

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA AMBIENTAL**

PAMELLA CUSTÓDIO

**DEGRADAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO TINTA
FOTOCATALÍTICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2019

PAMELLA CUSTÓDIO

**DEGRADAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO TINTA
FOTOCATALÍTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro
Ambiental, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Borges Lied
Coorientador: Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare

MEDIANEIRA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

Degradação de Sulfeto de Hidrogênio utilizando tinta fotocatalítica

Por

Pamella Custódio

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 10h do dia 02 de julho de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel no Curso Superior de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Eduardo Borges Lied
UTFPR – Câmpus Medianeira
(Orientador)

Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare
UTFPR – Câmpus Medianeira
(Coorientador)

Prof^a. Dr^a. Eliane Rodrigues dos
Santos Gomes
UTFPR – Câmpus Medianeira
(Convidada)

Prof. Dr. Elias Lira dos Santos Júnior.
UTFPR – Câmpus Medianeira
(Convidado)

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos amigos Alan Victor da Silva e a Marília Neumann Couto pelo auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Rodrigo Basso e a técnica de laboratório Andressa da instituição de ensino UNILA (Universidade Federal da Integração Latino-Americana) que auxiliaram com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e BET, respectivamente.

A UTFPR-MD (Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira) por disponibilizar a infraestrutura para realização dos testes e análises.

A banca avaliadora composta pela Prof. Dr^a. Eliane Rodrigues dos Santos Gomes e o Prof. Dr. Elias Lira dos Santos Júnior pelo interesse e disponibilidade.

Ao coorientador Prof. Dr. Laércio Mantovani Frare pelas sugestões e contribuições e ao orientador Prof. Dr. Eduardo Borges Lied pela excelência na orientação da pesquisa.

Por fim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

CUSTÓDIO, Pamella. **Degradação de Sulfeto de Hidrogênio utilizando Tinta Fotocatalítica.** 2019. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás tóxico, corrosivo, incolor, com odor característico de ovo podre, liberado em diversos processos industriais. Este gás pode ser tratado por métodos não convencionais a partir dos processos oxidativos avançados (POA's) baseados na geração de radicais hidroxila ($OH\cdot$), que promovem a degradação de diversos poluentes gasosos. Neste trabalho avaliaram-se os efeitos das características físicas, químicas, texturais e morfológicas das placas de fibrocimento, que foram sintetizadas com massas distintas de tinta fotocatalítica, e investigou-se a influência da fonte de radiação UV e LED na eficiência da degradação de H_2S . As placas de fibrocimento de 5 mm x 5 mm, seguiram para análise de caracterização e foram impregnadas com auxílio de uma pipeta, enquanto, as placas de 15 cm x 3,5 cm seguiram para o ensaio experimental e foram impregnadas com um vaporizador. Os resultados mostraram que na medição da atividade fotocatalítica utilizando lâmpada UV e LED as concentrações de H_2S reduziram, gradualmente, com o tempo, após o início da irradiação. Com luz UV foi identificado que a eficiência de degradação aumentou até alcançar o percentual de 2,22% de massa da tinta, que foi equivalente a 80% de eficiência na degradação de H_2S . O ajuste linear ao modelo de primeira ordem mostrou que a relação matemática reside no intervalo de $R^2 = 0,90$ a $0,94$. O maior valor de constante de velocidade de reação sob irradiação UV estimada em $7,8 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para a amostra de 2,62%. Com relação ao uso da lâmpada LED foi encontrado uma faixa de maior eficiência de degradação entre os percentuais 2,21% e 2,44% que foi equivalente a 30% de eficiência. O ajuste linear ao modelo de primeira ordem mostrou que a relação matemática reside no intervalo de $R^2 = 0,62$ a $0,99$. O maior valor de constante de velocidade de reação sob irradiação LED estimada em $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a amostra de 2,44%. A espectroscopia UV-Vis indicou o comprimento de onda máximo de absorbância de 266 nm, portanto o pigmento de TiO_2 presente na solução de tinta possui maior absorção na faixa de radiação ultravioleta. A partir da análise BET foram identificadas os diâmetros de poros iguais a 3,7 a 4,2 nm, classificados como materiais mesoporosos, e as isotermas como tipo IV. A quantidade foi suficiente para modificar significativamente as características texturais, como porosidade e área superficial, de tal modo a influenciar a atividade fotocatalítica. A difratometria de Raios-X (DRX) identificou a formação do pico característico da fase TiO_2 -anatase.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea; odor; UV; LED; Ag- TiO_2 .

ABSTRACT

CUSTÓDIO, Pamella. **Degradation of hydrogen sulfide using photocatalytic ink.** 2019. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

The hydrogen sulphide (H_2S) is a toxic, corrosive, colorless gas with the characteristic odor of a rotten egg, released in several industrial processes. This gas can be treated by non-conventional methods from the advanced oxidative processes (POAs) based on the generation of hydroxyl radicals (OH^\cdot), which promote the degradation of various gaseous pollutants. In this work the effects of the physical, chemical, textural and morphological characteristics of the fiber cement plates were evaluated, which were synthesized with different masses of photocatalytic paint, and investigated the influence of the source of UV and LED radiation on the degradation efficiency of H_2S . The 5 mm x 5 mm fiber cement plates were followed for characterization analysis and were impregnated with a pipette, while the 15 cm x 3.5 cm plates followed the experimental test and were impregnated with a vaporizer. The results showed that in the measurement of the photocatalytic activity using UV and LED lamps, the concentrations of H_2S gradually decreased over time after the start of irradiation. With UV light it was identified that the degradation efficiency increased until reaching the percentage of 2.22% of mass of the ink, which was equivalent to 80% efficiency in the degradation of H_2S . The linear adjustment to the first order model showed that there is no interval of $R^2 = 0.90$ to 0.94 . The upper value of the rate of exposure under UV irradiation is $7.8 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ for a 2.62% sample. Regarding the use of the lamp, the LED was a level of degradation efficiency between the 2.21% and 2.44% that was equivalent to 30% efficiency. The linear fit to the first order model showed that there is no interval of $R^2 = 0.62$ to 0.99 . The highest value of reaction rate under LED irradiance at $5.8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for a 2.44% sample. UV-Vis spectroscopy indicated the maximum wavelength of absorbance of 266 nm, therefore the TiO_2 pigment presented a solution of higher voltage in the ultraviolet radiation range. From the BET analysis they were separated by pore diameters equal to 3.7 to 4.2 nm, classified as mesoporous materials, and as isotherms as type IV. The data was sufficient to significantly modify the textural characteristics, such as porosity and surface, in order to influence a photocatalytic activity. X-ray diffraction (XRD) identified a characteristic peak formation of the TiO_2 -anatase phase.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis; odor; UV; LED; Ag- TiO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática da formação de portadores de carga (lacuna “h ⁺ ” e elétron “e ⁻ ”) fotogerados na absorção da luz ultravioleta.	21
Figura 2: Processos que ocorrem na partícula de TiO ₂ após excitação UV.	23
Figura 3: Uma das duas unidades de teste. Tubo perfurado (p) fornece ar fresco e o exaustor (f) remove o ar poluído para análise.	25
Figura 4: Otimização do espaçamento entre pigmentos de dióxido de titânio.	26
Figura 5: (a) Cilindro contendo objeto sólido com superfície recoberta com tinta; (b) gráfico ilustrativo mostrando a concentração do poluente constante.	27
Figura 6: (a) Cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando a diminuição de concentração do poluente.	27
Figura 7: Experimento fotocatalítico: (a) cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando o comportamento da concentração poluente.	28
Figura 8: a) Placas de fibrocimento 5 x 5 mm. b) Placas de fibrocimento 15 x 3,5 cm. c) Tinta fotosan®.	30
Figura 9: Fluxograma experimental da síntese das placas de fibrocimento e das respectivas análises feitas.	31
Figura 10: Equipamento da análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV).	33
Figura 11: Equipamento da análise da área superficial e porosidade no analisador BET.	34
Figura 12: (a) Desenho esquemático do reator fotocatalítico que constitui o módulo experimental, e (b) Construção e montagem final do reator fotocatalítico.	35
Figura 13: Representação esquemática do aparato experimental para os testes de degradação fotocatalítica.	36
Figura 14: Preparação da solução geradora de sulfeto de hidrogênio em meio aquoso.	37
Figura 15: (a) Câmara de radiação conectada ao recipiente com a solução geradora de H ₂ S e ao Engezer e (b) visões frontal e (c) superior do reator no interior da câmara de radiação.	37

Figura 16: Resultados de difratometria de raios-X da amostra de fibrocimento impregnado com tinta Fotosan®.	39
Figura 17: Espectro de absorbância na região UV-VIS da tinta fotocatalítica de 220 a 700 nm.	40
Figura 18: Fisissorção de N ₂ a temperatura de 77 K das amostras de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.	41
Figura 19: Micrografia com ampliação de 100x da superfície do material de fibrocimento (a) sem impregnação e com impregnações de tinta utilizando relação de massa de (b) 1%, (c) 1,79%, (d) 2,22%, (e) 2,62% e (f) 3,18%.....	44
Figura 20: Micrografia com ampliação de 1000x da superfície do material de fibrocimento.	45
Figura 21: Espectros de EDS da superfície do material de fibrocimento (a) sem impregnação e com a impregnação de tinta Fotosan® nas proporções em massa de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.	46
Figura 22: Imagens de EDS que representam a distribuição do Ti sobre determinada região da superfície material de fibrocimento impregnado com tinta nas proporções de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.	48
Figura 23: Resultados de espectroscopia de infravermelho das amostras de fibrocimento impregnadas com tinta Fotosan® e uma amostra sem tinta.	49
Figura 24: Perfis de concentração de H ₂ S nos testes de degradação com radiação UV utilizando impregnações de massa de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62%, e (e) 3,18%.	51
Figura 25: Valores de área superficial em correlação com os valores de eficiência de degradação de H ₂ S em função dos percentuais de massa de tinta.	51
Figura 26: Ajuste dos dados experimentais cinéticos utilizando UV ao modelo de primeira ordem para as amostras de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.	53
Figura 27: Valores médios de eficiência de degradação utilizando lâmpada LED em função dos percentuais de massa de tinta.	54
Figura 28: Perfis de concentração de H ₂ S nos testes de degradação com lâmpada LED utilizando impregnações de massa de (a) 1%, (b) 1,19%, (c) 2,21%, (d) 2,44% e (e) 2,98%.	56

Figura 29: Ajuste dos dados experimentais cinéticos utilizando LED ao modelo de primeira ordem para as amostras de (a) 1%, (b) 1,19%, (c) 2,21%, (d) 2,44% e (e) 2,98%.57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Efeito na saúde associado à presença de gás sulfídrico no ar.....	17
Quadro 2: Classificação dos processos oxidativos avançados.	19
Quadro 3: Características texturais em função da variação de massa de tinta sobre as placas de fibrocimento. Fonte: Autoria própria, 2019.	42
Quadro 4: Dados obtidos pelos ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem para a radiação UV. Fonte: Autoria própria, 2019.....	53
Quadro 5: Dados obtidos pelos ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem para a radiação com lâmpada LED. Fonte: Autoria própria, 2019.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos do uso e aplicação de tintas com propriedades fotocatalíticas na oxidação de poluentes gasosos.	28
Tabela 2: Metodologias analíticas de caracterização dos materiais utilizados.	32

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

3D – Três dimensões

Ag – Prata

BET – Brunnauer, Emmett e Teller

Ca - Cálcio

CH₄ – Metano

CO₂ – Dióxido de Carbono

DRX – Difractometria de raios-X

e⁻_{aq} – Elétron em meio aquoso

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x

eV – Elétron Volt

Fe²⁺ - Ferro

FTIR-ATR – Espectroscopia com reflectância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂S - Sulfeto de Hidrogênio

Hg – Mercúrio

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

kV – Kilo Volt

LED - *Light Emitting Diode* (Diodo emissor de luz)

mA – Mili Amper

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

N₂ – Nitrogênio

NH₃ – Amônio

NO - Óxido Nitríco

NO₂ – Dióxido de Nitrogênio

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

O₃ – Ozônio

OH⁻ - Hidroxila

POA's - Processos oxidativos Avançados

ppm – Partes por milhão

Ti – Titânio

TiO₂ – Dióxido de Titânio

UV – Ultra-violeta

UV/Vis – Ultra-violeta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo Geral	15
1.1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. SULFETO DE HIDROGÊNIO.....	16
2.1.1. Métodos Convencionais de Tratamento de H ₂ S.....	17
2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	18
2.2.1. Tipos de POAs	19
2.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	20
2.3.1. Aplicações na área de descontaminação ambiental	24
2.4. TINTAS FOTOCATALÍTICAS.....	25
2.4.1. Aplicações	29
3. METODOLOGIA	30
3.1. PREPARAÇÃO DAS PLACAS COM REVESTIMENTO FOTOCATALÍTICO...30	
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO FOTOCATALISADOR.....	32
3.3. TESTES DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA POR MEIO DA DEGRADAÇÃO DE H ₂ S	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TEXTURAL E MORFOLÓGICA	39
4.2 TESTES DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS PLACAS REVESTIDAS COM TINTA.....	50
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás tóxico, corrosivo, incolor, com odor característico de ovo podre que, em grandes quantidades, bloqueia o sentido do olfato. Diversos processos industriais podem liberar H_2S como subproduto, os tratamentos convencionais para emissões de H_2S são biofiltração, absorção ou tecnologias de adsorção. No entanto, esses métodos não são estáveis e necessitam de produtos químicos e/ou alto consumo de energia (PORTELA; SUAREZ; RASMUSSEN, 2010. KATO; HIRANO; IWATA, 2005).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são tecnologias não convencionais que se baseiam na geração de radicais hidroxila ($OH\cdot$), que possuem elevado poder oxidante e promovem a degradação de diversos poluentes gasosos.

Os POA's são divididos em sistemas homogêneos que geram os radicais hidroxila sem irradiação ultravioleta e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com irradiação ultravioleta (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que tem como princípio a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. A reação fotocatalítica ocorre quando existe o aumento da velocidade de uma reação química promovida pela energia luminosa, na presença de um catalisador. O TiO_2 é um óxido semicondutor, possui uma banda proibida larga ($\sim 3,2$ eV), não é tóxico, é anfótero, não inflamável, possui fotoestabilidade além de ser um material de baixo custo (O'REGAN; GRATZEL, 1991; REYES; RODRIGUEZ; ESPINOSA, 2008).

Para viabilizar a aplicação do TiO_2 , este pode ser incorporado em outros produtos, como por exemplo, na pigmentação das tintas convencionais. No caso da incorporação de TiO_2 em tintas, a combinação chamada de tinta fotocatalítica pode ser aplicadas em diferentes elementos construtivos, como ruas, edifícios, túneis, entre outros. Estas superfícies, quando revestidas por tinta fotocatalítica, formam uma camada 3D, com grande área superficial, onde nanopartículas de TiO_2 em presença de luz, formam superfícies capazes de degradar poluentes (ANGELO; MENDES, 2014).

Este trabalho tem como finalidade estudar experimentalmente a degradação fotocatalítica do H_2S na fase gasosa usando um reator retangular revestido com tinta acrílica branca e que possui TiO_2 em sua pigmentação.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar o fenômeno de degradação fotocatalítica do sulfeto de hidrogênio (H_2S) em fase gasosa, utilizando tinta fotocatalítica a base de TiO_2 , de forma a avaliar os principais fatores e variáveis que exercem influência sobre a eficiência do processo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um módulo experimental para estudo, caracterização e realização de testes operacionais;
- Realizar levantamento das características físicas e químicas dos materiais sintetizados;
- Avaliar a eficiência de degradação do H_2S por meio do uso de diferentes fontes de radiação (lâmpadas UV e LED); e
- Avaliar os efeitos das características morfológicas e texturais, a partir da variação de massa do fotocatalisador nos materiais sintetizados, sobre o desempenho da reação de degradação fotocatalítica do H_2S .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SULFETO DE HIDROGÊNIO

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás incolor e venenoso, que possui como característica principal o cheiro de ovo podre, sendo este odor aparente ao olfato humano apenas na faixa entre 0,05 e 500 ppm. Além disso, o H_2S é inflamável e forma misturas explosivas com o ar (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A fonte de H_2S pode ser originada da própria natureza ou de processos industriais. O sulfeto de hidrogênio é encontrado na natureza entre os gases vulcânicos, nas zonas pantanosas, em fontes sulfurosas, como águas subterrâneas, no petróleo, no gás natural e como um produto de processos bacterianos formados da decomposição de plantas ou de proteína animal. Nos segmentos industriais a procedência do H_2S é conhecida, geralmente, oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc (MAINIER; SANDRES; MAIOR, 2007).

Também é gerado em várias atividades industriais, como no processamento de alimentos e borracha, na produção de couro, nas indústrias de papel e celulose, na purificação do gás natural, nas refinarias de petróleo e em estações de tratamento de águas residuais (JIN; VEIGA; KENNES, 2005).

Apesar do seu odor característico e desagradável, o H_2S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função (GOODMAN; GILMAN, 1987). Casos de intoxicação por H_2S são raridades e ocorrem principalmente no setor industrial (MANDAVIA, 2008).

O Quadro 1 apresenta os efeitos na saúde humana a várias concentrações de sulfeto de hidrogênio.

CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S (ppm)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EFEITO NOS SERES HUMANOS
0,05 – 5	1 min	Detecção de odor característico
10 – 30	6 – 8h	Irritação nos olhos
50 – 100	30 min – 1h	Conjuntivite, dificuldades respiratórias
150 – 200	2 – 15 min	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15 min	Irritação nos olhos
350 – 450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 – 2 min	Colapso, morte

**Quadro 1: Efeito na saúde associado à presença de gás sulfídrico no ar.
Fonte: MAINIER; SANDRES; MAIOR, 2007**

2.1.1. Métodos Convencionais de Tratamento de H₂S

Os métodos convencionais que são comumente usados para tratar as emissões de H₂S e outros compostos odoríferos incluem biofiltração, limpeza química ou as tecnologias de adsorção (LIED, 2018).

