

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico.

Marcelo Henrique Armoa

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara - UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Miguel Jafelicci Júnior.

**Araraquara
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

A733s Armoa, Marcelo Henrique
Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico / Marcelo Henrique Armoa. – Araraquara : [s.n], 2007
153 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior

1. Físico-química. 2. Nanopartículas. 3. Fotocatálise. 4. Ferro.
5. Cobalto. I. Título.

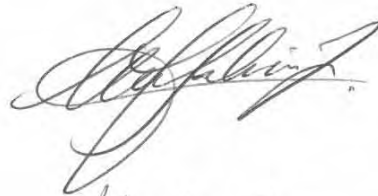
MARCELO HENRIQUE ARMÔA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 10 de julho de 2007.

BANCA EXAMINADORA

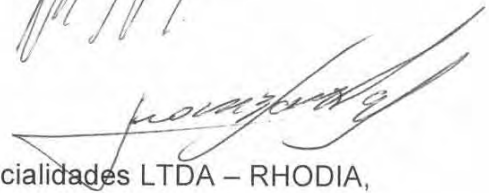
Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



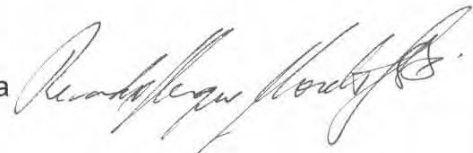
Dr. Leo Ricardo Bedore dos Santos
Centro de Pesquisa da Rhodia Poliamida e Especialidades LTDA – RHODIA,
Paulínia



Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas



Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Centro Universitário Positivo – UNICENP, Curitiba



Dados Curriculares

Dados pessoais

Nome: Marcelo Henrique Armoa. Nascimento: 08/06/1975 - São Paulo/SP - Brasil
R.G.: 24.834.160-1

Formação acadêmica / Titulação

- 2002 - 2007** Doutorado em Química.
Instituto de Química de Araraquara – UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, do nanocompósito Co⁰/TiO₂ e a degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico.
Data da defesa: 10/07/2007.
Orientador: Miguel Jafelicci Jr.
- 2000 - 2002** Mestrado em Química.
Instituto de Química de Araraquara – UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Otimização das condições hidrotérmicas no preparo de filtros macroporosos de sílica, Ano de obtenção do Título: 2002.
Orientador: Miguel Jafelicci Jr.
- 1995 – 1999** Bacharel em Química.
Instituto de Química de Araraquara – UNESP, São Paulo, Brasil.
Trabalho de conclusão: Caracterização de matrizes inorgânicas obtidas por meio de tratamento de vidros Pyrex®.
Orientador: Miguel Jafelicci Jr.

Experiência acadêmica:

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Bolsas de estudo usufruídas:

Doutorado:

04/2003 – 07/2006 Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. (CAPES).

Didáticas:

08/2005 – 12/2005 Departamento de Físico-Química – IQ de Araraquara.
09/2006 – 12/2006 Departamento de Ciências da educação – FCL / Araraquara.

Mestrado:

06/2000 – 06/2002 Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (CNPq).

Graduação:

03/1998 – 06/2000 CUCA - Programa de extensão universitária (PROEX).

Atividades de ensino:

- 09/2006 – 12/2006** Ensino superior (Graduação).
Bolsista: Dep. de Ciências da Educação / FCL – Car.
Curso: Ciências Sociais – campus de Araraquara.
Disciplina proferida: Estatística.
Carga horária: 60 horas.
- 09/2006 – 12/2006** Ensino superior (Graduação)
Bolsista: Dep. de Ciências da Educação / FCL – Car.
Curso: Administração Pública – campus de Araraquara.
Disciplina proferida: Introdução à Inferência Estatística.
Carga horária: 60 horas.

Dados curriculares

- 8/2005 - 12/2005** **Ensino superior (Graduação)**
Bolsista: Dep. de Físico-Química / IQ – Car.
Curso: Farmácia e Bioquímica (Bacharelado) – campus de Araraquara.
Disciplina proferida: Físico-química.
Carga horária: 135 horas.
- 2/2005 - 7/2005** **Estágio em Docência no Ensino Superior** (voluntário).
Curso: Licenciatura em Química.
Disciplina: Físico-química I.
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de Araraquara.
Carga horária: 60 horas.
- 8/2004 - 1/2005** **Estágio em Docência no Ensino Superior.**
Curso: Bacharelado em Química.
Disciplina: Físico-química Experimental I.
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de Araraquara.
Carga horária: 60 horas. 120 horas de atividades.
- 2/2004 - 7/2004** **Estágio em Docência no Ensino Superior.**
Curso: Bacharelado em Química.
Disciplina: Química Geral e Inorgânica Experimental.
Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara.
Carga horária: 60 horas. 120 horas de atividades.
- 4/2001 - 6/2002** **Professor de Química e Física.**
Convênio Secretaria municipal de educação / Unesp / Cuca.
Carga horária: 90 horas em sala de aula.
- 3/1998 - 8/2000** **Professor de Química e de Física**
Curso Unificado do Campus de Araraquara (CUCA).

Atividades de extensão universitária:

- 3/2005 - 3/2006** “Universons – Conjunto de música instrumental da UNESP”.
Atividade: músico integrante.
- 4/2001 - 6/2002** Projeto CUCA – Prefeitura.
Convênio Secretaria municipal de educação de Araraquara (SME)/Unesp.
Atividade: Professor de Química e de Física.
- 3/1998 - 8/2000** Projeto CUCA – Curso Universitário do Câmpus de Araraquara.
Atividade: Professor de Química e de Física.

Atividades de representação discente:

- 8/2001 - 7/2002** Membro suplente do Conselho de Curso de Pós-graduação.
Instituto de Química de Araraquara.
- 8/2000 - 7/2001** Membro titular do Conselho de Curso de Pós-graduação.
Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
- 8/2003 – 7/2004** Membro titular da Comissão Permanente de Pesquisa.
Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

Produção bibliográfica:

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo expandido)

ARMOA, M. H., JAFELICCI JR, M.

“Hydrothermal synthesis of anatase and Fe- or Co-doped anatase nanoparticles starting from metallic titanium”. Brazilian MRS Meeting - IV Encontro da SBPMat., Recife, 2005.

ARMOA, M. H., JAFELICCI JR, M.

“Síntese hidrotérmica de suporte de sílica macroporosa para membrana de ultrafiltração”.

Dados curriculares

XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Ouro Preto, 2003.

ARMOA, M. H., JAFELICCI JR, M.

“Obtenção de matrizes inorgânicas por meio de tratamento solvotérmico de vidro Pyrex®”
24ª reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.

ARMOA, M. H., JAFELICCI JR, M.

“Caracterização de matrizes inorgânicas obtidas por tratamento solvotérmico de vidro Pyrex®”.
X Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Rio Claro, 1998.

Apresentação de seminários / Palestras:

Microscopia de Força Atômica e Técnicas Correlatas - fundamentos e Aplicações.

Atividade: Seminário geral de pós-graduação.

Local: Instituto de Química de Araraquara. 2004.

Síntese hidrotérmica de suporte de sílica macroporosa para membrana de ultrafiltração.

Atividade: XLIII Congresso Brasileiro de Química.

Local: Centro de Artes e de convenções da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2003.

Otimização das condições hidrotérmicas no preparo de filtros macroporosos de sílica.

Atividade: Reunião semanal (Grupo de Materiais Magnéticos e Colóides).

Local: Instituto de Química de Araraquara. 2002.

Conceitos e Aspectos Gerais de Vidros e Estudos Cinéticos Relacionados à Cristalização e à Transição Vítreas.

Atividade: Reunião semanal (Grupo de Materiais Magnéticos e Colóides).

Local: Instituto de Química de Araraquara. 2001

Produção artístico-cultural:

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

Grupo de música instrumental da UNESP – UNIVERSONS.

Local: Teatro Municipal de Araraquara. SP. **08/2005**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

Grupo de música instrumental da UNESP – UNIVERSONS.

Local: Teatro Municipal de Araraquara. SP. **12/2005**

ARMOA, M. H.; ARRAIS, M.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

Concerto pela campanha do agasalho

Local: Espaço cultural Para-todos. Araraquara. SP. **06/2003**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

I Festival Internacional do Violão

Local: SESC de Araraquara. SP. **07/2003**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

Audição de violão Francisco Brasilino

Local: Casa da Cultura Luís Antônio Martinez Corrêa. **12/2002**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística literária.

Jornal “O Imparcial” de Araraquara.

Local: Centro de Convenções da FACIRA. Araraquara. **08/2002**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística literária.

III Semana Nacional do Livro e da Biblioteca

Local: Biblioteca do Instituto de Química de Araraquara. **10/2002**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

IX Show Prata da Casa e III Mostra de Arte Popular

Local: UNESP - Faculdade de Odontologia – Araraquara. **10/2002**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

VII Festival Universitário de Artes

Local: UNESP – campus de Botucatu. **10/2002**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

Dados curriculares

Audição de violão Francisco Brasilino

Local: Casa da Cultura Luís Antônio Martinez. **12/2001**

ARMOA, M. H.

Atividade: Apresentação de obra artística musical.

VII Show Prata da Casa

Local: UNESP – Faculdade de Odontologia – Araraquara. **10/2000**

Experiência extra-acadêmica.

Empresa: Três P Cor do Brasil Produtos Serigráficos Ltda - 3PCOR.

1993 - 1995 Serviço Técnico Especializado

Especificação: Manufatura e aperfeiçoamento de tintas serigráficas e controle de qualidade.

1995 - 1998 Serviço Técnico Especializado

Especificação: Assessoria técnica e distribuição de produtos na cidade de Araraquara.

PREMIAÇÕES E APROVAÇÕES EM CONCURSOS PÚBLICOS.

2007

Concurso público: Aprovação (1^o lugar).

Atividade: Professor substituto (Físico-Química).

Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL.

Local: Alfenas / MG.

2007

Concurso público: Aprovação (3^o lugar).

Atividade: Professor substituto (Estatística).

Faculdade de Ciências e Letras do Campus de Araraquara – UNESP.

Local: Araraquara / SP.

2002

Menção honrosa.

Atividade: Publicação de obra artística literária.

Jornal “O Imparcial” de Araraquara.

Local: Centro de Convenções FACIRA. Araraquara. SP.

2000

Concurso público: Aprovação e convocação. **Atividade:** docente.

ETE (CEETPS)

Local: São Paulo.

Agradecimentos

*Com todo amor e dedicação
A minha família, meu filho Thiago e esposa Silvana,*

*Com toda admiração e estima,
A meus pais e primeiros mestres
Marcelino e Sueli
A meu irmão Marcio, Andressa e Ana Beatriz*

*A Eunice por todo o apoio e colaboração
Obrigado*

*A todos os entes que
De alguma maneira influenciaram em minha educação*

*Pessoas que a mim concedidas por Deus
Permitiram que eu resistisse a procelas e
Motivaram cada fase de minha vida*

Agradecimentos

*Ao Professor Doutor Miguel Jafelicci Jr.
Por uma década de convívio e ensinamentos singulares
Na compreensão e aquisição de conhecimentos,
Pela oportunidade e liberdade
Para o exercício de minhas atribuições cognitivas*

Agradecimentos

*Aos amigos e colegas de laboratório
Laudemir (Mi), Rodrigo (Jataí), Gisele (Gi), Watson (beck) e Francisco (Chico)
Admiro e me inspiro em vocês todos.*

*A Professoras Elizabeth B Stuchi
E ao grupo de materiais luminescentes
Pela oportunidade de aprendizado e de parcerias.*

*Aos professores Stanley, Regina Frem,
Celso Santilli e Antônio E. Mauro
Pelo convívio, amizade, auxílio e ensinamentos.*

Agradeço ainda em especial,

*A Laudemir Carlos Varanda,
Pelas orientações em momentos imprescindíveis.*

*Às Professoras Raquel F. P. Nogueira e Marian Rosaly Davolos.
Aos Professores A. C. Guastaldi, A. Leinig Perazolli,
Younes Messadeq e Hércules Vicente Piovan.
Aos senhores Fermínio César Polachini e Waldemar Thomazini Neto.
Pelas contribuições determinantes no andamento do trabalho.*

*Aos velhos e bons amigos da República Juquiri,
Que cede aos ventos, mas não ao tempo.*

*Aos servidores e docentes do Instituto de Química
Da portaria à diretoria, da limpeza à manutenção
Que tiveram participação ativa em minha passagem por aqui.*

*À equipe da biblioteca do Instituto de Química
Pela perseverança e pela crença no ideal e manutenção da cultura em nosso país.*

*À equipe da seção de pós-graduação
Sandra, Célia e Patrícia
Pelo auxílio determinante em momentos decisivos.*

*Aos colegas do Departamento de Ciências da Educação (FCLAr)
Vanderlei, Dalton, Masé e Rose
Pela oportunidade de crescimento como ser-humano e como aspirante à docência.*

*Aos mestres Francisco Brasilino e Paulo Martelli
Que muito me ensinaram sobre humildade e simplicidade,
muito além de violão.*

Índice Geral

<i>Índice de figuras</i>	<i>iii</i>
<i>Índice de tabelas</i>	<i>vii</i>
<i>Resumo</i>	<i>ix</i>
<i>Abstract</i>	<i>x</i>
<i>I Introdução</i>	<i>20</i>
I.1 Motivação	21
I.2 O estado da arte	23
I.2.1 Síntese solvotérmica	23
I.2.2 Dióxido de titânio	24
I.2.3 Fotocatálise heterogênea	27
I.2.3.1 Conceitos fundamentais	27
I.2.3.2 O sistema UV/TiO ₂	30
I.2.3.3 Aplicação ambiental da fotocatalise	34
I.2.4 Processos de separação membranas	35
I.2.4.1 Métodos e aplicações de processos de separação membranas	35
I.2.4.2 Infra-estrutura para processos de separação membranas e Pilotos de filtração	38
I.2.4.3 Aplicações de membranas em processos catalíticos	40
I.2.5 Matrizes de sílica macroporosas	41
I.2.6 Reatores membranares fotocatalíticos (PMR)	42
I.3 Objetivos	47
I.3.1 Objetivos específicos:	47
<i>II Parte Experimental</i>	<i>48</i>
II.1 Equipamentos utilizados em experimentos.	48
II.1.1 Síntese hidrotérmica:	48
II.1.2 Permeação e testes fotocatalíticos	48
II.2 Desenvolvimento infra-estrutural	49
II.2.1 Concepção e construção dos reatores JF-50 para síntese hidrotérmica.	49
II.2.2 Construção do piloto de filtração tangencial.	50
II.3 Materiais	54
II.3.1 Síntese hidrotérmica	54
II.3.2 Tratamento térmico em atmosfera redutora:	54
II.3.3 Modificação de membranas macroporosas de sílica:	54
II.3.3.1 Hidrofobização de sílica macroporosa.	54
II.3.3.2 Dióxido de titânio suportado em membranas de sílica macroporosa.	55
II.3.4 Construção do piloto de filtração tangencial.	55
II.3.5 Testes de permeação e ensaios fotocatalíticos:	56
II.4 Métodos	56
II.4.1 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio.	56
II.4.2 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio dopado com ferro ou cobalto.	58
II.4.3 Tratamento térmico em atmosfera redutora.	59
II.4.4 Obtenção do dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa.	60
II.4.4.1 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio incrustado nos poros de sílica macroporosa.	60
II.4.4.2 Dióxido de titânio comercial (P-25) sobre superfície longitudinal interna de membrana cilíndrica de sílica macroporosa (SIL-HT-P25).	61

II.4.5	Obtenção de membranas de sílica hidrofóbicas (SIL-HT-HFB).	62
II.4.6	Testes de permeação e ensaios fotocatalíticos.	62
II.4.6.1	Testes de permeação.	62
II.4.6.2	Ensaio fotocatalítico.	63
II.4.6.3	Procedimento para reabastecimento do piloto.	63
II.5	Caracterização de Amostras	65
II.5.1	Difratometria de raios X (DRX).	65
II.5.2	Microscopia eletrônica de transmissão e técnicas correlatas (MET) / (XEDS).	66
II.5.3	Microscopia eletrônica de varredura e EDX.	67
II.5.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.	68
II.5.5	Análise de área de superfície.	68
II.5.6	Análise de Carbono Orgânico Total (TOC).	69
II.5.7	Análise térmica (TG e DTA).	69
III	Resultados e discussão	70
III.1	Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio.	70
III.1.1	Condições insuficientes à cristalização do dióxido de titânio.	70
III.1.2	Obtenção da fase anatase por elevação isocórica da pressão.	72
III.1.3	Análise microscópica de nanopartículas de dióxido de titânio.	78
III.1.4	Análise microscópica de nanopartículas de dióxido de titânio dopado com metais de transição.	88
III.1.4.1	Dióxido de titânio dopado com cobalto.	88
III.1.4.2	Dióxido de titânio dopado com Ferro.	94
III.1.5	Estimativas para o tamanho médio de cristalito de amostras obtidas sob diferentes condições de síntese hidrotérmica.	97
III.1.5.1	Influência do tempo de tratamento hidrotérmico.	98
III.1.5.2	Efeito do dopante.	99
III.1.5.3	Comparação entre tamanho médio de cristalito (t_c) e diâmetro de partícula (d_{MET}).	102
III.1.5.4	Efeito do tratamento térmico em atmosfera redutora de amostras dopadas com Cobalto.	103
III.1.6	Análise de área de superfície.	104
III.1.7	Análise térmica (TG e DTA).	106
III.2	Obtenção do dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa	111
III.2.1	Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio incrustado nos poros de matriz de sílica macroporosa.	112
III.2.2	Deposição de dióxido de titânio comercial (P-25 / DEGUSSA) em suporte cilíndrico de sílica macroporosa.	115
III.3	Processamento de fluídos utilizando-se o sistema piloto	118
III.3.1	Testes fotocatalíticos.	118
III.3.2	Testes em reator membrana fotocatalítico integrado.	119
III.3.3	Ensaio de permeação	125
III.3.3.1	Ensaio de permeabilidade com membrana de Sílica macroporosa obtida hidrotérmicamente (SIL-HT).	125
III.3.3.2	Ensaio de permeação com água deionizada realizados para membrana de sílica macroporosa hidrofobizada (SIL-HT-HFB) por PDMS – 5000 CS.	126
III.3.3.3	Dióxido de titânio (P-25) suportado em matriz de sílica macroporosa.	134
IV	Conclusões e perspectivas	139
V	Referências	143

Índice de figuras

Figura 1. Esquema representativo dos processos de oxidação e redução promovidos pela radiação ultravioleta na interface sólido/fluido de uma partícula de dióxido de titânio: a) diagrama de energia para a geração do par elétron _{BC} /buraco _{BV} ; b) processos de recombinação no bulk ou superficial. (Adaptado de [47]).....	28
Figura 2. Representação esquemática dos modos de filtração: (a) filtração normal; (b) filtração tangencial....	35
Figura 3. Representação esquemática de sistema de filtração tangencial, indicando o destino do fluido como retido ou permeado (adaptado de [67]).	36
Figura 4. Planta industrial para processamento de cerveja com área de filtração de 72 m ² (Dortmunder Actien-Brauerei) [67].	39
Figura 5. Elementos filtrantes (Honey-comb): a) ilustração dos canais em que se suportam membranas ultrafiltrantes; b) inseridos em módulos de filtração [67].	39
Figura 6. Síntese hidrotérmica de matrizes macroporosas de sílica a partir de vidro pyrex®: a) matéria-prima e produto; b) micrografia representativa da superfície longitudinal interna ao cilindro de sílica porosa obtido a 12,8 x 10 ⁷ Pa e 10 horas; c) porosimetria por intrusão de mercúrio de matrizes obtidas em variadas condições de pressão, pH e tempo de tratamento hidrotérmico [78].	41
Figura 7. Representação esquemática de processo degradativo do fenol na superfície do dióxido de titânio em um reator membranar fotocatalítico integrado e dos principais resíduos de oxidação fotodegradativa em efluente isento de toxicidade: 1) Ácido salicílico; 2) Ácido Benzóico; 3) 1-2 Dihidroxi-antraquinona; 4) 4 - (1-2 Etanodiol) catecol; 5) Ácido 2-Furanocarboxílico. (Adaptado de [101][64]).....	44
Figura 8. Representação esquemática do piloto de filtração fotocatalítica: 1) reservatório de fluido (substrato); 2) bomba de prospecção (centrífuga); 3) reator membranar fotocatalítico; 4) gás inerte para controle de pressão; 5) par termelétrico; 6) manômetro; 7) válvula externa ao PMR para controle do permeado; 8) válvulas internas ao PMR para controle de circulação do retido; 9) válvula para ajuste de pressão; 10) válvula para ajuste de pressão (respiro).	51
Figura 9. Representação esquemática do reator membranar fotocatalítico, ilustrando a entrada de fluido retido (contendo substrato) e a saída do permeado após sofrer fotocatalise através do catalisador suportado em membrana porosa.	51
Figura 10. Estrutura do reator membranar fotocatalítico (PMR): I - estágio de vedação na fonte de radiação; II - estágio de interface entre fonte de radiação e elemento filtrante; III - fonte de radiação; IV - entrada de fluido no reator PMR; V - saída de fluido retido da câmara de filtração; VI - saída de fluido permeado; VII - e IX - retentores; VIII - elemento filtrante (catalítico); X - corpo do reator PMR. Desmontando o reator PMR: (a) montada sobre o reservatório; (b) retirada dos estágios de vedação na fonte de radiação; (c) e (d) retirada dos estágios de interface entre fonte de radiação e elemento filtrante.	52
Figura 11. Fluxograma de síntese hidrotérmica e caracterização do dióxido de titânio.	58
Figura 12. Fluxograma de síntese hidrotérmica e caracterização do dióxido de titânio dopado com ferro ou com cobalto.	59
Figura 13. Fluxograma de obtenção e caracterização nanocompósito Co ⁰ /TiO ₂	60
Figura 14. Fluxograma de preparação de membrana de dióxido de titânio P-25 DEGUSSA.	61
Figura 15. Micrografias (MET) representativas de partículas de dióxido de titânio obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 140 °C por 50 horas de tratamento a quarenta por cento do volume de preenchimento do reator: (a) análise em campo claro; (b) análise por campo escuro; (c) padrão de difração sobre microrregião amostral de aparência flocosa, indicando pobre cristalinidade da amostra; (d) difratometria de raios X do pó obtido hidrotermicamente.	71
Figura 16. Difratogramas de raios X referentes às amostras de dióxido de titânio comercial (P-25) e obtidas hidrotermicamente sob diversas condições, onde se lê nas legendas: THTi (dióxido puro); THTiFe (dopado com ferro); THTiCo(dopado com cobalto) e THTiCo-R (após tratamento térmico em atmosfera redutora); T(temperatura / °C), t(tempo de tratamento hidrotérmico / horas), V(grau de preenchimento / %) e P(pressão / atmosferas). Os planos cristalinos são designados por A (anatase JCPDS 861157) e R (rutilo JCPDS 860148).	74

- Figura 17. Diagrama PVT demonstrando tendência de favorecimento da formação da fase cristalina anatase durante a síntese hidrotérmica do dióxido de titânio. Projeções no plano: **PV**; **VT**; **PT**; as setas indicam a tendência de favorecimento da cristalização projetada no plano designado. 76
- Figura 18. Representação de partículas de dióxido de titânio obtidas hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento em autoclave LECO TEMPRES 150 RB: (a) micrografia (MET) obtida em campo claro; (b) micrografia (TEM) obtida em campo escuro; c) Padrão de difração eletrônica sobre partícula diminuta. 78
- Figura 19. Dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento, autoclave LECO TEMPRES 150 RB: (a) histograma de distribuição de tamanho de partícula (erro da medida: 0,21 nm); (b) Espectro EDX representativo. 79
- Figura 20. Ajuste ao histograma de tamanho de partículas de dióxido de titânio obtidas hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento: (\square) Pontos médios de classe do histograma; (\rightarrow) ajuste da gaussiana aos pontos médios do histograma; (\leftrightarrow) primeira derivada do ajuste; (\leftarrow) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. N=92. 80
- Figura 21. Micrografias (MET) representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de duas atmosferas de pressão, 180 °C e 13 horas de tratamento a quarenta por cento do volume de preenchimento do reator, autoclave WTP-1: a) campo claro; b) campo escuro. 81
- Figura 22. Dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento, autoclave WTP-1: (a) histograma representativo de distribuição de tamanho de partícula. N=97. 82
- Figura 23. Micrografias (MET) representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento e 70 % de preenchimento do reator (JF-50): a) campo claro; b) campo escuro. c) EDX (MEV). 83
- Figura 24. Micrografias (MET) campo claro representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento a setenta por cento do volume de preenchimento do reator (JF-50); (c) histograma de distribuição de tamanho de partícula. 84
- Figura 25. Dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente a 230 °C por 13 horas de tratamento, grau de preenchimento a 70 % e 15 atmosferas, autoclave WTP-1: Ajuste ao histograma: (\square) Pontos médios de classe; (\rightarrow) ajuste da gaussiana aos pontos médios; (\leftrightarrow) primeira derivada do ajuste; (\leftarrow) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. Erro da medida na contagem: 1,1 nm. N=263.. 85
- Figura 26. Micrografias (MET) representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento a setenta por cento do volume de preenchimento do reator: a) campo claro; b) e c) campo escuro. 85
- Figura 27. Micrografias (MET) obtidas em campo claro, representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase THTi(T230t13V70): a) e b) busca por região adequada a análise por alta resolução; c) agregado analisado por alta resolução (ampliação da região demarcada em b). 86
- Figura 28. Micrografias (MET) ilustrativas de partículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento a setenta por cento do volume de preenchimento do reator: a) alta resolução sobre a extremidade do agregado disposto em 22(c); b) padrão de difração eletrônica obtido sobre o mesmo agregado. 87
- Figura 29. Representação das partículas de dióxido de titânio preparado hidrotérmicamente dopado com cobalto: (a) Micrografia (MET) obtida em campo claro; (b) Micrografia (MET) obtida em campo escuro; (c) Espectros EDX obtidos em diferentes regiões amostrais, indicando composição homogênea do material; (d) histograma de distribuição de tamanho de partículas. 89
- Figura 30. Ajuste ao histograma de tamanho de partículas de dióxido de titânio obtidas hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento, dopado com cobalto: (\square) Pontos médios de classe do histograma; (\rightarrow) ajuste da gaussiana aos pontos médios do histograma; (\leftrightarrow) primeira derivada do ajuste; (\leftarrow) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. $e_c=0,6$ nm. N=99. 90

- Figura 31. Representação de partículas de dióxido de titânio dopado com cobalto preparado hidrotermicamente: (a) padrões de difração obtidos sobre partículas menores, exibindo sua cristalinidade; (b) microscopia de alta resolução..... 91
- Figura 32. Dióxido de titânio preparado hidrotermicamente dopado com cobalto após tratamento térmico em H_2 (g): a); b); c) Micrografias (MET) campo claro sobre partículas de indicando regiões analisadas por EDX; d) Espectros EDX sobre diferentes regiões amostrais denotando diferença no teor de cobalto entre as mesmas; e) difatograma de raios X indicando redução do cobalto (JCPDS: 21-1272/anatase e 15-806/cobalto)..... 92
- Figura 33. Representação das partículas de dióxido de titânio preparado hidrotermicamente dopado com ferro: (a) Micrografia (MET) obtida em campo claro; (b) histograma de distribuição de tamanho de partículas..... 95
- Figura 34. Ajuste ao histograma de tamanho de partículas de dióxido de titânio dopado com ferro, obtidas hidrotermicamente a $180^\circ C$ por 13 horas de tratamento: (\square) Pontos médios de classe do histograma; (\rightarrow) ajuste da gaussiana aos pontos médios do histograma; (\dashrightarrow) primeira derivada do ajuste; (\leftarrow) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. 95
- Figura 35. Dióxido de titânio preparado hidrotermicamente dopado com ferro: (a) Espectros XEDS em diferentes regiões amostrais; (b) MET campo claro; (c) padrões de difração obtidos sobre partícula pequena. 96
- Figura 36. Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico, para as amostras TiT180t13V40 e TiT180t18V40, sobre o: a) valor de 2θ ; b) valor do tamanho médio de cristalito (t_c). Amostras de dióxido de titânio preparadas na autoclave WTP-1 sob condições: T 180 (temperatura / $^\circ C$); V 40 (grau de preenchimento / %); P 2 (pressão / atmosferas). 98
- Figura 37. Efeito de dopantes em amostras de dióxido de titânio, sintetizadas com tempo de tratamento de 13 horas comparadas à amostra comercial, sobre o: a) valor de 2θ ; b) tamanho médio de cristalito (t_c); c) diâmetro modal de partícula (d_{MET}) e desvio padrão populacional (σ_p)..... 100
- Figura 38. Efeito do tratamento térmico em atmosfera redutora de amostras de dióxido de titânio dopado com Cobalto sobre o: a) valor de 2θ ; b) valor de tamanho médio de cristalito..... 104
- Figura 39. Análise pelo método BET (t-plot) indicando comportamento não poroso para o dióxido de titânio: a) TiT180t13V40; b) TiT230t13V70; c) P25-DEGUSSA..... 105
- Figura 40. Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial das dispersões coloidais precursoras após secagem: a) sem dopante; b) com Cobalto. 107
- Figura 41. Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial para a amostra TiT140t13V40 (condições insuficientes a cristalização). 108
- Figura 42. Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial para: a) 230 70 13; b) P-25... 109
- Figura 43. Micrografias (MEV) de: (a) matriz de sílica macroporosa preparada hidrotermicamente; (b) síntese hidrotérmica de dióxido de titânio enclaustrado em matriz de sílica macroporosa (T180V40t13); (c) (MEV) de dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa realizada sobre região de trinca; (d) Mapeamento (EDX) do elemento titânio realizado sobre mesma região ilustrada em (c), demonstrando o teor reduzido do metal ao fundo das trincas. Autoclave utilizada: LECO TEMPRES – 150 RB. T: temperatura ($^\circ C$); V: preenchimento (%); t: tempo (h)..... 112
- Figura 44. Dióxido de titânio suportado em Matriz de sílica macroporosa por síntese hidrotérmica a 27 atmosferas de pressão, noventa e cinco por cento do preenchimento do reator e temperatura de $230^\circ C$: a) micrografia (MEV) representativa da superfície longitudinal interna da matriz; b e c) mapeamento por raios X do elemento titânio; d) caracterização por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Autoclave utilizada: JF – 50. 114
- Figura 45. Dióxido de titânio P-25 (Degussa) suportado por capilaridade em matriz de sílica macroporosa obtida hidrotermicamente: a) e b) superfície longitudinal; c) e d) seção transversal..... 115
- Figura 46. t-plot para dióxido de titânio P-25 suportado em matriz de sílica macroporosa..... 116

- Figura 47. Degradação de 4-clorofenol ($2,5 \text{ litros} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em reator membranar fotocatalítico a 35°C e fluxo interno de escoamento de $102,24 \text{ L/hora}$, monitorada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta: a) espectros de absorção para alíquotas coletadas em diversos valores de tempo em minutos; b) diminuição relativa da intensidade de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$ da banda principal referente à função fenólica) em relação ao tempo..... 120
- Figura 48. Estimação da constante de pseudo-primeira ordem para o processo de fotodegradação de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico, a partir de dados de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta. 122
- Figura 49. Degradação de 4-clorofenol ($2,5 \text{ litros} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em reator membranar fotocatalítico integrado a 35°C e fluxo interno de escoamento de $102,24 \text{ L/hora}$, monitorada por TOC (Carbono Orgânico Total). 123
- Figura 50. Curva de permeabilidade construída a partir de dados de vazão em diferentes valores de pressão para membrana de sílica macroporosa obtida hidrotermicamente..... 126
- Figura 51. Curva de vazão em função do tempo a $0,4 \text{ atmosferas}$ (sem pré-pressurização) em membrana de sílica hidrofobizada (SIL – HT – HFB). 128
- Figura 52. Curva de vazão em função do tempo a $1,0 \text{ atmosferas}$ (sem pré-pressurização) em membrana de sílica hidrofobizada (SIL – HT – HFB). 128
- Figura 53. Curvas de vazão em função do tempo a pressão constante de $0,4 \text{ atmosferas}$ e a 25°C em membrana de sílica hidrofobizada: a) plotagem a partir de dados brutos; b) plotagem a partir dos valores médios de vazão a cada ciclo de reabastecimento..... 130
- Figura 54. Curvas de vazão em função do tempo a 25°C em membrana de sílica hidrofobizada e a pressão constante de: \blacksquare $0,4 \text{ atmosferas}$; \bullet $0,8 \text{ atmosferas}$; \blacktriangle $1,4 \text{ atmosferas}$; \blacktriangledown 2 atmosferas 131
- Figura 55. Curvas de permeabilidade construídas a partir de dados de vazão em diferentes valores de pressão para as membranas: \blacksquare (SIL–HT–HFB) (valores médios das medidas temporais de fluxo com pré-pressurização a duas atmosferas); \blacktriangle (SIL–HT)..... 132
- Figura 56. Dados brutos de vazão em função do tempo a pressão constante e a 25°C para água deionizada em membrana assimétrica de dióxido de titânio (P-25 Degussa) suportado em matriz de sílica macroporosa sob pressão de: \blacktriangle $0,6 \text{ atmosferas}$; \blacksquare uma atmosfera..... 135
- Figura 57. Curvas de vazão em função do tempo, a 25°C e pressão constante de $0,6 \text{ atmosferas}$, para água deionizada em membrana assimétrica de dióxido de titânio (SIL–HT–P–25): (\blacktriangle) radiação ultravioleta desligada; (\blacksquare) radiação ultravioleta ligada..... 136
- Figura 58. Curvas de vazão em função do tempo, a 25°C e pressão constante de $1,0 \text{ atmosferas}$, para água deionizada em membrana assimétrica de dióxido de titânio (SIL–HT–P–25): (\blacktriangle) radiação ultravioleta desligada; (\blacksquare) radiação ultravioleta ligada..... 137

Índice de tabelas

<i>Tabela 1. Tamanho médio de cristalito para as amostras de dióxido de titânio caracterizadas por difração de raios X e estimativas de tamanho por MET.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 2. Relação entre o ângulo de difração de raios X, expresso em 2θ para o plano 101 de anatase, e o raio iônico do cátion em amostras de TiO_2 dopadas.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 3. Análise de área de superfície para amostra obtida hidrotermicamente a $180\ ^\circ C$ por 13 horas de tratamento.....</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 4. Intervalos de confiança para os parâmetros cinéticos durante a diminuição relativa de espécies fenólicas monitorada por espectros de absorção na região do ultravioleta.</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 5. Parâmetros cinéticos para a diminuição relativa de espécies orgânicas monitorada por TOC (Carbono Orgânico Total).....</i>	<i>124</i>
<i>Tabela 6. Intervalos de confiança de 95 % para a vazão e para o fluxo transmembranar em diversos valores de pressão aplicada.....</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 7. Propriedades de permeação para membrana hidrofobizada (SIL-HT-HFB) comparada à membrana de sílica sem modificação (SIL-HT).</i>	<i>133</i>
<i>Tabela 8. Intervalos de confiança relativos aos regimes de vazão sem aplicação de radiação e com aplicação de radiação.....</i>	<i>137</i>

Lista de símbolos.

σ_p	p. 63.	Desvio padrão populacional.
σ_p/ d_{MET}	p. 63.	Grau de polidispersividade da distribuição de tamanho.
A	p. 25.	Aceptor de elétrons.
A	p. 118, 119, 134.	Fator pré-esponencial.
Å	p. 84.	Dimensão (Ångstron).
B	p. 134.	Declividade.
C	p. 118.	Concentração
D	p. 25.	Doador de elétrons.
d_{MET}		Diâmetro de partícula estimado por microscopia eletrônica de transmissão.
DMS	p. 90, 91.	Semicondutores magnéticos diluídos.
h	p. 35.	tempo (horas).
J	p. 87.	Energia (Joule).
J	p. 129.	Fluxo transmembranar à pressão P.
J_0	p. 123, 129.	Fluxo transmembranar sem aplicação de pressão.
k	p. 119, 121.	Constante de velocidade para a reação.
L	p. 35.	Volume em litros.
m	p. 35.	Metros.
m.c.a.	p. 52.	Pressão em metros de coluna d'água.
min		Tempo em minutos.
NOM	p. 38	Natural organic materials.
N	p. 77, 82, 87.	Número de partículas.
Nd:YAG	p. 93.	Laser (neodymium-doped yttrium aluminium garnet)
P_0	p. 123, 130.	Valor de pressão da bomba de prospecção.
pk_w	p. 20.	Potencial de ionização da água.
PMR		Photocatalitcal membrane reactor.
Q_w	p. 123, 130.	Constante de permeabilidade.
r	p. 134.	coeficiente de correlação linear de Pearson.
t	p. 134.	Tempo.
t (t-plot)	p. 101, 113.	Espessura da camada adsorvida.
$t_{1/2}$	p. 118, 119, 134.	Tempo de meia-vida.
t_c		Tamanho médio de cristalito.
TOC	p. 66, 120.	Análise de carbono orgânico total.
$TOC_{\infty R}$	p. 121.	Teor relativo de substâncias orgânicas ao tempo infinito.
UV	p. 25, 60.	Radiação ultra-violeta.
V_0	p. 134.	Vazão transmembranar ao tempo infinito para radiação ativa.
V_{∞}	p. 134.	Vazão transmembranar ao tempo infinito para radiação inativa.
V_P	p. 129.	Vazão transmembranar ao tempo infinito e à pressão P.

Resumo

Nanopartículas (NP) de TiO_2 puro e dopado com Fe ou Co obtidas por tratamento hidrotérmico de dispersões coloidais foram preparadas por: (i) oxidação de Ti^0 com peróxido de hidrogênio em meio alcalino e (ii) aquecimento da solução resultante de (i) a 70°C , com acetilacetato férrico ou acetato de cobalto como fonte de dopantes. Caracterizou-se as amostras por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difrações de elétrons e de raios X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), medidas de área de superfície específica (BET) e análise térmica. A cristalização do TiO_2 em meio hidrotérmico foi favorecida pela elevação isocórica da pressão. Foram obtidas NP policristalinas de anatase com diferentes tamanhos em função das condições de síntese, de 18-25 nm e 8-107 nm, determinados respectivamente por BET (d_{BET}) e MET (d_{MET}), com tamanho médio de cristalito (t_c) de 19-40 nm. NP agregadas de anatase com elevada cristalinidade, e menor valor de t_c (19 nm) foram obtidas a 230°C e 70% de preenchimento do reator hidrotérmico, com $d_{\text{MET}} \sim 107$ nm e $d_{\text{BET}} \sim 25$ nm. A 180°C e 40% de preenchimento do reator observou-se a formação de monocristais de anatase dopada com Fe ($d_{\text{MET}} \sim 69$ nm e $t_c = 40$ nm). Para a amostra dopada com Co ($d_{\text{MET}} \sim 35$ nm e $t_c = 28$ nm) o sistema apresentou mistura de partículas monocristalinas e com caráter não cristalino. Parâmetros de estrutura cristalina dos materiais dopados comparados ao puro mostram indícios de inibição da nucleação da anatase pelo Co, e da indução do crescimento pelo Fe e pelo Co. Os resultados do tratamento térmico em atmosfera de H_2 e caracterização por DRX, MET e XEDS sugerem a formação do nanocompósito ferromagnético, $\text{Co}^0\text{-TiO}_2$, inferindo aplicações como semicondutor magnético diluído e como catalisador disperso de fácil remoção por separação magnética. A impregnação de TiO_2 na matriz de sílica macroporosa pelo processo hidrotérmico constituindo membranas filtrantes com atividade catalítica não foi satisfatória. Entretanto, evoluiu o conceito do reator membrana fotocatalítico a um modelo eficiente e de baixo custo. Adequações da membrana de sílica e do piloto de filtração melhoraram significativamente as propriedades permeativas. A membrana filtrante modificada por hidrofobização da sílica com polidimetilsiloxano apresentou fluxo nulo à baixa pressão e diminuição da permeabilidade a 25 % do valor inicial. Também, dióxido de titânio comercial P-25 DEGUSSA foi homogeneamente suportado sobre a superfície longitudinal da sílica macroporosa, sendo a membrana utilizada na fotodegradação de 4-clorofenol no reator membrana fotocatalítico. A mineralização de 70% do teor inicial de substâncias orgânicas é demonstrada por análise de carbono orgânico total e a constante de velocidade da ordem de $10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ estimada por espectroscopia UV. Os resultados indicaram a variação fotoinduzida da permeabilidade da membrana, devido à mudança de hidrofobicidade do TiO_2 causada pela radiação, em controvérsia com a literatura que aponta a degradação do suporte polimérico como modificador de permeabilidade. Os resultados são promissores em relação à literatura comparando-se fatores como intensidade de radiação, área de membrana irradiada e fluxo transmembrana, demonstrando potencial de aplicação na purificação de águas e atmosferas contaminadas.

Palavras-chaves: Físico-química; nanopartículas; fotocatalise; membrana; sílica; ferro; cobalto.

Abstract

Pure and Fe- or Co-doped TiO₂ nanoparticles using hydrothermal treatment of colloidal dispersions obtained by (i) Ti⁰ oxidation by hydrogen peroxide in alkaline medium, and (ii) heating of resulting solution from (i) at 70 °C were prepared. Either iron(III) acetylacetonate or cobalt acetate was used as dopant source. Transmission electron microscopy (TEM), electronic and X-ray diffractions (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermal analysis, and specific surface area measurements (BET) were used to characterize the obtained samples. In this work, isocoric pressure increasing favors the TiO₂ crystallization during hydrothermal process. Anatase nanoparticles with different sizes: 18-25 nm and 8-110 nm, determined by BET (d_{BET}) and TEM (d_{TEM}), respectively, and average crystallite size (t_c) of 19-40 nm were obtained varying the synthesis conditions. High crystallinity anatase aggregated nanoparticles with smaller t_c value (19 nm) and estimated particle size $d_{\text{MET}} \sim 107$ nm and $d_{\text{BET}} \sim 25$ nm were prepared at 230 °C and 70% filled reactor vessel. Single-crystals Fe-doped anatase ($d_{\text{MET}} \sim 69$ nm e $t_c = 40$ nm) were obtained at 180 °C and 40% filled reactor. In the case of Co-doped anatase ($d_{\text{MET}} \sim 35$ nm e $t_c = 28$ nm), the system was heterogeneous presenting a mixture of single-crystals and amorphous-like nanoparticles. Comparison between crystalline structure parameters of pure and doped materials suggests that although Co addition leads to decreases in the anatase nucleation rate, the Fe addition seems to be leading to an increasing in the anatase crystallization. Co-doped TiO₂ sample evaluation by XDR, TEM and EDX, after thermal treatment in H₂ atmosphere, suggests Co⁰/TiO₂ ferromagnetic nanocomposite formation. This result infers the potential nanocomposite application as diluted magnetic semiconductor and as dispersed catalyst with easy magnetic separation. In this work, silica macroporous matrix embedded with TiO₂ preparation providing catalytic active membranes was unsucceeded. However, the photocatalytic membrane reactor concept has evolved in order to obtain an efficient and low cost manufacturing reactor model. Silica membrane and pilot filtration system adjustments led to significant improvement in the permeation properties. Hydrophobic silica membrane modified by using polydimethylsiloxane present null flow at low pressure and the permeability decreases at 25% from initial value. Moreover, commercial P-25 DEGUSSA TiO₂ was homogeneously supported on the longitudinal surface of the macroporous silica tubing and the resulting membrane was used in the 4-chlorophenol degradation into the photocatalytic membrane reactor. Mineralization of 70% initial pollutant meaning was measured from total organic-carbon analysis with the constant rate reaction of c.a. 10⁻³ L mol⁻¹ evaluated by UV spectroscopy. Permeation results indicate that TiO₂ membrane permeability is photoinduced, due to changes in the hydrophilic membrane character by irradiation, and are in controversy with the literature that suggests the polymeric support degradation is inducing the permeability change. Results in this work such as intensity of radiation, irradiated membrane area and transmembrane flux compared with the reported ones in the literature show the potential application of this material in the water and air purification.

Keywords: physical-chemistry; nanoparticles; photocatalysis; membrane; silica; iron; cobalt.

I Introdução

Dentre as diversas tendências a que se propõe a ciência contemporânea, a busca por meios mais eficientes para prevenir e remediar problemas ambientais apresenta forte apelo acadêmico e tecnológico. A poluição de águas residuais utilizadas pela indústria e agricultura constitui um exemplo claro destes sérios problemas.

A problemática leva-nos a considerar que, ao mesmo tempo em que temos prejuízos por vezes imediatos ao meio ambiente e à população, a não resolução deste problema deve acarretar cada vez mais restrições aos setores produtivos, sejam industriais ou agrícolas, que descartam estes resíduos, sendo claramente prejudicada a sociedade como um todo. Estas restrições aos setores produtivos podem se dar à medida que as leis ambientais são aplicadas mais severamente, quando devidamente aplicadas, tendência natural para os próximos anos, exigindo a adequação dos meios de produção que não se enquadram a estas diretrizes, levando a crer na necessidade de soluções que promovam ações de responsabilidade social e desenvolvimento sustentável da sociedade.

Diversos métodos promissores propostos para a purificação de águas residuais, dentre os quais se citam métodos separativos, métodos de oxidação química e tratamentos biológicos, apesar de elevada efetividade na purificação da água, podem ocasionar a geração de resíduos após o processamento. Mesmo metodologias consideradas de elevada eficiência, como é o caso das reações promovidas por catálise homogênea, incorrem neste problema, ainda que permitam a rápida e completa degradação de poluentes.

Dentre os diversos processos fotocatalíticos conhecidos, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada ao longo das últimas duas décadas. O catalisador é comumente utilizado em suspensão, criando a necessidade da separação de fases *catalisador/líquido purificado*. Diversas alternativas têm sido exploradas no sentido de eliminar este problema, buscando a fixação do fotocatalisador, sobre a superfície de suportes, em diferentes configurações. Dentre as soluções propostas, a junção das metodologias de degradação fotocatalítica e de separações membranares resulta em um processo inovativo e de elevado potencial de aplicação na purificação da água e também de atmosferas contaminadas. Neste contexto a utilização do fotocatalisador suportado em membranas porosas constitui

uma alternativa ainda pouco estudada, apesar de muito atraente, tanto do ponto de vista acadêmico quanto de sua aplicação tecnológica, com ampla possibilidade de agregação de valor ao conhecimento e geração de riquezas.

I.1 Motivação

A necessidade cada vez maior de recuperação da água ou de atmosferas contaminadas, entre outras aplicações, justifica o interesse em estudar a combinação de processos catalíticos aos de separações por membranas e impele seu desenvolvimento. A busca por um sistema de filtração fotocatalítica tem sido motivada pelo silogismo entre:

- inúmeros resultados encontrados na literatura versando sobre processos de separação membranares e suas vantagens, inclusive tratando-se de dióxido de titânio;
- a utilização consagrada de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos;
- propostas sobre configurações para a aplicação deste processo catalítico.

A combinação entre os fatores supracitados e o domínio sobre a metodologia de preparo de matrizes cilíndricas de sílica macroporosa via tratamento hidrotérmico de vidro borossilicato motivou este trabalho.

A idéia de construir um reator integrando a membrana, o fotocatalisador e a fonte de radiação surgiu em meados de 1999, quando fora proferida a palestra sobre processos oxidativos avançados pela Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, no Instituto de Química da Unesp. No mesmo período, ainda graduando do curso de Bacharelado em Química, o doutorando foi incentivado, pelo Doutor Fernando A. Sigoli, a aplicar as matrizes porosas de sílica obtidas por síntese hidrotérmica na área de membranas, desenvolvendo sobre o tema em sua iniciação científica e em seu mestrado. Em meados de 2001, incentivado pelo Doutor Léo Ricardo Bedore dos Santos, direcionou seus estudos à aplicação catalítica de membranas. Fixou-se desta forma o ideal de conceber o reator, o qual levou cinco anos, entre modelos sucessivos, para chegar ao último modelo proposto. O trabalho possui apelo acadêmico, tecnológico e ambiental ao aliar os processos de

separação por membranas aos processos de catálise heterogênea para a purificação de águas e atmosferas contaminadas.

I.2 O estado da arte

I.2.1 Síntese solvotérmica

Os processos solvotérmicos apresentam-se como métodos tecnologicamente importantes na obtenção de materiais (poli-cristalinos com propriedades especiais, crescimento de monocristais, etc.). Apresentam ainda crescentes aplicações na ciência dos materiais e na química do estado sólido, além de interesse científico interdisciplinar ao admitir o uso de pressões elevadas como um parâmetro para o estudo da estrutura, comportamento e das propriedades dos sólidos [1-5].

Dentre os métodos sintéticos que empregam pressões e temperaturas elevadas para preparar materiais no estado sólido, a citar método das reações sólidas e método dos gases reativos, este trabalho enfoca o tratamento hidrotérmico, processo solvotérmico em que se utiliza a água como solvente propiciando a ocorrência de modificações estruturais no material em questão, acompanhadas ou não de reações químicas com o solvente (solvatação ou solvólise).

