

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO DO TiO<sub>2</sub> EM FILMES DE TINTAS**  
**NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA II**  
**E INFLUÊNCIA NO DESENVOLVIMENTO DE**  
**LARVAS DE *Aedes aegypti***

**Luiz Augusto da Silva Castro**

**Belo Horizonte**  
**2018**

**AVALIAÇÃO DO TiO<sub>2</sub> EM FILMES DE TINTAS NA  
DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA II E  
INFLUÊNCIA NO DESENVOLVIMENTO DE LARVAS  
DE *Aedes aegypti***

**Luiz Augusto da Silva Castro**

**Luiz Augusto da Silva Castro**

**AVALIAÇÃO DO TiO<sub>2</sub> EM FILMES DE TINTAS NA  
DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA II E  
INFLUÊNCIA NO DESENVOLVIMENTO DE LARVAS  
DE *Aedes aegypti***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

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

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2018

C355a

Castro, Luiz Augusto da Silva.

Avaliação do TiO<sub>2</sub> em filmes de tintas na degradação do corante laranja II e influência no desenvolvimento de larvas de *Aedes aegypti* [recurso eletrônico] / Luiz Augusto da Silva Castro. - 2018.

1 recurso online (x, 80 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 72-80.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. *Aedes aegypti* - Teses. 4. Dióxido de titânio - Teses. 5. Larva - Teses. I. Amaral, Camila Costa de Amorim. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO TiO<sub>2</sub> EM FILMES DE TINTAS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
LARANJA II E INFLUÊNCIA NO DESENVOLVIMENTO DE LARVAS DE  
AEDES AEGYPTI**

**LUIZ AUGUSTO DA SILVA CASTRO**

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


  
Prof.<sup>a</sup> CAMILA COSTA DE AMORIM

  
Prof.<sup>a</sup> LISETE CELINA LANGE

  
Prof.<sup>a</sup> REGINA DE FATIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

  
DR.<sup>a</sup> KELLY DA SILVA PAIXÃO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

  
Prof. Nilo de Oliveira Nascimento  
Coordenador

Versão Final aprovada por

  
Prof.<sup>a</sup> Camila Costa de Amorim Amaral  
Orientadora

Belo Horizonte, 02 de março de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela vida, e por colocar pessoas especiais ao meu lado. Agradeço imensamente aos meus pais, José e Edna, por me apoiarem em todos os momentos da minha vida, mesmo com todas as dificuldades enfrentadas. Agradeço aos meus irmãos, tios (as), primos (as) e amigos (as), pela ajuda, conselhos, orações, sempre me motivando.

Agradeço à professora Camila pela oportunidade de trabalhar no GruPOA, desde a iniciação científica, na graduação, até o momento. Obtive um grande amadurecimento ao longo desses anos, muitas oportunidades, contato com pesquisadores de diferentes lugares do Brasil e do mundo, que hoje se reflete na concretização desse trabalho.

Aos colegas da salinha e do laboratório, pelas risadas, troca de experiências, pelas discussões e orientações quando tudo parecia não dar certo. Em especial a Rafa, Cacá, Marília, Pedro e Eliz, pela amizade ao longo desses anos, pela confiança depositada, pelos conselhos, e por estarem sempre dispostos a ajudar. Aos alunos de IC e IC Jr, por me auxiliarem a desenvolver esse projeto, e também por favorecerem meu crescimento acadêmico: aprendi muito com vocês.

A Anjo Tintas pela parceria e disponibilidade no fornecimento das tintas. Ao professor Álvaro Eiras, pelo auxílio com as larvas de *Aedes aegypti*, sem as quais esse trabalho não seria possível, e à Juliana, por estar sempre disposta a ajudar quando necessário.

Ao Programa de Pós-Graduação SMARH, aos professores que também são responsáveis por minha formação, por contribuírem direta e indiretamente para que esse projeto se tornasse realidade.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida, e também à CAPES e à FAPEMIG pelos recursos disponibilizados para que a pesquisa fosse realizada.

## RESUMO

No Brasil, as condições climáticas foram primordiais para o sucesso adaptativo da espécie exótica *Aedes aegypti*, altamente sinantrópica. A incidência do mosquito é considerada item de saúde pública, por ser vetor da dengue, da febre do vírus Zika, e da chikungunya, entre outras doenças. As medidas preventivas tomadas durante o período chuvoso são decisivas no controle do *Aedes aegypti*, pois a fêmea coloca seus ovos em recipientes que acumulam água. Estes muitas vezes, representam criadouros de difícil visualização e que geralmente apresentam-se expostos à radiação solar. Tal exposição é propícia para aplicação de processos fotocatalíticos. Dessa forma, a utilização de tintas fotocatalíticas para o recobrimento da superfície desses criadouros pode ser uma alternativa promissora e inovadora para combate ao vetor. A utilização de tintas fotocatalíticas tem sua aplicação conhecida em termos de despoluição e descontaminação atmosférica. No entanto, pouco se sabe sobre a funcionalidade dessas tintas em matrizes aquosas e sob a influência da matriz polimérica e outros compostos no recobrimento do catalisador utilizado. Sendo assim, foram testadas duas diferentes tintas e três diferentes concentrações de fotocatalisador (8%, 10% e 15% de dióxido de titânio). As superfícies recobertas com essas tintas foram submetidas à exposição em água e à radiação solar, a fim de testar a influência das intempéries no processo fotocatalítico. Tais superfícies foram caracterizadas quanto à morfologia e composição (MEV/EDS), ângulo de contato com a água e espectroscopia Raman. As diferentes superfícies foram testadas em uma solução contendo um composto modelo (corante azo laranja II) e verificou-se que a influência da exposição da tinta à intempérie proporcionou uma maior atividade fotocatalítica em uma primeira utilização, e com os reusos subsequentes, as tintas resultaram uma atividade aumentada até atingir um valor similar para cada concentração, devido a maior exposição do fotocatalisador na superfície. Após essa etapa, foram recobertas novas placas com a tinta fotocatalítica (10% de TiO<sub>2</sub>) e expostas ao processo de imersão em água e exposição à radiação solar durante três dias, a fim de se aumentar a atividade fotocatalítica inicial dessas superfícies, e então testadas frente ao desenvolvimento das larvas do *Aedes aegypti*. Os resultados não indicaram diferença significativa ( $\alpha = 5\%$ ) entre a utilização da tinta fotocatalítica e a fotólise UVA, mas apontaram uma maior porcentagem de mortalidade das larvas no emprego da base de tinta sem adição de TiO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** *Aedes aegypti*, larvas, tintas fotocatalíticas, fotocatalisador, TiO<sub>2</sub>

## ABSTRACT

In Brazil, climatic conditions were primordial for the adaptive success of the exotic species *Aedes aegypti*, which is highly synanthropic. The incidence of the mosquito is considered a public health issue, since it is a vector of dengue fever, Zika fever, and chikungunya, among other diseases. Preventive measures taken during the rainy season are decisive in the control of the *Aedes aegypti*, since the female places its eggs in supports where water accumulates. These substrates often represent difficult-to-view breeding sites and are usually exposed to solar radiation. Such exposure is suitable for the application of photocatalytic processes. Thus, the use of photocatalytic inks to cover the surface of these breeding sites constitutes a promising and innovative alternative to combat this vector. Photocatalytic paints are usually applied to combat air pollution. However, little is known about the functionality of these paints in aqueous matrices and under the influence of the polymer matrix and other compounds on the coating of the catalyst. Thus, two different paints and three different concentrations of photocatalyst (8%, 10% and 15% titanium dioxide) were tested. In order to test the influence of the weather in the photocatalytic process, surfaces which were coated with these paints were subjected to different treatment processes, consisting of immersion in water and exposure to solar radiation. Such surfaces were characterized according to morphology and composition (MEV / EDS), contact angle, Raman spectroscopy. The different surfaces were tested in a solution containing a template compound (azo orange dye II) and the influence of exposure of the paint to the weather was found to provide increased photocatalytic activity on a first use. After subsequent reuse stages, the inks obtained increased activity until reaching a similar value for each concentration, due to a greater exposure of the photocatalyst on the surface. After this step, new plates were coated with the photocatalytic ink (10% TiO<sub>2</sub>) and exposed to the immersion process in water and exposure to solar radiation for three days, in order to increase the initial photocatalytic activity of these surfaces. Then, their activity to impair the development of *Aedes aegypti* larvae was tested. The results did not indicate a significant difference ( $\alpha = 5\%$ ) between the use of photocatalytic ink and UVA photolysis, yet they suggested higher percentage of larval mortality when the ink base (without TiO<sub>2</sub>) was used.

**Key words:** *Aedes aegypti*, larvae, photocatalytic paints, photocatalyst, TiO<sub>2</sub>



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	IX
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 INCIDÊNCIA, TRANSMISSÃO DE DOENÇAS E CICLO DE VIDA DO <u>Aedes aegypti</u> .....	4
3.1.1 <i>Habitat e incidência de dengue, febre do vírus Zika e chikungunya</i> .....	4
3.1.2 <i>Comportamento e ciclo de vida</i> .....	6
3.1.3 <i>Estudos de controle de larvas de Aedes aegypti</i> .....	8
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	10
3.2.1 <i>Princípio da fotocatalise heterogênea</i> .....	10
3.2.2 <i>Fotocatalisador dióxido de titânio</i> .....	13
3.3 PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES DAS TINTAS FOTOCATALÍTICAS.....	14
3.3.1 <i>Fatores que influenciam a atividade fotocatalítica dos filmes de tinta</i> .....	17
3.4 RELAÇÃO ENTRE FOTOCATÁLISE E HIDROFILICIDADE.....	20
3.4.1 <i>Ação autolimpante, molhabilidade e ângulo de contato de superfícies</i> .....	20
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
4.1 PREPARAÇÃO DAS TINTAS FOTOCATALÍTICAS.....	25
4.1.1 <i>Recobrimento com tintas fotocatalíticas</i> .....	25
4.1.2 <i>Pré-tratamento aplicado (intemperismo) nas superfícies revestidas</i> .....	26
4.1.3 <i>Caracterização das superfícies fotocatalíticas</i> .....	27
4.2 ATIVIDADE DAS TINTAS FOTOCATALÍTICAS SUBMETIDAS AOS PROCESSOS DE INTEMPERISMO.....	28
4.3 INIBIÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DAS LARVAS DE Aedes aegypti.....	30
4.3.1 <i>Preparação das superfícies fotocatalíticas</i> .....	30
4.3.2 <i>Testes de bancada com larvas de Aedes aegypti e tintas fotocatalíticas</i> .....	31
4.3.3 <i>Análise estatística da mortalidade das larvas de Aedes aegypti</i> .....	34
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
5.1 AVALIAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE TINTAS.....	35
5.1.1 <i>Caracterização físico-química das superfícies fotocatalíticas</i> .....	35
5.2 FOTOCATÁLISE SOLAR DA SOLUÇÃO DE CORANTE LARANJA II.....	47
5.3 APLICAÇÃO DE TINTA FOTOCATALÍTICA EM PRESENÇA DE LARVAS DE Aedes aegypti.....	57
5.3.1 <i>Preparo das superfícies fotocatalíticas</i> .....	57
5.3.2 <i>Testes com as larvas e as superfícies fotocatalíticas e controles</i> .....	59
5.3.3 <i>Análise estatística da mortalidade das larvas de Aedes aegypti</i> .....	65
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>71</b>
REFERÊNCIAS.....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Casos prováveis de dengue no país, por semana epidemiológica, nos anos 2014, 2015 e 2016 .....	5
Figura 3.2 - Fases do ciclo evolutivo do mosquito <i>Aedes aegypti</i> , mostrando os 4 estágios evolutivos .....	7
Figura 3.3 - Ilustração esquemática de vários processos que ocorrem após a fotoexcitação de TiO <sub>2</sub> puro com luz UV .....	11
Figura 3.4 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio. (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita ...	13
Figura 3.5 - Modelo proposto para degradação do filme de tinta contendo TiO <sub>2</sub> .....	18
Figura 3.6 - Três fases do ângulo de contato na água depositada em uma superfície .....	21
Figura 3.7 - Esquema representativo de uma queda líquida em equilíbrio em superfícies hidrofílica e hidrofóbica .....	23
Figura 3.8 - Representação do mecanismo de fotoindução de hidrofiliçidade. Elétrons reduzem o estado de oxidação do Ti <sup>4+</sup> para Ti <sup>3+</sup> , com a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a afinidade com as moléculas de água .....	24
Figura 4.1 - Esquema representativo do processo de pintura e pré-tratamento aplicado as superfícies revestidas (raio = 4,4 cm) .....	27
Figura 4.2 - Esquema representativo da reação fotocatalítica solar com as tintas fotocatalíticas .....	29
Figura 4.3 - Esquema representativo do processo de pré-tratamento modificado.....	31
Figura 4.4 - Representação do reator UVA e do ensaio em presença de larvas de <i>Aedes aegypti</i> .....	33
Figura 5.1 – MEV das superfícies das tintas contendo 10% de TiO <sub>2</sub> (a - b, 500X e 5000X, respectivamente), 15% de TiO <sub>2</sub> (c - d, 5000X e 10000X, respectivamente) e da base da Anjo Tintas sem adição de fotocatalisador (e - f, 1000X e 5000X, respectivamente). Detalhe em vermelho da área onde foi feito o mapa químico por EDS .....	36
Figura 5.2 - MEV da superfície da tinta EccoColor com adição de 8% de TiO <sub>2</sub> (a) (5000X) e tinta comercial EccoColor sem adição de TiO <sub>2</sub> (b) (5000X). Detalhe da área em vermelho onde foi feito o mapa químico por EDS.....	37

Figura 5.3 - Mapa químico da dispersão de titânio e silício nos recobrimentos com tinta contendo 10% TiO <sub>2</sub> (a e b) - base Anjo Tintas, e 8% TiO <sub>2</sub> (c e d) – EccoColor, obtidos das áreas em vermelho das Figuras 5.1 e 5.2 .....	37
Figura 5.4 – Morfologia e distribuição de Ti e Si nas superfícies recobertas (15% TiO <sub>2</sub> ), após pintura (0) e pré-tratamentos (Ciclos A, B e C) .....	39
Figura 5.5 – Morfologia e distribuição de Ti e Si nas superfícies recobertas (8% TiO <sub>2</sub> ), após pintura (0) e pré-tratamentos (Ciclos A, B e C) .....	40
Figura 5.6 - Espectro Raman das composições a partir da base de tinta Anjo Tintas (a), e da EccoColor (b) .....	41
Figura 5.7 - Ângulo de contato após 2 horas de radiação UV-A (36 W) das composições a partir da base de tinta Anjo Tintas (a), e da EccoColor (b).....	43
Figura 5.8 - DQO das placas imersas em água por 24 horas (Ciclo A) .....	45
Figura 5.9 - Incidência da radiação solar UV (280 a 400 nm) em cada dia de tratamento das superfícies fotocatalíticas (Ciclos B e C) .....	46
Figura 5.10 - Alteração da coloração das tintas submetidas aos processos de intemperismo (A, B e C) .....	47
Figura 5.11 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L <sup>-1</sup> de corante Laranja II, utilizando placas de alumínio recobertas com tintas .....	48
Figura 5.12 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L <sup>-1</sup> de corante Laranja II, reutilizando as tintas fotocatalíticas - 2 <sup>a</sup> utilização .....	50
Figura 5.13 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L <sup>-1</sup> de corante Laranja II, em diferentes utilizações - 3 <sup>a</sup> utilização.....	51
Figura 5.14 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L <sup>-1</sup> de corante Laranja II, em diferentes utilizações - 4 <sup>a</sup> utilização.....	52
Figura 5.15 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L <sup>-1</sup> de corante Laranja II, em diferentes utilizações – 5 <sup>a</sup> utilização .....	53
Figura 5.16 - Relação Abs/Abs <sub>0</sub> para cada ensaio ao alcançar 15 KJ.L <sup>-1</sup> de energia acumulada, em função dos ciclos de intemperismo realizados e reutilizações.....	56

Figura 5.17 - Incidência da radiação solar UV (280 a 400 nm) em 3 dias de exposição a radiação solar.....	58
Figura 5.18 - Demanda química de oxigênio das placas para testes com larvas, após imersão em água por 24 horas .....	58
Figura 5.19 - Valores de COT e CI da água em contato com as placas recobertas após 24 horas .....	59
Figura 5.20 - Valores de COT e CI da água em contato com as placas revestidas após exposição à radiação solar .....	59
Figura 5.21 - Ensaio fotocatalítico com as larvas de <i>Aedes aegypti</i> . (a) da esquerda para direita em triplicata: fotólise, fotocátalise, controle base, (b) reator UVA e recipiente com larvas de <i>Aedes sp.</i> e superfície fotocatalítica, (c) controle .....	60
Figura 5.22 – Mortalidade das larvas (colônia F3 – 2017). (a) primeiro ensaio, (b) segundo ensaio, (c) terceiro ensaio e (d) quarto ensaio .....	61
Figura 5.23 - Mortalidade geral das larvas.....	63
Figura 5.24 - Análise de COT e CI após o terceiro dia de ensaio com larvas de <i>Aedes aegypti</i> .....	64
Figura 5.25 - Análise de DQO após o terceiro dia de ensaio com larvas de <i>Aedes aegypti</i> ....	65
Figura 5.26 - Gráfico <i>box-plot</i> das porcentagens de mortalidade das larvas (32 h) .....	67
Figura 5.27 - Gráfico <i>box-plot</i> das porcentagens de mortalidade das larvas (48 h) .....	67
Figura 5.28 - Gráfico <i>box-plot</i> das porcentagens de mortalidade das larvas (56 h) .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Estudos de compostos larvicidas aplicados em larvas de <i>Aedes aegypti</i> .....	9
Tabela 3.2 - Principais elementos que compõem as tintas, exemplos e funções dos mesmos .	14
Tabela 3.3 - Diferentes aplicações de tintas fotocatalíticas (remoção de corante em matriz aquosa, inativação de bactérias, despoluição atmosférica) .....	16
Tabela 3.4 - Ângulo de contato e comportamento da molhabilidade .....	23
Tabela 4.1 - Quantidade de tinta e de dióxido de titânio nas placas de alumínio .....	26
Tabela 5.1 - Imagens das gotas no testes de ângulo de contato no equipamento goniômetro, em função dos intemperismos .....	42
Tabela 5.2 - Presença de metais presentes na água em contato com as placas após recobrimento (Ciclo A) .....	45
Tabela 5.3 - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética das placas revestidas com os filmes de tinta (radiação acumulada 49,5 kJ.L <sup>-1</sup> ).....	49
Tabela 5.4 - Constantes de velocidade das reações de pseudo-primeira ordem para a cinética da Anjo Tintas com adição de TiO <sub>2</sub> (P25) .....	54
Tabela 5.5 - Constantes de velocidade das reações de pseudo-primeira ordem para a cinética da EccoColor com adição de TiO <sub>2</sub> (P25).....	54
Tabela 5.6 - Quantidade de tinta e de dióxido de titânio nas placas de alumínio para os testes com <i>Aedes aegypti</i> .....	57
Tabela 5.7 - Testes não paramétricos de comparações múltiplas para a porcentagem de mortalidade das larvas com 32 h (H (2, N=26) = 17,80619 p=0,0001)).....	66
Tabela 5.8 - Testes não paramétricos de comparações múltiplas para a porcentagem de mortalidade das larvas com 48 h (H (2, N=26) = 18,11489 p=0,0001)).....	66
Tabela 5.9 - Testes não paramétricos de comparações múltiplas para a porcentagem de mortalidade das larvas com 56 h (H (2, N=26) = 17,47683 p=0,0001)).....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$Abs_0$  - absorbância inicial

$Abs$  - absorbância do corante no tempo

BC - banda de condução

BV - banda de valência

CI - carbono inorgânico

COT - carbono orgânico total

$e^-/h^+$  - elétron/lacuna foto gerado

DQO - demanda química de oxigênio

EDS - espectroscopia por dispersão de energia de raios X

$E_g$  - energia de *band gap*

$h\nu$  - energia de fóton

LabEQ - Laboratório de Ecologia Química de Insetos Vetores

LV - líquido-vapor

MEV - microscopia eletrônica de varredura

OMS - Organização Mundial da Saúde

POA - processos oxidativos avançados

$Q_{UV}$  - quantidade de energia UV acumulada

SL - sólido-líquido

SV - sólido-vapor

$TiO_2$  - dióxido de titânio

UV - radiação ultravioleta ( $\lambda = 100-400$  nm)

UVA - radiação UVA ( $\lambda = 315-400$  nm)

Vis - visível

$\theta$  - ângulo de contato

$\gamma$  - coeficiente de tensão superficial

$\lambda$  - comprimento de onda

$k$  - constante de velocidade da reação

$\alpha$  - nível de significância

# 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), cerca de 17% de todas as doenças infecciosas que acometem a população mundial atualmente são transmitidas por insetos e resultam em mais de um milhão de mortes anualmente. Dentre os vetores de maior relevância se destaca o *Aedes aegypti* que é capaz de transmitir cinco doenças distintas: a dengue, a chikungunya, a Zika, a febre amarela urbana e a febre do Vale do Rift (WHO, 2015). A comunidade científica, apoiada pelos setores público e privado, tem direcionado esforços para prevenção e controle dessas doenças, seja no desenvolvimento de vacinas ou para o controle dos vetores.

O ciclo de vida do *A. aegypti* torna o seu controle desafiante, principalmente em cidades localizadas nas regiões tropicais, uma vez que essa espécie é altamente adaptada a conviver com o homem (antropofílica) e a fêmea hematófaga apresenta preferência por humanos, o que contribui para a disseminação das epidemias (RODRIGUES *et al.*, 2015). Além disso, a fêmea do *Aedes* pode realizar a oviposição de um mesmo ciclo gonotrófico em diferentes locais e os ovos desses insetos podem permanecer viáveis no ambiente por cerca de 450 dias e eclodirem apenas quando as condições se tornarem favoráveis (FIOCRUZ, 2016), fatores esses que contribuem para a permanência da espécie no ambiente. Outro agravante é a resistência que foi adquirida por esses insetos, tanto na fase larvária como na fase adulta, aos larvicidas e inseticidas comerciais devido à aplicação exacerbada desses produtos químicos e seleção de indivíduos resistentes, - por exemplo, a substância cipermetrina utilizada nos fumacês (RODRÍGUEZ; BISSET; FERNÁNDEZ, 2007).

O controle populacional do *A. aegypti* no Brasil é uma das frentes do Programa Nacional de Combate à Dengue e à Microcefalia e tem sido tratado como um tópico de urgência para a saúde pública pelo Ministério da Saúde. As autoridades municipais são diretamente responsáveis por atuar no território da municipalidade com o apoio dos governos estaduais e federal, sempre com o apoio da população local e, eventualmente, com a mobilização do exército em casos extremos. As principais medidas adotadas hoje, se baseiam na atuação dos agentes da saúde que devem vistoriar a totalidade das instalações públicas e privadas com o objetivo de exterminar os focos existentes ou propícios à oviposição e ao desenvolvimento da larva do *A. aegypti*, e fazer o uso de larvicidas e inseticidas quando necessário (BRASIL, 2016). Todavia, essas medidas não são eficazes na eliminação dos chamados “focos ocultos”



que se encontram fora do alcance de visão desses agentes, como por exemplo, nos telhados ou calhas das residências ou em poças existentes em galpões e fábricas particulares e a céu aberto, que são de difícil acesso aos tratamentos convencionais. Enquanto esses sítios de reprodução de difícil acesso e percepção, persistirem nas residências, indústrias e empresas, o controle desse vetor é improvável.

Desse modo, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de agentes efetivos auxiliares para o controle desse vetor, que sejam eficazes no combate aos focos ocultos e que não induzam à resistência dessa espécie aos larvicidas e inseticidas comerciais (FERNÁNDEZ-SALAS *et al.*, 2015). Tais focos ocultos de proliferação de ovos e larvas de *A. aegypti* geralmente encontram-se susceptíveis à radiação solar, o que torna a proposta fotocatalítica, em especial o emprego de tintas fotocatalíticas, promissora e inovadora no combate ao vetor.

Um único estudo foi publicado em 2014, relatando o sucesso na inativação dos ovos do *Aedes sp.* por meio da atividade fotocatalítica (PEREIRA *et al.*, 2014). Um fotocatalisador (hematita) ativado por luz solar foi imobilizado em concreto autoclavado e utilizado para o controle do crescimento das larvas do inseto. Testes com duração de uma semana, sob irradiação solar, revelaram que 80% das larvas do *A. aegypti* morreram e que, sob luz UV artificial, é possível destruir 100% das larvas.

Entretanto, o material desenvolvido por Pereira e colaboradores (2014) não elimina o problema dos focos ocultos, pois seu modo de aplicação se limitaria às poças d'água de fácil identificação. De forma mais ou menos análoga, Lopez (2015) utilizou material polimérico flutuante recoberto com dióxido de titânio para remover matéria orgânica natural com muito sucesso. Apesar do bom resultado na remoção de compostos orgânicos dissolvidos, o pesquisador não investigou o crescimento e proliferação de larvas ou ovos de insetos.

O desenvolvimento de uma tinta/película fotocatalítica que impeça que o *Aedes sp.* chegue à fase adulta e que possa ser aplicada nas superfícies de telhados, calhas e outros criadouros ocultos seria essencial no combate a esse vetor. Além disso, mesmo após o acúmulo de água nesses ambientes acredita-se que as condições não seriam propícias para o desenvolvimento do *Aedes sp.*, devido à atividade fotocatalítica proporcionada pela presença das tintas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objeto geral dessa pesquisa é a avaliação da aplicabilidade de tintas fotocatalíticas na redução de carbono em solução aquosa, e também sua influência no desenvolvimento de larvas do *Aedes aegypti*.

### **2.2 Objetivos específicos**

- avaliar a atividade fotocatalítica de uma tinta comercial (EccoColor/EccoLust) com características autolimpante e térmica, para degradação de composto modelo (corante Laranja II) sob radiação solar;
- avaliar a incorporação do fotocatalisador dióxido de titânio (P25) em uma base de tinta comercial (Anjo Tintas) e na tinta comercial EccoColor, investigando a atividade fotocatalítica destas misturas na degradação de composto modelo (corante Laranja II) sob radiação solar;
- caracterizar físico, químico e morfologicamente as superfícies fotocatalíticas e as bases das tintas testadas; desenvolver um protocolo de exposição do fotocatalisador à luz solar a fim de aumentar a atividade fotocatalítica das tintas utilizadas;
- comparar a estabilidade/durabilidade dos fotocatalisadores nos filmes de tintas, utilizando-os em diferentes ciclos sob ação da luz do sol para degradação do corante Laranja II;
- avaliar a atividade da tinta fotocatalítica no desenvolvimento das larvas de *Aedes aegypti*, em condições de laboratório sob radiação UV-A.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 *Incidência, transmissão de doenças e ciclo de vida do Aedes aegypti*

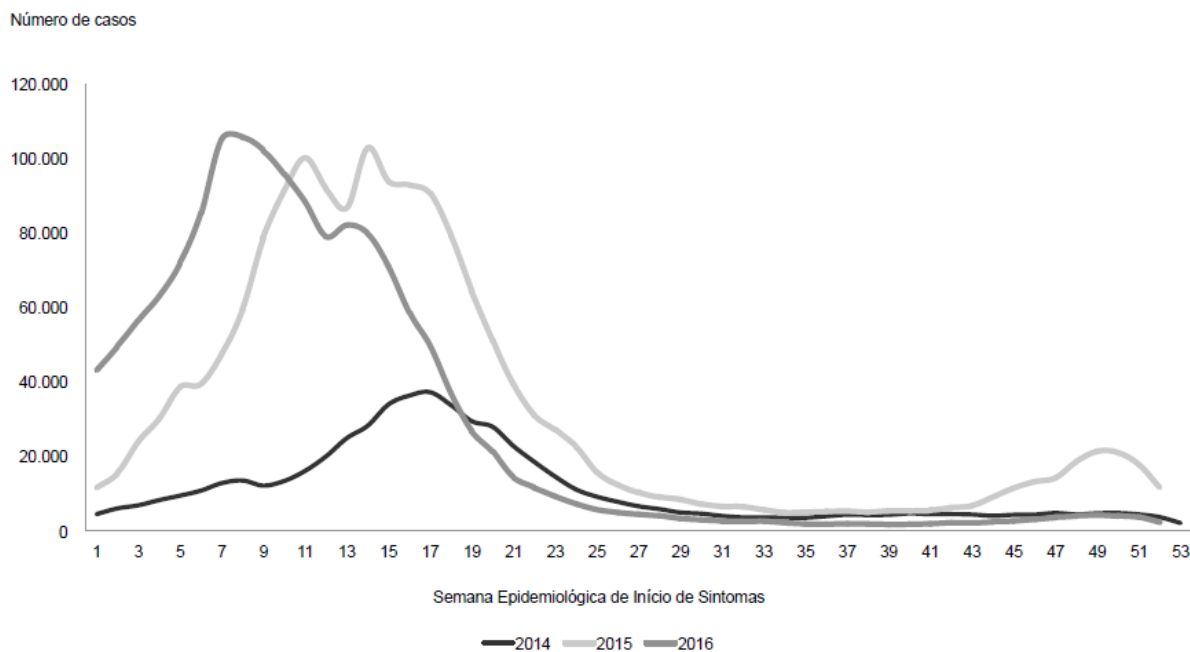
##### 3.1.1 Habitat e incidência de dengue, febre do vírus Zika e chikungunya

Os problemas enfrentados pela transmissão de doenças que tem insetos como meio de propagação são mais intensificados em países de clima tropical, onde as condições climáticas são propícias ao desenvolvimento e proliferação de mosquitos. No Brasil, tais condições foram primordiais para o sucesso adaptativo da espécie exótica *Aedes aegypti*, altamente sinantrópica, vivendo preferencialmente no intra e no peridomicílio humano (ZARA *et al.*, 2016).

A incidência do mosquito configura-se como item de extrema importância, visto a sua capacidade de transmissão de pelo menos cinco doenças distintas, a dengue, febre do vírus Zika, chikungunya, febre amarela urbana e febre do Vale do Rift (WHO, 2015; SMITH; KASAI; SCOTT, 2016) As três primeiras são de intensa preocupação no país, e de notificação compulsória, estando presentes na Lista Nacional de Notificação Compulsória de Doenças, Agravos e Eventos de Saúde Pública, com a inserção pela Portaria nº 204, de 17 de fevereiro de 2016, do Ministério da Saúde da febre causada pelo vírus Zika.

No ano de 2014 foram registrados 589.107 casos prováveis de dengue (entende-se como “casos prováveis” todos aqueles notificados, exceto os já descartados) da semana epidemiológica 1 à 52 (03/01/2014 a 31/12/2014). Em 2015, esse número aumentou cerca de três vezes, sendo registrados 1.688.688 casos prováveis (Ministério da Saúde, 2017). Em 2016, esse cenário de agravo da doença se manteve alarmante, sendo notificados 1.500.535 casos prováveis. Tal incidência da doença pode ser visualizada na Figura 3.1 a seguir, onde são apresentados os casos em função da semana epidemiológica. Nota-se que o aumento ocorre com o início do verão (semana 46-49), marcado pela maior ocorrência de chuvas.