Os tratamentos biológicos são baseados na capacidade de micro-organismos transformarem certos compostos orgânicos e inorgânicos em compostos menos tóxicos e sem odor. Esta tecnologia é empregada em atividades industriais que tratam altas vazões de ar com baixas concentrações de poluente. Dentre as tecnologias biológicas utilizadas para o tratamento de H₂S em ar, estão os biofiltros, os biofiltros percoladores e os biolavadores (SOLCIA, 2011).

Normalmente, o controle de H₂S é realizado utilizando lavadores químicos que consistem em torres com recheios especiais, onde a corrente gasosa ascendente entra em contato com sais alcalinos, tais como hidróxido de sódio e carbonato de sódio, ou com agentes oxidantes, tais como hipoclorito, permanganato, etc. No entanto, esses métodos possuem algumas desvantagens consideráveis como o alto custo de operação, já que necessitam de reagentes químicos e energia (GABRIEL; DESHUSSES, 2003).

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente (MASEL, 1996).

Dentre as inúmeras técnicas de remoção de sulfeto de hidrogênio, a adsorção deste composto em óxidos de ferro é uma técnica antiga, mas ainda adotada nos dias atuais. Na reação, ocorre a formação de sulfeto de ferro, sendo que o material pode ainda ser regenerado com uso de oxigênio, obtendo-se então enxofre elementar e novamente óxido de ferro (BECKER, 2013).

Apesar de alguns aspectos favoráveis, esses métodos não têm estabilidade de longa duração. Além disso, eles não são destrutivos e requerem produto químico ou alto consumo de energia. A este respeito, Yu; Zhang; Zheng, (2013), Li; Zhang; Pan, (2011) e Kataoka; Lee; Tejedor, (2005) apontam que o desenvolvimento de uma técnica de remoção de H₂S é altamente desejada, tornando-se foco de interesse em muitos estudos.

2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA's) são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos que se baseiam em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos contaminantes (compostos orgânicos e inorgânicos), bem como na inativação de micro-organismos (GUIMARÃES, 2018).

O radical hidroxil reage rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010; TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO₂ e H₂O (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

De forma geral, os POA's apresentam muitas vantagens quando comparados aos processos de tratamento convencionais (GUIMARÃES, 2018):

- Podem mineralizar o poluente, não somente o transferindo de fase; dependendo do processo, podem não formar subprodutos se utilizado oxidante suficiente, ou se formam em baixa concentração;
- São usados para degradar compostos refratários, transformando-os em biodegradáveis ou reduzindo sua toxicidade, podendo assim ser utilizados em conjunto com outros processos (geralmente biológicos) como pós e/ou pré-tratamento;
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final;
- Em alguns casos pode consumir menos energia, acarretando menor custo;
- Podem ser utilizados para tratar baixas concentrações de poluentes.

2.2.1. Tipos de POAs

Existem muitos métodos disponíveis para geração de radicais livres OH. Estes podem ser não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) e fotoquímicos (absorvem luz UV) (MUNTER, 2001). Alguns destes estão apresentados no Quadro 2.

SISTEMAS	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
HOMOGÊNEOS	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV
	O ₃ /OH ⁻	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	-	UV/vácuo
	-	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV
HETEROGÊNEOS	ÉLETRON - FENTON	SEMICONDUTOR/UV
	-	SEMICONDUTOR/H ₂ O ₂ /UV

Quadro 2: Classificação dos processos oxidativos avançados.

Fonte: HUANG; DONG; TANG, 2003

Dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais OH:

- Fotólise homogênea: Soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 ou uma combinação dos dois são submetidos a luz ultravioleta.

- Fotocatálise heterogênea: partículas coloidais de semicondutor, como o TiO_2 , absorvem a luz ultravioleta gerando o radical OH^\cdot na interface da partícula/solução. Neste caso, a fotoexcitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como fotoreceptor. Os radicais hidroxil não são as únicas espécies de interesse no tratamento fotoassistido de poluentes. Outras espécies como e^-_{aq} , O_2 e HO_2 também podem ser geradas durante os processos fotolíticos e reagir com os poluentes (DEZOTTI, 1998).

A taxa de reação é um importante parâmetro para avaliar a eficiência dos POA. Diversos estudos mostram que a taxa de reação dos POA's é dependente das características do fotocatalisador, umidade, tipo de reator, fonte de luz, entre outros (ZHAO; YANG, 2003).

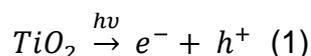
2.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é um fenômeno que ocorre quando um composto, denominado de semicondutor com propriedades fotocatalíticas, sofrendo o efeito da luz solar, mais concretamente radiação ultravioleta (UV), acelera a velocidade de reação química, sem este ser consumido. Estes podem ser adicionados a vários materiais, criando-lhes a propriedade de decomporem poluentes atmosféricos quando atingidos por luz (PARAMÉS; BRITO, 2010).

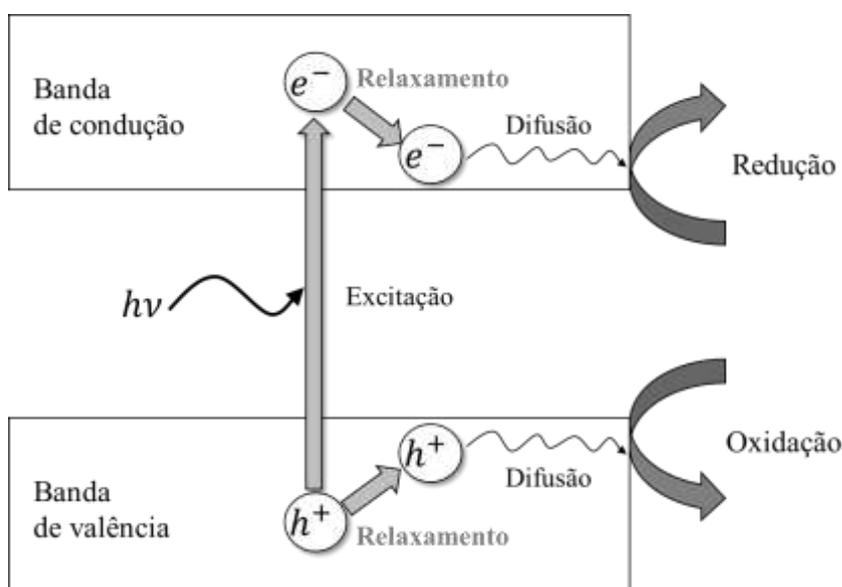
A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POA que se baseiam na geração do radical hidroxila (OH^\cdot) altamente reativo. Estes radicais são gerados quando um fotocatalisador é irradiado por radiação com energia igual ou superior a sua energia de "band-gap", ou seja, a energia necessária para mover um de seus elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/lacuna em sua superfície (WUTKE, 2006).

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

O processo fotocatalítico heterogêneo é uma sequência de reações muito complexas, embora possa basicamente ser expressa pela Equação 1 (TARR, 2003):



Tarr (2003) explica que os elétrons (e^-) e a lacuna (h^+) geradas na excitação do semiconductor podem reagir com compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador e iniciar reações de oxidação ou redução, conforme ilustra o esquema da Figura 1.



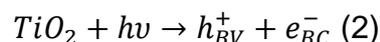
**Figura 1: Ilustração esquemática da formação de portadores de carga (lacuna “ h^+ ” e elétron “ e^- ”) foto gerados na absorção da luz ultravioleta.
Fonte: NAKATA; FUJISHIMA, 2012**

Na Figura 1, observa-se que o comportamento dos elétrons (e^-) quando excitados e promovidos à banda de condução podem desencadear reações de redução, e a lacuna (h^+) gerada pode iniciar reações de oxidação de moléculas que estejam em contato com a superfície. Em geral, de acordo com Ochiai e Fujishima (2012), esses portadores de carga reagem com espécies químicas, tais, como H_2O , OH^- e O_2 para produzir radicais hidroxila (OH), ânions radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) e H_2O_2 que contribuem para a decomposição de compostos sobre a superfície de TiO_2 . As reações que ocorrem na superfície de um semiconductor fotocatalítico podem ser resumidas em seis etapas (KANECO e OKURA, 2002 citado por OLIVEIRA, 2009):

- 1) Absorção de uma unidade de luz com a formação de uma banda de condução de elétron e uma banda de valência de carga positiva (lacuna) no semiconductor;
- 2) Transferência de um elétron e de uma lacuna para a superfície;
- 3) Recombinação dos pares elétron-lacuna durante o processo de reação;
- 4) Estabilização de um elétron e uma lacuna na superfície de modo a aprisionar um elétron e uma lacuna, respectivamente;
- 5) Redução e oxidação de moléculas na superfície;
- 6) Troca de um produto por um reagente médio na superfície.

A absorção de luz (etapa 1) e subsequentes reações redox na superfície (etapa 5) são as chaves do processo da fotocatalise (KANECO e OKURA, 2002 citado por OLIVEIRA, 2009). De acordo com Paz (2012) as principais reações que ocorrem quando uma partícula semicondutora de TiO_2 é irradiada estão descritas e esquematizadas a seguir:

Fotoativação da partícula do semiconductor, conforme Equação 2:



Segundo Fujishima; Zhang; Tryk, 2008, o elétron (e_{BC}^-)¹ e a lacuna (h_{BV}^+)² "caminham aleatoriamente" para a superfície do TiO_2 e são aprisionados nesta região (e_{tr}^- e h_{tr}^+)³. De acordo com a Figura 2, o elétron e a lacuna aprisionados reagem com aceptores "A" (c) ou moléculas doadoras "D" (d), respectivamente, ou recombina-se nos sítios de aprisionamento da superfície do fotocatalisador (a). O elétron e a lacuna também podem se recombinar abaixo da superfície do fotocatalisador com a liberação de calor (b).

¹ O subscrito BC no termo e_{BC}^- significa "banda de condução".

² O subscrito BV no termo h_{BV}^+ significa "banda de valência".

³ O subscrito nos termos e_{tr}^- e h_{tr}^+ significa "aprisionado", do inglês "trapped".

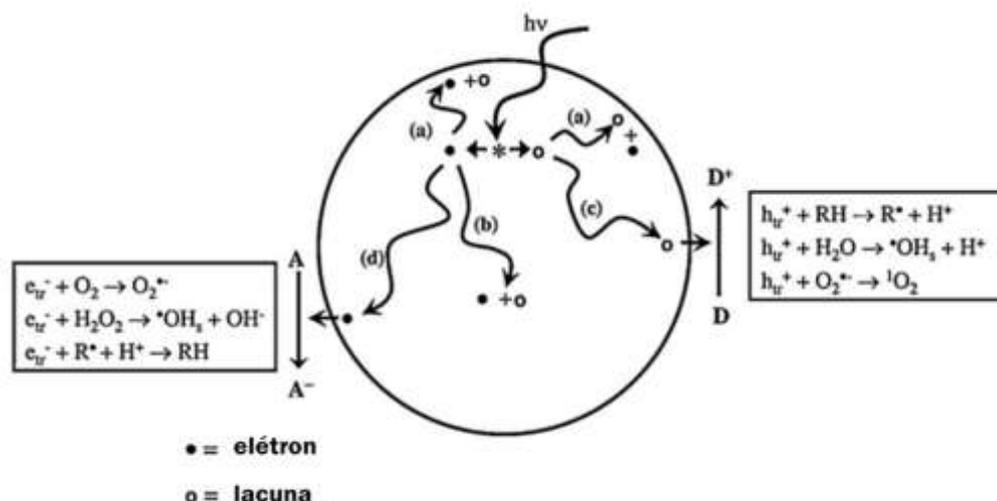
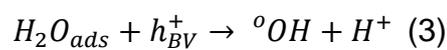
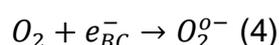


Figura 2: Processos que ocorrem na partícula de TiO₂ após excitação UV.
Fonte: FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008

Reação entre a lacuna foto gerada e a água adsorvida (Equação 3), indicada no passo (c) da Figura 2:

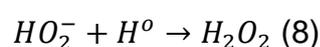
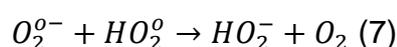
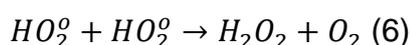
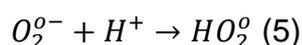


Formação do íon radical superóxido (Equação 4) representado pela sequência do passo (d) da Figura 2:

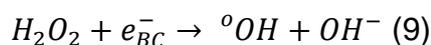


A formação do íon radical superóxido, segundo Lan et al. (2013), é explicada pela condição de que os elétrons na banda de condução podem favorecer a redução de aceptores de elétrons através da presença de ar absorvido nas superfícies de TiO₂ ($O_2 + e_{BC}^-$) para formar radicais adsorvidos ($O_2^{\bullet -}$).

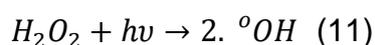
Formação de peróxido de hidrogênio, de acordo com Equações 5, 6, 7 e 8:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio (Equações 9 e 10):



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação com produção de radicais hidroxila (Equação 11):



No mecanismo das últimas três reações apresentadas, Etacheri et al. (2015) explicam que as espécies OH altamente reativas são geradas como resultado da cisão homolítica do peróxido de hidrogênio, ou o H_2O_2 atua como um acceptor de elétrons.

Essas reações ocorrem não somente em partículas de TiO_2 , mas também em outros semicondutores com propriedades semelhantes. Segundo Alberici (1996) e Feltrin et al. (2013), além do dióxido de titânio, vários semicondutores como sulfeto de cádmio (CdS), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO_3), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de estanho (SnO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3) tem sido utilizados em processos fotocatalíticos, embora o dióxido de titânio seja o mais utilizado, pois possui a característica de combinar duas propriedades importantes no processo, que são a fotoatividade e a fotoestabilidade.

2.3.1. Aplicações na área de descontaminação ambiental

Na última década, muitas pesquisas foram dedicadas à investigação das propriedades dos fotocatalisadores incluindo purificação fotocatalítica da água e do ar, autolimpeza e efeito fotocatalítico bactericida. Todas estas propriedades podem ser atribuídas a dois fenômenos fotoquímicos fundamentais que ocorrem na superfície do fotocatalisador sob irradiação ultravioleta (UV) (CHEN; POON, 2009).

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com luz solar (ALBERICI, 1996).

Como são inúmeros os compostos orgânicos, inorgânicos e microorganismos passíveis de remediação por fotocatalise heterogênea, a quantidade de trabalhos dentro dessa perspectiva só tende a crescer a cada dia. Pode-se dizer que as grandes áreas de aplicação da fotocatalise são no tratamento de água, desodorização do ar, superfícies auto-limpantes e anti-embaçantes e ainda materiais auto-esterilizantes (FUJISHIMA; ZHANG, 2006).

Um estudo recente de Costa et al. (2012) numa indústria de criação de suínos, em que as paredes de uma das unidades foram pintadas com uma tinta contendo dióxido de titânio (70 g/m^2) sobre efeito de lâmpadas ultravioleta UV-A (Figura 3), revelou que há um decréscimo da concentração e emissão de metano (CH_4) e de partículas poluentes inaláveis PM_{10} na unidade de teste. A taxa de conversão alimentar (apetite) dos leitões foi melhorada, provavelmente pela criação de uma melhor qualidade de ar, criando assim uma maior produtividade na indústria de criação de suínos.



Figura 3: Uma das duas unidades de teste. Tubo perfurado (p) fornece ar fresco e o exaustor (f) remove o ar poluído para análise.

Fonte: COSTA et al., 2012

2.4. TINTAS FOTOCATALÍTICAS

Tintas fotocatalíticas são aquelas capazes de degradar 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. Os principais componentes das tintas são a resina, os pigmentos, as cargas, os aditivos e o solvente (AMORIM, 2017).

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). 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).

Nogueira (2009) refere que otimizando o espaçamento entre os pigmentos de dióxido de titânio (Figura 4), é possível aumentar o número de partículas que dispersam a luz, aumentando assim a opacidade da tinta sem aumentar a quantidade empregue de pigmento. No caso do dióxido de titânio o espaçamento ótimo para um aumento máximo de dispersão de luz ocorre quando se usam cargas com tamanho médio entre 0,1 e 0,2 μm .



Figura 4: Otimização do espaçamento entre pigmentos de dióxido de titânio.
Fonte: NOGUEIRA, 2009

Cimax (2019), realizou um experimento utilizando uma tinta de nome comercial Cimax Ecosystem® que possui o TXActive® como princípio ativo. O TXActive® é mundialmente reconhecido, uma vez que suas propriedades foram testadas e comprovadas cientificamente. Para realizar o experimento, montou-se uma estrutura coberta com tinta fotocatalítica. Essa estrutura foi colocada em um cilindro transparente, por onde passa uma corrente de gás poluente com concentração

constante de aproximadamente 700 ppb. Acima do cilindro foi colocada uma fonte de luz artificial desligada (Figura 5 (a-b)).