Em condições hidrotérmicas, ocorrem reações que em condições normais só ocorreriam em elevadas temperaturas. Características da água, tais como densidade, pK_w , constante dielétrica e viscosidade variam acentuadamente com as condições termodinâmicas empregadas, podendo em determinadas condições, aproximar-se das características de fluido supercrítico e desta forma favorecer a ocorrência das reações hidrotérmicas, sendo utilizada para aumentar a velocidade das reações entre os sólidos, dissolver ou cristalizar substâncias, e favorecer fenômenos como dopagem, formação de novas fases ou separação de fases. Em condições normais estes fenômenos não mostrariam resultados apreciáveis [1][6][7][8].

Com a finalidade de facilitar a solubilização de materiais quimicamente inertes, também classificados como refratários, faz-se necessário por vezes o uso de aditivos químicos denominados mineralizantes, em geral representado por um eletrólito. Estes atuam modificando a solubilidade dos sólidos pela formação de compostos intermediários que usualmente não estariam presentes na água na ausência do mineralizante [1][6], representando mais uma variável do sistema a corroborar para a potencialidade do método, no que condiz ao controle não somente

da composição química do material estudado, mas também da estrutura morfológica e micro-estrutural do mesmo [9][10][6].

A síntese hidrotérmica tem sido amplamente utilizada como método de obtenção de óxidos inorgânicos como SnO₂ dopado com alumínio [11], preparação de materiais zeolíticos na forma de membranas [12][13] e também para dopagem ou inserção de semicondutores em sua estrutura [2].

O método apresenta investigação extensiva sobre o tema de síntese do dióxido de titânio, na maioria das vezes de forma a complementar rotas sintéticas que envolvem sistemas coloidais, como em processos de hidrólise de alcóxidos [14][15], tornando vantajoso o processo de cristalização dos produtos ao amenizar as condições de temperatura necessárias devido à pressão utilizada, permitindo controlar de maneira precisa as características físico-químicas dos materiais, tais como grau de cristalinidade, forma e tamanho de partículas e área de superfície.

I.2.2 Dióxido de titânio

Amplamente utilizado na indústria como pigmento para tintas, plásticos, cosméticos e alimentos, o dióxido de titânio é comumente encontrado na natureza em três fases cristalinas, a citar *anatase*, *rutilo* e *brookita*. As fases de maior utilidade têm sido reconhecidamente anatase e rutilo, devido às propriedades únicas tais como, o índice de refração destes materiais, cujos valores propõem sua aplicação na fabricação de produtos com elevada opalescência, como tintas com alto poder de cobertura. Aproximadamente 95 % da extração mundial do elemento Ti é distribuída na forma de óxidos [17].

Quanto à forma de obtenção, a extração mineral revela-se com grande importância econômica com relação aos minerais *rutilo* e *ilmenita* [19]. Entretanto, por questões comercialmente relacionadas à pureza dos produtos, têm se verificado formas consagradas de preparação tanto da titânia quanto do titânio metálico utilizando o tetracloreto de titânio como precursor, de acordo com a aplicação desejada. Desta maneira, desde 1946 [16], a síntese do titânio metálico é efetuada pelo processo Kroll, que consiste da redução do TiCl₄ com magnésio. Processo similar tem sido explorado para preparação do óxido com propriedades especiais, principalmente relacionadas a catalise heterogênea [20].

Dentre as fases conhecidas, o rutilo é classificado como a mais estável termodinamicamente e mais comum encontrada na forma mineral, enquanto brookita e anatase são reconhecidas como equilíbrios secundários, fases metaestáveis. Quanto ao sistema cristalino, rutilo e anatase são fases classificadas dentro do sistema tetragonal, enquanto a fase brookita é classificada junto ao sistema ortorrômbico. Recentemente, fora observada a obtenção sintética de uma nova fase metaestável do material, sob condições elevadas de pressão e temperatura, apresentando estrutura similar aos minerais $PbCl_2$ e BaF_2 , também pertencentes ao sistema ortorrômbico. Por esta similaridade estrutural a fase foi denominada por *cotunnita*, sendo então reconhecida como o material de maior dureza conhecido, comparado aos materiais tais como o diamante e nitreto de boro [17-18].

Quando nanoparticulado, o dióxido de titânio apresenta propriedades como alta resistência mecânica e baixa temperatura de sinterização, além de interessantes propriedades ópticas, mostrando-se industrial e tecnologicamente importante. Estas propriedades tornam ampla sua utilização como pigmento [21], catalisador [22][23][24] e fotocondutor [25], entre outras aplicações. Estas características do material nanoparticulado são devidas ao efeito causado pelo elevado valor da razão superfície/volume, o que pressupõe um excesso de átomos na superfície do material em relação a seu volume estendido, diminuindo a quantidade de energia necessária à superfície para participar de transformações físico-químicas.

Filmes finos e estruturas dielétricas de dióxido de titânio apresentam inúmeras perspectivas na tecnologia de sensores [26-27], dispositivos ópticos e microeletrônica [28]. Em muitas destas aplicações características estruturais e a uniformidade da espessura do filme devem ser rigorosamente controladas, criando a necessidade de métodos especiais de preparação [29]. Desta forma, diversas alternativas têm sido estudadas como estratégias sintéticas adotadas para a obtenção do dióxido de titânio.

Dentre as estratégias sintéticas adotadas, o método da transição de sol para gel baseia-se na hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos em solução alcoólica tem sido comumente proposta para a obtenção de óxidos, tanto particulados como na forma de filmes, dentre os quais se citam Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 [30-33]. Neste contexto, a tecnologia Sol-Gel tem apresentado destaque por sua relativa simplicidade e pela amplitude de variação do método no controle da

composição, morfologia e porosidade, entre outras características dos materiais obtidos.

Têm sido reportados estudos sobre filmes finos de dióxido de titânio puro ou dopado com metais de transição, tais como cobre ou alumínio, preparados por *spray pyrolysis*. Reporta-se não somente o efeito microbicida do material depositado como filmes sobre placas ou no interior de tubos de sílica, mas também o efeito esperado no rendimento quântico provocado pela presença dos átomos de cobre na estrutura do óxido de titânio [34].

Propriedades físico-químicas do material têm sido exploradas a fim de obter resultados na ciência dos materiais. O recobrimento de vidros, espelhos ou artefatos cirúrgicos com filmes finos de dióxido de titânio possibilita a confecção de materiais anti-embaçantes ou auto-limpantes. A propriedade físico-química explorada neste caso é a variação foto-induzida da hidrofobicidade do dióxido de titânio. Experimentos realizados sob radiação ultravioleta e posteriormente na ausência desta demonstram o estabelecimento de um equilíbrio reversível em poucas horas. [35-36]. O fenômeno está relacionado com a foto-redução dos sítios superficiais de titânio de Ti(IV) para Ti(III) e o surgimento simultâneo de vacâncias de oxigênio, ocasionando a diminuição do ângulo de contato do material com a água a valores assintoticamente nulos e a adsorção dissociativa das moléculas de água.

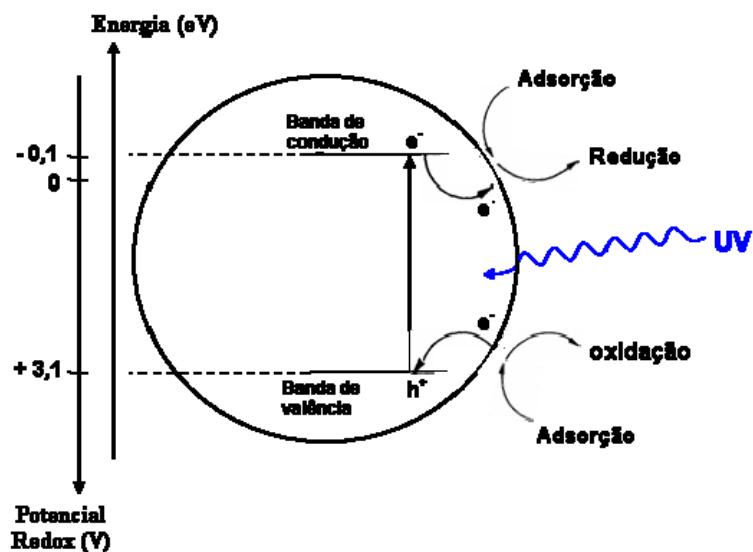
Partículas semicondutoras incrustadas nas galerias de compostos lamelares, como bentonita, têm despertado o interesse para a utilização como compósito catalisador altamente adsorvente. Tem sido reportada a incorporação de partículas extremamente pequenas de TiO_2 entre os planos da argila montmorilonita [37-39]. Afirma-se que esta classe de nanocompósitos propõe melhorias significativas na atividade catalítica, em relação ao dióxido de titânio puro, devido ao efeito sinérgico criado sobre a cinética do processo fotocatalítico. Efeito semelhante fora detectado no processo de obtenção fotocatalítica de hidrogênio utilizando-se os nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{HNbWO}_6$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HNbWO}_6$ [40]. Este sistema tem sido classificado como hóspede/hospedeiro, sendo influenciado de forma determinante pelo pH da solução em que o processo é realizado.

I.2.3 Fotocatálise heterogênea

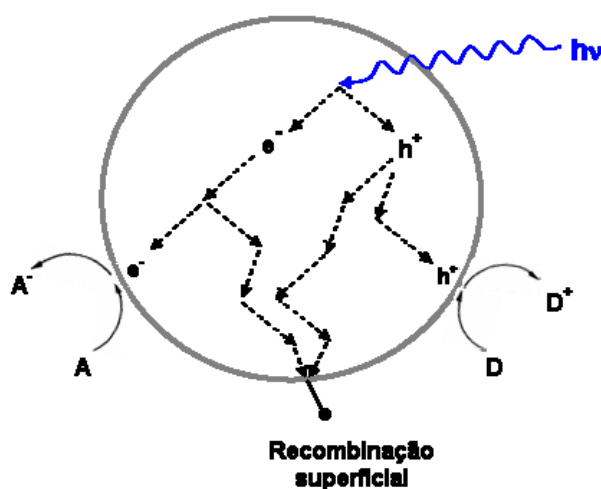
I.2.3.1 Conceitos fundamentais

Dentre os processos oxidativos avançados, os quais incluem a oxidação por ozonização, por UV - H₂O₂ e por processo foto-fenton entre outros, a catálise heterogênea tem se desenvolvido amplamente nas últimas duas décadas. Diversos estudos acadêmicos têm sido desenvolvidos acerca de parâmetros operacionais e outros investigando a utilização do processo em plantas piloto na purificação de águas residuais de proveniências diversas, constituindo uma alternativa para se chegar a mineralização total dos poluentes e potabilização da água ou a amenização da toxicidade de efluentes por meio da oxidação parcial dos poluentes [41-46].

Os catalisadores utilizados nos processos de fotodegradação são compostos semicondutores tais como CdS e ZnO, que apresentam propriedades fotoquímicas e fotofísicas de forma que faz-se necessário irradiar o sistema envolvido com uma fonte radiativa a fim de fornecer energia que satisfaça o GAP de energia existente entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor. A energia fornecida desta forma promove a geração do par buraco_{BV} / elétron_{BC}, conforme ilustrado na figura 1a, constituindo o centro das atenções dos processos em fotocatálise heterogênea [47]. Dentre as possibilidades abrangidas por este processo o sistema mais comumente empregado é o que utiliza dióxido de titânio como catalisador devido ao baixo custo, à baixa toxicidade e à superioridade no que se refere à atividade fotocatalítica frente a outros semicondutores estudados.



(a)



(b)

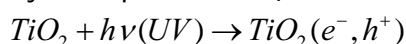
Figura 1. Esquema representativo dos processos de oxidação e redução promovidos pela radiação ultravioleta na interface sólido/fluido de uma partícula de dióxido de titânio: a) diagrama de energia para a geração do par elétron_{BC}/buraco_{BV}; b) processos de recombinação no bulk ou superficial. (Adaptado de [47]).

Considere-se a partícula de dióxido de titânio submetida a uma fonte de radiação ultravioleta na interface semicondutor/solução durante o processo da fotocatalise. Conforme ilustrado na figura 1a, os pares elétron_{BC} / buraco_{BV}, com GAP de energia de 3,2 eV para o dióxido de titânio, são gerados na interface por esta irradiação e podem subsequentemente seguir por dois caminhos diferentes, os quais determinarão a eficiência do processo em questão:

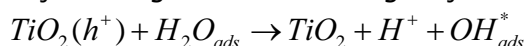
- a) constituir sítios superficiais efetivamente ativos, consolidando um ambiente com alto potencial de óxido-redução.
- b) sofrer recombinação após migrarem pela superfície ou pelo volume estendido do semicondutor, conforme ilustrado na figura 1b;

Estes fenômenos podem ser representados pelas seguintes equações [43]:

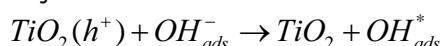
Reação 1. Geração do par elétron / buraco na interface.



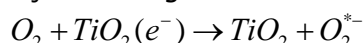
Reação 2. Oxidação da água ocasionando geração do radical hidroxila.



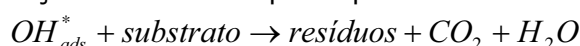
Reação 3. Oxidação de íons hidroxila ocasionando geração do radical hidroxila.



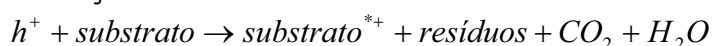
Reação 4. Redução de oxigênio molecular resultando em oxigênio radicalar.



Reação 5. Oxidação do substrato por espécies radicalares promovendo mineralização.



Reação 6. Oxidação do substrato por buracos na banda de valência promovendo mineralização.



Desta forma, após a formação do par elétron/buraco segue-se a oxidação de moléculas do substrato que também estejam adsorvidas em sítios ativos na superfície do semicondutor, motivo que conduz os estudos cinéticos destes processos por meio de um modelo que envolva o fenômeno da adsorção. Simultaneamente propõem-se oxidação de moléculas de água adsorvidas nos buracos gerados na superfície do semicondutor, com formação de radicais hidroxila, que subsequentemente oxidarão o substrato envolvido. Comumente adota-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood, o qual propõe uma cinética de pseudo-primeira ordem, para soluções diluídas a concentrações $C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [42-43][47-48]. Para valores de concentração acima deste valor adota-se a cinética de ordem nula para o processo. Estas modificações estão relacionadas ao fator de recobrimento superficial (θ) pelas moléculas do substrato [47].

Entretanto, conforme já citado, é possível que não se constituam sítios efetivos de óxido-redução. Durante os processos fotocatalíticos, ocorridos na

superfície da partícula, os fenômenos de oxidação e redução são separados apenas por alguns ângstrons de distância. Isto confere um alto grau de recombinação ao par elétron/buraco. Para garantir a eficiência do processo torna-se desejável a tentativa de amenizar a ocorrência da recombinação entre os elétrons deslocados para a banda de condução e os respectivos buracos. Por este motivo faz-se útil a presença de um agente oxidante ou um agente sequestrante de elétrons em solução, em geral o próprio oxigênio, que atuará retirando os elétrons da superfície do semicondutor [43][49]. Alternativas acerca desta tentativa são abordadas mais adiante ao se tratar do sistema catalítico UV/TiO₂.

Entre as principais propriedades físico-químicas inerentes ao semicondutor a serem controladas em prol das propriedades finais do material estão: tamanho e forma das partículas, área superficial e proporção entre as fases cristalinas presentes [44]. Estes fatores têm influência indelével e direta sobre a cinética das reações envolvidas, portanto na aplicação do material em dispositivo fotocatalítico.

Testes comparativos entre amostras constituídas por dióxido nas formas anatase e rutilo indicam o favorecimento cinético promovido pela fase cristalina anatase [44][24]. Há casos, entretanto, em que a mistura de fases resulta em melhor atividade fotocatalítica comparativamente em relação às fases cristalinas puras [20][42].

Quanto à influência da temperatura do processo fotocatalítico, alguns estudos afirmam que durante a foto-oxidação dos íons cianeto não se verifica a dependência do processo em relação à temperatura na faixa de 25 a 55 °C [24]. Estudos congregados indicam que a energia de ativação do processo é da ordem de poucos kJ/mol para processos realizados entre 20 e 80 °C [47].

1.2.3.2 O sistema UV/TiO₂

Conforme abordado anteriormente, a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio tem sido extensivamente investigada como método para oxidar poluentes orgânicos. Entretanto, diversas outras aplicações ou por vezes modificações da metodologia têm sido propostas pela literatura, conforme será abordado a seguir.

Alguns estudos indicam sua utilidade na síntese orgânica, tomando-se como exemplo a utilização do semicondutor no processamento de ciclohexano para a obtenção de ciclohexanol e ciclohexanona. Demonstra-se a possibilidade de

formação destes compostos em condições ordinárias de temperatura e pressão por meio de fotocatalise com dióxido de titânio, controlando-se ainda a proporção das substâncias no produto final por meio da razão ciclohexano/solvente, utilizada na mistura de partida. Estas substâncias são fundamentais na produção do ácido adípico e de caprolactana, matérias-primas necessárias no processamento do nylon 66 e nylon 6 respectivamente [23].

A modificação das propriedades de um material por meio de seu recobrimento com outro composto tem sido um recurso amplamente difundido na literatura a fim de obter novas propriedades ou melhorar as já apresentadas pelo material. Com base neste conceito, fotocatalisadores podem ser produzidos por meio do recobrimento de materiais magnéticos com dióxido de titânio. Os núcleos magnéticos recobertos tornam as partículas passíveis de separação quando da sua utilização em suspensão através da utilização de campos magnéticos, enquanto o recobrimento atribui propriedades fotocatalíticas ao material possibilitando sua utilização na mineralização, total ou parcial, de contaminantes orgânicos em águas residuais [50-52].

O uso de óxidos mistos representa outra tentativa na busca por catalisadores alternativos. O metal titânio tem sido comumente incorporado a matrizes zeolíticas com a finalidade de promover o surgimento de sítios ácidos e a atividade fotocatalítica em reações específicas, a exemplificar, a oxidação de ciclohexeno e a hidroxilação de 1-naftol, obtendo-se resultados satisfatórios de seletividade em ambos os processos [53]. Estudos têm sido realizados com a incorporação de titânio a matrizes não-cristalinas de sílica, com resultados promissores em reações de amoximação de ciclohexanona em fase líquida. As propriedades do material são diferentes para os meios líquido ou gasoso, de forma que o teor de titânio presente na sílica deve ser pertinente ao meio utilizado [54].

Diversas alternativas têm sido estudadas acerca de agentes sequestrantes de elétrons a fim de amenizar os efeitos da recombinação entre os pares elétron_{BC}/buraco_{BV} durante os processos fotocatalíticos. Entre as alternativas cita-se a utilização de metais, como dopantes incorporados na forma iônica à estrutura cristalina do dióxido ou depositados na forma elementar sobre as partículas de titânia. Propõe-se que a presença de partículas metálicas sobre o dióxido de titânio promove um efeito acceptor de elétrons desfavorecendo o processo de recombinação dos sítios catalíticos (oxidantes e redutores) [49]. Em aplicações biomédicas a

incorporação de depósitos metálicos sobre as partículas de dióxido de titânio tem a finalidade de potencializar a atividade bactericida durante a regeneração de tecidos sobre próteses recobertas por dióxido de titânio [49][55][56]. A dopagem com outros metais como o ferro tem sido abordada com cautela, podendo apresentar resultados catalíticos positivos ou negativos, em termos cinéticos, dependendo do teor do dopante [57]. Sejam quais forem as aplicações, a influência destes recursos sobre as características do dióxido de titânio são devidas às modificações de propriedades oxidantes do sistema, além de propriedades físico-químicas como energia livre de superfície, expressa na modificação no valor do ângulo de contato com os fluidos e trazendo variação nas propriedades adsorptivas do sistema [55]. A deposição dinâmica de prata metálica é utilizada como agente indutor em processos oxidativos, sendo verificada durante a foto-oxidação de sacarose, entretanto sem controle morfológico das partículas [49].

Alternativamente, a fim de potencializar a atividade fotocatalítica, tem sido abordado o conceito de óxidos metálicos sulfatados, os quais apresentam elevada acidez, chegando a serem considerados como superácidos, embora haja controvérsias [58-59]. Segundo Noda [58], superácidos representam uma classe importante de catalisadores que podem trazer considerável ganho energético em reações, ao diminuir a temperatura de reação, comparativamente à utilização de outros tipos de catalisadores. Em sua maioria, superácidos são catalisadores líquidos que podem trazer sérios riscos ambientais inerentes à dificuldade de separação, aliada a sua toxicidade, problema aparentemente resolvido quando da utilização de superácidos sólidos. Zircônia e titânia foram os primeiros a serem estudados para isomerização de n-butano à temperatura ambiente. Este tipo de reação é de grande interesse para a indústria de petróleo. A superacidez dos óxidos metálicos sulfatados é atribuída à presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, que são potencializados pelo efeito indutivo do íon sulfato sobre o cátion metálico, que se torna eletronicamente deficiente. Entretanto, evidências indicam que o elevado valor da relação *sítios ácidos de Brønsted/sítios ácidos de Lewis* promovida pelo alto teor de sulfato é fator preponderante no aumento da atividade catalítica do dióxido de titânio. Estudos realizados abordando o teor de sulfato demonstram considerável modificação nas propriedades catalíticas da titânia, sendo melhoradas com o aumento do teor do íon sulfato, para reação de isomerização do n-hexano. Tem sido investigado também o efeito de íons sulfato sobre a temperatura de

sinterização do dióxido de titânio de forma a diminuí-la, proporcionando a autoadesão do material em temperaturas em torno de 200 °C e com utilização auto-suportada [59]. Entretanto, no mesmo estudo se reporta o resultado insatisfatório do material na degradação do etileno.

Uma alternativa relativamente simples e interessante, do ponto de vista experimental, apresenta-se abordada em estudos específicos sobre a modificação química da superfície da titânia a fim explorar variações nas propriedades adsorptivas do sistema. O estudo propõe a hidrofobização reversível do material, utilizando-se de fluorosurfactantes e de conceitos de ponto isoelétrico. Obtêm-se também neste estudo informações adicionais sobre a inércia química destes surfactantes, em comparação aos aniônicos convencionais, frente à ação oxidativa do sistema UV / TiO₂ [60].

Quanto à forma de utilização de fotocatalisadores encontram-se diversas alternativas, cada qual com suas vantagens e desvantagens, dentro da escala de reação pretendida. No geral faz-se uso do catalisador em suspensão no líquido a ser purificado ou suportado em uma superfície plana, denominada suporte, sobre a qual flui uma camada de fluido de espessura diminuta.

Dentre as propostas do material suportado têm-se alternativas quanto à forma de irradiação e também ao tipo de suporte utilizado. Em alguns casos a irradiação é efetuada sobre o depósito de semicondutor tendo o líquido como meio de propagação, não sendo necessária a transparência do suporte a radiação utilizada, havendo, entretanto, limitação em relação à transparência do líquido [45]. Em outros casos a irradiação é efetuada na face do suporte posterior ao depósito, fluindo-se o líquido sobre a face anterior desta placa, em contato com o fotocatalisador depositado [61]. Neste último caso, tendo-se o suporte como meio de propagação para a radiação, torna-se necessária a transparência do suporte à radiação aplicada.

Uma alternativa bastante recente, investigada a pouco mais de uma década, e inovadora para este tipo de sistema seria a utilização do fotocatalisador suportado em uma membrana, aliando características catalíticas as vantagens dos processos membranares. A necessidade cada vez maior do processamento de águas residuais industriais, agrícolas ou urbanas, entre outras aplicações, impele o desenvolvimento dos processos membranares, conforme será abordado posteriormente, juntamente com informações sobre viabilidade de aplicação,

vantagens e limitações, além de exemplos atuais de utilização destes processos. Neste âmbito, o dióxido de titânio tem merecido também atenção considerável por aliar características de elevada permeabilidade à água, semi-condutividade e propriedades catalíticas, propriedades que culminam em um potencial elevado de aplicação como membranas para reações fotocatalíticas [62].

1.2.3.3 Aplicação ambiental da fotocatalise

Efluentes industriais, tais como os produzidos em processos nos quais se utilizam corantes, contém uma grande quantidade de compostos que acarretam em conseqüências indesejáveis ao ecossistema. Segundo Sun [37], além de sua toxicidade e de serem relativamente inertes à oxidação aeróbia, estas substâncias podem, em condições anaeróbias, ser reduzidas a compostos potencialmente carcinogênicos, como aminas aromáticas ou outras substâncias que apresentam longo tempo de degradação no meio ambiente e ausência de biodegradação.

A preocupação com a presença desses compostos orgânicos tem atraído atenção especial para as reações fotocatalíticas, aplicadas à decomposição de compostos orgânicos, constituindo uma alternativa para se chegar a mineralização total dos poluentes e potabilização da água [63]. Ainda que não seja promovida a mineralização total, o processo prevê a oxidação dos refratários¹ a espécies que podem apresentar menor toxicidade, maior solubilidade em meio aquoso ou maior caráter de biodegradabilidade, resultando na possibilidade de uma etapa adicional em bioreator e na minimização de impactos ambientais [64].

Entre as aplicações ambientais citadas para o material tem-se a oxidação de íons cianeto, sejam livres ou na forma de complexos, cuja presença nos efluentes industriais representa um problema prioritário, considerando-se a toxicidade que estas espécies apresentam aos organismos, ainda que em baixíssimas concentrações [24].

¹ Neste contexto substâncias que apresentam elevada inércia química.

I.2.4 Processos de separação membranar

I.2.4.1 Métodos e aplicações de processos de separação membranar

Uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria [65-66].

Nos processos clássicos de filtração, o fluido se movimenta na direção perpendicular à superfície da membrana conforme esquematizado na figura 2a, sendo o processo denominado por filtração normal. Desta forma pode ocorrer rapidamente o acúmulo de partículas na superfície da membrana, diminuindo subitamente a eficiência da mesma. Por este motivo é comum em processos contínuos optar-se pela filtração tangencial, representada na figura 2b, na qual o fluido se movimenta paralelamente à superfície da membrana sob ação de uma intensa força motriz também paralela, minimizando, em condições determinadas, o acúmulo de matéria na superfície da membrana [66].

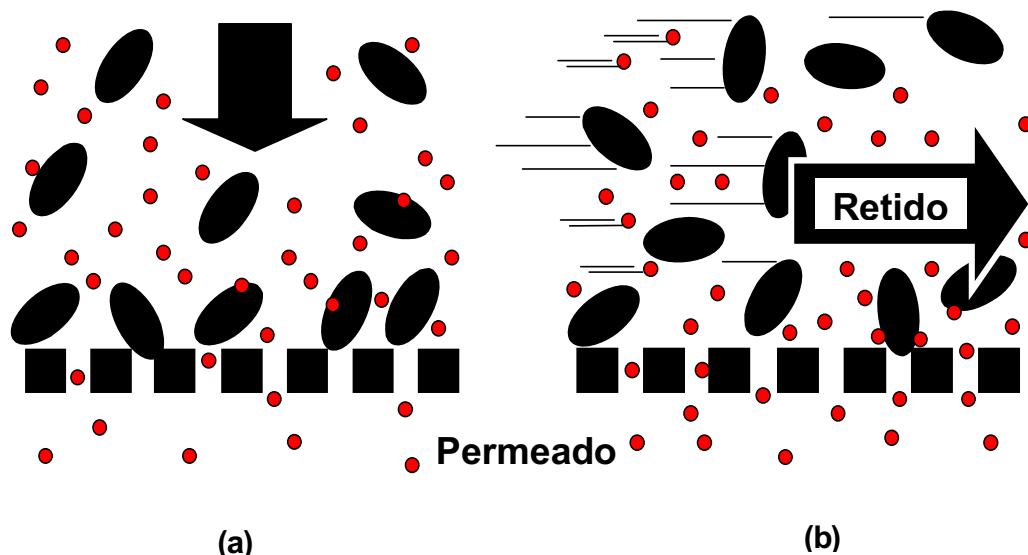


Figura 2. Representação esquemática dos modos de filtração: (a) filtração normal; (b) filtração tangencial.

A figura 3 é uma representação esquemática de um sistema de filtração tangencial, possibilitando a visualização do funcionamento do sistema. Visualizam-se, em destaque, a camada filtrante suportada no elemento macroporoso, a

permeação do fluido através da camada filtrante (a ser recolhido como permeado) e ainda o fluxo tangencial do fluido retido no interior dos canais de cada elemento filtrante. O fluxo no interior do sistema é mantido com o auxílio de bombas mecânicas enquanto que o fluxo de permeado é mantido, em geral, por pressurização com injeção de gases inertes.

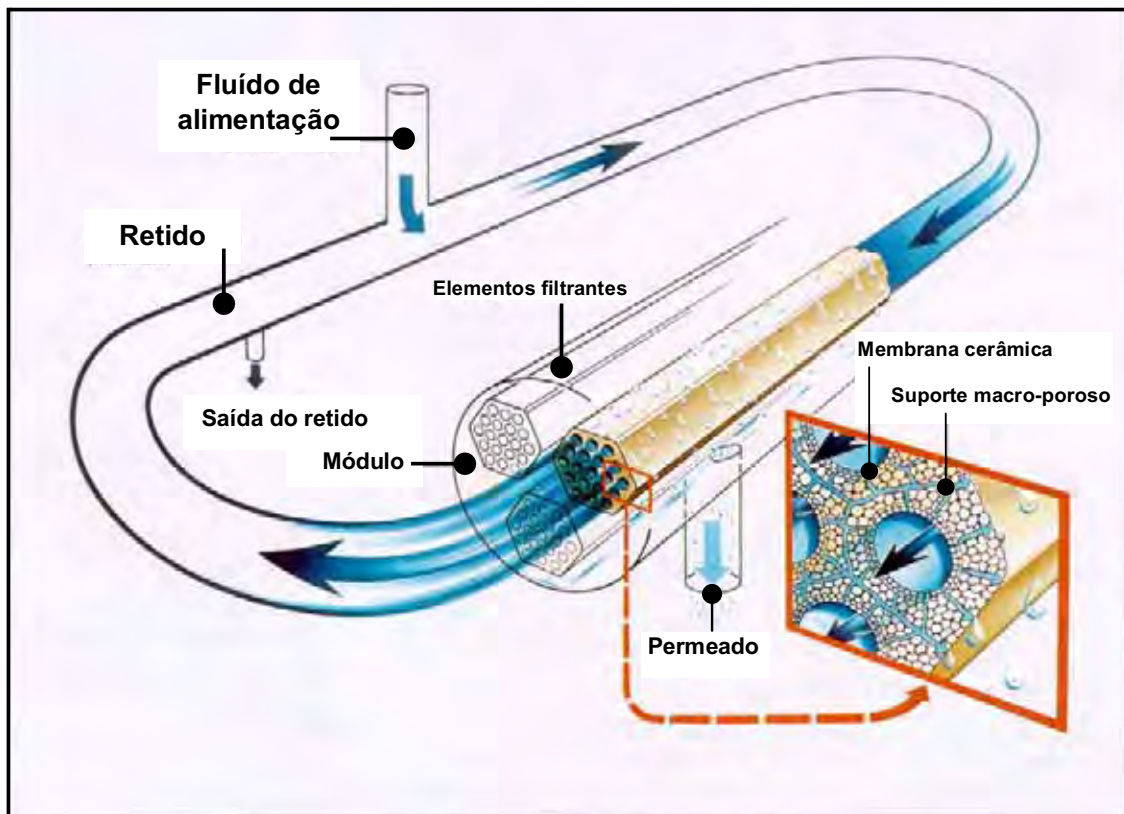


Figura 3. Representação esquemática de sistema de filtração tangencial, indicando o destino do fluido como retido ou permeado (adaptado de [67]).

Os processos de separação por membranas vêm apresentando um grande progresso movido por necessidades tecnológicas, econômicas e ambientais. Os segmentos mais significativos são representados pelos processos de nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. Estes processos, entre outros exemplos e dentro de suas respectivas limitações, permitem efetuar modificações de composições salinas, fracionamento/concentração de moléculas ou separar partículas de líquidos.

Pode-se ainda utilizar membranas como meio de imobilização para outros compostos com propriedades diversas que lhes confirmam maior seletividade, especificidade ou propriedades catalíticas [68].

Dentre as aplicações em microfiltração, pode-se citar a clarificação de sucos e bebidas na indústria alimentícia, além do pré-tratamento de água para osmose reversa e nanofiltração. Aplica-se também em processos ambientais, como denitrificação de águas residuais por bio-reatores [69]. Verificam-se propostas de aplicações tecnológicas, a exemplificar a retirada de material asfáltico na extração de óleos minerais, acarretando na diminuição da viscosidade dos óleos, do teor de metais nos produtos e diminuição de custos com transporte do fluido e processamentos posteriores [70].

Os processos de purificação por osmose reversa e por nanofiltração, realizados por membranas não porosas (em geral poliméricas) ou por membranas que apresentam estrutura porosa ultrafina (microporosas), necessitam de que se faça um pré-tratamento da água com a finalidade de diminuir a concentração de material na forma coloidal ou suspenso na forma de micropartículas. Este pré-tratamento, que pode ser realizado por microfiltração, tem a finalidade de retardar entupimentos reversíveis e evitar os irreversíveis, prolongando a vida útil destas membranas [71].

Processos de clarificação representam uma das etapas de processamento na indústria alimentícia, visando adequar o produto aos padrões exigidos pelo consumidor. São aqui processados sucos e polpa de fruta, açúcares e derivados, bebidas fermentadas, entre outros [72-74]. O objetivo desta etapa, assim como na filtragem pré-osmose reversa, é a retirada de material suspenso e particulado como bagaço e microorganismos residuais, além do material péctico, sendo o padrão estabelecido com base no grau *brix* do produto. No caso de produtos derivados de frutas o processo consta da diluição da polpa seguida pela clarificação, que pode ser realizada com membranas de microfiltração de acordo com o padrão desejado, e posteriormente efetua-se a concentração do suco por ultrafiltração.

As vantagens dos processos de separação por membranas em relação às técnicas tradicionais estão relacionadas com a possibilidade de operação em fluxo contínuo, além do fato de se poder trabalhar à temperatura ambiente. Estas vantagens podem incentivar a aplicação de separações por membranas, e impelir o seu desenvolvimento, em processos de purificação e esterilização nas indústrias farmacêutica e alimentícia em geral, tratamento de água para uso industrial ou urbano e tratamento de efluentes industriais ou urbanos [68].

Membranas cerâmicas são conhecidas e utilizadas há décadas em diversas aplicações, apresentando ainda potencial de desenvolvimento devido às inúmeras vantagens que apresentam sobre outros materiais, como as poliméricas. Citam-se entre as vantagens: estabilidade térmica, inércia química e resistência a gradientes de pressão [65]. As pesquisas com membranas cerâmicas tiveram início com a utilização da alumina, sendo posteriormente estudados materiais como a sílica, a zircônia e a titânia [65][68].

Tratando-se de membranas utilizadas em separações microscópicas, classificadas como nano ou ultrafiltrantes de acordo com sua capacidade de separação, torna-se evidente a necessidade de serem suportadas em sistemas macroporosos que lhes confirmam resistência mecânica [75]. Isto devido a apresentarem elevada fragilidade, em consequência da espessura bastante diminuta de sua constituição. A fim de não comprometer a integridade estrutural e características de permeabilidade da membrana frente aos fluídos, é necessário aliar certas características ao suporte de forma que este apresente o menor valor possível de diâmetro de poros, além de elevadas porosidade e estrutura porosa regular (expressa pela tortuosidade) [75].

1.2.4.2 Infra-estrutura para processos de separação membranar e Pilotos de filtração

A otimização dos processos de filtração, bem como a avaliação de membranas produzidas em laboratório, são efetuadas em pilotos de filtração com dimensões adequadas ao laboratório, com área de exposição das membranas da ordem de grandeza de poucos centímetros quadrados. Em contrapartida, industrialmente nos deparamos com plantas que podem apresentar mais de 200 m² em área de membrana exposta, sendo possíveis capacidades de processamento de mais de 800 L/h. A figura 4 representa a planta industrial, para separação de levedura contida na cerveja, instalada na cervejaria Dortmunder Actien-Brauerei. Sua capacidade de processamento é de 50 L/h m² [67].



Figura 4. Planta industrial para processamento de cerveja com área de filtração de 72 m² (Dortmunder Actien-Brauerei) [67].

Conforme citado anteriormente as membranas com estrutura porosa ultrafina devem ser adequadamente suportadas. Os suportes para membranas são comercializados, majoritariamente, na forma de discos, cilindros e tubos multi-canaís, estes também denominados do tipo colméia (honey-comb). Os discos são preferidos em testes preliminares ou laboratoriais, pela simplicidade e facilidade de obtenção, manuseio e aplicação. Industrialmente, os módulos de filtração mais utilizados são os que empregam elementos filtrantes multi-canaís (honey-comb), como representado na figura 5, por maximizarem a área superficial de membranas em contato com os fluídos, além de promoverem economia de energia no bombeamento. São fixados aos módulos de filtração por meio de anéis de vedação aderidos à superfície externa dos elementos.



Figura 5. Elementos filtrantes (Honey-comb): a) ilustração dos canais em que se suportam membranas ultra-filtrantes; b) inseridos em módulos de filtração [67].

1.2.4.3 Aplicações de membranas em processos catalíticos

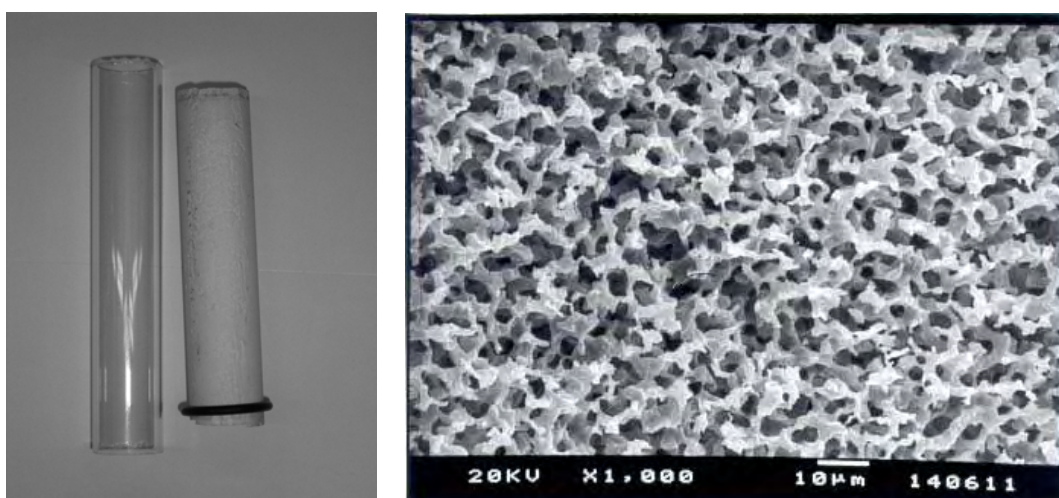
Embora seja um conceito desenvolvido na década de 1960, os estudos desenvolvidos na última década para a aplicação de membranas inorgânicas como reatores catalíticos são considerados emergentes, incluindo esta utilização entre as principais aplicações encontradas para estes materiais. Nestes sistemas, a membrana atua como participante ativo em transformações químicas, sendo considerada como parte integrante do reator e não somente como separador, potencializando desta forma melhorias em características como velocidade, seletividade e rendimento das reações [3]. Processos catalíticos de importância industrial podem envolver a combinação de condições severas no que concerne ao ambiente químico e à temperatura, fatores que favorecem intensamente a aplicação das membranas inorgânicas como parte do sistema.

Pode-se utilizar uma membrana inerentemente catalítica, com microestrutura meso ou microporosa composta por materiais como alumina, titânia, zeólitas com sítios ácidos, ou ainda perovskitas baseadas em lantanídeos [2-3][63]. Podem-se utilizar membranas inertes como meio de dispersão para catalisadores. Membranas meso ou microporosas são necessárias para esta aplicação, sendo típica a impregnação dos metais Pd ou Pt em matrizes como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 [65][68]. Podem-se utilizar matrizes de vidro poroso ou materiais obtidos por preenchimento dos poros de um suporte macroporoso como sílica ou Al_2O_3 . Em alguns casos a contribuição não seletiva de sítios ácidos da Al_2O_3 pode tornar-se indesejável.

Reações biocatalíticas têm sido auxiliadas por membranas em configurações denominadas bio-reatores [76]. As membranas podem atuar como meio de dispersão para células ou enzimas, bem como fisicamente independentes das mesmas em processos ambientais, na indústria alimentícia e farmacêutica [69][72]. Membranas microfiltrantes são aplicáveis também em processos ambientais, como denitrificação de águas residuais por bio-reatores [71]. Membranas dinâmicas suportadas em materiais macroporosos podem ser utilizadas como meio para imobilização enzimática, melhorando a atividade específica da α -amilase [77]. As denominadas membranas dinamicamente formadas são constituídas por polieletrólitos orgânicos ou inorgânicos que quando pressurizados em contato com um suporte poroso formam uma camada coloidal e filtrante, constituindo uma alternativa de controle de seletividade [66][77].

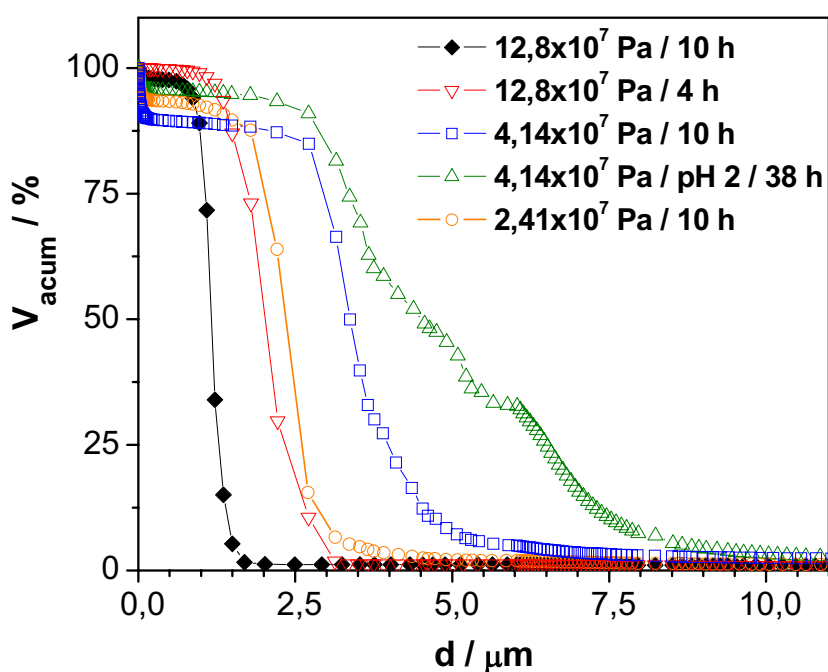
I.2.5 Matrizes de sílica macroporosas

Ilustra-se na figura 6a a matéria-prima (vidro borossilicato) e a sílica macroporosa obtida após tratamento hidrotérmico. Ilustra-se ainda na figura 6c a microestrutura da superfície longitudinal interna do material.



(a)

(b)



(c)

Figura 6. Síntese hidrotérmica de matrizes macroporosas de sílica a partir de vidro pyrex®: a) matéria-prima e produto; b) micrografia representativa da superfície longitudinal interna ao cilindro de sílica porosa obtido a $12,8 \times 10^7$ Pa e 10 horas; c) porosimetria por intrusão de mercúrio de matrizes obtidas em variadas condições de pressão, pH e tempo de tratamento hidrotérmico [78].

As matrizes, obtidas sob determinadas condições, apresentam elevadas porosidade e permeabilidade frente à água bidestilada. Apresentam, ainda, poros em forma de canais interconectados que se aproximam do formato cilíndrico com estreita distribuição de tamanho médio de poro, aferida pela porosimetria por intrusão de mercúrio, conforme ilustrado na figura 6c [78]. Estas características indicam elevada potencialidade para a aplicação destas matrizes como suportes na confecção de membranas ultrafiltrantes [75].

Considerando os tópicos propostos até então, torna-se evidente a utilidade do conhecimento adquirido em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa na obtenção de matrizes cilíndricas de sílica macroporosa via tratamento hidrotérmico [1][8][78], exprimindo o pioneirismo na preparação deste material.

1.2.6 Reatores membranares fotocatalíticos (PMR)

A busca pelo desenvolvimento de tecnologias que se apóiam em conceitos pré-existentes pode inferir que o conhecimento procurado ainda não teria sido estabelecido ou devidamente explorado. Embora a simples combinação dos temas membranas, TiO_2 e fotocatalise heterogênea nos leve a um número reduzido de publicações, nos faz vislumbrar na literatura muitos exemplos isolados e específicos, acerca da inter-relação dos fundamentos físicos e químicos abordados, o que pode torná-los por vezes pouco ilustrativos sobre o tema dos processos catalíticos envolvendo membranas.

Entretanto, na busca por outros materiais que interagissem com substâncias de caráter hidrofóbico, mais especificamente compostos aromáticos, a pesquisa bibliográfica foi ramificada em direção ao conceito dos Sistemas Membranares de Recuperação de Compostos Aromáticos (*MARS*). Este conceito (*MARS*), apesar de inovativo, se utiliza fundamentalmente de membranas poliméricas não porosas que, devido a seu caráter hidrofóbico, tornam-se úteis à retirada de substâncias apolares do meio aquoso. O conceito tem sido sustentado ao longo de uma década por pesquisadores da Imperial College-London, sendo *Livingston, A.* autor de muitos estudos [79-82]. Apesar das inúmeras vantagens oferecidas pelas membranas inorgânicas, como resistência mecânica e inércia química, e da proposta já consagrada de funcionalização, até o momento pouco se

encontra acerca do conceito além de sua aplicação envolvendo materiais cerâmicos em suspensão [38-39][83].

Seguindo-se a ramificação supracitada, foi atingido o conceito de reatores desejado neste trabalho, definido como Reatores Membranares Fotocatalíticos (*PMR*), ao se deparar com estudos propostos sobre estabilidade de membranas poliméricas como suporte para fotocatalisadores [84] e outros envolvendo compósitos polidimetilsiloxano (PDMS) / titânia a fim de potencializar o processo de captação de poluentes para posterior fotodegradação [85]. Acredita-se que, ao aliar separação e degradação catalítica em um único processo, o desenvolvimento desta tecnologia venha a viabilizar a aplicação dos processos oxidativos por fotocatalise heterogênea em larga escala.

Embora o conceito seja encontrado na literatura por este nome somente após uma sucessão de trabalhos que culminaram nesta nomenclatura em 2000 [86], diversos pesquisadores já apresentavam intenção de congregar métodos de separação aos processos fotocatalíticos. Já em 1991, Tunesi e Anderson [87] propõem degradação de diversas substâncias orgânicas, entre elas o 4-clorofenol, utilizando-se de membranas de dióxido de titânio, mas ainda sem esclarecer muito sobre a configuração utilizada, se de fato se constituía de um reator. A classificação é enfim direcionada e, com a criação do termo *PMR*, adotada para uma série de configurações de trabalho utilizadas, mas ainda sem subclassificações [86][88]. Desta forma verificam-se duas grandes classes quanto à configuração de trabalho dentre os reatores encontrados na literatura.

Cita-se como a classe mais comum e simples, do ponto de vista da construção, o acoplamento direto de um sistema de micro [89] ou ultrafiltração [90-91] a um reator fotocatalítico em que o catalisador é utilizado em suspensão. Tem se observado relatos da utilização deste sistema na degradação de corantes [92-94], nitrofenóis [94-95], substâncias húmicas (*NOMs*) [96-98] e fármacos [99]. Esta configuração, aqui denominada por reatores não integrados, apresenta como principais vantagens a maximização do rendimento quântico em relação ao catalisador (devido ao uso em suspensão), a minimização dos efeitos relacionados à transferência de massa e o fato de que os parâmetros operacionais já foram bastante estudados, sendo definidos ao longo de mais de duas décadas de pesquisa em fotocatalise heterogênea. Este tipo de reator viria a solucionar a grande

desvantagem da fotocatalise heterogênea ao promover a recuperação imediata do fotocatalisador disperso, o qual é retido no sistema.

No entanto, trata-se de subjugar os processos membranares ao utilizá-los como mera forma de separação, sabendo que se pode preparar membranas com atividade catalítica intrínseca [68]. Deparamos-nos a partir de então com propostas que consistem no acoplamento da fonte de radiação ao módulo de filtração, em um sistema no qual o fotocatalisador fixo na qualidade de membrana é irradiado, podendo promover separação, além de reações catalíticas [100-101]. Esta classe é aqui denominada por reatores integrados.

A figura 7 ilustra o processo de degradação oxidativa do fenol em um reator membranares fotocatalítico integrado. Ilustra-se esquematicamente a irradiação de uma membrana de dióxido de titânio com ultravioleta resultando na geração de pares e^-/h^+ , ocasionando a degradação do substrato a CO_2 e H_2O (mineralização) ou a outros resíduos que apresentem baixa toxicidade ou maior biodegradabilidade [64][101].

