adição do grafeno. A desvantagem de utilizar esse compósito em tintas para construção civil é a restrição de cor causada pela presença do grafeno, que confere um tom acinzentado à formulação. No entanto, a aplicação dessa formulação pode ser direcionada para locais onde a cor não é a prioridade.

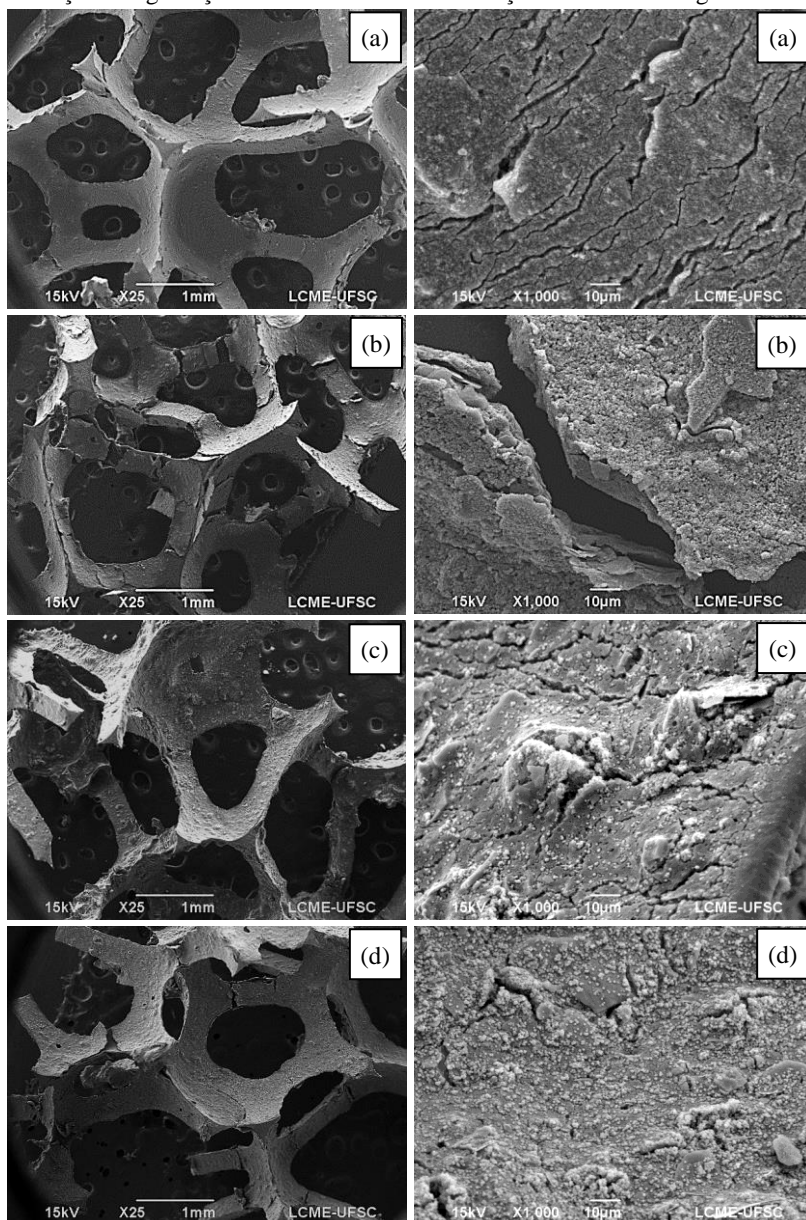
Com base nos resultados obtidos a partir dos testes cíclicos, foi proposto um mecanismo de degradação para o filme de tinta acrílica contendo os fotocatalisadores à base de microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  sintetizados neste trabalho. Esse mecanismo é representado pela Figura 4.22 e consiste em duas etapas de degradação após a irradiação constante do filme intacto por uma fonte de luz: a fotodegradação inicial do filme de tinta e na sequência a exposição das microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ . A evolução da degradação parcial do filme é representada pelo aumento da atividade fotocatalítica observado tanto para  $\mu\text{TiO}_2$  quanto para o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  nos 4 primeiros ciclos da na Figura 4.21. Quando as microesferas são expostas, o poluente e a fonte de irradiação podem então ter acesso à área superficial presente no interior das partículas permitindo que atividade fotocatalítica se mantenha ou aumente ao longo dos ciclos subsequentes para ambos os fotocatalisadores à base de microesferas mesoporosas, Figura 4.21.

Figura 4.22 - Mecanismo proposto para degradação de um filme de tinta contendo fotocatalisadores à base de microesferas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ .



A morfologia, estabilidade e integridade das películas de tinta foram avaliadas por análise MEV após os 10 ciclos de adsorção e fotocatalise realizados com a solução de AM (Figuras 4.23 e 4.24).

Figura 4.23 - Imagens de MEV da tinta comercial com  $\text{TiO}_2$  rutilo (a), tinta com  $\text{TiO}_2$  P25 (b), tinta com  $\mu\text{TiO}_2$  (c) e tinta com  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (d) após 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  AM.