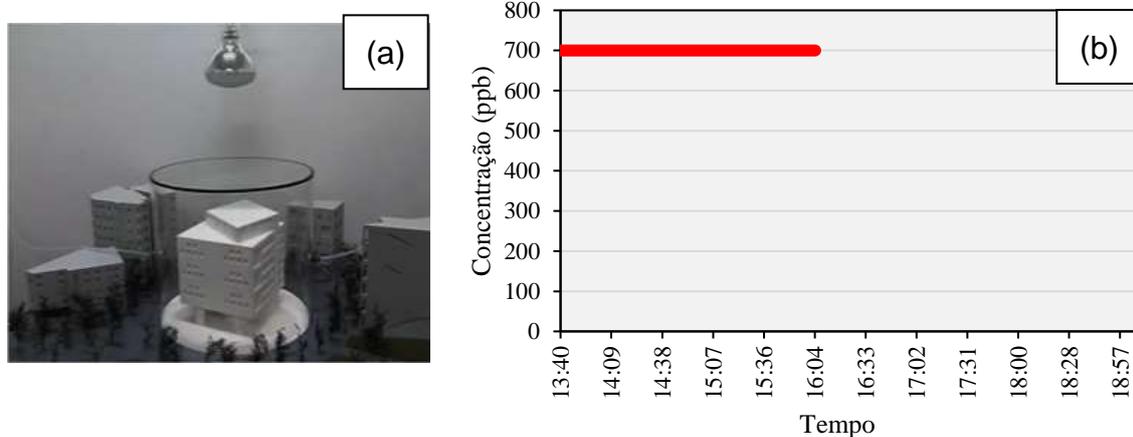


Figura 5: (a) Cilindro contendo objeto sólido com superfície recoberta com tinta; (b) gráfico ilustrativo mostrando a concentração do poluente constante. Fonte: CIMAX, 2019

Quando a fonte de luz é irradiada a concentração de poluentes diminui de forma contínua e regular, pois, ocorre o fenômeno da degradação fotocatalítica (Figura 6 (a-b)).

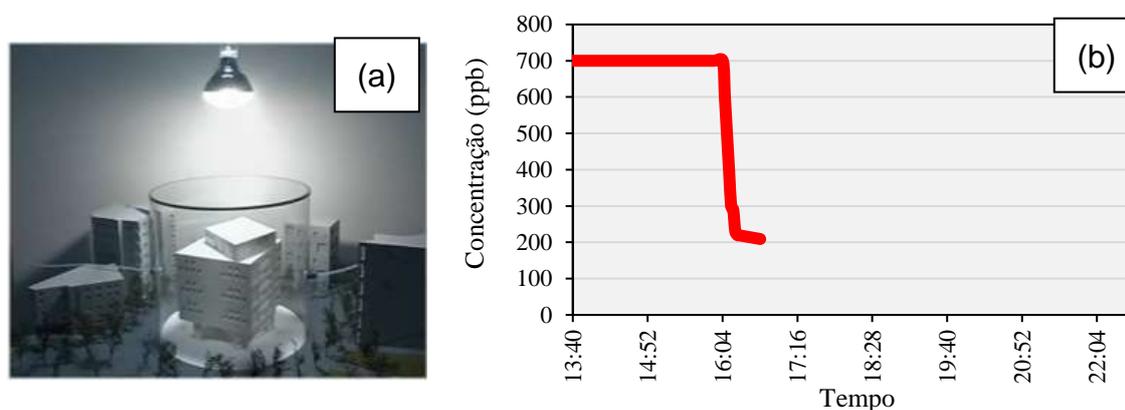


Figura 6: (a) Cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando a diminuição de concentração do poluente. Fonte: CIMAX, 2019

Enquanto a luz era irradiada a concentração de poluente ficou abaixo de 300 ppb, portanto, ocorreu uma redução de aproximadamente 60% em relação a concentração inicial em poucos minutos.

Ao desligar a luz o fenômeno de degradação fotocatalítica foi interrompido, por isso, a concentração do poluente retornou aos níveis de concentração inicial (Figura 7 (a-b)).

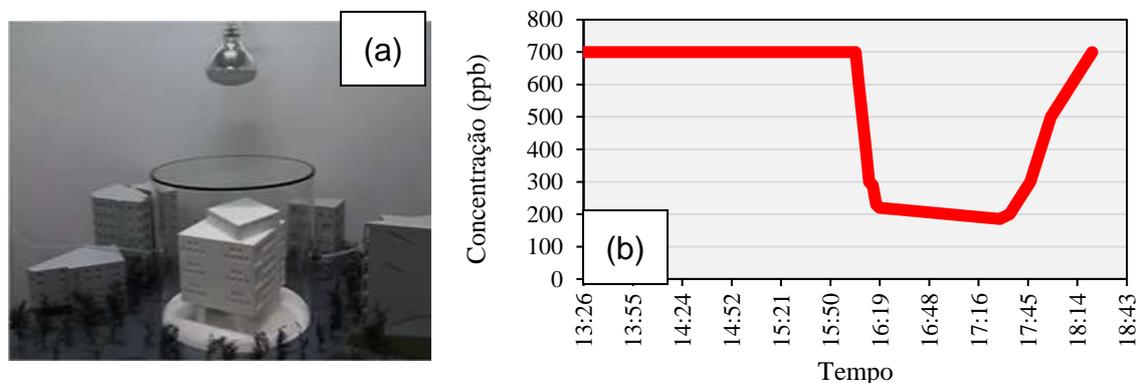


Figura 7: Experimento fotocatalítico: (a) cilindro sob exposição de luz; e (b) gráfico ilustrativo mostrando o comportamento da concentração poluente.
Fonte: CIMAX, 2019

Diversos outros trabalhos foram desenvolvidos utilizando tintas fotocatalíticas. Na Tabela 1, são apresentados alguns exemplos do uso em trabalhos científicos que estudaram as propriedades destas tintas, bem como a performance na degradação de poluentes gasosos.

Tabela 1: Exemplos do uso e aplicação de tintas com propriedades fotocatalíticas na oxidação de poluentes gasosos.

(continua)

Tipo de tinta	Pigmento	Substrato	Poluente	Eficiência	Autor
Suspensão líquida	TiO ₂ -Anatase (Activa – PPS)	Paredes	NH ₃ , CH ₄ , CO ₂ e N ₂ O	Redução de 27% CH ₄	Costa et al. (2012)
Tinta vinil a base de água	TiO ₂ -Anatase PC500	Acetato de celulose	n-Decano	Redução > 90%	Monteiro et al. (2014)
Tinta acrílica a base de água	TiO ₂ -Anatase (Hombikat); TiO ₂ -Rutilo	Papelão não absorvente	Isopropanol	Redução > 95%	Marolt et al. (2011)
Tinta acrílica a base de água	TiO ₂ -Anatase (Evonik)	Argamassa; placa de vidro; papelão não absorvente	NO	Redução > 40%	Martinez et al. (2011)

Fonte: LIED, 2018

Tabela 2: Exemplos do uso e aplicação de tintas com propriedades fotocatalíticas na oxidação de poluentes gasosos.

(conclusão)

Tinta vinil a base de água	TiO ₂ -Anatase	Placa de alumínio	NO _x	95%	Ângelo et al. (2014)
Tinta acrílica a base de água	TiO ₂ -Anatase	Paredes	NO _x	20%	Maggos et al. (2007)

Fonte: LIED, 2018

2.4.1. Aplicações

Nos últimos anos, os revestimentos autolimpantes usando o semicondutor dióxido de titânio (TiO₂) têm atraído consideravelmente a atenção da comunidade científica e do setor industrial (MATHIAZHAGAN; JOSEPH, 2011).

Existem duas abordagens para as aplicações de autolimpeza envolvendo as tintas: super-hidrofobicidade e super-hidrofilicidade. Na super-hidrofobicidade, com a adição de polímeros fluorados ou aditivos, a água forma gotas esféricas que rolam para baixo e levam com elas a sujeira acumulada na superfície. Na super-hidrofilicidade, com a adição de certos tipos de dióxido de titânio, a absorção de água por fotoindução combinada com atividade fotocatalítica cria uma elevada molhabilidade da superfície promovendo degradação oxidativa de compostos orgânicos e inorgânicos (CARNEIRO et al., 2012).

Uma investigação usando três tintas comercialmente disponíveis de base aquosa contendo o semicondutor dióxido de titânio, expostas a luz artificial para simular a luz interior de um edifício através de um foto-reator, revelou uma remoção de gases NO₂ satisfatória quando houve trocas de ar com o exterior e de formaldeído quando não houve trocas de ar com o exterior e quando testado em concentrações elevadas. Quanto a compostos orgânicos voláteis e monóxido de carbono não se verificou nenhuma redução (SALTHAMMER; FUHRMANN, 2007).

3. METODOLOGIA

3.1. PREPARAÇÃO DAS PLACAS COM REVESTIMENTO FOTOCATALÍTICO

Para o presente estudo optou-se por investigar o desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos produzidos pela formação de filmes a base de fotocatalisador sobre suportes de placas de fibrocimento (Figura 8(a)). O filme fotocatalítico aplicado sobre as placas de fibrocimento corresponde a uma tinta comercial chamada Fotosan®. Trata-se de um produto importado da Itália, de uma linha especial com aplicação fotocatalítica, pode ser utilizado para reduzir substâncias poluentes, como agente antibactericida e antifungico e como eliminador de odores ruins (Figura 8(c)).



Figura 8: a) Placas de fibrocimento 5 x 5 mm. b) Placas de fibrocimento 15 x 3,5 cm. c) Tinta fotosan®. Fonte: Autoria Própria, 2019

O tamanho das placas (Figura 8(a-b)) foi definido conforme as dimensões do reator fotocatalítico (15 cm x 3,5 cm) e dos equipamentos de análise físico-química, textural e morfológica (5 mm x 5 mm). A tinta Fotosan® foi impregnada sobre a superfície do fibrocimento das placas maiores, através do uso de um pulverizador manual e nas placas menores utilizou-se uma pipeta. Antes de cada procedimento de impregnação as placas de fibrocimento foram higienizadas e colocadas na estufa a 105°C por 24h e após isso divididas em seis grupos A, B, C, D, E e F, os quais receberam essa classificação em função da quantidade de massa impregnada de tinta em relação a massa das placas de fibrocimento, correspondendo a: 0,0%, 1,0%, 1,78%, 2,22%, 2,62% e 3,0%, respectivamente. Os percentuais de massas foram

determinados com base na ocorrência de diferenças na eficiência da degradação, em função da diferença de massa impregnada.

Para efetuar a impregnação foi necessário pesar as placas, aplicar a tinta fotocatalítica, levar para a estufa a 105°C e para o dessecador. As placas foram identificadas por letras (A-F), sendo que o grupo A não recebeu a impregnação de tinta fotocatalítica, os demais grupos receberam a impregnação até atingir os percentuais de massa desejados, em relação as suas massas iniciais.

Basicamente, os procedimentos experimentais realizados estão divididos em 3 etapas: a síntese dos fotocatalisadores (formação dos filmes sobre as placas de fibrocimento), a caracterização dos filmes formados na etapa anterior e posteriormente os testes de degradação de H₂S como medida de atividade fotocatalítica dos filmes de tinta, sequência essa representada pelo fluxograma da Figura 9.

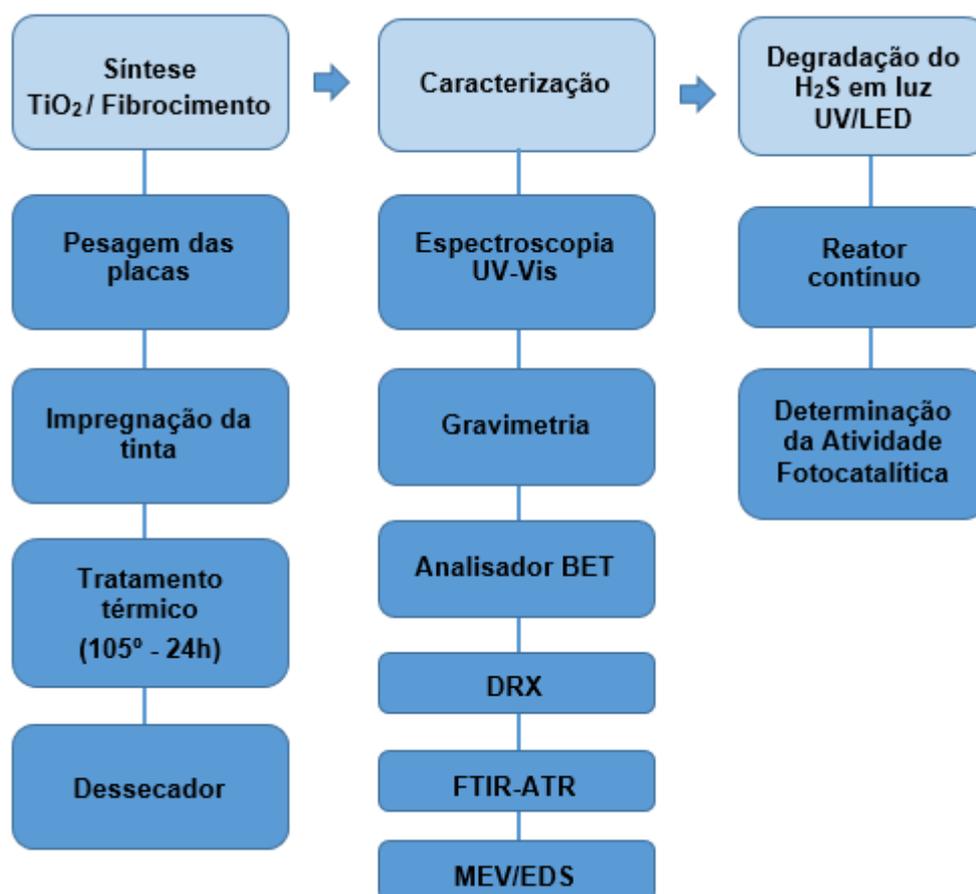


Figura 9: Fluxograma experimental da síntese das placas de fibrocimento e das respectivas análises feitas. Fonte: Autoria própria, 2019

3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO FOTOCATALISADOR

Cada superfície fotocatalítica formada pela impregnação de tinta sobre as placas de fibrocimento foi analisada com o objetivo de levantar suas características físicas e químicas, cujas medidas foram realizadas por meio dos métodos analíticos descritos na Tabela 2.

Tabela 3: Metodologias analíticas de caracterização dos materiais utilizados.

Características	Método
Absorbância	Espectroscopia UV-Vis ²
Massa de fotocatalisador	Gravimetria ²
Área superficial e Porosidade	Analizador BET ²
Identificação de fases cristalográficas	Difratometria de Raios X – DRX ¹
Análise molecular de superfície	Espectroscopia com Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR ²
Composição química elementar	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – EDS ¹
Morfologia e topografia da superfície	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV ¹

Fonte: Autoria Própria, 2019

¹ Análises realizadas nos Laboratórios da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA).

² Análises realizadas nos laboratórios de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

A morfologia e a composição química elementar dos revestimentos fotocatalíticos foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a análise de energia dispersiva por raios X (EDS). Para isso, as amostras produzidas foram previamente revestidas com camada de ouro e fixadas em um suporte de amostra por uma fita adesiva de carbono. As imagens de MEV das superfícies foram obtidas com ampliações de 100x a 1.000x. O equipamento utilizado para a caracterização foi um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10

com detector de raios X de dispersão de energia Oxford (Figura 10).

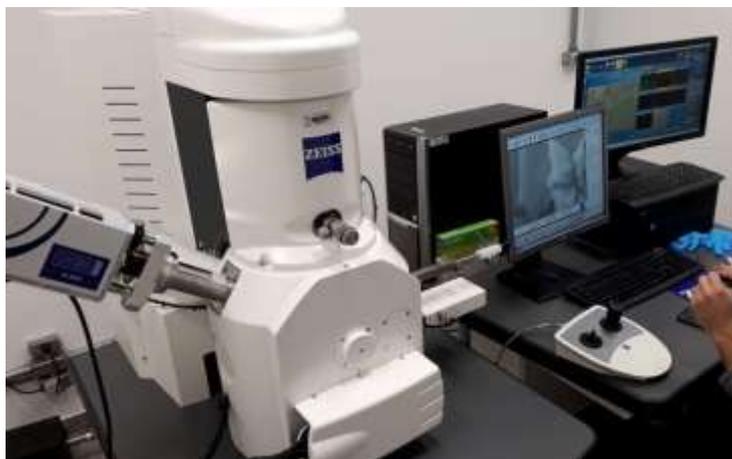


Figura 10: Equipamento da análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Autoria própria, 2019

A caracterização cristalográfica das amostras foi obtida por difração de raios-X (DRX). Para as análises de difratometria, utilizou-se um equipamento Empryan Panalytical. As análises foram feitas com intervalo de 2θ entre 15° e 80° , tensão do tubo de 40 kV e corrente de 40 mA. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (tubo de raios X de cobre).

Os subprodutos sólidos da degradação fotocatalítica do H_2S foram investigados por espectroscopia de reflexão total atenuada por infravermelho (FTIR-ATR) de amostras de fotocatalisadores “frescos” (não utilizados), bem como amostras “saturadas” (após exposição à radiação). Os espectros de intensidade de transmissão foram obtidos por um analisador infravermelho Perkin Elmer Frontier TM em uma faixa de comprimento de onda de 550 a 4000 cm^{-1} . O modo ATR permite a análise da formação de produtos através de diferenças espectrais entre as amostras antes e depois dos testes fotocatalíticos.

As propriedades texturais dos fotocatalisadores foram avaliadas por isotermas de fisissorção de N_2 , as quais foram medidas na faixa de pressão relativa de 10^{-6} a 1, à temperatura de 77 K. A desgaseificação da amostra foi realizada a 40°C por um período de 8 h. A área superficial foi determinada pela técnica multiponto BET (Figura 11), o volume total de poros pelo método de ponto único em $P / P_0 = 0,99$, o diâmetro médio dos poros de Barrett-Joyner-Halenda (1951) e área específica e volume de microporos pelo método de Dubinin (1960); Radushkevich (1949).