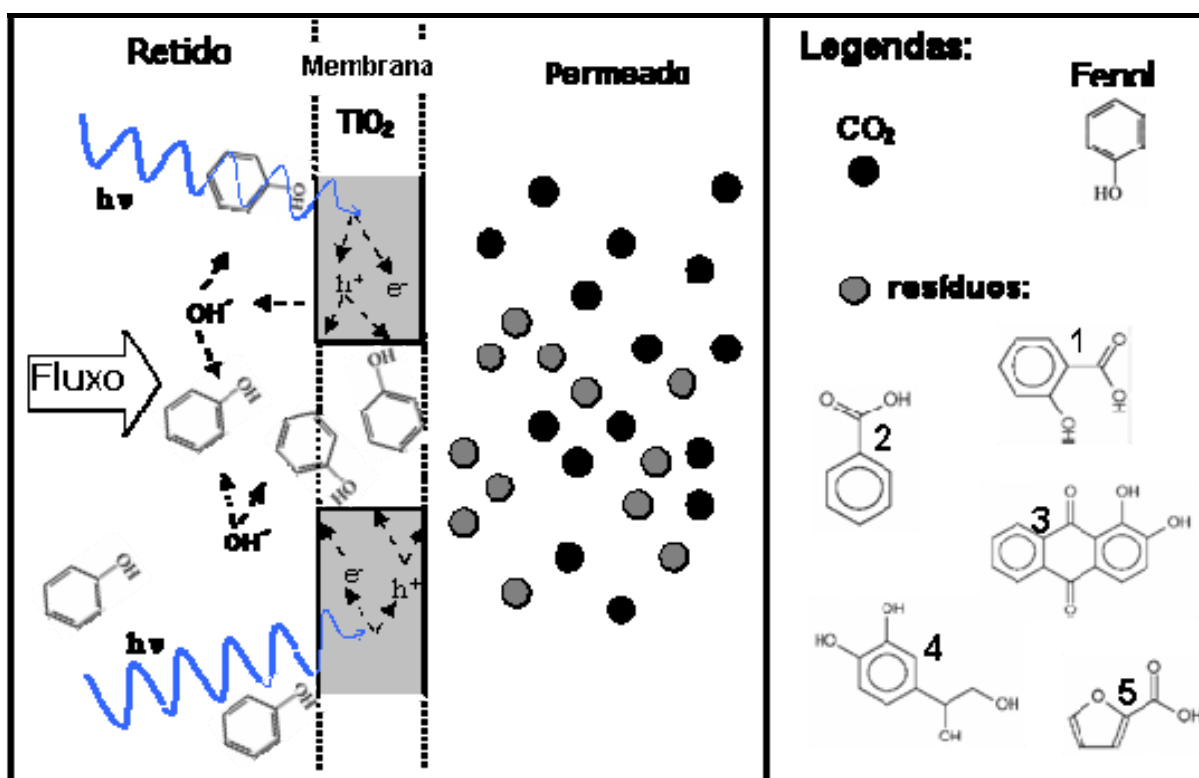


Figura 7. Representação esquemática de processo degradativo do fenol na superfície do dióxido de titânio em um reator membranares fotocatalítico integrado e dos principais resíduos de oxidação fotodegradativa em efluente isento de toxicidade: 1) Ácido salicílico; 2) Ácido Benzóico; 3) 1-2 Dihidroxi-antraquinona; 4) 4 - (1-2 Etanodiol) catecol; 5) Ácido 2-Furanocarboxílico. (Adaptado de [101][64]).

Dentre as diversas formas experimentais encontradas em relação aos Reatores Membranares Fotocatalíticos Integrados, verifica-se que as diferenças estão relacionadas com o tipo e formato das membranas e com o posicionamento da fonte de radiação.

Quanto ao formato, o mais simples em testes laboratoriais é o uso de membranas planas discóides [102], o que limita a possibilidade de ampliação da escala de aplicação. Mas é crescente a busca por formatos mais eficientes, tendo o formato tubular, de preferência multi-canais (honey-combs), como o que se acredita ser ideal para membranas, por maximizarem a área útil de contato com os fluídos, de forma que diversos estudos são encontrados utilizando-se de membranas tubulares [101-104].

Quanto à composição do suporte, tem se verificado a utilização de membranas poliméricas, representando os estudos pioneiros [103], mas que ainda são objeto de aprimoramento de membranas [104]. Mas as limitações da utilização destas são bem conhecidas, o que reforça a busca pelo desenvolvimento por membranas inorgânicas para este fim. Contribuições bastante significativas têm sido observadas no preparo de membranas de titânia a partir de mesofases, constituindo estudos sintéticos eminentemente promissores, com o propósito da aplicação em *PMR*, mas ainda realizando testes catalíticos preliminares, os quais ainda não se aplicaram em reatores [102]. Resultados acerca de reatores integrados são na verdade pouco verificados, sendo encontrado o uso em reações de oxidação modelo de compostos orgânicos voláteis (*VOCs*), a exemplificar etanol e metanol [48][100-101].

Quanto à posição da fonte de radiação, a mais comum encontrada é fora do meio reacional sendo este um dos maiores motivos para a simplicidade de estudos sobre membranas planas [102]. Mesmo tratando-se de membranas tubulares verifica-se comumente este posicionamento, tornando necessário que o depósito de material de que se constitui a membrana seja realizado na superfície externa do tubo [48][100-101], o que deve diminuir a resistência mecânica da membrana, principalmente frente a processos de fluxo reverso (backflushing). Outra desvantagem desta configuração é a limitação do uso de membranas multicanais em escalas maiores de processamento.

Conceito bastante próximo à configuração aqui considerada, e que será abordada no presente trabalho, pode ser encontrado em um reator que utiliza fibras

de sílica, ao invés de uma membrana, como suporte para o dióxido de titânio em processos de inativação bacteriológica [105]. Nessa proposta a fonte de radiação é disposta através do reator, sem tomar contato com o meio reacional, protegida por um tubo de quartzo. Alguns anos antes o uso de um reator bastante similar na fotodegradação de 4-clorofenol é relatado demonstrando resultados promissores para a configuração [103]. Encontrou-se uma patente Japonesa datada de 1998, de caráter bastante geral, propondo a fonte de radiação inserida no interior de cilindros porosos contendo fotocatalisadores, mas nada mais se verificou em termos de publicações [106].

Os processos membranares apresentam-se em geral bastante competitivos em relação a outros processos separativos, principalmente no que concerne a custos energéticos e redução de impacto ambiental. Além disto, a combinação dos dois processos a fim de se atingir o resultado de purificação almejado, alia as características de um processo contínuo às vantagens da catálise heterogênea. Além disto, a separação imediata dos produtos de reação (in situ) pode deslocar o equilíbrio do processo em direção aos produtos, para as reações estabelecidas durante a ocorrência do processo. Esta separação, juntamente com a eliminação da etapa de separação do fotocatalisador e a possibilidade de ampliação para escalas maiores de aplicação podem ser citadas como vantagens determinantes dos processos em reatores membranares fotocatalíticos.

I.3 Objetivos

- Obtenção de nanocompósitos particulados metal/titânia via síntese hidrotérmica, visando melhorias na atividade fotocatalítica;
- Efetuar a fotodegradação de 4-clorofenol em PMR, acoplado ao sistema de filtração tangencial.
- Estudar a viabilidade da utilização de membranas de sílica macroporosa obtidas hidrotermicamente como suporte para os fotocatalisadores e utilização em processos membranares fotocatalíticos (PMR).

I.3.1 Objetivos específicos:

- Concepção e construção de um reator membranar fotocatalítico integrado;
- Construção de um sistema piloto de filtração tangencial;
- Concepção e construção de reatores em aço inoxidável para a realização de síntese hidrotérmica na presença de matriz cilíndrica de sílica.

II Parte Experimental

II.1 Equipamentos utilizados em experimentos.

II.1.1 Síntese hidrotérmica:

Os processos preparativos realizados por este método envolveram a utilização das seguintes autoclaves:

- a) Autoclave LECO TEMPRES 150 RB, volume interno de 125 mL e pressão máxima de trabalho de 45000 PSI (3062 atm);
- b) Autoclave WTP-1: com volume interno de 1 L e pressão máxima de trabalho estipulada em 30 atm;
- c) Reator em aço inoxidável JF-50, concebido e construído conforme descrito em tópico de desenvolvimento infra-estrutural, pressão máxima de trabalho de 25 atm. Este reator será descrito em tópico referente a desenvolvimento infra-estrutural.

II.1.2 Permeação e testes fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos e de permeação envolveram a utilização do piloto de filtração tangencial concebido e construído durante este trabalho, configurado na qualidade de reator membrana fotocatalítico (PMR). Este sistema será descrito em tópico referente a desenvolvimento infra-estrutural.

II.2 Desenvolvimento infra-estrutural

II.2.1 Concepção e construção dos reatores JF-50 para síntese hidrotérmica.

A concepção e construção dos reatores JF-50 foram realizadas sob o auxílio e serviços prestados do senhor Fermínio César Polachini, pesquisador do grupo de materiais fotônicos deste Instituto. Três reatores cilíndricos com tampas roscáveis e retentores em alumínio foram construídos por meio da usinagem do aço inoxidável 316 (cirúrgico) e dimensionados especialmente para a matriz cilíndrica de sílica macroporosa. Apresentam medidas aproximadas de vinte e três milímetros para o diâmetro interno e 130 milímetros para altura do espaço interno (disponível), proporcionando um volume interno de aproximadamente 50 mL.

Foram projetados para suportar pressão interna isostática de 25 atm e submissão a condições de temperatura de até 400 °C. Estas são consideradas condições máximas de trabalho, propostas por ensaio mecânico, realizado pelos construtores dos reatores, a partir de valores de resistência mecânica dos materiais.

Buscou-se efetuar a vedação do sistema por meio de retentores (o-rings) poliméricos, utilizando-se inicialmente anéis de borracha nitrílica e em um segundo momento anéis de borracha de silicone, os quais são indicados para suportarem temperaturas de trabalho respectivamente de até 220 °C e 270 °C *in plate*. Mesmo trabalhando-se com temperaturas inferiores a 220 °C, a opção por retentores poliméricos não permitiu o prosseguimento do trabalho, fazendo-se exígua nas primeiras tentativas de tratamento hidrotérmico, devido à degradação sofrida pelos retentores neste meio.

Mesmo com a falência do sistema de vedação nos reatores, foi possível ao menos comprovar a viabilidade de execução destes experimentos. Duas tentativas foram realizadas, uma com cada tipo de retentor polimérico, permitindo a obtenção de dióxido de titânio suportado nas matrizes de sílica macroporosa, conforme proposto. Obviamente o resultado indica a necessidade de melhorias na metodologia, mas indica evolução em relação à etapa anterior.

Após estas tentativas falhas optou-se pela utilização de retentores constituídos por alumínio, os quais foram construídos também por usinagem e fixados aos reatores por pressão, obtendo-se o resultado satisfatório de vedação.

II.2.2 Construção do piloto de filtração tangencial.

Em busca da construção de um sistema de filtração tangencial que apresentasse baixo custo chegou-se a um modelo coerente, após passar por diversos estágios intermediários, não descritos aqui. Este modelo deveria satisfazer a algumas necessidades surgidas ao longo do desenvolvimento do projeto, tais como adequação à dimensão de fluxo permitida pela câmara fotocatalítica ou a não liberação de partículas coloidais oriundas de partes metálicas do sistema (a fim de não comprometer a caracterização das propriedades de permeação ou fotocatalíticas das membranas).

Os estágios intermediários, por quais se passou, apresentaram uma série de problemas, geralmente relacionados à aplicação de pressão, entre os quais se citam vazamentos em bomba de prospecção inadequada, dificuldade de vedação e dimensionamento no reservatório ou o dimensionamento adequado dos dutos de prospecção de fluido de modo a minimizar a perda de carga sobre o sistema de prospecção. Desta forma cada montagem serviu apenas como um modelo para que se buscasse a evolução, tentando sanar os problemas apresentados, até que se chegasse ao último modelo, o qual apresentou condições razoáveis de trabalho.

Apresenta-se na figura 8 um esquema do piloto construído. Conforme será descrito em tópico de materiais, buscou-se ao máximo a utilização de componentes plásticos ou metálicos não susceptíveis à oxidação. As dimensões do piloto permitem o processamento de aproximadamente 3 litros de solução.

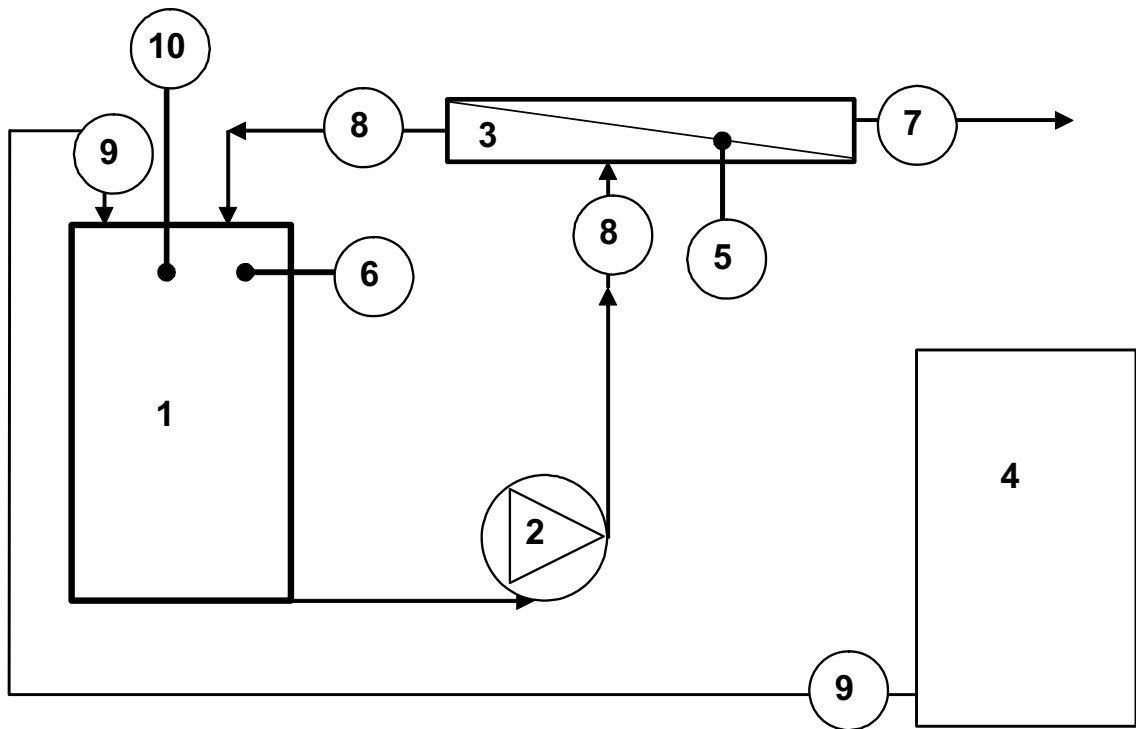


Figura 8. Representação esquemática do piloto de filtração fotocatalítica: 1) reservatório de fluido (substrato); 2) bomba de prospecção (centrífuga); 3) reator membranal fotocatalítico; 4) gás inerte para controle de pressão; 5) par termelétrico; 6) manômetro; 7) válvula externa ao PMR para controle do permeado; 8) válvulas internas ao PMR para controle de circulação do retido; 9) válvula para ajuste de pressão; 10) válvula para ajuste de pressão (respiro).

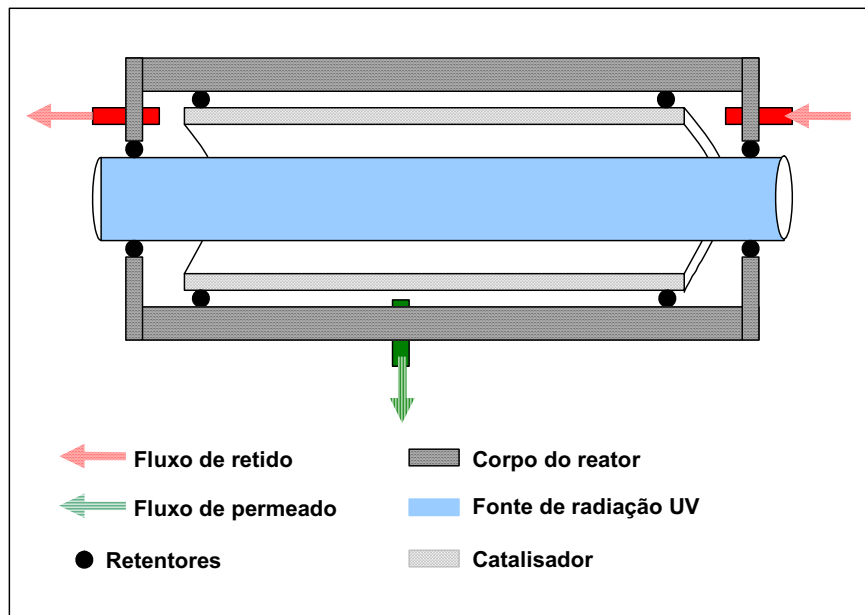


Figura 9. Representação esquemática do reator membranal fotocatalítico, ilustrando a entrada de fluido retido (contendo substrato) e a saída do permeado após sofrer fotocatalise através do catalisador suportado em membrana porosa.

A figura 9 ilustra de maneira esquemática o reator membranar fotocatalítico concebido no decorrer deste projeto. Nesta ilustração demonstra-se a promoção de fluxo no interior do reator entre a fonte radiativa e a membrana catalítica, constituindo o fluido retido contendo o substrato (solução ou atmosfera contaminada). Ao atravessar a membrana catalítica, o substrato constitui o fluido permeado, sofrendo simultaneamente separação e degradação oxidativa. Apresentam-se na figura 10 algumas fotografias do reator membranar fotocatalítico construído, constituído por diversos estágios indicados por algarismos romanos para uma das extremidades simétricas do sistema. Estes estágios se sobrepõem apoiando-se em pontos pré-determinados e exercendo a função de fixação do elemento filtrante e da fonte de radiação, além de promover a vedação frente ao fluido nestes pontos.

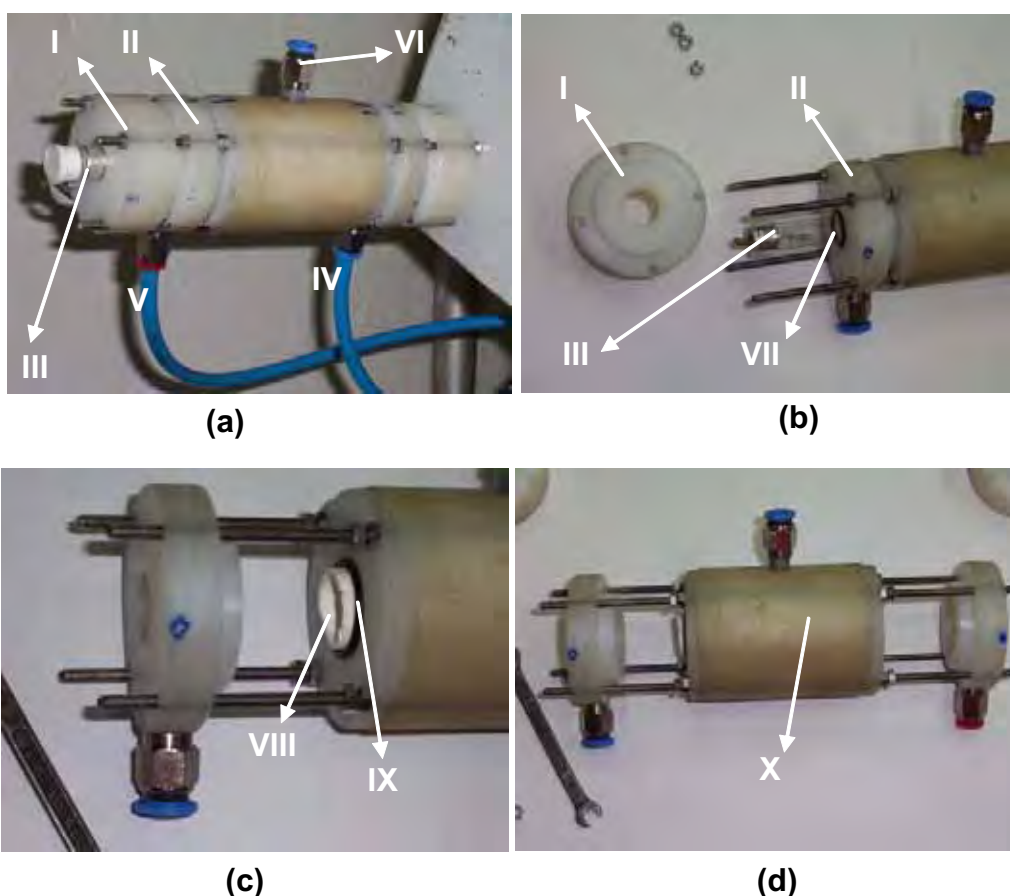


Figura 10. Estrutura do reator membranar fotocatalítico (PMR): I - estágio de vedação na fonte de radiação; II - estágio de interface entre fonte de radiação e elemento filtrante; III - fonte de radiação; IV - entrada de fluido no reator PMR; V - saída de fluido retido da câmara de filtração; VI - saída de fluido permeado; VII - e IX - retentores; VIII - elemento filtrante (catalítico); X - corpo do reator PMR. Desmontando o reator PMR: (a) montada sobre o reservatório; (b) retirada dos estágios de vedação na fonte de radiação; (c) e (d) retirada dos estágios de interface entre fonte de radiação e elemento filtrante.

Desta forma, conforme ilustrado na figura 10b e 10c, o elemento filtrante (VIII) é fixo pelos estágios indicados como II enquanto a fonte de radiação ultravioleta (III) é fixada pelos estágios indicados como I. O reator construído apresenta área membranar de exposição à radiação de aproximadamente 47 cm². A composição deste reator será descrita em tópico relativo a materiais.

II.3 Materiais

II.3.1 Síntese hidrotérmica

- A síntese hidrotérmica das membranas macroporosas de sílica foi efetuada a partir de tubos segmentados de vidro Pyrex® 7740, nas dimensões de dez centímetros de comprimento e respectivos valores de dezoito e vinte milímetros para o diâmetro interno e externo.
- A síntese hidrotérmica do dióxido de titânio foi efetuada com a utilização dos seguintes reagentes:
 - a) placa de titânio metálico (aproximadamente quatro gramas);
 - b) peróxido de hidrogênio cento e trinta volumes, Synth;
 - c) acetilacetonato de ferro (III), Aldrich;
 - d) acetato de cobalto (II), Aldrich;
 - e) etilenodiamina.

II.3.2 Tratamento térmico em atmosfera redutora:

Foram utilizados os materiais descritos a seguir para montagem do aparato experimental [107]:

- tubo de quartzo;
- cilindro de hidrogênio comum;
- sistema de limpeza para o gás hidrogênio;
- mufla com controle de tempo e temperatura (temperatura máxima de 1000 °C);
- par termelétrico acoplado a controlador de temperatura (LECO TEMPRES).

II.3.3 Modificação de membranas macroporosas de sílica:

II.3.3.1 Hidrofobização de sílica macroporosa.

- fluido de silicone polidimetilsiloxano (PDMS 5000 cs) Dow Corning.

II.3.3.2 Dióxido de titânio suportado em membranas de sílica macroporosa.

- dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica;
- dióxido de titânio comercial P-25 DEGUSSA (70% anatase / 30% rutilo).

II.3.4 Construção do piloto de filtração tangencial.

A construção do piloto de filtração foi realizada com as seguintes matérias-primas:

a) Reservatório: conjunto PBA 110 milímetros *Amanco*® (caps, tubo¹ com 0,5 metro de comprimento e anéis poliméricos), pressão máxima de trabalho de 7 atmosferas;

b) Sistema de prospecção: bomba centrífuga *Hiwaki Pumps*®, com capacidade de manutenção de vazão entre 3,8 e 5,0 L/min a 5,0 m.c.a.; dutos flexíveis em poliuretano (8 milímetros) com respectivos conectores de engate rápido, pressão máxima de trabalho de 7 atm; junções em metal (latão);

c) Controle de temperatura (banho termostaticado);

d) Válvulas do tipo agulha: permitem um ajuste fino do fluxo em cada duto e da pressão aplicada ao sistema, em detrimento da agilidade de abertura ou fechamento;

e) Manômetro conectado ao reservatório, com escala para pressões de até dez atmosferas;

f) Reator membrana fotocatalítico integrado, constituído por:

- corpo em nylon;
- conjunto eletrônico e lâmpada germicida de 6 watts (tipo T6);
- peças de fixação em aço inoxidável;
- retentores poliméricos (o-rings).

A construção do reator PMR foi realizada utilizando-se das seguintes matérias-primas e serviços: a) serviços de usinagem²; b) tarugo de nylon 70 mm de diâmetro e 30 centímetros de comprimento;

¹ Obtido por colaboração do DAAE – Araraquara.

² Realizados por colaboração da Escola SENAI Henrique Lupo – Araraquara.

II.3.5 Testes de permeação e ensaios fotocatalíticos:

- solução aquosa *p*-clorofenol em como substrato para a fotodegradação;
- água deionizada purificada por osmose reversa para os testes de permeação;
- membranas macroporosas de sílica obtidas hidrotermicamente (denominada por SIL-HT);
- membranas macroporosas de sílica obtidas hidrotermicamente hidrofobizadas com PDMS-5000 cs (denominada por SIL-HT-HFB)
- membrana de TiO₂ suportada em matriz de sílica macroporosa (denominadas por SIL-HT-P25 e SIL-TIHT).

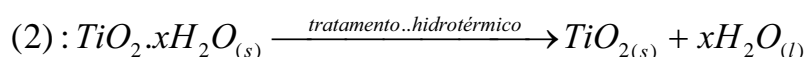
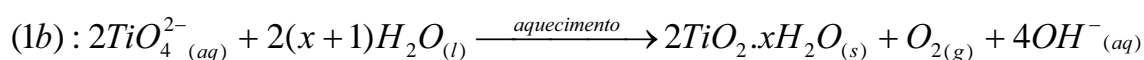
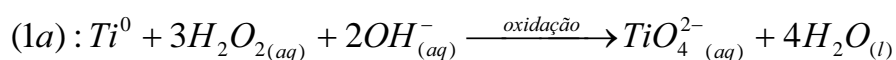
II.4 Métodos

II.4.1 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio.

A obtenção do dióxido de titânio consta de duas etapas [108]:

- 1a) Oxidação de titânio metálico com peróxido de hidrogênio em meio alcalino e à temperatura de 25 °C;
- 1b) Aquecimento da solução resultante do item 1a à temperatura de 70 °C;
- 2) Tratamento hidrotérmico da dispersão coloidal para obtenção do dióxido de titânio ultrafino e com elevada cristalinidade.

As reações químicas das etapas para a obtenção do material podem ser equacionadas da seguinte forma:



As etapas 1a e 1b referem-se à preparação da dispersão coloidal. Efetua-se na etapa 2 a finalização do processo com a obtenção do material na fase cristalina pré-determinada segundo as condições termodinâmicas adotadas.

Para a realização dos tratamentos hidrotérmicos nas autoclaves LECO TEMPRES 150 RB e WTP-1, a dispersão coloidal foi acondicionada em ampolas seladas de vidro Pyrex® para evitar contato da mistura reagente com o interior da autoclave, evitando a contaminação mútua. As ampolas foram dispensadas nos experimentos realizados nas autoclaves JF-50, acondicionando-se a dispersão diretamente no reator. Encaminharam-se, a seguir, as autoclaves seladas ao sistema de aquecimento adequado a cada autoclave. Variaram-se o tempo, a pressão autogênica (por meio do volume de preenchimento do reator) e a temperatura dos tratamentos a fim de melhor compreender o processo sintético deste material.

A fim de otimizar o processo, efetuaram-se tentativas de síntese em tempos de até 60 horas, de acordo com o valor de temperatura adotada. Adotaram-se condições de temperatura de 120 °C a 230 °C. As condições de volume de preenchimento foram limitadas de acordo com a autoclave utilizada, sendo estas:

- 40 e 70% para as autoclaves LECO TEMPRES 150 RB e para a WTP-1 (devido à necessidade de utilização de ampolas);
- 70 e 95% para o reator em aço inoxidável.

Foi adicionada, em determinadas amostras, a quantidade equimolar de etilenodiamina em relação ao titânio. O procedimento adotado para a obtenção e caracterização do dióxido de titânio via síntese hidrotérmica pode ser contemplado no fluxograma disposto na figura 11.

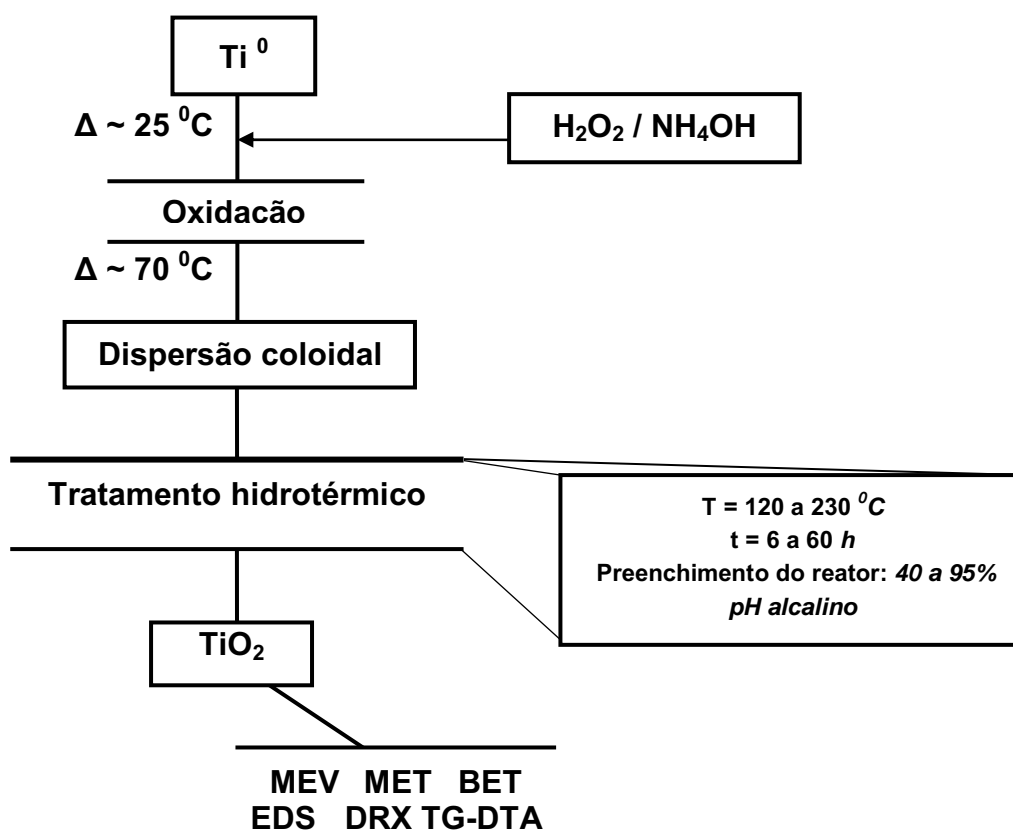


Figura 11. Fluxograma de síntese hidrotérmica e caracterizao do dióxido de titânio.

II.4.2 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio dopado com ferro ou cobalto.

Para a obteno do material dopado com ferro ou cobalto adotou-se uma variao do procedimento supracitado, adicionando-se o dopante  soluo de titânio (anteriormente  formao da disperso coloidal). Utilizaram-se os compostos acetato de cobalto e acetil-acetonato de ferro (III) como fornecedores dos elementos dopantes. O teor de dopante inicialmente intencionado foi de doze e meio por cento em relao ao metal titânio. Estimou-se a quantidade de titânio presente em cada experimento retirando-se a placa do metal após o processo de oxidao e pesando-a imediatamente. Foi adicionada, juntamente com o dopante, a quantidade equimolar de etilenodiamina em relao ao titânio, para atuar como complexante dos metais a fim de promover maior homogeneidade nos materiais. Os procedimentos adotados para a obteno e caracterizao de dióxido de titânio dopado com ferro ou com cobalto, por meio de síntese hidrotérmica, podem ser contemplados no fluxograma disposto na figura 12.

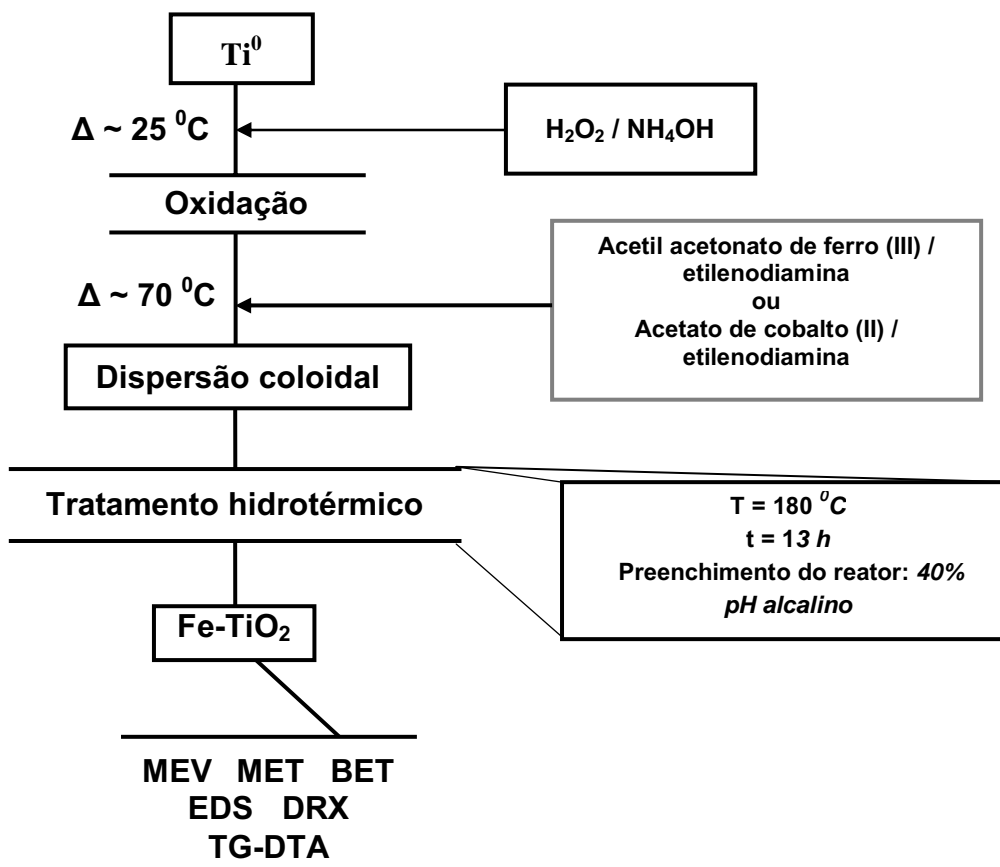


Figura 12. Fluxograma de síntese hidrotérmica e caracterização do dióxido de titânio dopado com ferro ou com cobalto.

II.4.3 Tratamento térmico em atmosfera redutora.

Para a realização do tratamento térmico em atmosfera redutora injetou-se hidrogênio, lavado e seco segundo metodologia de Varanda [107], por uma das extremidades de um tubo de quartzo acoplado a uma mufla. A temperatura da mufla foi controlada por meio de um par termelétrico inserido no interior do tubo de quartzo, próximo à posição da barquinha em que a amostra foi condicionada.

Com o aparato experimental devidamente montado, inseriu-se a barquinha contendo uma pequena quantidade de dióxido de titânio dopado com cobalto pela extremidade oposta à de entrada de hidrogênio. Ajustou-se de maneira qualitativa o fluxo do gás e efetuou-se o tratamento térmico a 450 °C por um período de duas horas. O fluxo de hidrogênio foi mantido até que o sistema se resfriasse a temperatura ambiente. O procedimento adotado para a obtenção e caracterização do nanocompósito Co^0/TiO_2 pode ser contemplado no fluxograma disposto na figura 13.

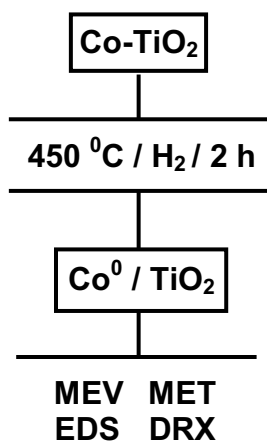


Figura 13. Fluxograma de obtenção e caracterização nanocompósito Co^0/TiO_2 .

II.4.4 Obtenção do dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa.

II.4.4.1 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio incrustado nos poros de sílica macroporosa.

Os testes preliminares para a síntese hidrotérmica do dióxido incrustado nos poros da matriz de sílica foram efetuados na autoclave LECO TEMPRES 150 RB, tratando-se hidrotérmicamente a dispersão coloidal precursora juntamente com um fragmento do suporte, no interior de uma ampola de vidro. Desta forma o material suporte teria os poros preenchidos pela solução de titânio e, ao ser promovida a formação da dispersão coloidal por aquecimento, as partículas seriam formadas no interior dos poros, sendo posteriormente cristalizadas por tratamento hidrotérmico.

Realizou-se a síntese do dióxido de titânio incrustado nos poros de suportes cilíndricos de sílica macroporosa, inserindo-se no reator JF-50 um suporte por experimento, juntamente com a dispersão coloidal precursora preparada conforme citado anteriormente. Efetuou-se o tratamento hidrotérmico a $230\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se grau de preenchimento do reator de noventa e cinco por cento e pressão autogênica de aproximadamente 27 atmosferas. Obteve-se desta forma o elemento filtrante cilíndrico de sílica macroporosa SIL-TIHT.

II.4.4.2 Dióxido de titânio comercial (P-25) sobre superfície longitudinal interna de membrana cilíndrica de sílica macroporosa (SIL-HT-P25).

Preparou-se uma suspensão do material comercial em água, em uma proporção de 2 g/L. Lacrou-se uma das extremidades do suporte cilíndrico e posteriormente acondicionou-se o mesmo no interior de um béquer, na posição vertical e apoiado sobre a extremidade selada. Em seguida inseriu-se 30 mL da suspensão supracitada no suporte e deixou-se o sistema em repouso até que o nível de líquido em seu interior, após escoamento através da membrana, não sofresse mais alteração (esgotamento quase por completo). Efetuou-se novo preenchimento do suporte, inserindo-se neste a suspensão residual (visualmente límpida) retida no béquer. Após secagem a temperatura ambiente promoveu-se a secagem do material a uma temperatura de 120 °C por um período de 12 horas. Realizou-se o mesmo procedimento novamente, invertendo-se a extremidade selada. Após o procedimento de secagem, retirou-se o lacre polimérico e submeteu-se o material ao tratamento térmico a 400 °C por um período de quatro horas.

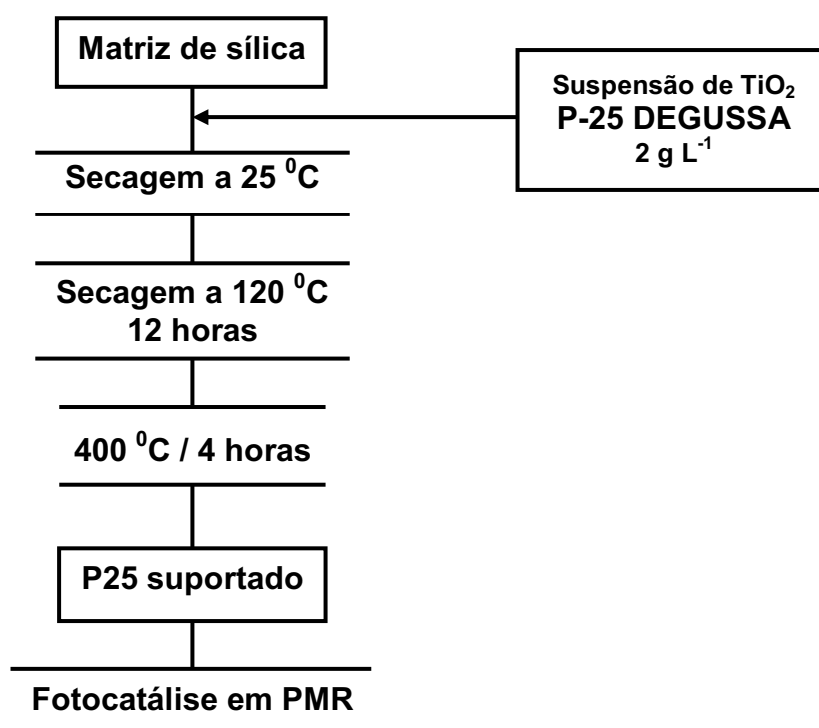


Figura 14. Fluxograma de preparação de membrana de dióxido de titânio P-25 DEGUSSA.

II.4.5 Obtenção de membranas de sílica hidrofóbicas (SIL-HT-HFB).

A modificação da superfície da sílica macroporosa com fluido de silicone PDMS-5000 foi efetuada em uma série de passos descritos a seguir: a) imersão do cilindro de sílica porosa em uma solução aquosa de ácido clorídrico de pH 1; b) imediato acondicionamento do material em um tubo de vidro contendo fluido de silicone suficiente para a imersão do cilindro; c) aquecimento a 150 °C por um período de duas horas; d) lavagem com tetracloreto de carbono ou percloroetileno, após o resfriamento, para retirada do excesso de fluido de silicone.

II.4.6 Testes de permeação e ensaios fotocatalíticos.

II.4.6.1 Testes de permeação.

Testes de permeação foram realizados acoplado-se uma membrana por teste (SIL-HT, SIL-HT-HFB e SIL-HT-P25) ao reator PMR (item III.3.2). Os testes foram efetuados com fluxo interno (circulação da solução) de 102,24 L/hora e mantendo-se a temperatura controlada a 25 °C. A fim de se obter os coeficientes de permeabilidade característicos de cada membrana, buscou-se a determinação do fluxo transmembrana em diferentes valores de pressão, medindo-se para tanto o valor da vazão em cada condição adotada. O valor do intervalo entre a coleta das alíquotas foi dependente do valor de pressão adotado. A pressão do sistema foi controlada por sua conexão a um cilindro de nitrogênio comum e aferida por meio de um manômetro acoplado ao reservatório de fluido.

Para a membrana de sílica não modificada (SIL-HT) registraram-se medidas instantâneas devido a não adequação do equipamento frente aos elevados valores de vazão apresentados, tornando-se inviável manter o sistema em funcionamento pelo período de tempo necessário ao estabelecimento de um patamar de fluxo. Para o material modificado (SIL-HT-HFB e SIL-HT-P25) as medidas foram coletadas em cada valor de pressão até que o sistema entrasse em regime de fluxo transmembranar, anunciado pela oscilação dos valores de vazão em torno de um patamar.

II.4.6.2 Ensaio fotocatalítico.

Ensaio fotocatalítico foram realizados utilizando-se amostras de dióxido de titânio obtido por síntese hidrotérmica (particulado) e P-25 DEGUSSA (particulado e suportado).

Os ensaios para o material particulado foram realizados preparando-se suspensões de cada amostra, em uma proporção de 1 g L⁻¹, em uma solução aquosa de ácido dicloroacético 10⁻³ mol L⁻¹. Durante o período de uma hora as suspensões foram protegidas de qualquer fonte de radiação, por meio de anteparo opaco, a fim de verificar a ocorrência de adsorção do poluente sobre a superfície do material particulado. Efetuou-se a seguir a irradiação de cada suspensão, acondicionada em placa de Petri, durante o período de uma hora, utilizando-se duas lâmpadas UV (germicidas) de 15 watts de potência.

Os ensaios para o material suportado foram realizados acoplado-se uma membrana (SIL-HT-P25) ao reator PMR. O sistema foi abastecido com a solução aquosa de p-clorofenol 10⁻⁴ mol L⁻¹, sendo que os primeiros testes foram realizados em condições de fluxo de recirculação interna de 102,24 L/hora e temperatura de 35 °C, sem aplicação de pressão. Efetuaram-se modificações estruturais no piloto e realizaram-se novos testes com fluxo de recirculação interna de 60 L/hora, a 0,8 bar de pressão e temperatura de 25 °C. Em ambos os testes manteve-se o sistema em funcionamento durante uma hora com a fonte de radiação desligada, a fim de verificar a ocorrência de adsorção do poluente em qualquer parte do conjunto. Após esta primeira etapa ligou-se a fonte de radiação, coletando-se alíquotas para as análises de absorção UV e de TOC. Ressalta-se que a fonte de radiação utilizada pelo *PMR* foi uma lâmpada germicida de 6 watts de potência.

Para o teste realizado sem controle de pressão o permeado foi instantaneamente direcionado ao reservatório, trabalhando-se com o sistema sob pressão atmosférica. Para o teste realizado a pressão de 0,8 bares o permeado foi coletado e periodicamente readicionado ao reservatório, de acordo com o procedimento citado a seguir.

II.4.6.3 Procedimento para reabastecimento do piloto.

Cada vez que o nível do reservatório atingiu um valor mínimo crítico para o funcionamento da bomba de prospecção, durante os testes de permeação ou ensaios fotocatalíticos com pressão induzida, tornou-se necessária a interrupção

momentânea da permeação para o reabastecimento do piloto (figura 8), no intervalo de coleta entre duas alíquotas. A fim de promover o mínimo de perturbação às condições de equilíbrio atingidas no experimento e deter o maior número de variáveis sob controle, adotou-se o seguinte procedimento:

- a) Fechamento da válvula externa do reator PMR, extinguindo-se o fluxo de permeado;
- b) Fechamento sequencial das válvulas de recirculação interna, promovendo o isolamento do reator PMR perante o reservatório e mantendo a pressurização inalterada;
- c) Fechamento da válvula de controle de pressão;
- d) Desligamento da bomba de prospecção;
- e) Abertura da válvula de respiro para liberação da pressão do reservatório;
- f) Reabastecimento do reservatório;
- g) Religação da bomba e circulação do fluído, ainda com o reator isolado, durante cinco minutos a fim de adequar a temperatura no reservatório;
- h) Fechamento do respiro e repressurização do reservatório;
- i) Reabertura sequencial das válvulas para circulação interna no PMR, mantida durante dois minutos adicionais a fim de adequar a temperatura da membrana;
- j) Reabertura da válvula externa e conseqüente reinício do fluxo de permeado;
- l) Ajuste fino da pressão do sistema efetuado periodicamente.

II.5 Caracterização de Amostras

II.5.1 Difratometria de raios X (DRX).

Amostras de dióxido de titânio P25 DEGUSSA e as obtidas por síntese hidrotérmica, bem como seus precursores coloidais após secagem, foram submetidas à análise por difração de raios X pelo método do pó, fazendo-se uso do difratômetro Siemens D5000¹, a fim de identificar as fases presentes. Caracterizaram-se de forma análoga as amostras de dióxido obtidas por hidrotermia dopadas com ferro ou cobalto. A caracterização foi realizada inicialmente em condições analíticas de rotina e posteriormente em condições de velocidade de varredura de 0,02^o/5,0 segundos no intervalo de 20 a 70 graus em 2 θ , a fim de se obter condições mínimas para efetuar cálculos de tamanho médio de cristalito para algumas amostras. O tamanho médio de cristalito (t_c) foi estimado por meio do valor de largura máxima a meia altura para a difração de maior intensidade na direção 101, utilizando-se para tanto da equação Scherrer [110-111]. Fez-se uso do software de refinamento de dados XFIT (X-ray Line Profile Analysis) para obtenção dos valores de largura máxima a meia altura. Os valores estimados foram tabulados e organizados graficamente de forma a expressar variações em 2 θ e no tamanho médio cristalito com relação a fatores como composição do sistema e condições hidrotérmicas de síntese.

Devido ao processo de otimização sofrido pelo método preparativo ao longo do desenvolvimento do projeto, caracterizaram-se as amostras de dióxido de titânio obtidas por síntese hidrotérmica seguindo a um critério de visualização macroscópica. Percebeu-se que, à medida que ocorre a cristalização da fase anatase promove-se uma mudança de aparência macroscópica das amostras. O material, de aparência gelatinosa ou flocosa anterior à cristalização, passa a apresentar-se na forma de uma suspensão coloidal ou com corpo de fundo após o surgimento da fase em questão.

De acordo com este critério não foi realizada a análise por raios X de todas as amostras obtidas, mas apenas de algumas cruciais para o estabelecimento das condições necessárias à cristalização. Estas observações permitiram traçar

algumas conjecturas sobre o comportamento de formação de fases cristalinas neste sistema frente às condições de síntese hidrotérmica.

II.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão e técnicas correlatas (MET) / (XEDS).