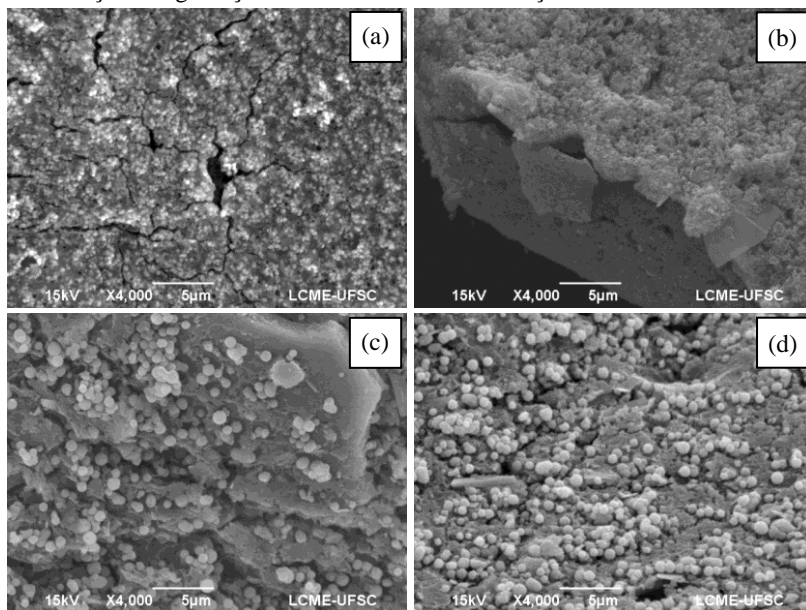
Após os testes cíclicos, todos os filmes de tinta apresentaram modificações morfológicas relacionadas à degradação, Figura 4.23. A película que apresentou a maior destruição foi a de P25 com uma quantidade considerável de rupturas na superfície, Figura 4.23 (b). As fissuras observadas na superfície da película de tinta contendo  $\mu\text{TiO}_2$ , Figura 4.23 (c), foram agravadas pela presença dos aglomerados de esferas identificados na superfície das tintas. Tem sido mostrado na literatura que aglomerados de fotocatalisador podem causar fragilidade superficial e atuar como locais de iniciação de fissuras e microcavidades (NGUYEN et al., 2016). Os mesmos aglomerados de esferas foram observados na superfície da tinta contendo o compósito  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ , Figura 4.23 (d). Dessa forma, verifica-se a importância de realizar uma boa dispersão das esferas para evitar os aglomerados e a consequente formação de grandes fissuras nas tintas contendo as microesferas de  $\text{TiO}_2$ . Comparando os filmes de tinta fotocatalíticos é evidente que a degradação com as micropartículas é substancialmente menor do que com as nanopartículas.

Maiores aproximações das superfícies das tintas após os 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica do AM são apresentadas na Figura 4.24. Verifica-se que, após os testes cíclicos, as partículas de  $\text{TiO}_2$  ainda estão presentes nas superfícies dos filmes de tinta, assim como foi proposto no mecanismo da Figura 4.22. A tinta contendo rutilo apresenta pequenas fissuras e pontos onde é possível observar a perda de partículas de  $\text{TiO}_2$ , Figura 4.24 (a). Na superfície do filme de tinta contendo P25, ao contrário do filme contendo rutilo, é possível visualizar uma grande fissura ocasionada pela elevada atividade fotocatalítica, também associada ao tamanho nanométrico das partículas de P25 que causa grande degradação da superfície. Baudys et al. (2015) também mostraram as modificações na morfologia de uma tinta acrílica contendo P25 após repetidos testes sob luz UV e água. Os autores verificaram a erosão das partículas de fotocatalisador da superfície e atribuíram tal efeito à degradação fotocatalítica do ligante ao redor das partículas. Isso indica que o modelo de degradação dos filmes de tinta proposto por Van Driel (2017), Figura 4.22, está de acordo com os resultados experimentais apresentados neste trabalho para as nanopartículas de P25.

Os filmes de tinta contendo  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ , Figuras 4.24 (c) e (d), apresentam características morfológicas semelhantes entre si com as esferas distribuídas pela superfície, mas não imersas na matriz polimérica da tinta, como foi observado nas superfícies das tintas antes dos testes cíclicos (Figura 4.18). Ainda assim, após os testes cíclicos as

esferas se mantêm na superfície da tinta justificando a elevada atividade fotocatalítica dos filmes de tinta ao longo dos ciclos (Figura 4.22).

Figura 4.24 - Imagens de MEV das superfícies das tintas comercial com  $\text{TiO}_2$  rutilo (a), com  $\text{TiO}_2$  P25 (b), com  $\mu\text{TiO}_2$  (c) e com  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  (d) após 10 ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo AM.



Este é um resultado importante porque demonstra que, sob as severas condições de envelhecimento aplicadas neste estudo, e, apesar da fraca seletividade das partículas de  $\text{TiO}_2$  fotoativas, as tintas modificadas com  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  mostram atividade fotocatalítica e, ao mesmo tempo, a degradação do ligante é reduzida em comparação ao filme de tinta contendo nanopartículas de P25.

## 5 CONCLUSÕES

O dióxido de titânio sintetizado através de uma combinação de dois métodos – sol-gel e tratamento hidrotérmico – apresentou a forma esférica esperada e uma atividade fotocatalítica, medida a partir da remoção de cor do azul de metileno, 30% menor que o dióxido de titânio comercial P25. A partir das microesferas de dióxido de titânio sintetizadas, foi desenvolvido um fotocatalisador composto  $\text{TiO}_2$ /grafeno através do método solvotérmico que apresentou atividade fotocatalítica em suspensão semelhante a do P25.