Figura 11: Equipamento da análise da área superficial e porosidade no analisador BET. Fonte: A autoria própria (2019)

3.3. Testes de atividade fotocatalítica por meio da degradação de H_2S

A atividade fotocatalítica das amostras (placas revestidas com tinta Fotosan®) foi avaliada através da degradação do sulfeto de hidrogênio (H_2S). Todos os testes conduzidos nessa etapa do trabalho foram realizados com várias repetições.

Para realizar os ensaios de atividade fotocatalítica foi projetado um módulo experimental constituído de um reator com as seguintes dimensões: 15 cm (comprimento) x 10 cm (largura) x 7 cm (altura). As Figuras 12 (a) e (b) ilustram a representação esquemática do projeto do reator e a imagem do reator construído utilizado para os testes de degradação, respectivamente.

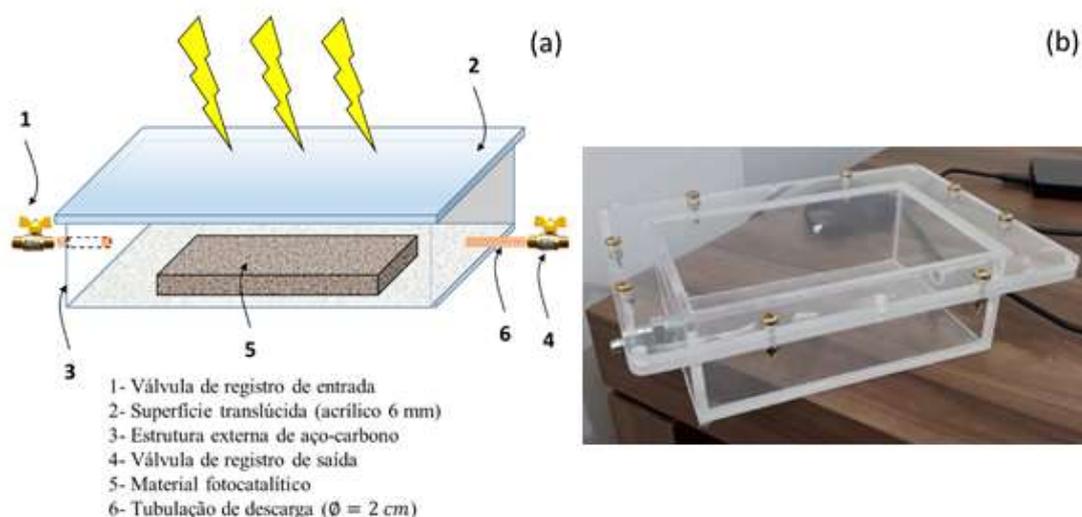


Figura 12: (a) Desenho esquemático do reator fotocatalítico que constitui o módulo experimental, e (b) Construção e montagem final do reator fotocatalítico. Fonte: Autoria própria (2019)

O reator da Figura 12 (b) foi confeccionado a partir de material acrílico transparente de 6 mm de espessura em todas as faces, a fim de permitir a passagem de radiação necessária para os experimentos de atividade fotocatalítica. O módulo conta com um aparato experimental com entrada e descarga (2 cm de diâmetro).

As placas de fibrocimento com revestimentos de tinta foram colocadas no interior do reator e entraram em contato com o H_2S sintetizado em laboratório por reação química. O princípio do teste de degradação fotocatalítica do gás consistiu na exposição das placas à radiação por radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W) e visível (lâmpada high bulbo LED de 30W).

Para o funcionamento do reator foi necessário desenvolver um módulo experimental cujo sistema fosse constituído de um arranjo capaz de controlar as condições operacionais estabelecidas, desta maneira sendo proposto um sistema com a configuração indicada na Figura 13.

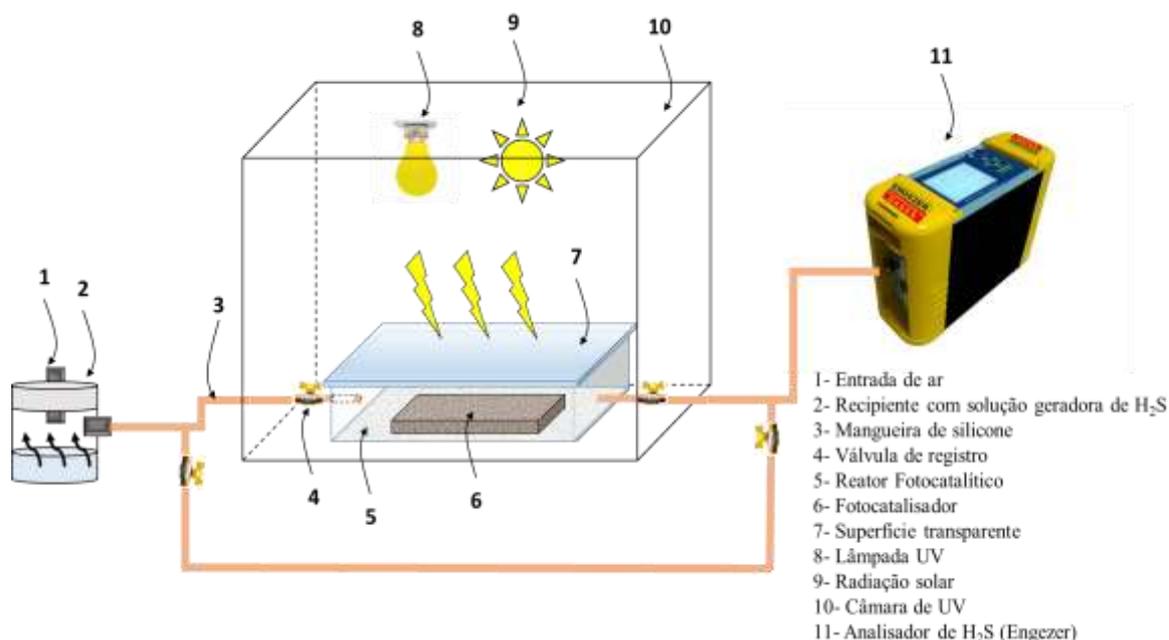


Figura 13: Representação esquemática do aparato experimental para os testes de degradação fotocatalítica. Fonte: Autoria própria (2018)

Resumidamente, o sistema ilustrado na Figura 13 tem seu funcionamento baseado na produção de um fluxo de ar ($Q = 1,0 \text{ L min}^{-1}$), por qual a vazão pode ser controlada pelo medidor de vazão do analisador de gases Engezer. O ar de arraste produz um fluxo pelo qual carregará uma atmosfera de sulfeto de hidrogênio gerado por um recipiente que contém a solução geradora. Assim, deste ponto em diante a corrente gasosa passa a apresentar concentrações de H₂S em mistura com o ar. Por fim, essa corrente é levada ao reator fotocatalítico com geração de radiação UV artificial para propiciar a reação de degradação e a saída da corrente gasosa tratada, por meio da válvula de descarga na saída do reator.

A geração de sulfeto de hidrogênio seguiu os procedimentos descritos por Canela (1999). O experimento para a geração do gás consiste em um controle do pH de uma solução de sulfeto de sódio (Na₂S.9H₂O) e fosfato de sódio (Na₂HPO₄). A solução foi preparada pela adição de 0,6 g de sulfeto de sódio e 1,44 g de fosfato de sódio em um volume de 90 mL de água deionizada, sequência essa esquematizada na Figura 14.

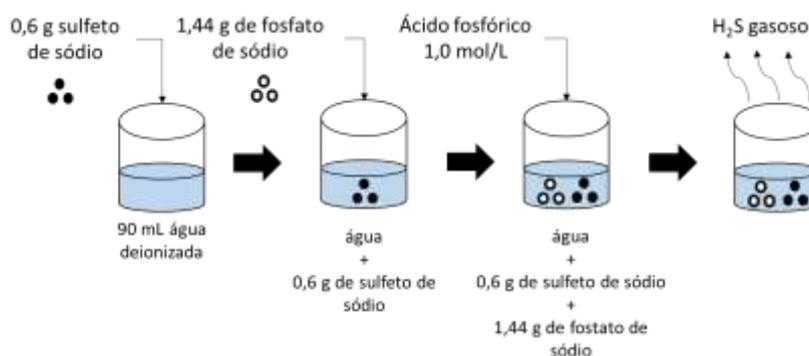


Figura 14: Preparação da solução geradora de sulfeto de hidrogênio em meio aquoso. Fonte: Autoria própria (2018)

O reator fotocatalítico foi colocado dentro da câmara de radiação, o recipiente com a solução geradora de H₂S foi conectado na entrada, e na saída do reator foi conectado o analisador de gás (Figura 15). Este último corresponde a um analisador portátil da marca Engezer, modelo GAS3200L. De acordo com as descrições fornecidas no manual o analisador Engezer é capaz de fornecer monitoração contínua de concentrações de sulfeto hidrogênio na faixa de 0 a 1000 partes por milhão (ppm).

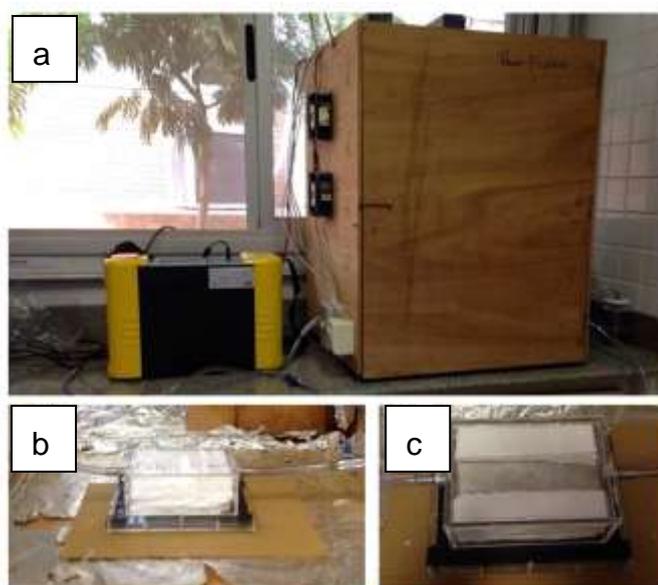


Figura 15: (a) Câmara de radiação conectada ao recipiente com a solução geradora de H₂S e ao Engezer e (b) visões frontal e (c) superior do reator no interior da câmara de radiação. Fonte: Autoria própria (2019)

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram iniciados através da medição da concentração de H₂S na mistura gasosa que deixa o reator sem radiação. Somente após a estabilização da concentração de H₂S na saída do reator que o sistema de

irradiação foi ligado. O regime operacional dos testes de degradação fotocatalítica é conduzido mediante a alternância do uso da radiação.

A eficiência da degradação do H₂S na fase gasosa foi quantificada através da Equação 1:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \frac{[H_2S]_{entrada} - [H_2S]_{saída}}{[H_2S]_{entrada}} \times 100 \quad (1)$$

Onde $[H_2S]_{entrada}$ e $[H_2S]_{saída}$ são concentrações de H₂S (em ppm) na entrada e saída do reator, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TEXTURAL E MORFOLÓGICA

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios X referente a amostra de tinta fotocatalítica da marca Fotosan®.

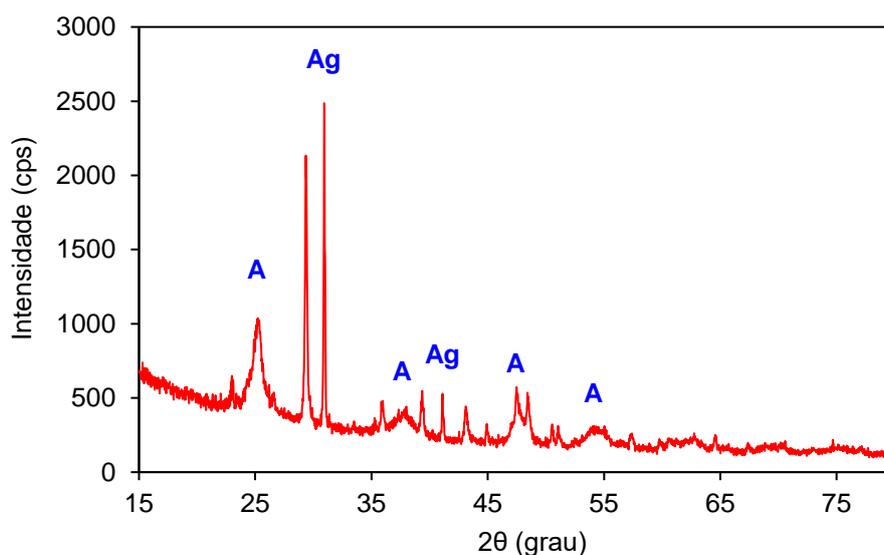


Figura 16: Resultados de difratometria de raios-X da amostra de fibrocimento impregnado com tinta Fotosan®. Fonte: Autoria própria, 2019

O difratograma ilustrado na Figura 16 mostra a formação do pico característico da fase TiO_2 -anatase em $2\theta = 25^\circ$, conforme Oliveira; Silva e Viana (2013) confirmam a detecção deste mesmo pico para a anatase. Outros picos de menor intensidade característicos de TiO_2 -Anatase foram identificados em $2\theta = 38^\circ$, 48° e 55° . O mesmo difratograma evidencia picos em torno de $2\theta = 31^\circ$ e 42° , referente ao elemento Ag. O tamanho de cristalito do Ag- TiO_2 é de aproximadamente 22 nm, valor muito próximo ao encontrado por Brancher; Franco; Lisboa, 2016 e Angelo et al. (2013), que usaram o pó TiO_2 P25 da Evonik com um tamanho de 21 nm e 25 nm, respectivamente.

Nas atividades fotocatalíticas o uso de Ag depositado sobre TiO_2 tem sido relatada na literatura por aumentar a eficiência da fotocatalise agindo como sequestrante de elétrons e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de recombinação de pares elétron/buraco (e^-/h^+) (H. CHEN et al., 2008; HIDALGO et al., 2010).

Em estudo desenvolvido por Lenzi et al. (2011) os autores adicionaram 2% em massa de Ag num dióxido de titânio comercial (marca não especificada) por impregnação e em outra a partir da tentativa de dispersão do metal nos precursores do TiO₂ pelo método sol-gel, sendo ambas calcinadas a duas temperaturas (350 e 500 °C). Os materiais foram testados na redução fotocatalítica do Hg⁺² para Hg⁰ com radiação UV. Foi possível observar que a presença da prata sobre a superfície do TiO₂ diminuiu a energia de *band gap* e aumentou a taxa de fotoredução em todos os testes realizados na presença do catalisador comercial modificado com o metal.

De acordo com a literatura, o TiO₂ pode ser encontrado em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookite. Cada uma delas com uma estrutura cristalina característica, sendo as duas primeiras as mais comuns (NORTON e CARTER, 2007). No entanto, Lan et al. (2013) explicam que dentre estas formas, apenas rutilo e anatase apresentam efeitos fotocatalíticos, sendo a fase cristalina Anatase a forma mais ativa dentre as três, o que torna mais favorável ao aproveitamento das diversas aplicações de suas propriedades. A seguir é apresentado o espectro (Figura 17) de absorbância da tinta utilizada obtido na região do comprimento de onda do ultravioleta e visível.

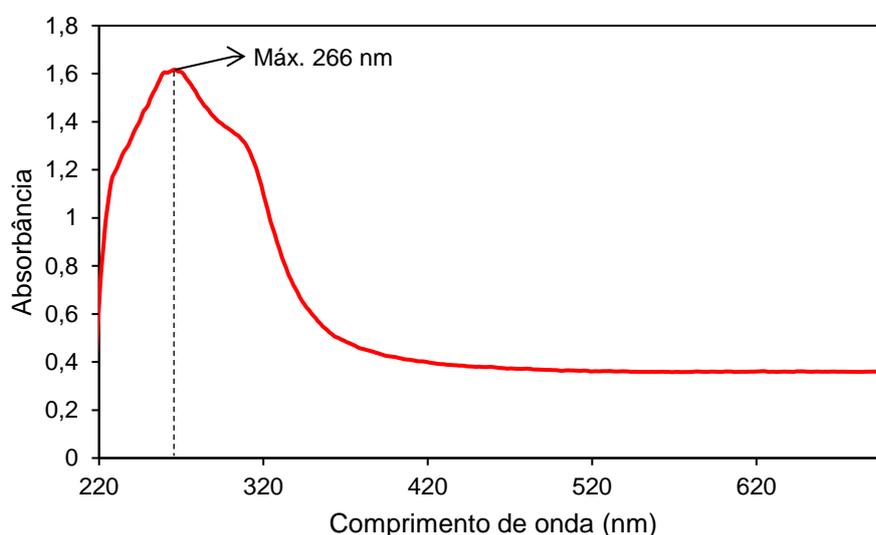
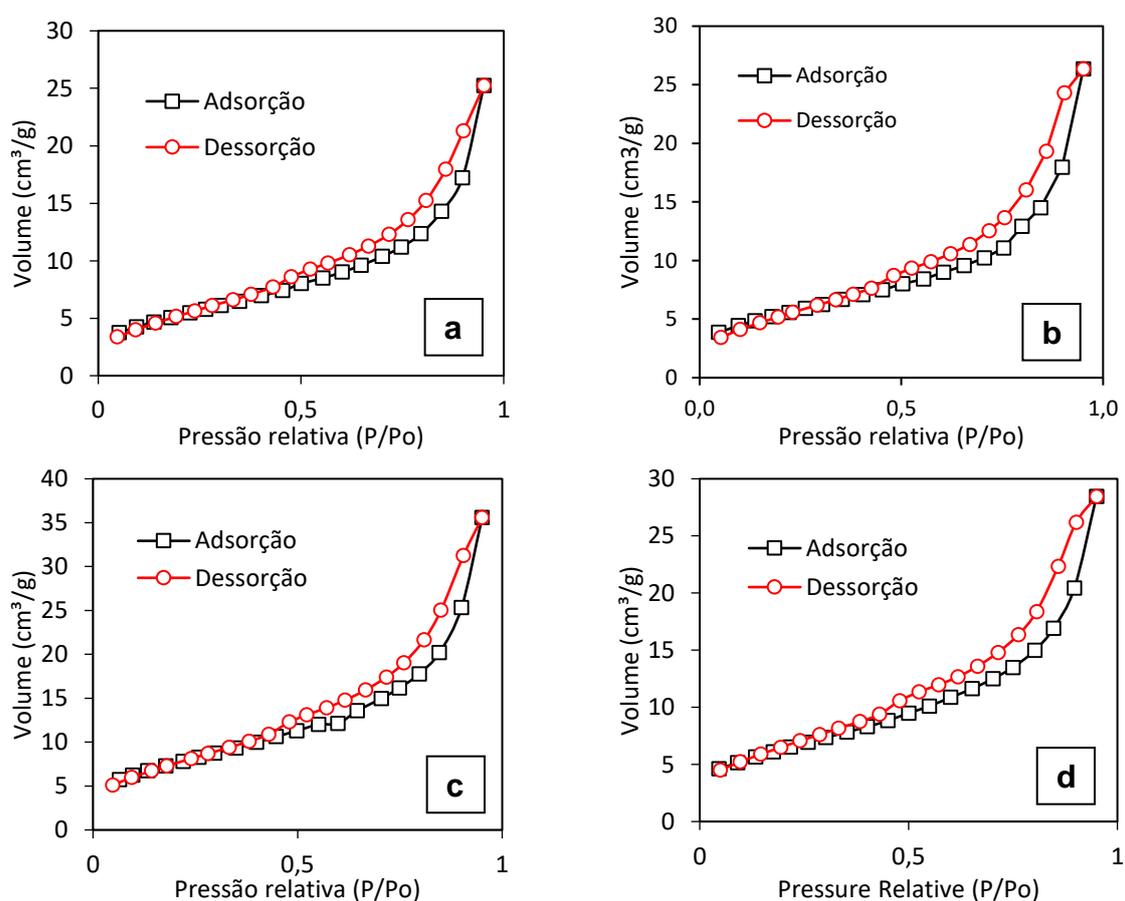