Investigou-se por este conjunto de técnicas características como morfologia, tamanho, distribuição de tamanho e regularidade estrutural de nanopartículas obtidas hidrotermicamente de dióxido de titânio puro, dopado com cobalto e dopado com ferro. Utilizou-se de um microscópio Philips CM200¹, operando a 180 kV. Amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto após tratamento térmico em atmosfera redutora também foram submetidas às análises. Diversos sistemas foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) nos modos campo claro, campo escuro, difração eletrônica e alta resolução. Para tanto, as amostras de dióxido de titânio particulado foram dispersas, em teor diminuto, em etanol; posteriormente submeteu-se a suspensão à ação de ultra-som por alguns minutos para garantir a dispersão das partículas, imergindo-se imediatamente nesta suspensão o suporte apropriado à técnica e secando-se em condição ambiente. A partir das micrografias obtidas em campo claro efetuou-se contagem do maior número possível de partículas. Construíram-se posteriormente histogramas e curvas de distribuição de frequência a partir de quais se puderam estimar medidas estatísticas de posição, expressas no tamanho de partícula (d_{TEM}), e de dispersão, como desvio padrão populacional (σ_P), a fim de estimar intervalos de confiança de 95 %. O grau de polidispersividade dos sistemas caracterizados também foi estimado pela relação σ_P/d_{TEM} , a fim de demonstrar o grau de significância do desvio padrão na distribuição de tamanho. O caráter de mono ou policristalinidade de alguns sistemas pode ser diferenciado por meio de análises de alta resolução e de difração eletrônica de área seletiva (SAD). A composição de cada sistema analisado foi verificada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (XEDS), com o auxílio de sonda analisadora PGT acoplada ao microscópio, sendo ainda examinada as propriedades de homogeneidade da composição química de nanopartículas contedoras dos elementos Ferro e Cobalto.

¹ Laboratório de caracterização multiusuário – Instituto de Química de Araraquara.

II.5.3 Microscopia eletrônica de varredura e EDX.

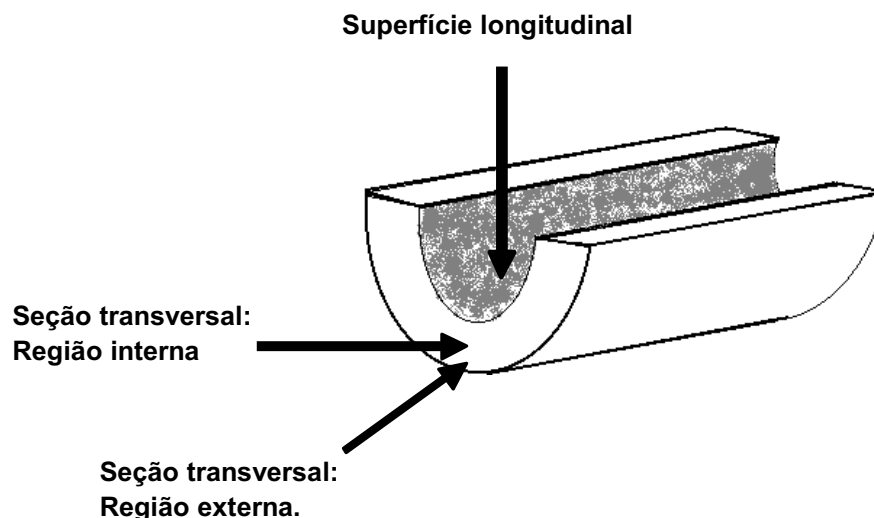
A fim de caracterizar as amostras de dióxido de titânio particulado por microscopia eletrônica de varredura efetuou-se a dispersão de quantidade diminuta das partículas, utilizando-se acetona como solvente; posteriormente gotejou-se cada suspensão em uma lamínula de mica e promoveu-se a secagem em estufa a 60 °C, a fim de proceder às análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mapeamento por raios X e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (XEDS). As amostras obtidas por síntese hidrotérmica de dióxido puro, dopado com ferro ou cobalto, bem como amostras secas da dispersão coloidal precursora, foram submetidas a este rol de análises. Caracterizaram-se similarmente amostras do material dopado com cobalto após tratamento térmico em atmosfera redutora.

Para a caracterização do material suportado, aderiram-se segmentos de suporte (sílica macroporosa) no porta-amostras em posições adequadas a visualização das seções transversal e longitudinal. Realizou-se a análise qualitativa do material suportado nas matrizes de sílica. Análises por mapeamento de raios X foram também realizadas no microscópio de varredura.

Amostras segmentadas conforme descrito no esquema 1 foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-T330 A¹. Foi utilizado um feixe de elétrons de 20 KV. As amostras foram coladas em suportes de alumínio e recobertas por ouro, depositado por "sputtering", utilizando-se um metalizador (BAL-TEC-SCD 050).

¹ Laboratório de caracterização multiusuário – Instituto de Química de Araraquara.

Esquema 1. Representação do corte da matriz e das regiões fotografadas.



II.5.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.

Investigou-se por esta técnica a diminuição da concentração relativa do poluente prioritário 4 – clorofenol em solução aquosa. Para tanto utilizou-se de um espectrômetro *UV-VIS Lambda 14 Perkin Elmer*¹. Coletaram-se alíquotas por um período contínuo de quinze horas e duas últimas coletas com tempos de vinte quatro e vinte seis horas. Durante a primeira hora de fotodegradação foram coletadas quatro alíquotas amostrais e duas alíquotas amostrais por hora durante a segunda e terceira hora. Diminuiu-se a quantidade de alíquotas coletadas por hora ao longo do experimento, devido à esperada diminuição na velocidade de degradação.

II.5.5 Análise de área de superfície.

Submeteram-se as amostras de dióxido de titânio obtidas por síntese hidrotérmica a análise de área de superfície, utilizando-se o equipamento ASAP 2010 V4.02 E², o qual forneceu isotermas de adsorção/dessorção e informações obtidas pelos métodos Langmuir, BET e BJH. Para tanto, cerca de 150 mg de cada amostra foi mantida sob aquecimento a 350 °C durante 12 horas, a fim de minimizar a quantidade de água adsorvida na superfície do material.

¹ Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química de Araraquara.

² Departamento de biotecnologia – Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

II.5.6 Análise de Carbono Orgânico Total (TOC).

Selecionaram-se cinco alíquotas dentre as diversas coletadas durante os experimentos de degradação fotocatalítica, a fim de estimar o teor de substâncias orgânicas residuais após o processo. A análise destrutiva exigiu a utilização de cerca de 4 mL de cada alíquota, sendo utilizado o equipamento TOC-5000 SHIMADSU¹

II.5.7 Análise térmica (TG e DTA).

Com a finalidade de conhecer o comportamento térmico de determinadas amostras, submetem-nas a análise termogravimétrica e termodiferencial, utilizando-se os equipamentos 2960 SDT V3.0F¹ e SDT Q600 V3.4 Build 41². Para tanto, amostras de dióxido de titânio obtidas hidrotermicamente (puro e dopado com cobalto), dos precursores coloidais e de P-25 DEGUSSA forma secas em estufa a 60 °C e posteriormente submetidas à análise, que forneceu dados sobre eventos térmicos relacionados a fenômenos de dessorção e de transformações físico-químicas. As medidas foram realizadas sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

¹ Departamento de Química Analítica – Instituto de Química de Araraquara.

² Laboratório de caracterização multiusuários – Instituto de Química de Araraquara.

III Resultados e discussão

III.1 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio.

Amparado por resultados propostos na literatura em síntese hidrotérmica, os quais demonstram variações significativas nas características do dióxido de titânio obtido em diferentes condições termodinâmicas de síntese, buscaram-se condições limite para a síntese hidrotérmica do dióxido de titânio, variando-se condições de temperatura, pressão e grau de preenchimento do reator.

III.1.1 Condições insuficientes à cristalização do dióxido de titânio.

Desta forma, efetuou-se a tentativa de obtenção do material por tratamento hidrotérmico da dispersão coloidal precursora a 140 °C em diversos tempos de tratamento, acompanhando-se o resultado obtido pelas técnicas anteriormente descritas, além de uma análise visual macroscópica. Os resultados de síntese efetuada na autoclave WTP-1 e de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão para o dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente sob condições insuficientes para a ocorrência de cristalização estão na figura 15.

Verifica-se na micrografia obtida em campo claro que mesmo após 50 horas de tratamento hidrotérmico o sistema não apresenta a aparência característica de um sistema particulado, mas sim a aparência de um sistema flocoso que se estende até a análise macroscópica (visual). Verifica-se, por análise efetuada em condição de campo escuro o aparecimento de poucas partículas difratando mesmo variando-se o ângulo de difração (doble tilt), denotando a formação de poucos núcleos de cristalização nestas condições termodinâmicas, corroborando a afirmação anterior, demonstrando a pobre cristalinidade do sistema e o número diminuto de partículas cristalinas formadas nestas condições de tratamento. Isto nos faz crer que estes núcleos, ao crescerem em tempos maiores, levarão à formação de um sistema com partículas de grande tamanho, desfavorecendo a obtenção de um sistema finamente dividido. Qian et. al. [108] observou similarmente a cristalização insatisfatória do material para períodos breves de tempo, verificando, entretanto, resultado desejado a partir de 12 horas de hidrotermia sob condições de 140 °C.

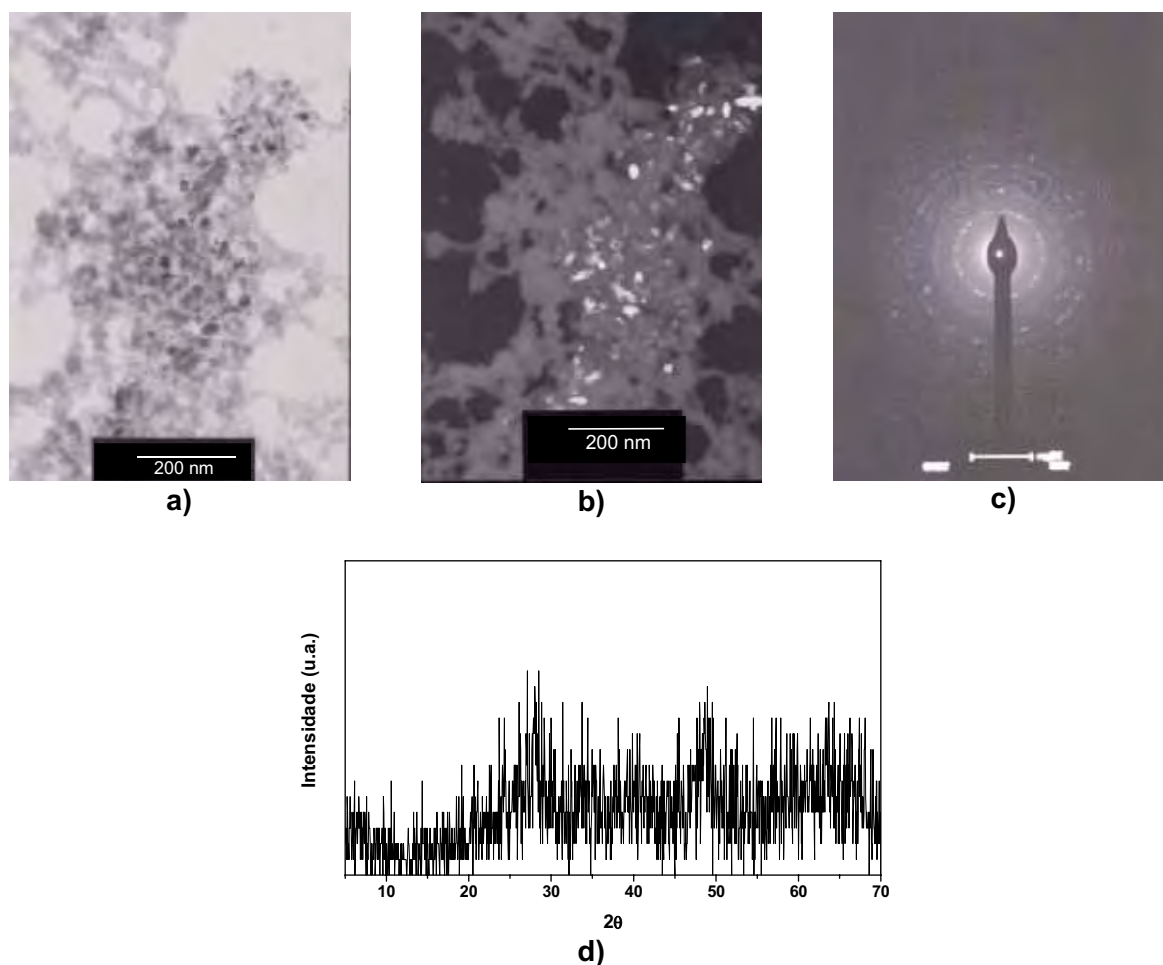


Figura 15. Micrografias (MET) representativas de partículas de dióxido de titânio obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 140°C por 50 horas de tratamento a quarenta por cento do volume de preenchimento do reator: (a) análise em campo claro; (b) análise por campo escuro; (c) padrão de difração sobre microrregião amostral de aparência flocosa, indicando pobre cristalinidade da amostra; (d) difratometria de raios X do pó obtido hidrotérmicamente.

O resultado da difração eletrônica, realizada sobre a região de aparência flocosa, propõe um padrão de difração de acordo com o caráter de pobre cristalinidade do sistema na microrregião evidenciada, amparando as conclusões descritas, juntamente com o resultado obtido por difratometria de raios X. Diversas amostras preparadas sob condições similares de tratamento, em tempos menores, apresentaram o mesmo comportamento. Amostras preparadas em tempo de tratamento hidrotérmico de 60 horas apresentaram o mesmo comportamento macroscópico, mostrando aparência flocosa.

Têm sido publicados na literatura trabalhos específicos sobre a cristalização de titânia controlada por meio de parâmetros como tempo de tratamento e pH do meio. Os trabalhos propõem a obtenção de sistemas

nanoparticulados que podem apresentar elevado grau de cristalinidade, demonstrando a obtenção do material nas fases (puras e em mistura) tanto anatase quanto rutilo e brookita, em condições amenas de temperatura [108][112].

Esses trabalhos propõem favorecimento do processo de cristalização e crescimento de partículas em função da diminuição do pH de tratamento hidrotérmico ou peptização da dispersão coloidal precursora, direcionando o sistema para o estado mais estável termodinamicamente, representado pela fase *rutilo*.

Kang et. al. [112] efetuaram a síntese do dióxido de titânio na fase anatase pura a partir de isopropóxido de titânio por duas rotas, o método solvotérmico e pelo método sol-gel. Obtiveram, utilizando 1,4 – butanodiol como solvente via método solvotérmico, o sistema nanoparticulado almejado, o qual exibiu considerável cristalinidade e área de superfície (121 m²/g), frente à amostra comercial P-25 (~55 m²/g) e a amostra obtida via sol-gel. O material também mostrou superioridade no processo fotodegradativo de clorofórmio (CHCl₃). O estudo propõe como vantagem a obtenção do material a 300 °C sem nenhum outro tipo de tratamento posterior.

Kominami et. al. [15] demonstraram controle dos valores de tamanho de cristalito e de área de superfície, variando-se a temperatura. O estudo propôs a obtenção de titânia via tratamento solvotérmico de *n*-butóxido de titânio em 2-butanol, em condições de temperatura entre 300 e 350 °C, apresentando resultados similares aos anteriormente citados em termos de diâmetro de cristalito e de área de superfície. Acrescentam a característica de estabilidade térmica do material, que mantém satisfatoriamente suas características de área mesmo quando calcinado a 900 °C, sofrendo transição de fase para rutilo. O material mostrou resultados promissores para fotomineralização de ácido acético e para dehidrogenação de 2-propanol em meio aquoso. Xu et. al. [113] mostraram seletividade na obtenção de titanato de bário tetragonal em relação à fase cúbica, demonstrando dependência expressiva do processo em relação à temperatura.

III.1.2 Obtenção da fase anatase por elevação isocórica da pressão.

Após verificar que a variação no tempo, sob condição de temperatura de 140 °C anteriormente adotada, não surtiu efeito em relação à obtenção de qualquer que fosse a fase cristalina do dióxido de titânio, propôs-se uma elevação da energia térmica do sistema, adotando-se o valor 180 °C como nova condição de

temperatura. Manteve-se a condição de grau de preenchimento do reator a 40 % do volume, elevando-se, portanto a pressão por um caminho isocórico e verificando-se o desaparecimento do aspecto flocoso a partir de 12 horas de hidrotermia.

O resultado desta modificação pode ser verificado por difração de raios X, conforme se apresenta na figura 16. Ao compararmos os resultados verificamos uma cristalinidade muito pobre para a amostra obtida a 140 °C (THTi T140 t36 V40), em comparação à cristalinidade observada para a amostra THTi(T180 t13 V40), tendo sido obtido o dióxido de titânio na fase anatase pura, preparada sob condições de 180 °C, 2 atmosferas e 13 horas de tratamento. Verifica-se cristalinidade similar para todas as amostras sintetizadas nestas condições de temperatura. Embora os difratogramas indiquem uma diferença bastante discreta ao compararem-se as amostras de dióxido de titânio obtidas a 180 °C, já é possível verificar uma ordem crescente de intensidade relativa de difração para as amostras: THTi(T180t13V40) < THTiCo(T180t13V40) < THTiCo-R(T180t13V40) < Ti(T180t13V40) < THTiFe(T180t13V40) < Ti(T180t18V40) < P-25 < Ti(T230t13V70). Para as amostras obtidas em mesmas condições de temperatura, tempo e grau de preenchimento, verifica-se o primeiro indício de que o cobalto tenha atuado como inibidor de cristalização da anatase e de que o ferro tenha atuado como indutor de cristalização.

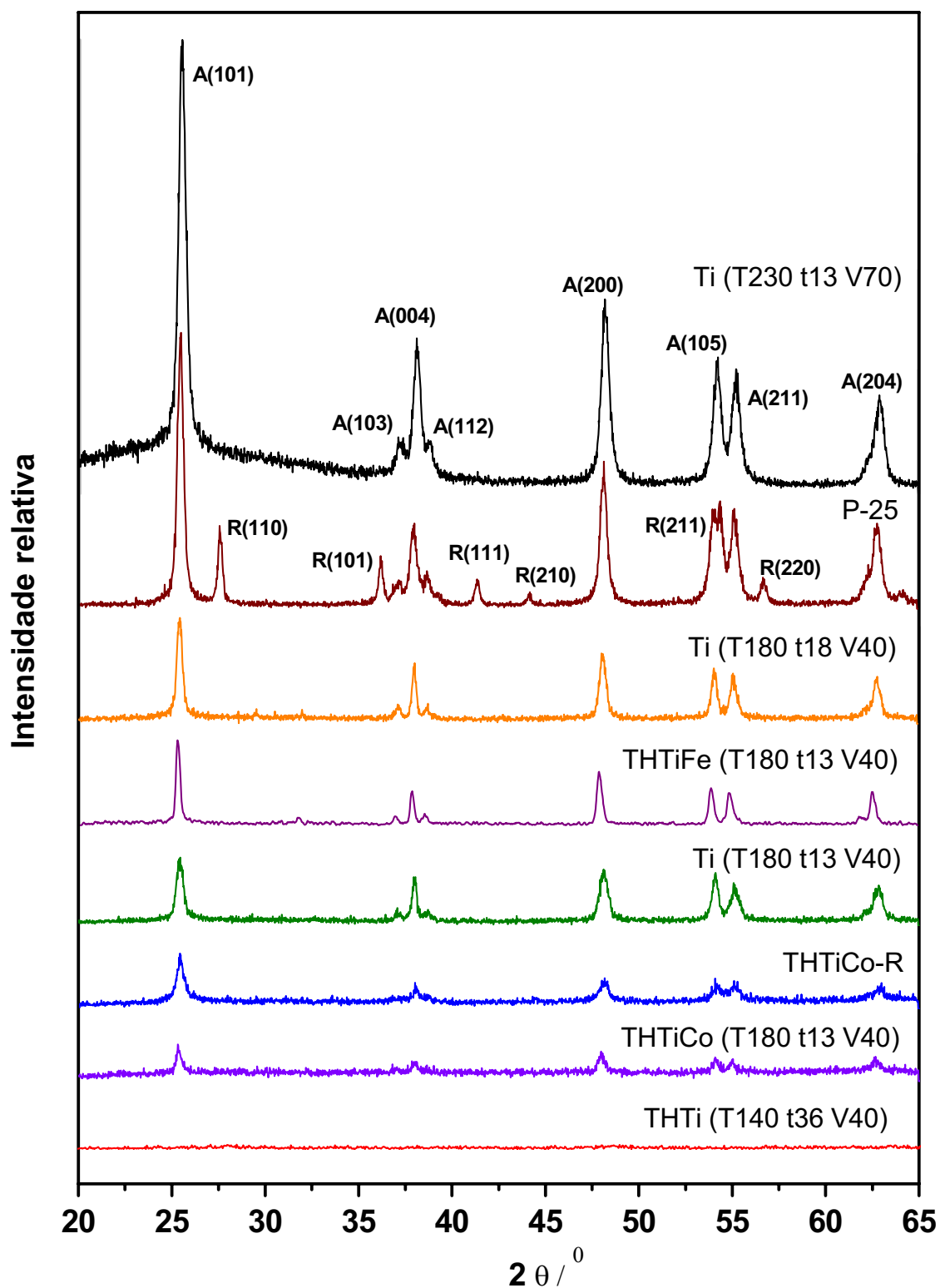


Figura 16. Difratoogramas de raios X referentes às amostras de dióxido de titânio comercial (P-25) e obtidas hidrotérmicamente sob diversas condições, onde se lê nas legendas: THTi (dióxido puro); THTiFe (dopado com ferro); THTiCo (dopado com cobalto) e THTiCo-R (após tratamento térmico em atmosfera redutora); T (temperatura / °C), t (tempo de tratamento hidrotérmico / horas), V (grau de preenchimento / %) e P (pressão / atmosferas). Os planos cristalinos são designados por A (anatase JCPDS 861157) e R (rutile JCPDS 860148).

A necessidade, anteriormente descrita, do aumento de temperatura de 140 para 180 °C a fim de promover a cristalização do material tornou inviável a utilização do vidro autoclavável (Boeco) no qual se pretendia obter o catalisador suportado nas matrizes de sílica macroporosa, fazendo-se necessário buscar outro tipo de ampola que atendesse a esta necessidade e sugerindo-se a concepção dos reatores JF-50. Entre outras consequências, este percalço trouxe evidências da relação entre as condições de temperatura e pressão como influência na formação da fase anatase.

Estas evidências são denotadas pela persistência do aspecto flocoso, similar ao observado anteriormente, ao se elevar a pressão por um caminho isotérmico, em amostras tratadas hidrotermicamente a 180 °C e grau de preenchimento do reator de 70%, em tratamentos que perduraram por até 60 horas. Este comportamento induziu a um novo aumento de temperatura nesta condição de preenchimento para 230 °C, condição em que foi verificada a cristalização da amostra.

Pode-se observar, ainda comparando os difratogramas, a elevada cristalinidade da amostra obtida comercialmente (P-25) e que a elevação da condição de temperatura para 230 °C permitiu a obtenção do material, ainda na fase anatase pura, mas apresentando intensidade relativa de difração superior à do material comercial. Estas diferenças de cristalinidade serão abordadas mais adiante sob a ótica das medidas de tamanho médio de cristalito, juntamente com medidas estatísticas de contagem para tamanho de partícula. Yang et. al. [112] compararam a cristalinidade de amostras de titânia obtidas hidrotermicamente acima de 200 °C, verificando a influência de agentes peptizantes ou mineralizantes como HNO₃, NH₄OH ou TENOH (hidróxido de tetraetilamônio).

Verificou-se o mesmo comportamento, com a persistência do aspecto flocoso, para amostras tratadas hidrotermicamente a 230 °C e grau de preenchimento de 90% do reator na autoclave WTP-1 condição em que se atingiu o valor de 27 atmosferas. Este resultado demonstrou ser inviável, ainda que desejável, uma tentativa de aumento de temperatura ao trabalhar com os reatores JF-50, devido ao limite de pressão de 20 atmosferas pré-estabelecido como parâmetro de segurança, motivo pelo qual não se obteve amostras cristalinas para valores de grau de preenchimento acima de 70%.

A tendência verificada pode ser ilustrada de forma mais abrangente por meio do diagrama PVT, apresentado na figura 17, construído a partir das informações anteriormente discutidas.

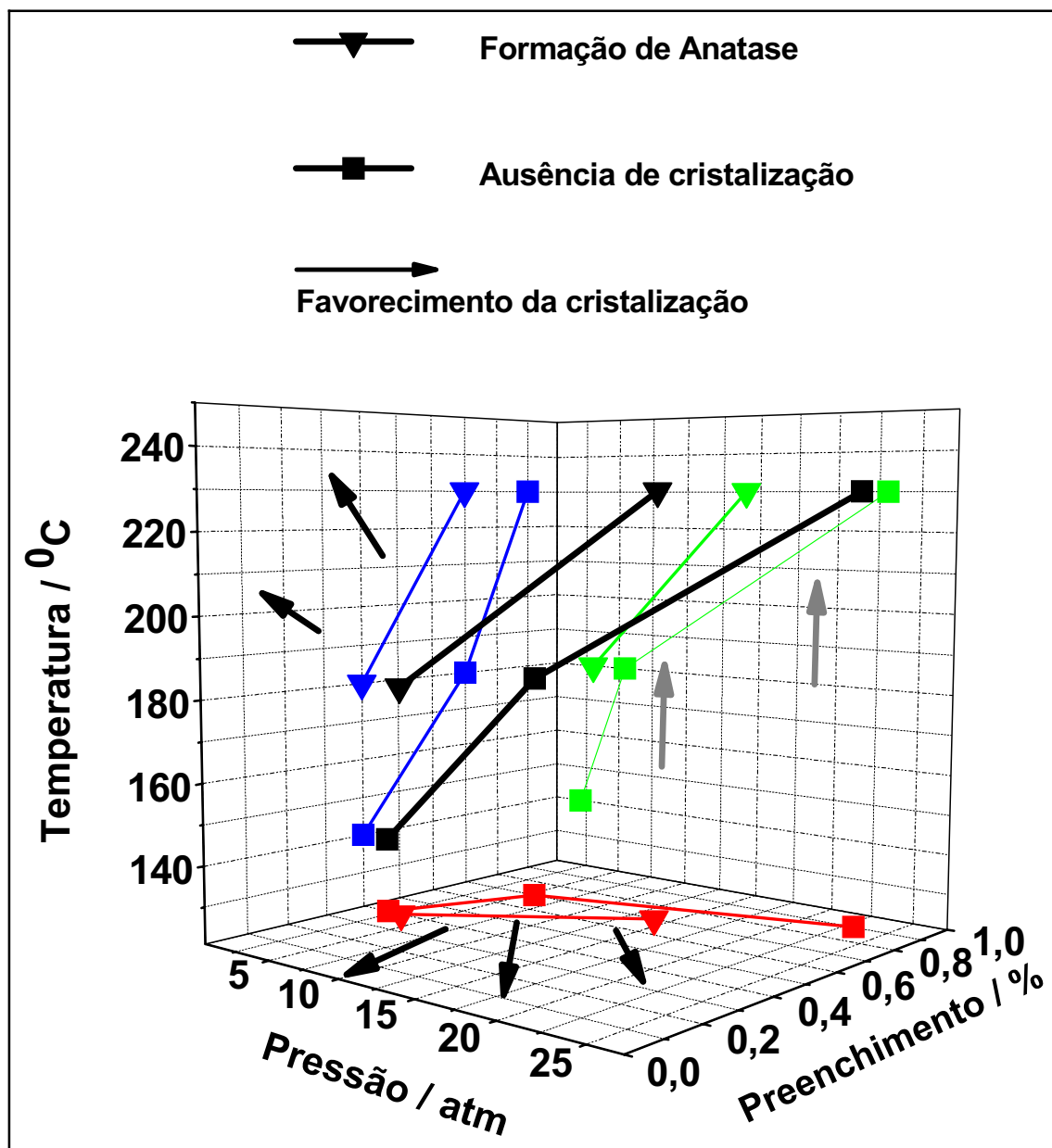


Figura 17. Diagrama PVT demonstrando tendência de favorecimento da formação da fase cristalina anatase durante a síntese hidrotérmica do dióxido de titânio. Projeções no plano: PV; VT; PT; as setas indicam a tendência de favorecimento da cristalização projetada no plano designado.

Ao analisarmos as projeções em cada plano podemos inferir brevemente sobre a influência de modificações nas variáveis de estado relativas ao sistema como condições de pressão, temperatura e volume. Neste diagrama, cada plano de projeção exprime o comportamento do sistema em relação a uma variável isolada. Entende-se que a maneira mais adequada de se analisar o diagrama é considerar

pares de planos de projeção, sendo o primeiro a ação e o segundo a consequência. Desta forma teremos que:

- Para volume constante, verifica-se no plano de projeção **PV** o favorecimento do processo de cristalização por elevação da pressão e como consequência tem-se no plano de projeção **VT** a necessidade de elevação da temperatura, o que acarreta na elevação isocórica da pressão;
- Para pressão constante, verifica-se no plano de projeção **PV** o favorecimento do processo por diminuição do volume e tem-se, portanto, como consequente necessidade a elevação da temperatura no plano **PT**, consistindo na elevação isobárica da temperatura.
- Similarmente, para condições de temperatura constante, verifica-se no plano de projeção **PT** o favorecimento do processo por diminuição da pressão e consequente diminuição do volume no plano de projeção **VT**, consistindo na diminuição isotérmica de pressão.

Em trabalho de revisão, Fernández-Prini e Japas [113], ao compararem uma série de resultados de trabalhos sobre a descrição físico-química dos sistemas fluídos, propuseram uma abordagem microscópica das transformações em função de interações soluto-solvente expressa por uma quantidade denominada por função de distribuição dos pares ($g_{ij}(r; T, \rho)$). Esta função denota padrões de distribuição de probabilidades de se encontrar uma partícula i a uma distância r de uma partícula j , mostrando diferenciações marcantes em termos de estado de agregação da matéria. Desta forma a função de distribuição $g_{ij}(r; T, \rho)$ sofreria alargamento em função de r à medida que se diminui a densidade do meio, aumentando assim o número de possibilidades de interações entre partículas, em termos de distâncias entre as partículas. Reporta-se também o aumento do excesso de moléculas de solvente na superfície do soluto, não havendo até então evidências comprobatórias do efeito desta quantidade sobre o processo de organização dos sólidos em meio solvotérmico. De qualquer forma, esta abordagem corrobora os resultados experimentais expressos no diagrama PVT disposto na figura 17.

Considera-se que estas relações sejam tão importantes para o processo de transformação química pretendido quanto outras variáveis como pH do meio [108][112], força iônica [115], tipo de eletrólito utilizado ou ainda tempo de

envelhecimento, variáveis amplamente abordadas na literatura como forma de controle de propriedades do sistema como cristalinidade, presença e proporção de fases cristalinas, tamanho e forma de partícula, área superficial e outras propriedades físico-químicas dos materiais.

III.1.3 Análise microscópica de nanopartículas de dióxido de titânio.

As fotomicrografias ilustradas na figura 18 são representativas das partículas de dióxido de titânio obtido em condições hidrotérmicas adequadas à cristalização da fase anatase.

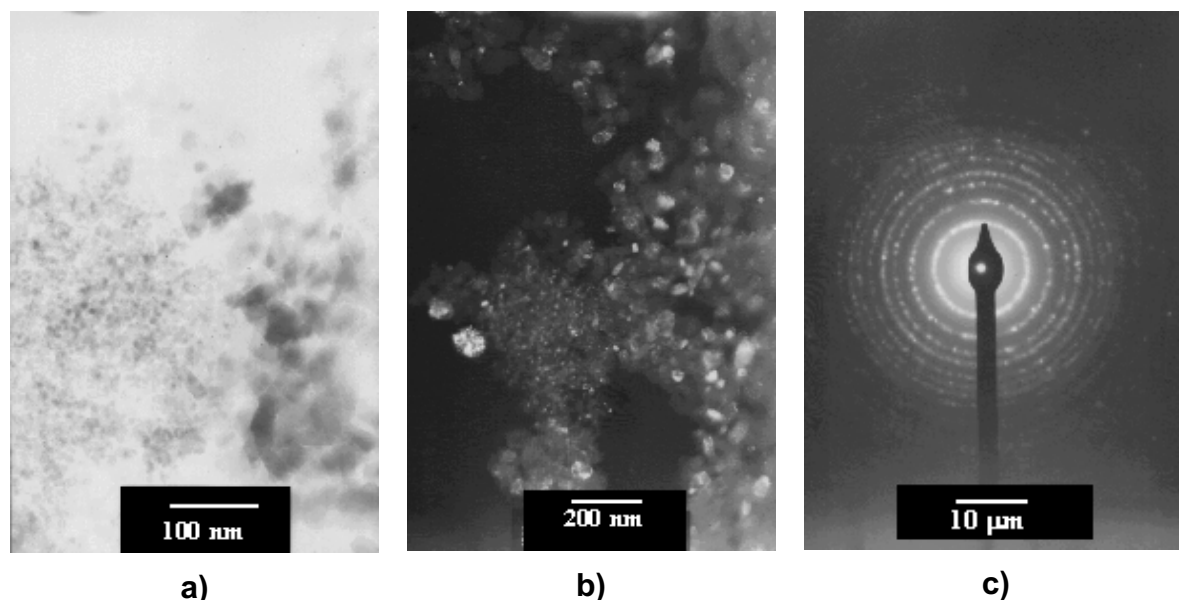


Figura 18. Representação de partículas de dióxido de titânio obtidas hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento em autoclave LECO TEMPRES 150 RB: (a) micrografia (MET) obtida em campo claro; (b) micrografia (TEM) obtida em campo escuro; c) Padrão de difração eletrônica sobre partícula diminuta.

Verifica-se, em uma análise inicial da fotomicrografia em campo claro, a presença de duas famílias de partículas submicrométricas, uma da ordem de 10 nm e outra da ordem 40 nm. A análise em modo campo escuro denota a difração das inúmeras partículas que estão orientadas no plano de Bragg, sendo verificado durante a análise a difração de outras, que aqui não estão em condição de difração, ao variar-se o ângulo da radiação (doble tilt). Padrões de difração de elétrons que focalizaram individualmente partículas maiores e partículas menores deste sistema mostraram-se característicos de sistemas policristalinos e podem ser representados pela fotomicrografia da figura 13c.

Estimou-se o tamanho das partículas constituintes deste sistema por contagem de 92 partículas, organizando-se os dados referentes a esta estimativa em um histograma, conforme disposto na figura 19a, a fim de demonstrar a presença proeminente de uma classe modal com intervalo de tamanho entre 7 e 9 nm.

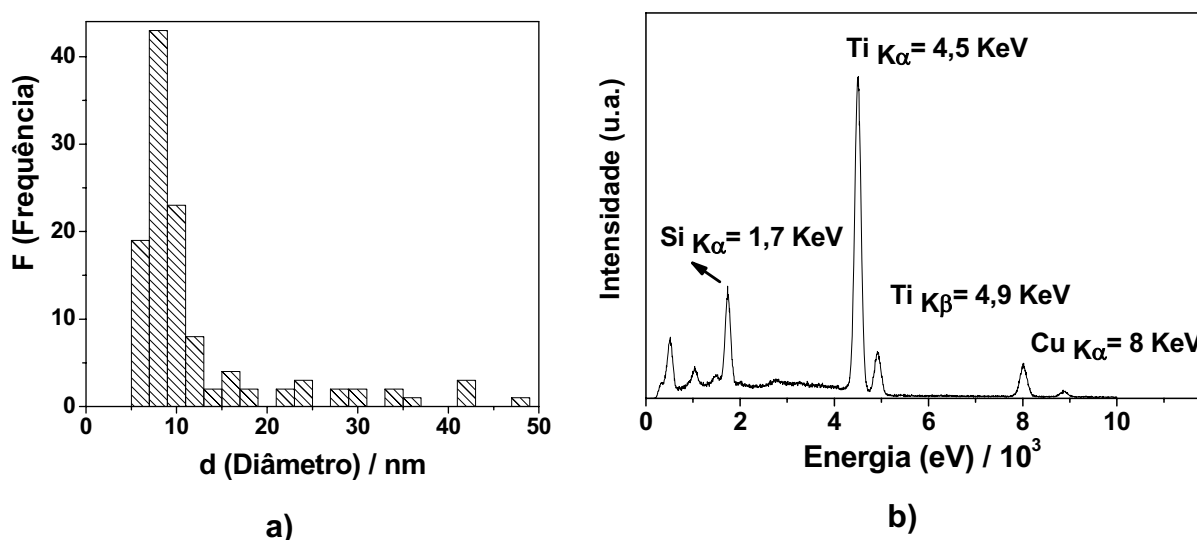


Figura 19. Dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente a 180°C por 13 horas de tratamento, autoclave LECO TEMPRES 150 RB: (a) histograma de distribuição de tamanho de partícula; (b) Espectro EDX representativo.

A composição do material foi qualitativamente demonstrada por EDX (figura 19b), observando-se as energias características para o metal titânio e para o elemento silício, cuja origem é atribuída a lixiviação das ampolas de vidro em que esta amostra foi obtida. O valor do diâmetro modal (d_{MET}) foi estimado por ajuste aos valores médios de cada classe, conforme pode ser visualizado na figura 20.

Determinou-se o intervalo de confiança de 95% para o diâmetro modal e para o desvio padrão populacional. Aceitaram-se como flutuações do fenômeno aleatório os valores de tamanho de partícula que não se ajustaram à curva de distribuição baseada no intervalo modal, de forma que estas têm contribuição marcante no valor do desvio padrão populacional. Estas flutuações são referentes à detecção de determinada quantidade de partículas que se distribuem acima dos 20 nm, acrescentando de sobremaneira a variabilidade e aumentando o grau de flutuação da variável tamanho de partícula, a ser estudada neste sistema. Representam-se, para fins didáticos, as curvas para a primeira e segunda derivadas do ajuste, destacando-se os valores do primeiro momento (moda) e do segundo

momento (desvio padrão populacional). Discutir-se-á os valores obtidos posteriormente ao agrupá-los juntamente aos de outras condições sintéticas e aos valores de tamanho médio de cristalito determinados por difração de raios X.

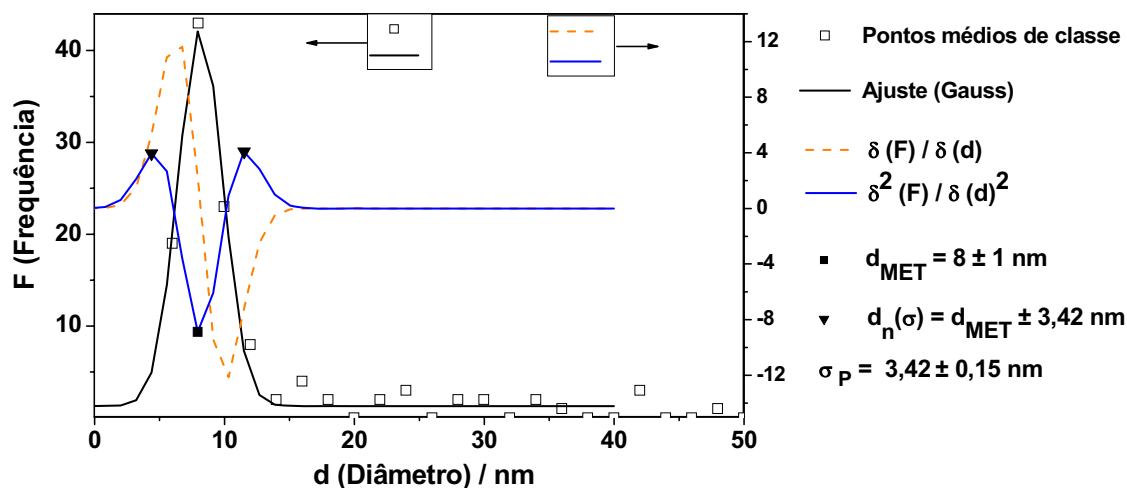


Figura 20. Ajuste ao histograma de tamanho de partículas de dióxido de titânio obtidas hidrotermicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento: (□) Pontos médios de classe do histograma; (—) ajuste da gaussiana aos pontos médios do histograma; (---) primeira derivada do ajuste; (—) segunda derivada do ajuste; (■) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (▼) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. N=92.

Este grupo de resultados é coerente com a literatura que iniciou este trabalho [108], apresentando aspecto e dimensões das partículas similares. Desta forma, havendo ainda parâmetros experimentais a serem explorados como variação do teor de titânio na dispersão coloidal precursora, temperatura e pressão de tratamento hidrotérmico ou ainda tempo de envelhecimento da dispersão coloidal precursora antes da hidrotérmia, acredita-se que ainda se possa otimizar o processo de forma a diminuir o grau de dispersão e a dimensão destas partículas.

A intenção de sintetizar dióxido de titânio incrustado nos poros das matrizes cilíndricas de sílica macroporosa (seção III.2.1), impôs neste ponto do trabalho um obstáculo importante, pois seria impossível fazê-lo na autoclave LECO TEMPRES 150 RB, devido ao seu diâmetro interno disponível ser insuficiente para acomodar a matriz a ser utilizada no sistema fotocatalítico proposto. Desta forma adotou-se a utilização da autoclave WTP-1, cujo volume interno é de 1000 mL.

Obviamente restava a dúvida sobre a reprodutibilidade da síntese, a qual pode ser resolvida ao preparar-se o material na mesma condição adotada

anteriormente, obtendo-se resultado bastante similar, em termos de tamanho de partículas. Os resultados da síntese estão nas micrografias dispostas na figura 21.

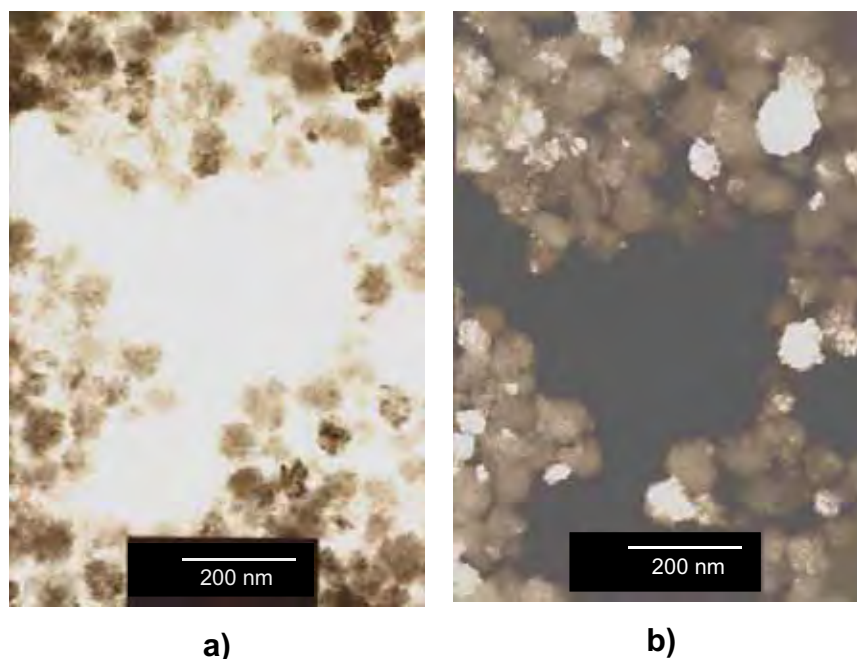


Figura 21. Micrografias (MET) representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de duas atmosferas de pressão, 180 °C e 13 horas de tratamento a quarenta por cento do volume de preenchimento do reator, autoclave WTP-1: a) campo claro; b) campo escuro.

Verifica-se na micrografia realizada em campo claro (figura 21a), a formação de um sistema nanoparticulado, no qual partículas finamente divididas estão regularmente agregadas ao longo de todo o sistema, aceitando-se que estas partículas sejam representativas. A ocorrência de agregação de partículas primárias de titânia tem sido verificada e mensurada, após a hidrotermia, por espalhamento de luz de suspensões aquosas, por Ito et. al. [116]. Em comparação com o sistema obtido anteriormente, pode-se observar uma maior tendência à agregação das partículas.

Verifica-se na micrografia realizada em campo escuro (figura 21b), que estas partículas são predominantemente cristalinas, indicando que o aumento da temperatura foi eficaz no processo de cristalização. Sugere-se, ainda, que esta cristalização ocorreu com a formação de um número elevado de núcleos de crescimento, o que pode favorecer a morfologia do sistema, no sentido de minimizar a dimensão das partículas, para o qual se esperava uma maior uniformidade tratando-se de tamanho e forma das partículas.

A dimensão das partículas primárias foi mensurada pela contagem de 97 partículas, permitindo a construção do histograma da figura 22. As estimativas obtidas a partir do histograma indicam a similaridade na ordem de grandeza das partículas primárias analisadas nas figuras 18 e 19. Esta informação denota, de forma ainda que rudimentar, a reprodutibilidade do método ao realizarmos a síntese em autoclaves diferentes.

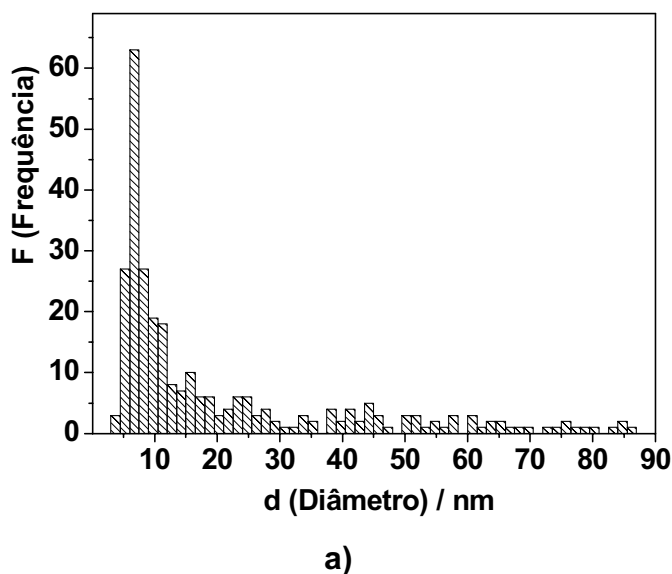


Figura 22. Dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento, autoclave WTP-1: (a) histograma representativo de distribuição de tamanho de partícula. N=97.

Com a finalidade de se verificar a influência do grau de preenchimento do reator sobre as características morfológicas deste sistema particulado, realizou-se nova série de sínteses, elevando-se o grau de preenchimento para setenta por cento do volume total do reator. Ressalta-se que neste grau de preenchimento não foi verificada a cristalização à temperatura de 180 °C, obtendo-se um sistema opalescente e flocoso, mesmo para elevados valores de tempo de tratamento, mostrando-se não cristalino quando caracterizado por difração de raios X.

A fim de se promover a cristalização, adotou-se nova condição de temperatura, realizando-se o tratamento hidrotérmico a 230 °C, condição satisfatória ao resultado almejado para o processo. Esta síntese foi conduzida em um dos reatores JF-50, de maneira a otimizar o processo para efetuar a síntese na presença de suportes porosos. Os resultados desta síntese são apresentados a seguir nas figuras 23 a 28. Ressalta-se a presença do elemento Al, designada por

XEDS (figura 23c), causada pela dissolução progressiva do retentor utilizado na tampa do reator e do silício oriundo de um fragmento de sílica macroporosa.

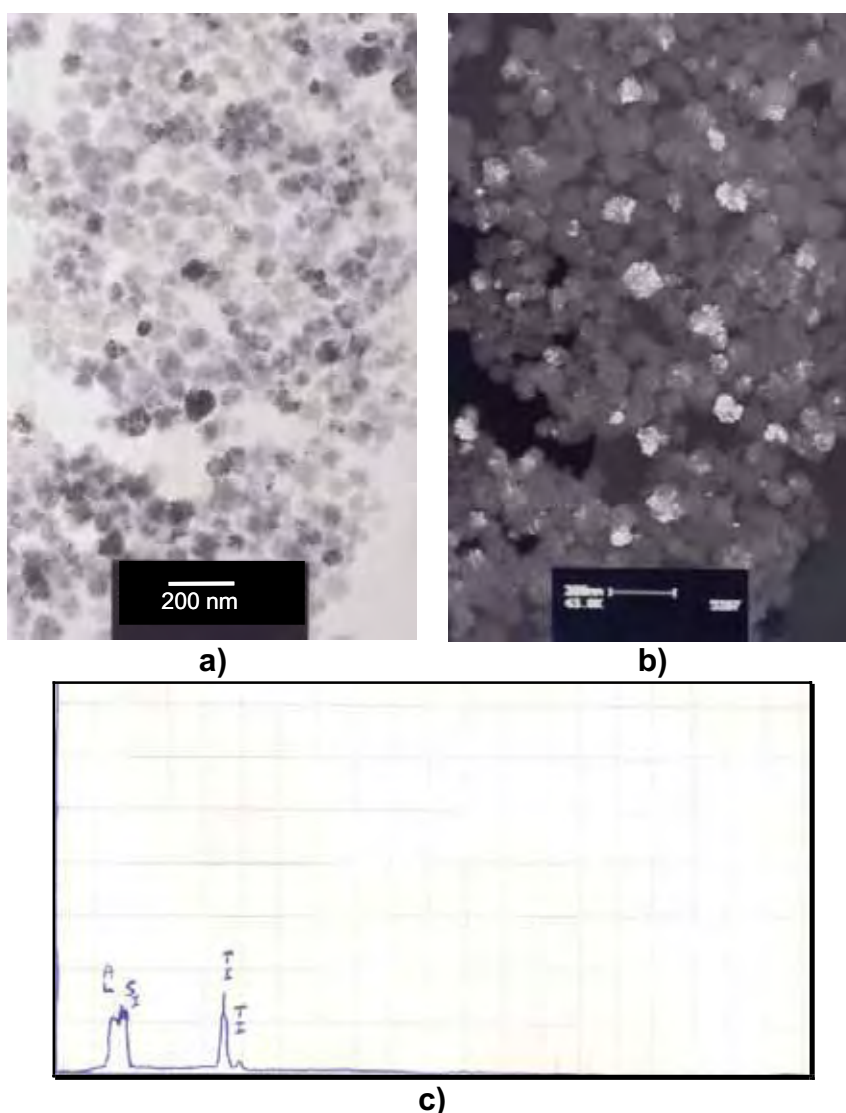


Figura 23. Micrografias (MET) representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento e 70 % de preenchimento do reator (JF-50): a) campo claro; b) campo escuro. c) EDX (MEV).