Os testes com conhecidos sequestrantes de  $\bullet\text{OH}$  e  $^1\text{O}_2$ , o terc-butanol e a L-histidina, foram realizados para avaliar as espécies reativas de oxigênio responsáveis pelo efeito fotocatalítico dos fotocatalisadores em suspensão. O mecanismo de degradação do AM é semelhante para os três fotocatalisadores analisados (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) e depende em parte dos radicais hidroxila mas, principalmente, do oxigênio singlete sendo que ambos são gerados a partir das reações superficiais.

A imobilização do dióxido de titânio (P25,  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$ ) nos filmes de tinta fez com que a atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno fosse inferior àquela apresentada pelo dióxido de titânio em suspensão. Resultado que já era esperado devido às limitações de transferência de massa e energia atribuídas a imobilização em um suporte. Ainda assim, os filmes de tinta contendo P25 e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  apresentam a maior atividade fotocatalítica sendo 30 % maior que o filme de tinta com  $\mu\text{TiO}_2$ .

Na sequência do trabalho, a resistência e durabilidade dos filmes de tinta fotocatalítica foram avaliadas após repetidos ciclos de exposição a uma solução de azul de metileno e luz UV. Os filmes de tinta contendo  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  mostraram boa atividade fotocatalítica ao longo dos ciclos quando comparados à tinta comercial contendo rutilo. Além da atividade fotocatalítica, as tintas com  $\mu\text{TiO}_2$  e  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  apresentaram maior estabilidade que a tinta contendo P25 nas mesmas condições. Deste modo, as microesferas de  $\mu\text{TiO}_2$  conferem razoável atividade fotocatalítica e, ao mesmo tempo, a morfologia e o tamanho das partículas são adequados para contornar a degradação severa do ligante aumentando, conseqüentemente, o tempo de vida da tinta.

Por fim, o filme contendo  $\mu\text{TiO}_2\text{Gr}$  se destaca pela elevada atividade fotocatalítica ao longo dos ciclos e estabilidade aumentada em relação ao filme contendo nanopartículas de P25.





## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a estabilidade das tintas contendo os fotocatalisadores por mais ciclos de adsorção e degradação fotocatalítica, a fim de determinar o comportamento e a durabilidade dos filmes após os 10 ciclos.
- Sintetizar o compósito utilizando um grafeno ou óxido de grafeno com morfologia regular e outra metodologia.
- Submeter as tintas contendo os fotocatalisadores sintetizados a testes de variação de cor, brilho e durabilidade, também utilizados na indústria para verificar a qualidade das tintas.
- Medir a energia superficial dos filmes de tinta pelo ângulo de contato ao longo dos testes para avaliar a propriedade autolimpante das tintas.
- Realizar testes com microrganismos com a finalidade de verificar a existência de atividade antimicrobiana nos filmes de tinta contendo os fotocatalisadores.
- Avaliar a eficiência dos filmes de tinta na degradação de poluentes presentes em meio gasoso como o NOx.
- Testar as tintas com fotocatalisadores para aplicações em escala real.
- Determinar a concentração ótima de microesferas na formulação de tinta.
- Testar a adição de surfactantes para melhorar a dispersão das microesferas na superfície dos filmes de tinta.
- Avaliar a interferência de outros componentes da formulação de tinta, como o pigmento TiO<sub>2</sub> (rutilo) ou o carbonato de cálcio, na atividade fotocatalítica.



## REFERÊNCIAS

ABRAMOVIĆ, B.; ŠOJIC, D.; DESPOTOVIĆ, V.; VIONE, D.; PAZZI, M.; CSANÁDI, J.. A comparative study of the activity of TiO<sub>2</sub> Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1-2, p. 191-198, 2011.

ÁGUIA, C.; ÂNGELO, J.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A.. Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 77-83, 2010.

ÁGUIA, C.; ÂNGELO, J.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A.. Photo-oxidation of NO using an exterior paint – Screening of various commercial titania in powder pressed and paint films. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 7, p. 1724-1732, 2011.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; SANDOVAL, G.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MALTBY, J.. Photocatalytic coatings for environmental applications. **Photochemistry and Photobiology**, v. 81, n. 2, p.279-290, 2005.

ALUA, P. M. N. C.. **Optimização da opacidade de tintas aquosas**. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B.. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59-66, 2013.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A.. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522-539, 2013.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MENDES, A.. Highly active photocatalytic paint for NO<sub>x</sub> abatement under real-outdoor conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 484, p.17-25, 2014.

APPAVU, B.; KANNAN, K.; THIRIPURANTHAGAN, S.. Enhanced visible light photocatalytic activities of template free mesoporous nitrogen doped reduced graphene oxide/titania composite catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p.184-193, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12554**: Tintas para edificações não industriais - Terminologia. São Paulo: ABNT, 2013. 7 p.

ATHANASEKOU, C.; ROMANOS, G. E.; PAPAGEORGIOU, S.K.; MANOLIS, G. K.; KATSAROS, F.; FALARAS, P.. Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p.171-180, 2017.

AUVINEN, J.; WIRTANEN, L.. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 18, p.4101-4112, 2008.

BALDISSARELLI, V. Z.; SOUZA, T.; ANDRADE, L.; OLIVEIRA, L. F. C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-exfoliated graphite oxide composite using an ecofriendly graphite oxidation method. **Applied Surface Science**, v. 359, p.868-874, 2015.

BAUDYS, M.; KRÝSA, J.; ZLÁMAL, M.; MILLS, A.. Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p.83-87, 2015.