Figura 17: Espectro de absorbância na região UV-VIS da tinta fotocatalítica de 220 a 700 nm. Fonte: Autoria própria, 2019

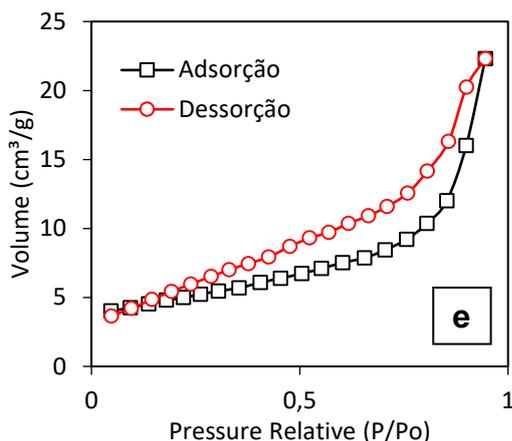
Pelos dados obtidos na varredura através da espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível foi observado que o comprimento de onda de máxima absorbância foi de 266 nm (Figura 17). Isso indica que o pigmento de TiO₂

presente na solução de tinta possui maior absorção na faixa de radiação ultravioleta, o que pode influenciar na atividade fotocatalítica conforme o tipo de radiação utilizado para ativação da superfície. Teoricamente, a tinta Fotosan® deverá ser mais fotoativa na região do ultravioleta, embora a presença de Ag identificada nas análises de DRX contribua para que a tinta também apresente significativa atividade fotocatalítica em comprimentos de onda fora da região UV, conforme foi estudado no capítulo a ser apresentado adiante que trata sobre os testes de atividade fotocatalítica utilizando radiação proveniente de lâmpadas UV e LED. A análise textural das amostras (Figura 18) gerou isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do tipo IV com histerese H3 típica de adsorventes mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC (BURWELL, 1976).



(continua)

Figura 18: Fisissorção de N₂ a temperatura de 77 K das amostras de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%. Fonte: Autoria própria, 2019



(conclusão)

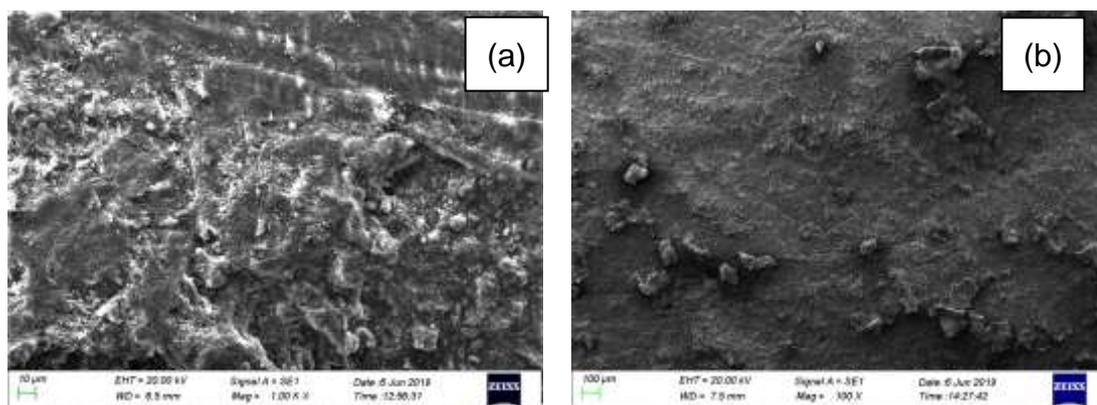
Figura 19: Fisissorção de N₂ a temperatura de 77 K das amostras de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%. Fonte: Autoria própria, 2019

Os diâmetros médios de poros também foram determinados a partir das medidas de adsorção/dessorção (Quadro 3). Os fotocatalisadores analisados apresentaram diâmetros de poro de 3,7 a 4,2 nm. A IUPAC recomenda uma divisão quantitativa da classe de poros: microporos (poros menores que 2 nm), mesoporos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros maiores que 50 nm) (Sing et al., 1985). Desta forma, pode-se classificar os materiais fotocatalíticos produzidos como materiais mesoporosos, e as isotermas obtidas, por conseguinte, como tipo IV. No Quadro 3, são listados os valores de área superficial específica, os diâmetros médios de poros e o volume de poros dos fotocatalisadores, nos grupos.

Grupos	Amostra	Área Superficial da placa (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio do poro (nm)
B	1%	19,17	4,7 x 10 ⁻²	3,7
C	1,79%	21,18	4,0 x 10 ⁻²	4,2
D	2,22%	26,48	5,7 x 10 ⁻²	4,0
E	2,62%	23,19	3,7 x 10 ⁻²	3,8
F	3,18%	18,95	3,5 x 10 ⁻²	4,0

Quadro 3: Características texturais em função da variação de massa de tinta sobre as placas de fibrocimento. Fonte: Autoria própria, 2019

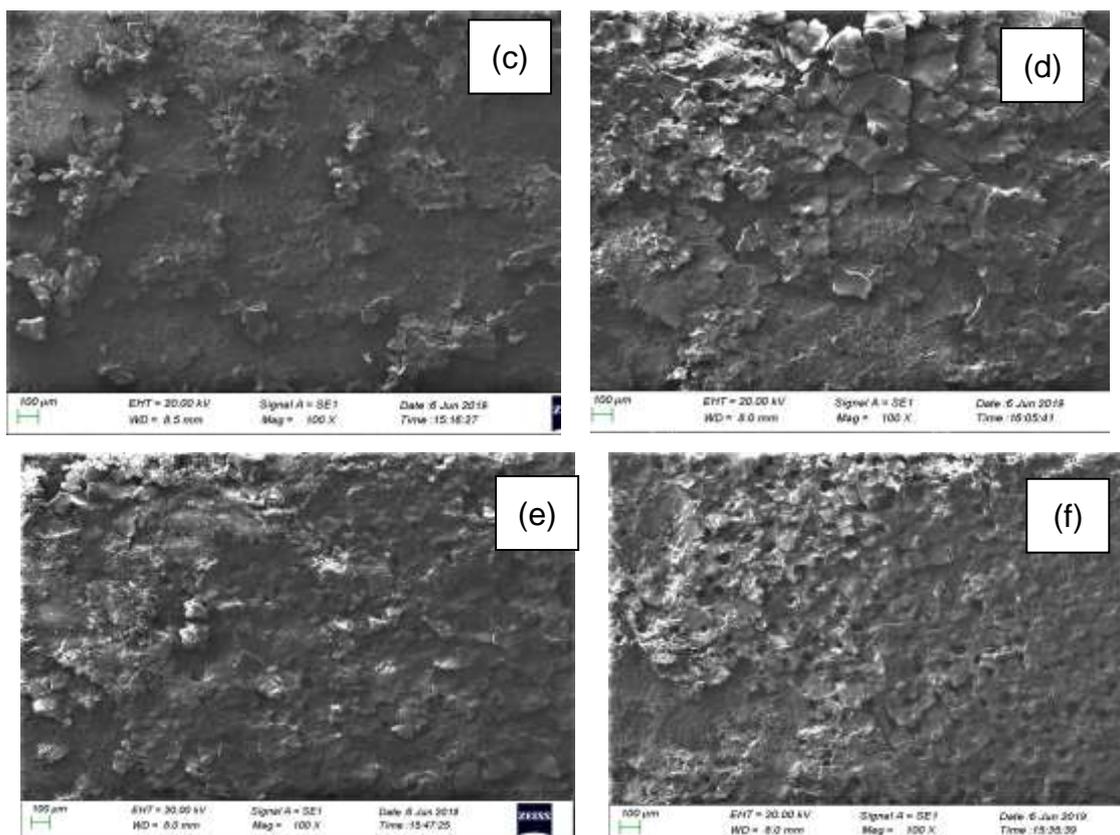
Ao analisar o Quadro 3, verifica-se a quantidade de tinta impregnada ao suporte de fibrocimento foi suficiente para promover uma modificação significativa nas características de porosidade, fazendo com que o aumento de impregnação de massa de tinta superior a 2,22% fosse capaz de diminuir o volume total de poros de $5,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ para $3,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ quando a impregnação atingiu 3,18%. Com relação aos parâmetros de área superficial também ocorreram alterações significativas, ou seja, o aumento até 3,18% de massa de tinta fez com que a área superficial fosse reduzida a $18,95 \text{ m}^2/\text{g}$, menor valor dentre todas as massas impregnadas sobre o fibrocimento. A maior área superficial de $26,48 \text{ m}^2/\text{g}$ foi obtida para a massa 2,22%, o que indica que esta relação de massa é suficiente para efeitos de potencialização na formação de área superficial, sendo que quantidade adicionais desfavorecem o aumento de área. Pode-se inferir a partir destas características texturais que como as reações fotocatalíticas são altamente influenciadas pelo aumento da área superficial é esperado que a eficiência de degradação do H_2S seja afetada em alguma proporção em razão desta variação de massa. Com o objetivo de complementar as análises texturais foi realizado uma investigação das características morfológicas em função do aumento de massa de tinta sobre as placas de fibrocimento, assim a seguir são apresentados os resultados das micrografias realizadas nas amostras de fibrocimento sem tinta (Figura 19a) e com tinta impregnada (Figura 19b-f).



(continua)

Figura 19: Micrografia com ampliação de 100x da superfície do material de fibrocimento (a) sem impregnação e com impregnações de tinta utilizando relação de massa de (b) 1%, (c) 1,79%, (d) 2,22%, (e) 2,62% e (f) 3,18%. Fonte:

Autoria própria, 2019



(conclusão)

Figura 20: Micrografia com ampliação de 100x da superfície do material de fibrocimento (a) sem impregnação e com impregnações de tinta utilizando relação de massa de (b) 1%, (c) 1,79%, (d) 2,22%, (e) 2,62% e (f) 3,18%.

Fonte: Autoria própria, 2019

As imagens da Figura 19 evidenciam as alterações morfológicas desencadeadas pelo aumento de massa de tinta impregnada sobre as placas de fibrocimento. As microscopias com ampliação de 100x revelam a formação de camadas que acabam gradualmente cobrindo quase que totalmente o suporte de fibrocimento, fazendo com que ocorra a diminuição da rugosidade inicial que é verificada pela Figura 19(a) representada pela placa de fibrocimento sem a impregnação de tinta. Desta forma, com base nos resultados das análises morfológicas e texturais pode-se concluir que existe um *trade-off* entre variação de massa de tinta impregnada e as propriedades de superfície geradas por essa mesma variação de massa. Os efeitos destas características serão melhor compreendidos na discussão sobre a atividade fotocatalítica de cada placa revestida com tinta.

Além disso, principalmente pela Figura 19(f) ficam evidentes pequenos orifícios possivelmente formados durante a evaporação do solvente (água) presente na

formulação de tinta durante a etapa de secagem após procedimento de impregnação. Esses orifícios também foram observados nos outros filmes de tinta, porém em menor quantidade em função da menor dosagem de tinta sobre a superfície (Figura 20).

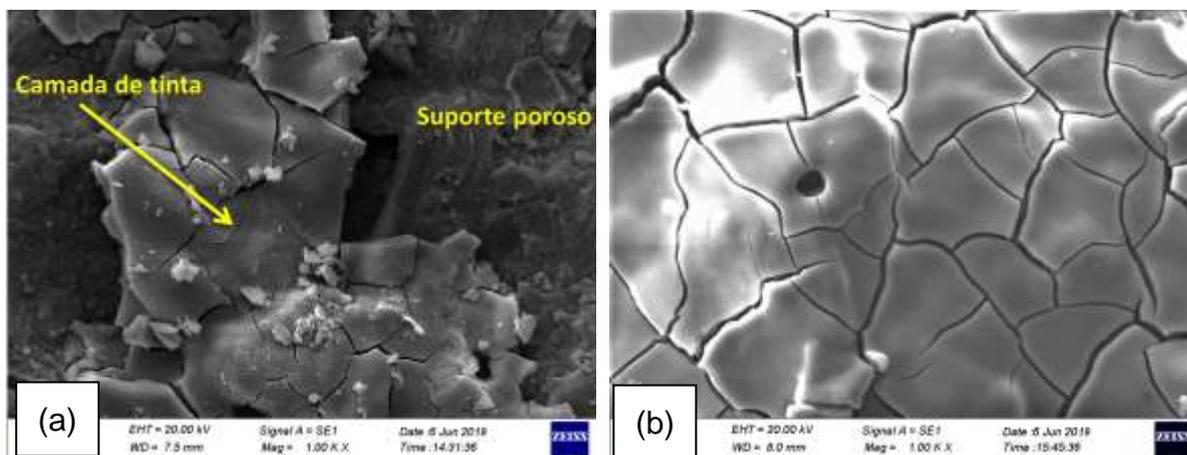
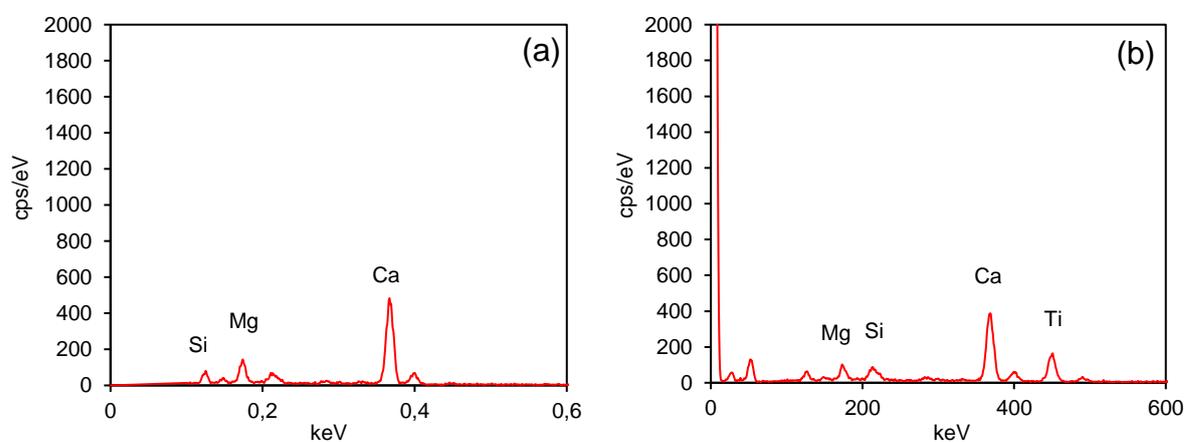


Figura 21: Micrografia com ampliação de 1000x da superfície do material de fibrocimento. Fonte: Autoria própria, 2019

Pela Figura 20 é possível observar em maior ampliação (1.000x) a formação de uma camada de menor rugosidade sobre o material poroso da placa de fibrocimento, resultando em um efeito de diminuição de área superficial com o aumento de tinta depositada. Essa sobreposição de massa de tinta também é detectada pelos sinais de EDS. Neste sentido, uma análise qualitativa dos elementos químicos existentes na superfície dos materiais sintetizados foi realizada mediante a técnica de EDS (Figura 21).