Promoveu-se a cristalização regular do dióxido de titânio, conforme se verifica por meio da micrografia obtida em campo escuro (figura 23b). Verificou-se a formação de um sistema de partículas organizadas em agregados, os quais apresentam relativa regularidade de forma, conforme se verifica na micrografia obtida em campo claro (figura 23a).

Esta amostra foi analisada novamente, após a instalação de uma câmara digital no microscópio eletrônico de transmissão deste Instituto, a fim de complementar a análise na busca pela compreensão deste sistema, conforme

ilustrado na figura 24, demonstrando de forma mais expressiva o comportamento do sistema. A contagem de 263 partículas possibilitou a construção do histograma disposto na figura 24c, demonstrando relativa uniformidade de tamanho dos aglomerados, com intervalo de classe modal de 100 a 115 nm.

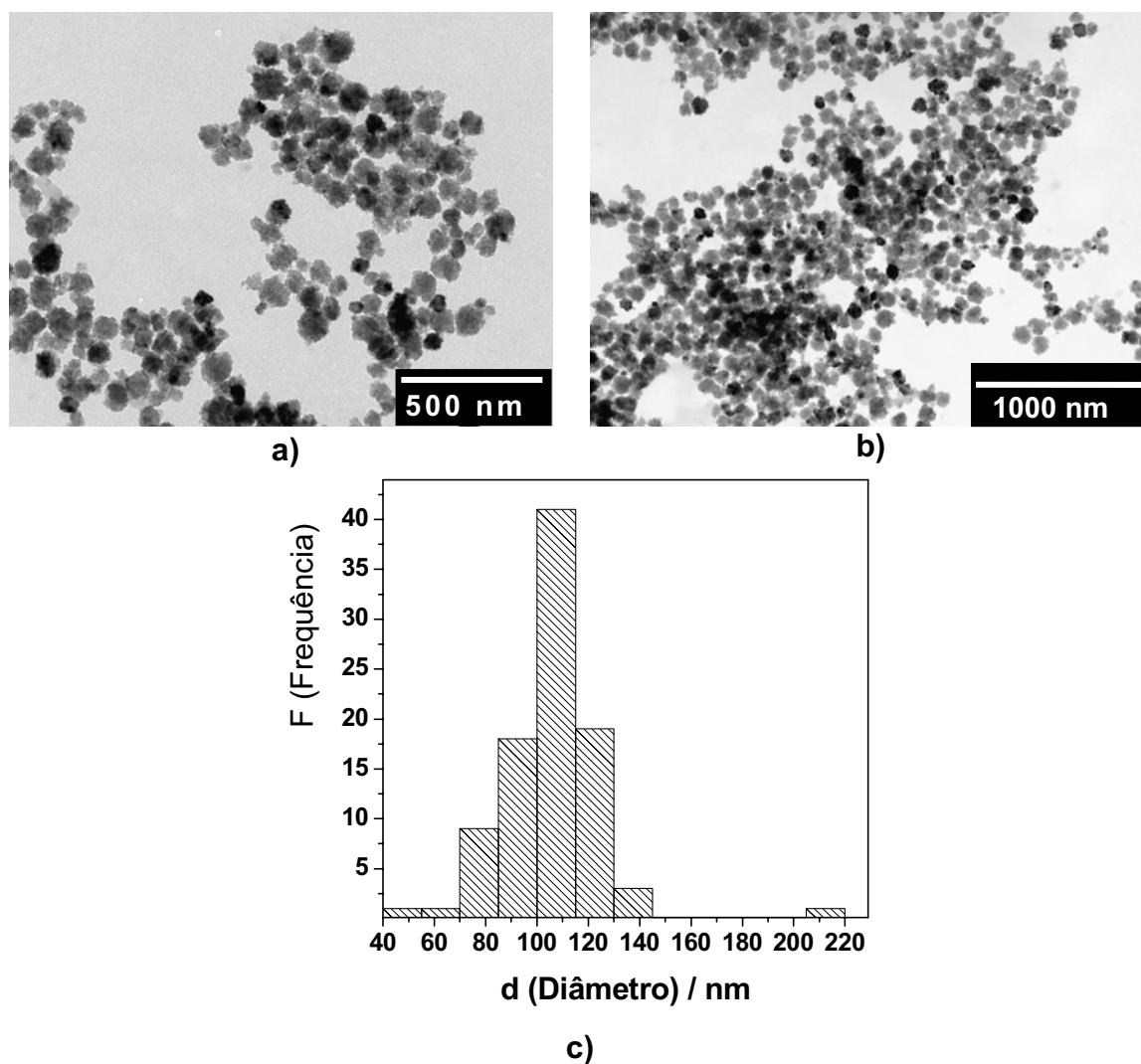


Figura 24. Micrografias (MET) campo claro representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento a setenta por cento do volume de preenchimento do reator (JF-50); (c) histograma de distribuição de tamanho de partícula.

Estimou-se a dimensão dos esferóides analisados na micrografia da figura 19a, dispendo-se na figura 20 as curvas referentes ao ajuste de uma curva de distribuição de frequência ao histograma e às primeira e segunda derivadas, representando respectivamente a moda e o desvio padrão populacional, sendo $d_{MET}=107 \pm 3$ nm e $\sigma_P=25,16 \pm 1,60$ nm os respectivos intervalos de confiança de 95% para o diâmetro modal e para o desvio padrão populacional. Os resultados da

caracterização de área superficial (BET) indicaram o valor $d_{\text{BET}} \sim 25$ nm, corroborando a hipótese da agregação de partículas primárias nesta amostra. Ito et. al. afirmam ter estimado a dimensão de agregados de partículas em torno de 100 nm, por meio de espalhamento de luz, e o tamanho das partículas primárias por meio de cálculos, utilizando-se do valor de área superficial obtido por BET [123].

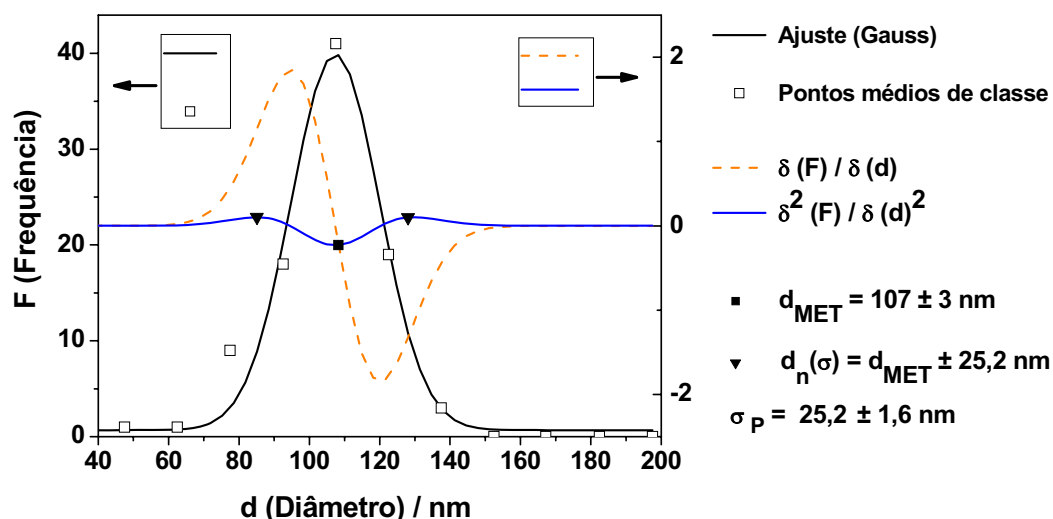


Figura 25. Dióxido de titânio obtido hidrotérmicamente a 230°C por 13 horas de tratamento, grau de preenchimento a 70 % e 15 atmosferas, autoclave WTP-1: Ajuste ao histograma: (\square) Pontos médios de classe; ($-$) ajuste da gaussiana aos pontos médios; ($---$) primeira derivada do ajuste; ($-$) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. $N=263$.

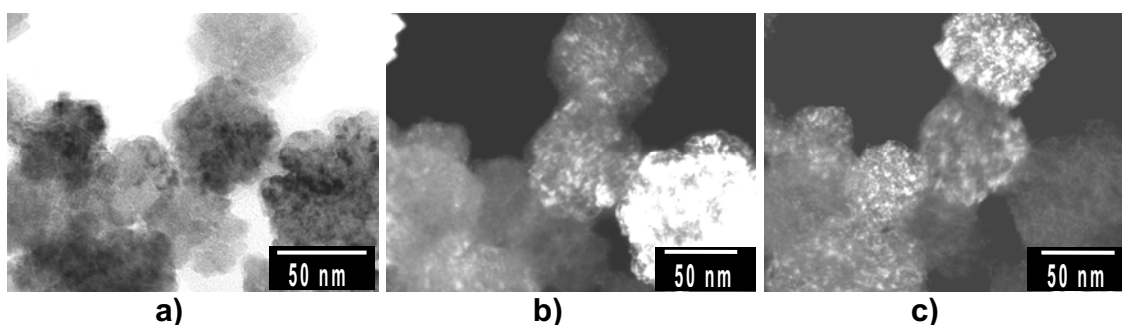


Figura 26. Micrografias (MET) representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230°C e treze horas de tratamento a setenta por cento do volume de preenchimento do reator: a) campo claro; b) e c) campo escuro.

A cristalinidade e a regularidade de tamanho e forma do sistema foram ainda evidenciadas pelas micrografias apresentadas na figura 26. Verifica-se nas micrografias obtidas em campo escuro, dispostas em 26b e 26c, que estas partículas esferoidais apresentam inúmeros pontos de difração atribuídos a

partículas primárias. Estes resultados indicam um aspecto rugoso, ou que cada esferóide seja na verdade formado pela agregação de inúmeras partículas.

Sugere-se que estas partículas diminutas que se agregaram apresentam boa regularidade de forma e de tamanho, por terem formado agregados de forma e tamanho similares. Quanto ao motivo para a ocorrência da agregação pode-se considerar duas hipóteses: a) atração entre partículas independentes para satisfazer uma diminuição de energia livre de superfície [113][117]; b) início de processo de sinterização ocasionado pelo tratamento hidrotérmico [9].

Conforme demonstrado nas micrografias da figura 27 pode-se enfim verificar que realmente estes esferóides são formados por agregação de inúmeras partículas minúsculas, buscando-se região apropriada para a realização de uma análise por alta resolução. Esta afirmação é evidenciada na micrografia obtida em campo claro, disposta em 27c.

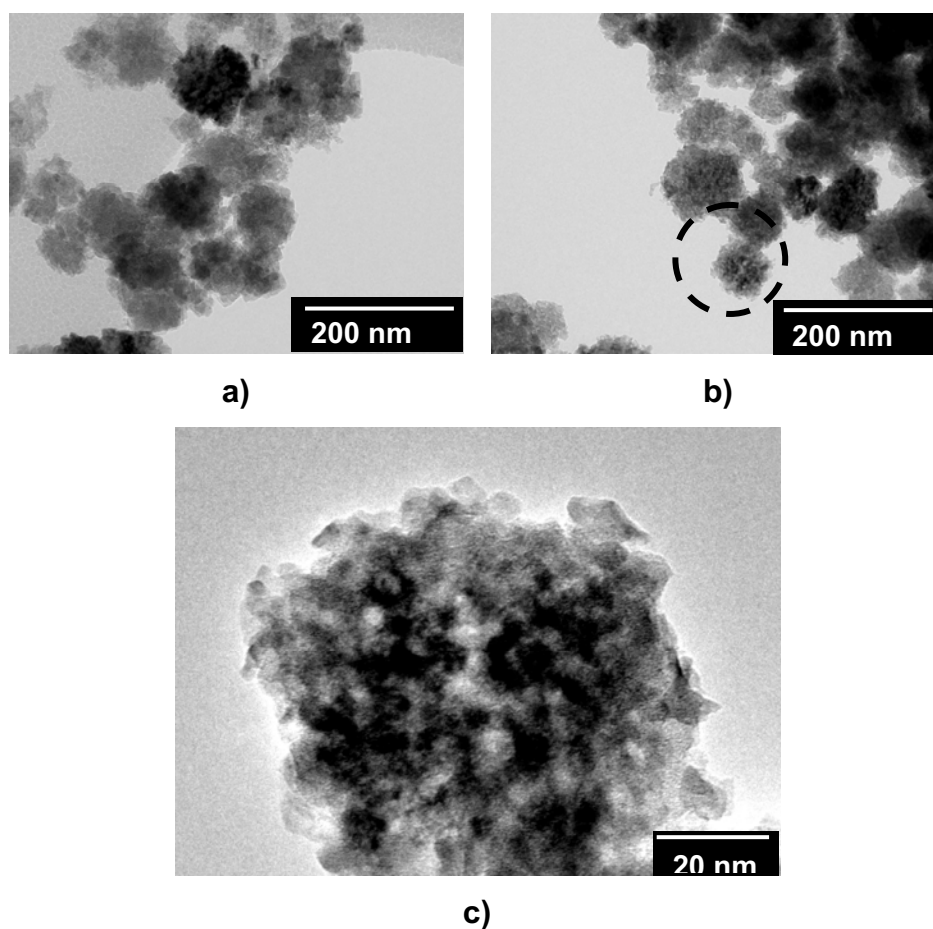


Figura 27. Micrografias (MET) obtidas em campo claro, representativas de nanopartículas de dióxido de titânio anatase THTi(T230t13V70): a) e b) busca por região adequada a análise por alta resolução; c) agregado analisado por alta resolução (ampliação da região demarcada em b).

Apresenta-se na figura 28a o resultado da análise por alta resolução sobre o agregado esferoidal mostrado na figura 27c. Observa-se, ainda, alinhamento dos planos cristalinos ao longo de toda a região analisada, sendo a distância entre os planos estimada em 3,65 Å, correspondente a distância entre os planos 101 da fase anatase (JCPDS 86-1155), sugerindo-se que durante o tratamento hidrotérmico estas partículas tenham sido organizadas, orientando-se de maneira a buscar estabilidade da superfície. Este fenômeno têm sido reportado como reconstrução superficial do TiO_2 , sendo atribuído a presença de defeitos como vacâncias de oxigênio e titânio intersticial [150].

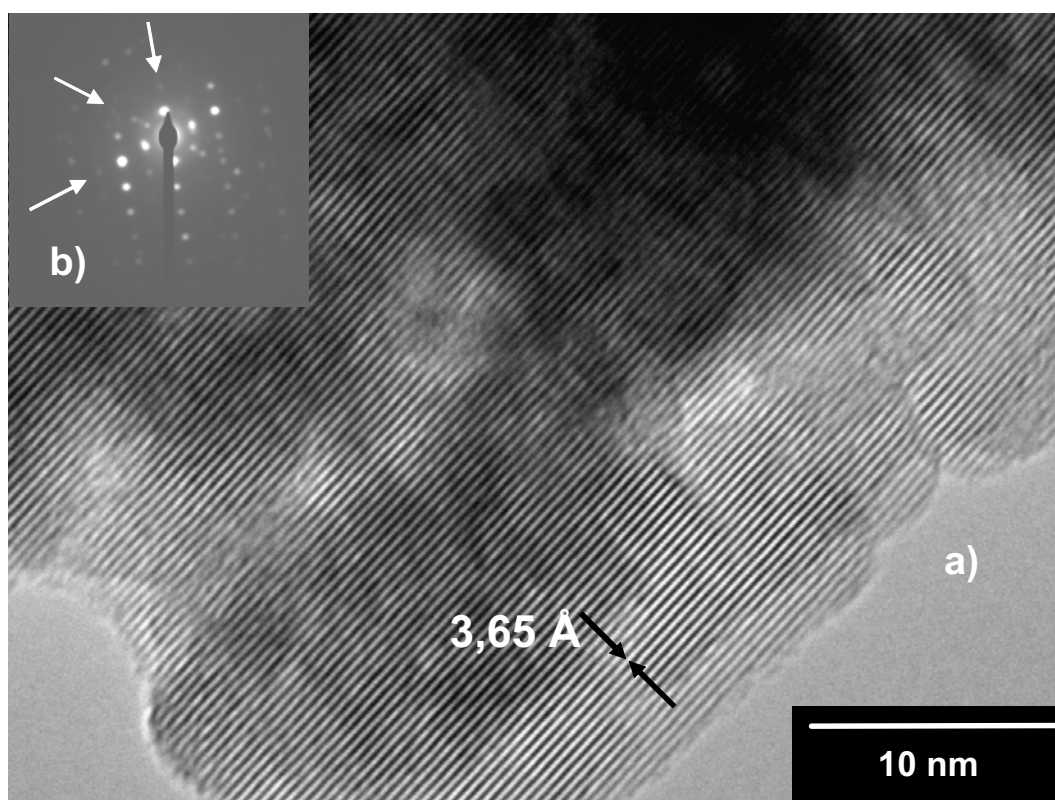


Figura 28. Micrografias (MET) ilustrativas de partículas de dióxido de titânio anatase obtido por síntese hidrotérmica sob condições de 15 atmosferas de pressão, 230 °C e treze horas de tratamento a setenta por cento do volume de preenchimento do reator: a) alta resolução sobre a extremidade do agregado disposto em 22(c); b) padrão de difração eletrônica obtido sobre o mesmo agregado.

Este comportamento pode ainda ser evidenciado pelo padrão de difração de elétrons (figura 28b) obtido sobre a extremidade de um destes aglomerados, o qual se apresenta característico de materiais monocristalinos, apresentando, entretanto a impressão de que não se obteve alinhamento perfeito ao eixo de zona, ocasionando diferença de intensidade entre os pontos de difração. Consideram-se

duas hipóteses para este efeito: falha durante a análise; interferência entre os padrões destas inúmeras partículas que formam os aglomerados ao não apresentarem organização perfeita no alinhamento dos planos cristalinos quando se comparam diferentes regiões da micrografia.

III.1.4 Análise microscópica de nanopartículas de dióxido de titânio dopado com metais de transição.

III.1.4.1 Dióxido de titânio dopado com cobalto.

A figura 29 congrega os resultados representativos para o dióxido de titânio obtido hidrotermicamente dopado com cobalto. Confirma-se, em uma análise inicial da micrografia em campo claro, a presença de nanopartículas apresentando, entretanto, regularidade insatisfatória tanto em forma quanto em tamanho. Com o intuito de qualificar a composição do material e verificar a homogeneidade do elemento cobalto no mesmo, efetuou-se a caracterização por XEDS (MET).

Observou-se a presença dos elementos almejados e, após análise em diferentes regiões amostrais, que não houve diferença de intensidade relativa entre os picos referentes ao elemento cobalto, evidenciando homogeneidade da distribuição do elemento cobalto na composição do material, denotando uma solução sólida homogênea de Co^{2+} em TiO_2 .

Após análise em campo escuro, ilustrada na figura 29b, verificou-se que somente as partículas menores deste sistema difratam no plano de Bragg, de forma que as partículas maiores observadas apresentam-se como não cristalinas, em detrimento da cristalinidade proporcionada ao sistema pelas partículas menores. Este comportamento, referente às partículas não cristalinas, não foi observado nas outras amostras de dióxido de titânio puro ou dopado com ferro, sintetizadas simultaneamente, nas mesmas condições, portanto um indício de supressão do processo de nucleação de partículas cristalinas pela presença do cobalto.

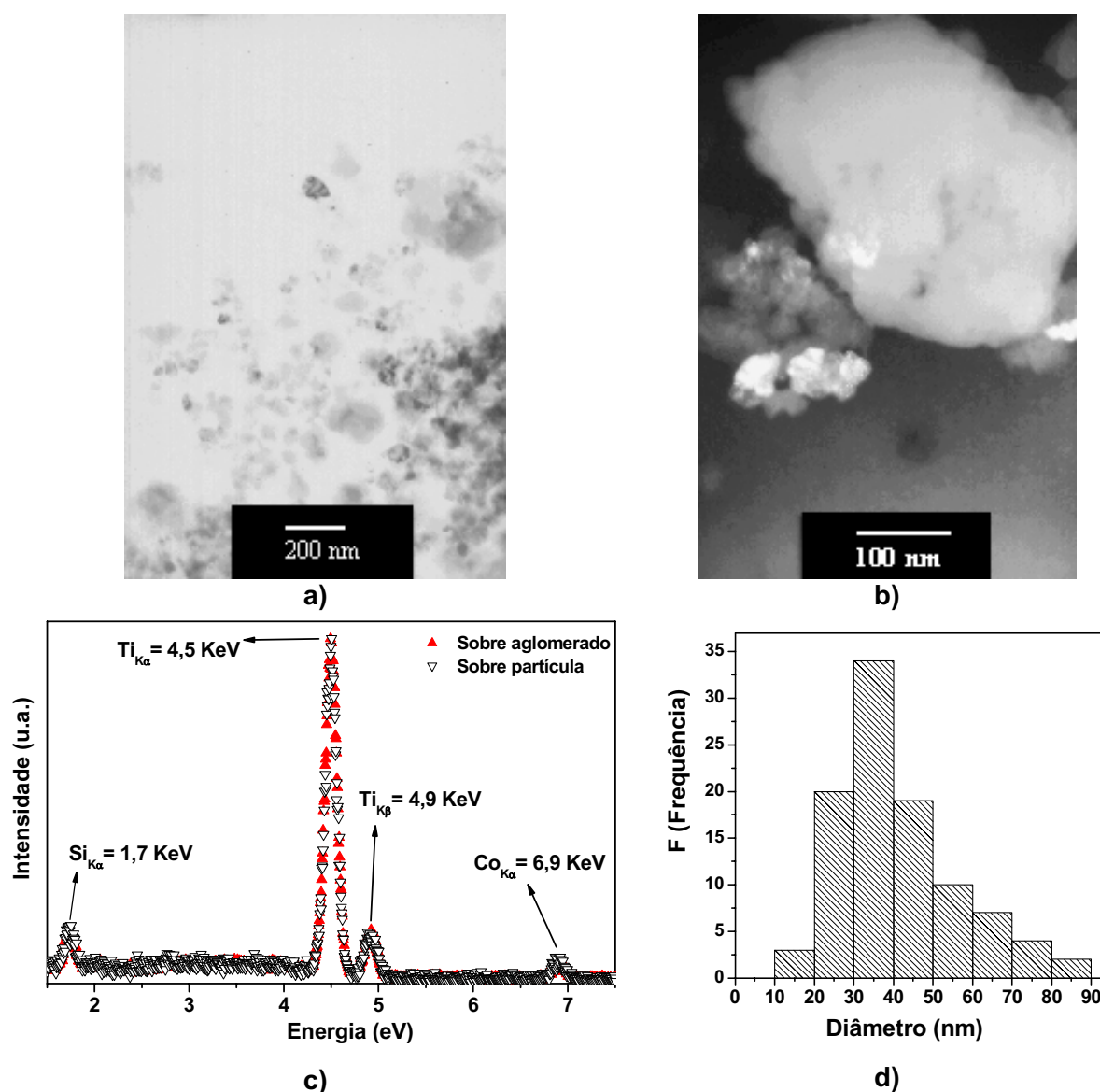


Figura 29. Representação das partículas de dióxido de titânio preparado hidrotérmicamente dopado com cobalto: (a) Micrografia (MET) obtida em campo claro; (b) Micrografia (MET) obtida em campo escuro; (c) Espectros EDX obtidos em diferentes regiões amostrais, indicando composição homogênea do material; (d) histograma de distribuição de tamanho de partículas.

Verificou-se um padrão de distribuição monomodal assimétrico à direita, denotando maior dispersão do tamanho de partícula para valores maiores, conforme denotado no histograma (figura 29d). Ressalta-se que a contagem não permitiu a distinção entre partículas cristalinas ou não, na micrografia apresentada em 29a, prejudicando os valores estatísticos referentes a esta amostra.

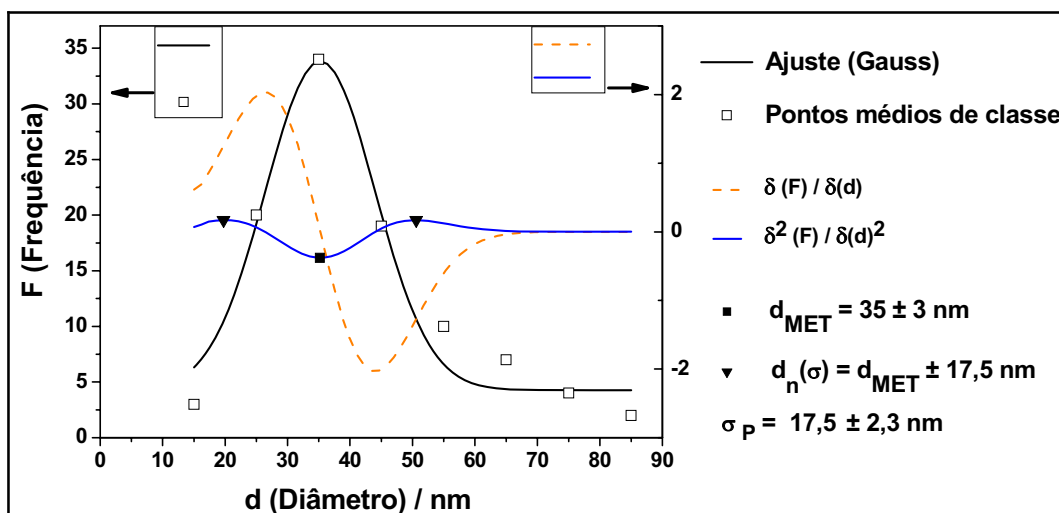


Figura 30. Ajuste ao histograma de tamanho de partículas de dióxido de titânio obtidas hidrotermicamente a 180°C por 13 horas de tratamento, dopado com cobalto: (\square) Pontos médios de classe do histograma; (—) ajuste da gaussiana aos pontos médios do histograma; (---) primeira derivada do ajuste; (—) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão. $N=99$.

As estimativas para os intervalos de confiança de 95 % para a moda e para o desvio padrão, conforme figura 30, terão seus valores agrupados e discutidos em comparação com outras amostras (seção III.1.5).

Verificou-se o comportamento individual de diversas partículas frente à difração de elétrons, dentre as quais pode-se observar a existência de cristais que exibiram padrão de difração característico de monocristais, conforme denotado na fotomicrografia ilustrada na figura 31a. Padrões de difração similares foram obtidos por Kim et. al [130] ao prepararem filmes do material crescidos epitaxialmente, sendo entretanto necessário alto vácuo e velocidade de crescimento da ordem de 0,2 nanômetro/minuto em substrato policristalino bombardeado por radiação laser de 248 nm e fluência de $1,5 \text{ J/cm}^2$ a 2 Hz de frequência.

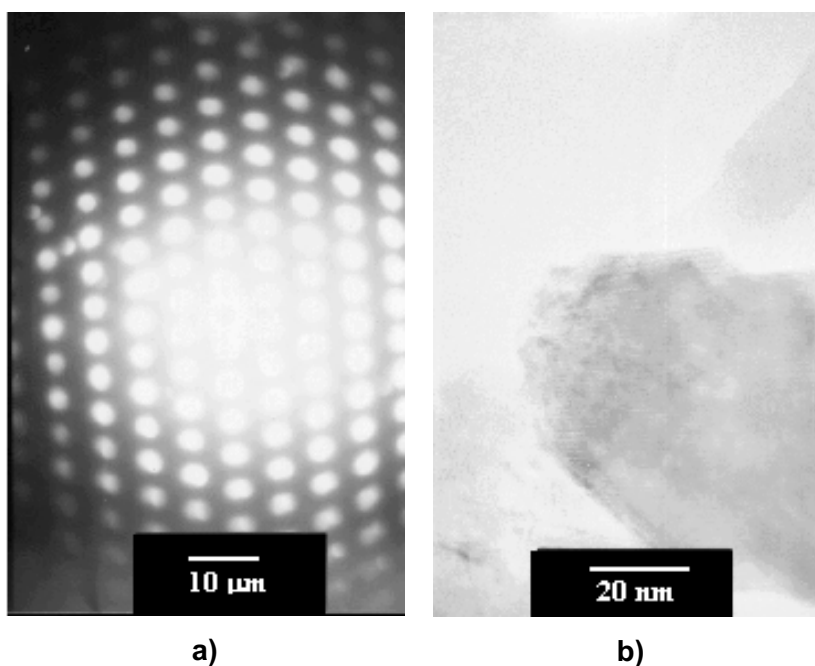


Figura 31. Representação de partículas de dióxido de titânio dopado com cobalto preparado hidrotermicamente: (a) padrões de difração obtidos sobre partículas menores, exibindo sua cristalinidade; (b) microscopia de alta resolução.

Na tentativa de obter nanopartículas metálicas incrustadas no semicondutor, efetuou-se o tratamento térmico do dióxido de titânio dopado com cobalto a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de hidrogênio. O tempo de tratamento foi de duas horas, com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$. O material resultante foi caracterizado e pode ser representado pelas micrografias da figura 32.

Os espectros XEDS apresentaram maior intensidade para o elemento cobalto nas regiões mais escuras visualizadas nas micrografias. Esta é uma evidência de que tenha ocorrido difusão do elemento cobalto induzida pelo tratamento térmico em atmosfera redutora, ocorrendo segregação de Co^{2+} da solução sólida para formar nanopartículas Co^0 incrustadas no TiO_2 . Esta afirmação poderia ser melhor visualizada e comprovada por mapeamento por raios X acoplado ao microscópio de transmissão.

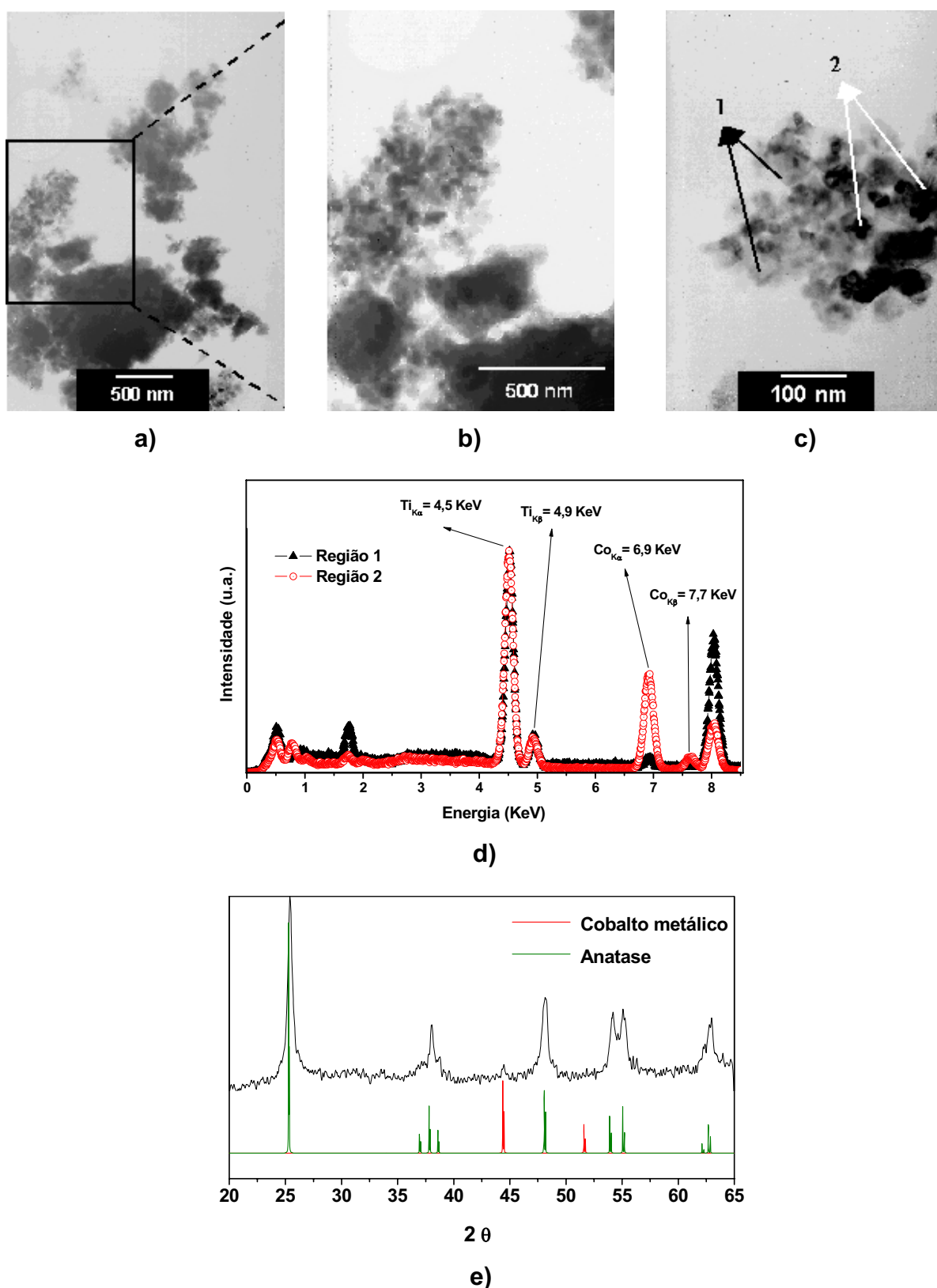


Figura 32. Dióxido de titânio preparado hidrotérmicamente dopado com cobalto após tratamento térmico em $H_2(g)$: a); b); c) Micrografias (MET) campo claro sobre partículas de indicando regiões analisadas por EDX; d) Espectros EDX sobre diferentes regiões amostrais denotando diferença no teor de cobalto entre as mesmas; e) difratograma de raios X indicando redução do colbalto (JCPDS: 21-1272/anatase e 15-806/cobalto).

O difratograma de raios X indicou a presença de cobalto metálico, demonstrando que o processo de redução térmica em atmosfera redutora foi eficiente. Algumas considerações acerca de modificações na estrutura cristalina do material serão abordadas posteriormente (seção III.1.5.4).

Observou-se ainda, por ensaios qualitativos, que o material apresenta propriedades magnéticas. Esta informação corrobora, silogística e alusivamente, a posição intersticial do dopante [118][129]. A verificação do ferromagnetismo propõe potencial de aplicação do material, já consagrado pela literatura, como fotocatalisadores dispersos de fácil remoção por separação magnética. Trabalhos têm sido propostos neste sentido com o intuito de preparar fotocatalisadores que possam ser retirados da suspensão ou manejados por ação de campos magnéticos [51-52].

Sistemas em escala nanométrica constituídos por dióxido de titânio dopado com cobalto têm sido alvo de interesse em ciências dos materiais, devido as propriedades sinérgicas proporcionadas pelo metal de transição, em termos eletrônicos [118]. Segundo Chai et. al [119] a possibilidade de aliar as propriedades semicondutoras e óticas da titânia, como transparência de suas camadas delgadas e índice de refração, junto a características magnéticas geradas pela presença do cobalto torna o material um candidato em potencial para aplicação em dispositivos *spintronics*. Diversos trabalhos têm abordado o dióxido de titânio dopado com cobalto, enfocando as propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente [118][120], mostrando vantagens sobre outros semicondutores devido à elevada temperatura crítica de Curie e classificando o material junto aos denominados **DMSs** (semicondutores magnéticos diluídos) [121][122].

Tem sido abordado também o seu potencial catalítico para reações envolvendo gás de síntese (reações do tipo Fischer–Tropsch) [123]. A dopagem com outros metais como ródio também tem sido abordadas nesta classe de reações catalíticas [124], sendo ressaltadas as fortes interações entre o metal e o suporte, incluindo o material na classificação de materiais **SMSI** (strong metal support interaction). Outros catalisadores a base de níquel ou ródio suportados em óxidos de magnésio ou lantânio têm sido utilizados para este tipo de reação catalítica [125-127]. Estas reações prestam-se a diferentes tipos de uso da ciência na modificação da sociedade: o forte apelo tecnológico (em processos petrolíferos e síntese de combustíveis) e por outro lado ambiental por representarem uma alternativa

inovadora e promissora na retirada de óxidos de carbono da atmosfera, efetuando a fixação de carbono em estados menos oxidados [128]. A intenção em obter o semicondutor dopado com cobalto seria a modificação de propriedades fotocatalíticas do material. Estas modificações são promovidas pela criação de estados de energia permitidos na região anteriormente proibida, intermediária entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor, no caso do material dopado, e pela ação aceptora de elétrons causada pela presença de nanopartículas metálicas, diminuindo o grau de recombinação e^-/h^+ , no caso do cobalto reduzido.

Com a finalidade de conhecer o sistema, diversos estudos têm sido realizados em torno do processo de difusão e da interação do elemento cobalto com a estrutura cristalina do dióxido de titânio. Alguns estudos propõem as fases semicondutor / metal inicialmente separadas pela interface [119][123], sendo verificadas modificações químicas em função da temperatura de tratamento térmico, dentre estas o surgimento da propriedade ferromagnética. Outros estudos propõem a síntese do material dopado, sendo verificada a característica ferromagnética em função da posição do dopante na estrutura cristalina do semicondutor. Bryan et. al realizou a síntese hidrotérmica do dióxido de titânio dopado com cobalto utilizando-se de alcóxido de titânio e do conceito de micelas reversas, obtendo o **DMS** no qual o dopante encontra-se nos sítios substitucionais do titânio [118]. Desta forma, em casos do dopante estabelecido nos interstícios torna-se necessário o tratamento térmico, em atmosfera pobre em oxigênio que promova segregação de fases (por meio da difusão do cobalto), para o surgimento da propriedade magnética [129].

III.1.4.2 Dióxido de titânio dopado com Ferro.

Diante de resultados antagônicos propostos na literatura, cujos relatos denotam a influência de fatores como metodologia sintética, cristalinidade do material e área de superfície, propôs-se a tentativa de obtenção do dióxido de titânio dopado com ferro via síntese hidrotérmica. A micrografia da figura 33a é representativa das partículas de dióxido de titânio dopado com ferro, obtidas simultaneamente às dopadas com cobalto. Realizou-se o processo de contagem e verificou-se que o sistema apresenta boa regularidade de tamanho e forma das partículas, conforme a micrografia e o histograma representativo do sistema obtido, o que é bastante desejável para as propriedades físico-químicas do material. Pode-se observar que houve uma tendência de crescimento das partículas na forma de

bastonetes. Infere-se que a presença de átomos de ferro tenha promovido esta regularidade no tamanho e forma das partículas.

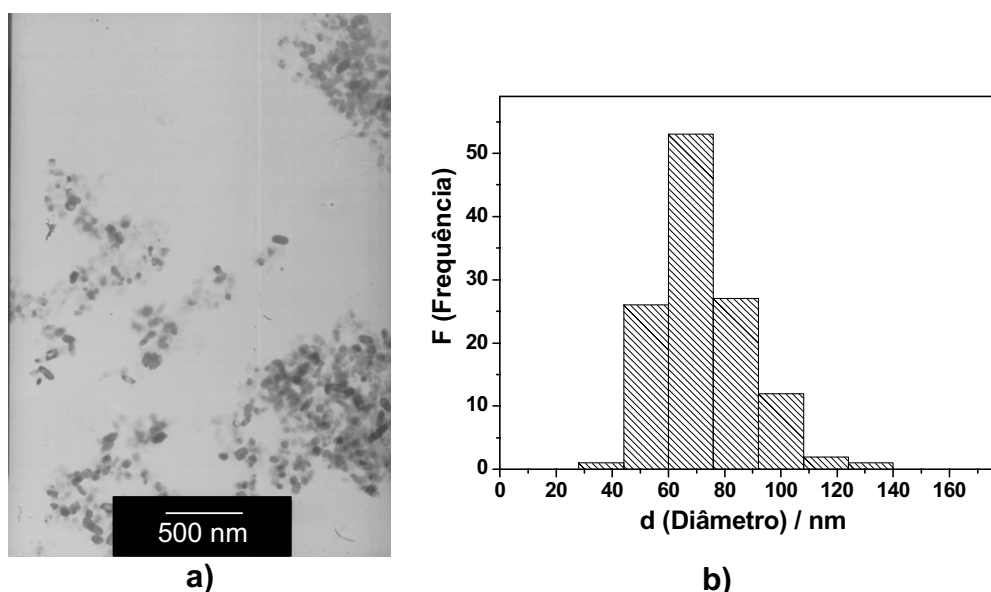


Figura 33. Representação das partículas de dióxido de titânio preparado hidrotérmicamente dopado com ferro: (a) Micrografia (MET) obtida em campo claro; (b) histograma de distribuição de tamanho de partículas.

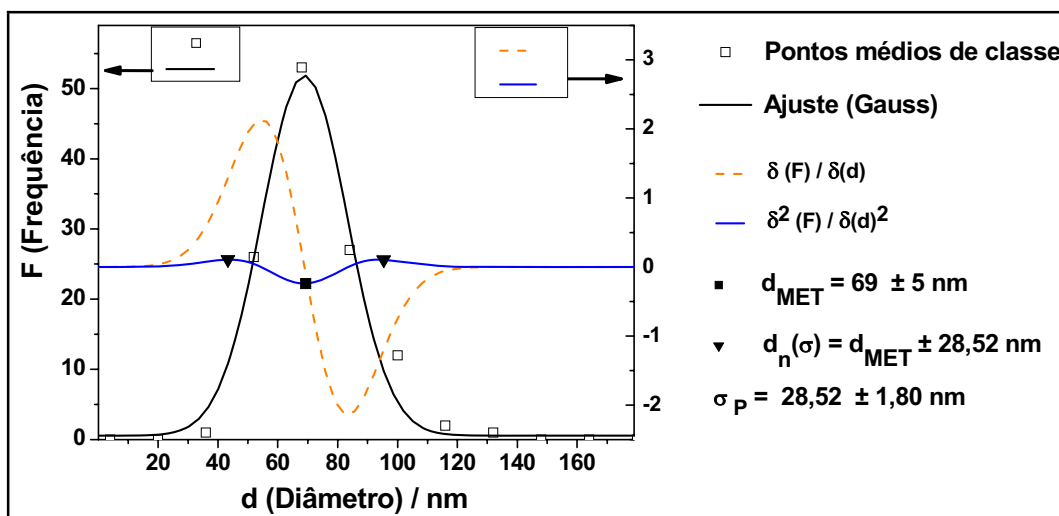


Figura 34. Ajuste ao histograma de tamanho de partículas de dióxido de titânio dopado com ferro, obtidas hidrotérmicamente a 180°C por 13 horas de tratamento: (\square) Pontos médios de classe do histograma; ($—$) ajuste da gaussiana aos pontos médios do histograma; ($---$) primeira derivada do ajuste; ($—$) segunda derivada do ajuste; (\blacksquare) intervalo de confiança para o primeiro momento / moda; (\blacktriangledown) intervalo de confiança para o segundo momento / desvio padrão.

Estimaram-se os intervalos de confiança para d_{MET} e para σ_p , conforme figura 34, e o grau de polidispersividade para sistema. Estas dimensões serão comentadas em tópico apropriado (seção III.1.5.2). Efetuou-se a caracterização do

material por XEDS em diversas regiões amostrais a fim de qualificar a composição do material, demonstrando a presença do metal de transição, e estimar a homogeneidade do sistema, conforme espectros XEDS apresentados na figura 35a.

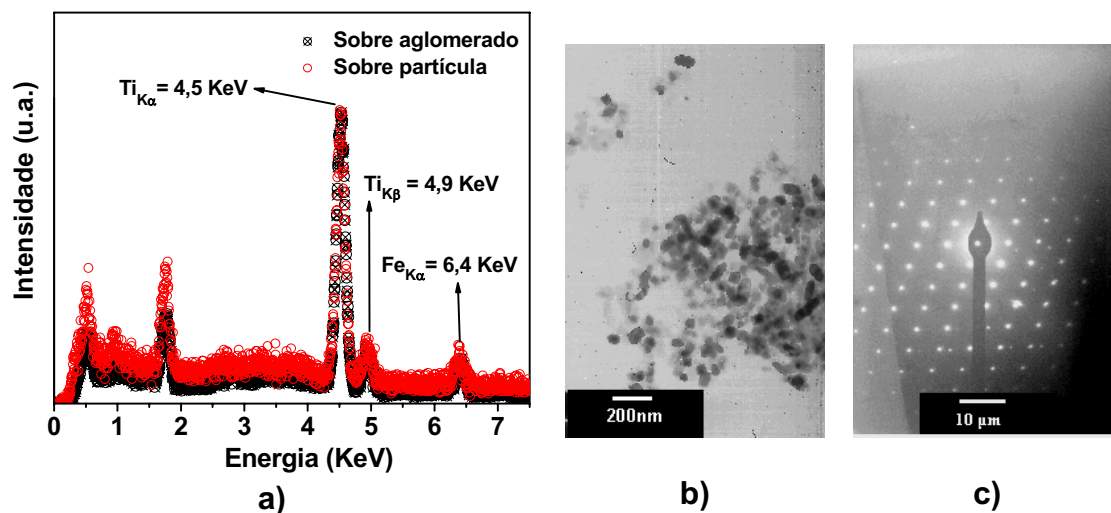


Figura 35. Dióxido de titânio preparado hidrotérmicamente dopado com ferro: (a) Espectros XEDS em diferentes regiões amostrais; (b) MET campo claro; (c) padrões de difração obtidos sobre partícula pequena.

Não foi verificada diferença de intensidade relativa para os picos referentes ao elemento ferro sobre diferentes partículas e sobre diversos aglomerados de partículas, evidenciando homogeneidade de distribuição do elemento por toda a amostra. Verificou-se em diversas regiões da amostra o comportamento dos padrões de difração, característicos de materiais monocristalinos, como ilustrado na micrografia da figura 35c. Verificou-se também que em diversas regiões da amostra as partículas apresentaram difração de elétrons mesmo variando-se o ângulo de incidência da radiação (análise em campo escuro).

Os efeitos sinérgicos apresentados na literatura sobre o uso de ferro comoceptor de elétrons em processos fotocatalíticos com dióxido de titânio mostram-se bastante promissores, embora inegavelmente contraditórios. Encontram-se exemplos do uso do metal em solução aquosa com resultados expressivos na obtenção de oxigênio molecular a partir da foto-redução da água, sendo demonstradas melhorias no processo em relação ao uso do fotocatalisador puro em suspensão [132]. Tem sido investigada a obtenção do gás oxigênio por processo similar, sendo utilizado como fotocatalisador somente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ excitado por harmônicos (355 nm) de um laser Nd:YAG (1063 nm) [133].

Diversos autores têm estudado o efeito do elemento ferro utilizado como dopante do dióxido de titânio, atribuindo ao metal a função geradora de defeitos. Wang et. al. verificaram a diminuição do GAP de energia do semicondutor com o aumento do teor do dopante e o surgimento de propriedades superparamagnéticas para teores elevados de ferro [134]. Assim como outros autores, verificaram o deslocamento da banda de absorção do semicondutor para valores de menor energia, aproximando-a da região do visível [134-135]. Em contrapartida, resultados insatisfatórios em termos de atividade fotocatalítica têm sido reportados de forma comparativa ao dióxido de titânio puro [135-136]. De fato o que se verifica é que a ação do ferro induz ao deslocamento da banda de absorção para menores energias, diminuindo o rendimento quântico do material em comprimentos de onda menores, o que leva a resultados insatisfatórios na região do espectro em que o material puro apresenta superioridade.

III.1.5 Estimativas para o tamanho médio de cristalito de amostras obtidas sob diferentes condições de síntese hidrotérmica.

Apresentam-se na tabela 1 os valores de t_c obtidos para algumas amostras, e para uma amostra comercial (P-25 / DEGUSSA), juntamente com as estimativas obtidas por contagem nas micrografias (MET), sendo estas o diâmetro modal de partículas (d_{MET}), o desvio padrão populacional (σ_p) e o grau de polidispersividade da distribuição (σ_p/d_{MET}). A fim de facilitar a visualização de algumas evidências acerca das características de cada material, distribuiu-se os dados categorizados contidos nesta tabela em gráficos, de acordo com condições experimentais, tais como tempo e condições de síntese hidrotérmica e o dopante presente. Esta organização, apesar de simples, permite traçar algumas conjecturas e comparar as características dos materiais obtidos com as do material comercial, além de vislumbrar perspectivas para o processo sintético.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito para as amostras de dióxido de titânio caracterizadas por difração de raios X e estimativas de tamanho por MET.