BAUDYS, M.; KRÝSA, J.; MILLS, A.. Smart inks as photocatalytic activity indicators of self-cleaning paints. **Catalysis Today**, v. 280, p.8-13, 2017.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. ACM. Photocatalytic degradation for environmental applications - a

review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 1, p.102-116, 2001.

BLEDOWSKI, M.; WANG, L.; RAMAKRISHNAN, A.; KHAVRYUCHENKO, O. V.; KHAVRYUCHENKO, V. D.; RICCI, P. C.; STRUNK, J.; CREMER, T.; KOLBECK, C.; BERANEK, R.. Visible-light photocurrent response of TiO<sub>2</sub>-polyheptazine hybrids: evidence for interfacial charge-transfer absorption. **Physical Chemistry Chemical Physics: Pccp**, v. 13, n. 48, p. 21511-21519, 2011.

BOGATU, C.; PERNIU, D.; DUTA, A.. Challenges in developing photocatalytic inks. **Powder Technology**, v. 287, p.82-95, 2016.  
BRANCHER, M.. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H<sub>2</sub>S em um reator anular**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BURWELL, R. L. IUPAC, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Appendix II, Pure Applied Chemistry, v.46, p. 71-90, 1976.

CARIOCA, A. C.; COSTA, G. M.; BARRÓN, V; FERREIRA, C. M.; TORRENT, J.. Aplicação da espectroscopia de reflectância difusa na quantificação dos constituintes de bauxita e de minério de ferro. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 2, p.199-204, 2011.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A.. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

CHA, H. J.; PARK, O. K.; KIM, Y. H.; CHA, H. G.; KANG, Y. S.. Treatment of TiO<sub>2</sub> for the suppression of photo-catalytic property and dispersion stability. **International Journal of Nanoscience**, v. 05, n. 6, p.795-801, 2006.

CHEN, D.; HUANG, F.; CHENG, Y.; CARUSO, R. A.. Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> beads with high surface areas and controllable pore sizes: A superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 21, p. 2206-2210, 2009.

CHEN, D.; CAO, L.; HUANG, F.; IMPERIA, P.; CHENG, Y.; CARUSO, R. A.. Synthesis of monodisperse mesoporous titania beads with controllable diameter, high surface areas, and variable pore diameters (14–23 nm). **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 12, p.4438-4444, 2010.

CHEN, D.; HUANG, F.; CAO, L.; CHENG, Y. B.; CARUSO, R. A.. Spiky mesoporous anatase titania beads: A metastable ammonium titanate-mediated synthesis. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 43, p.13762-13769, 2012.

COLLAZZO, G. C.. **Síntese e caracterização de nanocristais de TiO<sub>2</sub> via processo hidrotérmico e sua atividade na fotodegradação de um corante da indústria coureira**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

COLOMBO, A.; TASSONE, F.; SANTOLINI, F.; CONTIELLO, N.; GAMBIRASIO, A.; SIMONUTTI, R.. Nanoparticle-doped large area PMMA plates with controlled optical diffusion. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 16, p.2927-2934, 2013.

CRESCENZO, M. M.; ZENDRI, E.; SÁNCHEZ-PONS, M.; FUSTER-LÓPEZ, L.; YUSÁ-MARCO, D. J.. The use of waterborne paints in contemporary murals: Comparing the stability of vinyl, acrylic and styrene-acrylic formulations to outdoor weathering conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p.285-293, 2014.

DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 91-95, 2003.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M.. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 77-82, 2006.

DUTTA, P. K.; PEHKONEN, S. O.; SHARMA, V. K.; RAY, A. K.. Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl

Radicals. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 6, p.1827-1834, 2005.

ECCO, L.G.; ROSSI, S.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.. Color variation of electrophoretic styrene-acrylic paints under field and accelerated ultraviolet exposure. **Materials & Design**, v. 116, p.554-564, 2017.

EVONIK. **Technical Information: AEROXIDE®**, **AERODISP®** and **AEROPERL®** Titanium Dioxide as Photocatalyst. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>>. Acesso em: 08 mar. 2017.

FAIRBANKS, M.. **Tintas e revestimentos: Produtores globais de TiO<sub>2</sub> investem em inovação e redução de custos**. 2004. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/tintas-e-revestimentos-produtores-globais-de-tio2-investem-em-inovacao-e-reducao-de-custos/>>. Acesso em: 05 maio 2016.

FENG, X.; XING, W.; SONG, L.; HU, Y.; LIEW, K. M.. TiO<sub>2</sub> loaded on graphene nanosheet as reinforcer and its effect on the thermal behaviors of poly(vinyl chloride) composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p.524-531, 2015.

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

GALLUS, M.; AKYLAS, V.; BARMAS, F.; BEELDENS, A.; BOONEN, E.; BORÉAVE, A.; CAZAUNAU, M.; CHEN, H.; DAËLE, V.; DOUSSIN, J. F.; DUPART, Y.; GAIMOZ, C.; GEORGE, C.; GROSSELIN, B.; HERRMANN, H.; IFANG, S.; KURTENBACH, R.; MAILLE, M.; MELLOUKI, A.; MIET, K.; MOTHE, F.; MOUSSIOPOULOS, N.; POULAIN, L.; RABE, R.; ZAPF, P.; KLEFFMANN, J.. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO<sub>x</sub> abatement results. **Building and Environment**, v. 84, p.125-133, 2015.