**Figura 3.1 - Casos prováveis de dengue no país, por semana epidemiológica, nos anos 2014, 2015 e 2016**



Fonte: Sinan Online (2017) *apud* Ministério da Saúde (2017)

Em 2016, a região Sudeste foi a que mais apresentou ocorrência de casos suspeitos de dengue (57,2%) em relação ao país, seguida das regiões Nordeste (21,6%), Centro-Oeste (13,7%), Sul (4,8%) e Norte (2,6%) (Ministério da Saúde, 2017). Destacam-se os seguintes estados em uma análise de taxa de incidência: Minas Gerais (2.531,6 casos/100 mil hab.), Goiás (1.845,1 casos/100 mil hab.), Rio Grande do Norte (1.670,9 casos/100 mil hab.), e Mato Grosso do Sul (1.684,9 casos/100 mil hab.), sendo Belo Horizonte, a quarta cidade no país com a maior taxa de incidência no mês de dezembro (44,0 casos/100 mil hab.) (Ministério da Saúde, 2017).

O número de casos registrados de febre de chikungunya é menor do que o de dengue, mas não menos importante. Em 2015, foram registrados 38.499 casos prováveis, dos quais 46,7% foram confirmados, já em 2016, esse valor teve um salto para 271.824 casos prováveis, dos quais 55,7% confirmados, sendo a taxa de incidência dessa doença maior para a região Nordeste (415,7 casos/100 mil hab.), destacando os estados: Rio Grande do Norte (723,1 casos/100 mil hab.), Ceará (537,7 casos/100 mil hab.), Pernambuco (522,3 casos/100 mil hab.), Alagoas (514,8 casos/100 mil hab.) e Paraíba (503,0 casos/100 mil hab.) (Ministério da Saúde, 2017).

Os dados referentes ao registro de casos prováveis de febre pelo Zika são mais recentes. Em 2016, 215.319 casos prováveis foram registrados, sendo confirmados 60,7% dos casos, destacando-se os estados Mato Grosso (671,0 casos/100 mil hab.), Rio de Janeiro (414,2 casos/100 mil hab.) e Bahia (340,5 casos/100 mil hab.) em relação a taxa de incidência de casos prováveis (Ministério da Saúde, 2017).

Destaca-se a preocupação mundial, apoiadas pelos setores público e privado, no direcionamento de alternativas para combate aos vetores ou desenvolvimento de vacinas. Medidas adotadas para o controle desse vetor tem sido desenvolvidas, entretanto estão mais voltadas à criação de uma conscientização de não acumulação de água em recipientes propícios a oviposição da espécie, e na utilização de inseticidas ou larvicidas, de caráter sintético ou natural. No entanto, a utilização desses componentes artificiais, tem provocado a seleção de indivíduos mais resistentes, o que torna o controle da população de mosquitos ainda mais difícil (HEMINGWAYS *et al.*, 2000 *apud* COSTA *et al.*, 2005).

### **3.1.2 Comportamento e ciclo de vida**

O mosquito tem a espécie humana como suporte para o comportamento hematófago da fêmea, necessário ao processo de maturação dos ovos em seu ciclo reprodutivo. O *A. aegypti* coloca por volta de cem a duzentos ovos por postura, e costuma depositar seus ovos em diferentes criadores na mesma postura, podendo dar origem a 1.500 indivíduos durante sua vida. A fêmea deposita os ovos na superfície úmida próxima à água, e esses são capazes de ficar por volta de 450 dias no ambiente seco e permanecer viáveis, eclodindo quando as condições ambientais tornam-se favoráveis. Atrelado a essa característica, os ovos podem ser carregados para outras regiões pela ação humana (dinâmica de dispersão passiva), o que tornam tais fatores importantes para a dispersão do mosquito e epidemiologia da dengue (GARCIA, 2009).

As fases de vida do *A. aegypti* envolvem desde a fase de ovo, a 4 instares larvais, pupa e, por último, o mosquito adulto. O ovos, de aproximadamente 1 mm de comprimento, são depositados nas paredes do criadouro, e seguem então o desenvolvimento embrionário externo, por volta de dois ou três dias. Após esse desenvolvimento, quando os ovos entram em contato com a água, as larvas eclodem e dão início ao primeiro estágio larval. A fase larval se completa entre cinco e sete dias após a eclosão, sob condições ideais de temperatura (25,0 a 29,0 °C), logo após se inicia a fase de pupa, de onde emergirá o adulto após dois ou

três dias (Figura 3.2). Este período pode ser ampliado sob condições adversas (GADELHA e TODA, 1985, *apud* COSTA, 2010).

**Figura 3.2** - Fases do ciclo evolutivo do mosquito *Aedes aegypti*, mostrando os 4 estágios evolutivos



Gomes e colaboradores (2006), *apud* Costa (2014), observaram a periodicidade de oviposição em laboratório durante o fotoperíodo, demonstrando que fêmeas de *A. aegypti* têm maior atividade de oviposição ao entardecer (15 às 19 h) e no início da noite (19 às 21 h). No campo, similarmente, observa-se que durante a fotofase, o período da tarde é o de maior oviposição (13 às 17 h), enquanto na escotofase, a maior atividade de oviposição é observada no período crepuscular do entardecer (17 às 19 h).

O período de chuva é o grande diferencial no controle do *A. aegypti*, pois a fêmea coloca seus ovos em diferentes recipientes que contem água, como ralos, calhas de telhados, pneus, latas, garrafas, vasos de plantas, caixas de água, entre outros, podendo detectar fatores que influenciam o crescimento das larvas, tais como temperatura, luminosidade e presença de matéria orgânica. Tais suportes, que muitas das vezes representam criadouros de difícil visualização e acesso, apresentam-se expostos a radiação solar, o que os torna atrativos a aplicação de processos fotocatalíticos que utilizem a radiação solar para sua ativação.

Larvas de espécies pertencentes ao gênero *Aedes*, se alimentam de microrganismos aquáticos, como bactérias e algas, bem como fragmentos de origem animal ou vegetal. (CLEMENTS, 2000, *apud* MELO, 2009), até atingir a fase de pupa, em que não ocorre mais ingestão de nutrientes do meio. A fotocatalise heterogênea pode então ser utilizada no combate as larvas do mosquito uma vez que os radicais hidroxilas gerados são capazes de oxidar a matéria orgânica presente no ambiente aquoso, que são nutrientes do *A. aegypti* na fase larvária, ou até mesmo prejudicar/impedir a eclosão dos ovos e o desenvolvimento das larvas, impedindo

que o *A. aegypti* complete o seu ciclo, caso a taxa de mineralização seja suficientemente alta, para a eliminação da matéria orgânica.

### 3.1.3 Estudos de controle de larvas de *Aedes aegypti*

Além dos experimentos já citados de Pereira *et al.* (2014), utilizando um bloco flutuante de concreto autoclavado com óxido de ferro disperso (hematita como fase predominante), outro estudo também testou a influência da radiação solar na mortalidade de larvas de *Aedes aegypti*. O trabalho desenvolvido por Souza (2015), testou a influência de um fotosensibilizador, que é capaz de interagir com a luz, sob comprimento de onda específico, para formar radicais reativos de oxigênio. Os fotosensibilizadores estudados foram o Photogem® e a cúrcuma (variações moleculares: curcumina, mistura de pigmentos curcuminóides e curcumina em sacarose). Foram avaliados a influência desses compostos na mortalidade das larvas de terceiro estágio de *A. aegypti*, sob diferentes condições de radiação: iluminação artificial, através de lâmpadas tubulares fluorescentes (Sylvania, 18 W, intensidade variando entre 1,2 a 2,3 mW.cm<sup>-1</sup>), e solar, durante 8 horas por dia, em dois períodos distintos do ano, com alta e baixa intensidade luminosa. Os resultados foram promissores, alcançando até 100% de mortalidade após 8 horas de exposição solar, e valores da ordem de 80% quando expostos a 16 horas de iluminação, a depender do período do ano.

Experimentos com agentes larvicidas seguem em geral as recomendações do manual da Organização Mundial da Saúde: Orientações para Testes de Laboratório e de Campo de Larvicidas de Mosquito (WHO, 2005). O manual prevê lotes de 25 larvas de terceiro ou quarto estágio, transferidos para recipientes de teste, com 100 a 200 ml de água, com profundidade entre 5 e 10 cm, pois níveis mais profundos podem causar mortalidade indevida. Larvas de *Aedes* vão a superfície para obter oxigênio atmosférico, pois sua respiração ocorre através de sifão (EIRAS, 2005). A Tabela 3.1 apresenta diferentes estudos com agentes larvicidas aplicados a larvas de *A. aegypti*.

**Tabela 3.1 - Estudos de compostos larvicidas aplicados em larvas de *Aedes aegypti***

Larvicida	Metodologia	Resultados	Referência
Lectina purificada de bolo de <i>Moringa oleifera</i> (WSMo <sub>LC</sub> ) – um coproduto da extração de óleo	Colônia do Laboratório de Ecologia Química da Universidade Federal de Pernambuco, mantida desde 2003. Ao chegar ao início do quarto estágio (L4), as larvas foram selecionadas e usadas nos bioensaios. A atividade larvicida foi avaliada usando uma adaptação do método da OMS . Grupos de 20-25 larvas foram utilizadas, e avaliado a porcentagem de mortalidade após 24 horas de incubação.	O WSMo <sub>LC</sub> exerceu efeitos deletérios nas larvas (CL <sub>50</sub> : 0,89 mg / mL) e ovos (CE <sub>50</sub> : 0,14 mg / mL) e serviu como estimulante da oviposição na concentração de 0,1 mg / mL. Fonte de lectina inseticida apresenta alto potencial para ser usado no controle de <i>A. aegypti</i> , por estimular a oviposição, e poder matar os ovos ou larvas que possam surgir deles.	(DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2016)
Extrato de metanol, frações e compostos 2-hidroxi-4-metoxi-6-propil-metil benzoato e (+) - ácido usnico identificados a partir do líquen <i>Ramalina usnea</i> (L.) R. Howe, Ramalinaceae	Larvas do 3º estágio obtidos do Laboratório de Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro Utilizado a metodologia padrão da OMS (WHO, 2005)	O extrato de metanol e três frações mostraram atividade, matando 100% e 96,6% das larvas a uma concentração de 150 g/mL após 24 h. Os compostos isolados, o benzoato de 2-hidroxi-4-metoxi-6-propil-metil e o ácido (+) - usnico apresentaram atividade larvicida, apresentando valores de CL <sub>50</sub> de 4,85 e 4,48 g/mL, respectivamente	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2016)
Utilização de óleos essenciais (OEs) de <i>Thymus vulgaris</i> , <i>Salvia officinalis</i> , <i>Lippia origanoides</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Cymbopogon nardus</i> , <i>Cymbopogon martinii</i> , <i>Lippia alba</i> , <i>Pelargonium graveolens</i> , <i>Turnera diffusa</i> e <i>Swinglea glutinosa</i>	As concentrações letais (LC <sub>50</sub> e LC <sub>95</sub> ) foram determinadas com 24 e 48 horas, por análise probit usando larvas de <i>Ae. aegypti</i> entre o terceiro e o quarto instar, em copos de 100 mL com água mineral	Todos os OEs alcançaram atividade larvicida em valores de CL <sub>50</sub> inferiores a 115 mg/L. O valor CL <sub>50</sub> mais baixo (45,73 mg/L) correspondeu ao o OE <i>T. vulgaris</i> , enquanto que o OE <i>C. martinii</i> EO apresentou a CL <sub>50</sub> mais alta (114,65 mg/L). Algumas misturas de OE apresentaram menor CL <sub>50</sub> do que os óleos utilizados individualmente	(RÍOS; STASHENKO; DUQUE, 2017)
Extrato da folha de <i>Aloe vera</i> e do inseticida bacteriano <i>Bacillus sphaericus</i>	Utilizado larvas do primeiro ao quarto instar, de uma colônia estabelecida a partir da coleta de ovos em Tamil Nadu, Índia. 25 larvas de 1º, 2º, 3º e 4º estágio foram colocados em um copo de 500 mL, com 249 mL de água desclorada e 1 mL da concentração do larvicida, e ração de cachorro e leveduras como alimento. A cada concentração avaliada, 2 a 5 ensaios foram realizados e cada teste repetido 5 vezes.	A CL <sub>50</sub> de <i>A. vera</i> contra as larvas de primeiro a quarto estágio foram 162,74, 201,43, 253,30 e 300,05 ppm e as CL <sub>90</sub> 442,98, 518,86, 563,18 e 612,96 ppm, respectivamente, e para o <i>B. sphaericus</i> , os valores de CL <sub>50</sub> foram 68,21, 79,13, 93,48 e 107,05 ppm e 149,15, 164,67, 183,84 e 201,09 ppm para a CL <sub>90</sub> . No entanto, o tratamento combinado do material de <i>A. vera</i> e <i>B. sphaericus</i> (1: 2) mostra maior atividade larvicida dos valores de CL <sub>50</sub> .	(SUBRAMANIAM <i>et al.</i> , 2012)



### 3.2 Processos oxidativos avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA), são um conjunto de técnicas ou procedimentos que consistem na geração *in situ* de radicais com elevado potencial oxidativo, principalmente o radical não seletivo hidroxila, podendo levar a decomposição ou mineralização de diferentes contaminantes presentes no meio, levando a formação de CO<sub>2</sub>, água e heteroátomos.

Os POA's podem ser agrupados em sistemas homogêneos e heterogêneos, com e sem irradiação para geração dos radicais oxidantes. Pode-se citar os processos com formação de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e a utilização de semicondutores como dióxido de titânio na fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

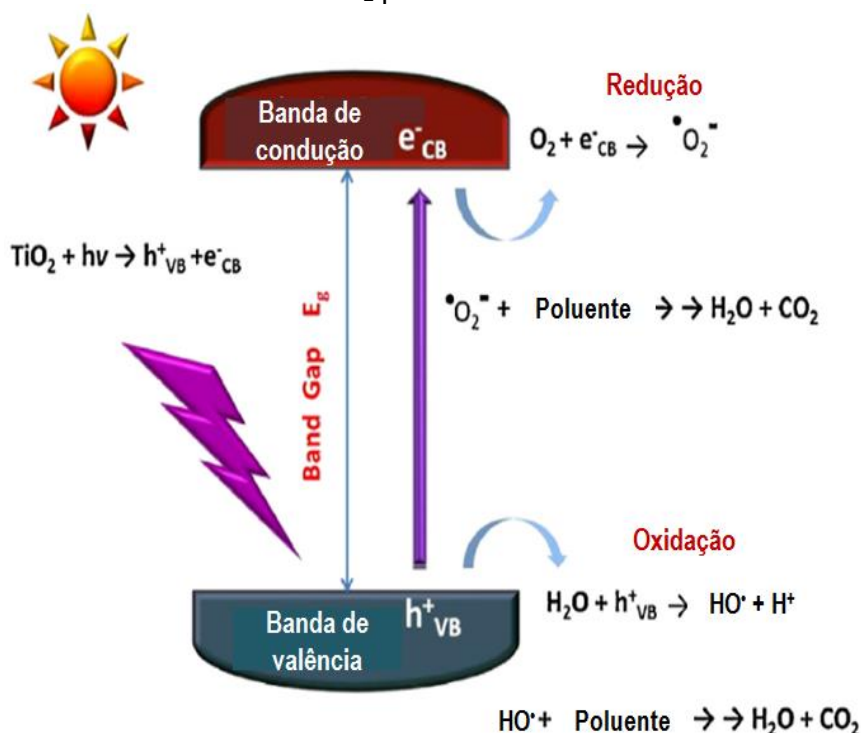
#### 3.2.1 Princípio da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise é a aceleração/viabilização da reação de formação de radicais oxidantes (ex: hidroxila -  $\bullet\text{OH}$ ) pela utilização de semicondutores ativados por fótons. O radical hidroxila possui o potencial redox extremamente elevado (2,8 eV) quando comparado a outros oxidantes (O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, etc.) e é capaz de oxidar a matéria orgânica presente no ambiente aquoso. Na fotocatalise, busca-se a utilização de precursores que sejam abundantes na natureza e, portanto, de baixo custo, e que apresentem toxicidade reduzida ao sofrerem foto corrosão. Sua atividade fotocatalítica pode ainda ser aprimorada com a inserção de outros óxidos e metais foto ativos pelo método de dopagem ou imobilização, conferindo elevada atividade fotocatalítica associada à utilização da energia solar (PENG *et al.*, 2010; NUSSBAUM; SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2014; LARUMBE; MONGE; GÓMEZ-POLO, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2015).

A Figura 3.3 a seguir ilustra o processo de fotoativação de um semicondutor, o dióxido de titânio a partir de radiação ultravioleta. Quando a radiação incidente apresenta comprimento de onda igual ou menor que o da energia de *band gap* específica do fotocatalisador, a partícula torna-se carregada duplamente, e um elétron sofre foto excitação de uma região denominada banda de valência (BV), com cargas positivas, para uma banda de condução (BC), com cargas negativas, deixando um orifício positivo na BV (Equação 3.1). Tais elétrons (e<sup>-</sup>) e lacunas positivas (h<sup>+</sup>) deixadas são responsáveis pela redução e oxidação,

respectivamente, de compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador (OHTANI, 2008; MO *et al.*, 2009; AHMAD *et al.*, 2016; BOGATU *et al.*, 2017).

**Figura 3.3** - Ilustração esquemática de vários processos que ocorrem após a fotoexcitação de TiO<sub>2</sub> puro com luz UV



Fonte: Adaptado de Banerjee *et al.*, 2015



Na superfície desse material ativado, a água adsorvida ou os íons OH<sup>-</sup> adsorvidos podem reagir produzindo o radical livre hidroxila (•OH), ou o oxigênio do ar pode reagir produzindo oxigênio ativo (•O<sub>2</sub><sup>-</sup> - ânion superóxido), conforme reações de oxidação e redução (Equação 3.2-3.3 e 3.4, respectivamente).



Além disso, outras reações podem ocorrer, como a oxidação do •O<sub>2</sub><sup>-</sup> pela lacuna positiva fotoegerada (Equação 3.5) levando a formação do radical <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (GUO *et al.*, 2015). Na verdade essa reação é mais complexa, podendo o <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ser formado por combinação com •O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Equação

3.6), por reação com a água (Equação 3.7), ou radical hidroxila (Equação 3.8) (GUO *et al.*, 2015).



Também pode ser formado o radical hidroperóxil ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (Equação 3.9), que pode levar a formação do ânion superóxido (Equação 3.11), a partir da sua capacidade de sequestrar elétrons. O ânion superóxido pode então levar a formação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Equação 3.11), esse por sua vez, dar origem a formação de novos radicais hidroxilas (Equação 3.12) (AMORIM, 2017).



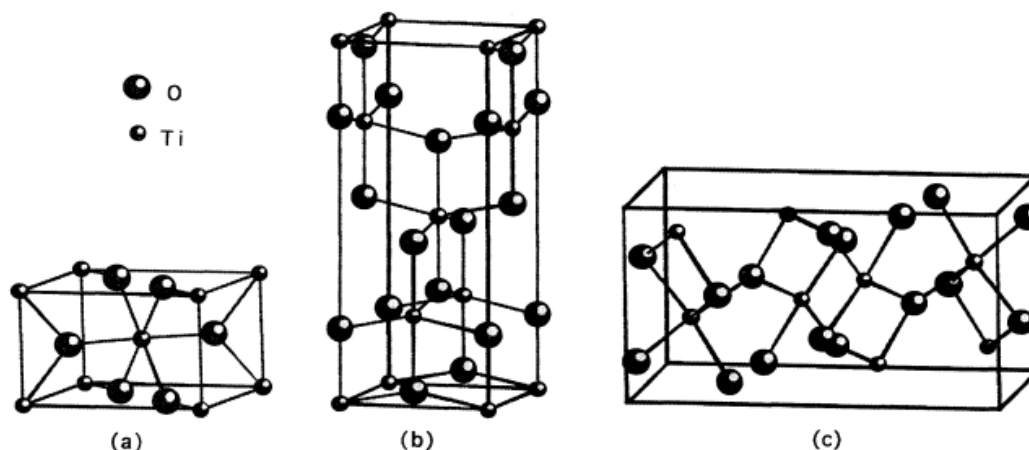
Caso não ocorra reação, pode ocorrer recombinação do par elétron-lacuna, liberando energia sob a forma de luz ou calor. Nesse caso, o oxigênio atua como receptor de elétrons, retardando as recombinações elétron-lacuna ao sequestrar o elétron da BC formando o íon superóxido, além de formar peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila (BATTISTI, 2016).

Embora o radical hidroxila seja conhecido como responsável pela oxidação dos componentes orgânicos do meio, todos esses radicais gerados atuam no mecanismo de degradação dos poluentes ou microrganismos, através de reações que geram intermediários, tais como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas (BATTISTI, 2016), podendo levar a oxidação completa ou morte.

### 3.2.2 Fotocatalisador dióxido de titânio

Entre os fotocatalisadores mais utilizados destaca-se o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), por apresentar um elevado potencial de oxidação em comparação com outros fotocatalisadores, e ainda apresentar custo reduzido devido a sua disponibilidade. O dióxido de titânio é um semicondutor que se apresenta principalmente na forma de três estruturas cristalinas (Figura 3.4): anatase ( $E_{\text{gap}} = 3,2 \text{ eV}$  (387 nm)), rutilo ( $E_{\text{gap}} = 3,0 \text{ eV}$  (411 nm)) e bruquita ( $E_{\text{gap}} = 1,9 \text{ eV}$  (653 nm)), sendo que anatase e rutilo são as formas mais comumente encontradas (SANSIVIERO e FARIA, 2014), e a anatase, sua forma mais fotoativa. O  $\text{TiO}_2$  anatase apresenta atividade fotocatalítica em radiações com comprimento de onda menor que 390 nm, radiação essa que representa cerca de 4% do espectro solar incidente na superfície da Terra. Entre as formas comerciais mais utilizadas, destaca-se o  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik-Degussa), composto de aproximadamente 80% anatase e 20% rutilo de composição em massa, e elevada área superficial específica (35-62  $\text{m}^2/\text{g}$  – BET).

**Figura 3.4** - Estrutura cristalina do dióxido de titânio. (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita



Fonte: Adaptado de MO; CHING, 1995

Entretanto, as pesquisas com fotocatalisadores, em sua maioria, são destinadas ao desenvolvimento de alternativas para redução da poluição atmosférica e de águas e efluentes, sendo incipientes os estudos que utilizam fotocatalisadores para o controle de vetores de epidemias (ROBERT; MALATO, 2002; RAJESHWAR *et al.*, 2008; MALATO *et al.*, 2009; DEVI; KAVITHA, 2013; LAN; LU; REN, 2013).

### 3.3 Princípios e Aplicações das Tintas fotocatalíticas

Tintas são definidas como misturas homogêneas formadas por uma dispersão de pigmentos em solução ou emulsão de um ou mais polímeros, que, ao serem aplicadas sobre uma superfície, transformam-se em um filme aderente com a função de colorir, proteger ou embelezar (ABNT NBR 12554:2013). Os principais componentes dessa mistura homogênea são a resina, os pigmentos, as cargas, os aditivos e o solvente (MOREIRA, 2016), a funcionalidade e quais compostos são comumente utilizados são apresentados na Tabela 3.2 a seguir.

**Tabela 3.2 - Principais elementos que compõem as tintas, exemplos e funções dos mesmos**

Elemento	Função	Exemplos
Resina	Elemento principal das tintas, que forma a película sólida e se adere à superfície. Confere resistência química e física às intempéries, bem como aglomera os pigmentos e confere dureza, brilho, aderência, dentre outras características.	Resinas acrílicas, alquídicas, epóxi, poliuretânicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulose.
Pigmento	É o elemento principal responsável pela coloração e poder de cobertura da tinta, além de contribuir para outras características das tintas como propriedades mecânicas, de brilho, resistência e envelhecimento. São usualmente partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas.	Inorgânicos: dióxido de titânio (rutilo), óxido de ferro III (amarelo, vermelho, marrom), os cromatos e molibdatos de chumbo (branco e vermelho), o negro de fumo (carbono negro), etc. Orgânicos: corantes azos como amareloacrilamida, ftalocianina de cobre, vermelho quinacridona, etc.
Solvente	É o elemento que permite tornar solúveis as resinas e pigmentos na emulsão que forma a tinta, e manter esta no estado líquido para facilitar a aplicação. O solvente também tem baixo ponto de ebulição, para que possa evaporar e permitir a aderência da resina.	Água (atóxica), solventes orgânicos aromáticos ou alifáticos.
Cargas	São componentes inorgânicos insolúveis nas resinas que possibilitam ajustes nas características das tintas de textura, impermeabilidade, brilho, além de conferir brancura e granulometria adequadas e maior teor de sólidos para maior dureza e durabilidade.	Minerais como carbonato de cálcio, caulim, sulfato de cálcio, sulfato de potássio, sílica, etc.
Aditivos	São os elementos solúveis na resina que adicionam funções específicas como evitar a formação de espumas (antiespumantes) ou de peles na superfície na tinta durante o armazenamento (anti-pele), impedir a proliferação de microrganismos e proteger a tinta de degradação (biocidas), melhorar a viscosidade e formação de filme contínuo (espessante e coalescente), além de surfactantes e umectantes.	Éteres fenil-glicólicos, dimetiloluréia, etileno glicol, amônia, isotiazolinonas, Ag, (biocidas – fungicidas), LAS, etc.

Fonte: Vieira, 2016; AMORIM, 2017

Além dos componentes habituais das tintas, que incluem pigmentos para dar cor e textura, as pinturas fotocatalíticas e/ou autolimpantes contêm partículas de fotocatalisador que são responsáveis pela atividade autolimpante, e de degradação de componentes alvo, sendo a ação

de auto limpeza resultado da combinação da atividade fotocatalítica e superhidrofobicidade fotoinduzida (BAUDYS *et al.*, 2015).

As tintas fotocatalíticas, por exemplo, já são comercializadas como produtos que podem reduzir a poluição do ar em cidades e em ambientes fechados. As superfícies autolimpantes (por exemplo: telhas e vidros) impedem o acúmulo e persistência da poeira, além de reduzirem a poluição do ar e o crescimento de microrganismos. Essa capacidade autolimpante se deve tanto pela degradação de compostos pela atividade do fotocatalisador, como pela limpeza promovida pela hidrofobicidade dessas superfícies (gotas de água se espalham pela superfície e formam uma película de água), que na presença de chuva podem ser lavadas (BANERJEE *et al.*, 2015).

Elas possuem utilização conhecida internacionalmente para fins tais como descontaminação da poluição do ar nas cidades, principalmente NO<sub>x</sub>; e aplicação em interiores de apartamentos, escritórios, hotéis, creches, hospitais, plantas de processamento de alimentos etc., para a eliminação de substâncias nocivas no ar como bactérias e odores (GRAPHENSTONE, 2017; ECOGREEN-PLUS, 2017; CASPANI, 2017). A Tabela 3.3 apresenta diferentes aplicações dessas tintas, desde a degradação de corante em solução, a descontaminação atmosférica e inativação de bactérias na superfície recoberta.

**Tabela 3.3 - Diferentes aplicações de tintas fotocatalíticas (remoção de corante em matriz aquosa, inativação de bactérias, despoluição atmosférica)**

Tinta utilizada	Objetivo	Tratamento	Resultados	Referência
Acrílica contendo TiO <sub>2</sub> (P25) ou ZnO. 4 gramas do fotocatalisador por 100 g de tinta	Degradar corante azo <i>Acid Orange 7</i> (AO7) (25 ml) [0,5 g/dm <sup>3</sup> ]	Luz negra fluorescente (Sylvania BL-350 - 11 W) com máximo de emissão a 365 nm. Área da tinta exposta a solução: 17,9 cm <sup>2</sup> . Degradação do corante foi avaliada por espectrometria de absorção ( $\lambda_{\text{máx}} = 485 \text{ nm}$ ).	A fotoatividade inicial da tinta contendo ZnO é cerca de duas vezes maior em comparação a tinta com TiO <sub>2</sub> . Nas tintas com P25, a atividade fotocatalítica aumenta com o tempo de intempérie, devido a destruição da resina polimérica. As tintas contendo ZnO tiveram uma redução da atividade fotocatalítica, com perda de partículas de ZnO para a solução.	BAUDYS <i>et al.</i> , 2015
Acrílica contendo TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> PC105 - 100% nanoanatase)	Inativar <i>Escherichia coli</i>	6 lâmpadas fluorescente de 6W em incubadora a 20°C (300-700 nm para reproduzir a luz do dia). Amostras expostas a luz UV (290-400 nm; 0,05-0,12W.m <sup>-2</sup> ) e Vis (400-700 nm; 2,70-3,99 W.m <sup>-2</sup> ), por 96 horas. Revestimentos de tinta espalhados em folhas de poliéster (25x25 mm <sup>2</sup> ), e receberam 100 ml de solução teste.	Todas as concentrações de TiO <sub>2</sub> testadas apresentaram efeito bactericida. Inativação total de <i>E. coli</i> (concentração inicial de 10 <sup>7</sup> UFC.ml <sup>-1</sup> ) obtida depois de 96 h de irradiação para tinta contendo 80% TiO <sub>2</sub> .	CABALLERO <i>et al.</i> , 2010
4 tintas comerciais contendo TiO <sub>2</sub> (rutilo e anatase) - silicato, látex e acrílica	Degradar o benzo-[a]-pyrene (BaP) (5 mg.dm <sup>-3</sup> )	Bandejas de porcelana (45,65 cm <sup>2</sup> ) revestidas com as tintas, e secas a 60°C por 24 h. UV e luz solar artificial (ATLAS Suntest CPS+/XLS+), com lâmpada de xenônio.	A quantidade total de decomposição de BaP foi superior a 70% após 60 min de exposição UV-Vis nas tintas orgânicas (acrílico e látex), enquanto que apenas 20% nas minerais (silicatos). A decomposição sob irradiação solar foi mais lenta, mas alcançando um resultado total similar.	TRYBA <i>et al.</i> , 2014
Acrílica contendo 10% TiO <sub>2</sub> (Millennium Chemicals)	Avaliar decomposição de NO <sub>x</sub>	Superfície interna do parque de estacionamento recoberto (teto de 322 m <sup>2</sup> ) (917 m <sup>3</sup> ), e alimentada com gases do escapamento de um carro, até estado estacionário. 20 lâmpadas UV (MAZDA / 36 W / 2500 lm) ligadas por 5 h. Irradiância UV total perto da superfície ativa (teto) foi medida 1 W.m <sup>-2</sup> .	Remoção fotocatalítica de NO e NO <sub>2</sub> de 19% e 20%, respectivamente.	(MAGGOS <i>et al.</i> , 2007)

A incorporação de fotocatalisadores em tintas, tem como objetivo facilitar e difundir a sua aplicação, visto que a utilização desse material na forma de partículas possui desvantagens como a necessidade de uma etapa de filtração para reter esses sólidos ao término da atividade fotocatalítica. No entanto, além de degradar os compostos de interesse, a geração dos radicais oxidantes pelos fotocatalisadores também podem degradar a base das tintas, o que influencia na vida útil da superfície da tinta, sendo esse o principal problema da utilização dos fotocatalisadores em tintas comerciais.