Amostra		Impureza presente	Autoclave utilizada	DRX		MET		
				2θ ($^{\circ}$)	t_c (nm)	d_{MET} (nm)	σ_p (nm)	σ_p / d_{MET}
1	TiT180t13V40	Si	LECO – 150 RB	25,44	20	8 ± 1	$3,42 \pm 0,15$	0,42
2	TiT180t13V40''	Si	WTP-1	-	-	7 ± 1	$1,99 \pm 0,11$	0,30
3	TiT180t18V40	Si	WTP-1	25,44	26	-	-	
4	THTiCo	Co e Si	LECO – 150 RB	25,35	28	35 ± 3	$17,52 \pm 2,32$	0,50
5	THTiCo – R	Co e Si	LECO – 150 RB	25,42	19	-	-	
6	THTiFe	Fe e Si	LECO – 150 RB	25,25	40	69 ± 5	$28,52 \pm 1,80$	0,41
7	TiT230t13V70	Al e Si	JF-50	25,48	19	107 ± 3	$25,16 \pm 1,60$	0,23
8	P 25	-	-	25,39	23		-	-

III.1.5.1 Influência do tempo de tratamento hidrotérmico.

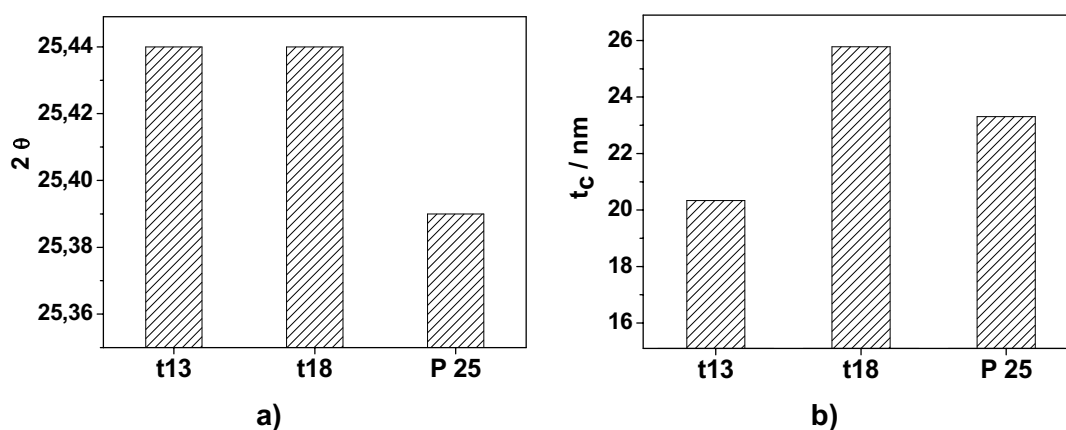


Figura 36. Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico, para as amostras 1 e 3, sobre o: a) valor de 2θ ; b) valor do tamanho médio de cristalito (t_c). Amostras de dióxido de titânio preparadas na autoclave WTP-1 sob condições: T 180 (temperatura / $^{\circ}$ C); V 40 (grau de preenchimento / %); P 2 (pressão / atmosferas).

Verifica-se, conforme disposto pela tabela 1 e figura 36, que as amostras 1 e 3, obtidas sob mesmas condições de temperatura, pressão e volume de preenchimento, apenas divergindo no valor do tempo de tratamento em horas ($t=13$ ou 18 horas), não apresentaram incongruência nos valores de ângulo de difração, expresso por 2θ . Entretanto verifica-se diferença significativa ao compararmos os valores de 2θ obtidos para estas amostras com o valor proposto pela literatura para o dióxido de titânio na fase anatase pura, cujo valor é de $25,322$ (JCPDS 86-1157). Esta diferença pode ser indício da presença do silício na rede cristalina da anatase, conforme será discutido posteriormente.

O tamanho médio de cristalito para estas duas amostras apresenta coerência ao aumentar seu valor com o aumento do tempo de tratamento, conforme denotado pela figura 36b, atingindo valor de tamanho de cristalito similar ao apresentado pela amostra comercial, em relação à fase anatase. Faz-se desejável a realização da síntese em outras condições de tempo de tratamento a fim de traçar uma curva de crescimento do tamanho médio de cristalito e de verificar se a tendência é confirmada, inclusive em outras condições de síntese.

III.1.5.2 Efeito do dopante.

Ao analisarmos a tabela 1 verificamos a possibilidade de variação em 2θ em relação a diferentes dopantes presentes, para as amostras contendo as respectivas impurezas: 1) Si; 4) Co e Si; 6) Fe e Si; 7) Al e Si. Considerando-se a presença do silício em todas as amostras comparadas e que o elemento provavelmente tenha sido inserido na rede cristalina na forma de silicato, analisaram-se efeitos de deformação de rede em relação dos elementos Al, Co e Fe. Com base nesta observação foi possível inferir uma tendência de expansão ou de contração da rede cristalina em relação ao raio iônico do cátion presente como impureza. Congregam-se na tabela 2 os valores obtidos para o ângulo de difração de raios X (em 2θ) para o pico principal da fase anatase (plano 101) em relação ao raio iônico do cátion inserido como impureza.

Tabela 2. Relação entre o ângulo de difração de raios X, expresso em 2θ para o plano 101 de anatase, e o raio iônico do cátion em amostras de TiO_2 dopadas.

Amostra	7	1	8	4	6
2θ ($^\circ$)	25,48	25,44	25,39	25,35	25,25
Cátion	Al (III)	Si (IV)	Ti (IV)	Co (II)	Fe (III)
Raio iônico (pm)	57	26	60	82	82,6

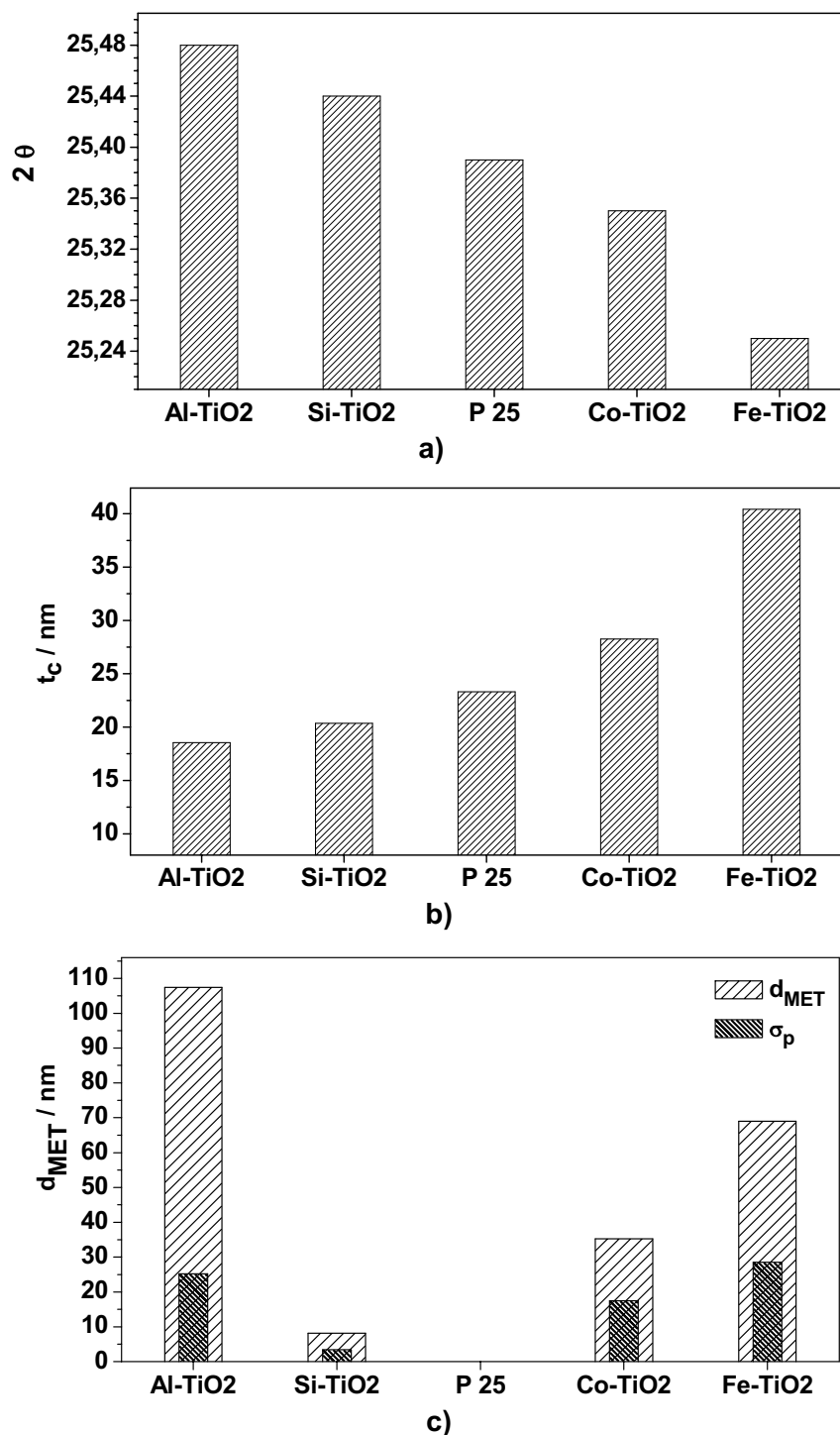


Figura 37. Efeito de dopantes em amostras de dióxido de titânio, sintetizadas com tempo de tratamento de 13 horas comparadas à amostra comercial, sobre o: a) valor de 2θ ; b) tamanho médio de cristalito (t_c); c) diâmetro modal de partícula (d_{MET}) e desvio padrão populacional (σ_p).

Apresenta-se na figura 37a a representação gráfica do efeito dos dopantes sobre o valor de 2θ . Verifica-se um comportamento coerente para as amostras analisadas, apresentando diminuição no valor de 2θ em relação ao aumento no raio

iônico do dopante. Considerando-se a equação de Bragg, é possível relacionar diferenças nos valores de 2θ com fenômenos de expansão e contração da rede cristalina da anatase, inferindo-se contração de rede pelos átomos de alumínio e expansão de rede ocasionada pelos átomos de cobalto e de Ferro.

Equação 1. Equação de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Apesar de se verificar raio iônico para o cátion Si (IV) menor do que para o cátion Al (III), observa-se maior efeito do alumínio sobre os parâmetros considerados, sendo este efeito atribuído à possibilidade de formação de titanossilicatos. O ânion silicato estaria ocupando um espaço maior do que os átomos de alumínio na estrutura anatase destas amostras.

A figura 37b é uma representação gráfica do efeito dos dopantes sobre o tamanho médio de cristalito (t_c) das amostras. Ao analisarmos o comportamento exibido pela série supracitada observamos a imagem especular da análise anterior, apresentando aumento em t_c em função da diminuição do raio iônico do cátion, sendo o maior valor de tamanho de cristalito observado para a amostra dopada com ferro. Observa-se ainda que a presença de cobalto também promoveu aumento em t_c , mas não de maneira tão intensa quanto a presença de ferro. Quanto ao efeito do alumínio foi observado o menor valor de t_c dentre as amostras consideradas.

Seja a ordem decrescente de intensidade relativa dos picos de raios X, conforme figura 16, para as amostras: T213t13V70 > THTiFe > TiT180t13V40 > THTiCo. Considerem-se as análise por MET para a amostra contendo cobalto, que mostraram indícios de uma mistura de partículas monocristalinas com outras, que embora apresentassem mesmo teor de Cobalto, não apresentaram difração de elétrons, indicando pobre cristalinidade (vide figura 29). Considere-se ainda que as análises por MET das amostras contendo ferro e alumínio que mostraram partículas que de maneira geral apresentaram difração de elétrons (vide figura 26). Sugere-se que estas observações sejam indícios do efeito do alumínio do ferro como agentes indutores de nucleação de cristais e do cobalto como inibidor de nucleação de cristais. Por outro lado verifica-se o efeito do cobalto e do ferro como indutores de crescimento de cristais.

Ainda com relação ao crescimento de partículas, verifica-se ao analisar a figura 37c, o favorecimento do diâmetro médio de partícula das partículas de dióxido

de titânio contendo ferro ($d_{MET} \sim 69$ nm) em relação às contentoras de cobalto ($d_{MET} \sim 35$ nm), mais um indício da influência exercida pelo ferro ao processo de crescimento das partículas de dióxido de titânio.

Quanto ao tamanho médio de partícula, verifica-se ainda na figura 37c, que a amostra 7 (TiT230V70) teve o valor de diâmetro de partícula bastante favorecido, seja por crescimento de partícula ou por agregação de partículas primárias (conforme será abordado posteriormente), em relação às outras amostras. Além da presença de alumínio oriundo dos retentores da autoclave (JF-50) a condição hidrotérmica mais energética adotada pode estar favorecendo a formação do sistema cristalino de forma a prevalecer a nucleação do material em detrimento do crescimento dos cristalitos. Outro fator que deve ser considerado é que o Alumínio não foi intencionalmente adicionado à composição do material, mas sim fornecido por dissolução de partes metálicas do reator, de forma que a quantidade do elemento não apresentou controle. Estes fatores levam à necessidade estudos mais profundos sobre a dependência das características morfológicas e micro-estruturais do material em relação às condições preparativas.

III.1.5.3 Comparação entre tamanho médio de cristalito (t_c) e diâmetro de partícula (d_{MET}).

Ao longo do processo de caracterização foi possível perceber diferenças em termos de comportamento cristalino entre algumas amostras, cujas diferenças podem ser consequências da condição de síntese adotada ou, conforme explicitado anteriormente, da presença de determinado dopante. Desta forma a comparação entre os gráficos dispostos na figura 37b e 37c presta-se a esta comparação.

Podemos perceber, quanto aos valores de tamanho médio de cristalito e diâmetro de partícula, que há pouca proximidade entre os valores para o dióxido de titânio contendo Ferro (FeTiT180V40), embora o comportamento indicado por MET para estas amostras seja proeminentemente monocristalino, diminuindo a probabilidade de se encontrar monocristais nesta amostra. A diferença verificada pode estar relacionada com a contagem de partículas muito maiores do que o verificado por raios X, vindo a deslocar o valor de d_{MET} em relação a t_c .

Todavia, para o material contendo Cobalto (CoTiT180V40), verifica-se maior proximidade entre os valores de t_c , e d_{MET} , aumentando a probabilidade de se encontrar monocristais neste material, ao se deslocar a distribuição de tamanho

médio de partícula em direção a t_c . Entretanto, embora tenha se verificado esta coerência entre os valores de diâmetro de partícula e tamanho médio de cristalito, estas amostras apresentaram elevados valores do grau de polidispersividade (σ_p/d_{MET})=0,50 denotando, dentre as amostras analisadas, a de maior grau de dispersão.

Verifica-se incongruência entre os valores t_c e d_{MET} para as amostras TiT180t13V40 e TiT180t13V40", o que pode ser aceito como evidência de que a análise por micrografias não permitiu aferição coerente com a difração de raios X, de modo que esta última técnica detectou a presença de cristais muito maiores do que as partículas contadas por microscopia e que portanto elevaram o valor de tamanho médio em relação à moda apresentada por contagem. A estimativa por contagem propõe que esta condição de síntese também acarreta em um sistema com valores da relação σ_p/d_{MET} respectivamente iguais a 0,42 e 0,3, denotando alto grau de dispersão da distribuição de tamanho.

Em contrapartida, o menor valor encontrado para a relação σ_p/d_{MET} =0,23 é referente a amostra TiT230V70, exibindo a regularidade na distribuição de tamanho de partículas (secundárias), em concordância com as observações realizadas por MET (vide figura 19). A comparação entre os valores obtidos para $t_c \sim 19$ nm e $d_{MET} \sim 107$ nm sugere a formação de um sistema constituído por agregação de partículas primárias, sobre as quais não se pode afirmar com segurança se mono ou policristalinas.

III.1.5.4 Efeito do tratamento térmico em atmosfera redutora de amostras dopadas com Cobalto.

Conforme denotado pelas análises por MET e EDX, este material sofreu transformação química após ser tratado a 450 °C em atmosfera de hidrogênio. Os resultados, até então, indicaram a ocorrência de segregação de fase e formação de *clusters* de cobalto metálico. Ao analisar os resultados obtidos por difração de raios X verificam-se mais indícios comprobatórios desta segregação.

É possível observar, na figura 38a, que após o tratamento ocorre um deslocamento do ângulo de difração (2θ) de 25,35 para 25,42, sendo este último bem próximo do valor obtido para a amostra de dióxido de titânio sem dopagem com cobalto. Este resultado indicaria que, em processo difusivo, ao deixar a fase anatase, o cobalto teria permitido que a estrutura do dióxido de titânio sofresse

rearranjo, e voltasse a apresentar as características de empacotamento, onde se subentende entropia, próximas de uma amostra de anatase sem a adição de cobalto.

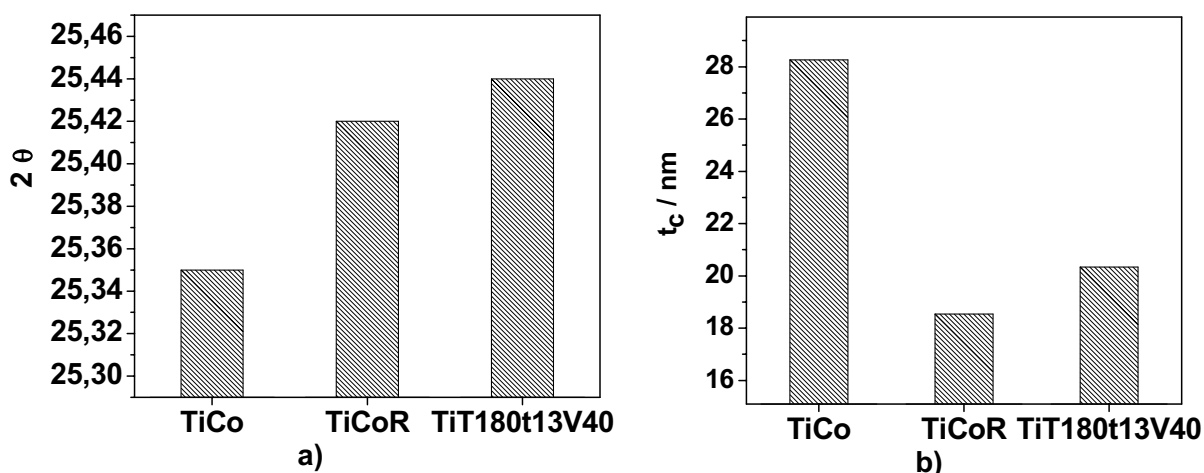


Figura 38. Efeito do tratamento térmico em atmosfera redutora de amostras de dióxido de titânio dopado com Cobalto sobre o: a) valor de 2θ ; b) valor de tamanho médio de cristalito.

Este comportamento é ainda evidenciado pela análise dos valores de tamanho médio de cristalito, conforme ilustrado pela figura 38b, que também indicou o retorno das características do material a valores próximos do apresentado para a amostra sem cobalto, de forma que o tamanho de cristalito inicialmente com valor de aproximadamente 28 nm passou a apresentar o valor de aproximadamente 19 nm.

III.1.6 Análise de área de superfície.

A tabela 2 é referente a análise de área de superfície pelos métodos BET, Langmuir e BJH. Os resultados obtidos pelo método BET permitiram a estimação do diâmetro de partículas, além da construção do gráfico *t-plot*, conforme figura 39.

Tabela 3. Análise de área de superfície para amostra obtida hidrotermicamente a 180 °C por 13 horas de tratamento.

Amostra	Área de superfície / m ² g ⁻¹ Método utilizado				dimensões de partícula / nm		
	BET	Langmuir	BJH (adsorção)	BJH (desorção)	d _{BET} (~)	t _c	d _{MET} (~)
TiT180t13V40	87,31	94,17	87,54	147,10	18	20,34	8
TiT230t13V70	61,91	67,88	54,16	100,11	25	18,56	107
P 25	46,26	48,81	45,43	55,17	33	23,31	

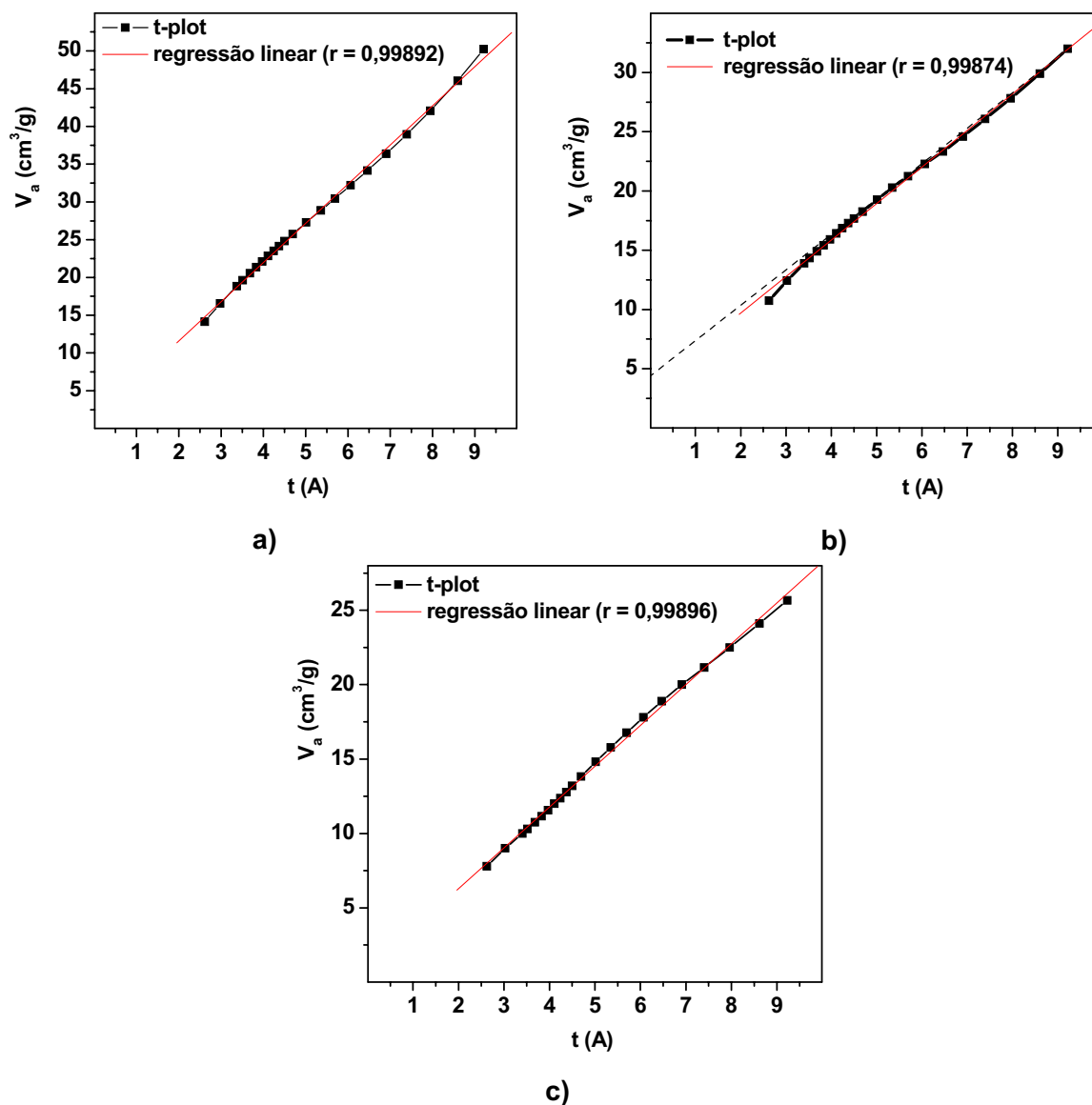


Figura 39. Análise pelo método BET (t-plot) indicando comportamento não poroso para o dióxido de titânio: a) TiT180t13V40; b) TiT230t13V70; c) P25-DEGUSSA.

Os valores de área de superfície aferidos para as amostras obtidas hidrotermicamente a 180 °C resultam em estimativas para o diâmetro de partícula que mostram congruência com os resultados obtidos por microscopia (MET) e por difratometria de raios X. Para a amostra obtida a 230 °C por treze horas de tratamento, o método BET reforçou a hipótese de que o diâmetro de partícula obtido por microscopia é referente a agregados de partículas primárias, com diâmetro inferior a 25 nm. As diferenças observadas para os valores de área de superfície estimadas por BJH para as amostras obtidas hidrotermicamente estão relacionadas a não adequação dos poros ao modelo matemático adotado pelo método, indicando a presença de poros não cilíndricos.

III.1.7 Análise térmica (TG e DTA).

Os resultados dispostos na figura 40 referem-se a amostras de dispersões coloidais precursoras secas, anteriormente ao tratamento hidrotérmico. Verifica-se em 40a a ocorrência de dois eventos exotérmicos referentes a reorganização ou cristalização do sistema. O primeiro, a 275 °C, é indicativo da formação de fases metaestáveis como anatase ou brookita, sendo proeminente a perda de massa relativa desidratação do material não cristalino. O segundo evento exotérmico, a 551 °C, é indicativo da transição para a fase rutilo. A análise do precursor contendo Cobalto, ilustrada na figura 40b, o evento indicativo da formação de fases metaestáveis é postergado para 357 °C, e o da transição para a fase rutilo para 626 °C. Além da perda de massa devida à desidratação durante os dois primeiros eventos, verificou-se perda de massa durante o segundo evento exotérmico, que se especula ser referente à perda de oxigênio após segregação de Cobalto da estrutura cristalina do dióxido de titânio, indício de redução do cobalto (não necessariamente a Co^0).

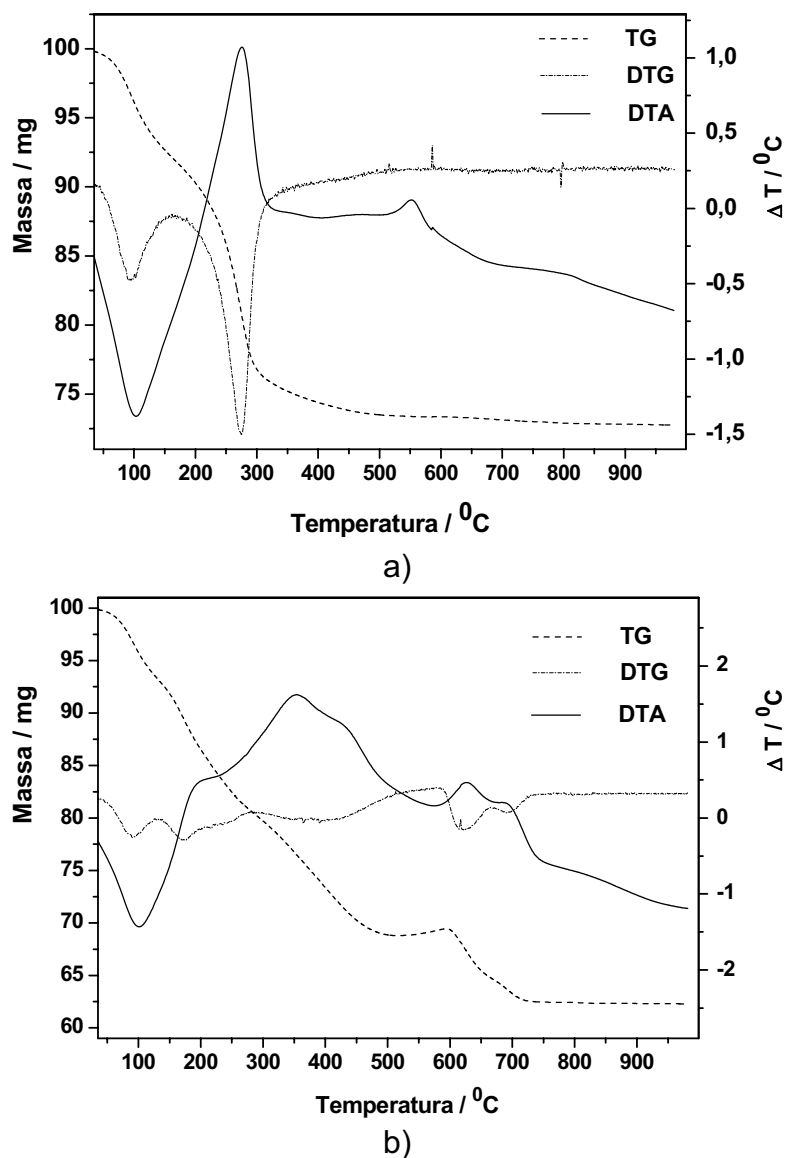


Figura 40. Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial das dispersões coloidais precursoras após secagem: a) sem dopante; b) com Cobalto.

A figura 41 refere-se a uma amostra tratada hidrotermicamente sob condições insuficientes para a obtenção do produto cristalino. Verificam-se os dois eventos exotérmicos citados anteriormente, de forma a mostrar indício de formação de fases metaestáveis a 421 °C e de transição para rutilo a 531 °C.

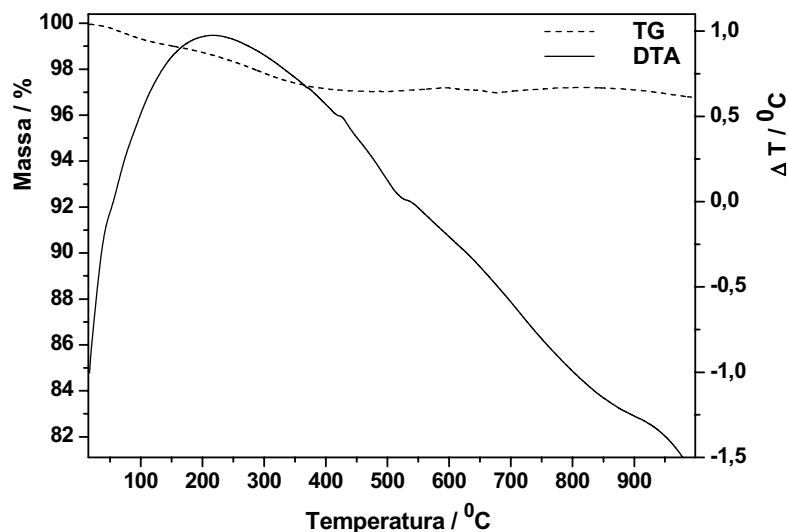


Figura 41. Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial para a amostra TiT140t13V40 (condições insuficientes a cristalização).

A figura 42 refere-se a amostras cristalinas do dióxido de titânio, sendo comparada a amostra obtida hidrotermicamente a 230 °C, grau de preenchimento de 70 % a 2,7 MPa de pressão (figura 37a) com a amostra comercial de P-25-DEGUSSA (figura 37b). Para estas amostras verifica-se um único evento exotérmico definido, início de transição para a fase rutilo, em valores de temperatura iguais a 560 °C para o P-25 e 556 °C para a amostra obtida hidrotermicamente. Quanto ao intervalo de temperatura relativo ao primeiro evento exotérmico observado para as outras amostras, verifica-se uma descontinuidade bastante discreta em 339 °C para o P-25 e 438 °C para o produto de síntese hidrotérmica, cuja presença pode ser indício de crescimento de cristalito da fase anatase em ambas as amostras.

Apesar da elevada aplicabilidade do dióxido de titânio, devido a gama de propriedades sumarizadas na revisão bibliográfica, persiste a preocupação com a manutenção destas propriedades no material após a submissão do mesmo a condições que promovam mudança de fase cristalina. A transição do estado metaestável para o estado termodinamicamente estável ocorre em temperaturas usualmente elevadas, o que pode associar-se a diminuições bruscas dos valores de área de superfície, e por consequência do potencial catalítico [111][136]. Desta forma, é grande o interesse por métodos preparativos que permitam obter o dióxido de titânio e aliar elevados valores de área de superfície e grau de cristalinidade com a menor temperatura de transição de fase possível, para a fase *anatase*, ou obtenção direta da fase termodinamicamente estável.

Yang et. al. [111] obtiveram, via síntese hidrotérmica de precursores preparados por hidrólise de alcóxidos de titânio, sólidos de elevada cristalinidade para as fases puras e misturas das fases, controlando o processo por meio da utilização de agentes peptizantes, dentre os quais se destaca o material na fase rutilo puro obtido a temperaturas entre 200 e 240 °C, com valores de área de superfície aceitáveis. A segregação de metais de transição tem sido verificada durante a transição para a fase rutilo em condições de temperatura similares [137]. Os valores de temperatura de transição de fase relatados na literatura encontram-se no intervalo entre 450 a 1200 °C [111][136].

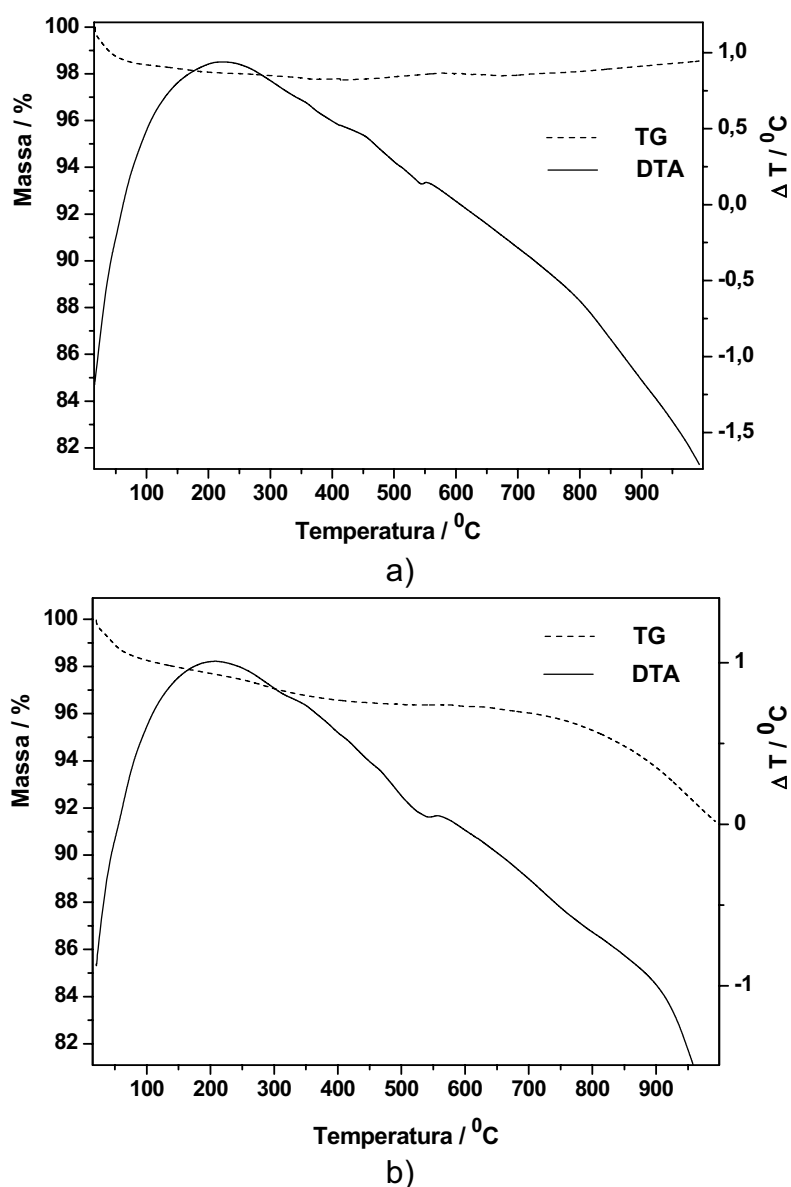


Figura 42. Caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial para: a) 230 70 13; b) P-25.

Assim, consideram-se indícios de que as amostras tratadas hidrotermicamente, bem como seus precursores apresentaram temperaturas de transição para a fase rutilo bastante similares à observada para a amostra comercial P-25, comparáveis aos mais baixos valores citados na literatura. Estas similaridades podem estar associadas às características morfológicas do sistema nanoparticulado obtido, conforme já discutido em termos de tamanho médio de cristalito e de partícula.

III.2 Obtenção do dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa

Um dos pilares que sustentam a contribuição deste trabalho consiste em suportar o material descrito em matrizes de sílica macroporosa, também obtidas por tratamento hidrotérmico, a fim de preparar membranas fotocatalíticas ultrafiltrantes e aplicá-las em reator membranar fotocatalítico integrado, em configuração ainda não apresentada pela literatura.

Dentre as formas de utilização de fotocatalisadores suportados têm sido verificada a concepção de diversos tipos de dispositivos, na tentativa de otimizar processos com o material fixo e, desta forma, torná-los mais atrativos, amenizando as desvantagens em relação à utilização de suspensões ou mesmo em relação aos métodos que fazem uso de catálise homogênea.

Têm se reportado estudos envolvendo o material suportado em fibras óticas através das quais se faz a irradiação do sistema [138-139] ou em fibras comuns de sílica sendo a irradiação promovida diretamente por lâmpada UV-B [105]. Perspectivas bastante inovadoras são propostas em relação ao uso do material suportado em membranas, poliméricas ou cerâmicas, de forma que condições experimentais, como área de exposição à radiação, espessura e permeabilidade destas membranas podem acarretar em variações drásticas no processo fotocatalítico.

Os termos mais comumente adotados em relação à deposição de dióxido de titânio em materiais porosos são: a) ancorado (*anchored*) [140], incrustado (*embedded*) [141], aprisionado (*entrapped*) [142], para dispositivos em que catalisador se localiza no interior dos poros; b) simplesmente suportado para dispositivos em que deposita-se uma camada de catalisador sobre o volume estendido do suporte [102].

Neste trabalho optou-se pelo termo incrustado para designar a presença de dióxido de titânio no interior dos poros de matrizes e sílica, sendo catalisador sintetizado hidrotérmicamente já no interior dos poros do suporte. Desta forma descreve-se a seguir os resultados obtidos nas tentativas de incrustar o dióxido de titânio, por síntese hidrotérmica, nos poros da sílica macroporosa ou de depositar uma camada do material comercial sobre a superfície longitudinal interna do suporte.

III.2.1 Síntese hidrotérmica de dióxido de titânio incrustado nos poros de matriz de sílica macroporosa.

Seguiu-se desta forma a metodologia anteriormente descrita para a obtenção do dióxido de titânio, com a ressalva de realizar o tratamento hidrotérmico na presença de um fragmento cilíndrico da matriz em questão. A micrografia da figura 43a é representativa da superfície das matrizes antes da inclusão do dióxido de titânio. Verifica-se regularidade da estrutura porosa com poros interconectados tridimensionalmente. As matrizes aqui representadas apresentam considerável estabilidade química, térmica e mecânica sendo, portanto de elevado potencial de aplicação como suporte nas áreas de separação ou catálise [8][75][78]. Após a realização da síntese hidrotérmica do dióxido de titânio na presença da matriz, efetuada na autoclave LECO TEMPRES – 150 RB, o compósito foi submetido à análise por microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por raios X do elemento titânio.

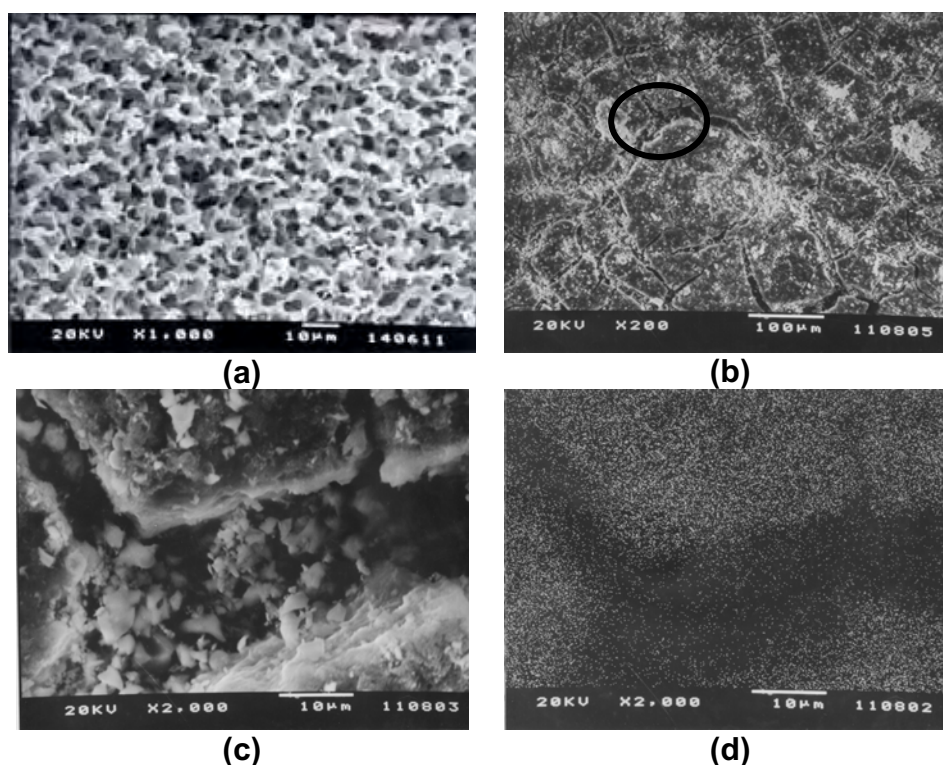


Figura 43. Micrografias (MEV) de: (a) matriz de sílica macroporosa preparada hidrotérmicamente; (b) síntese hidrotérmica de dióxido de titânio enclaustrado em matriz de sílica macroporosa (T180V40t13); (c) (MEV) de dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa realizada sobre região de trinca; (d) Mapeamento (EDX) do elemento titânio realizado sobre mesma região ilustrada em (c), demonstrando o teor reduzido do metal ao fundo das trincas. Autoclave utilizada: LECO TEMPRES – 150 RB. T: temperatura ($^{\circ}$ C); V: preenchimento (%); t: tempo (h)

Verifica-se na micrografia apresentada na figura 43b que a superfície da matriz foi recoberta de forma regular havendo, entretanto, a presença indesejável de inúmeras trincas ao longo da superfície visualizada. A primeira impressão é de que há excesso de material depositado sobre a superfície longitudinal da matriz de sílica, consolidando-se em placas que podem vir a prejudicar o controle de propriedades permeoseletivas do material.

A micrografia apresentada na figura 43c ilustra uma das regiões trincadas na superfície longitudinal do compósito, possibilitando a visualização de grânulos formados entre as placas de dióxido de titânio, indicando que o dióxido de titânio incorporado à estrutura porosa do suporte, sendo enclaustrado no interior dos poros. A figura 38d refere-se ao mapeamento do elemento titânio realizado sobre a mesma área focada pela micrografia demonstrando o teor relativamente diminuto de titânio nas trincas e indicando que o dióxido de titânio consolidou-se primordialmente nas placas sobre a superfície da sílica macroporosa. Nestas condições de síntese o material preparado resulta em um valor de área de superfície (BET) da ordem de $87 \text{ m}^2/\text{g}$, quando particulado.

Mediante ao relativo sucesso, buscou-se a infra-estrutura necessária à síntese do material suportado em uma matriz cilíndrica inteira, já que até então só teria sido possível o teste em pequenos fragmentos, devido às dimensões da autoclave até então utilizada. Este fator conduziu-nos à busca pela autoclave WTP-1 e posteriormente à concepção dos reatores JF-50, os quais apresentam dimensões mais adequadas aos cilindros de sílica macroporosa.

Enquanto os resultados anteriores mostraram, aparentemente, um depósito de material excessivo sobre a superfície da matriz de sílica, ocasionando trincas indesejáveis ao longo da microestrutura do material, a nova metodologia aplicada permitiu a deposição de dióxido de titânio finamente dividido sobre a superfície dos poros do suporte, conforme ilustrado pela figura 44.

A micrografia (MEV) disposta em 44a foi realizada sobre a superfície longitudinal interna da matriz cilíndrica de sílica após a síntese hidrotérmica do dióxido de titânio, utilizando-se um reator JF 50, na presença da matriz. A técnica de microscopia utilizada não permite a visualização de partículas de titânia sobre a superfície, entretanto o mapeamento por raios X do elemento titânio sobre a mesma região fotografada por MEV, conforme disposto nas figuras 44b e 44c, demonstram distribuição homogênea do material sobre a superfície do suporte. A análise por

XEDS também denota, por meio de um pico bastante discreto em relação ao pico de sílica, a presença do elemento titânio. Esta proporção deve-se à relação de massas entre a sílica e o dióxido de titânia conseguida neste material, sendo a massa do suporte macroporoso infinitamente maior do que a massa de titânia depositada.

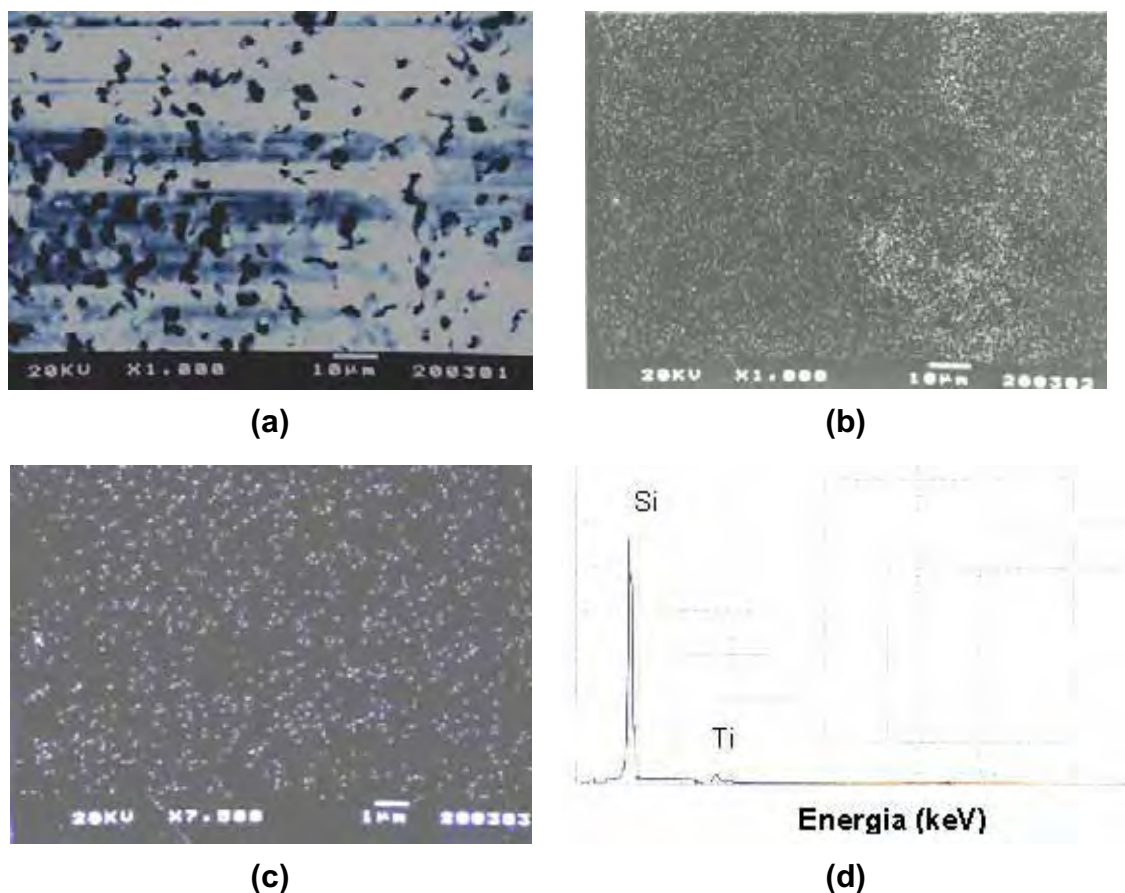


Figura 44. Dióxido de titânio suportado em Matriz de sílica macroporosa por síntese hidrotérmica a 27 atmosferas de pressão, noventa e cinco por cento do preenchimento do reator e temperatura de 230 °C: a) micrografia (MEV) representativa da superfície longitudinal interna da matriz; b e c) mapeamento por raios X do elemento titânio; d) caracterização por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Autoclave utilizada: JF – 50.

Entretanto, conforme já discutido, o material depositado nestas condições de tratamento hidrotérmico (T230 V95), apresenta-se como não cristalino, devido à elevação da pressão por um caminho isotérmico, o que resultou na impregnação da dispersão coloidal de dióxido de titânio não cristalino, de aspecto opalescente e flocoso, nos poros da matriz de sílica. Desta forma, a fim de se obter o material na fase anatase ou rutilo, seria necessária uma segunda etapa nesta rota, que poderia ser tanto um aumento de pressão por um caminho isocórico como a diminuição da

pressão pelo caminho isotérmico ou refazer o procedimento em uma única etapa a uma temperatura mais elevada para este grau de preenchimento.

III.2.2 Deposição de dióxido de titânio comercial (P-25 / DEGUSSA) em suporte cilíndrico de sílica macroporosa.

A fim de comparar os resultados do material enclausurado por síntese hidrotérmica e de testar o reator membrana fotocatalítico, optou-se por efetuar o depósito de uma camada do dióxido de titânio P-25 sobre a superfície longitudinal do suporte de sílica. As observações realizadas por microscopia eletrônica são ilustradas na figura 45.