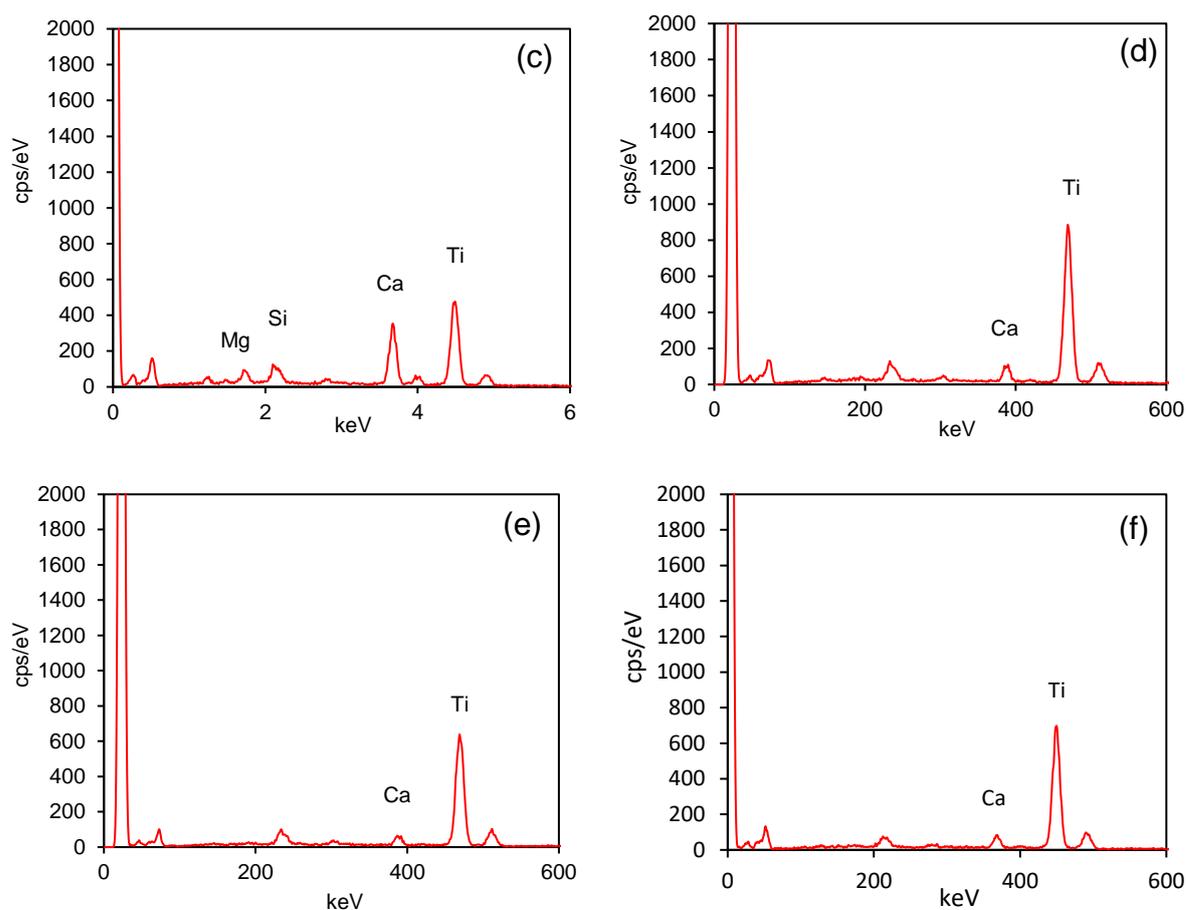


Figura 22: Espectros de EDS da superfície do material de fibrocimento (a) sem impregnação e com a impregnação de tinta Fotosan® nas proporções em massa de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.

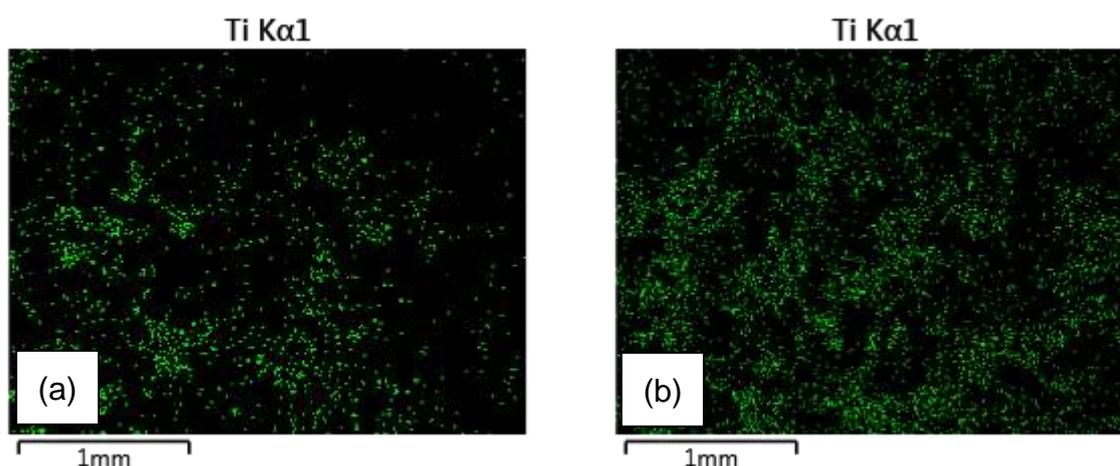
Fonte: Autoria própria, 2019

Os espectros de EDS da Figura 21 (c), (d), (e) e (f) identificam a predominância de Ti, e um baixo sinal de Ca oriundo do suporte de fibrocimento. Esses resultados mostram que a camada de tinta composta por Ti foi suficientemente espessa a ponto de reduzir o eventual sinal oriundo do suporte, que está representado pelo sinal de Ca, pois nas Figuras 21 (a) e (b) os espectros de EDS do suporte de fibrocimento identificam um sinal relativamente alto, sobrepondo os demais sinais de Ti. Em termos práticos, os sinais predominantes de Ti indicam maior espessura do revestimento de tinta e por sua vez menor área de contato do material de fibrocimento (suporte da tinta) com a atmosfera de seu entorno.

A espessura do revestimento de tinta pode influenciar significativamente a atividade fotocatalítica, pois de acordo com trabalhos da literatura em espessuras

maiores os portadores de carga percorrem longas distâncias até os locais ativos, o que pode ser prejudicial ao aproveitamento das propriedades fotocatalíticas. Essa evidência é corroborada por Chang et al.(2009) ao estudar a influência da espessura do TiO₂ imobilizado na degradação do poluente. Os autores determinaram experimentalmente a espessura ideal para catalisadores de película fina entre 2 e 8 μm .

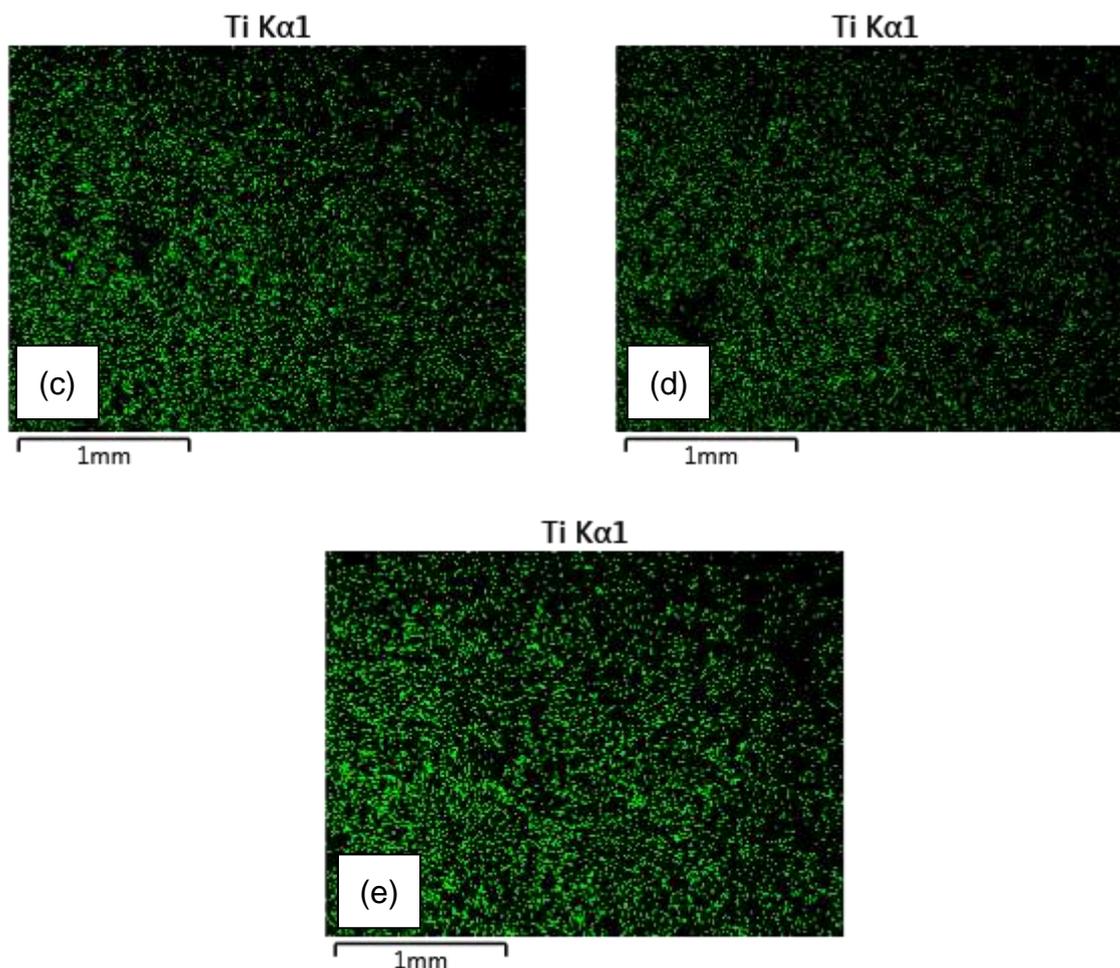
As Figuras 22 (a)-(e) mostram as imagens de EDS que representam a distribuição elementar de titânio, o que de certa forma amplia o entendimento em torno dos resultados dos espectros de EDS das Figuras 21 (a)-(f).



(continua)

Figura 22: Imagens de EDS que representam a distribuição do Ti sobre determinada região da superfície material de fibrocimento impregnado com tinta nas proporções de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.

Fonte: Autoria própria, 2019



(conclusão)

Figura 23: Imagens de EDS que representam a distribuição do Ti sobre determinada região da superfície material de fibrocimento impregnado com tinta nas proporções de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%.

Fonte: Autoria própria, 2019

Os mapeamentos do Ti por EDS (Figura 22) ilustram que a distribuição de tinta na região analisada vai se tornando homogênea com o aumento de massa depositada sobre a superfície de fibrocimento, alcançando significativa uniformidade para as amostras de 2,22%, 2,62% e 3,18%. Em reações de fotocatalise o aumento de área de contato é um fator muito importante, de modo que é possível presumir por este motivo que as superfícies analisadas com maior distribuição de fotocatalisador tendem a apresentar melhores performances no que diz respeito aos fenômenos de natureza superficial, embora este fator não seja único e exclusivo para que se tenha total

compreensão do comportamento em torno das reações químicas envolvidas ao fenômeno em questão.

A Figura 23 apresenta os espectros de infravermelho referente as amostras de tinta em diferentes massas impregnadas sobre a placa de fibrocimento.

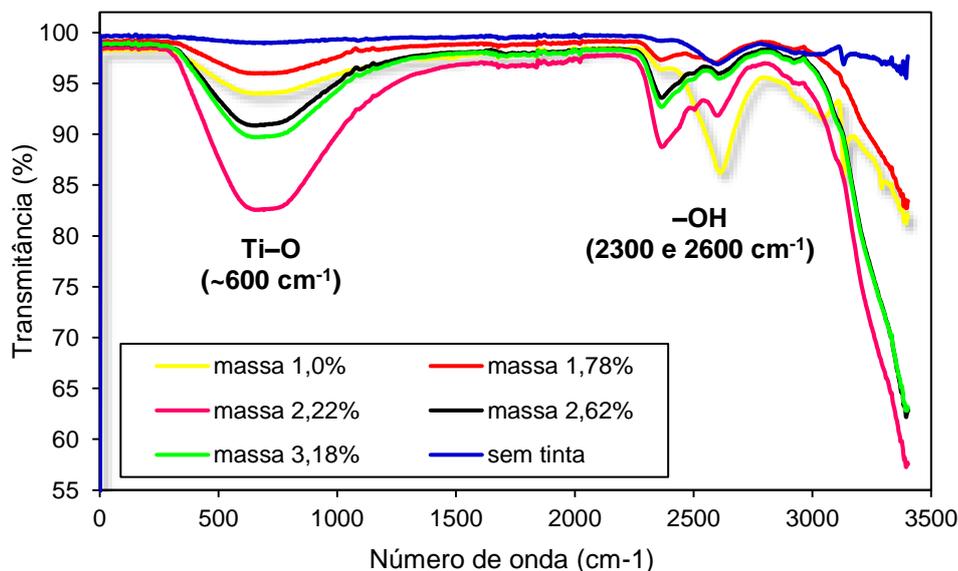


Figura 24: Resultados de espectroscopia de infravermelho das amostras de fibrocimento impregnadas com tinta Fotosan® e uma amostra sem tinta. Fonte: Autoria própria, 2019

Na Figura 23 estão apresentados os espectros de FTIR da tinta Fotosan® suportado em fibrocimento. Nestes espectros de infravermelho de TiO_2 suportado nos materiais de fibrocimento, é possível identificar bandas de absorção em 2300 cm^{-1} e 2600 cm^{-1} , regiões que indicam vibrações de estiramento do grupo hidroxila. Outra região de interação forte se deu em 600 cm^{-1} , que segundo Fagan et al. (2016) pode ser devido à combinação de Ti-O . Pelos espectros observa-se que o aumento da absorção com o aumento de massa de tinta impregnada principalmente no número de onda de 600 cm^{-1} .

4.2 TESTES DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS PLACAS REVESTIDAS COM TINTA

As propriedades fotocatalíticas foram confirmadas através dos experimentos de degradação de H_2S . Com relação aos ensaios de atividade fotocatalítica as Figuras 24 (a)-(e) exibem a avaliação do comportamento mediante exposição à radiação UV.

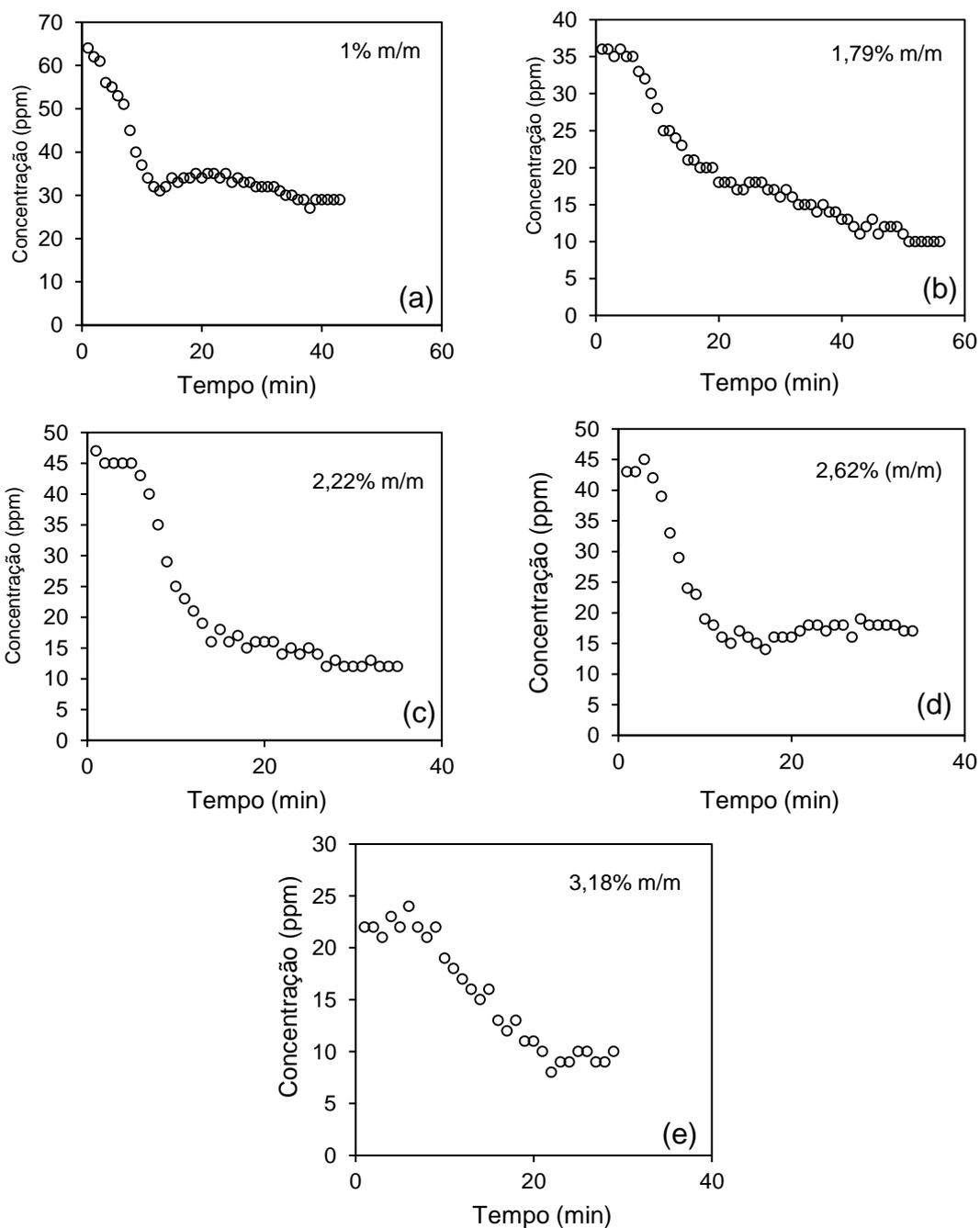


Figura 25: Perfis de concentração de H₂S nos testes de degradação com radiação UV utilizando impregnações de massa de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62%, e (e) 3,18%. Fonte: Autoria própria, 2019

Como é possível notar nas Figuras 24 (a)-(e), as concentrações de H₂S reduzem gradualmente com o tempo após o início da irradiação UV. Este comportamento sugere a ocorrência significativa do fenômeno da degradação de H₂S pela reação de fotocatalise, pois em ambiente desprovido de irradiação as concentrações se mantiveram relativamente constantes. Com base nos resultados de degradação fotocatalítica do H₂S é possível lançar algumas hipóteses em torno destes resultados. Para isso, foram utilizados e confrontados os resultados das caracterização texturais avaliados em descrição anterior. A Figura 25 evidencia um cenário de eventual correlação entre as diferentes massas de tinta fotocatalítica testadas identificando as respectivas eficiências de degradação de H₂S.