GAO, M.; ZHU, L.; ONG, W. L.; WANG, J.; HO, G. W.. Structural design of TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst for H<sub>2</sub> production and degradation applications. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 10, p.4703-4726, 2015.

GENENA, A. K.. **Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, fenton, foto-fenton, foto-peroxidação e ozonização.** 2009. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GENG, Q.; WANG, X.; TANG, S.. Heterogeneous photocatalytic degradation kinetic of gaseous ammonia over nano-TiO<sub>2</sub> supported on latex paint film. **Biomedical and Environmental Sciences**, v. 21, n. 2, p.118-123, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

GRABOWSKA, E.; MARCHELEK, M.; KLIMCZUK, T.; TRYKOWSKI, G.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.. Noble metal modified TiO<sub>2</sub> microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p.191-206, 2016.

GUO, X.; LI, Q.; ZHANG, M.; LONG, M.; KONG, L.; ZHOU, Q.; SHAO, H.; HU, W.; WEI, T.. Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO<sub>2</sub> nanotube based on the role of singlet oxygen. **Chemosphere**, v. 120, p.521-526, 2015.

HE, Z.; ZHU, Z.; LI, J.; ZHOU, J.; WEI, N.. Characterization and activity of mesoporous titanium dioxide beads with high surface areas and controllable pore sizes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p.133-139, 2011.

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

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p.361-377, 1993.



HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E.. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p.1339-1339, 1958.

HUSSAIN, M.; CECCARELLI, R.; MARCHISIO, D. L.; FINO, D.; RUSSO, N.; GEOBALDO, F.. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 45-51, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **10.678**: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. Geneva: ISO, 2010. 18 p.

ISMAIL, A. A.; GEIOUSHY, R. A.; BOUZID, H.; AL-SAYARI, S. A.; AL-HAJRY, A.; BAHNEMANN, D. W.. TiO<sub>2</sub> decoration of graphene layers for highly efficient photocatalyst: Impact of calcination at different gas atmosphere on photocatalytic efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p.62-70, 2013.

ITALCEMENTI. **TX Active**: The photocatalytic active principle. 2009. Disponível em:  
<<http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/96036B14-4C6D-4E07-9854-1B1CE1AD6593/0/TXactivetechnicalreport2009.pdf>>. Acesso em: 05 jul. 2015.

IUPAC.. **Compendium of Chemical Terminology**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

KATANGUR, P.; PATRA, P. K.; WARNER, S. B.. Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p.2437-2442, out. 2006.

KARTHIK, P.; VINOTH, R.; BABU, S. G.; WEN, M.; KAMEGAWA, T.; YAMASHITA, H.; NEPPOLIAN, B.. Synthesis of highly visible light active TiO<sub>2</sub>-2-naphthol surface complex and its application in photocatalytic chromium(VI) reduction. **Rsc Adv**, v. 5, n. 50, p.39752-39759, 2015.

- KIM, D. S.; KWAK, S.. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 110-118, 2007.
- KIM, H.; MOON, G.; DAMIÁN, M.; YISEUL, P.; CHOI, W.. Solar photoconversion using graphene/TiO<sub>2</sub> composites: Nanographene shell on TiO<sub>2</sub> core versus TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene sheet. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p.1535-1543, 2012.
- KIM, T.; PARK, M.; KIM, H. Y., PARK, S.. Preparation of flower-like TiO<sub>2</sub> sphere/reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 239, p.91-98, 2016.
- KOHTANI, S.; YOSHIOKA, E.; MIYABE, H.. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. In: KARAMÉ, I. (Ed.). **Hydrogenation**, 2012. Cap. 12. p. 291-308. Disponível em: <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/39733.pdf>>. Acesso em: 03 fev. 2016.
- KOSMULSKI, M.. The pH-dependent surface charging and points of zero charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 1, p.1-15, 2011.
- LANDMANN, M; RAULS, E.; SCHMIDT, W G.. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503-195509, 2012.
- LEE, E.; HONG, J.; KANG, H.; JANG, J.. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219-220, p. 13-18, 2012.
- LEE, H. S.; KOO, S. M.; YOO, J. W.. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticles for suppressing photocatalytic activities and improving hydrophilicity. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 12, n. 2, p.300-303, 2012.

LI, K.; WANG, H.; PAN, C.; WEI, J. XIONG, R.; SHI, J.. Enhanced photoactivity of Fe + N codoped anatase-rutileTiO<sub>2</sub> nanowire film under visible light irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p.1-8, 2012.

LI, K.; XIONG, J.; CHEN, T.; YAN, L.; DAI, Y.; SONG, D.; LV, Y.; ZENG, Z.. Preparation of graphene/TiO<sub>2</sub> composites by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p.19-28, 2013.

LI, X.; ZHAO, Y.; WANG, X.; WANG, J.; GASKOV, A. M.; AKBAR, S. A.. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO<sub>2</sub> microspheres for selective room-temperature gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p.330-336, 2016.

LIGHT2CAT. **Light2Cat Project**. Disponível em:  
<<http://www.light2cat.eu/>>. Acesso em: 01 fev. 2016.

LIMA, D. B. D.. **Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais**. 2012. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2-3, p.89-114, 1999.

LIU, C.; ZHANG, L.; LIU, R.; GAO, Z.; YANG, X.; TU, Z.; YANG, F.; YE, Z.; CUI, L.; XU, C.; LI, Y.. Hydrothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p.24-32, 2016.