A aplicação de tintas contendo fotocatalisador tem grande parte dos seus estudos voltados para a descontaminação do ar (MAGGOS *et al.*, 2007; AUVINEN; WIRTANEN, 2008; GENG; WANG; TANG, 2008; MO *et al.*, 2009). No entanto, são poucos os trabalhos que abordam a utilização das tintas em contato com matrizes aquosas (BAUDYS *et al.*, 2015; OLAD *et al.*, 2016; AMORIM, 2017). Para tal, esse trabalho propõe a aplicação dessas tintas para a inativação de ovos e larvas de *A. aegypti* presente na água em contato com esse material, a partir da degradação da matéria orgânica presente como meio nutriente para o crescimento da espécie. Este projeto visa possibilitar a aplicação simples, acessível e econômica da tecnologia fotocatalítica na área da saúde pública, através do combate do vetor de diferentes patógenos da atualidade, que também são de relevância mundial.

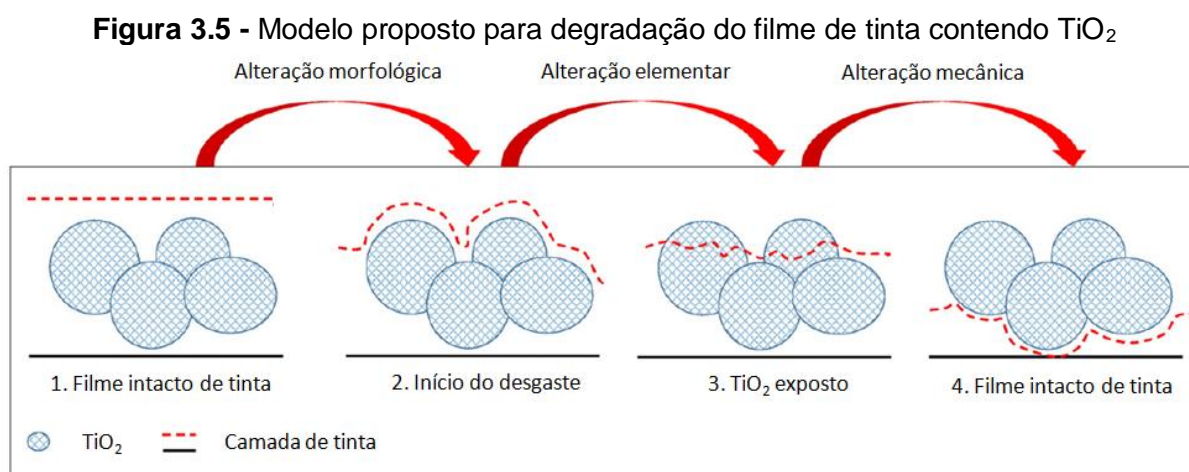
O desenvolvimento de uma tinta/película fotocatalítica que impeça que o *Aedes sp.* chegue à fase adulta e que possa ser aplicada nas superfícies de telhados, calhas e outros criadouros ocultos existentes em casas e propriedades privadas seria essencial no combate a esse vetor. Afinal, mesmo após a chuva com acúmulo de água nesses sítios, as condições não seriam propícias ao desenvolvimento das larvas do *Aedes sp.*, devido à atividade fotocatalítica proporcionada pela presença da tinta.

### **3.3.1 Fatores que influenciam a atividade fotocatalítica dos filmes de tinta**

Alguns estudos apontam que a atividade inicial de uma superfície recoberta com tinta fotocatalítica pode ser pequena ou quase que nenhuma, até que ocorra uma destruição da camada de tinta que recobre o catalisador (BAUDYS *et al.*, 2015). Tryba e colaboradores. (2015) e Bogatu e colaboradores (2016), apontam que a atividade do filme está ligada ao acesso da radiação incidente ao TiO<sub>2</sub>, de forma a ativá-lo.



Van Driel *et al.* (2017) propuseram um mecanismo para o processo de degradação de um filme de tinta contendo partículas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalíticas (Figura 3.5). Logo após a pintura, uma maior quantidade de partículas do semicondutor encontra-se recoberta pela película do filme de tinta, e então tem início o processo de degradação inicial da matriz polimérica, para então posterior exposição das partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície, favorecendo o contato com os contaminantes e as reações de oxidação /redução. Por fim, tem-se o esfarelamento do filme de tinta com perdas do fotocatalisador para o meio, devido à redução do material ligante (resina) da tinta.



Fonte: Adaptado de Van DRIEL *et al.*, 2017

Baudys *et al.* (2015) testaram uma tinta acrílica contendo  $\text{TiO}_2$  (P25) 4 e 8 gramas do fotocatalisador por 100 g de tinta, na degradação do corante azo *Acid Orange 7* (AO7) (25 ml) [0,5 g/dm<sup>3</sup>]. A superfície recoberta foi submetida a um processo de intemperismo em uma câmara de envelhecimento, que consistiu em irradiação UV (1 W/m<sup>2</sup> por 8 horas), seguido de lavagem com água por *spray* com 7 dm<sup>3</sup>/min durante 4 min, condensação de vapor a 70 °C por 4 horas, e novamente lavagem por *spray* com 7 dm<sup>3</sup>/min durante 4 min, realizando esse processo durante 400 horas. Comprovou-se o aumento na atividade fotocatalítica da tinta ao longo do tempo de exposição à luz UV e água ocasionada pela degradação parcial da resina presente na película de tinta e que resultou em um aumento das partículas de  $\text{TiO}_2$  expostas na superfície.

Outro fator que influencia na atividade fotocatalítica das tintas é a dosagem do semicondutor utilizado. Pequenas quantidades do  $\text{TiO}_2$  (1% em massa) tanto na fase anatase quanto na fase rutilo não influenciaram de forma significativa a fotodegradação de ligantes poliméricos

(NGUYEN *et al.*, 2016). Esses autores também verificaram que testes realizados com quantidades maiores de fotocatalisador (4 e 6%) mostraram que após a exposição a luz UV ocorre a formação de micro-cavidades complexas, sítios de corrosão e vários produtos de oxidação aumentando a atividade desse material.

Caballero e colaboradores (2010) testaram diferentes concentrações de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, e verificaram que a atividade fotocatalítica não aumenta linearmente, isso porque a concentração de nanopartículas na camada superior do filme de tinta pode, por exemplo, ser protegida por outros componentes do filme ou estar empilhado por camada de fotocatalisadores, dificultando o acesso da radiação as partículas mais internas. A concentração de fotocatalisador deve então ser estudado, pois uma elevada proporção afeta tanto o preço do produto, quanto sua durabilidade. Por estas razões, as partículas de TiO<sub>2</sub> com atividade fotocatalítica não devem estar presentes em quantidades superiores a 20% de concentração de volume de pigmento (CVP) (medida da quantidade de um pigmento particular que pode ser adicionado ao copolímero de estireno / acrílico do revestimento para criar um revestimento protetor), de preferência 1 a 15% (CABALLERO *et al.*, 2010). Se o teor de TiO<sub>2</sub> for superior a 30% do CVP total, a tinta deverá apresentar degradação do aglutinante orgânico, resultando em um problema com durabilidade a longo prazo (ALLEN *et al.*, 2008; CHRISTENSEN *et al.*, 1999; CABALLERO *et al.*, 2010)

Outro item de importância diz respeito à base de fabricação das tintas. Tryba e colaboradores (2015), testaram tintas de base acrílica, látex e minerais, concluindo que a de base mineral apresentava limitações na fotoatividade devido a presença de carbonato de cálcio e sulfato de potássio, em comparação com as outras. No entanto, a simples lavagem dessa tinta com água destilada proporcionou uma maior fotoatividade em um segundo momento quando comparadas com as demais tintas. Tal fato foi devido a solubilidade do sulfato de potássio, que retirado da superfície da tinta, proporcionou maior desempenho para aquela de base mineral (TRYBA *et al.*, 2015).

Amorim (2017) realizou o mesmo procedimento de lavagem da superfície recoberta, por imersão com água destilada durante 24 horas, a fim de eliminar compostos presentes nas superfícies dos filmes de tinta que pudessem bloquear o acesso a superfície ativa do TiO<sub>2</sub>. Tais experimentos comprovaram que após a realização desse tratamento, a quantidade de carbono orgânico e inorgânico presente no meio é reduzida.

### **3.4 Relação entre fotocatalise e hidrofiliçidade**

Guan (2005) aponta que a atividade fotocatalítica e hidrofiliçidade fotoinduzida estão relacionadas, apesar do mecanismo diferente de atuação. Em conjunto, mantém o efeito autolimpante de superfícies fotocatalíticas, e a depender da sua composição e do processo de preparo, pode assumir um perfil mais fotocatalítico e menos superhidrófilo, ou o contrário (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; LEE *et al.*, 2003; GUAN, 2005).

O efeito simultâneo da fotocatalise e da hidrofiliçidade se deve a quanto maior o número de grupos OH adsorvidos na superfície devido a hidrofiliçidade, a atividade fotocatalítica pode ser aumentada (conforme equações de formação de radicais já apresentados). A superfície da película de água formada também pode adsorver compostos que podem contaminar a superfície reacional, alterando o seu perfil para hidrofóbica (GUAN, 2005). A atividade fotocatalítica pode então decompor esses compostos na superfície. Os resultados apresentados por Guan (2005), sugerem essa relação, que a hidrofiliçidade fotoinduzida correlaciona-se com a remoção de substâncias orgânicas do filme de tinta, mantendo tal característica por um tempo maior.

Dessa forma, a fotocatalise assume um papel no efeito autolimpante: 1) decompondo os compostos adsorvidos na superfície em CO<sub>2</sub> e água, ou outros compostos orgânicos, alcançando diretamente o efeito de limpeza; e 2) decompondo os compostos adsorvidos, e assim recuperando a hidrofiliçidade, e adquire, indiretamente a capacidade autolimpante (GUAN, 2005).

#### **3.4.1 Ação autolimpante, molhabilidade e ângulo de contato de superfícies**

Superfícies revestidas com fotocatalisadores apresentam um efeito autolimpante resultado da combinação da atividade fotocatalítica e da indução da hidrofiliçidade, quando os fótons de luz incidentes possuem energia maiores ou iguais a energia de *band gap*. Sendo assim, essas superfícies podem ser utilizadas para limpar depósitos orgânicos que se estabelecem nessa área (BAUDYS *et al.*, 2015), isso devido a película de água que é formada na superfície, com posterior arraste dos contaminantes pela ação dessa água.

Guan (2005), verificou que o ângulo de contato de um filme que consiste apenas de TiO<sub>2</sub>, torna-se quase que zero após irradiação UV, mas que esse ângulo aumenta rapidamente quando o filme é colocado no escuro. Com a adição de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), ocorre tanto

uma manutenção do menor ângulo de contato no escuro, quanto também da propriedade fotocatalítica desses filmes (GUAN, 2005).

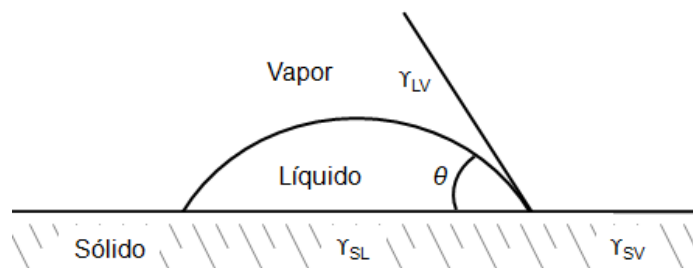
#### 3.4.1.1 Influência da superfície (rugosidade) na molhabilidade

Quando o líquido é depositado sobre a superfície sob a ação da gravidade, ele tende a se espalhar, até que um estado de equilíbrio seja atingido entre as forças da gravidade, coesão (forças internas) do líquido e as forças capilares (tensão superficial) (KUBIAK *et al.*, 2011). Após o equilíbrio, que corresponde ao estado mínimo de energia entre as três fases, interfaces sólido-líquido, e líquido-vapor, o estado estacionário é dado pela seguinte relação de Young (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015; NOWAK *et al.*, 2013; KUBIAK *et al.*, 2011; HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (3.13)$$

Em que  $\gamma$  são os coeficientes de tensão superficial, por unidade de área, das interfaces de sólido-vapor (SV), sólido-líquido (SL) e líquido-vapor (LV), e  $\theta$  o ângulo de contato, conforme apresentado na Figura 3.6.

**Figura 3.6** - Três fases do ângulo de contato na água depositada em uma superfície



A equação 3.13 é válida apenas para superfícies sólidas ideais, perfeitamente lisas e quimicamente homogêneas, inertes e rígidas (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015; KUBIAK *et al.*, 2011). O mecanismo associado ao efeito superhidrófilico induzido por fotocatalise é sujeito a controvérsias (BAUDYS *et al.*, 2015), especialmente quando se trata de superfícies rugosas ou ásperas, podendo apresentar diferentes proposições de modelos para explicação (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Como exemplo, é apresentado o modelo de Wenzel, em que a gota do líquido entra em contato com toda a superfície e penetra nas suas cavidades (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015), e que pode ser utilizado para superfícies simples (KUBIAK *et al.*, 2011):

$$\cos(\theta_{app}) = r \cdot \cos \theta \quad (3.16)$$

Em que  $\nu_{app}$  é o ângulo de contato aparente, e  $r$  o fator de proporção da área superficial áspera ou rugosa, para a área projetada da superfície perfeitamente lisa, dada pela equação 3.15.

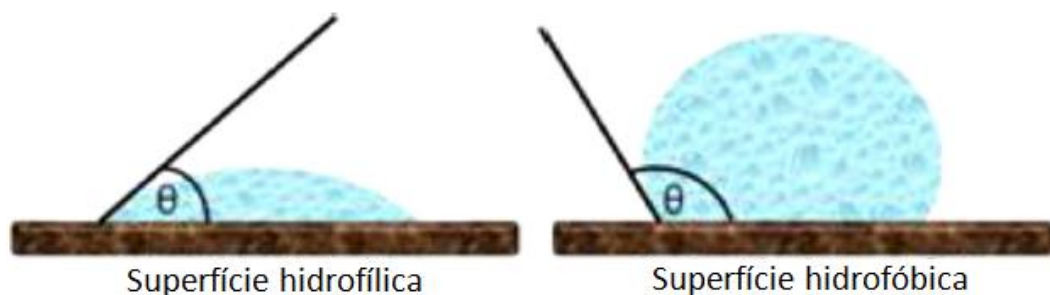
$$r = \frac{\text{Área geométrica superficial}}{\text{Área superficial real}} \quad (3.15)$$

Valores de  $r > 1$  indicam superfícies ásperas, e  $r = 1$ , indicam superfícies lisas, logo  $\cos \theta_{app}$  é igual ao  $\cos \theta$ , e assume a relação de Young para superfícies ideais. Esse modelo é mais utilizado quando o ângulo de contato encontra-se entre 0 e 90 graus (KUBIAK *et al.*, 2011).

De acordo com essa equação, a hidrofília e hidrofobia da superfície dependem da natureza da superfície. Para superfícies hidrofílicas ( $\theta < 90$  e  $r > 1$ ), o aumento da rugosidade também é responsável pelo aumento da atividade hidrofílica, sendo que para superfícies hidrofóbicas ( $\theta > 90$  e  $r > 1$ ), tal aumento da rugosidade também aumenta a hidrofobicidade (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). Embora o apresentado seja uma tendência na maior parte dos casos, tal modelo não pode atender de forma satisfatória para todas as superfícies heterogêneas, sendo outros modelos utilizados para tal (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015; KUBIAK *et al.*, 2011).

O ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente na gota depositada (Figura 3.7) irá definir a molhabilidade da superfície fotocatalítica - entendida com a propensão do líquido para se espalhar sobre uma superfície sólida -, que é uma medida do ângulo entre as interfaces sólido-líquido e líquido-vapor. De forma geral, a superfície caracteriza-se como hidrofílica quando apresenta ângulo de contato ( $\theta$ ) com gotas de água menor que  $90^\circ$ , e hidrofóbica quando esse valor é maior do que  $90^\circ$  (Figura 3.7), quando irradiados com luz ultravioleta.

**Figura 3.7** - Esquema representativo de uma queda líquida em equilíbrio em superfícies hidrofílica e hidrofóbica



Fonte: Adaptado de BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI (2015)

Superfícies superhidrofílicas tendem a apresentar após a queda do líquido, dispersão uniforme por toda a área, com ângulo de contato menor do que 10 graus, mantendo essa capacidade de dispersão da água até valores de 90 graus, garantindo assim a hidroflicidade (Tabela 3.4). Valores maiores que 90 graus são referentes a capacidade hidrofóbica da superfície, sendo a limpeza ou arraste de contaminantes depositados explicados por outros mecanismos senão o fotocatalítico.

**Tabela 3.4** - Ângulo de contato e comportamento da molhabilidade

Ângulo de contato	Molhabilidade
$\theta > 90^\circ$	hidrofóbico
$\theta > 150^\circ$	superhidrofóbico
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	hidrofílico
$\theta < 10^\circ$	superhidrofílico

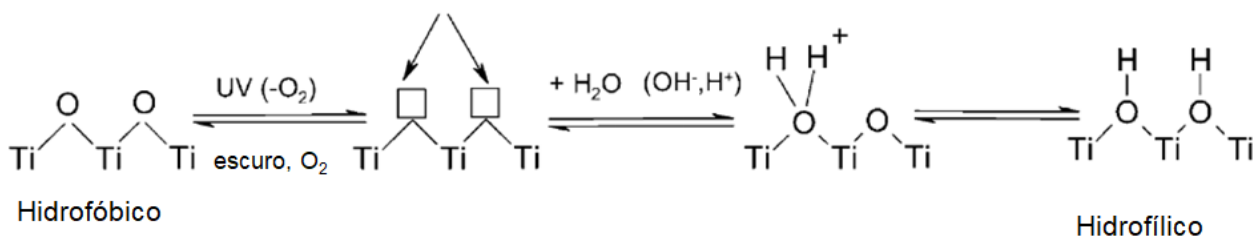
Fonte: Adaptado de BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI (2015)

#### 3.4.1.2 Princípios de indução da molhabilidade em superfícies fotocatalíticas

O mecanismo de fotoindução da hidroflicidade acontece em conjunto com as reações fotocatalíticas que levam a decomposição de compostos orgânicos pelos radicais oxidantes gerados, sendo assim, tais compostos podem ser oxidados e lavados pela água na superfície reacional. A fotoindução da hidroflicidade envolve a redução do Ti (IV) para Ti (III) pelos elétrons após irradiação UV (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; GUAN, 2005; BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015), e as lacunas fotogeradas oxidam os ânions  $O_2^-$ , sendo os átomos de oxigênio ejetados, criando vacâncias de oxigênio (GUAN, 2005). Essa alteração por sua vez, aumenta a afinidade por moléculas de água, produzindo grupos OH adsorvidos, que formam assim a superfície hidrofílica (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004;

GUAN, 2005; BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015), conforme apresentado na Figura 3.8 a seguir.

**Figura 3.8** - Representação do mecanismo de fotoindução de hidrofiliicidade. Elétons reduzem o estado de oxidação do  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$ , com a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a afinidade com as moléculas de água



Fonte: Adaptado de CARP; HUISMAN; RELLER (2004)

No entanto, essa redução que ocorre, pode ser reoxidado pelo ar, e os grupos OH, fracamente ligados – considera-se que os grupos OH produzidos por radiação de luz UV são termodinamicamente menos estáveis quando comparados aos grupos iniciais duplamente coordenados de OH (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005) -, se desativam com o passar do tempo, geralmente dias no escuro, tornando a superfície mais hidrofóbica (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos realizados nesse trabalho estão divididos em duas etapas, inicialmente a preparação e avaliação da atividade de diferentes composições de tintas fotocatalíticas, e a avaliação da influência de uma tinta fotocatalítica selecionada, no ciclo de vida de larvas do mosquito *A. aegypti*.

### 4.1 Preparação das tintas fotocatalíticas

Duas tintas fotocatalíticas utilizadas neste trabalho: uma pela adição de dióxido de titânio (P25, Evonik- Degussa) a uma base de tinta acrílica acetinada comercial sem adição de TiO<sub>2</sub> pigmentar, fornecida pela empresa Anjo Tintas; outra uma tinta acrílica comercial EccoColor (EC) – Tinta Térmica Autolimpante, que já possui TiO<sub>2</sub> pigmentar, fornecida pela empresa EccoLust, ambas a base de água. A base fornecida pela Anjo tintas possui em sua composição os percentuais em massa de 40% água, 38% resina, 2,6% sílica (utilizada para proporcionar fácil limpeza a tinta), 1,8% modificador reológico, 1,2% espessante, 0,4% alcalinizante, 0,3% antiespumante, 0,2% umectante, 0,2% dispersante, 0,2% bactericida e 0,2% fungicida. Nota-se que o percentual restante seria de cargas e pigmentos, aqui não presentes por se tratar de uma base de tinta. Já a EccoColor trata-se de uma tinta híbrida, que além de resina acrílica, possui aglomerantes minerais a base de silicatos, e também microesferas de vidro.

Na base de tinta acrílica sem adição de TiO<sub>2</sub> pigmentar foi adicionado o P25 nas concentrações de 10 e 15% m/m, e a mistura foi mantida sob agitação por meio de agitador mecânico de alta potência com dispersor tipo corte, durante 15 minutos. À tinta comercial EccoColor, foi adicionado 8% m/m do fotocatalisador, seguindo o mesmo processo, porém com adição de água para melhor homogeneização.

#### 4.1.1 Recobrimento com tintas fotocatalíticas

Foram recobertas, em triplicata, placas de alumínio (0,1 cm de espessura) de 8,8 cm de diâmetro com as tintas com e sem adição de TiO<sub>2</sub> (P25). O recobrimento foi realizado com pincel, e duas demãos de tintas foram aplicadas, aguardado 24 horas para secagem entre elas. Logo após cada recobrimento (demão), e após a secagem, as placas foram pesadas para determinar a massa de TiO<sub>2</sub> presente, e a quantidade de tinta em cada superfície, apresentadas na Tabela 4.1.



**Tabela 4.1 - Quantidade de tinta e de dióxido de titânio nas placas de alumínio**

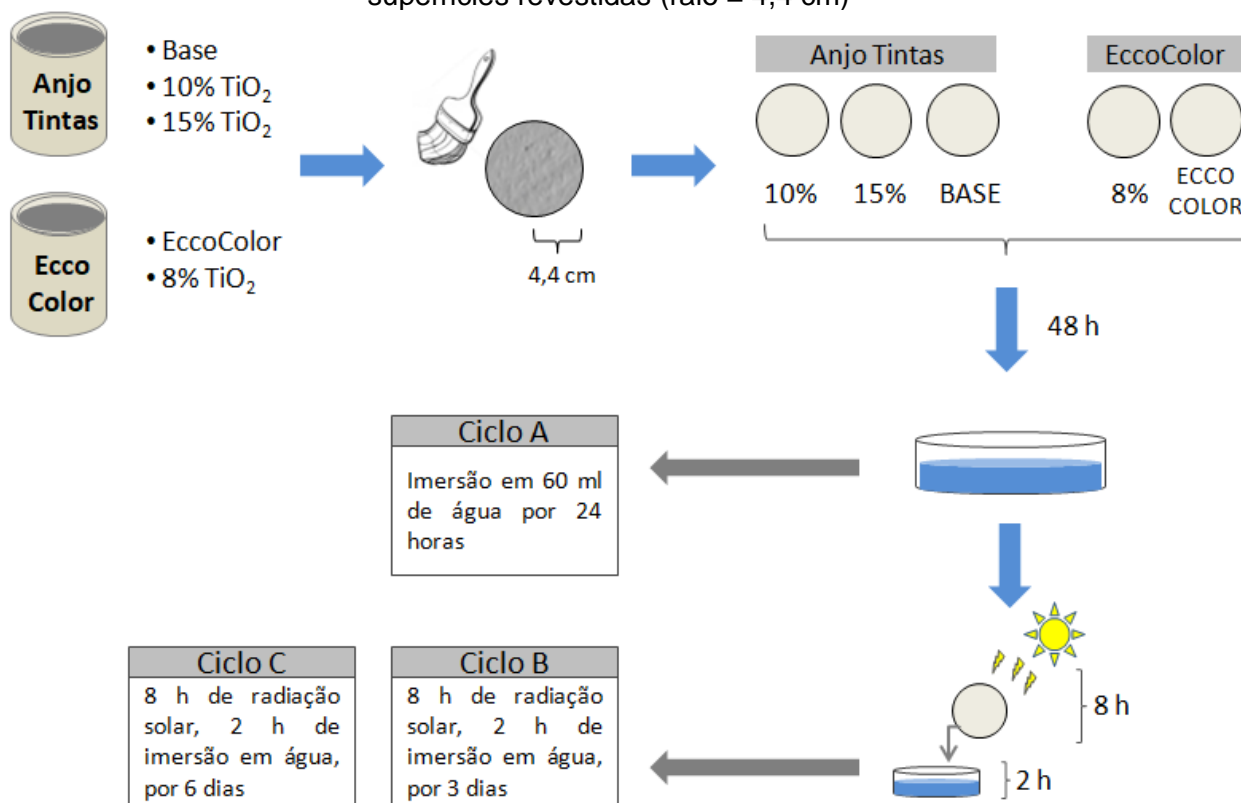
	Tinta seca (g)	TiO <sub>2</sub> na tinta seca(g)	TiO <sub>2</sub> no suporte (mg.cm <sup>-2</sup> )
10% TiO <sub>2</sub>	1,11±0,05	0,25±0,01	4,12±0,23
15% TiO <sub>2</sub>	1,23±0,18	0,39±0,06	6,33±0,95
8% TiO <sub>2</sub>	0,94±0,02	0,18±0,00	2,95±0,05
BASE	0,64±0,02	-	-
ECCOCOLOR	0,92±0,04	-	-

#### 4.1.2 Pré-tratamento aplicado (intemperismo) nas superfícies revestidas

Após 48 horas para secagem entre as demãos, as placas (raio = 4,4 cm) passaram por um pré-tratamento, com intuito de avaliar a influência desses processos na atividade fotocatalítica das tintas, conforme descrito na Figura 4.1 a seguir.

Os ensaios de pré-tratamento das superfícies fotocatalíticas foram baseados na metodologia descrita por Amorim (2017) e Baudys *et al.* (2015). Primeiramente as placas de alumínio recobertas foram imersas em 60 mL de água ultra pura (GEHAKA) por 24 horas. Esse processo de imersão em água por 24 horas foi denominado de Ciclo A, e todas as superfícies pintadas receberam esse tratamento antes de serem testadas suas atividades fotocatalíticas. As demais placas passaram por um processo de exposição a radiação solar durante 8 horas por dia, seguido de imersão em 60 mL de água ultra pura durante 2 horas. Este processo foi realizado durante três e seis dias consecutivos (Ciclos B e C, respectivamente) e foi conduzido para avaliar a influência da intempérie na atividade superficial das tintas fotocatalíticas testadas. A radiação solar incidente na região UV (280-400 nm) foi medida por meio de radiômetro (CUV 5 Kipp & Zonen) a cada um minuto e registrada em *datalogger* (METEON Kipp & Zonen).

**Figura 4.1** - Esquema representativo do processo de pintura e pré-tratamento aplicado as superfícies revestidas (raio = 4,4 cm)



### 4.1.3 Caracterização das superfícies fotocatalíticas

As tintas utilizadas com e sem adição de TiO<sub>2</sub> foram avaliadas quanto a composição, morfologia, e atividade fotocatalítica (molhabilidade da superfície). Tais procedimentos serão detalhados nos próximos itens.

#### 4.1.3.1 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman das amostras de tinta após o processo de pintura foram realizadas em equipamento Raman, marca Bruker, modelo Senterra, no Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando *laser* com comprimento de onda de 785 nm, potência de 10 mW, com um tempo de aplicação de 10 segundos, em um total de 10 varreduras por amostra, para obter informação da composição química e estrutural dos materiais, em especial da presença de TiO<sub>2</sub> nas suas formas cristalinas anatase e rutilo.

#### 4.1.3.2 Avaliação da hidrofiliabilidade (ângulo de contato)

As medidas de ângulo de contato das superfícies recobertas com as duas tintas (com e sem TiO<sub>2</sub> P25) foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, com auxílio de um goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments), que apresenta

como resultado as médias entre os ângulos direito e esquerdo, obtidos após deposição de gotas com volume padronizado de água deionizada (10 µL) sobre amostras de tinta, previamente irradiadas durante 2 horas sob irradiação UV-A (4 lâmpadas de 9 W,  $\lambda_{\text{máx}} = 365$  nm). As medições foram realizadas à temperatura ambiente, realizando 12 varreduras por imagem, empregando o modo Surface Energy do *software*, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus).

#### 4.1.3.3 Análise morfológica e elementar dos filmes de tinta

As amostras dos filmes de tintas após pintura e submetidos aos diferentes processos de intemperismo, foram analisados no Centro de Microscopia da UFMG, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEG – Quanta 3D 200 FEI. Tal análise tem por finalidade, observar alterações na morfologia e composição elementar dos materiais recobertos, em função da degradação pelo intemperismo proposto e atividade fotocatalítica.

A preparação das amostras consistiu em fixação em suporte de alumínio com fita dupla face de carbono, e recobrimento por película de carbono com 15nm de espessura, e posteriormente analisado no microscópio com uma energia de 15 KeV. As análises de EDS foram realizadas com magnificação de 5000 vezes, após as análises de MEV.

#### 4.1.3.4 Presença de componentes na água em contato com as superfícies recobertas após pré-tratamento

A água que permaneceu em contato com cada placa recoberta por 24 ou 2 horas nos pré-tratamentos propostos, conforme Figura 4.1 já apresentada, foi analisada quanto a demanda química de oxigênio (DQO) (APHA, 2012). Os metais titânio, alumínio, magnésio, cálcio e ferro nestas águas de lixiviação foram analisados por espectrometria de absorção atômica (VARIAN AA240FS, utilizando óxido nitroso/acetileno e ar sintético/acetileno) no Departamento de Química da UFMG.