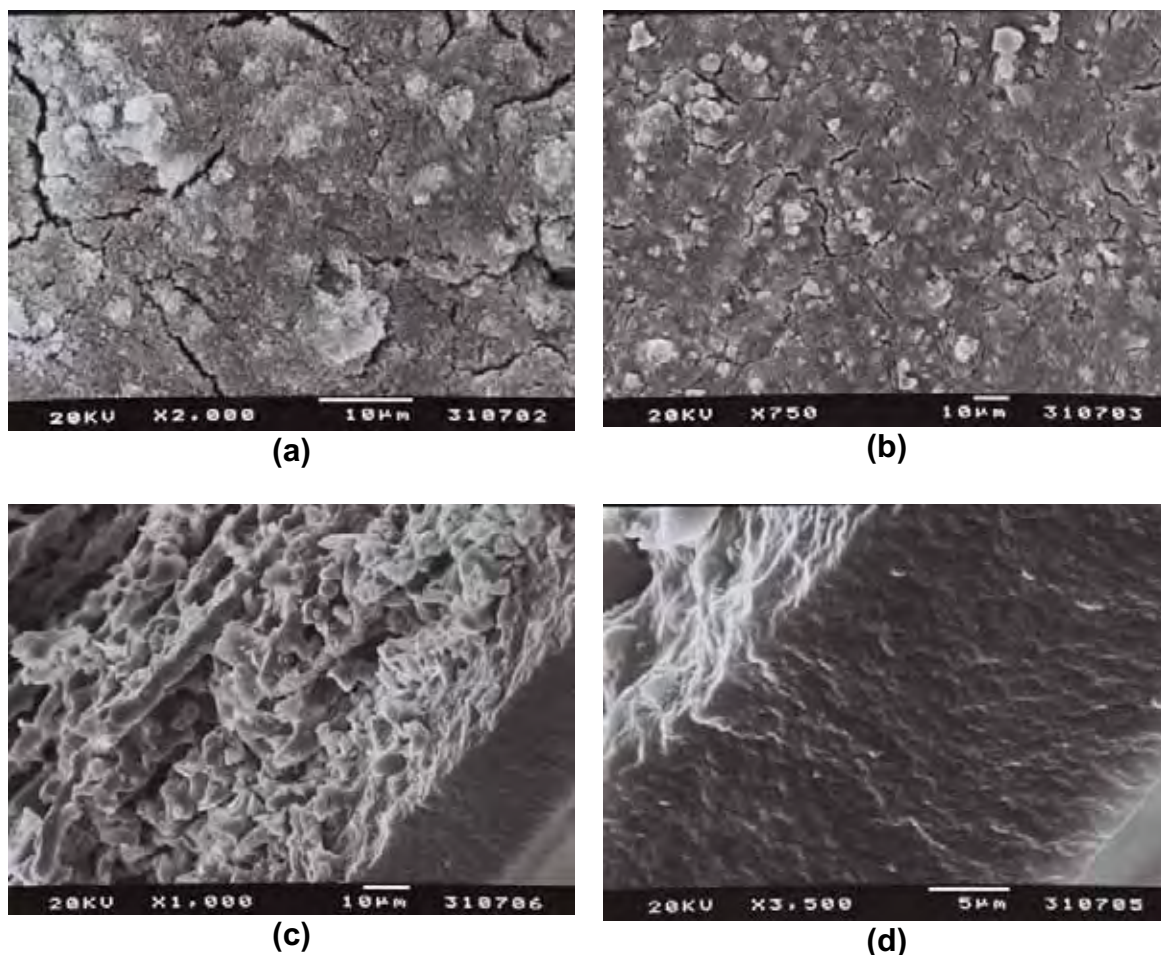


Figura 45. Dióxido de titânio P-25 (Degussa) suportado por capilaridade em matriz de sílica macroporosa obtida hidrotérmicamente: a) e b) superfície longitudinal; c) e d) seção transversal.

As micrografias a e b da figura 45 ilustram a superfície longitudinal obtida com este material. Verificou-se uma deposição efetiva e regular ao longo de todo o cilindro de sílica, embora tenha sido verificada também a ocorrência de trincas ao longo de toda a superfície e a presença de inúmeros grânulos. Entretanto verifica-se na figura 45c e 45d, por meio da visualização da superfície transversal da membrana, que a camada suportada atingiu dimensões de espessura ($\sim 25 \mu\text{m}$) satisfatórias para uma camada secundária ou terciária, em comparação com resultados apresentados na literatura [65], podendo ainda portanto ser passível de uma segunda etapa, em uma nova deposição de dióxido de titânio com estrutura porosa mais refinada, a qual passaria a assumir a qualidade de camada primária ou ativa.

A área de superfície para membrana de dióxido de titânio suportado em sílica macroporosa foi estimada em $9 \text{ m}^2/\text{g}$, pelo método BET, um valor bastante baixo em relação ao valor de $46,26 \text{ m}^2/\text{g}$ inicialmente aferido para o P-25 particulado. É possível que o valor estimado esteja sendo prejudicado pela presença da sílica, cujo valor de área de superfície estimado é da ordem de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [78]. A construção do gráfico t-plot indicou a presença de microporosidade e acesso à região de mesoporosidade no material suportado, conforme figura 41.

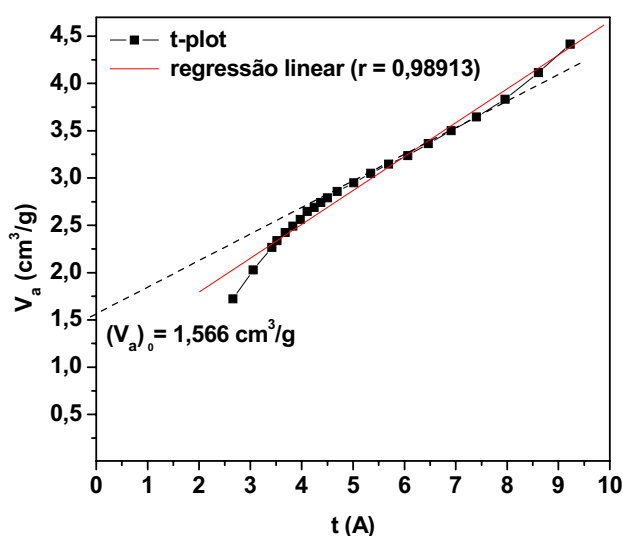


Figura 46. t-plot para dióxido de titânio P-25 suportado em matriz de sílica macroporosa.

Estes resultados indicam a necessidade de melhorias na metodologia utilizada para a deposição. Entretanto sabe-se que não há muitas condições a serem modificadas nesta metodologia, por se tratar de um material particulado, pré-constituído fora da estrutura porosa (suporte) em que foi depositado. Há de se esperar que a síntese do fotocatalisador *in situ* possa, ao ser otimizada, apresentar melhores resultados para o material, em termos micro-estruturais.

Uma alternativa cogitada é a realização do processo de deposição em valor de pH controlado, de forma a explorar diferenças nos valores de ponto isoelétrico entre a sílica (PI = 2) e o dióxido de titânio (PI = 6,3). Conceito similar fora utilizado para modificação de propriedades adsorptivas do semiconductor por imobilização de surfactantes específicos como cloreto de hexadecilpiridínio ou fluorosurfactantes [38-39][60]. A realização do depósito em um valor de pH intermediário aos apresentados pela sílica e pela titânia (em torno de 4,0 por exemplo) proporcionaria atração eletrostática entre os dois compostos, já que a sílica estaria com a superfície negativamente carregada enquanto o dióxido de titânio com a superfície positivamente carregada. Este conceito poderia promover melhorias na regularidade do depósito. Outra alternativa seria o uso de compostos orgânicos adicionados à suspensão, os quais atuariam como ligantes ou umectantes e permitiriam maior coesão entre as partículas do material depositado. Entretanto esta última possibilidade traria a inconveniente presença de carbono, de forma que poderíamos ter diminuição do potencial catalítico do sistema, mesmo após tratamento térmico.

Apesar dos problemas micro-estruturais apresentados pelos resultados, o compósito obtido com o material comercial servirá para fins de comparação com o dióxido sintetizado, em termos de degradação fotocatalítica e para verificação da eficiência do reator membrana fotocatalítico idealizado durante o trabalho.

III.3 Processamento de fluídos utilizando-se o sistema piloto

III.3.1 Testes fotocatalíticos.

Realizaram-se ensaios fotocatalíticos com amostras de dióxido de titânio puro (T180V40t13), dióxido de titânio dopado com cobalto e dióxido de titânio dopado com cobalto após tratamento térmico em atmosfera redutora, não sendo obtido resultado satisfatório. Optou-se por não realizar o ensaio com a amostra dopada com Ferro ao se deparar com o resultado obtido para as outras amostras.

Nesta tentativa tentou-se efetuar a degradação de um composto orgânico relativamente simples, o ácido dicloroacético. Os ensaios, que perduraram por uma hora, foram realizados simultaneamente com uma amostra comercial de dióxido de titânio (P-25 Degussa), o qual promoveu fotodegradação. Os resultados foram monitorados em função do valor de carbono orgânico total (TOC) de forma que o material sintetizado não apresentou rendimento frente à amostra comercial. Acredita-se que seja necessário submeter o material a tratamento térmico sob condições de temperaturas mais próximas da temperatura de transição de fase de anatase para rutila, a fim de interferir na estrutura cristalina do material e influenciar em fatores como proporção entre fases ou tamanho médio de cristalito.

III.3.2 Testes em reator membrana fotocatalítico integrado.

Frente aos resultados insatisfatórios em fotodegradação apresentados para algumas amostras de dióxido de titânio sintetizadas por hidrotermia, optou-se por concluir o reator membrana fotocatalítico e testá-lo com dióxido P-25 Degussa suportado na matriz de sílica macroporosa, com o intuito de verificar a eficiência desta configuração de trabalho.

Efetuaram-se experimentos de fotodegradação do poluente prioritário 4-clorofenol, a uma temperatura de 35 °C e fluxo interno de escoamento de 102,24 L/hora, com retorno imediato do permeado ao reservatório, utilizando-se uma lâmpada germicida de 8 watts de potência como fonte de radiação. O volume de solução de 4-clorofenol utilizado foi de 2,5 litros a uma concentração de 10^{-4} mol L⁻¹.

A fim de verificar a ocorrência de adsorção do composto organoclorado na membrana ou em qualquer outra parte do sistema, manteve-se o experimento em modo de recirculação durante uma hora, não sendo verificada variação significativa na intensidade de absorção do composto analisado. Após este período a lâmpada germicida foi ativada. A figura 47 ilustra o monitoramento do experimento de fotodegradação, em reator membrana fotocatalítico integrado, por meio de espectros de absorção na região do ultravioleta.

Verifica-se em 47a que a diminuição na intensidade da banda de absorção secundária segue a ordem temporal do experimento além de não sofrer deslocamento significativo ao longo do experimento, sendo mantido um comprimento de onda de máxima absorção em 225 nm.

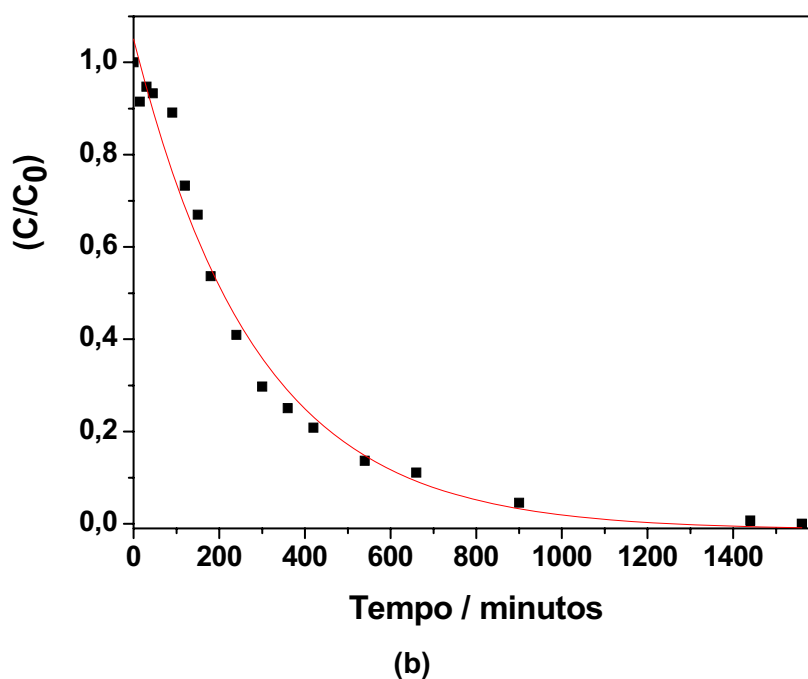
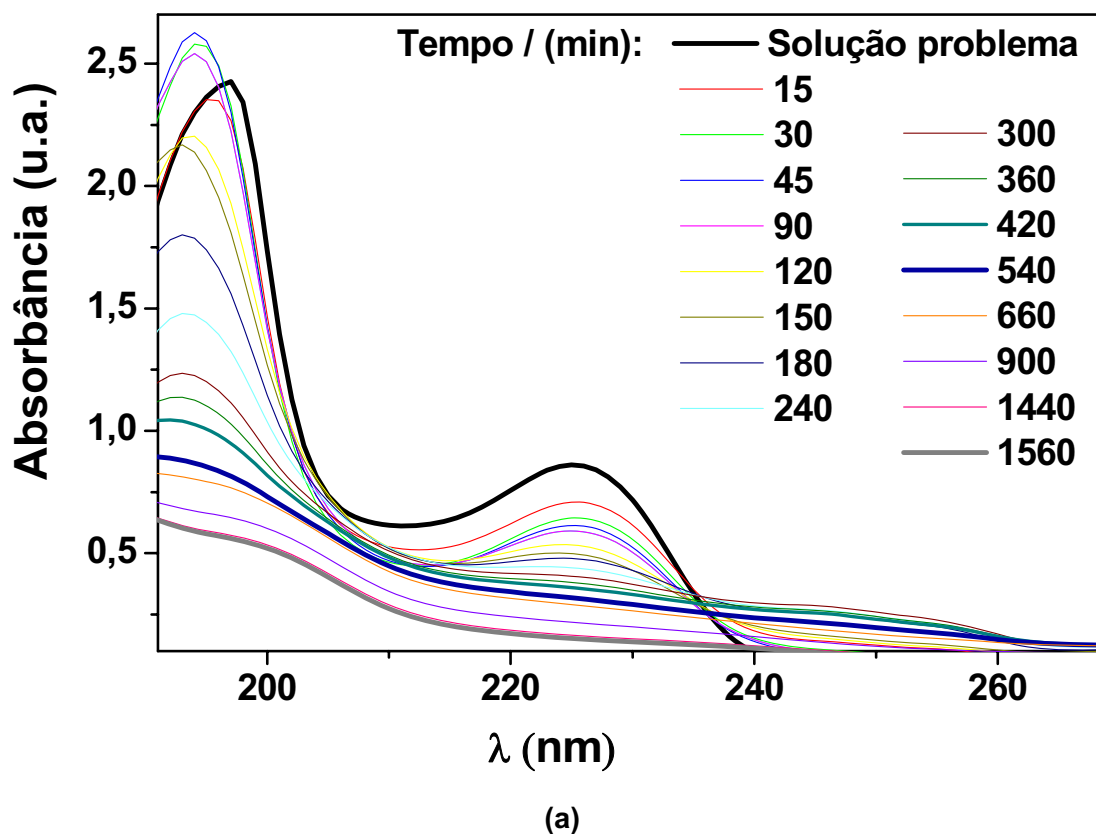


Figura 47. Degradação de 4-clorofenol ($2,5 \text{ litros} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em reator membranar fotocatalítico a 35°C e fluxo interno de escoamento de $102,24 \text{ L/hora}$, monitorada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta: a) espectros de absorção para alíquotas coletadas em diversos valores de tempo em minutos; b) diminuição relativa da intensidade de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$ da banda principal referente à função fenólica) em relação ao tempo.

Entretanto, verifica-se um comportamento diferenciado ao analisarmos o comportamento da banda primária de absorção. Os quinze primeiros minutos de irradiação promovem diminuição na intensidade de absorção, conforme esperado. Entretanto, as duas alíquotas subseqüentes apresentam intensificação da banda em relação à referente aos quinze primeiros minutos e simultaneamente um deslocamento para valores de maior energia, transferindo-se de 197 nm para 194 nm. Após noventa minutos de experimento, verifica-se novamente diminuição na intensidade de absorção na ordem temporal, além de um discreto deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção, ainda para valores de maior energia, observando-se um último indício de banda em 192 nm aos 420 minutos de fotodegradação. Especula-se que este deslocamento em energia seja promovido por modificações ocorridas na substituição do anel aromático, como a retirada de íons cloro da estrutura do composto fenólico [143-144], ocorrência simultânea à diminuição da intensidade de absorção ocasionada pela degradação de 4-clorofenol.

A figura 47b ilustra a diminuição relativa na concentração de 4-clorofenol em função do tempo, ajustando-se a um decaimento exponencial representado pela equação:

Equação 2. Ajuste ao decaimento exponencial da concentração de 4-clorofenol durante a fotodegradação em reator membranaar (referente à curva da figura 30 b).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_\infty}{C_0} + A_1 \exp(-t/t_{1/2})$$
$$\frac{C}{C_0} = 1,064 \exp(-t/285,84)$$

Desta maneira, por meio de ajuste aos dados experimentais, estimou-se o fator pré-exponencial (A_1), indicando a intensidade do decaimento exponencial e denotando o grau de influência de condições experimentais como temperatura e concentração inicial do substrato sobre a velocidade de degradação. Da mesma forma estimou-se o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para o processo, correspondente ao tempo em que se verifica metade da concentração inicial, estimada pela intensidade de absorção da banda primária atribuída ao anel fenólico, cujos valores serão congregados a seguir, na tabela 3.

A fim de se estimar a constante de velocidade para o processo, organizaram-se em um gráfico os valores de $\ln(C/C_0)$ em relação ao tempo, cujo coeficiente angular em módulo corresponde à constante desejada, conforme

ilustrado pela figura 48. Verifica-se ainda que o processo degradativo desenvolve-se inicialmente em uma velocidade menor do que a estimada, quando a partir dos 100 minutos tem sua velocidade aumentada em cerca de dez vezes. O valor estimado para a constante também se dispõe na tabela 3.

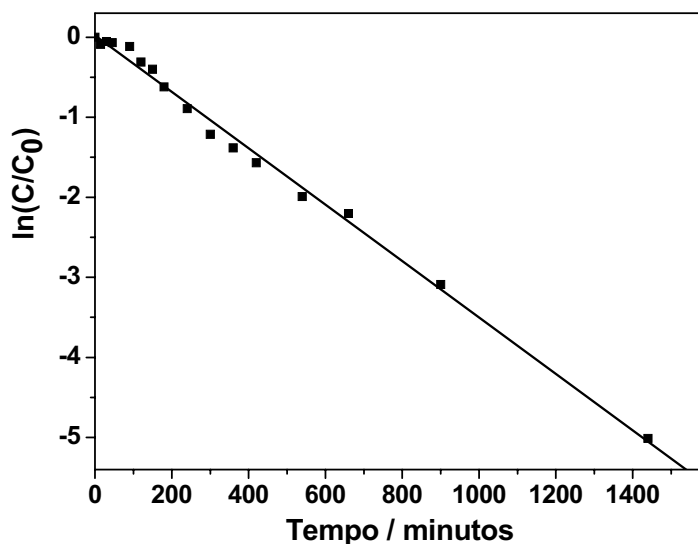


Figura 48. Estimação da constante de pseudo-primeira ordem para o processo de fotodegradação de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico, a partir de dados de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.

As estimativas para os intervalos de confiança indicam congruência dos resultados para a constante de velocidade obtida por regressão linear e por relação entre o fator pré-exponencial e o tempo de meia-vida, apresentando, no entanto pouca fidedignidade para a relação $A_1/t_{1/2}$, o que não se verifica para a estimativa por regressão.

Tabela 4. Intervalos de confiança para os parâmetros cinéticos durante a diminuição relativa de espécies fenólicas monitorada por espectros de absorção na região do ultravioleta.

UV / VIS			
$A_1 / \text{L mol}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$	$A_1 \times (t_{1/2})^{-1} / 10^{-3}$ $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	$k / 10^{-3}$ $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
$1,064 \pm 0,04$	$285,84 \pm 27,64$	$3,72 \pm 1,43$	$3,52 \pm 0,07$

Diante dos resultados explicitados pelos espectros de absorção, escolheram-se algumas alíquotas a fim de se realizar análise do teor de substâncias orgânicas remanescente após o experimento, por TOC. Analisaram-se cinco alíquotas, de forma a serem quatro anteriores ao estabelecimento do patamar (estimado por absorção) e uma tendendo ao tempo infinito. Por problemas de incongruência descartaram-se dois dos resultados obtidos, traçando-se com os três restantes o gráfico disposto na figura 49.

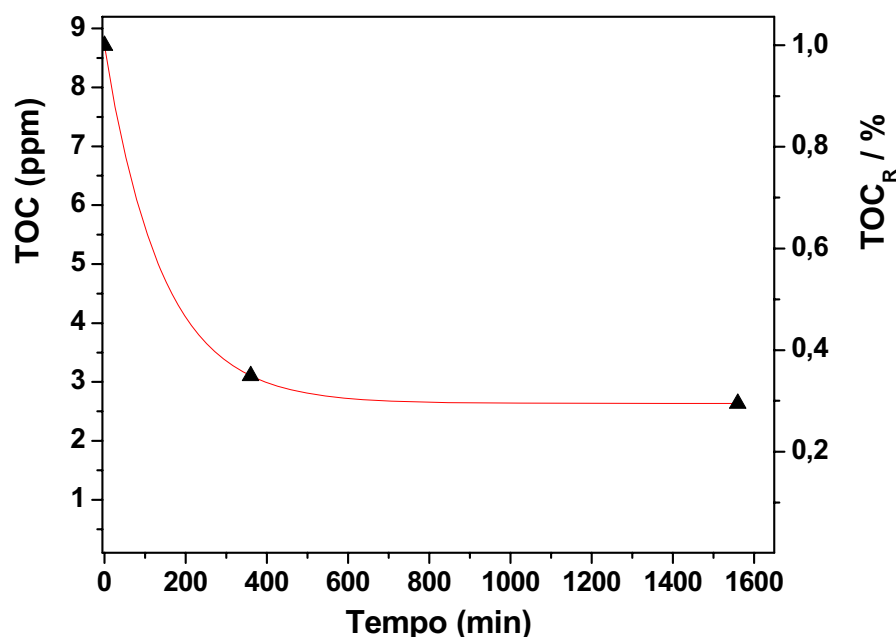


Figura 49. Degradação de 4-clorofenol ($2,5 \text{ litros} / 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), em reator membranal fotocatalítico integrado a 35°C e fluxo interno de escoamento de $102,24 \text{ L/hora}$, monitorada por TOC (Carbono Orgânico Total).

Verifica-se a diminuição no teor de substâncias orgânicas até a um valor de $2,64 \text{ ppm}$, correspondente a aproximadamente 30% do teor inicial. Congregam-se na tabela 4, além da estimativa para a concentração relativa de carbono orgânico, valores obtidos para o fator pré-exponencial (A_1) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$), por meio de ajuste da exponencial à curva de TOC. Embora o ajuste a análise por TOC apresente pouca fidedignidade, devido ao número reduzido de pontos obtidos, é possível verificar que esta análise propõe maior velocidade para o processo, com uma relação $A_1 / t_{1/2}$ da ordem de 10^{-2} , dez vezes maior que a proposta por espectros de absorção.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos para a diminuição relativa de espécies orgânicas monitorada por TOC (Carbono Orgânico Total).

TOC			
TOC _{∞R} / %	A ₁ / L mol ⁻¹	t _{1/2} / min	A ₁ × (t _{1/2}) ⁻¹ / 10 ⁻³ L mol ⁻¹ min ⁻¹
30,24	6,074	140,69	43,17

O valor estimado está dentro da ordem de grandeza proposta por alguns resultados encontrados na literatura, havendo ainda potencialidade de melhorias nos resultados. Kleine et. al. realizaram a degradação do mesmo poluente em um dispositivo bastante parecido com o apresentado neste trabalho, diferindo na composição da membrana suporte, cuja constituição é polimérica. Outra diferença expressiva é relativa à área de exposição à radiação estimada em 92700 mm² (927 cm²), cerca de vinte vezes maior que os 47 cm² propostos no dispositivo aqui idealizado. Em contrapartida, Kleine utiliza como substrato uma solução aquosa mais concentrada da ordem de 10 vezes em relação a nosso trabalho. Em uma análise global verifica-se identidade para a cinética do processo nos dois trabalhos [103], embora o trabalho citado esteja em condição de concentração praticamente no limite aceitável para ajustes cinéticos em primeira ordem [47].

Dionysiou et. al. [114] promoveram a fotodegradação do ácido 4-clorobenzóico utilizando até 33 g/L de dióxido de titânio em suspensão, em um reator com volume de trabalho de 2,1 L, concentração do organoclorado estimada em cerca de 48 mg/L (em comparação aos 8,71 mg/L de 4-clorofenol utilizados neste trabalho) e como fonte de radiação duas lâmpadas UV – A de 15 watts de potência cada uma atuando em uma superfície de 225 cm², sendo atingida a redução em 70 % do valor inicial de carbono orgânico total em torno de 150 minutos de irradiação. Apesar da aparente superioridade em relação ao método aqui proposto, Dionysiou não se liberta da necessidade posterior de separação do particulado por ultrafiltração.

Pera-titus et. al. [145] congregaram em trabalho de revisão estudos cinéticos de diversos compostos fenólicos degradados por uma gama de processos oxidativos avançados. Ao analisarmos os valores de constante de velocidade para o 4-clorofenol, nos deparamos com valores de *k* da ordem de 10⁻⁵ e 10⁻⁴ L mol⁻¹ min⁻¹, para concentrações iniciais da ordem de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Diante do quadro apresentado verifica-se um elevado potencial de aplicação do processo proposto neste trabalho para purificação tanto de águas residuais poluídas por compostos refratários, como a perspectiva de sua utilização na purificação ou esterilização de atmosferas contaminadas. Atribui-se a eficiência do protótipo a uma série de fatores como posicionamento da fonte de radiação, dimensões da câmara fotocatalítica, propriedades de permeação do suporte e propriedades estruturais da membrana fotoativa.

III.3.3 Ensaios de permeação

III.3.3.1 Ensaios de permeabilidade com membrana de Sílica macroporosa obtida hidrotermicamente (SIL-HT).

Apesar dos estudos anteriormente realizados com as membranas macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico de vidro pyrex®, nos quais se pode verificar a potencialidade de modulação das características micro-estruturais do material [78], optou-se pela realização de novos ensaios de permeação utilizando-se água deionizada, os quais se prestam a caracterizar a membrana utilizada no conjunto. Desta forma esperava-se que as propriedades de permeação do material apresentassem modificações devido à influência de fatores dimensionais do sistema piloto utilizado e também das matrizes que sofreram diminuição na espessura e aumento do diâmetro. Os resultados obtidos foram organizados no gráfico que se dispõe a seguir, na figura 50. Em virtude do elevado valor de fluxo transmembranar apresentado, foram considerados os valores instantâneos de fluxo em relação à pressão aplicada ao reservatório.

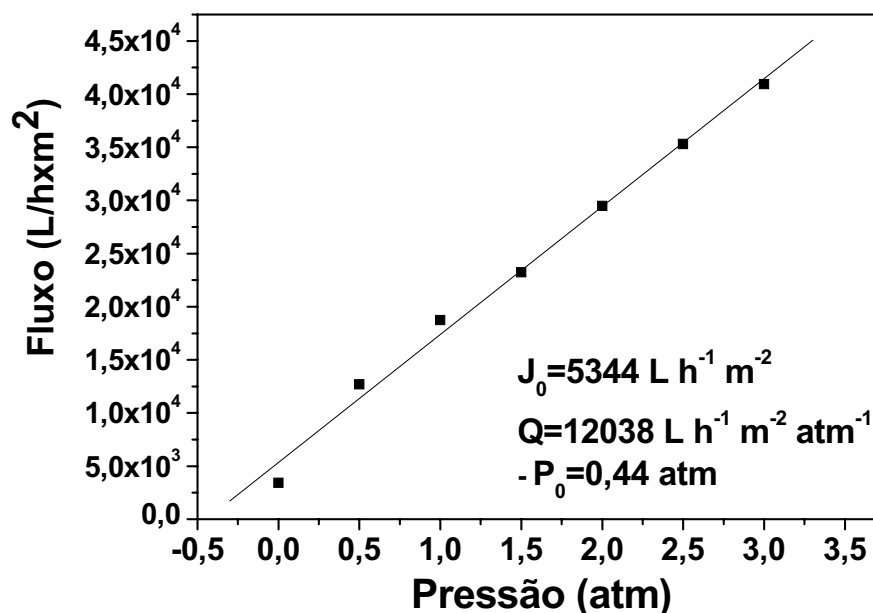


Figura 50. Curva de permeabilidade construída a partir de dados de vazão em diferentes valores de pressão para membrana de sílica macroporosa obtida hidrotérmicamente.

Obtiveram-se desta forma os valores do coeficiente de permeabilidade ($Q_w=12038,35 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1}$), do fluxo transmembranar sem aplicação de pressão ($J_0=5343,58 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) senão aquela promovida pela bomba ($P_0=0,44 \text{ atm}$), cujo valor condiz com as especificações da bomba, as quais indicam vazões de até $5,8 \text{ L min}^{-1}$ a uma altura de 5 metros. O fluxo de escoamento tangencial interno à membrana foi mantido constante e estimado sem a aplicação de pressão em um valor de $102,24 \text{ L h}^{-1}$. Estes valores indicam a melhor adequação destas membranas à configuração estabelecida, já que em estudos de permeabilidade anteriores obtiveram-se o valor de $2184 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ como melhor resultado para o coeficiente de permeabilidade [78]. Esta diferença no resultado apresentado para o coeficiente de permeabilidade deve-se primordialmente a fatores como diminuição da espessura da membrana e da perda de carga oferecida pela membrana ao sistema.

III.3.3.2 Ensaios de permeação com água deionizada realizados para membrana de sílica macroporosa hidrofobizada (SIL-HT-HFB) por PDMS – 5000 CS.

A preparação de membranas hidrofóbicas resultou da intenção inicial de combinar os conceitos **MARS** e **PMR**, aliando as propriedades de extração às de fotodegradação. A extração de substâncias apolares em meios aquosos vem sendo realizada primordialmente com a utilização de membranas poliméricas.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos enfocando a extração de óleos essenciais em sucos de fruta com fluido supercrítico (CO₂), inserindo-se o processo de separação como forma de amenização da perda de energia para restabelecimento do fluido, por meio das propriedades de rejeição das membranas [146-148]. Sarmiento et. al. [146-147] efetuaram a extração de óleos essenciais de limão, laranja e noz-moscada, empregando membranas comerciais sob condições de 12 MPa e 40 °C, obtendo retenção de óleos em torno de 90 %, variando a pressão transmembranar de 10 a 40 atmosferas. Na mesma equipe, posteriormente, Carlson [148] obteve retenção de 94%, nas mesmas condições de pressão interna e temperatura de trabalho, limitando apenas a pressão transmembranar a um máximo de 5,0 atmosferas.

Outra vertente, neste caso utilizando-se da afinidade dos compostos pelas membranas, é relativa à recuperação de compostos aromáticos halogenados, nitrogenados e não substituídos presentes na água, por vezes em traços, mas apresentando elevada toxicidade. Livingston et. al. têm desenvolvido estudos complexos envolvendo constantes de transferência de massa, coeficientes de partição para a interface polímero / solução, na utilização de membranas de borracha de silicone (PDMS) [82]. Em estudos mais aplicados tem sido fundamentada a extração de anilina ou fenol, tendo a diferença de pH entre os fluídos retido e permeado como força motriz para o processo membranar [79-80]. Em trabalho mais recente propõem-se a utilização de membranas em poli-propileno-glicol, sob a afirmação de um coeficiente de transferência de massa para o soluto 20 vezes maior em relação aos resultados propostos para PDMS [81].

A fim de verificar modificações em propriedades de separação em relação às membranas de sílica (SIL-HT) realizaram-se os ensaios de permeação com membrana hidrofóbica (SIL-HT-HFB), sob metodologia similar à anteriormente descrita, com o diferencial de que neste experimento foi possível estabelecer um patamar de fluxo constante, após o estabelecimento da metodologia, para cada valor de pressão adotado. Outro diferencial importante, e crucial para o estabelecimento de uma condição de equilíbrio, foi adotado ao perceber uma intensa oscilação no valor da vazão transmembranar, aos primeiros experimentos, o que dificultaria a estabilização do valor em um patamar de fluxo constante, conforme se verifica na figura 51.

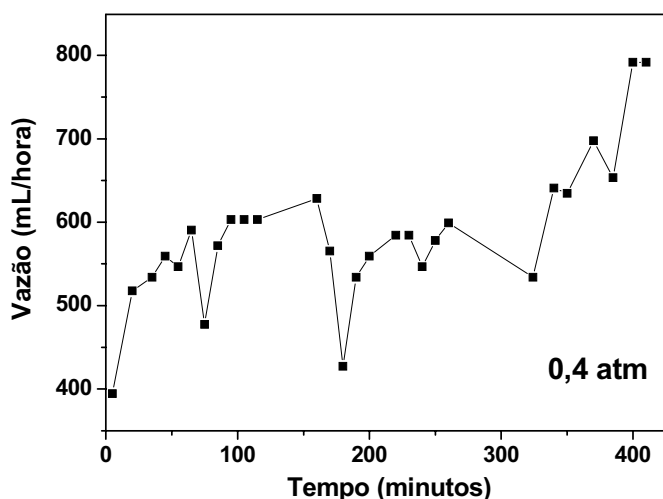


Figura 51. Curva de vazão em função do tempo a 0,4 atmosferas (sem pré-pressurização) em membrana de sílica hidrofobizada (SIL – HT – HFB).

Pode-se observar que mesmo após quase sete horas de experimento, realizado a 0,4 atmosferas de pressão, não se obtém estabilização do sistema, que oferece valores de vazão ainda crescentes em relação ao tempo e mínimos secundários a cada início de ciclo, ao abastecer o sistema. O valor crescente de vazão, juntamente com os mínimos secundários a cada reabastecimento, é indício da dificuldade da água em penetrar nos poros hidrofóbicos desta membrana de sílica. Ao se realizar o experimento em um valor de pressão de 1 atmosfera, conforme se ilustra na figura 52, esta oscilação ainda se faz perceptível até aproximadamente 150 minutos de experimento.

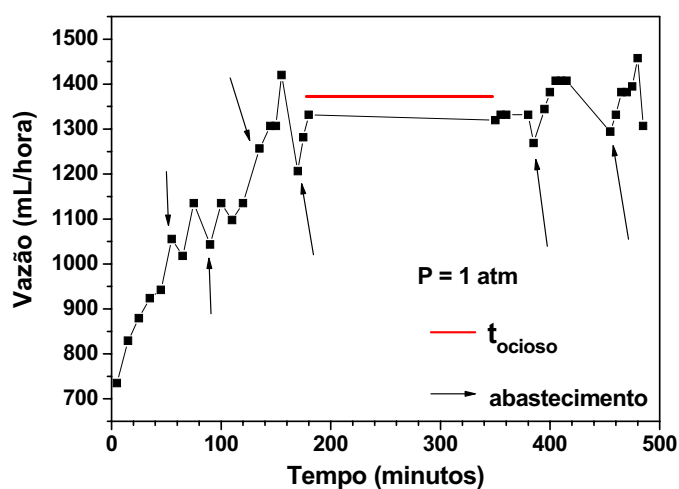


Figura 52. Curva de vazão em função do tempo a 1,0 atmosferas (sem pré-pressurização) em membrana de sílica hidrofobizada (SIL – HT – HFB).

Após aproximadamente 200 minutos o sistema foi mantido somente com recirculação, sendo impedida a permeação, sob temperatura e pressão constantes por um período de aproximadamente 150 minutos. Desta forma foi possível que a membrana atingisse a uma condição de equilíbrio. Ao ser retomado o experimento, foi possível verificar valores de vazão bastante próximos do observado anteriormente ao período inativo.

Desta forma verificou-se a necessidade de uma estabilização do fluxo em relação não somente à temperatura, mas também à pressão, o que permitiu a inclusão de um passo na metodologia, aqui denominado como pré-pressurização da câmara de filtração. Obviamente a inclusão deste passo não solucionou por completo a oscilação do fluxo, pois ainda restam fatores que fogem ao controle como, por exemplo, a influência do nível do reservatório sobre a vazão promovida pela bomba. Entretanto, tratando-se a vazão de um fenômeno aleatório, o controle de propriedades físico-químicas, como a pressão, representou um grande avanço na utilização específica deste sistema. Faz-se útil também ressaltar que este passo pode não ser necessário em outros sistemas cujos valores de fluxo transmembranar sejam insignificantes em relação à capacidade do reservatório.

A fim de efetuar o processo de pré-pressurização foi estabelecida uma condição de pressão sob qual o sistema seria mantido em recirculação durante um período fixo de tempo, cujos valores foram fixados em duas atmosferas e uma hora. Em consequência do valor de pressão usado como pré-pressurização, espera-se que a membrana apresente todos os poros preenchidos pela água, diminuindo o tempo necessário à estabilização dos valores de vazão. Vale ressaltar que após cada processo de reabastecimento, conforme detalhado em tópico de metodologias, o sistema foi mantido por um período curto sob recirculação, na condição de pressão adotada para o experimento, a fim de promover o equilíbrio térmico e minimizar as oscilações provocadas por troca de fluido retido.

Os ensaios de permeação foram reiniciados considerando-se o passo da pré-pressurização. Não foi observada permeação através da membrana sem aplicação de pressão externa, indicando que haveria um valor mínimo de pressão necessário à penetração da água nos poros da membrana, devido à superfície hidrofóbica da sílica modificada. O fluxo de escoamento tangencial interno à membrana foi mantido constante e estimado sem a aplicação de pressão em um valor de 102,24 L h⁻¹. Estimou-se o fluxo transmembranar em diversos valores de

pressão, por meio de ajustes às curvas de vazão em relação ao tempo, adotando-se como estimativa imparcial o valor de vazão ao tempo infinito. Os dados brutos obtidos são dispostos na figura 53a.

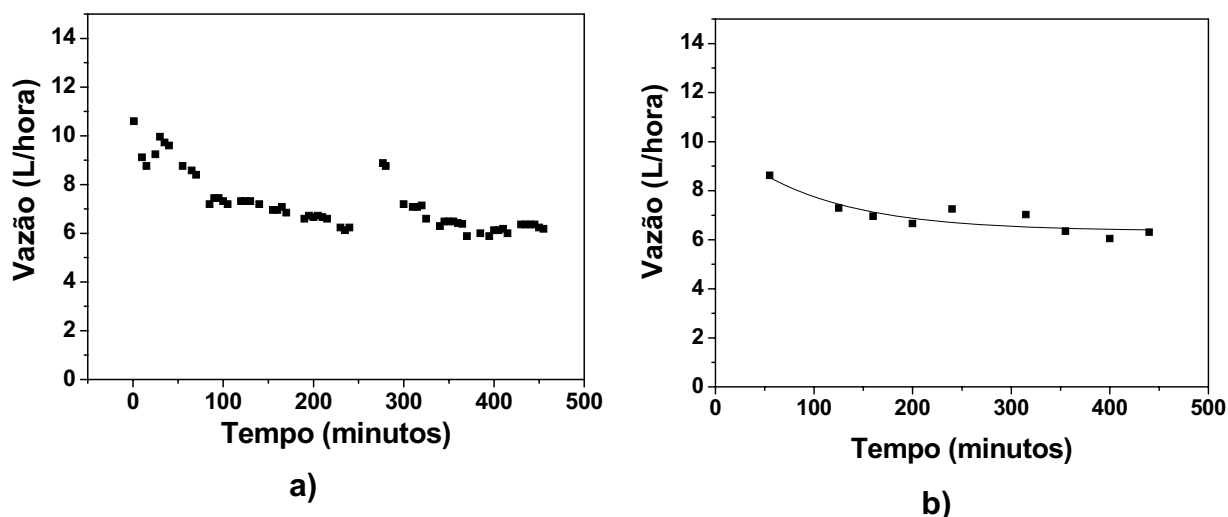


Figura 53. Curvas de vazão em função do tempo a pressão constante de 0,4 atmosferas e a 25 °C em membrana de sílica hidrofobizada: a) plotagem a partir de dados brutos; b) plotagem a partir dos valores médios de vazão a cada ciclo de reabastecimento.

Pode-se verificar um comportamento coerente para os valores de vazão em cada ciclo de reabastecimento, de forma que se amenizou consideravelmente o problema com oscilações. Verifica-se, ainda, um valor inicial de vazão bastante elevado, que diminui em função do tempo, devido à pressão residual do processo de pré-pressurização, até que se atinja um patamar de equilíbrio em torno de 220 minutos de experimento. Outra evidência do comportamento do sistema, frente à pré-pressurização, pode ser observada ainda na figura 48a, quando aos 240 minutos o sistema foi deixado sob recirculação durante 35 minutos à pressão adotada de 0,4 atm. Verifica-se um novo processo de relaxação, com elevação no valor da vazão e o restabelecimento do patamar em período de tempo bem menor do que o verificado anteriormente, cujo valor estimado em torno de 60 minutos (ou seja, aos 340 minutos de experimento).

A fim de realizar o ajuste aos dados, extraíram-se destes dados brutos os valores médios de vazão para cada ciclo de reabastecimento, os quais foram apresentados graficamente na figura 53b. Realizou-se o ajuste de uma curva exponencial, obtendo-se o intervalo de confiança para a vazão ao tempo infinito, dado por:

$$V_P = 6,420 \pm 0,194 \text{ L/hora.}$$

Adotou-se procedimento semelhante para outros valores de pressão aplicada, a citar 0,8 atm, 1,4 atm e 2,0 atm. Os resultados foram organizados em um único gráfico, conforme ilustrado na figura 54. Embora pareça que o experimento realizado a 2,0 atmosferas tenha sido prejudicado em termos de tempo, podemos nos ater ao detalhe de que foi adotado o mesmo número de ciclos de reabastecimento, até que se atingisse o patamar de equilíbrio nos valores de vazão.

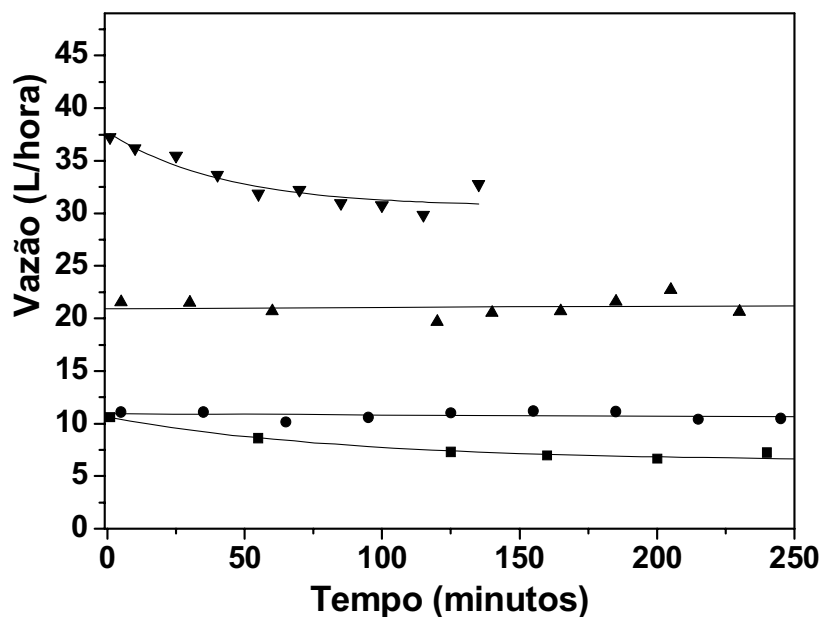


Figura 54. Curvas de vazão em função do tempo a 25 °C em membrana de sílica hidrofobizada e a pressão constante de: ■) 0,4 atmosferas; ●) 0,8 atmosferas; ▲) 1,4 atmosferas; ▼) 2 atmosferas.

Os valores de vazão transmembranar estimados a cada valor de pressão podem ser contemplados na tabela 5, junto aos valores estimados para o fluxo transmembranar. Os valores referentes a fluxo foram calculados considerando a área da superfície longitudinal interna da membrana cilíndrica, estimada em aproximadamente 47 cm². Traçou-se, a partir destes valores, uma curva de fluxo transmembranar em relação à pressão, conforme apresentada na figura 55, através de qual se obteve o coeficiente de permeabilidade para esta membrana. Apresenta-se novamente no mesmo gráfico a curva de permeabilidade para a membrana macroporosa de sílica (SIL-HT), já anteriormente descrita, por finalidade didática.

Tabela 6. Intervalos de confiança de 95 % para a vazão e para o fluxo transmembranar em diversos valores de pressão aplicada.

Pressão / atm	Vazão transmembranar $V_p / L h^{-1}$	Fluxo transmembranar $J / L h^{-1} m^{-2}$
0	0	0
0,4	$6,4 \pm 0,2$	1341 ± 40
0,8	$10,9 \pm 0,3$	2289 ± 54
1,4	$20,9 \pm 0,5$	4384 ± 99
2,0	$30,6 \pm 1,0$	6412 ± 209

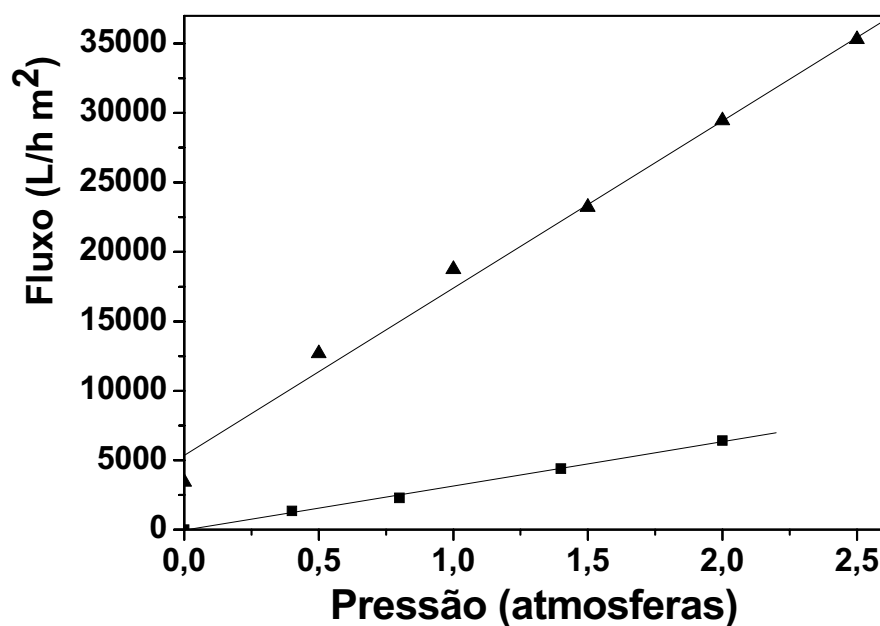


Figura 55. Curvas de permeabilidade construídas a partir de dados de vazão em diferentes valores de pressão para as membranas: ■) (SIL-HT-HFB) (valores médios das medidas temporais de fluxo com pré-pressurização a duas atmosferas); ▲) (SIL-HT).

Verifica-se o efeito da modificação da superfície da sílica sobre a dimensão do coeficiente de permeabilidade. A primeira diferença marcante, ao analisarmos a figura 55, faz-se perceptível nos valores de fluxo sem aplicação de pressão (J_0), para os quais se verifica a nulificação ao se tratar da membrana hidrofobizada, enquanto que para a membrana sem modificação tem-se o valor de $J_0 = 5355 L h^{-1} m^{-2}$. Posteriormente observa-se a resistência ao fluxo em relação à

pressão, expressa pelos coeficientes de permeabilidade, por meio de quais se verifica que a modificação superficial propõe um considerável aumento no valor da resistência ao fluxo, sendo apresentado o coeficiente de permeabilidade $Q_w = 3187 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ atm}^{-1}$. As características dos dois elementos filtrantes são organizadas na tabela 6, para fins de comparação.

Tabela 7. Propriedades de permeação para membrana hidrofobizada (SIL-HT-HFB) comparada à membrana de sílica sem modificação (SIL-HT).

membrana	P_0 / atm	$J_0 / \text{L h}^{-1}$	$Q_w / \text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
SIL-HT	- 0,44	5343,58	12038,35
SIL-HT-HFB	0	0	3187

Outra observação, que embora não seja expressa graficamente faz-se marcante, é relativa ao valor de fluxo quando cessada a aplicação de pressão sobre o sistema ao se utilizar a membrana hidrofobizada. Verificou-se que o cessar da pressão não provoca a nulificação imediata do fluxo transmembranar, ou seja, o sistema não assume o estágio inicial imediatamente, necessitando de um tempo de relaxação até que não se observe mais passagem do fluido através da membrana, quando toda a água teria sido expulsa dos poros do material. Isto não é verificado para a membrana não modificada, para qual o fluxo retorna às proximidades do valor inicial em poucos instantes.