LIU, L.; LUO, C.; XIONG, J.; YANG, Z.; ZHANG, Y.; CAI, Y.; GU, H.. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO<sub>2</sub> microspheres for visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p.771-776, 2017.

LIU, M.; PIAO, L.; LU, W.; JU, S.; ZHAO, L.; ZHOU, C.; LIA, H.; WANG, W.. Flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructures with exposed {001} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Nanoscale**, v. 2, n.7, p. 1115-1117, 2010.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R.. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study, **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 61, p.1-7, 2011.

LORENCIK, S.; YU, Q.; BROUWERS, H. J. H.. Photocatalytic coating for indoor air purification: Synergetic effect of photocatalyst dosage and silica modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p.942-952, 2016.

LUIZ, D. B.; GENENA, A. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F.. Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 7, p. 1869-1974, 2009.

LUIZ, D. B.; GENENA, A. K.; VIRMOND, E.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F.. Identification of degradation products of erythromycin A arising from ozone and advanced oxidation process treatment. **Water Environment Research**, v. 82, n. 9, p. 797-805, 2010.

LUIZ, D. B.. **Combinação de tratamentos químicos para a potabilização das águas descartadas de frigoríficos**. 2010. 185 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

LUIZ, D. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Kinetics of photocatalytic reduction of nitrate in synthetic and real effluent using TiO<sub>2</sub> doped with Zn as photocatalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 821-829, 2015.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C.. **Titanium : Engineering Materials and Processes**. 2. ed. New York: Springer, 2007. 442 p.

LYDAKIS-SIMANTIRIS, N.; RIGA, D.; KATSIVELA, E.; MANTZAVINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.. Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 351-355, 2010.

MAGGOS, T.; PLASSAIS, A.; BARTZIS, J. G.; VASILAKOS, C.; MOUSSIOPOULOS, N.; BONAFIOUS, L.. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> in a pilot street canyon configuration using TiO<sub>2</sub>-mortar panels. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1-3, p.35-44, 2007.

MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; ULFIG, K.; MORAWSKI, A.W.. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview. **Catalysis Today**, v. 169, n. 1, p.249-257, 2011.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G.. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, v. 10, n. 37, p.1639-1645, 2014.

MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J.. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p.7-23, 2012.

MOHAMED, R. M.. UV-assisted photocatalytic synthesis of TiO<sub>2</sub> - reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic activity in decomposition of sarin in gas phase. **Desalination and Water Treatment**, v. 50, n. 1-3, p.147-156, 2012.

MONTEIRO, R. A. R.; SILVA, A. M.T.; ÂNGELO, J. R. M.; SILVA, G. V.; MENDES, A. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.. Photocatalytic oxidation of gaseous perchloroethylene over TiO<sub>2</sub> based paint. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 311, p.41-52, 2015.

MORAWSKI, A.W.; KUSIAK-NEJMAN, E.; WANAG, A.; KAPIOCA-KOZAR, J.; WRÓBEL, R. J.; OHTANI, B.; AKSIENIONEK, M.; LIPINSKA, L.. Photocatalytic degradation of acetic acid in the presence of visible light-active TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 280, p.108-113, 2017.

MOREIRA, R. F. P. M.. **PhotocatalysisInfo**. Disponível em: <<http://blog.photocatalysis.info/>>. Acesso em: 26 jan. 2016.

MOREIRA, R. F. P. M.; SAUER, T. P.; CASARIL, L.; HUMERES, E.. Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO<sub>2</sub>/UV. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 7, p. 821-829, 2005.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M.. Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p.1560-1565, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MUESES, M. A.; MACHUCA-MARTINEZ, F.; HERNÁNDEZ-RAMIREZ, A.; PUMA, G.. Effective radiation field model to scattering – Absorption applied in heterogeneous photocatalytic reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p.442-451, 2015.

MURUGANANDHAM, M; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO-UV process. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2-3, p.133-142, 2006.

NGUYEN, T. V.; TRI, P. N.; NGUYEN, T. D.; AIDANI, R. E.; TRINH, V. T.; DECKER, C.. Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p.65-76, 2016.

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

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O.O.; LI, D.; ABE, R.. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p.179-182, 2010.

OLAD, A.; NOSRATI, R.; NAJJARI, H.; NOFOUZI, K.. Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured  $\text{TiO}_2/\text{Ag}^+$ -exchanged-montmorillonite composite material. **Applied Clay Science**, v. 123, p.156-165, 2016.

PADOIN, N.; ANDRADE, L.; ÂNGELO, J.; MENDES, A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SOARES, C.. Intensification of photocatalytic pollutant abatement in microchannel reactor using  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -graphene. **Aiche Journal**, v. 62, n. 8, p.2794-2802, 2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Washington: Brooks/cole, 2009. 376 p.

PEREZ, H.; MAUBERT, A. M.; RENDÓN, L.; SANTIAGO, P.; HERRERA-HERNÁNDEZ, H.; ARCEO, L. D. B.; FEBLES, V. G.; GONZÁLEZ, E. P.; GONZÁLEZ-REYES, L.. Ultrasonic synthesis: Structural, optical and electrical correlation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p.8832-8847, 2012.

PICADA. **Official Presentation**. 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>>. Acesso em: 03 fev. 2016.

PINTUS, V.; WEI, S.; SCHREINER, M. Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments. **Microchemical Journal**, v. 124, p.949-961, 2016.

POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E.. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. **Catalysis Today**, v. 29, n. 3, p. 219-231, 1997.