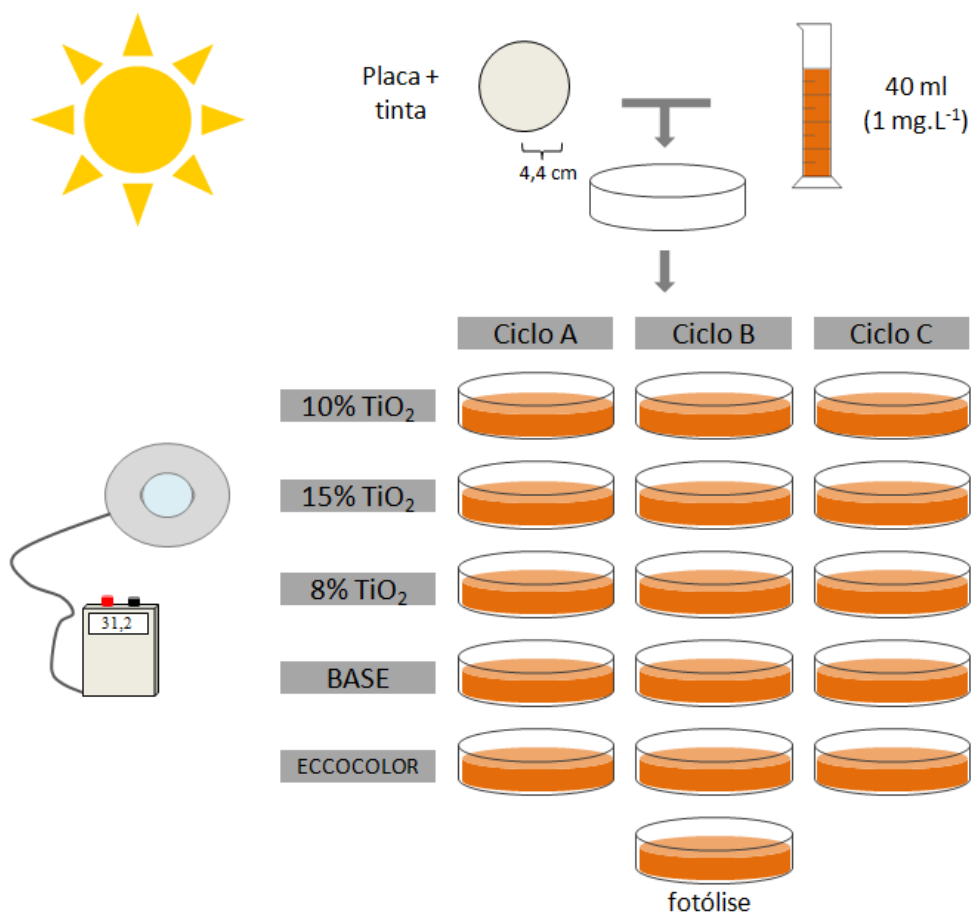
## **4.2 Atividade das tintas fotocatalíticas submetidas aos processos de intemperismo**

A atividade das tintas foi avaliada através da degradação da solução do corante azo laranja II como composto modelo, sob irradiação solar. A seleção deste corante se baseou no fato de que os corantes azo podem ser prontamente determinados por espectrofotometria (BAUDYS

*et al.*, 2015). Além disso, foi provado que esse corante em solução pode ser correlacionado satisfatoriamente com outros testes fotocatalíticos (MILLS e McGRADY, 2008; ZITA; KRÝSA; MILLS, 2009; *apud* BAUDYS *et al.*, 2015).

Nesses experimentos, as placas recobertas com as tintas que passaram pelo três ciclos de pré-tratamento (A, B e C), foram posicionadas dentro de placas de Petri, e adicionado 40 mL da solução do corante ( $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (Power Corantes, grau de pureza de 91,3%), conforme Figura 4.2 a seguir. A reação permaneceu por 20 minutos no escuro a fim de se observar o efeito da adsorção, e posteriormente foi exposto a radiação solar, cuja intensidade na região UV (280-400 nm) foi medida por meio de radiômetro (CUV 5 Kipp & Zonen) a cada um minuto e registrada em *datalogger* (METEON Kipp & Zonen). A quantidade de energia UV acumulada ( $Q_{UV}$ ) recebida na superfície da placa recoberta pelo volume de água no interior do fotorreator foi obtida pela Equação 4.1 (VILAR *et al.*, 2011).

**Figura 4.2** - Esquema representativo da reação fotocatalítica solar com as tintas fotocatalíticas



$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (4.1)$$

Onde  $\Delta t_n$  corresponde ao intervalo de tempo,  $V_t$  o total do volume do reator,  $A_r$  a área da superfície iluminada ( $m^2$ ) e  $\overline{UV}_{G,n}$  a radiação média solar ultravioleta ( $W \cdot m^{-2}$ ).

Antes e após a adsorção, e a cada uma hora, alíquotas foram coletadas para medição da absorvância ( $\lambda_{m\acute{a}x} = 485 \text{ nm}$ ) em espectrofotômetro (Perkin Elmer Lambda XLS), e depois retornadas ao recipiente de reação. Uma etapa de filtração não se faz necessária uma vez que as partículas de fotocatalisador encontram-se imobilizadas nos filmes de tinta. Paralelamente foi realizada a fotólise do corante. Outra placa de Petri contendo o mesmo volume, mas com apenas água, foi mantida nas mesmas condições, a fim de se avaliar a evaporação e corrigir os volumes antes de cada leitura no espectrofotômetro. A utilização do corante nessa etapa se deve a facilidade de verificação dos resultados na atividade fotocatalítica (remoção de absorvância em espectrofotômetro).

Testes cíclicos seguindo as mesmas condições então descritas foram realizados para verificar a mudança no comportamento da atividade fotocatalítica das tintas em função de maior degradação da camada polimérica da matriz de tinta que pode cobrir as partículas de fotocatalisadores, ou em função da perda de catalisador que pode ocorrer por esfarelamento dos filmes de tinta (BAUDYS *et al.*, 2015; van DRIEL *et al.*, 2017).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi utilizado para avaliar a cinética de redução fotocatalítica da absorvância do corante laranja II (Equação 4.2), ajustado aos dados experimentais, onde  $Abs_0$  é a absorvância inicial, e  $Abs$  é a absorvância do corante no tempo  $t$ ,  $k$  a constante de velocidade da reação, e  $t$  o tempo de fotodegradação.

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = kt \quad (4.2)$$

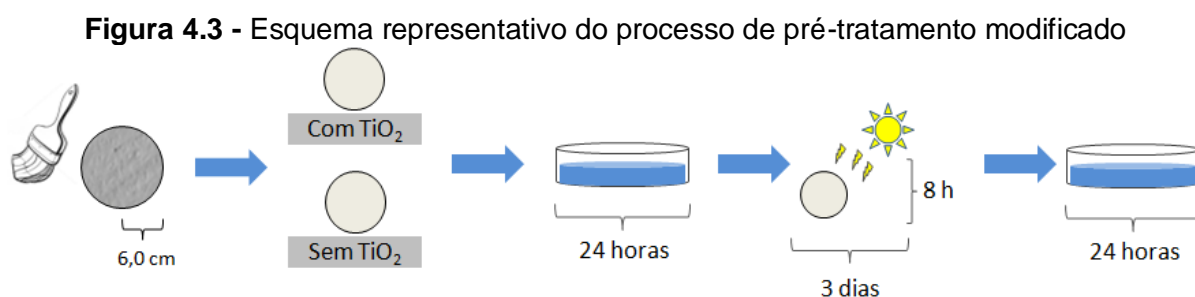
### **4.3 Inibição do desenvolvimento das larvas de *Aedes aegypti***

#### **4.3.1 Preparação das superfícies fotocatalíticas**

A melhor concentração de  $TiO_2$  entre as tintas fotocatalíticas testadas com o corante laranja II, foi aquela utilizada para os testes com as larvas do *Aedes*, mediante as diferentes condições de pré-tratamento da superfície (Ciclos A, B e C), anteriormente apresentados.

#### 4.3.1.1 Processo de pintura e pré-tratamento / intemperismo

Aqui foi realizada uma modificação no tempo de imersão em água no ciclo de intemperismo. Após pintura (duas demãos, com tempo de 24 horas entre cada demão) e secagem das placas, essas seguiram para imersão em água ultra pura (GEHAKA) por 24 horas, conforme Ciclo A anteriormente apresentado. No entanto, como próxima etapa, foi mantido o tempo de exposição a radiação solar por 8 horas diárias, mas com a imersão em água ultra pura apenas ao final de 3 dias de exposição a radiação, adotando o tempo de 24 horas (Figura 4.3), a fim de se comparar a composição das águas que ficaram em contato com as tintas.



Em função do maior volume a ser utilizado com as larvas do *Aedes aegypti*, aqui foi utilizada uma placa de alumínio com 12 centímetros de diâmetro, e essas foram imersas em 110 mL de água, conforme etapas já citadas. Tal volume foi adotado para manter a mesma relação área recoberta/volume, como adotado no esquema representativo da Figura 4.1 (aproximadamente 1:1).

#### 4.3.1.2 Análise das solução em contato com os suportes recobertos

As soluções que ficaram em contato com as placas após pintura também foram analisadas quanto a presença de componentes que solubilizaram para o meio líquido. As análises realizadas foram: demanda química de oxigênio (APHA, 2012), carbono orgânico total (COT) por meio do equipamento Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC V<sub>CPN</sub> (Shimadzu). Os metais titânio, alumínio, magnésio, cálcio e ferro foram analisados por espectrometria de absorção atômica (VARIAN AA240FS, utilizando óxido nitroso/acetileno e ar sintético/acetileno).

### 4.3.2 **Testes de bancada com larvas de *Aedes aegypti* e tintas fotocatalíticas**

#### 4.3.2.1 Obtenção das larvas do mosquito

Os experimentos com as tintas e as larvas de *A. aegypti*. foram conduzidos em parceria com o Laboratório de Ecologia Química de Insetos Vetores (LabEQ), do Instituto de Ciências

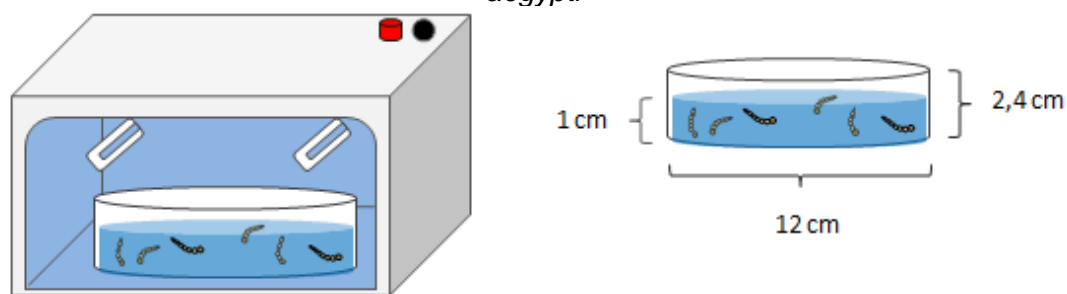
Biológicas da UFMG, que forneceram as larvas do mosquito. Em uma primeira etapa, as larvas foram cultivadas em laboratório utilizando o procedimento descrito por Costa (2014). Ressalta-se que todos os insetos utilizados por esse laboratório não apresentam quaisquer dos quatro sorotipos da dengue, verificados através de técnica de PCR em gel de poliacrilamida, quando do início de estabelecimento de uma colônia. Aqui foram utilizadas larvas do *Aedes aegypti* da colônia F3 (3ª geração) estabelecida em 2017.

Sendo assim, um número similar de densidade de ovos de *A. aegypti* foi colocado em uma bandeja de plástico com aproximadamente 500 mL de água desclorada e adicionado ração de réptil (Reptolife®). O recipiente foi então coberto com uma tela e disposto dentro da câmara de fotofase com temperatura, umidade e fotoperíodo controlados, aproximadamente 26 °C, 80% de umidade relativa do ar e 12 horas de fotofase (controlados até o nascimento das larvas e crescimento até o terceiro ou quarto estágio larval (cerca de 5 dias), que é a fase larvária preconizada segundo os testes padrões para larvicidas (WHO, 2005).

#### 4.3.2.2 Testes fotocatalíticos em presença de larvas de *Aedes*

As larvas então foram transferidas em mesmo número (30 larvas) para os ensaios com as superfícies fotocatalíticas em um fotorreator de bancada composto por 3 lâmpadas de 9 W cada (27 W total / UVA /  $\lambda_{\text{máx}} = 365$  nm). Bandejas plásticas (12 cm de diâmetro e 2,4 cm de altura) de criação das larvas contendo 150 mL de água desclorada e 7,5 mg de ração de réptil (ReptoLife/Alcon) como solução nutriente para as larvas (50 mg.L<sup>-1</sup>), adicionada no primeiro dia do experimento, foram posicionadas dentro do fotorreator, com área interna útil de 196 cm<sup>2</sup> (14 x 14 cm), com distância de 6 cm da lâmpada até a base do bandeja de criação, onde foram posicionadas as superfícies fotocatalíticas (Figura 4.4). Foi utilizada uma baixa densidade larval, aproximadamente 200 larvas/L (GAMA *et al.*, 2005; WHO, 2005), a fim de se evitar competição das larvas por espaço e alimento, minimizando possíveis interferência na mortalidade a qual será avaliada.

**Figura 4.4** - Representação do reator UVA e do ensaio em presença de larvas de *Aedes aegypti*



A mortalidade das larvas foi avaliada durante 1, 3, 6 e 8, horas de irradiação UV-A no primeiro, segundo e terceiro dia de experimento, respeitando o período de 12 horas sem iluminação (fotoperíodo larval), objetivando representar condições de luminosidade reais. Além do teste com a superfície fotocatalítica, outros três testes controle foram aplicados nas mesmas condições. Esses ensaios foram realizados em triplicata a cada experimento. Os quatro ensaios são descritos a seguir:

- superfície fotocatalítica posicionada ao fundo da bandeja de criação das larvas
- influência da fotólise UV-A (exposição das larvas sem a superfície fotocatalítica),
- base de tinta sem adição do fotocatalisador e com radiação UV-A,
- branco controle realizado sob fotoatividade visível de 12 horas sem a presença de fotocatalisadores.

Análise de carbono orgânico total (COT) por meio do equipamento Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC V<sub>CPN</sub> da marca Shimadzu, e demanda química de oxigênio, foram realizadas ao final do experimento (após filtração – 0,45  $\mu\text{m}$  nitrocelulose), além do monitoramento do pH e temperatura ao longo do tempo.

A mortalidade das larvas foi avaliada ao longo do experimento, nos intervalos já citados. Foi avaliada a influência de cada condição testada no desenvolvimento das larvas. Aquelas que permaneceram vivas ou atingiram a fase de pupa seguindo o seu desenvolvimento normal, foram comparadas aquelas mortas ou que atingiram a fase de pupa, porém sem desenvolvimento (morte das pupas), para o cálculo do índice de mortalidade, apresentado ao decorrer das horas de experimento. Deve-se ressaltar aqui que as larvas permaneceram nas superfícies testadas após as 8 horas de radiação, e foram contabilizadas ao início do dia subsequente ao início do experimento, sendo as larvas/pupas mortas, contabilizadas no cálculo da mortalidade. Cabe ressaltar que aqui foi adaptada a metodologia descrita em WHO



(2005), que preconiza que o teste deve ser negado e repetido quando 10% ou mais das larvas puparem. Tal fato não é levado em consideração nesse trabalho, visto que não há adição intencional de agentes larvicidas no meio reacional, sendo aqui analisada a possível influência da redução de alimento para as larvas pela atividade fotocatalítica, o que pode influenciar no seu desenvolvimento ou ocasionar a sua morte.

#### **4.3.3 Análise estatística da mortalidade das larvas de *Aedes aegypti***

Os resultados foram avaliados com os *softwares* Statistica 10.0 ® e OriginPro 8 ®, sendo realizados os gráficos de barras e *box-plot*, dentre outros. Para avaliação do percentual de mortalidade das larvas de *A. aegypti* foram realizadas análises estatísticas de *Kruskal-Wallis* e teste de comparações múltiplas, tendo em vista uma amostra com  $n = 9$  réplicas de experimentos do percentual de mortalidade, nos tempos: 32, 48 e 56 horas de experimento. Esses tempos refletem o final do segundo dia de experimento, e início e final do terceiro dia de experimento, respectivamente. Os testes foram avaliados a um nível de significância de 5%, sendo considerados significativos os resultados com *p-valor* menores que 0,05.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Avaliação das composições de tintas

Este capítulo aborda inicialmente os resultados de caracterização físico e química das superfícies recobertas com as tintas com e sem adição de fotocatalisador, antes e após os processos de intemperismos propostos, seguido de avaliação da atividade fotocatalítica dessas diferentes superfícies.

#### 5.1.1 Caracterização físico-química das superfícies fotocatalíticas

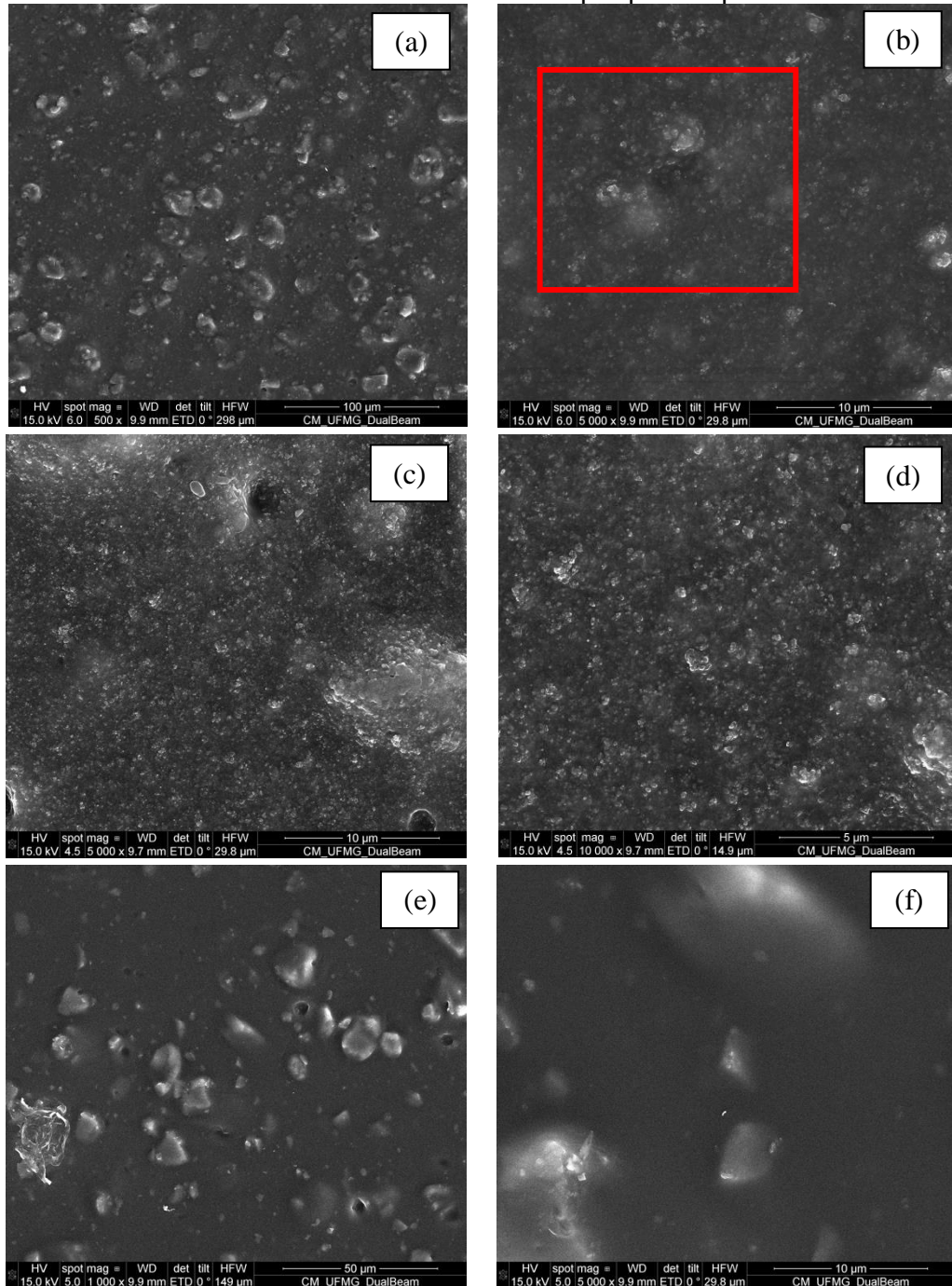
##### 5.1.1.1 Análise morfológica e elementar das superfícies recobertas

A seguir, estão representadas na Figura 5.1 e Figura 5.2, as superfícies das tintas utilizadas com e sem adição de dióxido de titânio (P25), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio eletrônico Quanta FEG 3D FEI, do Centro de Microscopia da UFMG, com o intuito de se verificar as diferenças em função da adição do fotocatalisador P25 e da composição da tinta.

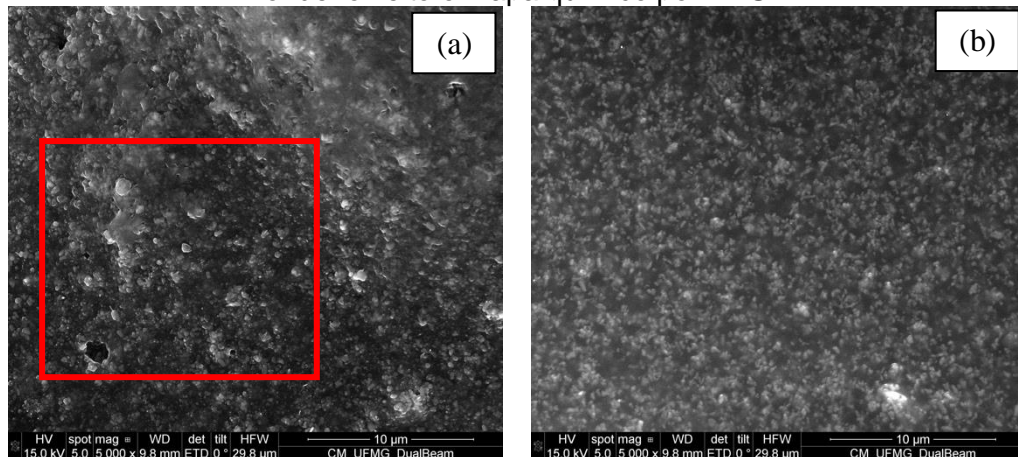
Nas imagens da Figura 5.1 (a - d) Figura 5.2 (a), observa-se diferença na morfologia causada pela presença de  $\text{TiO}_2$ , adicionado à base acrílica da tinta. As partículas brancas que apresentam-se dispersas homogeneamente na superfície do aglutinante orgânico (sombra cinza entre as partículas) (CABALLERO *et al.*, 2010), tornam a superfície mais rugosa, o que é menos observado nas imagens da base de tinta sem a presença do P25 (Figura 5.1 e - f). Ainda, nessas duas últimas imagens, são vistas partículas maiores e insolúveis que são atribuídas a outros componentes da tinta tais como as cargas ou os aditivos (TRYBA *et al.*, 2014; AMORIM, 2017).

No entanto, a Figura 5.2 (b) mostra certa rugosidade, isso devido a presença tanto do dióxido de titânio pigmentar, quanto de microesferas de vidro presente na composição da tinta térmica autolimpante Eccocolor. Também são identificados, orifícios nas superfícies recobertas que provavelmente foram formados durante a etapa de secagem, com a evaporação do solvente presente na formulação da tinta (AMORIM, 2017).

**Figura 5.1** – MEV das superfícies das tintas contendo 10% de  $\text{TiO}_2$  (a - b, 500X e 5000X, respectivamente), 15% de  $\text{TiO}_2$  (c - d, 5000X e 10000X, respectivamente) e da base da Anjo Tintas sem adição de fotocatalisador (e - f, 1000X e 5000X, respectivamente). Detalhe em vermelho da área onde foi feito o mapa químico por EDS

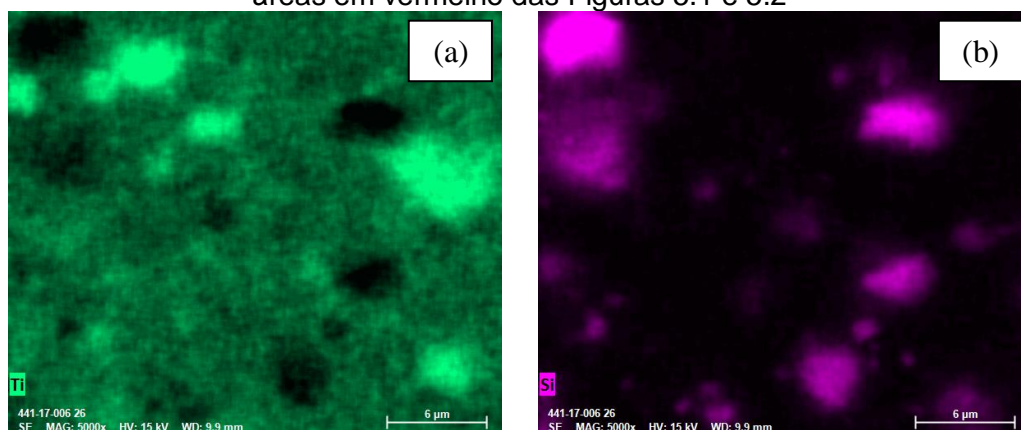


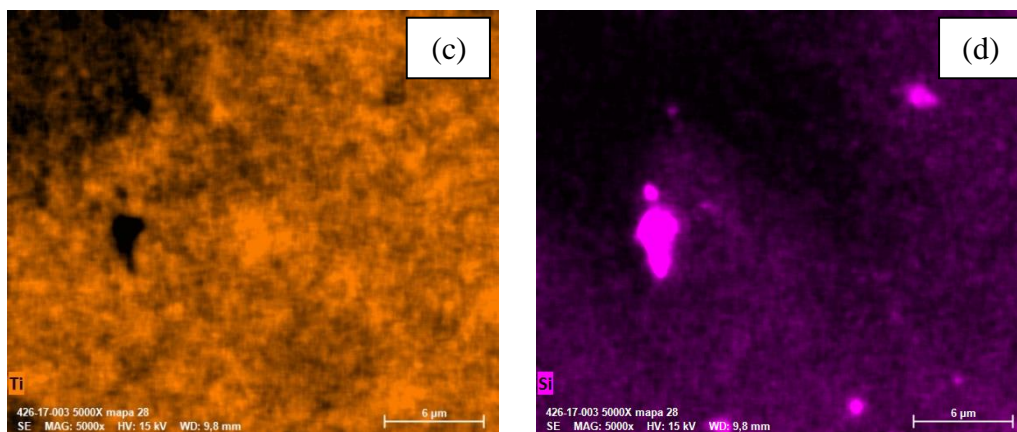
**Figura 5.2** - MEV da superfície da tinta EccoColor com adição de 8% de  $\text{TiO}_2$  (a) (5000X) e tinta comercial EccoColor sem adição de  $\text{TiO}_2$  (b) (5000X). Detalhe da área em vermelho onde foi feito o mapa químico por EDS



A Figura 5.3 a seguir apresenta o mapa químico obtido por EDS, Nessa figura também é possível perceber a dispersão homogênea das partículas de fotocatalisador na superfície recoberta, com algumas aglomerações de titânio na superfície (melhor evidenciado na Figura 5.3 a). Observa-se também que os pontos onde a presença de titânio é reduzida, ocorre incidência de silício (imagens a e b), que pode ser devido a presença de dióxido de silício (sílica) na composição da base da tinta. Na Figura 5.3 (d), a dispersão de silício é maior, provavelmente devido a presença das microesferas de vidro presentes na tinta comercial. A mesma sobreposição de Ti e Si é observada na composição de 15%  $\text{TiO}_2$  e EccoColor sem adição de P25, embora aqui não sejam apresentadas.