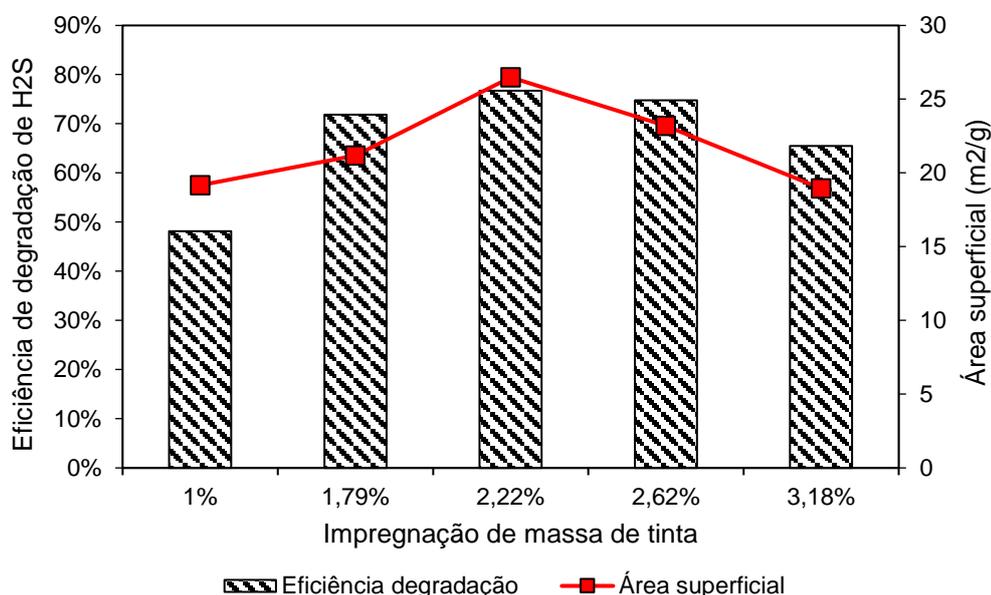
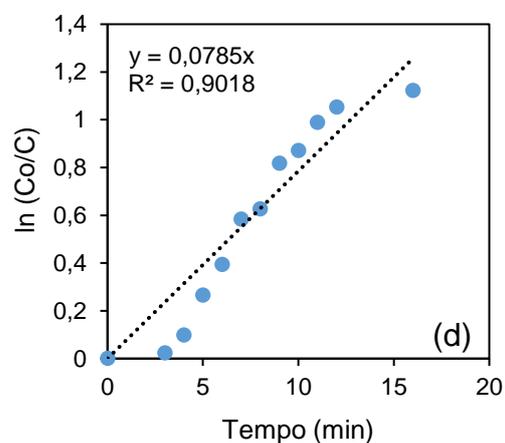
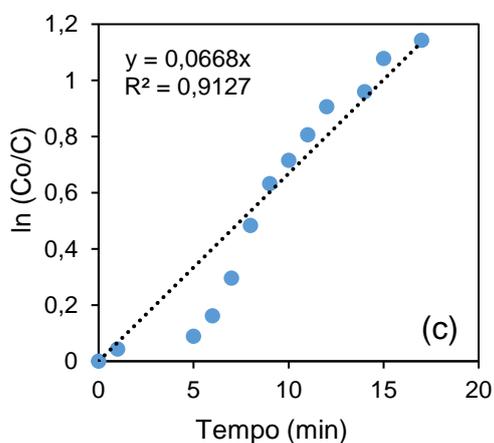
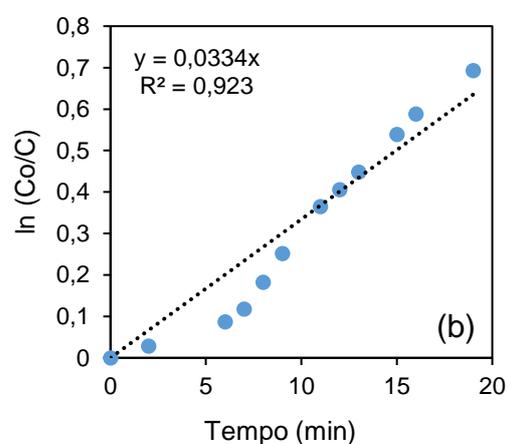
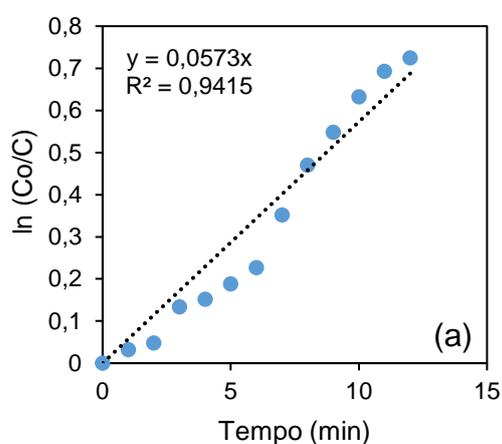


Figura 26: Valores de área superficial em correlação com os valores de eficiência de degradação de H₂S em função dos percentuais de massa de tinta. Fonte: Autoria própria, 2019

Os resultados da Figura 25 mostram a existência de uma correlação entre parâmetros texturais com a eficiência de degradação do H₂S. De forma resumida, os resultados evidenciam que o aumento da área superficial tem correlação positiva com

a eficiência da degradação até um valor máximo de 2,22% de impregnação de tinta, valores superiores a 2,22% indicam uma correlação negativa, ou seja, a impregnação de massa de tinta fez com que a eficiência tenha sido reduzida. De fato, sabe-se que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é fortemente influenciada pela fase cristalina, área superficial e porosidade (WANG et al., 2013), de modo que os resultados das Figuras 24 (a) e (b) confirmam a tese de que os parâmetros texturais e morfológicos causam impacto no aproveitamento das propriedades dos materiais fotocatalíticos. Nas Figuras 26 (a)-(e) são mostrados os ajustes do modelo cinético de primeira ordem para a degradação do H_2S utilizando diferentes massas de tinta.



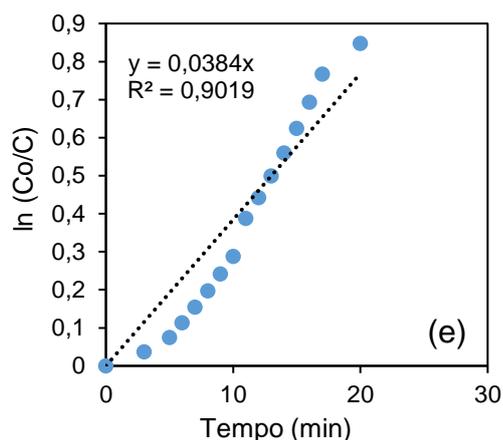


Figura 27: Ajuste dos dados experimentais cinéticos utilizando UV ao modelo de primeira ordem para as amostras de (a) 1%, (b) 1,79%, (c) 2,22%, (d) 2,62% e (e) 3,18%. Fonte: Autoria própria, 2019

O ajuste linear ao modelo de primeira ordem mostra que a relação matemática reside no intervalo de $R^2 = 0,90$ a $0,94$, sendo o maior valor de constante de velocidade de reação sob irradiação UV estimada em $7,8 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para a amostra de 2,62%.

Segundo Kumar; Porkodi; Selvaganapathi, 2007 os parâmetros de primeira ordem são as expressões mais utilizadas para explicar a cinética de um sistema fotocatalítico heterogêneo, o que foi afirmado por Kako et al. 2005; Canela; Alberici; Jardim, 1998; e Rochetto; Tomaz, 2015.

Amostra	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
1%	$5,7 \times 10^{-1}$	0,94
1,79%	$3,3 \times 10^{-1}$	0,92
2,22%	$6,7 \times 10^{-1}$	0,91
2,62%	$7,8 \times 10^{-1}$	0,90
3,18%	$3,8 \times 10^{-1}$	0,90

Quadro 4: Dados obtidos pelos ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem para a radiação UV. Fonte: Autoria própria, 2019

Pelos dados do Quadro 4, evidencia-se uma tendência de que a degradação do H_2S ocorre mais lentamente nos testes realizados com menor quantidade de tinta. A redução da fotoatividade da tinta pode ser compreendida a partir da noção de que

a maior distribuição de TiO_2 aliada a maior massa contribuem para o aumento da taxa de reação, embora o aumento excessivo de massa diminua a área de exposição, conforme as características texturais levantadas mostraram, fazendo com que a velocidade da reação seja afetada, fato esse evidenciado pela amostra que continha 3,18% de massa de tinta.

Assim como em Maggos et al. (2007), Águia et al. (2010), Costa et al. (2012), Sousa et al. (2013) e Monteiro et al. (2014), diversos trabalhos foram desenvolvidos nos últimos anos, a fim de tratar poluentes gasosos a partir do uso de tintas com propriedades fotocatalíticas. Na Universidade de Torino (Itália) foi testado um fotocatalisador em material de fibrocimento nas dimensões 10 x 10 x 0,5 cm revestido com tinta Fotosan® (FOTOSAN, 2016). Durante a prática experimental foi utilizado um reator de regime turbulento com luz de LED. O material foi colocado dentro do reator e exposto a uma corrente de ar sintético de fluxo contínuo com adição de NO (óxido nítrico) com concentração de 1 ppm e vazão de 0,5 L min^{-1} . O lado revestido com a tinta ficou de frente para a fonte de radiação. Os resultados obtidos de eficiência na degradação de NO foi na faixa de 75% numa velocidade de conversão de 0,419 $\text{mg min}^{-1} \text{m}^{-2}$. Neste sentido, o trabalho também se encarregou de estudar a influência do tipo da fonte de radiação, sendo neste caso avaliado o uso da lâmpada LED. A Figura 27 relaciona os percentuais de massa de tinta com os valores médios de eficiências de degradação de H_2S utilizando lâmpada LED.

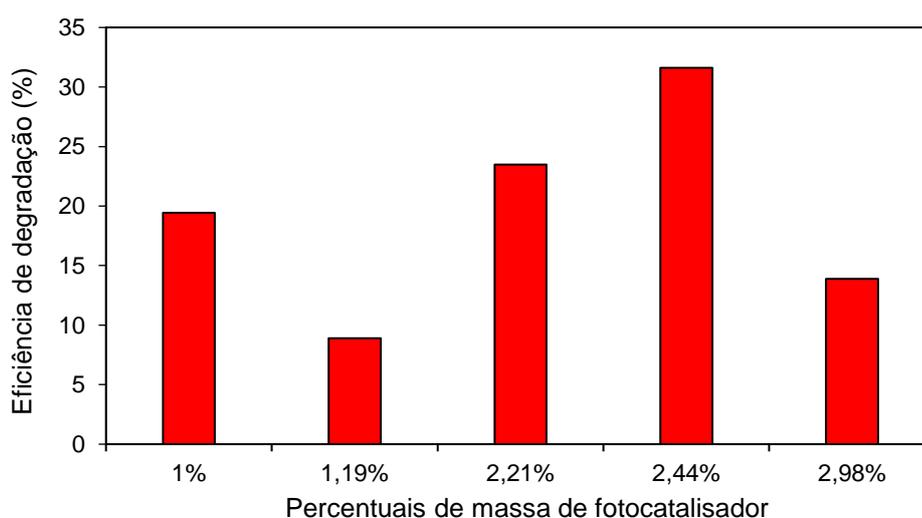
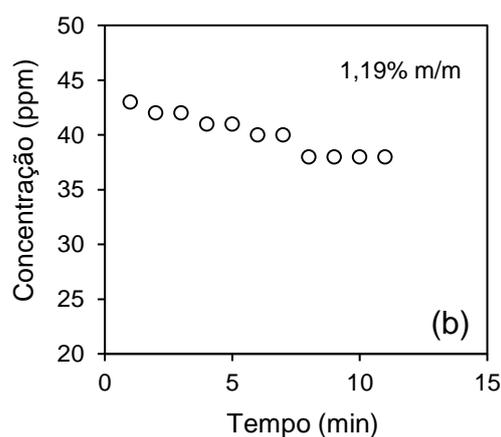
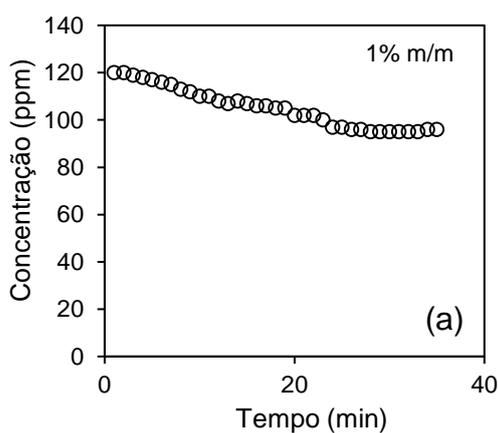


Figura 28: Valores médios de eficiência de degradação utilizando lâmpada LED em função dos percentuais de massa de tinta. Fonte: Autoria própria, 2019

Os resultados da Figura 27 mostram que a eficiência de degradação foi elevada quando a massa de tinta residiu na faixa de 2,21% e 2,44%. A eficiência de degradação foi moderada na faixa de 1% de impregnação de tinta e mais baixa na faixa de 1,19% e 2,98%. Com base nestes resultados é importante ressaltar que a estrutura da fase anatase é mais alongada e possui maior volume que a do rutilo, desta forma, a anatase é menos densa que a rutilo, apresentando uma maior área superficial (AKIRA; TATA; DONALD, 2000; DIEBOLD, 2003).

Dentre as duas fases, a anatase é a que possui maior eficiência fotocatalítica, isto porque apresenta uma energia de *bandgap* maior que a da fase rutilo. A fase anatase apresenta um *bandgap* de 3,2 eV, que corresponde a absorção óptica em 387,5 nm. Esta característica, permite a excitação nas regiões UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm) e UVA (320-380 nm) (SUWA; INAGAKI; NAKA, 1984).

Desta forma, o difratograma ilustrado na Figura 16 apontou a predominância da forma anatase na tinta fotocatalítica, o que explica a maior eficiência obtida nos testes com luz UV, que foi próxima de 80% em relação aos testes com luz LED que foi em torno de 30%. As Figuras 28 (a)-(e) mostram os ensaios de atividade fotocatalítica por meio do comportamento mediante exposição à radiação por lâmpada LED.