PR NEWSWIRE. **Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ): A Global Market Overview**. 2017. Disponível em: <<http://www.prnewswire.com/news-releases/titanium-dioxide-tio2--a-global-market-overview-300415332.html>>. Acesso em: 04 abr. 2017.

REZAEI, M.; SALEM, S.. Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: Degradation

and kinetics. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 167, p.41-49, 2016.

SALTHAMMER, T.; FUHRMANN, F.. Photocatalytic surface reactions on indoor wall paint. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 18, p.6573-6578, 2007.

SANTOS, J. F.. **Perfil do Titânio**. 4. versão. Ministério de Minas e Energia: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2010. 29 p. Disponível em:  
<[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16\\_RT36Perfil\\_do\\_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb)>. Acesso em: 13 maio 2015.

SAUER, T.; CESCNETO NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1-3, p. 147-154, 2002.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 274-279, 2006.

SCALARONE, D.; LAZZARI, M.; CHIANTORE, O.. Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p.2136-2142, 2012.

SCHRANK, S. G.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Ozone treatment of tannery wastewater monitored by conventional and substance specific wastewater analyses. **Ozone: Science & Engineering**, v. 1, p.1-29, 2017.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F.. Comparison of different advanced oxidation process to reduce toxicity and mineralisation of tannery wastewater. **Water Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 329-334, 2004.



SENA, R. F.; TAMBOSI, J. L.; GENENA, A. K.; MOREIRA, R. F.P.M.; SCHRÖDER, H. F.; JOSÉ, H. J.. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 1, p. 151-157, 2009.

SHER SHAH, M. S. A.; PARK, A. R.; ZHANG, K.; PARK, J. H.; YOO, P. J.. Green synthesis of biphasic TiO<sub>2</sub> –reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity. **Acs Applied Materials Interfaces**, v. 4, n. 8, p.3893-3901, 2012.

SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO<sub>2</sub>: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p.72-80, 2016.

SILVA, J. D. C.. **Estudo de tintas autolimpantes e purificadoras estudo de tintas autolimpantes e purificadoras**. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Minho, 2013.

SOLBES-GARCÍA, A.; MIRANDA-VIDALES, J. M.; NIETO-VILLENA, A.; HERNÁNDEZ, L. S.; NARVÁEZ, L. Evaluation of the oxalic and tartaric acids as an alternative to citric acid in aqueous cleaning systems for the conservation of contemporary acrylic paintings. **Journal of Cultural Heritage**, p.1-8, 2017.

SON, E. J.; LEE, J. S.; LEE, M.; VU, C. H. T.; LEE, H.; WON, K.; PARK, C. B.. Self-adhesive graphene oxide-wrapped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for UV-activated colorimetric oxygen detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, p.322-328, 2015.

SUAVE, J.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.. Degradation of polyvinylpyrrolidone by photocatalytic ozonation and evaluation of the influence of some operational parameters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 36, n. 6, p. 560-569, 2014.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E.. Heterogeneous photocatalytic

oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Federation**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

SZABÓ, T.; VERES, A.; CHO, E.; KHIM, J.; VARGA, N.. Photocatalyst separation from aqueous dispersion using graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p.230-239, 2013.

TAMBOSI, J. L.; DOMENICO, M. D.; SCHIRMER, W. N.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 8, p. 1426-1432, 2006.

TAMBOSI, J. L.; SENA, R. F.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P.; JOSÉ, H. J.; SCHRÖDER, H. F.. Physicochemical and advanced oxidation processes – A comparison of elimination results of antibiotic compounds following an MBR treatment. **Ozone: Science & Engineering**, v. 31, n. 6, p. 428-435, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Campinas: 2004. 83 p.

TOTO LTD. No Title. Disponível em:  
<<http://www.toto.co.jp/en/index.htm>>. Acesso em: 26 jan. 2016.

TRYBA, B.; HOMA, P.; WRÓBEL, R. J.; MORAWSKI, A.W.. Photocatalytic decomposition of benzo-[a]-pyrene on the surface of acrylic, latex and mineral paints. Influence of paint composition. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 286, p.10-15, 2014.

TRYBA, B.; WROBEL, R.J.; HOMA, P.; MORAWSKI, A.W.. Improvement of photocatalytic activity of silicate paints by removal of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 47-52, 2015.

VALENCIA, S.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G.. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 9-14, 2010.

VAN DRIEL, B. A.; KOOYMAND, P.J.; VAN DEN BERG, K.J.; SCHMIDT-OTTE, A.; DIK, J.. A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> pigments — From lab to conservation studio! **Microchemical Journal**, v. 126, p.162-171, 2016.

VAN DRIEL, B. A.; WEZENDONK, T. A.; VAN DEN BERG, K. J.; KOOYMAN, P. J.; GASCON, J.; DIK, J.. Determination of early warning signs for photocatalytic degradation of titanium white oil paints by means of surface analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p.100-108, 2017.

VINU, R.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of methyl methacrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p.1440-1449, 2008.

VIVERO-ESCOTO, J. L.; CHIANG, Y.; WU, K. C.; YAMAUCHI, Y.. Recent progress in mesoporous titania materials: adjusting morphology for innovative applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 13, n. 1, p. 13003-13012, 2012.

WANG, B.; GUO, L.; HE, M.; HE, T.. Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals with improved photocatalytic activity by ionic-liquid assisted hydrothermal method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 24, p.9891-9898, 2013a.