**Figura 5.3** - Mapa químico da dispersão de titânio e silício nos recobrimentos com tinta contendo 10%  $\text{TiO}_2$  (a e b) - base Anjo Tintas, e 8%  $\text{TiO}_2$  (c e d) – EccoColor, obtidos das áreas em vermelho das Figuras 5.1 e 5.2

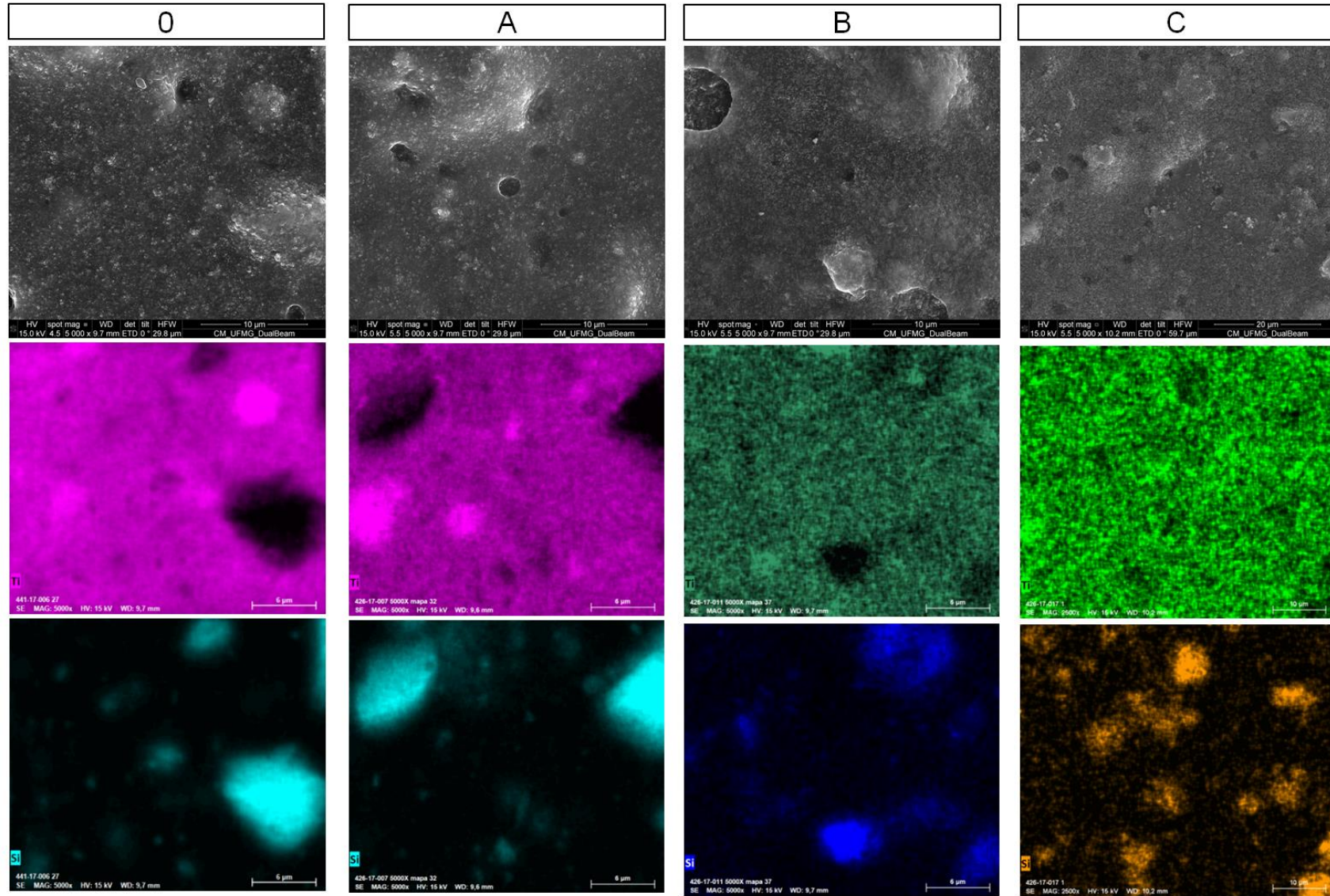




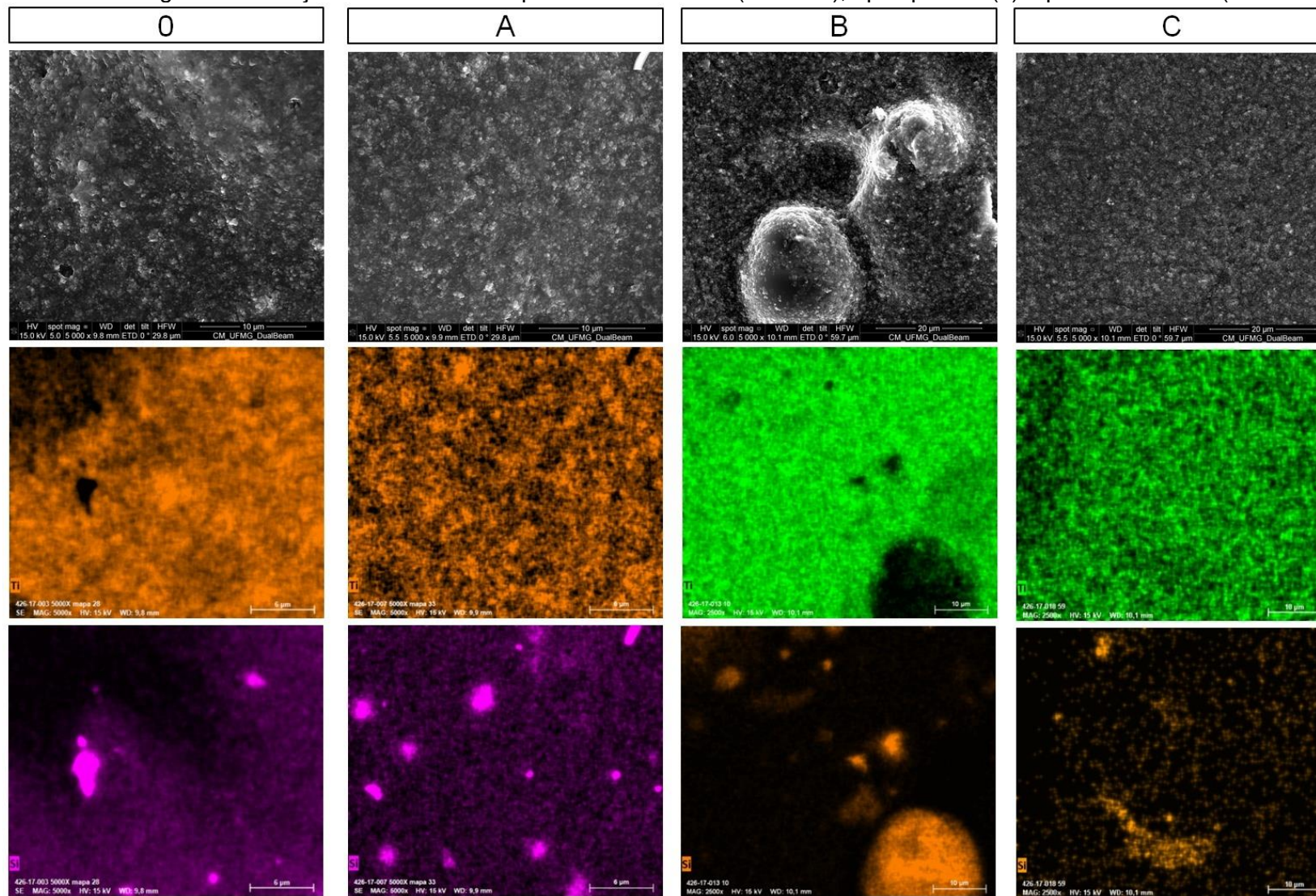
Após os processos de tratamentos propostos (ciclos A, B e C), posterior a etapa de pintura e secagem (etapa 0), observa-se uma alteração na morfologia da camada de tinta na superfície de alumínio, conforme apresentado na Figura 5.4, para a tinta contendo 15% de  $\text{TiO}_2$ , com uma magnificação de 5000 vezes. É observado uma maior homogeneização da superfície ao longo dos ciclos, o que pode ser devido à perda de película de matriz polimérica que cobre os fotocatalisadores e de outros componentes presentes. Na mesma imagem, observa-se que a dispersão de dióxido de titânio é mantida de forma homogênea pela superfície ao longo dos tratamentos empregados. Entretanto, percebe-se uma redução dos pontos de aglomeração desse catalisador, melhor visualizado no mapa químico obtido por EDS com coloração em rosa e em tons de verde.

Esse fato pode ser atribuído à perda do fotocatalisador nas etapas de intemperismo. O comportamento de forma similar é observado quando da utilização de 8% de  $\text{TiO}_2$  P25 na tinta comercial EccoColor (Figura 5.5), embora não seja observado de forma tão acentuada a aglomeração de  $\text{TiO}_2$  logo após o recobrimento.

**Figura 5.4 –** Morfologia e distribuição de Ti e Si nas superfícies recobertas (15% TiO<sub>2</sub>), após pintura (0) e pré-tratamentos (Ciclos A, B e C)



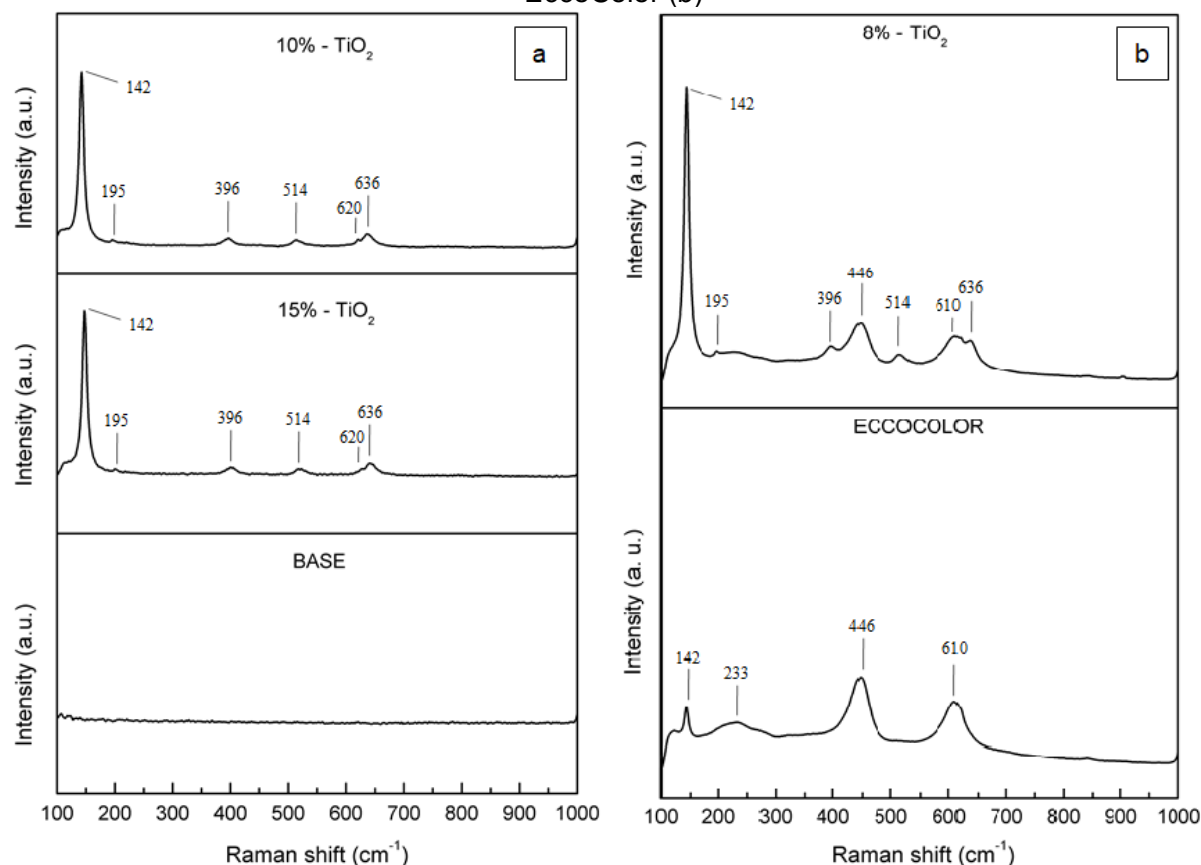
**Figura 5.5 –** Morfologia e distribuição de Ti e Si nas superfícies recobertas (8% TiO<sub>2</sub>), após pintura (0) e pré-tratamentos (Ciclos A, B e C)



### 5.1.1.2 Espectroscopia Raman

As propriedades estruturais dos revestimentos foram obtidas por espectroscopia Raman. De acordo com a Figura 5.6 (a), a dopagem com TiO<sub>2</sub> (P25) apresentou picos característicos, de 142, 195, 396, 514, 620 e 636 cm<sup>-1</sup> (SHEN *et al.*, 2012; DE SOUZA; TRISTÃO; CORIO, 2014; FUJIWARA *et al.*, 2014; GAINANTZOPOULOU *et al.*, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2015), indicando a presença da fase cristalina anatase, não observado apenas na base de tinta. Na Figura 5.6 (b), na parte superior da imagem (8% - TiO<sub>2</sub>), observa-se associação tanto da fase anatase, caracterizada pelos picos já mencionados, como da fase rutilo, acrescidos dos picos em 446, 610 cm<sup>-1</sup>, enquanto apenas o dióxido de titânio pigmentar (rutilo) é encontrado na tinta EccoColor (parte inferior da imagem), caracterizados pelos picos 142, 233, 446 e 610 cm<sup>-1</sup> (SHEN *et al.*, 2012; GAINANTZOPOULOU *et al.*, 2014; RATOVA; WEST; KELLY, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2015).

**Figura 5.6** - Espectro Raman das composições a partir da base de tinta Anjo Tintas (a), e da EccoColor (b)








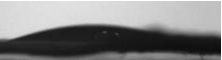
















### 5.1.1.3 Hidrofilicidade das superfícies

Os ângulos de contato da gota de água nas composições de tintas utilizadas foram determinados em função dos intemperismos propostos, após irradiação em reator UVA (36 W). Observa-se uma redução do ângulo de contato da deposição de gotas de água deionizada (10 µL) sobre amostras, para a Anjo Tintas contendo 10 e 15% de TiO<sub>2</sub>, conforme Tabela 3.1 a seguir, em função do processo de intemperismo aplicado (ciclos A, B e C). Ressalta-se que outros fatores como a rugosidade da superfície podem interferir na dispersão do volume do líquido na superfície. Por exemplo, a tinta EccoColor, por apresentar maior carga de pigmentos (possui TiO<sub>2</sub> pigmentar – rutilo) e microesferas de vidro, pode apresentar maior resistência aos espalhamento do líquido, enquanto a base (Anjo Tintas), por não possuir adição de TiO<sub>2</sub> (rutilo ou anatase), apresenta sua superfície mais lisa, o que favorece ângulos de contato menores, sem que isso seja devido a atividade fotocatalítica.

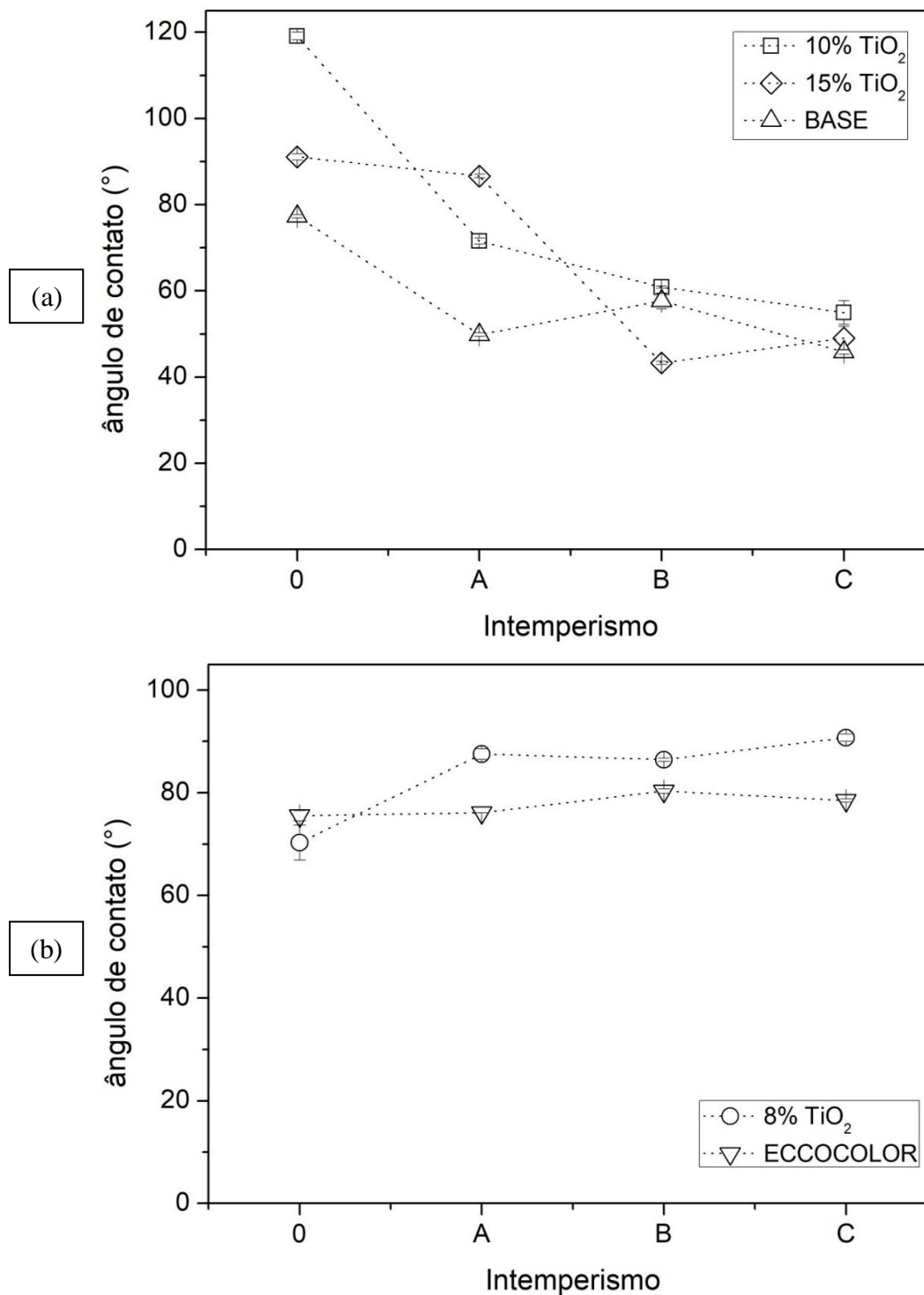
**Tabela 5.1** - Imagens das gotas no testes de ângulo de contato no equipamento goniômetro, em função dos intemperismos

	Após pintura (0)	Ciclo A	Ciclo B	Ciclo C
10% TiO <sub>2</sub>				
15% TiO <sub>2</sub>				
8% TiO <sub>2</sub>				
BASE				
ECCOCOLOR				

A Figura 5.7 a seguir mostra os valores dos ângulos de contato obtidos. O ângulo de contato da tinta contendo 10% de TiO<sub>2</sub> sofreu uma redução de 71° para 61° e 55°, enquanto a tinta contendo 15% de TiO<sub>2</sub> sofreu uma redução de 87° para 43° e 49°, em função dos intemperismos A, B e C, respectivamente (Figura 5.7 a). A variação apenas para a base Anjo Tintas sem adição de fotocatalisador apresentou uma variação de 50°, 58° e 46°, valores iniciais menores do que as tintas fotocatalíticas. Observa-se, no entanto, valores elevados para o ângulo de contato, isso pode ser devido as limitações do equipamento e *software* utilizado, que em comparação com as imagens da Tabela 5.1, aparentam valores de ângulo de contato menor do que o obtido. Já os ângulos de contato para as composições com a tinta EccoColor

(Figura 5.7 b), não apresentaram grandes variações: 88°, 86° e 91° para 8% de TiO<sub>2</sub>, e 76°, 80° e 79° para a EccoColor.

**Figura 5.7** - Ângulo de contato após 2 horas de radiação UV-A (36 W) das composições a partir da base de tinta Anjo Tintas (a), e da EccoColor (b)



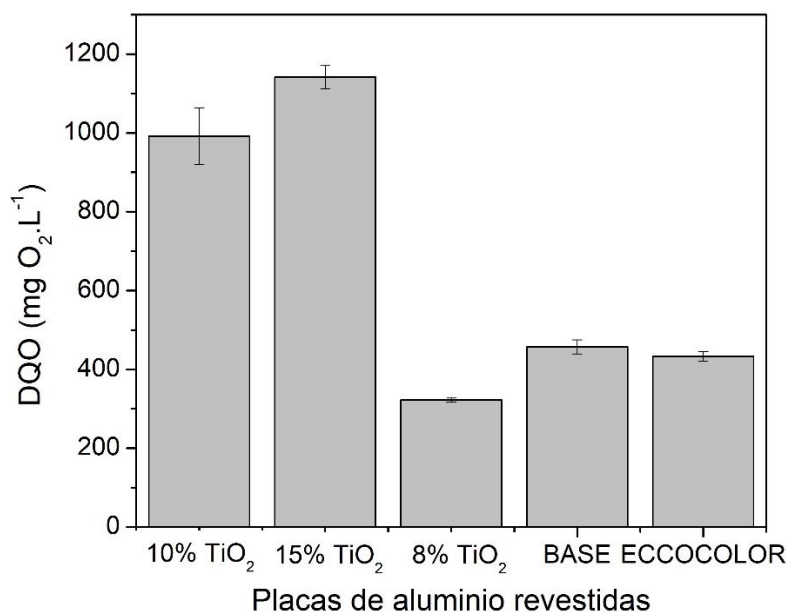
Vale ressaltar, que os resultados obtidos não levam em consideração a rugosidade do material, conforme modelo de Wenzel, já apresentado, para obtenção do ângulo de contato real. Esse ângulo de contato real levaria em consideração a proporção da área superficial rugosa e a área projetada, parâmetros que poderiam ser obtidos por microscopia de força atômica.

Baudys *et al.*, (2015) verificaram que antes da exposição ao intemperismo proposto, as amostras de tinta apresentavam caráter hidrofóbico (ângulos de contato de 80° e 70° para TiO<sub>2</sub> e ZnO como fotocatalisadores, respectivamente), mas uma redução desse ângulo foi possível com o tempo de exposição na unidade de intemperismo quando utilizado dióxido de titânio. Tryba *et al.*, (2014) também verificaram uma tendência a diminuir o ângulo de contato em tintas orgânicas em função do tempo de radiação UV (47° - 23° após 60 min), caracterizando como um superhidrofilicidade, no entanto, as tintas minerais estudadas apresentaram um aumento do ângulo de contato da água durante o período inicial de irradiação, seguido de redução nos estágios finais. Esse aumento inicial pode estar relacionado à evaporação da água contida nessas tintas. As pinturas não fotocatalíticas não apresentaram alteração nos ângulos de contato com a irradiação UV, constatando que não apresentam tendência para induzir hidrofilicidade (Tryba *et al.*, 2014).

#### 5.1.1.4 Presença de componentes na água em contato com as superfícies recobertas após pré-tratamento

A Figura 5.8 a seguir, apresenta os valores de DQO da água após a imersão das placas em água por 24 horas (Ciclo A). Observa-se valores muito mais elevados para a base da Anjo Tintas com a adição do TiO<sub>2</sub> (P25), do que apenas para a base. Já para a tinta EccoColor, valores de DQO são menores após a adição de 8% TiO<sub>2</sub>, em relação aos valores da tinta sem adição. Esses valores podem ser explicados pela dissolução da resina ou outros compostos presentes nas tintas, e com a adição do TiO<sub>2</sub>, e esse aumento pode estar associado a maior porosidade do filme (AMORIM, 2017). Tais resultados afirmam a importância desse pré-tratamento na utilização de tintas fotocatalíticas, pois reduzem a liberação de compostos para o meio quando realizado os ensaios fotocatalíticos, e podem também eliminar compostos presentes nas superfícies dos filmes de tintas que possam bloquear o acesso a superfície ativa do dióxido de titânio (AMORIM, 2017). Tryba *et al.*, (2014) também submetem as superfícies recobertas a lavagem, para redução de compostos que possam dificultar a atividade fotocatalítica.

**Figura 5.8 - DQO das placas imersas em água por 24 horas (Ciclo A)**



Também foi verificada a presença de metais na água em contato com as placas recobertas, conforme apresentado na Tabela 5.2. Observa-se valores muito baixos para o titânio em meio líquido, valores menores que o limite de detecção do equipamento, o que indica que esse elemento permanece fixado na matriz de tinta, e que a perda para a água quando da imersão não é significativa. A presença de magnésio, alumínio e ferro encontram-se próximos aos limites de detecção do equipamento ( $0,02$ ;  $0,80$  e  $0,08 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , respectivamente), com exceção para a placa revestida com a tinta comercial EccoColor. O cálcio, dentre os elementos químicos analisados, foi o que apresentou maior concentração, e superior ao limite de detecção ( $0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ).

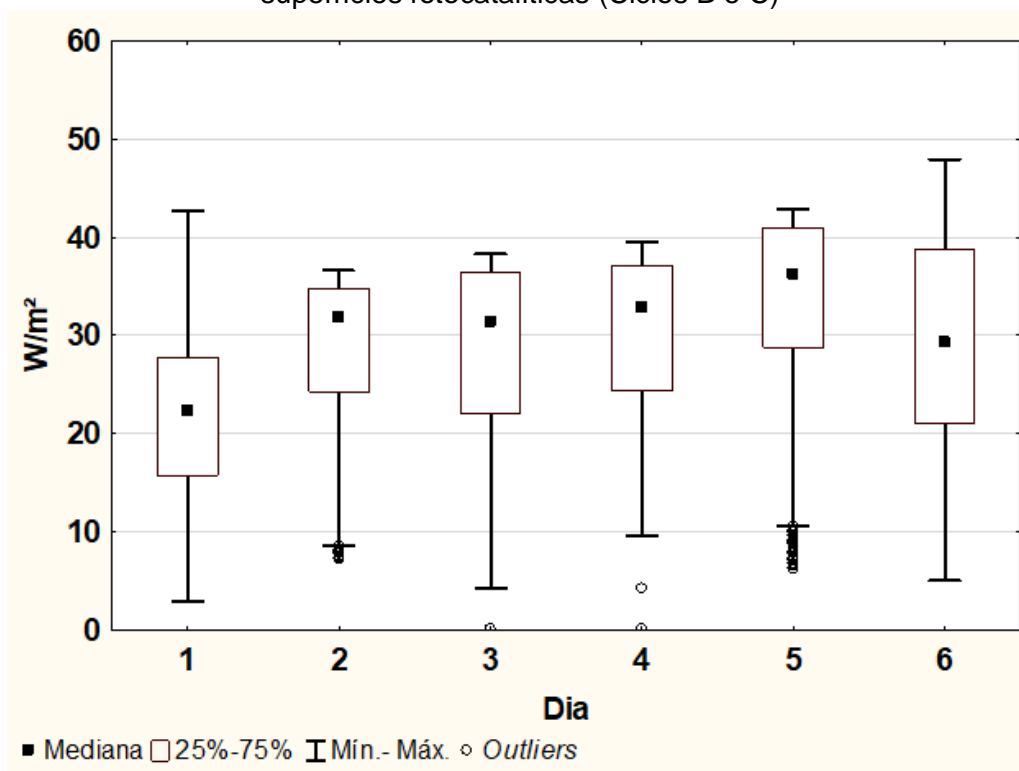
**Tabela 5.2 - Presença de metais presentes na água em contato com as placas após recobrimento (Ciclo A)**

	Ti	Mg	Ca	Al	Fe
			( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )		
10% TiO <sub>2</sub>		$0,04 \pm 0,00$	$0,43 \pm 0,07$	$< 0,8$	$0,09 \pm 0,00$
15% TiO <sub>2</sub>		$0,03 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,10$	$< 0,8$	$< 0,08$
BASE	$< 0,080$	$< 0,02$	$0,18 \pm 0,07$	$0,88 \pm 0,06$	$< 0,08$
8% TiO <sub>2</sub>		$0,03 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,07$	$< 0,8$	$0,10 \pm 0,01$
ECCOCOLOR		$0,33 \pm 0,04$	$1,31 \pm 0,42$	$2,85 \pm 0,025$	$0,31 \pm 0,00$

Após o ciclo A, as placas recobertas seguiram para exposição à radiação solar por 8 horas, e imersão em água ultra-pura por 2 horas. A Figura 5.9 apresenta a distribuição da radiação UV

no local de experimento, obtidos por radiômetro (CUV 5 Kipp & Zonen) e *datalogger*. Observa-se que o Clico B apresentou uma menor radiação incidente nas superfícies das placas recobertas com tintas, medianas de 22.3, 31.8 e 31.5  $W.m^{-2}$ , ao longo dos três primeiros dias de experimento, aumentando para 32.8, 36.2 e 29.3  $W.m^{-2}$ , nos próximos dias de intemperismo (Ciclo C).

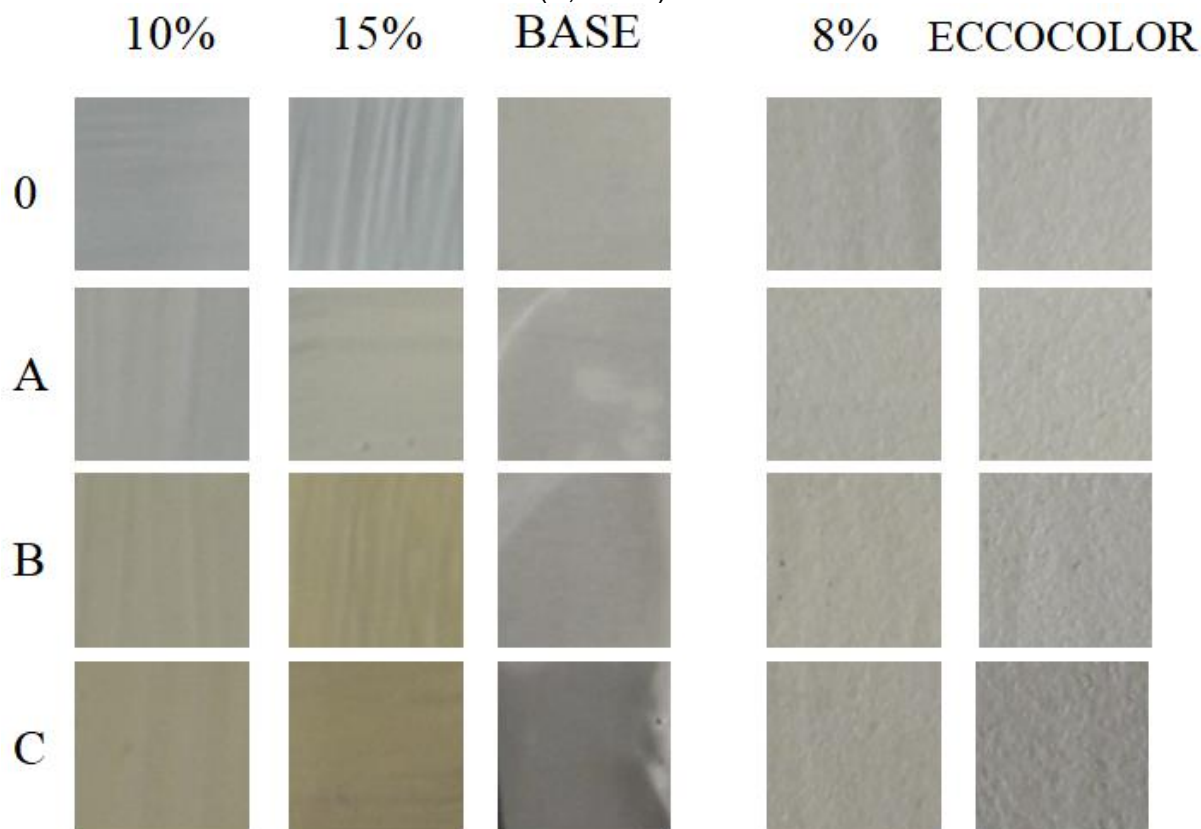
**Figura 5.9** - Incidência da radiação solar UV (280 a 400 nm) em cada dia de tratamento das superfícies fotocatalíticas (Ciclos B e C)



Os valores de DQO da imersão das placas em água por 2 horas (Ciclos B e C) ficaram abaixo do limite quantitativo do método. Como as concentrações encontradas, principalmente para o titânio, no ciclo A, foram bastante baixas, a análise de absorção atômica não foi realizada na água em contato com as placas para os ciclos B e C.

Após os ciclos de pré-tratamento aplicados, observou-se uma alteração na coloração das superfícies recobertas com a base da Anjo Tintas com adição de fotocatalisador, como apresentado na Figura 5.10 a seguir. Essa coloração amarelada se intensifica nas amostras com a maior concentração de dióxido de titânio, de 10% para 15% de  $TiO_2$ . A mesma variação de cor não é observada quando a matriz de tinta utilizada é a EccoColor com e sem adição de P25, o que se deve à diferença da composição das tintas.