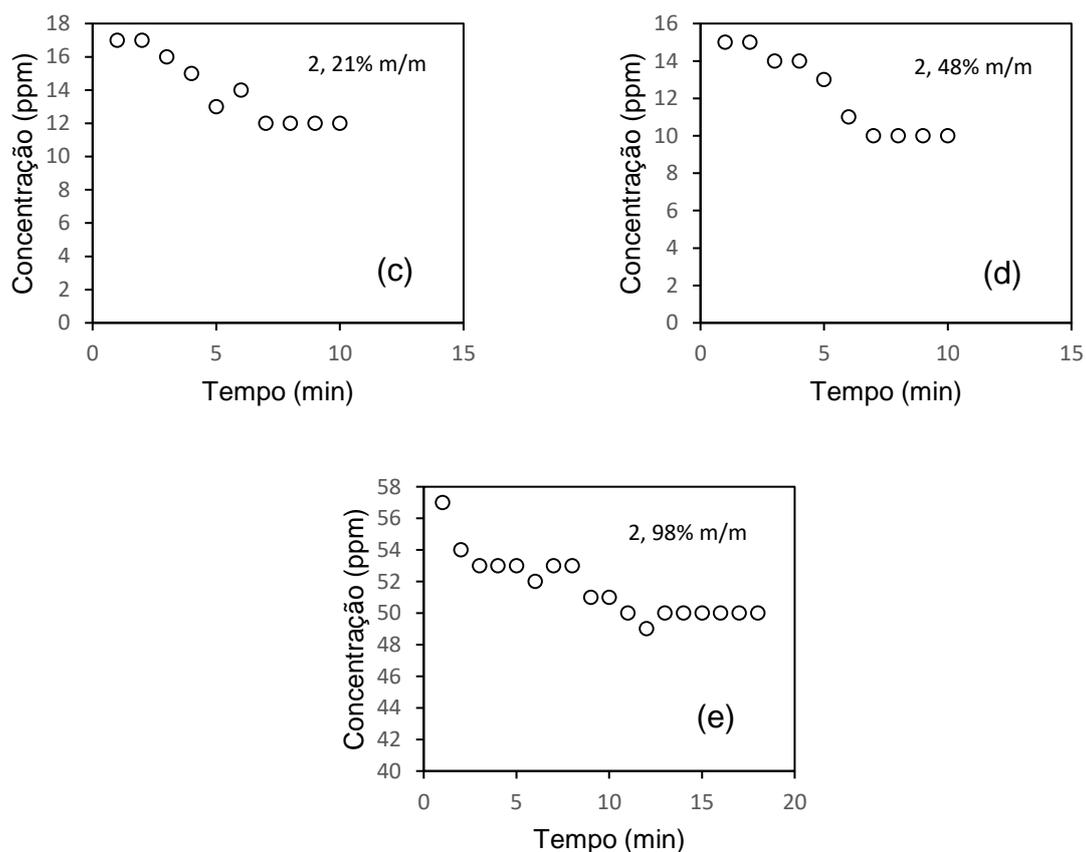
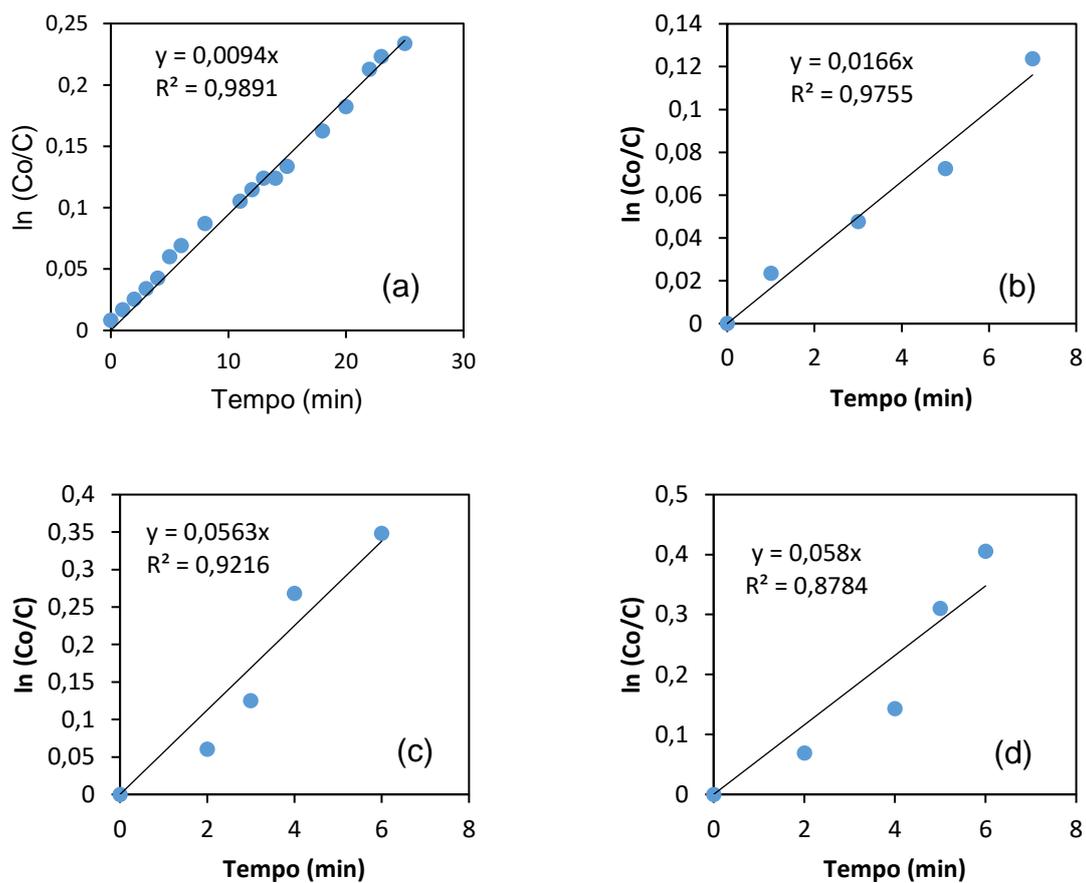


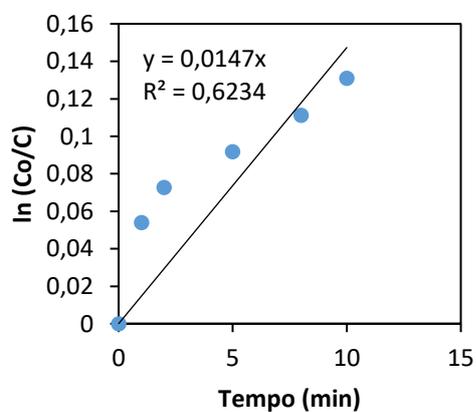
Figura 29: Perfis de concentração de H₂S nos testes de degradação com lâmpada LED utilizando impregnações de massa de (a) 1%, (b) 1,19%, (c) 2,21%, (d) 2,44% e (e) 2,98%. Fonte: Autoria própria, 2019

Os perfis de concentrações de H₂S mostram a redução gradual de acordo com o tempo após o início da irradiação, sugerindo a ocorrência do fenômeno de degradação fotocatalítica. Nas Figuras 29 (a)-(e) são mostrados os ajustes do modelo cinético de primeira ordem para a degradação do H₂S utilizando diferentes massas de tinta para a lâmpada LED.



(continua)

Figura 30: Ajuste dos dados experimentais cinéticos utilizando LED ao modelo de primeira ordem para as amostras de (a) 1%, (b) 1,19%, (c) 2,21%, (d) 2,44% e (e) 2,98%. Fonte: Autoria própria, 2019



(conclusão)

Figura 29: Ajuste dos dados experimentais cinéticos utilizando LED ao modelo de primeira ordem para as amostras de (a) 1%, (b) 1,19%, (c) 2,21%, (d) 2,44% e (e) 2,98%. Fonte: Autoria própria, 2019

O ajuste linear ao modelo de primeira ordem mostra que a relação matemática reside no intervalo de $R^2 = 0,62$ a $0,99$, sendo o maior valor de constante de velocidade de reação sob irradiação LED estimada em $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a amostra de 2,44%.

Amostra	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
1%	$9,4 \times 10^{-3}$	0,99
1,19%	$1,7 \times 10^{-2}$	0,97
2,21%	$5,6 \times 10^{-2}$	0,92
2,44%	$5,8 \times 10^{-2}$	0,87
2,98%	$1,5 \times 10^{-2}$	0,62

Quadro 5: Dados obtidos pelos ajustes lineares do modelo cinético de primeira ordem para a radiação com lâmpada LED. Fonte: Autoria própria, 2019.

Assim como ocorreu com os experimentos utilizando lâmpada de radiação UV, os dados de reação fotocatalítica por meio do uso de lâmpada LED mostram que as características texturais e morfológicas afetam a atividade fotocatalítica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, a fotocatalise heterogênea apresentou resultados mais eficientes na degradação do sulfeto de hidrogênio (H_2S) quando testado com a radiação UV em relação à lâmpada LED. Isso pode ter ocorrido principalmente pelas características ópticas da tinta fotocatalítica Fotosan®, pois o comprimento de onda de máxima absorvância identificado na espectroscopia UV- Vis foi de 266 nm, valor compreendido na região UV.

O difratograma identificou a presença do elemento prata (Ag) que minimiza a

recombinação das cargas fotogeradoras, aumentando a eficiência fotocatalítica do TiO_2 , que pode ter relação direta com a eficiência obtida nos testes realizados com a lâmpada LED.

A massa de tinta fotocatalítica impregnada nas placas interferiu na porosidade e na área superficial, pois constatou-se uma relação inversamente proporcional, uma vez que o aumento da impregnação a partir de 2,22% diminuiu a quantidade de poros de $5,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ para $3,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ quando a impregnação atingiu 3,18%. Já a área superficial diminuiu de $26,48 \text{ m}^2/\text{g}$ para $18,95 \text{ m}^2/\text{g}$, na mesma faixa.

Além disso, com a ampliação de 100x e 1000x observou-se que a massa de tinta formou camadas que cobriram as placas de fibrocimento, diminuindo a rugosidade inicial. A espessura da camada afeta diretamente na eficiência da fotodegradação, devido, a distância que os portadores de carga percorrem até os locais ativos, a espessura ideal está entre 2 e 8 μm .

A análise qualitativa dos elementos químicos presentes na superfície da placa identificaram maior presença de Ti, e um baixo sinal de Ca, portanto, a impregnação ocorreu de forma homogênea diminuindo qualquer interferência do material da placa.

Por fim, nos ensaios realizados identificou-se que a massa do fotocatalisador impregnado nas placas, interfere diretamente na eficiência da degradação do H_2S , por isso, a importância de encontrar uma massa ótima, que além de trabalhar com a maior eficiência, evita gastos de tinta e aprimora a metodologia de tratamento do gás.

REFERÊNCIAS

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, nº 1-2, p. 77-83, 2010.

AKIRA, F.; TATA, N. R.; DONALD, A. T.; Titanium dioxide photocatalyses. **Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews**, v.1, cap. 1, p.1-21, 2000.

ALBERICI, R. M; **Destrução de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea**. 1996. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

AMORIM, S. M.; **Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando fotocatalisadores à base de microesferas de dióxido de titânio**. 2017. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

ANGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p.522-539, 2013.

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

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. R. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the american chemical society**, v. 73, p. 373–380, 1951.

BECKER, H.R.; **Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BHATKHANDE, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A C. M. J. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. **Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, cap. 1, p. 77-102, 2001.

BURWELL R. L. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry - part II: Heterogeneous catalysis. **Pure Applied Chemical**, v. 46, p. 71-90, 1976.

BRANCHER, M.; FRANCO, D.; DE MELO LISBOA, H. Photocatalytic oxidation of H₂S in the gas phase over TiO₂- coated glass fiber filter. **Environmental Technology**, v. 37, n. 22, p. 2852-2864, 2016.

CANELA, M. C. **Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes**. 1999. 138 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CANELA, MC; ALBERICI, RM; JARDIM, WF. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**, Campinas, v. 112, p. 73-80, 1998.

CARNEIRO, C.; VIEIRA, R.; MENDES, A.; MAGALHÃES, F. Nanocomposite acrylic paint with self-cleaning action. **Journal of Coating Technology and Research**, v. 9, cap. 6, p.687-693, 2012.

CARTER, C. B; NORTON, M.G; **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 1^o edição. Springer. 716 f. 2007.

CHEN, J. e POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, Hong Kong, v. 44, n.9, p.1899-1906, 2009.

H. CHEN, S. CHEN, X. QUAN, H. YU, H. ZHAO, Y. ZHANG, Fabrication of TiO₂-Pt coaxial nanotube array Schottky structures for enhanced photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry**, V.112, n°25, p. 9285-9290, 2008.

CHANG, J. A. et al. Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: influence of acetic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 749-756, 2009.

CIMAX, Ecosystem. **Pintura Ecosystem**. Disponível em: http://www.rossomoro.com/ecologia/cimax/docs/brochure_cimax.pdf Acesso: 01/06/2019.

COSTA, A; CHIARELLO, G.; SELLI, E.; GUARINO, M. Effects of TiO₂ based photocatalytic paint on concentrations and emissions of pollutants and on animal performance in a swine weaning unit. **Journal of Environmental Management**, v. 96, p. 86-90, 2012.

DEUBLEIN, D; STEINHAUSER, A.; Biogas from Waste and Renewable Resources. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co KGaA. **Weinheim**. V.02, p 1-24, fev. 2008.

DEZOTTI, M. **Curso de Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos oferecido pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ**, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

DIEBOLD, U. The surface Science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 48- 53, 2003.

DUBININ, M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chemical Reviews**, p. 235–241, 1960.

ETACHERI, V.; VALENTIN, C.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.

FAGAN, E. B; ONO, E. O; RODRIGUES, J. D; SOARES, L. H; DOURADO, N. D; **Fisiologia vegetal: metabolism e nutrição mineral**. Andrei, 305 f, 2016.

FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **The Scientific Eletronic Library Online**, v.59, p. 620-632, 2013.

FOTOSAN. **Rapporto di prova su attività fotocatalitica di vernici Campioni Coverplast Fotosan A, Fotosan B, Fotosan C e Photoglass**. Universita' Degli Studi Torino – Dipartimento di Chimica, 2016.

FUJISHIMA A E ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**. Kanagawa, v. 9. p.750–760. jun. 2006.

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

GABRIEL, D.; DESHUSSES, M. A. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. **Engineering, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America**, v. 100, n. 11, p. 6308-6312, 2003.

GUIMARÃES, J.R., **Processos oxidativos avançados**. Revista TAE. 2013. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/5465-noticias>. Acesso em: 12/10/2018 às 18h40.

GOODMAN, L. S., GILMAN, G. A. **As bases farmacológicas da terapêutica**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois. 1195p. 1987.

HIDALGO, M.C., MAICU, M.; NAVIO, J.A; COLON, G. Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO₂ for photocatalytic applications. **Journal of physical chemistry**, v.113, p. 12840–12847. 2010.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, Newark, v.13, p.361-377, 2003.

JIN, Y.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 80, n. 9, p. 998-1004, 2005.

KATAOKA S.; LEE E.; TEJEDOR I.; Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂. **Applied Catalysis B Environmental**. Wisconsin, v. 61, p.159–163, 2005.

KATO S.; HIRANO Y.; IWATA M.; Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B. Environmental**, v.57, p.109–115, 2005.

KUMAR, KV; PORKODI, K; SELVAGANAPATHI, A. Constraint in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 246–249, 2005.

KAKO, T; NAKAJIMA, A; WATANABE, T; HASHIMOTO, K. Comparison of photocatalytic properties of a batch reactor with those of a flow reactor in a nearly

controlled mass transport region. **Research on Chemical Intermediates**, v. 31, p. 371-378, 2005.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v.2, p.1031-1045, 2013.

LENZI, G. G; FÁVERO, C.V.B; COLPINI, L.M.S; BERNABE, H; BAESSO, M.L; SPECCHIA, S; SANTOS, O.A.A; Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, p.241-247, 2011.

Li X, Zhang G, Pan H. Experimental study on ozone photolytic and photocatalytic degradation of H₂S using continuous flow mode. **Journal of hazardous materials**. p.199– 200:255–261, 2011.

LIED, E. B. **Degradação do H₂S contido em poluentes gasosos utilizando fotocatalisador revestido de TiO₂**. 2018. 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2018.

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

MAINIER, F. B., SANDRES, G. C., MAIOR TAVARES, S. S. **Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial**. 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. 8p. 2007.

MANDAVIA, S.; **Hydrogen Sulfide Toxicity**. Disponível em: <http://emedicine.medscape.com/article/815139-overview>. Acesso em: 08 de outubro de 2018.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces. **John Wiley and Sons Inc.** p.112. 1996.

MATHIAZHAGAN, A.; JOSEPH, R.; Nanotechnology - A New Prospective in Organic Coating – Review. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 2, Nº. 4. jan, 2011.

MONTEIRO, R.A.R.; LOPES, F.V.S.; SILVA, A.M.T.; ÂNGELO, J.; SILVA, G.V.; MENDES, A.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Are TiO₂-based exterior paints useful catalysts for gas-phase photooxidation processes? A case study on n-decane abatement for air detoxification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p.147:988-999, 2014.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes—Current Status and Prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, Chemistry, p. 59-80. 2001.

NAKATA, K; FUJISHIMA, A.; TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72. 1997.

NOGUEIRA, J.; **Noções Básicas de Tintas e Vernizes**, Vol. I. Associação Rede de Competências em Polímeros. Porto, v. 3, 600 f, 2009.

OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, n.4, p. 247-262, 2012.

OLIVEIRA, G. A. **Propriedades Termofísicas de Mistura Protéica Resultante da Hidrólise de Subprodutos da Indústria Frigorífica**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**. São Paulo, v. 59, n. 350, p. 338- 344, 2013.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M.; **A low-cost, highefficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films**. p. 353- 737. 1991.

PARAMÉS, J.; BRITO, J.; **Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza. Teoria e Prática na Engenharia Civil**, Nº 15, p. 55-62, 2010.

PAZ, S. D. **Síntese e Caracterização do Composto TiO₂ Dopado com Nitrogênio e Estudo de sua Atividade Fotocatalítica sob Luz Visível e Irradiação Solar**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2012.

PORTELA R, SUAREZ S, RASMUSSEN S.B. Photocatalyticbased strategies for H₂S elimination. **Catalysis Today**, v. 151, nº2, p. 64–70, 2010.

RADUSHKEVICH, L. V. Potential theory of sorption and structure of carbons. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 23, p. 1410-1420., 1949.

REYES, C. D.; RODRIGUEZ, G. M. E.; ESPINOSA, P. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**. 10 f. 2008.

ROCHETTO, UL; TOMAZ, E. Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide/ultraviolet light. **Journal of the Air & Waste Management Association**. p. 65:810-817, 2015.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v.31, nº 4, p.787-798, 1997.

SALTHAMMER, T.; FUHRMANN, F. Photocatalytic Surface Reactions on Indoor Wall Paint. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 6573-6578, 2007.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Physical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Pure Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOLCIA, R. B. **Remoção de H₂S de ar por Thiobacillus denitrificans utilizando biofiltro percolador**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

SOUSA, V.M.; MANAIA, C.M.; MENDES, A.; NUNES, O.C. Photoinactivation of various antibiotic resistant strains of Escherichia coli using a paint coat. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 148-153, 2013.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of Materials Science**, v. 19, nº5, p.1397-1405, 1984.

TARR, M.A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications. **Environmental Science and Pollution Control Series**. CRC, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático 3. 83 f. 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P; LEAL, E. S.. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**. v.27, n.3, p. 441-446. 2004.

VAN DRIEL, B. A.; KOOYMAND, P.J.; VAN DEN BERG, K.J.; SCHMIDT-OTTE, A.; DIKC, J. A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ pigments — From lab to conservation studio. **Microchemical Journal**, v. 126, p.162-171, 2016.

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, 2013.

WUTKE, M. C. B. **Desinfecção do ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta**. 2006. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, 93 f. Campinas, 2006.

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 de tintas e vernizes**. 2006. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/downloads/tintas.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

YU Y, ZHANG T, ZHENG L. Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide using TiO₂ film under microwave electrodeless discharge lamp irradiation. **Chemical Engineering**, v. 225, p. 9–15, 2013.

ZHAO, J.; YANG, X.; Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**, v. 38, n° 5, p. 645-654, 2003.