WANG, F. QIAN, X., LI, X.; YE, J.; HAN, Z.; CHEN, Y.; LIU, G.; LI, J. Optical–thermal properties of reduced TiO<sub>2</sub> microspheres prepared by flame spraying. **Materials Letters**, v. 151, p.82-84, 2015.

WANG, F.; ZHANG, K.. Reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, n. 1-2, p.101-107, 2011.

WANG, W.; YU, J.; XIANG, Q.; CHENG, B.. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO<sub>2</sub>–graphene composites for photodegradation of acetone in air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p.109-116, 2012.

WANG, X.; CAO, L.; CHEN, D.; CARUSO, R. A.. Engineering of monodisperse mesoporous titania beads for photocatalytic applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. 9421-9428, 2013b.

WANG, X.; WANG, J.; DONG, X.; ZHANG, F.; MA, L.; FEI, X.; ZHANG, X.; MA, H.. Synthesis and catalytic performance of hierarchical TiO<sub>2</sub> hollow sphere/reduced graphene oxide hybrid nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p.181-188, 2016a.

WANG, Y.; MO, Z.; ZHANG, P.; ZHANG, C.; HAN, L.; GUO, R.; GOU, H.; WEI, X.; HU, R.. Synthesis of flower-like TiO<sub>2</sub> microsphere/graphene composite for removal of organic dye from water. **Materials & Design**, v. 99, p.378-388, 2016b.

WEI, B.; ZHAO, L.; WANG, T.; GAO, H.; WU, H.; JIN, Y.. Photo-stability of TiO<sub>2</sub> particles coated with several transition metal oxides and its measurement by rhodamine-B degradation. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p.708-713, 2013.

WOJCIECHOWSKI, K.; ZUKOWSKA, G. Z.; KORCZAGIN, I.; MALANOWSKI, P.. Effect of TiO<sub>2</sub> on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p.123-130, 2015.

XU, C.; ZHU, J.; YUAN, R.; FU, X.. More effective use of graphene in photocatalysis by conformal attachment of small sheets to TiO<sub>2</sub> spheres. **Carbon**, v. 96, p.394-402, 2016.

YADAV, H. M.; KIM, J.. Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p.123-129, 2016.

YAMANAKA, H. T.; BARBOSA, F. S.; BETTIOL, N. L. S.; TAMDJIAN, R. M. M.; FAZENDA, J.; BONFIM, G.; FURLANETI, F.; SILVA, L. E. P.; MARTINS, J.; SICOLIN, A.; BEGER, R.. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes**. 2006. Disponível em: <<http://www.crq4.org.br/downloads/tintas.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

YAN, W.; ZHOU, Q.; CHEN, X.; HUANG, X.; WU, .. C-doped and N-doped reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> composites with exposed (0 0 1) and (1 0 1) facets controllably synthesized by a hydrothermal route and their gas sensing characteristics. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p.761-772, 2016.

YANG, Y.; WANG, G.; LIANG, Y.; YUAN, C.; YU, T.; LI, Q. LI, Q.; Enhanced photocatalytic performance of Ag decorated hierarchical micro/nanostructured TiO<sub>2</sub> microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p.386-392, 2015.

ZAZUETA, A. L. L.; DESTAILLATS, H.; PUMA, G.. Radiation field modeling and optimization of a compact and modular multi-plate photocatalytic reactor (MPPR) for air/water purification by Monte Carlo method. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p.475-485, 2013.

ZHANG, D.; LI, G.; YANG, X.; YU, J. C.. A micrometer-size TiO<sub>2</sub> single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets. **Chemical Communications**, v. 29, p. 4381-4383, 2009.

ZHANG, H.; LV, X.; LI, Y.; WANG, Y.; LI, J.. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. **ASNANO**, p. 380-386, 2010.

ZHANG, J.; ZHU, Z.; TANG, Y.; FENG, X.. Graphene encapsulated hollow TiO<sub>2</sub> nanospheres: efficient synthesis and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 11, p.3752-3756, 2013.

ZHANG, Y.; LI, G.; WU, Y.; LUO, Y.; ZHANG, L.. The formation of mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres via a facile chemical process. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 12, p. 5478-5481, 2005.

ZHANG, Y.; PAN, C.. TiO<sub>2</sub>/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p.2622-2626, 2010.

ZHAO, D.; SHENG, G.; CHEN, C; WANG, X.. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO<sub>2</sub> dyade structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p.303-308, 2012a.

ZHAO, H.; SU, F.; FAN, X.; YU, H.; WU, D.; QUAN, X.. Graphene-TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 4-6, p.777-782, 2012b.

ZHAO, Y.; XIE, Y.; SUN, Z. Y.; ZHANG, H. Y.; TAO, R.T.; HUANG, C. L.; LIU, Z.. Controllable synthesis of titania/reduced graphite oxide nanocomposites with various titania phase compositions and their photocatalytic performance. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 7, p.1294-1302, 2012c.

ZHOU, Q.; ZHONG, Y.; CHEN, X.; HUANG, X.; WU, Y.. Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites: A simple template-free synthesis and their high photocatalytic performance. **Materials Research Bulletin**, v. 51, p.244-250, 2014a.

ZHOU, R.; ZHANG, Q.; UCHAKER, E.; YANG, L.; YIN, N.; CHEN, Y.; YIN, M.; CAO, G.. Photoanodes with mesoporous TiO<sub>2</sub> beads and nanoparticles for enhanced performance of CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 135, p.284-292, 2014b.