**Figura 5.10** - Alteração da coloração das tintas submetidas aos processos de intemperismo (A, B e C)



## 5.2 Fotocatálise solar da solução de corante laranja II

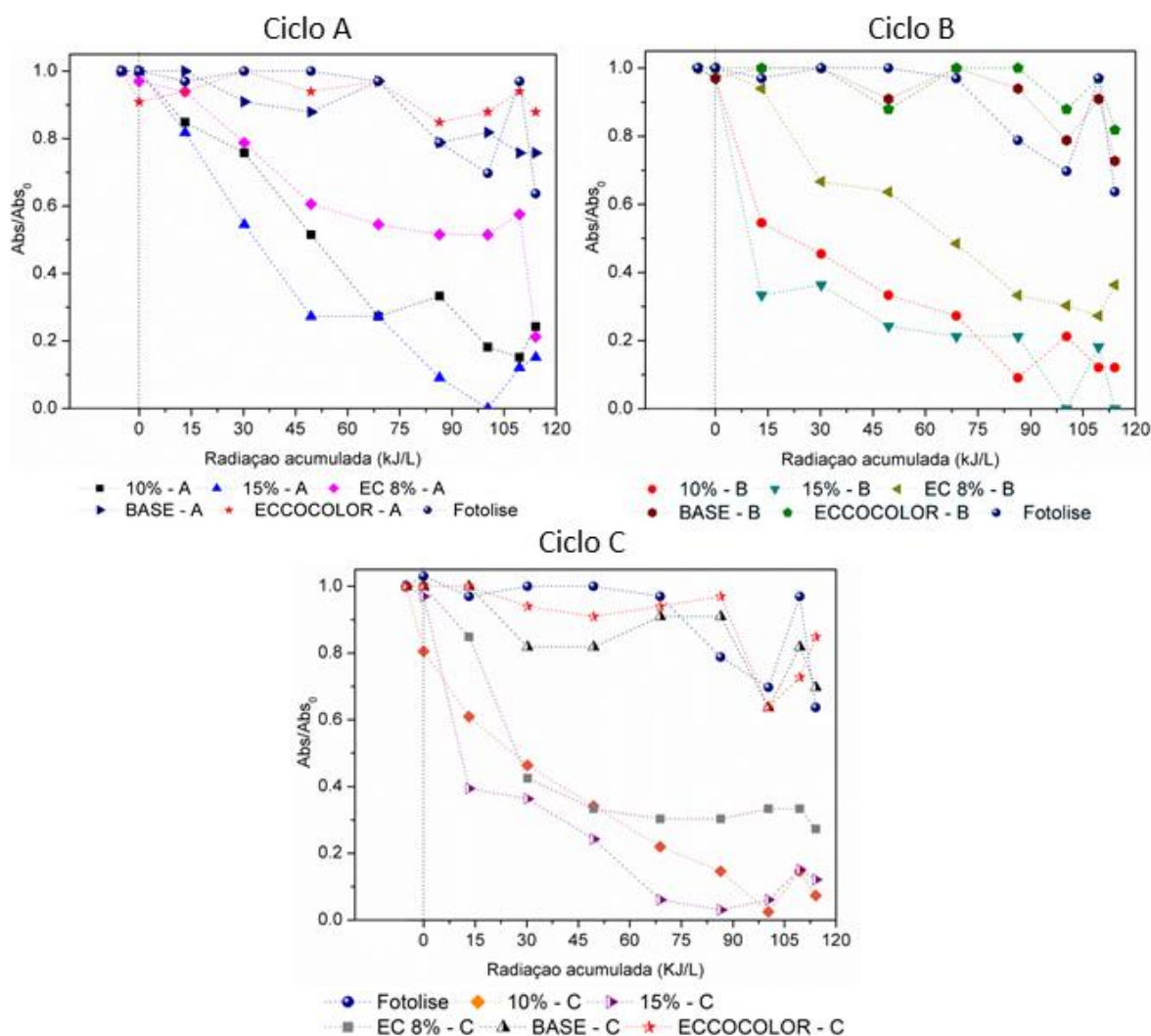
Após definidos os protocolos de pré-tratamento das superfícies pintadas com as tintas fotocatalíticas, seguiu-se para o ensaio de fotocatalise com uma solução corante modelo. A Figura 5.11 a seguir, apresenta a atividade fotocatalítica das placas de alumínio recobertas com as tintas Anjo Tintas e EccoColor, com e sem adição de P25, e submetidas aos pré-tratamentos A, B e C. Também foi avaliado a influência da fotólise na degradação da solução do corante laranja II.

Observa-se que as superfícies sem adição do P25 (Base e EccoColor), tem pouca influência na degradação do corante laranja II, visto que a cinética de degradação apresenta-se semelhante a fotólise, sendo esse o mecanismo predominante nos dois experimentos sem a adição do P25 em todos os processos de intemperismo testados (Ciclos A, B e C). Embora a tinta comercial EccoColor apresente  $\text{TiO}_2$  rutilo em sua composição original, como comprovado pela espectroscopia Raman, o mesmo não apresentou atividade fotocatalítica significativa, diferente do encontrado por outros autores quando submetidos a radiação UV (TRYBA *et al.*,

2014; AMORIM, 2017). Ainda na Figura 5.11 é possível verificar que a eficiência do processo fotocatalítico cresce em função da quantidade de  $\text{TiO}_2$  adicionado (8, 10 e 15%).

Os ensaios de adsorção do corante no escuro não apresentaram variações para as diferentes composições de tintas, com exceção da superfície de tinta contendo 10% de  $\text{TiO}_2$  (Ciclo C), que foi responsável pela remoção de 20% do corante. A adição do P25 não influenciou a adsorção do corante, quando comparado com as bases das tintas utilizadas, diferente do observado por Amorim (2017).

**Figura 5.11** - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante Laranja II, utilizando placas de alumínio recobertas com tintas



A Tabela 5.3 a seguir, apresenta os resultados do ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de fotocatalise solar da solução de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de laranja II apresentados anteriormente ao final de  $49,5 \text{ kJ.L}^{-1}$  de radiação solar acumulada .

Para a tinta contendo 10% de TiO<sub>2</sub> a exposição a 3 dias de radiação solar (Ciclo B) mostrou uma melhora na eficiência de remoção do corante, contudo, não houve aumento quando a mesma superfície foi exposta há 6 dias de radiação (Ciclo C). Com o aumento da concentração de dióxido de titânio, o que se observa é que houve um aumento das cinéticas de velocidade e as mesmas mantiveram-se constantes ao longo das etapas de pré-tratamento (Ciclos A, B e C). Para as placas com a tinta contendo 8% de TiO<sub>2</sub> nos ciclos A e B, uma degradação mais lenta é observada, ao contrário do Ciclo C que onde obteve-se uma degradação do corante mais acelerada.

**Tabela 5.3** - Constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem para a cinética das placas revestidas com os filmes de tinta (radiação acumulada 49,5 kJ.L<sup>-1</sup>)

	Ciclo A		Ciclo B		Ciclo C	
	k (10 <sup>-3</sup> L/kJ)	R <sup>2</sup>	k (10 <sup>-3</sup> L/kJ)	R <sup>2</sup>	k (10 <sup>-3</sup> L/kJ)	R <sup>2</sup>
10%	12,8	0,953	20,1	0,913	17,1	0,996
15%	26,4	0,971	24,7	0,776	24,9	0,829
8%	9,7	0,946	10,2	0,893	24,1	0,946

#### 5.2.1.1 Estabilidade das tintas fotocatalíticas

Embora seja necessária uma degradação da camada superficial dos filmes de tinta, para que ocorra uma maior atividade fotocatalítica com maior exposição das partículas de fotocatalisadores, esse processo pode levar à perda das partículas do catalisador, o que pode diminuir a vida útil do filme (BAUDYS *et al.*, 2015; AMORIM, 2017; GARCÍA *et al.*, 2017). Sendo assim, foi avaliada a estabilidade das tintas em mais de um ciclo de utilização das mesmas para a fotocatalise solar do corante.

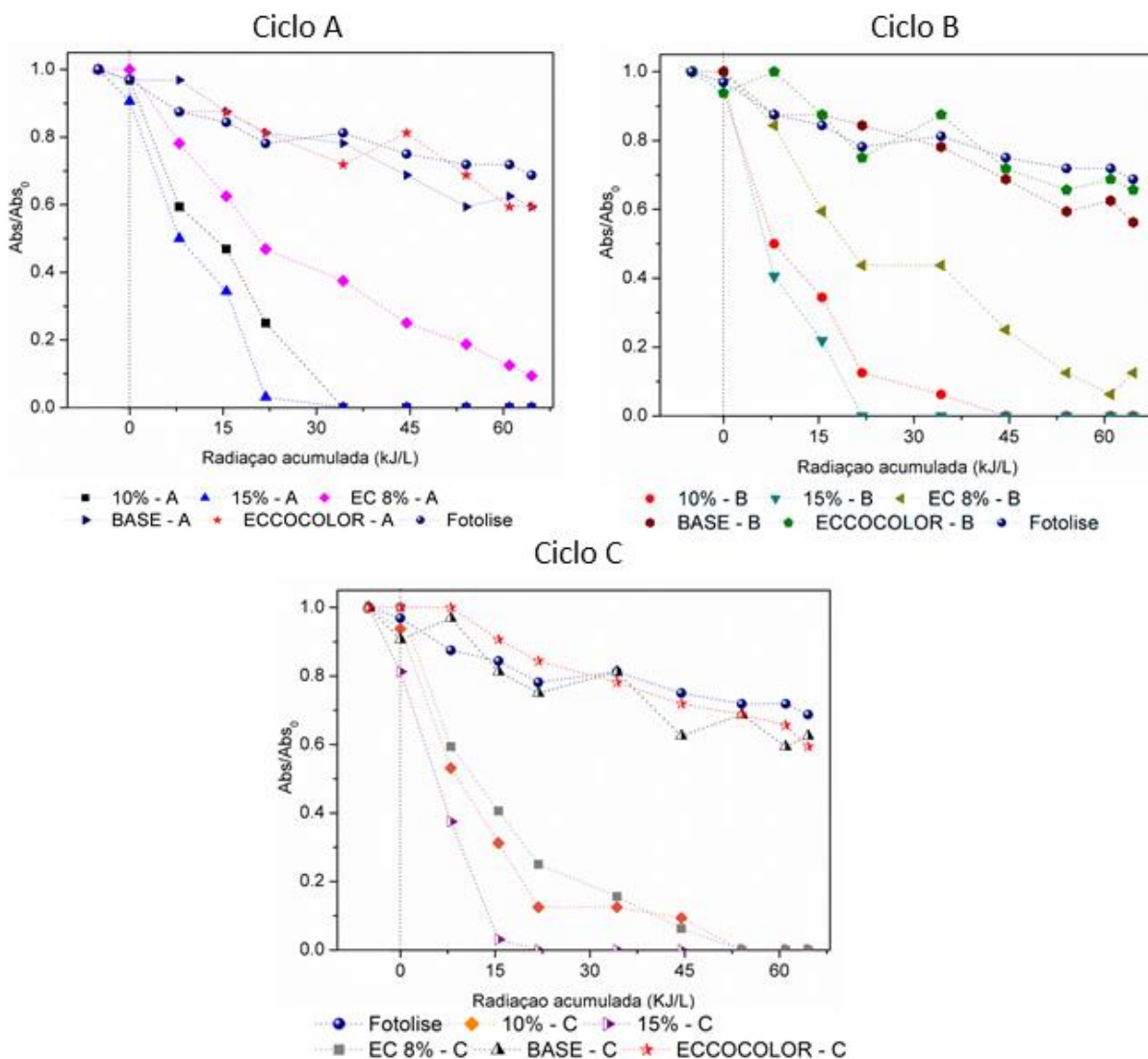
A Figura 5.12 a seguir, apresenta a cinética de degradação do corante laranja II após 8 horas de exposição à radiação solar (radiação total acumulada de 65,0 kJ/L). Nota-se uma maior atividade fotocatalítica para a tinta contendo 15% de TiO<sub>2</sub>, obtendo a degradação completa do corante após 30 kJ.L<sup>-1</sup> de radiação solar acumulada para a superfícies tratadas nos diferentes ciclos. A tinta contendo 10% de TiO<sub>2</sub> também obteve uma degradação completa do corante após 30 para as superfícies tratadas nos ciclos A, e 45 kJ.L<sup>-1</sup> nos ciclos B e C, sendo que a degradação completa para a tinta contendo 8% de TiO<sub>2</sub> só foi possível com a superfície tratada no Ciclo C.

Observa-se ainda que a radiação acumulada, no segundo teste de reuso das tintas, foi igual a metade da radiação acumulada na primeira utilização. Entretanto, nesses ensaios a eficiência



de remoção do corante foi melhor para esse ensaio, o que nos leva a acreditar que a primeira utilizado do filme de tinta levou a uma maior exposição do catalisador. Além disso, Augugliaro *et al.* (2009), aponta que o número de sítios fotoativos aumenta com o aumento da absorção de fótons, até um valor máximo, sendo a incidência luminosa um fator limitante para a eficiência do processo.

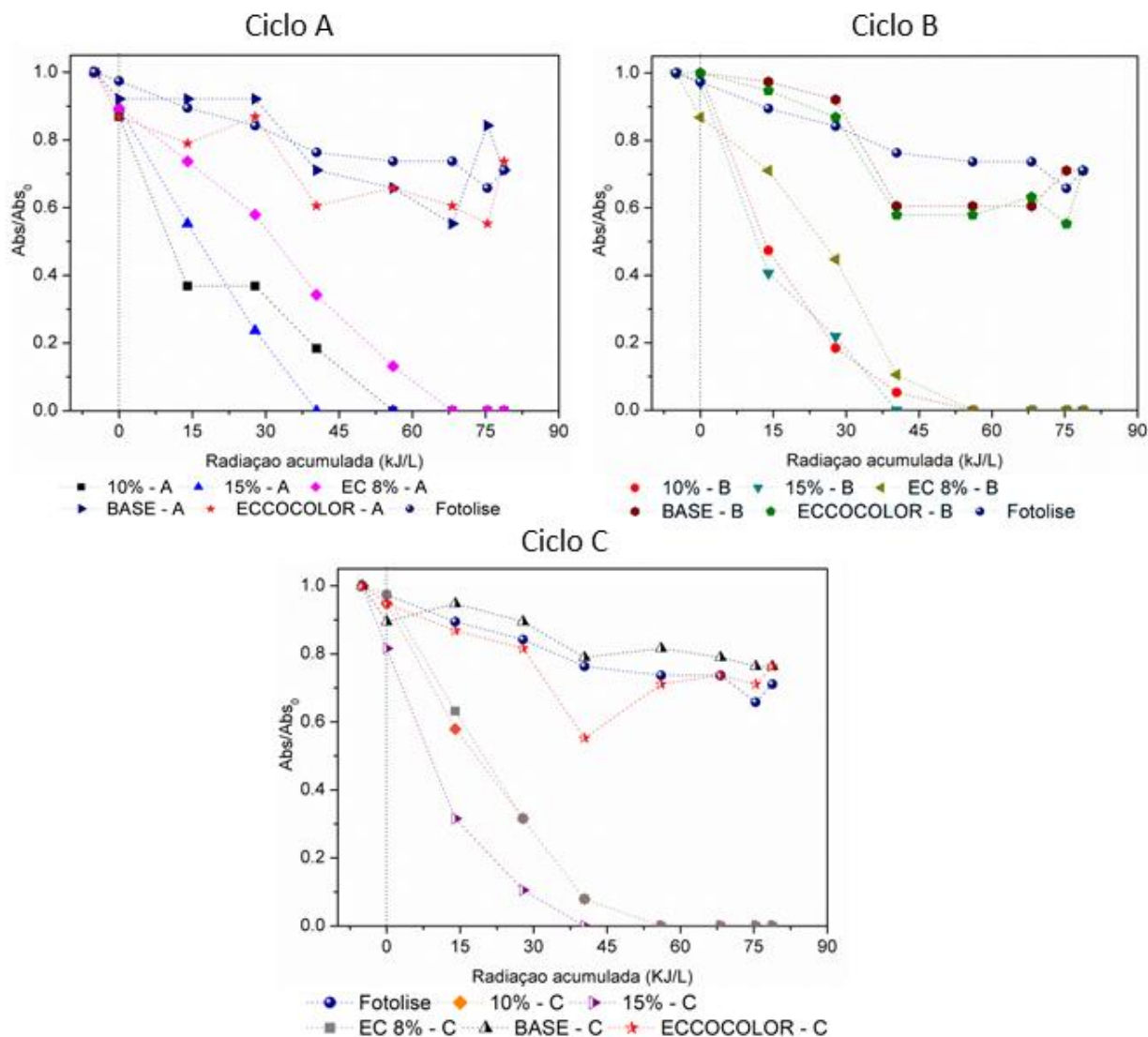
**Figura 5.12 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L<sup>-1</sup> de corante Laranja II, reutilizando as tintas fotocatalíticas - 2<sup>a</sup> utilização**



Na terceira utilização das tintas (Figura 5.13), ocorreu uma degradação mais lenta do corante, em função da radiação acumulada para a tinta contendo 15% de TiO<sub>2</sub>, com remoção completa da absorbância após 40,4 kJ/L de radiação solar acumulada. A remoção completa para a tinta contendo 10% de TiO<sub>2</sub> ocorreu após 56,0 kJ/L de radiação solar acumulada. A tinta comercial EccoColor com adição de 8% de TiO<sub>2</sub> apresentou uma atividade melhorada na terceira

utilização e em função dos pré-tratamentos propostos, sendo que as placas submetidas ao Ciclo C, apresentam nessa terceira utilização, eficiência de degradação similar a amostra da Anjo Tintas com 10% de TiO<sub>2</sub>.

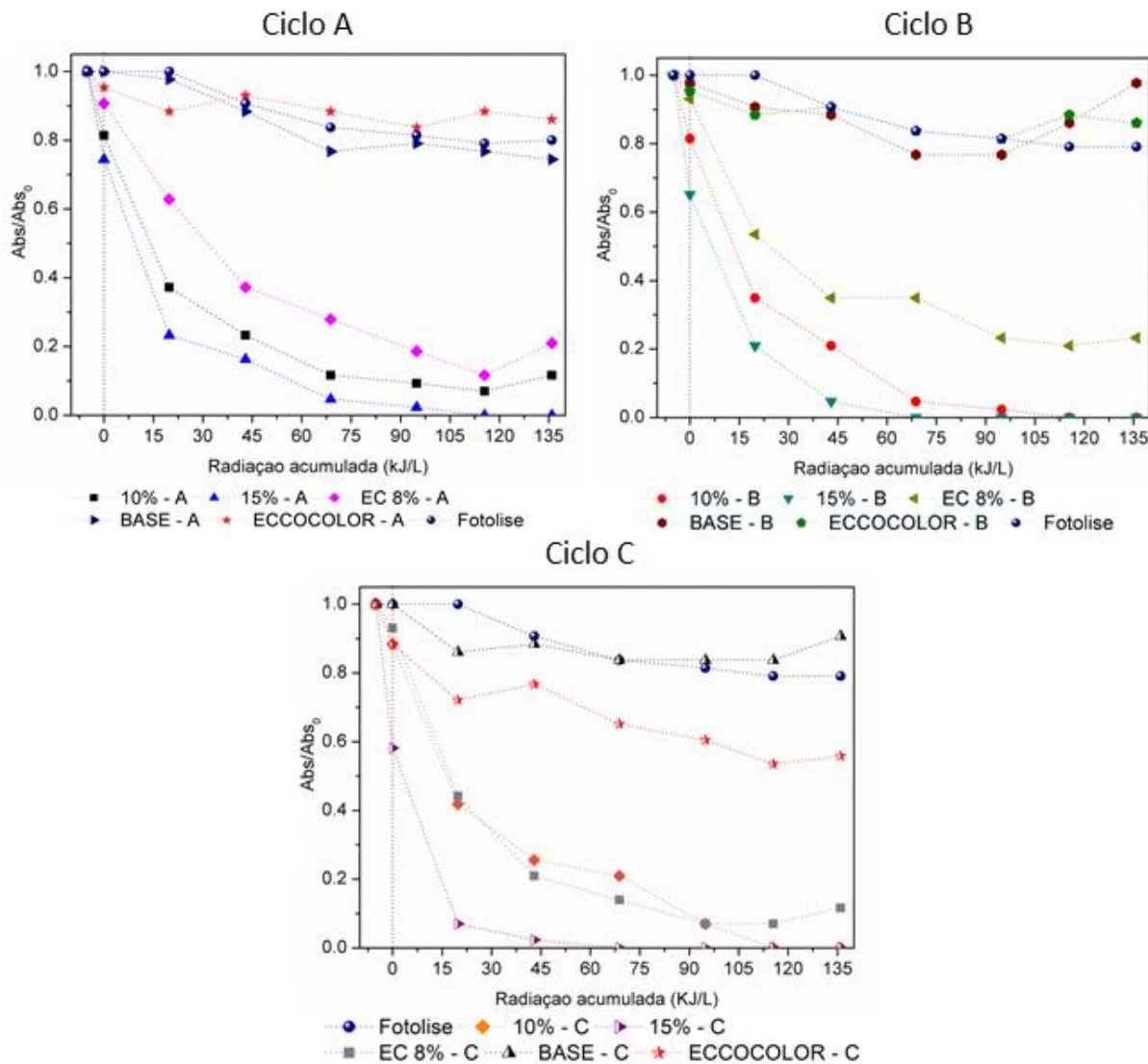
**Figura 5.13** - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L<sup>-1</sup> de corante Laranja II, em diferentes utilizações - 3<sup>a</sup> utilização



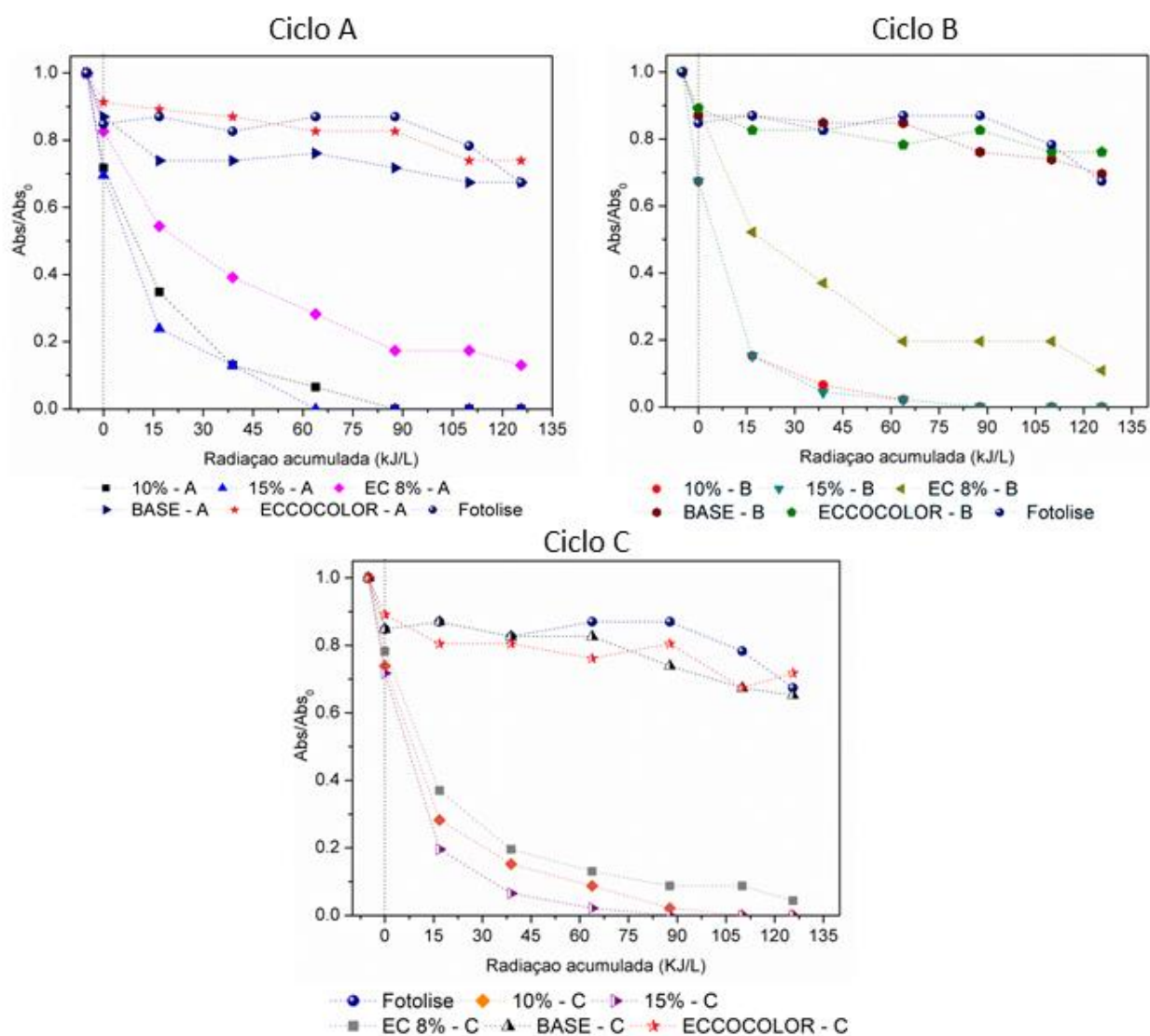
Os próximos ensaios de reuso das superfícies cobertas com as tintas (Figura 5.14 e Figura 5.15) não mostram grandes alterações do comportamento da atividade fotocatalítica para degradação do corante, sendo encontradas pequenas variações em função dos intervalos de amostragem. A superfície de tinta contendo 15% de dióxido de titânio, tratada no ciclo A, manteve a eficiência de degradação do composto modelo tanto para a quarta quanto para a quinta reutilização, sendo essa a superfície mais ativa tratada nesse ciclo. Para as superfícies tratadas no ciclo B, observa-se que a degradação total do corante ocorreu de forma similar

entre as concentrações de 10% e 15% de P25, sendo que não ocorre a degradação completa para a tinta com 8% de P25. No entanto, para as superfícies tratadas no ciclo C, ocorreu uma degradação mais rápida para a maior concentração de fotocatalisador na 4ª reutilização da tinta, sendo que na última, os perfis de degradação encontram-se próximos, com remoção quase que completa do poluente por ambas as tintas com adição de P25.

**Figura 5.14** - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L<sup>-1</sup> de corante Laranja II, em diferentes utilizações - 4ª utilização



**Figura 5.15 - Adsorção e degradação fotocatalítica de uma solução contendo 1,0 mg.L<sup>-1</sup> de corante Laranja II, em diferentes utilizações – 5ª utilização**



Os resultados apresentados na Tabela 5.4 e Tabela 5.5 mostram as constantes de velocidade para todos os ensaios de reutilização, indicando a elevada estabilidade dos filmes formados, os quais mantêm as constantes de velocidades mesmo após 5 etapas de reutilização, indicando elevada atividade e baixa perda do fotocatalisador em todos os ciclos de reuso. As cinéticas foram calculadas até 49,5, 21,8, 40,4, 43,0 e 39,0 kJ.L<sup>-1</sup> de energia acumulada, do primeiro ao quinto dia de experimento, respectivamente.

**Tabela 5.4 - Constantes de velocidade das reações de pseudo-primeira ordem para a cinética da Anjo Tintas com adição de TiO<sub>2</sub> (P25)**

Utilização	A				B				C			
	10%		15%		10%		15%		10%		15%	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
1	0,0128	0,9534	0,0263	0,9708	0,0200	0,9127	0,0247	0,7763	0,0171	0,9960	0,0246	0,8292
2	0,0584	0,9602	0,1399	0,7991	0,0869	0,9459	0,1919	0,8297	0,0891	0,9664	0,3043	0,9069
3	0,0344	0,8930	0,0477	0,9743	0,0722	0,9805	0,069	0,9889	0,0593	0,9234	0,0736	0,9979
4	0,0289	0,9652	0,0348	0,9877	0,0314	0,9656	0,0615	0,9887	0,0287	0,9738	0,0742	0,9499
5	0,0439	0,9999	0,0423	0,9454	0,0590	0,9458	0,0699	0,9839	0,0400	0,9596	0,0611	0,9842

**Tabela 5.5 - Constantes de velocidade das reações de pseudo-primeira ordem para a cinética da EccoColor com adição de TiO<sub>2</sub> (P25)**

Utilização	A		B		C	
	8%		8%		8%	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
1	0,0097	0,9460	0,0102	0,8931	0,0241	0,9461
2	0,0340	0,9903	0,0385	0,9707	0,0620	0,9947
3	0,0230	0,9293	0,0497	0,8296	0,0605	0,9219
4	0,0208	0,9969	0,0227	0,9860	0,0347	0,9981
5	0,0190	0,9784	0,0223	0,9596	0,0353	0,9843

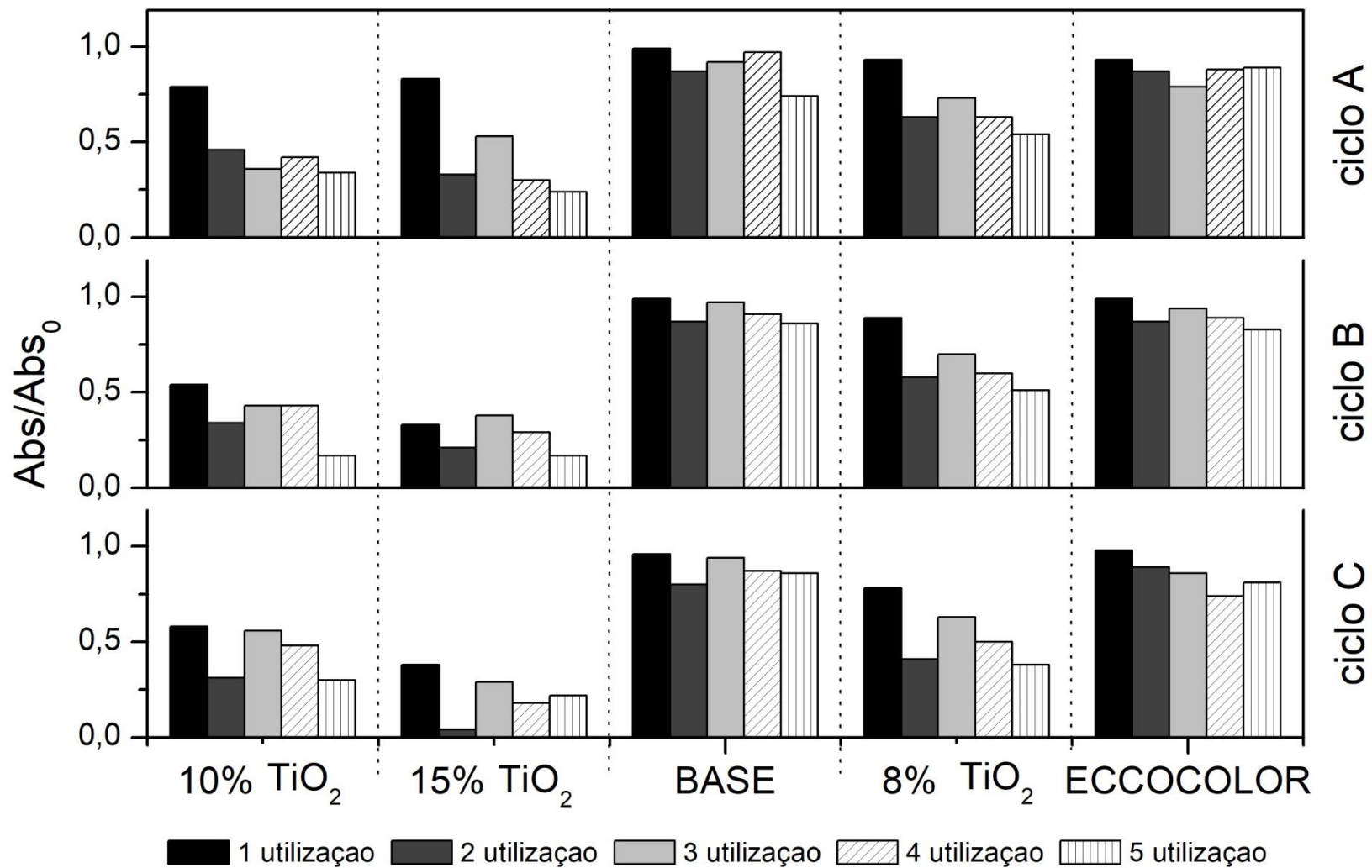
Como  $k$  é uma constante que geralmente se calcula em função do tempo, mas em processos solares se trabalha em função da energia acumulada (VILAR *et al.*, 2011; MANENTI *et al.*, 2015; MALATO *et al.*, 2016 a), conforme já apresentado, e por se tratar de uma fonte dinâmica de energia, torna-se mais difícil comparar essas atribuições em função do tempo. Sendo assim, a fim de se comparar as variações na velocidade de degradação das cinéticas apresentadas na remoção de absorvância do corante azo laranja II, a Figura 5.16 a seguir apresenta a remoção da absorvância quando a energia solar incidente acumulada é igual a 15 kJ.L<sup>-1</sup>, valor esse que se encaixa nos instantes iniciais de radiação de todos os experimentos realizados.