Alguns testes simples também mostraram indícios de que a liberação da passagem da água pelos poros do material hidrofobizado pode ser promovida pela presença de substâncias anfífilas em solução. Verificou-se este comportamento tomando-se o material pelas mãos com uma das extremidades lacradas e preenchendo com água por completo o cilindro poroso, não sendo verificada a passagem de água através do material. Em um segundo momento gotejou-se etanol na água contida neste cilindro, observando-se que após alguns instantes foi permitida a permeação do líquido anteriormente aprisionado, possivelmente em virtude da organização do etanol sobre a superfície hidrofóbica, que passa a apresentar novamente caráter hidrofílico.

Desta forma, são necessários estudos mais detalhados a fim de verificar o comportamento do sistema frente à concentração e à natureza do soluto anfifílico. Possivelmente este tipo de sistema poderia atuar como uma válvula de controle em relação à presença do soluto. Estudos também poderiam ser realizados quanto à determinação da pressão mínima necessária a permeação em relação às características de porosidade do sistema como diâmetro médio de poros ou polidispersão da distribuição.

III.3.3.3 Dióxido de titânio (P-25) suportado em matriz de sílica macroporosa.

A fim de propor um estudo comparativo entre as membranas macroporosas de sílica, de sílica hidrofobizada e de dióxido de titânio suportado em sílica macroporosa, realizaram-se os ensaios de permeação com água bidestilada utilizando-se membranas (SIL-HT-P25) preparadas conforme indicado na seção II.4.4.2.

Adotaram-se os mesmos passos e critérios de pré-pressurização e de reabastecimento do sistema citado anteriormente. Incluiu-se, no entanto, um diferencial neste estudo, que consistiu na ativação da fonte de radiação ultravioleta após o sistema ter entrado em regime de fluxo constante. Apresentam-se na figura 56 alguns resultados acerca deste estudo, consistindo de dados brutos obtidos em valores de pressão de 0,6 e 1,0 atmosferas.

Tomou-se a cautela de mensurar a temperatura interna do reator em ambas as situações de irradiação, inserindo-se para tanto um par termelétrico próximo à fonte de radiação, não sendo verificada variação de temperatura significativa dentro de 1 °C.

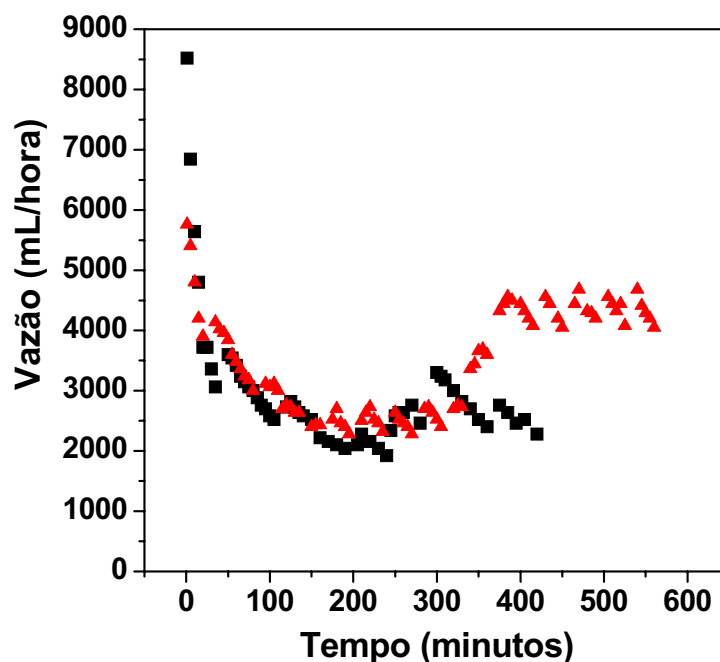


Figura 56. Dados brutos de vazão em função do tempo a pressão constante e a 25 °C para água deionizada em membrana assimétrica de dióxido de titânio (P-25 Degussa) suportado em matriz de sílica macroporosa sob pressão de: ▲) 0,6 atmosferas; ■) uma atmosfera.

Considerando-se a curva referente ao experimento realizado a 0,6 atm, pode-se observar o comportamento coerente do sistema a cada ciclo de reabastecimento, de forma a se verificar a oscilação dos valores de vazão em função do nível do reservatório. Permitiu-se a continuidade do experimento em regime com a fonte de radiação desligada por um período de 340 minutos, dentro de qual intervalo observou-se a evidência do estabelecimento de um patamar nos valores de fluxo, em torno 150 minutos de experimento, aceito como regime de trabalho. Ao verificar que o sistema manteve-se por quase 200 minutos em regime, optou-se por ligar a fonte de radiação, sendo então observada uma brusca elevação nos valores de fluxo transmembranar, até o estabelecimento de um novo regime de fluxo constante, de magnitude maior do que o anterior.

A fim de efetuar ajustes às curvas obtidas, organizaram-se os dados brutos por valor de pressão, dividindo-se o experimento em duas partes, a dizer antes de ligar a fonte de radiação e após ligá-la. Determinou-se um valor de vazão representativo para cada ciclo de reabastecimento, aceitando-se a média como estimativa imparcial. Estas representações, respectivas aos valores de pressão citados, são dispostas nas figuras 57 e 58. Por questões de ajuste omitiram-se os valores de vazão entre os regimes de fluxo (sem radiação e com radiação).

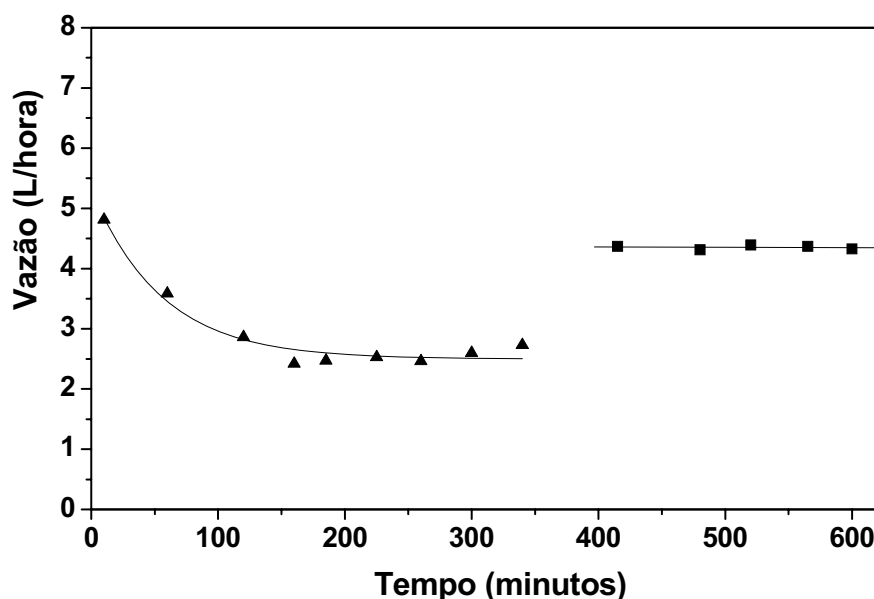


Figura 57. Curvas de vazão em função do tempo, a 25 °C e pressão constante de 0,6 atmosferas, para água deionizada em membrana assimétrica de dióxido de titânio (SIL-HT-P-25): (▲) radiação ultravioleta desligada; (■) radiação ultravioleta ligada.

A figura 57 é referente aos dados tratados obtidos para a vazão a 0,6 atmosferas de pressão. É possível observar o estabelecimento do patamar de vazão após a ativação da fonte de radiação em valores próximos dos iniciais ao início do experimento, denotando um aumento da permeabilidade da membrana neste valor de pressão. Acredita-se que este comportamento seja consequência de um fenômeno já discutido na literatura, tanto para a fase anatase [36] quanto para o rutilo [35], denominado hidrofiliçidade foto-induzida do dióxido de titânio. O fenômeno é atribuído a adsorção dissociativa de moléculas de água ocasionada pela geração vacâncias de oxigênio na superfície do material irradiado. Desta forma, ao ter seu caráter hidrofílico intensificado pela interação com a radiação ultravioleta, a membrana de dióxido de titânio se tornaria mais permissível à passagem do fluido aquoso. Entretanto, não se pode deixar de cogitar que a radiação possa estar modificando as propriedades da camada de gel primária estabelecida pela deposição de partículas coloidais de ferro hidratado, depositada sobre a superfície da membrana por consequência da liberação do elemento em partes metálicas passíveis de oxidação utilizadas na construção do sistema piloto.

Comportamento semelhante fora observado para o experimento executado a 1,0 atm, mas em menor grau provavelmente devido à ocorrência de um processo de entupimento causado pelas partículas coloidais supracitadas, com início

de formação da camada de gel secundária. Cogita-se sobre a reversibilidade do processo de foto-indução da permeabilidade, embora resultados propostos pela literatura demonstrem a reversibilidade da hidrofiliçidade foto-induzida [35].

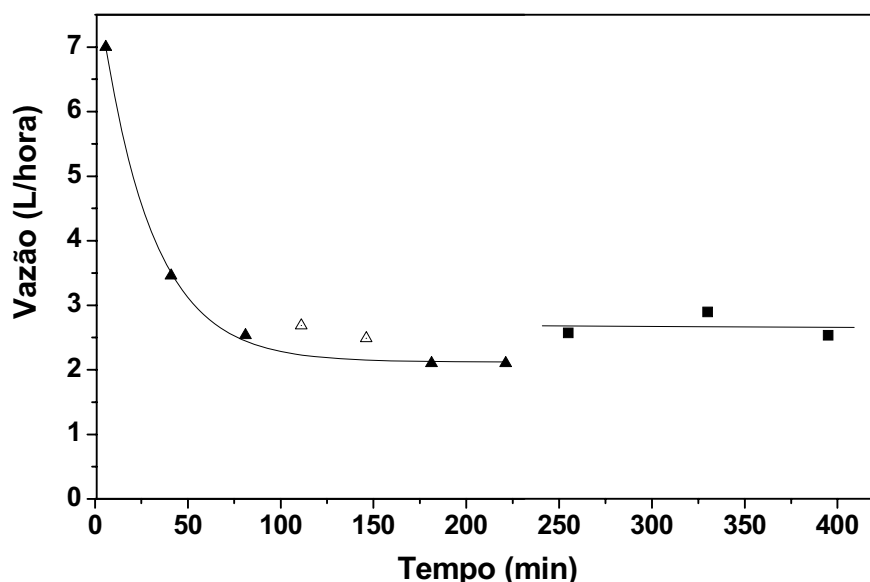


Figura 58. Curvas de vazão em função do tempo, a 25 °C e pressão constante de 1,0 atmosferas, para água deionizada em membrana assimétrica de dióxido de titânio (SIL-HT-P-25): (▲) radiação ultravioleta desligada; (■) radiação ultravioleta ligada.

Estimaram-se os valores de vazão ao tempo infinito durante o regime sem radiação (V_{∞}), por ajuste de uma exponencial, e durante o regime sob radiação por ajuste linear (V_0), sendo estes apresentados a seguir na tabela 7. O coeficiente angular (B), juntamente ao coeficiente de correlação linear de Pearson denotam que não há relação linear entre as variáveis, ou seja, foi estabelecido patamar de fluxo transmembranar.

Tabela 8. Intervalos de confiança relativos aos regimes de vazão sem aplicação de radiação e com aplicação de radiação.

P / atm	Radiação inativa			Radiação ativa		
	V_{∞} / L h ⁻¹	A_2	$t_{1/2}$ / min	V_0 / L h ⁻¹	B / L min ⁻²	r
0,6	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,2	55,47 ± 10,58	4,4 ± 0,1	-0,0396 ± 0,15	-0,151
1,0	2,1 ± 0,1	5,8 ± 0,1	27,75 ± 1,36	2,7 ± 0,9	-0,09 ± 0,17	-0,054

Embora pareça óbvio um aumento na permeabilidade da membrana, devido à interação com a radiação, o único relato encontrado na literatura sobre esta variação no comportamento de resistência ao fluxo transmembranar para membranas de dióxido de titânio é atribuído a degradação da membrana suporte polimérica [84]. Chin et. al verificou, em trabalho pioneiro sobre reatores fotocatalíticos, uma considerável diminuição na resistência ao fluxo transmembranar, de forma que variação é menos significativa à medida que a espessura do depósito de titânia aumenta. Sua interpretação foi de que o suporte polimérico ao ser degradado sofreria oclusão de poros, sofrendo diminuição da constante de permeabilidade e da resistência ao fluxo, não sendo em momento algum abordado o fenômeno da ultra-hidrofilicidade fotoinduzida promovida pela interação de radiação UV com a titânia [34-36][149].

Entretanto, em nosso caso não há suporte a ser degradado, cabendo a interpretação da influência da ultra-hidrofilicidade fotoinduzida sobre o valor da permeabilidade da membrana. Infelizmente, por motivos experimentais, não foi possível concluir os ensaios de permeação com as membranas de titânia, nem tampouco comparar seu comportamento com as de sílica e de sílica modificada. Mas é de se esperar que, devido ao comportamento apresentado à pressão de 0,6 atmosferas, estas apresentem dois valores de coeficiente de permeabilidade, sendo um sem a ação de radiação e outro, de maior valor, sob a ação de radiação. Estes são resultados provavelmente significativos, indícios de um comportamento que necessita de estudos complementares a fim de comprovações.

IV Conclusões e perspectivas

Com base nos objetivos traçados neste trabalho de tese, nos resultados obtidos e amparado por resultados propostos pela literatura, pode-se estabelecer as conclusões sobre os sistemas estudados, dentre as quais:

O processo hidrotérmico de cristalização do dióxido de titânio é função da relação entre as condições termodinâmicas de pressão, temperatura e volume, segundo indícios de favorecimento da cristalização por elevações isocórica da pressão ou isobárica da temperatura ou diminuição isotérmica da pressão;

A variação das condições de síntese hidrotérmica acarreta na obtenção de nanopartículas policristalinas de dióxido de titânio anatase, com intervalos para o diâmetro de partícula respectivamente iguais a 8 -107 e 17 - 24 nm para d_{MET} e d_{BET} , sendo observado o intervalo de 18 - 40 nm para valores de t_c ;

A presença de um sistema organizado em agregados esferoidais para a amostra obtida a 230 °C foi indicada pela incongruência entre as estimativas de diâmetro de partícula $d_{MET}=107$ nm, $d_{BET}=24,91$ nm e tamanho médio de cristalito $t_c=18,56$ nm. Os agregados esferoidais apresentaram grau de polidispersividade de 0,23 e elevado grau de organização interpartículas, conforme verificado por micrografias de alta resolução, além do maior valor de intensidade do pico de difração de raios X e o menor valor de tamanho de cristalito dentre todos os sistemas obtidos, inclusive em comparação a amostra comercial. O restante das amostras obtidas apresentou grau de polidispersividade acima de 0,30.

O método preparativo permitiu a obtenção da fase anatase pura mesmo na presença de dopantes, sendo verificada a homogeneidade nas partículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto ou ferro;

Foram detectadas nanopartículas monocristalinas de dióxido de titânio dopado com ferro, com tendência à formação de bastonetes que, segundo estimativas, distribuem-se regularmente em torno de $d_{MET}=69,0$ nm, com $t_c=40$ nm e grau de polidispersividade de 0,41;

Foram obtidas nanopartículas monocristalinas de dióxido de titânio dopado com cobalto que, segundo estimativas, distribuem-se regularmente em torno de $d_{MET}=35$ nm, com $t_c=28$ nm e grau de polidispersividade de 0,50 em um sistema no qual se observou quantidade elevada de partículas não cristalinas;

Observações acerca de parâmetros de estrutura cristalina relativo aos materiais dopados em comparação ao material puro mostram indícios da ação do cobalto como inibidor de nucleação da anatase, sendo favorecido o crescimento de monocristais; as mesmas observações em relação à presença do ferro mostram indícios de sua ação como indutor de cristalização (por nucleação e crescimento), não tão marcante quanto à formação de monocristais;

O tratamento térmico em atmosfera redutora promoveu a segregação de Co^{2+} da solução sólida, conforme verificado por XEDS e MET, sendo indicada a formação do nanocompósito Co^0/TiO_2 por difratometria de raios X;

O processo de segregação de cobalto, juntamente ao surgimento de caráter ferromagnético, representa um indício de que o Co^{2+} esteja saindo dos interstícios da estrutura anatase e se agregando na forma de Co^0 para diminuir a razão *energia de superfície / volume de clusters*;

O caráter ferromagnético observado qualitativamente para as NP de Co^0/TiO_2 torna o material candidato a aplicações como semicondutores magnéticos diluídos e como catalisadores dispersos de fácil remoção por separação magnética;

A comparação entre os parâmetros de estrutura cristalina do dióxido de titânio dopado com cobalto antes e após redução térmica exhibe indícios de relaxação da estrutura anatase após a segregação do cobalto, de modo a apresentar características de tamanho de cristalito e ângulo de difração comparáveis às do material puro;

Obteve-se o dióxido de titânio suportado em matriz de sílica macroporosa, incrustado nos poros por síntese hidrotérmica, como resultado preliminar da preparação de membranas, utilizando-se um fragmento de suporte. Obtiveram-se resultados insatisfatórios para os processos de deposição e cristalização ao se utilizar um suporte macroporoso por inteiro, em decorrência das condições hidrotérmicas adotadas, sendo obtido o dióxido de titânio não cristalino e finamente dividido na superfície da sílica;

O processo de deposição de uma camada do dióxido de titânio P-25 / DEGUSSA sobre a superfície longitudinal do suporte de sílica foi efetivo ao longo de todo o cilindro de sílica porosa, atingindo dimensões de espessura de aproximadamente 25 μm ;

Os ensaios fotocatalíticos realizados com amostras de dióxido de titânio sintetizadas hidrotermicamente foram insatisfatórios, não sendo observada

fotodegradação do ácido dicloroacético, em escala de tempo comparativa ao catalisador comercial.

Foram desenvolvidos reatores de reatores em aço inoxidável cirúrgico para a realização de síntese solvotérmica, e evoluiu-se o conceito do piloto de filtração e reator membrana fotocatalítico proposto, como parte do desenvolvimento infra-estrutural necessário ao trabalho, chegando-se a um modelo eficiente e de custo relativamente baixo.

A fotodegradação de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico integrado foi efetiva, utilizando-se a membrana de P-25-Degussa suportada na matriz de sílica; estimou-se a constante de velocidade da ordem de $10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$, mostrando coerência com a ordem de grandeza proposta por alguns resultados encontrados na literatura; A análise por TOC demonstrou diminuição de 70% no teor de substâncias orgânicas.

Os resultados relativos ao reator fotocatalítico mostram-se, de uma forma global, bastante promissores em relação a trabalhos da mesma estirpe propostos na literatura, inclusive em comparação a sistemas que se utilizam do fotocatalisador em suspensão, devido a fatores tais como área membrana de exposição à radiação, intensidade de radiação e fluxo transmembrana, características e constantes ainda a serem otimizadas.

Adequações nas dimensões das membranas e do piloto de filtração utilizado, de forma a minimizar a perda de carga no sistema, resultaram em melhorias significativas para as propriedades permeativas das membranas de sílica macroporosas, em relação a trabalhos precedentes, segundo ensaios de permeação;

A hidrofobização de membranas de sílica por PDMS promoveu modificações significativas nas propriedades de permeação do material, como a nulificação do fluxo a baixos valores de pressão transmembrana e diminuição da constante de permeabilidade a 25 % do valor inicial; a interação da membrana com substâncias anfífilas pode modificar o caráter seletivo, restabelecendo hidrofilição de maneira não permanente;

As propriedades de permeação da membrana de dióxido de titânio sofrem influência da radiação UV, denotando-se indícios de que permeabilidade seja fotoinduzida, para tais membranas, devido à variação da hidrofilição do TiO_2 ; a

propriedade já foi observada na literatura mas atribuída à degradação de membrana polimérica suporte;

Ao longo do trabalho visualizou-se uma série de caminhos que poderiam ter sido tomados a fim de aprimorar o conhecimento científico do candidato e de propor contribuições à comunidade. Cada um destes caminhos gera perspectivas para o trabalho iniciado. Dentre as principais perspectivas vislumbradas pode-se citar: (i) o aprimoramento do diagrama de cristalização hidrotérmica do TiO_2 , podendo ser inserida a presença de outras fases cristalinas como o rutilo, e o controle de variáveis do sistema como a pressão inicial, o pH do meio, o teor de titânio na dispersão coloidal precursora, dentre outras; (ii) o estudo das propriedades ferromagnéticas das NP de Co^0/TiO_2 e seu uso como catalisadores dispersos de fácil remoção por separação magnética ou em dispositivos de transferência de informação baseados em semicondutores magnéticos diluídos; (iii) a combinação dos conceitos de recuperação de compostos aromáticos por membranas e de reatores membranares fotocatalíticos, resultando em membranas hidrofóbicas com atividade fotocatalítica potencializada para purificação de águas residuais ou atmosferas contaminadas por poluentes prioritários.

Além destas estritamente relacionadas ao tema desenvolvido há perspectivas envolvendo processos hidrotérmicos na reciclagem de plásticos (PET) e na modificação de propriedades acústicas de madeira para a construção instrumentos musicais.

V Referências

- 1 FELICIANO, S. **Tratamento solvotérmico de óxido de ítrio e das misturas dos óxidos de ítrio e de európio (III)**. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.
- 2 GARCIA, H. V.; VELEZ, M. H.; GARRIDO, O. S.; DUARTE, J. M. M.; JIMENEZ. *CdS doped-MOR type zeolite characterization*. **J. Solid-State Electronics**, v. 43, n. 6, p. 1171-1175, 1999.
- 3 ZENG, Y.; LIN, Y. S.; SWARTZ, S. L. *Perovskite type ceramic membranes: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane*. **Journal of Membrane Science**, v. 150, p. 87-98, 1998.
- 4 NISHIYAMA, N.; PARK, D. H.; KOIDE, A.; EGASHIRA, Y. *A mesoporous sílica (MCM-48) membrane: preparation and characterization*. **Journal of Membrane Science**, v. 182, p. 235-244, 2001.
- 5 VALETON, I.; SCHUMAN, A.; VINX, R.; WIENEKE, M. *Supergene alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the Poços de Caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil*. **Applied Geochemistry**, v. 12, p. 133-154, 1997.
- 6 LAUDISE, R. A. *Hydrothermal synthesis of single crystals*. **Progress Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 1-47, 1962.
- 7 RABENAU, A. *The role of hidrotermal synthesis in preparative chemistry*. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 24, p. 1026-1040, 1985.
- 8 SIGOLI, F. A. **Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro pyrex®**. 182 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 9 KONDO, S.; IGARASHI, M.; NAKAI, K. *The properties of silica surfaces treated at high pH*. **Colloids and Surfaces**, v. 63, p. 33-37, 1992.
- 10 LEBODA, R.; MENDYK, E. *Hydrothermal modification of porous structure os silica adsorbents*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 27, n. 2, p. 189-212, 1990.
- 11 JIN, H.; XU, Y.; PANG, G.; DONG, W.; WAN, Q.; SUN, Y.; FENG, S. *Al-doped SnO₂ nanocrystals from hydrothermal systems*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 58-62, 2004.
- 12 NOMURA, M.; YAMAGUCHI, T.; NAKAO, S.-I. *Ethanol/water transport through silicalite membranes*. **Journal of Membrane Science**, v. 144, p. 161-171, 1998.
- 13 NISHIYAMA, N.; PARK, D. H.; KOIDE, A.; EGASHIRA, Y.; UEYAMA, K. *A mesoporous sílica (MCM-48) membrane: preparation and characterization*. **Journal of Membrane Science**, v. 182, p. 235–244, 2001.
- 14 KANG, M.; LEE, S.-Y.; CHUNG, C.-H.; CHO, S. M.; HAN, G. Y.; KIM, B.-W.; YOON, K. J. *Characterization of a TiO₂ photocatalyst synthesized by the solvothermal method and its catalytic performance for CHCl₃ decomposition*. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 144, p. 185-191, 2001.

- 15 KOMINAMI, H.; KATO, J.-I.; MURAKAMI, S.-Y.; KERA, Y.; INOUE, M.; INUI, T.; OHTANI, B. Synthesis of titanium (IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, p. 165-171, 1999.
- 16 WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre: Titânio. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Tit%C3%A2nio>>. Acesso em: 31 maio 2007.
- 17 DUBROVINSKY, L. S.; DUBROVINSKAIA, N. A.; SWAMY, V.; MUSCAT, J.; HARRISON, N. M.; AHUJA, R.; HOLM, B.; JOHANSSON, B. The hardest known oxide. **Nature**, v. 410, p. 653-654, 2001.
- 18 MINERALOGY database / Cotunnite mineral data. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/data/Cotunnite.shtml>>. Acesso em: 31 maio 2007.
- 19 MINERAL Information Institute: titanium. Disponível em: <<http://www.mii.org/Minerals/phototitan.html>>. Acesso em: 31 maio 2007.
- 20 DEGUSSA. Aeroxide[®] and aeropearl[®]: titanium dioxide as photocatalist. Technical information n^o 1243. Disponível em: <https://www.aerosil.com/www2/uploads_all/text/TI_1243_AE_DIN_A4_Dec05.pdf>. Acesso em: 31 maio 2007.
- 21 KEMP, T. J.; MCINTYRE, R. A. Mechanism of action of titanium dioxide pigment in the photodegradation of poly(vinyl chloride) and other polymers. **Progress In Reaction Kinetics And Mechanism**, v. 26, p. 337-374, 2000.
- 22 CHOI, W.; KO, J. Y.; PARK, H.; CHUNG, J. S. Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, p. 209-220, 2001.
- 23 ALMQUIST, C. B.; BISWAS P. The photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, p. 259-271, 2001.
- 24 DABROWSKI, B.; ZALESKA, A.; JANCZAREK, M.; HUPKAA, J.; MILLER, J. D. Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, p. 201-205, 2002.
- 25 DAS, B. N.; KRISHANA, K. On the surface photoconductivity of sintered titanium dioxide pellet. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3997-4000, 1999.
- 26 CHAMBERS, S. A. Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics. **Surface Science Reports**, v. 61, p. 345-381, 2006.
- 27 TELEKI, A.; PRATSINIS, S. E.; KALYANASUNDARAM, K.; GOUMAB, P. I. Sensing of organic vapors by flame-made TiO₂ nanoparticles. **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 683-690, 2006.
- 28 CAITEANU, D.; GYÖRGY, E.; GRIGORESCU, S.; MIHAILESCU, I. N.; PRODAN, G.; CIUPINA, V. Growth of oxide thin films for optical gas sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 4582-4586, 2006.
- 29 AARIK, J.; AIDLA, A.; SAMMELSELG, V.; UUSTARE, T.; RITALA, M.; LESKELAË, M. Characterization of titanium dioxide atomic layer growth from titanium ethoxide and water. **Thin Solid Films**, v. 370, p. 163-172, 2000.

- 30 VALENTE, J. S.; BOKHIMI, X.; HERNÁNDEZ, F. Physicochemical and catalytic properties of sol-gel aluminas aged under hydrothermal conditions. *Langmuir*, v. 19, p. 3583-3588, 2003.
- 31 GODOI, R. H. M.; FERNANDES, L.; JAFELICCI, M. Jr.; MARQUES, R. C.; VARANDA, L. C.; DAVOLOS, M. R. Investigation of the systems silica and silica containing chromium in alcohol medium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, p. 141-145, 1999.
- 32 KAMINSKI, R. C.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 2175-2180, 2005.
- 33 SANTOS, E. P. dos; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; PROUZET, E. Zirconia needles synthesized inside hexagonal swollen liquid crystals. *Chemistry of Materials*, v. 16, p. 4187-4192, 2004.
- 34 AMÉZAGA-MADRID, P.; NEVÁREZ-MOORILLÓN, G. V.; ORRANTIA-BORUNDA, E.; MIKI-YOSHIDA, M. Photoinduced bactericidal activity against *Pseudomonas aeruginosa* by TiO₂ based thin films. *FEMS Microbiology Letters*, v. 211, p. 183-188, 2002.
- 35 NAKAJIMA, A.; KOIZUMI, S.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 146, p. 129-132, 2001.
- 36 IRIE, H.; MORI, H.; HASHIMOTO, K. Interfacial structure dependence of layered TiO₂/WO₃ thin films on the photoinduced hydrophilic property. *Vacuum*, v. 74, p. 625-629, 2004.
- 37 SUN, Z.; CHEN, Y.; KE, Q.; YANG, Y.; YUAN, J. Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 169-174, 2002.
- 38 ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYORÓSI, K.; DÉKÁNY, I. Photocatalytic water treatment with different TiO₂ nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 230, p. 89-97, 2004.
- 39 MOGYORÓSI, K.; FARKAS, A.; DEÁKANY, I. TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 3618-3624, 2002.
- 40 WU, J.; UCHIDA, S.; FUJISHIRO, Y.; YIN, S.; SATO, T. Synthesis and photocatalytic properties of HNbWO₆/TiO₂ and HNbWO₆/Fe₂O₃ nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 128, p. 129-133, 1999.
- 41 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- 42 ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, p. 193-206, 2000.
- 43 GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/ TiO₂ and VIS/ TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 130, p. 35-47, 2000.

- 44 DEVI, L. G.; KRISHNAIAH, G. M. Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hydroxy-azobenzene using various heat treated TiO₂ as the photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 121, p. 141-145, 1999.
- 45 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 471-477, 1996.
- 46 AUGUGLIARO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MALATO-RODRÍGUEZ, S.; MALDONADO, I.; MARCÌ, G.; MOLINARI, R.; PALMISANO, L. Degradation of lincomycin in aqueous medium: coupling of solar photocatalysis and membrane separation. **Solar Energy**, v. 79, p. 402-408, 2005.
- 47 HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.
- 48 TSURU, T.; KAN-NO, T.; YOSHIOKA, T.; ASAEDA, M. A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes. **Catalysis Today**, v. 82, p. 41-48, 2003.
- 49 VAMATHEVAN, V.; AMALA, R.; BEYDOUN, D.; LOW, G.; MCEVOY, S. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p. 233-245, 2002.
- 50 WATSON, S.; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p. 303-313, 2002.
- 51 CHEN, F.; XIE, Y.; ZHAO, J.; LU, G. A. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. **Chemosphere**, v. 44, p. 1159-1168, 2001.
- 52 FU, W.; YANG, H.; CHANG, L.; HARI-BALA; LI, M.; ZOU, G. Anatase TiO₂ nanolayer coating on strontium ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 289, p. 47-52, 2006.
- 53 LAHA, S. C.; KUMAR, R. Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p. 163-177, 2002.
- 54 MANTEGAZZA, M. A.; PETRINI, G.; FORNASARI, G.; RINALDO, A.; TRIFIRÒ, F. Ammoximation reaction in the gas and liquid phases with sílica based catalysts: role of titanium. **Catalysis Today**, v. 32, p. 297-304, 1996.
- 55 ZHANG, F.; WOLF, G. K.; WANG, X.; LIU, X. Surface properties of silver doped titanium oxide films. **Surface and Coatings Technology**, v. 148, p. 65-70, 2001.
- 56 ULRICH, S.; TEWINKEL, S.; LAMBER, R. Metal complexes in inorganic matrixes. coordination of metal ions by lysinate-modified titanium and zirconium alkoxides and preparation of metal/titania and metal/zirconia nanocomposites. **Chemical Materials**, v. 8, n. 8, p. 2047-2055, 1996.
- 57 VAMATHEVAN, V.; TSE, H.; AMALA, R.; LOWB, G.; MCEVOY, S. Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. **Catalysis Today**, v. 68, p. 201-208, 2001.

- 58 NODA, L. K.; ALMEIDA, R. M.; GONÇALVES, N. S.; PROBST, L. F. D.; SALA, O. TiO₂ with a high sulfate content - thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 85, p. 69-74, 2003.
- 59 YAMAZAKI, S.; FUJINAGA, N.; ARAKI, K. Effect of sulfate ions for sol-gel synthesis of titania photocatalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, p. 97-102, 2001.
- 60 YUAN, Q.; RAVIKRISHNA, R.; VALSARAJ, K. T. Reusable adsorbents for dilute solution separation. 5. Photodegradation of organic compounds on surfactant-modified titania. **Separation and Purification Technology**, v. 24, p. 309-318, 2001.
- 61 FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; IYODA, T.; FUKAYAMA, S.; YOSHIMOTO, T.; SAITOH, T. **Titanium dioxide photocatalist**. US 6,387,844 B1, 17 Mar. 1998, 14 May 2002.
- 62 JU, X.; ANG, P. H.; XU, N.; SHI, J. Studies on the preparation of mesoporous titania membrane by the reversed micelle method. **Journal of Membrane Science**, v. 202, p. 63-71, 2002.
- 63 POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. **Catalysis Today**, v. 39, p. 219-231, 1997.
- 64 AZEVEDO, E. B.; AQUINO NETO, F. R.; DEZOTTIC, M. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 165-173, 2004.
- 65 BHAVE, I.; RAMESH, R. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications**. New York: Chapman & Hall, 1991. p. 83-84, 129.
- 66 SANTOS, L. R. B. dos. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 217 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- 67 SCHENK FILTERSYSTEME. Crossflow filtration. Waldstetten, 1995. Não paginado. Catálogo.
- 68 JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 3-20, 2001.
- 69 WASIK, E.; BOHDZIEWICZ, J.; BLASZCZYK, M. Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 57-64, 2001.
- 70 LAI, W. C.; SMITH, K. J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes. **Fuel**, v. 80, p. 1121-1130, 2001.
- 71 ZAHID, A. **Reverse osmosis: membrane technology, water chemistry and industry applications**. London: Chapman & Hall, 1993. p. 19.
- 72 CARRERE, H.; BLASZKOW, F. Comparison of operating modes for clarifying lactic acid fermentation broths by batch cross-flow microfiltration. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 751-756, 2001.
- 73 GAN, Q. Beer clarification microfiltration – effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology. **Chemical Engineering and Processing**, v. 40, p. 413-419, 2001.

- 74 PETROTOS, K. B.; QUANTICK, P. C.; PETROPAKIS, H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane – module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance. *Journal of Membrane Science*, v. 160, p. 171-177, 1999.
- 75 SANTOS, L. R. B. dos. Formation of SnO₂ supported porous membranes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, p. 477-481, 1997.
- 76 GIORNO, L.; DRIOLI, E. Biocatalytic membrane reactors: applications and perspectives. *Trends in Biotechnology*, v. 18, p. 339-349, 2000.
- 77 TIEN, C. J.; CHIANG, B. H. Immobilization of α -amilase on a zirconium dynamic membrane. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 377-383, 1999.
- 78 ARMOA, M. H. *Otimização das condições hidrotérmicas no preparo de filtros macroporosos de sílica*. 2003. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- 79 FERREIRA, F. C.; HAN, S.; LIVINGSTON, A. G. Recovery of aniline from aqueous solution using the membrane aromatic recovery system (MARS). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 2766-2774, 2002.
- 80 HAN, S.; FERREIRA, F. C.; LIVINGSTON, A. Membrane aromatic recovery system (MARS) — a new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters. *Journal of Membrane Science*, v. 188, p. 219-233, 2001.
- 81 DASTGIR, M. G.; PEEVA, L. G.; LIVINGSTON, A. G.; MORLEY, T. A.; STEINKE, J. H. G. The synthesis of polypropylene glycol based polyethers and their use in membranes for the membrane aromatic recovery system (MARS). *Journal of Membrane Science*, v. 261, p. 87-97, 2005.
- 82 BROOKES, P. R.; LIVINGSTON, A. G. Aqueous-aqueous extraction of organic pollutants through tubular silicone rubber membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 104, p. 119-137, 1995.
- 83 JARONIEC, M. Organosilica the conciliator. *Nature (Materials Science)*, v. 442, p. 638-640, 2006.
- 84 CHIN, S. S.; CHIANG, K.; FANE, A. G. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. *Journal of Membrane Science*, v. 275, p. 202-211, 2006.
- 85 KIM, D. S.; PARK, Y. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, p. 133–137, 2006.
- 86 MOLINARI, R.; MUNGARI, M.; DRIOLI, E.; DI PAOLA, A.; LODDO, V.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today*, v. 55, p. 71-78, 2000.
- 87 TUNESI, S.; ANDERSON, M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 3399-3405, 1991.
- 88 MAIRA, A. J.; YEUNG, K. L.; LEE, C. Y.; YUE, P. L.; CHAN, C. K. Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 192, p. 185-196, 2000.

- 89 XI, W.; GEISSEN, S. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1256-1262, 2001.
- 90 SOPAJAREE, K.; QASIM, S. A.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part II: experiments on the ultrafiltration unit and combined operation. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, p. 1111-1118, 1999.
- 91 SOPAJAREE, K.; QASIM, S. A.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K. An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I: experiments and modelling of a batch-recirculated photoreactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, p. 533-539, 1999.
- 92 MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye acid red 18 from water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 59, p. 131-137, 2005.
- 93 MOZIA, S.; TOYODA, M.; INAGAKI, M.; TRYBA, B.; MORAWSKI, A. W. Application of carbon-coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 369-375, 2007.
- 94 MOLINARI, R.; GRANDE, C.; DRIOLI, E.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, v. 67, p. 273-279, 2001.
- 95 MOLINARI, R.; PALMISANO, L.; DRIOLI, E.; SCHIAVELLO, M. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science*, v. 206, p. 399-415, 2002.
- 96 FU, J.; JI, M.; WANG, Z.; JIN, L.; AN, D. A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 131, p. 238-242, 2006.
- 97 FU, J.; JI, M.; ZHAO, Y.; WANG, L. Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis-ultrafiltration reactor (PUR). *Separation and Purification Technology*, v. 50, p. 107-113, 2006.
- 98 TSARENKO, S. A.; KOCHKODAN, V. M.; SAMSONI-TODOROV, A. O.; GONCHARUK, V. V. Removal of humic substances from aqueous solutions with a photocatalytic membrane reactor. *Colloid Journal*, v. 68, n. 3, p. 341-344, 2006.
- 99 MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today*, v. 118, p. 205-213, 2006.
- 100 MAIRA, A. J.; LAU, W. N.; LEE, C. Y.; YUE, P. L.; CHAN, C. K.; YEUNG, K. L. Performance of a membrane-catalyst for photocatalytic oxidation of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 959-962, 2003.
- 101 TSURU, T.; KAN-NO, T.; YOSHIOKA, T.; ASAEDA, M. A photocatalytic membrane reactor for VOC decomposition using Pt-modified titanium oxide porous membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 156-162, 2006.
- 102 BOSC, F.; AYRAL, A.; GUIZARD, C. Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions. *Journal of Membrane Science*, v. 265, p. 13-19, 2005.

- 103 KLEINE, J.; PEINEMANN, K.-V.; SCHUSTER, C.; WARNECKE, H.-J. Multifunctional system for treatment of wastewaters from adhesive-producing industries: separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microfiltration membranes. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1661-1664, 2002.
- 104 CHIN, S. S.; LIM, T. M.; CHIANG, K.; FANE, A. G. Hybrid low-pressure submerged membrane photoreactor for the removal of bisphenol A. **Desalination**, v. 202, p. 253-261, 2007.
- 105 CORONADO, J. M.; SORIA, J.; CONESA, J. C.; BELLOD, R.; ADÁN, C.; YAMAOKA, H.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. Photocatalytic inactivation of Legionella pneumophila and an aerobic bacteria consortium in water over TiO₂/SiO₂ fibres in a continuous reactor. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 3/4, p. 279-286, 2005.
- 106 LYNNTech INC (LYNN-N). C. Salinas; A. Gonzalez-Martin; O. J. Murphy; D. Hodko. **Mineralizing organic contaminants in water or air, comprises using photochemical oxidation in unique two-phase/three-phase boundary system in pores of titanium dioxide membrane in photochemical reactor**. US6117337-A, 11 June 1998.
- 107 VARANDA, L. C. **Nanopartículas aciculares metálicas de Fe, FeCo, FeTR (TR = La–Tb) para tecnologia avançada de gravação magnética**. 2003. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 108 QIAN, Y.; CHEN, Q.; CHEN, Z.; FAN, C.; ZHOU, G. Preparation of ultrafine powders of TiO₂ by hydrothermal H₂O₂ oxidation starting from metallic Ti. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 203-205, 1993.
- 109 KLUG, H. P.; ALEXANDER, I. E. X-ray diffraction procedures. New York: Wiley, 1974. 634 p.
- 110 CULLITY, B. C. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 555 p.
- 111 YANG, J.; MEI, S.; FERREIRA, J. M. F. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phases and phase transitions. **Journal of The American Ceramic Society**. v. 83, n. 6, p. 1361-1368, 2000.
- 112 XU, H.; GAO, L.; GUO, J. Preparation and characterizations of tetragonal barium titanate powders by hydrothermal method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1163-1170, 2002.
- 113 FERNÁNDEZ-PRINI, R.; JAPAS, M. L. Chemical in near-critical fluids. **Chemical Society Reviews**, v. 23, p. 155-163, 1994.
- 114 DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; BEKOU, E.; BAUDIN, I.; LAÎNÉ, J. –M. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 26, p. 153-171, 2000.
- 115 ITO, S.; YOSHIDA, S.; WATANABE, T. Preparation of colloidal anatase TiO₂ secondary submicroparticles by hydrothermal sol-gel method. **Chemistry Letters**, v. 1, p. 70-71, 2000.
- 116 SCOLAN, E.; SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 3217-3223, 1998.

- 117 BRYAN, J. D.; HEALD, S. M.; CHAMBERS, S. A.; GAMELIN, D. R. Strong room-temperature ferromagnetism in Co^{2+} -doped TiO_2 made from colloidal nanocrystals. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 11640-11647, 2004.
- 118 CHAI, J. W.; PAN, J. S.; WANG, S. J.; HUAN, C. H. A.; LAU, G. S.; ZHENG, Y. B.; XU, S. Thermal behaviour of ultra-thin Co overlayers on rutile TiO_2 (100) surface. **Surface Science**, v. 589, p. 32-41, 2005.
- 119 PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; PARK, W. K.; MOODERA, J. S. On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO_2 films. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7867-7869, 2003.
- 120 OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v. 281, p. 951-956, 1998.
- 121 PARK, Y. D.; HANBICKI, A. T.; ERWIN, S. C.; HELLBERG, C. S.; SULLIVAN, J. M.; MATTSON, J. E.; AMBROSE, T. F.; WILSON, A.; SPANOS, G.; JONKER, B. T. A group-IV ferromagnetic semiconductor: $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$. **Science**, v. 295, p. 651-654, 2002.
- 122 SHAO, Y.; CHEN, W.; WOLD, E.; PAUL, J. Dispersion and electronic structure of TiO_2 -supported cobalt and cobalt oxide. **Langmuir**, v. 10, p. 178-187, 1994.
- 123 KOHNO, Y.; YAMAMOTO, T.; TANAKA, T.; FUNABIKI, T. Photoenhanced reduction of Co_2 by H_2 over Rh/TiO_2 characterization of supported Rh species by means of infrared and x-ray absorption spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, p. 173-178, 2001.
- 124 PRABHU, A. K.; RADHAKRISHNAN, R.; OYAMA, S. T. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 241-252, 1999.
- 125 VELU, S.; SUZUKI, K.; KAPOOR, M. P.; OHASHI, F.; OSAKI, T. Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over $\text{CuZnAl}(\text{Zr})$ -oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, p. 47-63, 2001.
- 126 MAIYA, P. S.; ANDERSON, T. J.; MIEVILLE, R. L.; DUSEK, J. T.; PICCIOLO, J. J.; BALACHANDRAN, U. Maximizing H_2 production by combined partial oxidation of CH_4 and water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 196, p. 65-72, 2000.
- 127 MOORE, T. A. A biochemist seeks to better plants photosynthetic powers. **Nature**, v. 443, n. 7, p. 5, 2006.
- 128 KIM, J.-Y.; PARK, J.-H.; PARK, B.-G.; NOH, H.-J.; OH, S.-J.; YANG, J. S.; KIM, D.-H.; BU, S. D.; NOH, T.-W.; LIN, H.-J.; HSIEH, H.-H.; CHEN, C. T. Ferromagnetism induced by clustered Co in Co-doped anatase TiO_2 thin films. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 1, p. 017401(1)-017401(4), 2003.
- 129 KIM, D. H.; YANG, J. S.; LEE, K. W.; BU, S. D.; NOH, T. W.; OH, S.-J.; KIM, Y.-W.; CHUNG, J.-S.; TANAKA, H.; LEE, H. Y.; KAWAI, T. Formation of Co nanoclusters in epitaxial $\text{Ti}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ thin films and their ferromagnetism. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 13, p. 2421-2423, 2002.

- 130 KIM, D. H.; YANG, J. S.; LEE, K. W.; BU, S. D.; KIM, D.-W.; NOH, T. W.; OH, S.-J.; KIM, Y.-W.; CHUNG, J.-S.; TANAKA, H.; LEE, H. Y.; KAWAI, T.; WON, J. Y.; PARK, S. H.; LEE, J. C. Investigations on the nature of observed ferromagnetism and possible spin polarization in Co-doped anatase TiO₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 6125-6132, 2003.
- 131 BAMWENDA, G. R.; UESIGI, T.; ABE, Y.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors. *Applied Catalysis A: General*, v. 205, p. 117-128, 2001.
- 132 GONDAL, M. A.; HAMEED, A.; YAMANI, Z. H.; SUWAIYAN, A. Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over Fe₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 268, p. 159-167, 2004.
- 133 WANG, Z. -M.; YANG, G.; BISWAS, P.; BRESSER, W.; BOOLCHAND, P. Processing of iron-doped titania powders in flame aerosol reactors. *Powder Technology*, v. 114, p. 197-204, 2001.
- 134 PIERA, E.; TEJEDOR-TEJEDOR, M. I.; ZORN, M. E.; ANDERSON, M. A. Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 671-685, 2003.
- 135 NAVÍO, J. A.; TESTA, J. J.; DJEDJEIAN, P.; PADRÓN, J. R.; RODRÍGUEZ, D.; LITTER, M. I. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 178, p. 191-203, 1999.
- 136 MAZALI, I. O.; ALVES, O. L. Characterization of nanosized TiO₂ synthesized inside a porous glass-ceramic monolith by metallo-organic decomposition process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, p. 37-46, 2005.
- 137 ZHANG, Y.; EBBINGHAUS, S. G.; WEIDENKAFF, A.; KURZ, T.; NIDDA, H.-A. K. V.; KLAR, P. J.; GÜNGERICH, M.; RELLER, A. Controlled iron-doping of macrot textured nanocrystalline titania. *Chemical Materials*, v. 15, p. 4028-4033, 2003.
- 138 PEILL, N. J.; HOFFMANN, M. R. Development and optimization of a TiO₂-coated fiber optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 2974-2981, 1995.
- 139 PEILL, N. J.; HOFFMANN, M. R. Chemical and physical characterization of a TiO₂-coated fiber optic cable reactor. *Environmental Science & Technology*, v. 30, p. 2806-2812, 1996.
- 140 YAMASHITA, H.; HARADA, M.; ICHIHASHI, Y.; ANPO, M.; HIRAO, T.; ITOH, N.; IWAMOTO, N. Preparation of titanium oxide photocatalysts anchored on porous silica glass by a metal ion-implantation method and their photocatalytic reactivities for degradation of 2-propanol diluted in water. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 10707-10711, 1998.
- 141 YANG, J.; ZHANG, J.; ZHU, L.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; TANG, Y.; ZHU, Y.; LI, Y. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 137, p. 952-958, 2006.
- 142 WANG, W.; SONG, M. Synthesis and characterization of SBA-15 with titania clusters entrapped in micropores. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3153-3157, 2006.

- 143 DYER, J. R. **Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1969. p. 5-21.
- 144 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1994. p. 263-283.
- 145 PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZA, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219–256, 2004.
- 146 SARMENTO, L. A. V.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A.; SPRICIGO, C. B.; PETRUS, J. C. C. Use of reverse osmosis membranes for the separation of lemongrass essential oil and supercritical CO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 285-291, 2004.
- 147 SARMENTO, L. A. V.; SPRICIGO, C. B.; PETRUS, J. C. C.; CARLSON, L. H. C.; MACHADO, R. A. F. Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils. *Journal of Membrane Science*, v. 237, p. 71-76, 2004.
- 148 CARLSON, L. H. C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. Separation of d-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, p. 143-147, 2005.
- 149 YU, J.; ZHAO, X. Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived TiO₂ thin films. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 97-107, 2001.
- 150 PARK, K. T.; PAN, M. H.; MEUNIER, V.; PLUMMER, E. W. Surface reconstructions of TiO₂ (110) driven by suboxides. *Physical Review Letters*, v. 96, p. 226105, 2006.

Bibliografia Consultada

- ALLEN, T. **Particle size measurement**. 4nd ed. London: Chapman & Hall, 1990. p. 124-189.
- SPIEGEL, M. R. **Resumo da teoria, 875 problemas resolvidos, 619 problemas propostos**. Tradução de Pedro Cosentino. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1975.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. p. 53-152, 219-234.