Em linhas gerais, observa-se uma maior atividade fotocatalítica em função do maior teor de TiO<sub>2</sub> presente na tinta. Na primeira utilização das placas recobertas, a exposição à radiação solar por 3 dias (ciclo B) antes da realização dos ensaios aumentou a eficiência de remoção da absorvância, no entanto a exposição por 6 dias (ciclo C), não mostrou grande diferença para essa energia acumulada. Essa diferença de remoção foi reduzindo ao longo das reutilizações das placas de tinta, o que mostra que esse tratamento acelera o processo em etapas iniciais, e

posteriormente, com a exposição dos fotocatalisadores na superfície de tinta, a reação acontece de forma quase similar para ambos.

.

**Figura 5.16** - Relação  $Abs/Abs_0$  para cada ensaio ao alcançar  $15 \text{ KJ.L}^{-1}$  de energia acumulada, em função dos ciclos de intemperismo realizados e reutilizações



### 5.3 Aplicação de tinta fotocatalítica em presença de larvas de *Aedes aegypti*

Nessa etapa, foi selecionada a concentração de 10% de TiO<sub>2</sub> (P25) na base da Anjo Tintas, e pré-tratamento conforme Ciclo B, com a modificação proposta no tempo de imersão das placas em água, após exposição a radiação solar. Tal escolha se deve em função do menor consumo de fotocatalisador, em comparação com a concentração de 15% de TiO<sub>2</sub>, resultando em menores custos, e pela boa atividade fotocatalítica na degradação do corante azo, e na redução do ângulo de contato conforme já apresentado.

#### 5.3.1 Preparo das superfícies fotocatalíticas

As placas com 12 cm de diâmetro foram recobertas com duas camadas de tinta, conforme procedimento descrito na metodologia. A quantidade de tinta e dióxido de titânio estão apresentadas na Tabela 5.6 a seguir, e tais valores estão próximos ao utilizado na etapa anterior de fotocatalise com o composto modelo (corante laranja II).

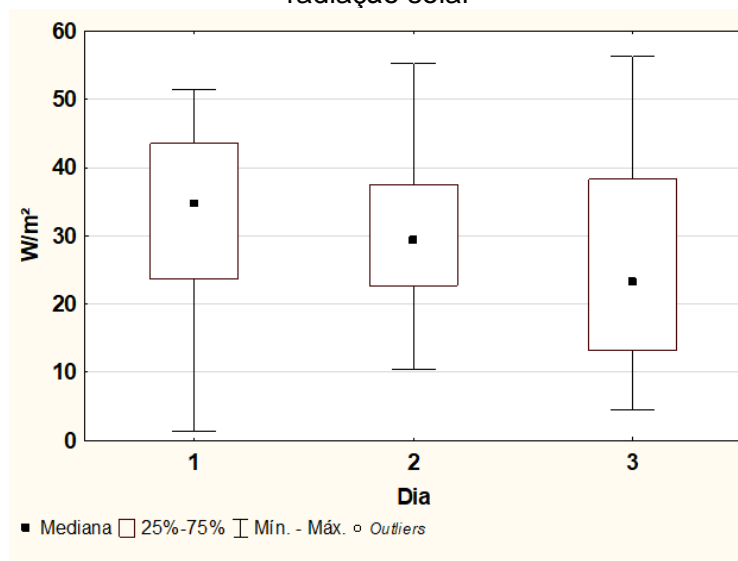
**Tabela 5.6** - Quantidade de tinta e de dióxido de titânio nas placas de alumínio para os testes com *Aedes aegypti*

	Tinta seca (g)	TiO <sub>2</sub> na tinta seca(g)	TiO <sub>2</sub> no suporte (mg.cm <sup>-2</sup> )
10% TiO <sub>2</sub>	1,94±0,03	0,45±0,01	3,98±0,08
BASE	0,93±0,02	-	-

As superfícies seguiram então para as etapas de imersão em água, exposição a radiação solar, e novamente imersão em água, sendo analisadas a demanda química de oxigênio e o carbono orgânico total. Observa-se que o terceiro quartil da incidência da radiação solar UV nessa etapa (Figura 5.17), encontrou-se acima da radiação solar incidente da primeira etapa de tratamento, conforme mencionado na Figura 5.9, para a primeira etapa de exposição à radiação (Ciclo B), apresentando medianas de 34.65, 29.4 e 23.3 W.m<sup>-2</sup>.

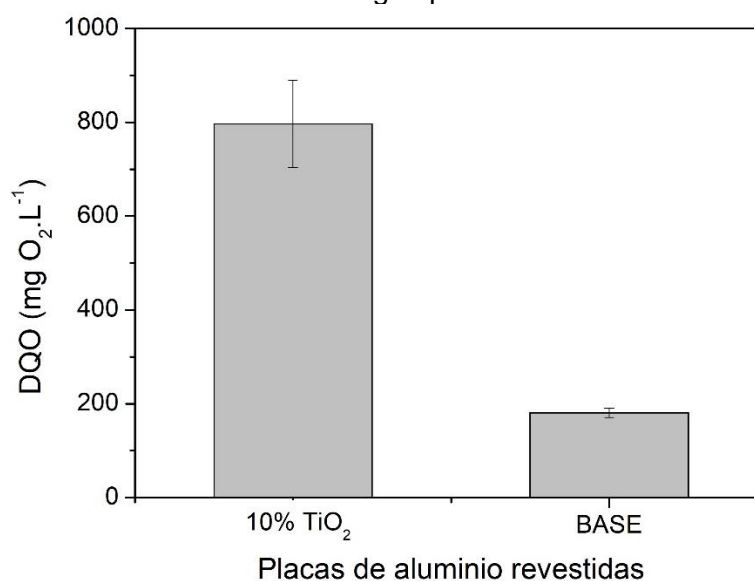


**Figura 5.17** - Incidência da radiação solar UV (280 a 400 nm) em 3 dias de exposição a radiação solar



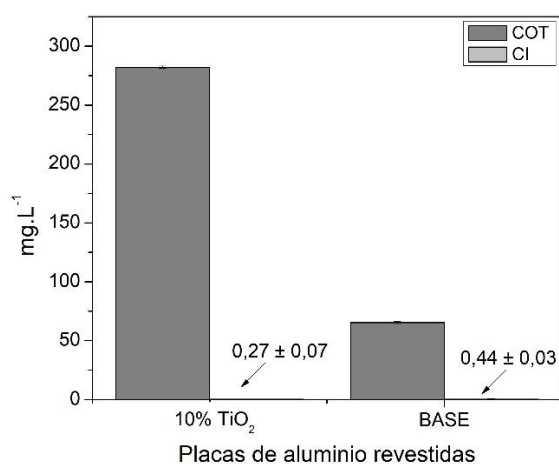
A análise da água em contato com as placas logo após a pintura apresentou valores menores de DQO (Figura 5.18) em comparação as primeiras placas confeccionadas (Figura 5.8), para a mesma concentração de 10% de  $\text{TiO}_2$  e para a base, mesmo mantendo a mesma relação de área recoberta e volume de água para imersão da placa. Os resultados mostraram que houve uma redução de aproximadamente  $200 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  do valor de DQO para a tinta contendo 10% de  $\text{TiO}_2$  e para a base quando comparado com os dados anteriores. Os valores de DQO para a segunda etapa de imersão em água não são aqui apresentados, por serem menor que o limite quantitativo do método.

**Figura 5.18** - Demanda química de oxigênio das placas para testes com larvas, após imersão em água por 24 horas

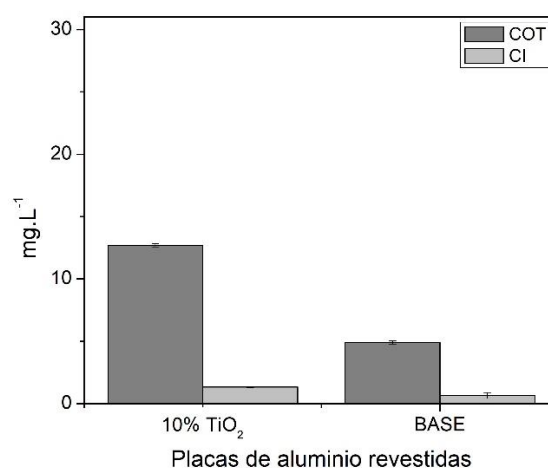


Os valores das análises de carbono orgânico total e carbono inorgânico são apresentados na Figura 5.19 e Figura 5.20, sendo a primeira resultado da imersão em água por 24 horas após pintura, e a segunda após a exposição à radiação solar por 8 horas diárias, durante três dias e imersão em 110 mL de água ultra pura durante 24 horas.

**Figura 5.19** - Valores de COT e CI da água em contato com as placas recobertas após 24 horas



**Figura 5.20** - Valores de COT e CI da água em contato com as placas revestidas após exposição à radiação solar



Verifica-se que, logo após o processo de pintura da tinta ocorre uma maior liberação de substâncias que conferem carga orgânica para o meio, sendo que a inserção de fotocatalisador aumenta esse valor. Isso pode ser devido à dissolução da resina e outros componentes, provavelmente devido ao aumento da porosidade do filme (AMORIM, 2017). A presença de carbono inorgânico não é elevada, o que indica que não há dissolução exacerbada de substância inorgânica da tinta para o meio, como por exemplo do fotocatalisador.

### 5.3.2 Testes com as larvas e as superfícies fotocatalíticas e controles

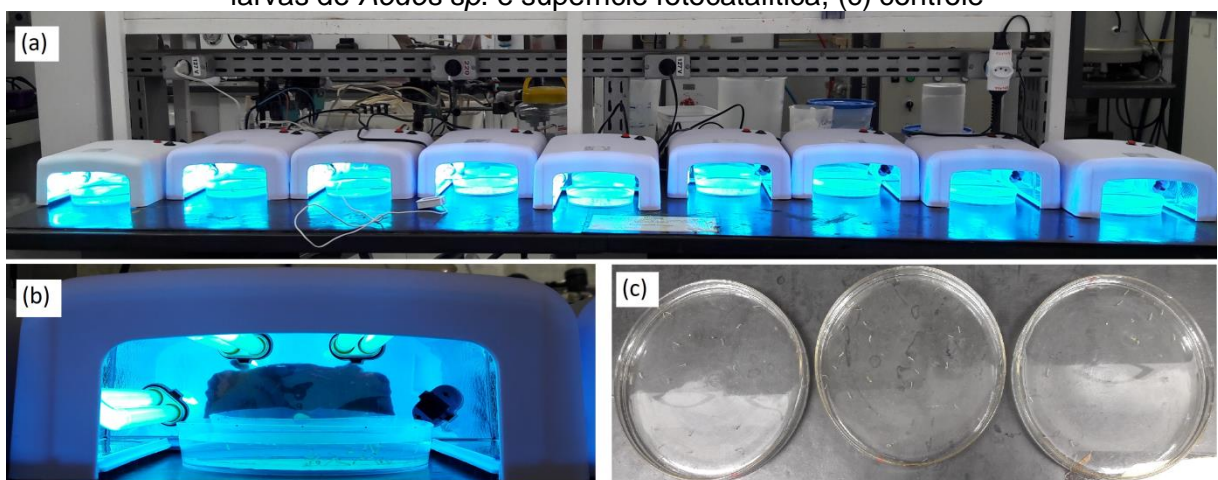
Os testes com as larvas de *Aedes aegypti* foram conduzidos nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Foram realizados em triplicata a cada experimento, nas quatro diferentes condições já citadas:

- exposição as condições usuais de laboratório, com fotoperíodo de 12 horas; denominado experimento controle;
- exposição à radiação UVA – denominado experimento de fotólise UVA,

- exposição à radiação UVA em presença da base de tinta, denominado experimento controle base;
- exposição à radiação UVA com a superfície fotocatalítica, denominado experimento fotocatalise.

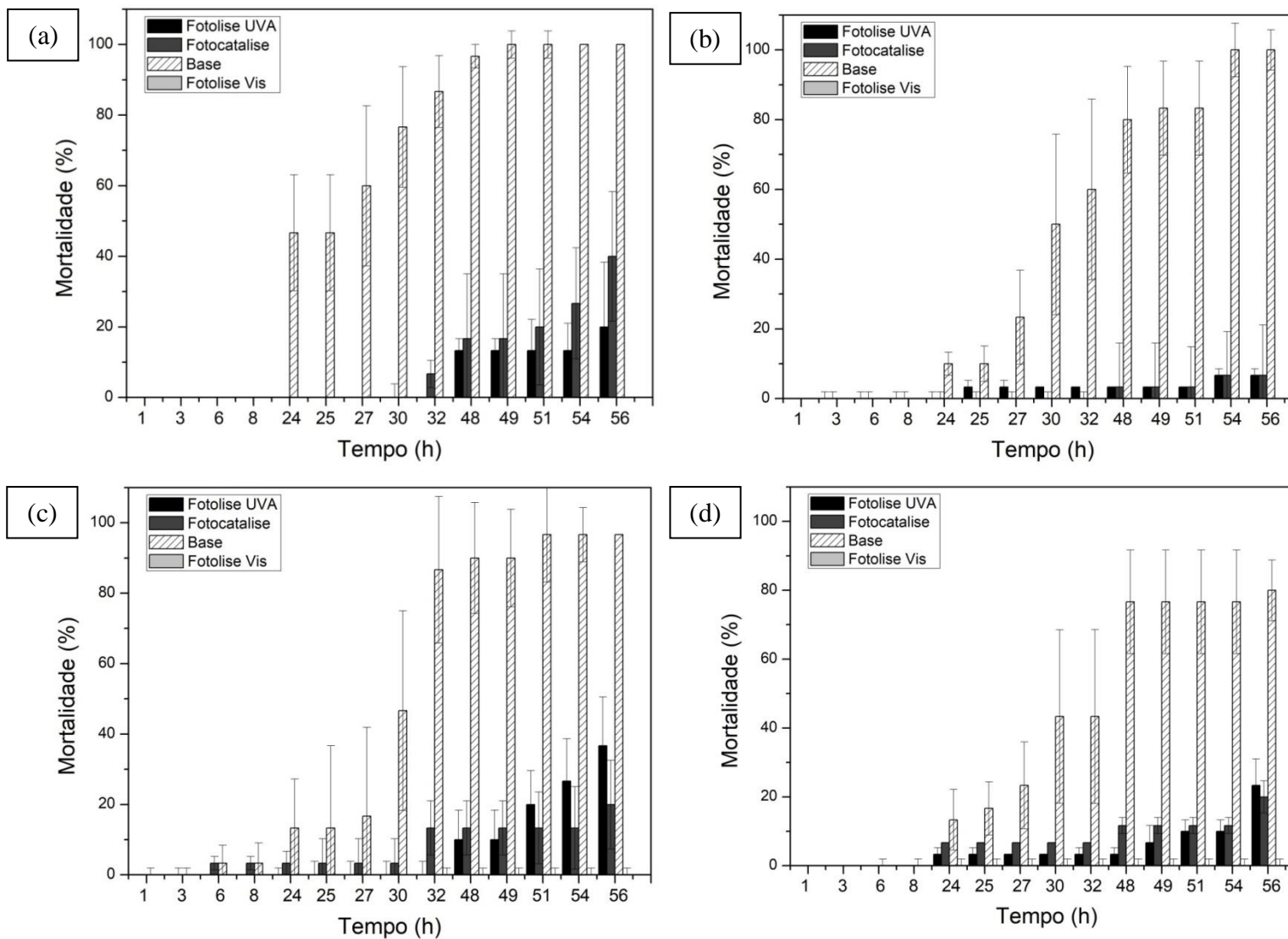
A Figura 5.21 apresenta a distribuição dos experimentos no laboratório, com destaque para o interior do reator com a superfície fotocatalítica e as larvas do mosquito (Figura 5.21 b)

**Figura 5.21** - Ensaio fotocatalítico com as larvas de *Aedes aegypti*. (a) da esquerda para direita em triplicata: fotólise, fotocatalise, controle base, (b) reator UVA e recipiente com larvas de *Aedes sp.* e superfície fotocatalítica, (c) controle



Os resultados com os testes fotocatalíticos e controles com as larvas da colônia F3, estabelecida em 2017 pelo LabEQ estão apresentados a seguir (Figura 5.22 a – d) em função da mediana e do desvio padrão. Cada ensaio foi realizado ao longo de três dias de experimento, e a mortalidade das larvas avaliada durante esse período.

**Figura 5.22** – Mortalidade das larvas (colônia F3 – 2017). (a) primeiro ensaio, (b) segundo ensaio, (c) terceiro ensaio e (d) quarto ensaio



No primeiro ensaio (Figura 5.22 a), constatou-se que o experimento controle não levou à mortalidade das larvas ao longo do experimento, o que confirma que o ambiente era favorável para o desenvolvimento das mesas. Para a fotólise UVA observou-se mortalidade ao final do segundo dia de experimento e antes de iniciar o terceiro dia, ocasionando 20% de mortalidade das larvas. Tal resultado era esperado em função da fotodegradação da matéria orgânica adicionada no início do primeiro dia de experimento (ração de réptil), além da redução do alimento pelo consumo das próprias larvas.

A mortalidade das larvas obtida nos testes em presença da tinta fotocatalítica foi de 7% ao final do segundo dia de experimento (32 horas), sendo que esse valor chegou a 17% ao início do terceiro dia, tempo de 48 horas. Ao término do tempo de 56 horas, a mortalidade final foi de 40%, dobro do encontrado na fotólise UVA.

No entanto, a base de tinta foi aquela que apresentou a maior mortalidade dentre os testes (100% de mortalidade). A hipótese para tal fato se fundamenta em alguma toxicidade causada as larvas de substâncias presentes da base de tinta (como os agentes fungicidas, bactericidas, e antiespumantes), e que foram liberadas para o meio. Ressalta-se aqui, que quando da adição do fotocatalisador na base de tinta, foram encontrados valores mais elevados de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total, da água em contato com as superfícies. Esse valor de DQO mais elevado pode ter ocasionado a liberação de componentes que provavelmente conferiram toxicidade as larvas, e que não foram fortemente lixiviados da base de tinta para o meio, nas etapas iniciais (Ciclos A e B), sendo então liberados lentamente quando da realização dos ensaios.

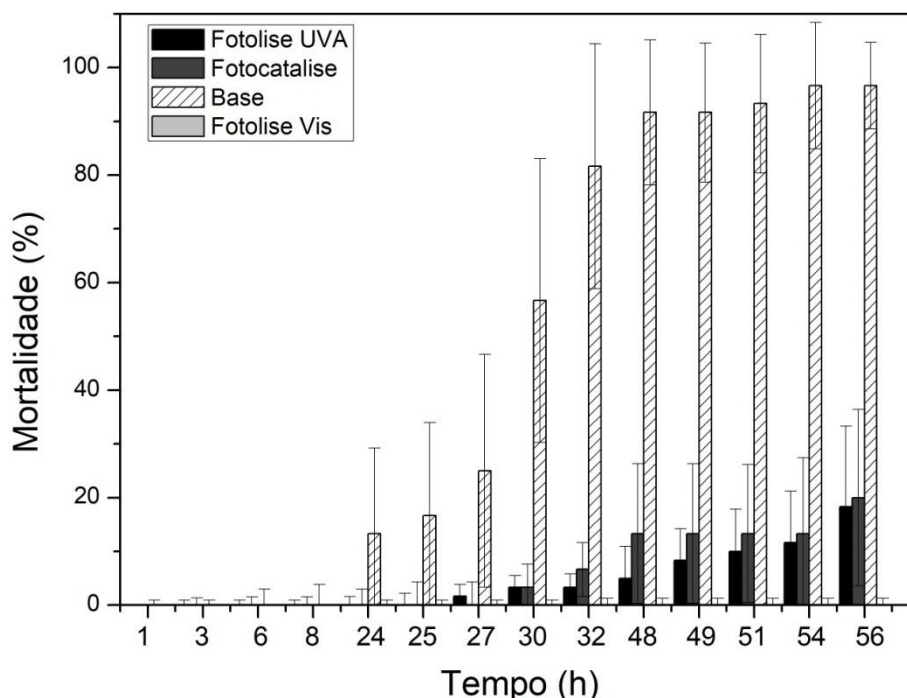
No segundo ensaio (Figura 5.22 b), observa-se que a fotólise Vis continua a não exercer grande influência na mortalidade das larvas, mas no entanto, a mortalidade proporcionada na presença de radiação UVA e radiação UVA mais tinta fotocatalítica, apresenta medianas iguais ao final do experimento, mas com desvios padrões maiores para a atividade fotocatalítica. A maior mortalidade das larvas em presença da base de tinta sem adição de fotocatalisador foi algo que se manteve ao longo dos experimentos.

O terceiro ensaio foi marcado por uma mortalidade mais evidenciada desde o primeiro dia de experimento, tanto para a fotocatalise como para a base de tinta. No entanto, nas três últimas amostragens no terceiro dia de ensaio, revelaram maior mortalidade para a fotólise UVA do que para a fotocatalise. O mesmo comportamento com maior mortalidade para a fotólise UVA

ao final do terceiro dia de experimento foi observado no quarto ensaio (Figura 5.22 d), nota-se aqui menores porcentagens de mortalidade para a base de tinta, em função do número de larvas que entraram em estágio de pupa, e não contabilizadas no cálculo de mortalidade.

A Figura 5.23 apresenta o gráfico geral da mortalidade dos quatro ensaios realizados com as larvas da colônia F3 (2017). A mortalidade fica mais evidenciada ao início do segundo dia de experimento, para a base, enquanto que para a fotocatalise Vis um única larva morta foi identificada durante os ensaios realizados. A diferença entre a mortalidade apresentada pela fotocatalise UVA e a fotocatalise é reduzida após as 48 horas de experimento, e ao término do terceiro dia de ensaio, apresenta medianas de 18% e 20% de mortalidade.

**Figura 5.23 - Mortalidade geral das larvas**

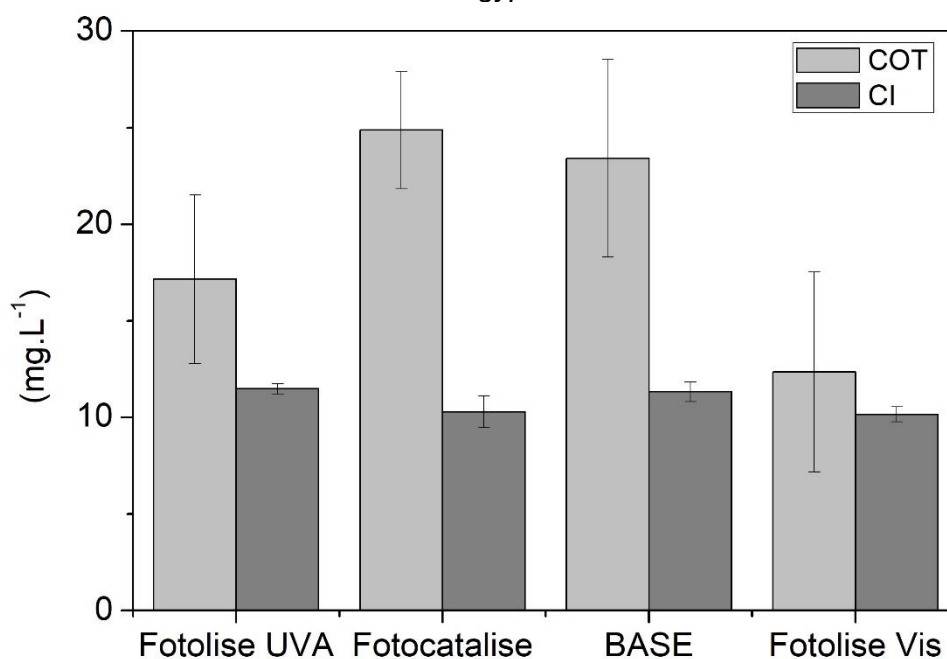


### 5.3.2.1 Análise de COT e DQO ao final dos experimentos

Ao final do terceiro dia de experimento, foi avaliado a presença de carbono orgânico e demanda química de oxigênio das águas em contato com as larvas. Pelas médias reportadas na Figura 5.24 a seguir, os menores valores de COT foram encontradas no ensaio controle fotocatalise Vis, tal valor poderia ser esperado pois nesse experimento houve a menor das mortalidades, havendo portanto maior número de larvas ao longo do tempo para que ocorresse o consumo de nutrientes do meio. O segundo menor valor de COT pertence a fotocatalise UV, em função das mortes apresentadas, tal valor poderia ser esperado em comparação com a fotocatalise

Vis, no entanto, esperava-se também um valor menor em função da fotólise promovida pela radiação ultra-violeta, de menor comprimento de onda e portanto mais energética do que a radiação visível. Por fim, valores próximos foram encontrados para a tinta fotocatalítica e para a base de tintas. Conforme análises das águas de lixiviação dos pré-tratamentos realizados, era esperado a dissolução de componentes na tinta em contato com a água, que conferissem matéria orgânica para essa. No entanto, a diferença entre o COT da tinta fotocatalítica e da base quando submersas em água foi reduzida. Esse valor diferente do esperado pode ser atribuído a presença do dióxido de titânio, que seria responsável pela degradação e possível mineralização de compostos orgânicos que são mais facilmente lixiviados da tinta com fotocatalisador do que apenas da base, embora essa hipótese não possa ser confirmada, visto que o carbono inorgânico para os quatro diferentes ensaios foi praticamente o mesmo.

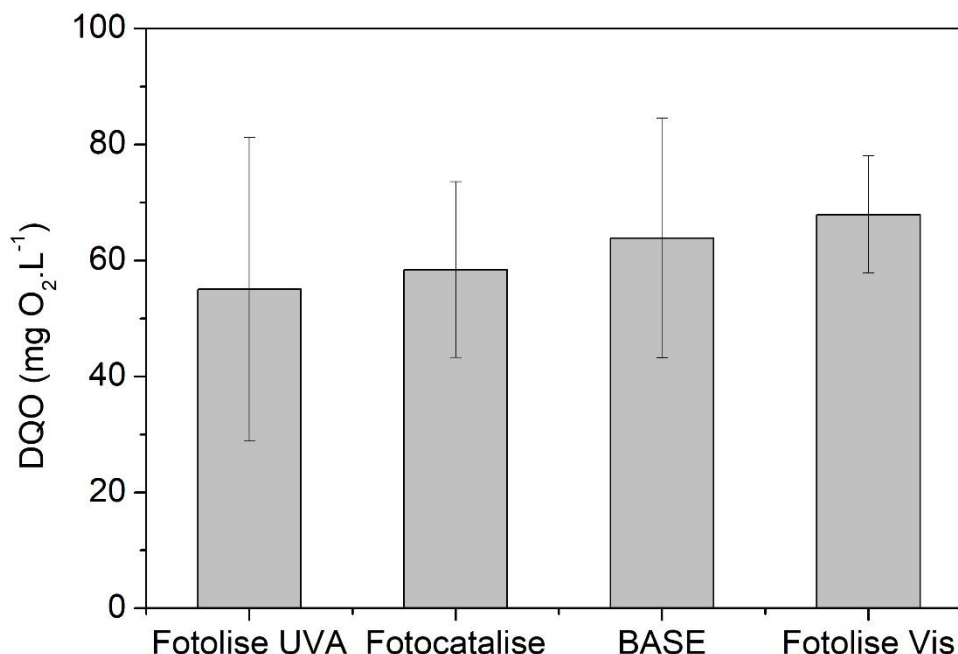
**Figura 5.24** - Análise de COT e CI após o terceiro dia de ensaio com larvas de *Aedes aegypti*



A DQO por sua vez não mostrou maiores diferenças entre os valores como nas análises de COT (Figura 5.25). O valor médio da fotólise visível foi superior ao da ultra-violeta, diferente dos resultados de COT obtidos. A relação de proximidade similar ao do carbono orgânico total se manteve, embora também se esperasse maiores valores para a tinta fotocatalítica, o que endossa a hipótese da presença dos fotocatalisadores na degradação de matéria orgânica lixiviada da tinta para a água. Beserra *et al.* (2010), analisando o desenvolvimento aquático de larvas de *Aedes aegypti* em diferentes águas (esgoto bruto, efluente de reator UASB, efluente

de lagoa de polimento, efluente de filtro anaeróbio, amostras de águas de chuva armazenadas em cisternas residenciais e água tratada e desclorada em filtro de carvão ativado), observou o aumento de DQO no terceiro dia do período larval e final do período larval, indicando maior produção de biomassa, além da redução de ortofosfato, indicando o consumo de nutrientes.

**Figura 5.25** - Análise de DQO após o terceiro dia de ensaio com larvas de *Aedes aegypti*



### 5.3.3 Análise estatística da mortalidade das larvas de *Aedes aegypti*

As análises comparativa do percentual de mortalidade geral das larvas para os três diferentes testes, fotólise UVA, fotocatálise e na presença de base de tinta (o ensaio fotólise Vis não foi aqui utilizado pois não houve mortalidade que justificasse a sua comparação), realizada a partir do teste estatístico não paramétrico de *Kruskal-Wallis*, indicou diferenças significativas nas medianas, ao nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%, apresentando valor  $p < 0,05$ , para as 32, 48 e 56 horas de experimento.

Sendo assim, foi aplicado o teste não paramétrico de comparações múltiplas, e foi verificado que as medianas da porcentagem de mortalidade do teste com a base, diferem dos testes fotólise UVA e fotocatálise, no entanto, não houve diferença significativa ( $\alpha = 5\%$ ) entre as medianas dos percentuais de mortalidade de larvas dos testes fotólise UVA e fotocatálise. Esse comportamento se mostrou semelhante para os três horários avaliados, 32, 48 e 56 horas de experimento, como apresentado na Tabela 5.7, Tabela 5.8 e Tabela 5.9, respectivamente.



**Tabela 5.7** - Testes não paramétricos de comparações múltiplas para a porcentagem de mortalidade das larvas com 32 h (H (2, N=26) = 17,80619 p=0,0001))

	<b>Fotólise UVA</b> R:8,1111	<b>Fotocatálise</b> R:10,000	<b>Base</b> R:22,000
Fotólise UVA		1,000000	0,000351
Fotocatálise	1,000000		0,003729
Base	0,000351	0,003729	

**Tabela 5.8** - Testes não paramétricos de comparações múltiplas para a porcentagem de mortalidade das larvas com 48 h (H (2, N=26) = 18,11489 p=0,0001))

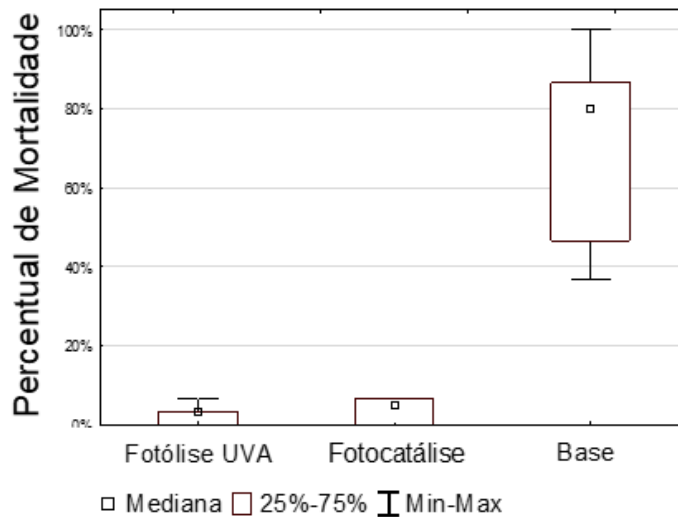
	<b>Fotólise UVA</b> R:7,3889	<b>Fotocatálise</b> R:10,813	<b>Base</b> R:22,000
Fotólise UVA		1,000000	0,000152
Fotocatálise	1,000000		0,007832
Base	0,000152	0,007832	

**Tabela 5.9** - Testes não paramétricos de comparações múltiplas para a porcentagem de mortalidade das larvas com 56 h (H (2, N=26) = 17,47683 p=0,0001))

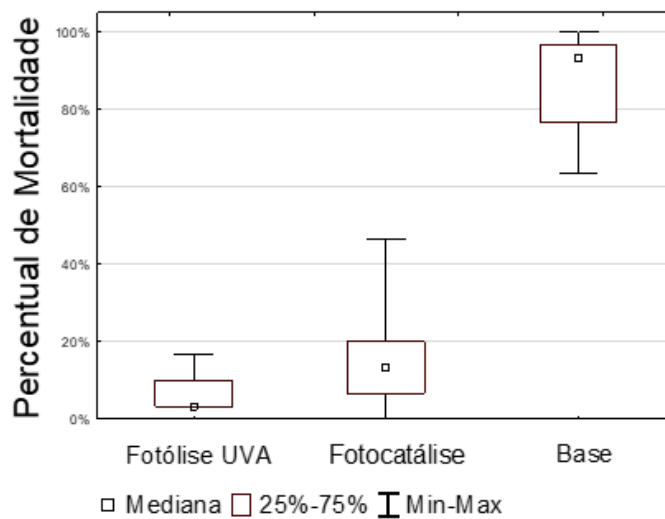
	<b>Fotólise UVA</b> R:8,0556	<b>Fotocatálise</b> R:10,063	<b>Base</b> R:22,000
Fotólise UVA		1,000000	0,000330
Fotocatálise	1,000000		0,003954
Base	0,000330	0,003954	

A Figura 5.26, Figura 5.27 e Figura 5.28 mostram o comportamento da porcentagem de mortalidade nos três testes avaliados. Pode-se observar que em 32 horas de experimento, a mortalidade ainda é bem reduzida, e quando alcança 48 horas de ensaio, ela já é mais acentuada e torna-se mais distante a diferença entre as medianas da fotólise UVA e fotocatalise. Por fim, com 56 horas de experimento, mais que 75% dos testes para a fotólise UVA apresentavam mais que 20% de mortalidade, e para a fotocatalise, esse valor é maior do que 30%, e apesar dessa diferença, os dois ensaios mostram-se semelhantes pelo teste de *Kruskal-Wallis*. Já a base se difere dos demais, apresentando valores próximos a 100% de mortalidade ao final do terceiro dia de experimento.

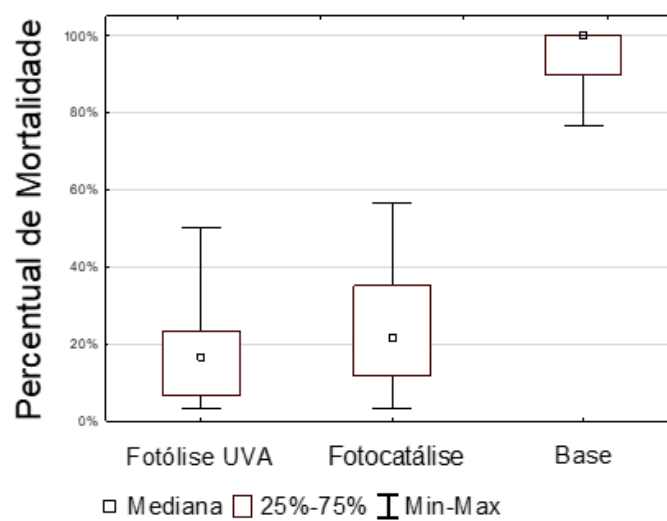
**Figura 5.26** - Gráfico *box-plot* das porcentagens de mortalidade das larvas (32 h)



**Figura 5.27** - Gráfico *box-plot* das porcentagens de mortalidade das larvas (48 h)



**Figura 5.28** - Gráfico *box-plot* das porcentagens de mortalidade das larvas (56 h)



Os resultados obtidos não foram os esperados, uma vez que não se verificou diferença significativa entre os testes fotólise UVA e fotocátalise, e apenas a base de tinta ser responsável pelo maior percentual de mortalidade, provavelmente alguma toxicidade causada pelos seus componentes lixiviados para a água.

Afirma-se no entanto, que tais estudos são iniciais nesse tipo de aplicação, e que pode-se avaliar a influência da fotocátalise na degradação do alimento larval, por um maior período de tempo, buscando entender se o meio ainda continuaria apto ao desenvolvimento das larvas.

## 6 CONCLUSÕES

As duas tintas dopadas com dióxido de titânio (P25), foram efetivas na redução de carbono em solução aquosa. Os processos de intemperismo aplicados, imersão em água e exposição à radiação solar, antes da realização dos testes fotocatalíticos, proporcionaram uma maior fotoatividade inicial na remoção da absorbância do poluente modelo testado (corante azo laranja II) para as tintas aplicadas nas placas de alumínio. Em uma primeira utilização, as tintas contendo 10%, 15% e 8% de  $\text{TiO}_2$ , apresentaram uma relação  $\text{Abs}/\text{Abs}_0$  de 0,79, 0,83 e 0,93, para uma radiação UV solar acumulada de  $15 \text{ kJ.L}^{-1}$ , respectivamente, após o processo de imersão em água por 24 horas (ciclo A). Essa relação  $\text{Abs}/\text{Abs}_0$  foi de 0,54, 0,33 e 0,89 após o ciclo B, e de 0,58, 0,38 e 0,78 após o ciclo C. Dessa forma, verificou-se que a exposição por 6 dias a luz solar não é tão eficaz no aumento da atividade fotocatalítica, para as concentrações de 10% e 15% de  $\text{TiO}_2$ , mas assume um papel maior para a tinta comercial EccoColor com adição de 8% de P25.

No entanto, ao longo das reutilizações dessas placas recobertas com tinta, a atividade fotocatalítica atingiu eficiências similares, principalmente nas composições a partir da base de tinta da Anjo Tintas (10 e 15%  $\text{TiO}_2$ ). Para a tinta fotocatalítica obtida a partir da tinta comercial EccoColor, observou-se uma atividade inicial modesta, mesmo passando pelas diferentes intempéries, porém essa atividade apresentou melhor desempenho ao longo das utilizações. Isso revelou um maior tempo de ativação da superfície ou exposição dos fotocatalisadores ao contato com os poluentes.

A molhabilidade das superfícies testadas apresentou um decréscimo do ângulo de contato em função dos pré-tratamentos propostos, para as concentrações de 10% e 15% de  $\text{TiO}_2$ . No entanto tal aumento dessa capacidade hidrofílica não foi constante com o tempo de exposição a radiação solar. Houve uma redução de  $71^\circ$  para  $61^\circ$  e  $55^\circ$  quando utilizou-se 10%  $\text{TiO}_2$ , e de  $87^\circ$  para  $43^\circ$  e  $49^\circ$ , com 15%  $\text{TiO}_2$  (Ciclos A, B e C, respectivamente). Com a tinta obtida a partir da tinta comercial EccoColor essa redução no ângulo de contato não foi observado.

Na sequência, a utilização da tinta submetida ao processo de imersão em água, com posterior exposição a radiação solar, mostrou alguma atividade frente a inativação ou mortalidade na criação das larvas de *Aedes aegypti*. O processo fotocatalítico ocasionou uma mortalidade de 40% nas larvas, superior ao da fotólise UVA (20%), o que sugere um potencial de aplicação na redução dos criadouros ou focos ocultos de larvas. Entretanto, ressalta-se que apenas a

base de tinta aplicada, mantendo as mesmas condições experimentais, tenha ocasionado 100% de mortalidade para o *Aedes*, possivelmente por liberação de componentes que sejam tóxicos a espécie em fase larval.

Com as sucessivas utilizações, o comportamento entre a fotocatalise e a fotólise UVA não foi mantido, sendo encontrados valores próximos para a porcentagem de mortalidade das larvas, da 2ª a 4ª utilização dessas superfícies, o que sugere que a mortalidade inicial possa ter sido causada pela liberação de substâncias da tinta para o meio, causando algum tipo de toxicidade a essas. A base de tinta manteve-se com o maior percentual de mortalidade (75% a 100%).

Por fim, após análise estatística da porcentagem de mortalidade entre os diferentes experimentos realizados (fotólise UVA, fotocatalise e base) foi verificado que as medianas da porcentagem de mortalidade da base apresentam diferença significativa ( $\alpha = 5\%$ ) entre as medianas dos testes fotólise UVA e fotocatalise. No entanto, não houve diferença significativa entre as medianas observadas na fotólise UVA e na fotocatalise.

Os resultados com o *Aedes aegypti* não apresentaram diferença significativa para os testes conduzidos apenas com radiação UVA e com a presença de tintas dopadas com fotocatalisador. No entanto, apenas a base de tinta mostrou um potencial interessante de aplicação no controle desse vetor. Ressalta-se que essa aplicação de tintas fotocatalíticas no combate de vetores de endemias é ainda pouco estudada, e há um longo caminho a ser percorrido até que essa tecnologia consiga fazer uso de todo o seu potencial de aplicação.

## 7 RECOMENDAÇÕES

1. Realizar testes controle com a base de tinta e dióxido de titânio pigmentar (rutilo), na mesma concentração ou substituindo em parte a concentração de  $\text{TiO}_2$  (P25) utilizado nos experimentos. Tal procedimento poderia indicar com maior precisão a diferença ocasionada pela atividade fotocatalítica de uma tinta, e a adsorção promovida na superfície testada, além de possivelmente reduzir a provável toxicidade nas larvas verificada quando se utilizada apenas a base de tinta sem  $\text{TiO}_2$ ;
2. Investigar melhor os compostos lixiviados pelas tintas, assim como a toxicidade dos mesmo para a larva. ensaios de toxicidade mais robustos, que apontem o risco ecológico de se utilizar tal formulação para o homem e o meio ambiente.
3. Colônias estabelecidas a partir de insetos de campo, podem apresentar diferentes características, tais como resistência a diferentes inseticidas utilizados. Dessa forma, sugere-se utilizar a cepa Rockefeller, tida como referência de suscetibilidade a inseticidas (GAMA; EIRAS; RESENDE, 2007; PAIXÃO, 2007; BISPO e SANTOS, 2008; MACORIS, 2011), por não ter tido contato com esses produtos utilizados como forma de combate ao vetor, sendo tal característica avaliada de tempos em tempos. Essa cepa é muitas vezes utilizadas para comparar a resistência com uma população específica, visto que a atividade enzimática dessa cepa é considerada como padrão normal de atividade.
4. Otimizar os testes sob condições reais ou similares no espectro solar, seja por meio de exposição a radiação solar direta, ou por uso de equipamento que simule o espectro de emissão solar (Suntest).

## REFERÊNCIAS

AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A. U.; MASTOI, N. R.; ASLAM, M.; KIM, J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 4143–4164, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.009>>.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MALTBY, J.; BYGOTT, C. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 9, p. 1632–1646, 2008.

AMORIM, S. M. de. DESENVOLVIMENTO DE TINTAS FOTOCATALÍTICAS COM ESTABILIDADE AUMENTADA UTILIZANDO FOTOCATALISADORES A BASE DE MICROESFERAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO. Tese (Doutorado).. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ARAÚJO, E. S.; LIBARDI, J.; FAIA, P. M.; DE OLIVEIRA, H. P. Hybrid ZnO/TiO<sub>2</sub> Loaded in Electrospun Polymeric Fibers as Photocatalyst. *Journal of Chemistry*, 2015.

AUGUGLIARO, V. *et al.* Determination of Photoadsorption Capacity of Polychrystalline TiO Catalyst in Irradiated Slurry. In: HUGO, I. DE L.; BENITO SERRANO, R. (Eds.). *Advances in Chemical Engineering*. [S.l.]: Academic Press, 2009. v. Volume 36. p. 1–35.

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

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176–177, p. 396–428, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>>.

BATTISTI, A. P. AVALIAÇÃO DO EFEITO FOTOCATALÍTICO DO TIO2 EM TINTA ACRÍLICA NA DEGRADAÇÃO DE TOLUENO. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

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

BESERRA, E. B.; FERNANDES, C. R. M.; SOUSA, J. T. de; FREITAS, E. M. De; SANTOS, K. D. Efeito da qualidade da água no ciclo de vida e na atração para oviposição de *Aedes aegypti* (L.) (Diptera: Culicidae). *Neotropical Entomology*, v. 39, n. December, p. 1016–1023, 2010. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1519566X2010000600026&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519566X2010000600026&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.

BISPO, D. P. V.; SANTOS, R. L. C. Estabelecimento de Colônia de *Aedes aegypti* por Meio

de Amostra Proveniente do Bairro Porto Dantas - Aracaju - Sergipe. *Revista da Fapese*, v. 4, p. 97–112, 2008.

BOGATU, C.; PERNIU, D.; DUTA, A. Challenges in developing photocatalytic inks. *Powder Technology*, v. 287, p. 82–95, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.018>>.

BOGATU, C.; PERNIU, D.; SAU, C.; IORGA, O.; COSNITA, M.; DUTA, A. Ultrasound assisted sol-gel TiO<sub>2</sub> powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutants. *Ceramics International*, v. 43, n. October 2016, p. 7963–7969, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884217304236>>.

BRASIL, *Programa Nacional de Combate à Dengue e à Microcefalia*. 2016. Disponível em: <<http://combateaes.saude.gov.br/plano-nacional>>. Acesso em: maio de 2016.

CABALLERO, L.; WHITEHEAD, K. A.; ALLEN, N. S.; VERRAN, J. Photoinactivation of *Escherichia coli* on acrylic paint formulations using fluorescent light. *Dyes and Pigments*, v. 86, n. 1, p. 56–62, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.12.001>>.

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

CASPANI. Disponível em: <<http://www.caspanisrl.it/imbiancature/>>. Acesso em: janeiro de 2017.

CLEMENTS, A. N. The biology of mosquitoes: sensory reception and behavior. (2<sup>ns</sup> Edition). New York: CABI Publishing. 2000. 740 pp. *apud* MELO, D. P. O. de. Análise espacial e temporal da distribuição de casos de dengue e do monitoramento de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) em duas regiões de Belo Horizonte (MG): influências das variáveis climáticas e das intervenções para controle do vetor. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

CHRISTENSEN, P. A.; DILKS, A.; EGERTON, T. A.; TEMPERLEY, J. Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint. Part I: The UV degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide. *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 23, p. 5689–5700, 1999.

COSTA, J. G. M.; RODRIGUES, F. F. G.; ANGÉLICO, E. C.; SILVA, M. R.; MOTA, M. L.; SANTOS, N. K. A.; CARDOSO, A. L. H.; LEMOS, T. L. G. Estudo químico-biológico dos óleos essenciais de *Hyptis martiusii*, *Lippia sidoides* e *Syzigium aromaticum* frente às larvas do *Aedes aegypti*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 15, n. 4, p. 304–309, 2005.

COSTA, L. H. Avaliação de infoquímicos presentes em ovos e larvas de *Aedes* (*Stegomyia*) *aegypti* (Linnaeus, 1762) (Diptera: Culicidae) como atraentes e / ou estimulantes de oviposição para grávidas co-específicas. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

COSTA, L. H. Análises do comportamento de oviposição e avaliações na supressão por armadilhas de grávidas de *Aedes* (*Stegomyia*) *aegypti* (Diptera: Culicidae). Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.



DE OLIVEIRA, A. P. S.; DE SANTANA SILVA, L. L.; DE ALBUQUERQUE LIMA, T.; PONTUAL, E. V.; DE LIMA SANTOS, N. D.; COELHO, L. C. B. B.; DO AMARAL FERRAZ NAVARRO, D. M.; ZINGALI, R. B.; NAPOLEÃO, T. H.; PAIVA, P. M. G. Biotechnological value of Moringa oleifera seed cake as source of insecticidal lectin against *Aedes aegypti*. *Process Biochemistry*, v. 51, n. 10, p. 1683–1690, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511316302410>>.

DE SOUZA, M. L.; TRISTÃO, D. C.; CORIO, P. Vibrational study of adsorption of Congo red onto TiO<sub>2</sub> and the LSPR effect on its photocatalytic degradation process. *RSC Adv.*, v. 4, n. 44, p. 23351–23358, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA03521F>>.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 140–141, p. 559–587, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731300252X>>.

DEZOTTI, M. *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. [S.l.]: Editora E-papers, 2008.

ECOGREEN-PLUS. Disponível em: <<http://www.ecogreen-plus.com/Pages/default.aspx>>. Acesso em: janeiro de 2017.

EIRAS, A. E. Culicidae. In: NEVES, D. P. *Parasitologia Humana*. 11ª Edição. 2005. Editora Atheneu. p. 355.

FERNÁNDEZ-SALAS, I.; DANIS-LOZANO, R.; CASAS-MARTÍNEZ, M.; ULLOA, A.; BOND, J. G.; MARINA, C. F.; LOPEZ-ORDÓÑEZ, T.; ELIZONDO-QUIROGA, A.; TORRES-MONZÓN, J. A.; DÍAZ-GONZÁLEZ, E. E. Historical inability to control *Aedes aegypti* as a main contributor of fast dispersal of chikungunya outbreaks in Latin America. *Antiviral Research*, v. 124, p. 30–42, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166354215300164>>.

FIOCRUZ, Fundação Oswaldo Cruz. Dengue vírus e vetor. 2016. Disponível em: <<http://www.ioc.fiocruz.br/dengue/textos/opportunista.html>>. Acesso em: maio de 2016.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556700000022>>.

FUJIWARA, K.; DELIGIANNAKIS, Y.; SKOUTELIS, C. G.; PRATSINIS, S. E. Visible-light active black TiO<sub>2</sub>-Ag/TiO<sub>x</sub> particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154–155, p. 9–15, 2014.

GADELHA, D. P.; TODA, A. T. 1985. Biologia e comportamento do *Aedes aegypti*. *Ver Bras Malariol D Trop* 37: 29-36. *apud* COSTA, L. H. Avaliação de infoquímicos presentes em ovos e larvas de *Aedes (Stegomyia) aegypti* (Linnaeus, 1762) (Diptera: Culicidae) como atraentes e / ou estimulantes de oviposição para grávidas co-específicas. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

GAINTANTZOPOULOU, M.; ZINELIS, S.; SILIKAS, N.; ELIADES, G. Micro-Raman

spectroscopic analysis of TiO<sub>2</sub> phases on the root surfaces of commercial dental implants. *Dental Materials*, v. 30, n. 8, p. 861–867, 2014.

GAMA, R. A.; ALVES, K. de C.; MARTINS, R. F.; EIRAS, Á. E.; RESENDE, M. C. De. Efeito da densidade larval no tamanho de adultos de *Aedes aegypti* criados em condições de laboratório. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v. 38, n. 1, p. 64–66, 2005.

GAMA, R. A.; EIRAS, Á. E.; RESENDE, M. C. Efeito da ovitrampa letal na longevidade de fêmeas de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v. 40, n. 6, p. 640–642, 2007.

GARCIA, 2009. Instituto Oswaldo Cruz. Disponível em: <<http://www.fiocruz.br/ioc/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=599&sid=32>>. Acesso em: outubro, 2016.

GARCÍA, E. de la F.; CARRARA, V.; FONTANA, F.; SORA, I. N. Simulated weathering tests of photocatalytic paint containing LaFeO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, p. 1381–1386, 2017.

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

GOMES, A. S.; SCIAVICO, C. J. S.; EIRAS, A. E. 2006. Periodicidade de oviposição de fêmeas de *Aedes aegypti* (Linnaeus, 1762) (Diptera: Culicidae) em laboratório e campo. *Rev Soc Bra Med Trop* 39: 327-332. *apud* COSTA, L. H. Análises do comportamento de oviposição e avaliações na supressão por armadilhas de grávidas de *Aedes* (*Stegomyia*) *aegypti* (Diptera: Culicidae). 2014. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GRAPHENSTONE - PINTURA FOTOCATALÍTICA AMBIENTE SANO Disponível em: <<http://www.graphenstone.com/pdf/FTMA-PINTURA-FOTOCATALITICA-AS-ES15.pdf>>. Acesso em: janeiro de 2017.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films. *Surface & Coatings Technology*, v. 191, p. 155–160, 2005.

GUO, X.; LI, Q.; ZHANG, M.; LONG, M.; KONG, L.; ZHOU, Q.; SHAO, H.; HU, W.; WEI, T. Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO<sub>2</sub> nanotube based on the role of singlet oxygen. *Chemosphere*, v. 120, p. 521–526, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514010625>>.

HASHIMOTO, K.; IRIE, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, p. 8269–8285, 2005.

HEMINGWAY, J. R. Insecticide resistance in insect vectors of human disease. *Annu Rev Entomol* 45: 371-391. (2000).

KUBIAK, K. J.; WILSON, M. C. T.; MATHIA, T. G.; CARVAL, P. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear*, v. 271, p. 523–528, 2011.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, v. 2, n. 5, p. 1031–1045, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221128551300061X>>.

LARUMBE, S.; MONGE, M.; GÓMEZ-POLO, C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 490–497, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321402635X>>.

LEE, Y. C.; HONG, Y. P.; LEE, H. Y.; KIM, H.; JUNG, Y. J.; KO, K. H.; JUNG, H. S.; HONG, K. S. Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 267, n. 1, p. 127–131, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703006039>>.

LOPEZ, D., Examination of Immobilized TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Photocatalytic Treatment of Stormwater by LilyPads, Ph.D. Thesis, Oregon State University, 2015.

MACORIS, M. L. G. MECANISMOS DE RESISTÊNCIA DE *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae) A INSETICIDAS MECANISMOS DE RESISTÊNCIA DE *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae) A INSETICIDAS. Tese (Doutorado). UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, Botucatu, 2011.

MAGGOS, T.; BARTZIS, J. G.; LIAKOU, M.; GOBIN, C. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: A real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 3, p. 668–673, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109003344>>.

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 42, p. 15–23, 2016a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115300536>>.

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I. Decontamination of water by solar irradiation. In: MARTA I. LITTER, R. J. C. & J. M. M. (Ed.). *Advanced Oxidation Technologies: Sustainable solutions for environmental treatments*. Stockholm: CRC Press, 2016b. p. 227.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron (III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 266, p. 203–212, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714017008>>.

MELO, D. P. O. de. Análise espacial e temporal da distribuição de casos de dengue e do monitoramento de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) em duas regiões de Belo Horizonte (MG): influências das variáveis climáticas e das intervenções para controle do vetor. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

MILLS, A.; MCGRADY, M. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 193, n. 2, p. 228–236, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603007003449>>.

Ministério da Saúde. Secretária de Vigilância em Saúde. Boletim Epidemiológico. Volume 48. Nº 3 – 2017. Disponível em: <[http://combateaes.saude.gov.br/images/boletins-epidemiologicos/2016-Dengue\\_Zika\\_Chikungunya-SE52.pdf](http://combateaes.saude.gov.br/images/boletins-epidemiologicos/2016-Dengue_Zika_Chikungunya-SE52.pdf)>.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q.; LAMSON, J. J.; ZHAO, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 14, p. 2229–2246, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>>.

MO, S.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 19, p. 23–32, 1995.

MOREIRA, A. S. N.; FERNANDES, R. O. S.; LEMOS, F. J. A.; BRAZ-FILHO, R.; VIEIRA, I. J. C. Larvicidal activity of Ramalina usnea lichen against *Aedes aegypti*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 26, n. 4, p. 530–532, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0102695X1630014X>>.

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

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

NOWAK, E.; COMBES, G.; STITT, E. H.; PACEK, A. W. A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports. *Powder Technology*, v. 233, p. 52–64, 2013.

NUSSBAUM, M.; SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Synergistic photocatalytic effect in Fe,Nb-doped BiOCl. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 290, p. 11–21, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603014002160>>.

OHTANI, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters - CHEM LETT*, v. 37, p. 216–229, 2008.

OLAD, A.; NOSRATI, R.; NAJJARI, H.; NOFOUZI, K. Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup>-exchanged-montmorillonite composite material. *Applied Clay Science*, v. 123, p. 156–165, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.022>>.

OLIVEIRA, H. S.; ALMEIDA, L. D.; DE FREITAS, V. A. A.; MOURA, F. C. C.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Nb-doped hematite: Highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water. *Catalysis Today*, v. 240, p. 176–181, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114004982>>.

PAIXÃO, K. S. Avaliação do controle químico de adultos de *Aedes (Stegomyia) aegypti*

(Linnaeus , 1762) (Diptera : Culicidae) de Fortaleza por meio de métodos convencionais e das armadilhas BG-Sentinel® e MosquiTRAP®. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PENG, L.; XIE, T.; LU, Y.; FAN, H.; WANG, D. Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, n. 28, p. 8033–8041, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C002460K>>.

PEREIRA, G. V.; FREITAS, V. A.; OLIVEIRA, H. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; BELCHIOR, J. C. A photocatalytic process for the eradication of dengue through ·OH generation in the presence of sunlight and iron oxide. *RSC Adv.*, v. 4, n. 109, p. 63650–63654, 2014.

RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 4, p. 171–192, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138955670800083X>>.

RATOVA, M.; WEST, G. T.; KELLY, P. J. Optimisation of HiPIMS photocatalytic titania coatings for low temperature deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 250, p. 7–13, 2014.

RÍOS, N.; STASHENKO, E. E.; DUQUE, J. E. Evaluation of the insecticidal activity of essential oils and their mixtures against *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). *Revista Brasileira de Entomologia*, v. 61, n. 4, p. 307–311, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S008556261730016X>>.

ROBERT, D.; MALATO, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of The Total Environment*, v. 291, n. 1, p. 85–97, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969701010944>>.

RODRIGUES, M. de M.; MARQUES, G. R. A. M.; SERPA, L. L. N.; ARDUINO, M. de B.; VOLTOLINI, J. C.; BARBOSA, G. L.; ANDRADE, V. R.; DE LIMA, V. L. C. Density of *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus* and its association with number of residents and meteorological variables in the home environment of dengue endemic area, São Paulo, Brazil. *Parasites & Vectors*, v. 8, n. 1, p. 115, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13071-015-0703-y>>.

RODRÍGUEZ, M. M.; BISSET, J. A.; FERNÁNDEZ, D. LEVELS OF INSECTICIDE RESISTANCE AND RESISTANCE MECHANISMS IN *Aedes Aegypti* FROM SOME LATIN AMERICAN COUNTRIES. *Journal of the American Mosquito Control Association*, v. 23, n. 4, p. 420–429, 2007.

SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NO NANOCOMPÓSITO FOTOCATALISADOR ZnO/TiO<sub>2</sub>. *Quim. Nova*, v. XY, n. 0, p. 1–5, 2014.

SHEN, J.; WANG, H.; ZHOU, Y.; YE, N.; LI, G.; WANG, L. Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries. *RSC Advances*, v. 2, n. 24, p. 9173, 2012.

SINAN Online - Sistema de Informação de Agravos de Notificação. 2017. Disponível em: <<http://sinan.saude.gov.br/sinan/login/login.jsf>>, *apud* Ministério da Saúde. Secretária de Vigilância em Saúde. Boletim Epidemiológico. Volume 48. Nº 3 – 2017. Disponível em: <[http://combateaedes.saude.gov.br/images/boletins-epidemiologicos/2016-Dengue\\_Zika\\_Chikungunya-SE52.pdf](http://combateaedes.saude.gov.br/images/boletins-epidemiologicos/2016-Dengue_Zika_Chikungunya-SE52.pdf)>.

SMITH, L. B.; KASAI, S.; SCOTT, J. G. Pyrethroid resistance in *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus*: Important mosquito vectors of human diseases. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v. 133, p. 1–12, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2016.03.005>>.

SOUZA, L. M. de. Fotossensibilizadores no controle de larvas do *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). 2015. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

SUBRAMANIAM, J.; KOVENDAN, K.; KUMAR, P. M.; MURUGAN, K.; WALTON, W. Mosquito larvicidal activity of Aloe vera (Family: Liliaceae) leaf extract and *Bacillus sphaericus*, against Chikungunya vector, *Aedes aegypti*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 19, n. 4, p. 503–509, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319562X12000599>>.

TRYBA, B.; HOMA, P.; WRÓBEL, R. J.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of benzo-[a]-pyrene on the surface of acrylic, latex and mineral paints. Influence of paint composition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 286, p. 10–15, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.04.012>>.

TRYBA, B.; WROBEL, R. J.; HOMA, P.; MORAWSKI, A. W. Improvement of photocatalytic activity of silicate paints by removal of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Atmospheric Environment*, v. 115, p. 47–52, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.05.047>>.

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

VIEIRA, M. Avaliação físico-química, ecotoxicológica e biorremediação microbiológica de bases e pigmentos de tintas acrílicas. 2016. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

VILAR, V. J. P.; PINHO, L. X.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, v. 85, n. 9, p. 1927–1934, 2011.

WHO. Guidelines for laboratory and field testing of mosquito larvicides. [s.l: s.n.]. 2005.

WHO, World Health Organization. Vector-borne diseases. 2015. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs387/en/>>. Acesso em: Maio de 2016.

ZARA, A. L. de S. A.; SANTOS, S. M. dos; FERNANDES-OLIVEIRA, E. S.; CARVALHO, R. G.; COELHO, G. E. Estratégias de controle do *Aedes aegypti*: uma revisão. *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, v. 25, n. 2, p. 1–2, 2016. Disponível em:

<[http://www.iec.pa.gov.br/template\\_doi\\_ess.php?doi=10.5123/S1679-49742016000200391&scielo=S2237-96222016000200391](http://www.iec.pa.gov.br/template_doi_ess.php?doi=10.5123/S1679-49742016000200391&scielo=S2237-96222016000200391)>.

ZITA, J.; KRÝSA, J.; MILLS, A. Correlation of oxidative and reductive dye bleaching on TiO<sub>2</sub> photocatalyst films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 203, n. 2, p. 119–124, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603009000021>>.