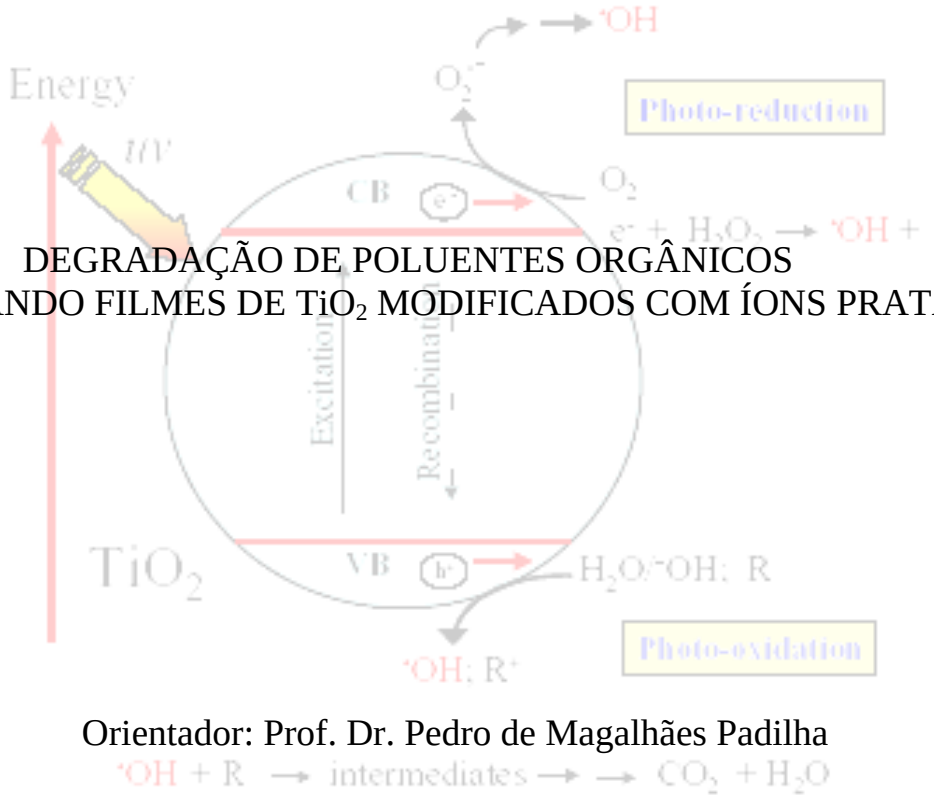
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ADRIANA BARBOSA ARAÚJO



DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO FILMES DE TiO_2 MODIFICADOS COM ÍONS PRATA

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha

Araraquara-SP
2006

ADRIANA BARBOSA ARAÚJO

DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO FILMES DE TiO_2 MODIFICADOS COM ÍONS PRATA

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha

Araraquara
2006

Nos estágios iniciais da evolução humana,
derrotar a natureza era uma questão
de sobrevivência.
Hoje, vencer a natureza significa destruir
parte do que resta de vida na terra.
Temos de saber quando parar.
(Edward Wilson)

Dedico este trabalho a meus pais,
pelo amor, apoio constante, dedicação
e compreensão

A meus irmãos, pelo apoio, carinho e amizade

Ao Roberto, meu marido, pela constante presença,
paciência, estímulo, amor e.
por estar me fazendo feliz.
Obrigada (Eu TE Amo).

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Pedro de Magalhães Padilha pela orientação, atenção e disponibilidade.

Ao Prof. Ariovaldo de Oliveira Florentino pelo aprendizado constante e amizade.

Ao Prof. José Pedro Serra Valente pelo auxílio constante.

A Profa. Sônia Maria Jorge pela atenção e disposição em ensinar

A Profa. Margarida Júri Saeki pela ajuda nas análises de Difração e Raios-X e pelo convívio agradável

A Cilene Padilha pela ajuda nas análises de UV-Vis e disposição em ensinar.

Aos amigos Erika, Natilene, Alan e Ozelito pela amizade, pelo carinho e atenção que vocês me dedicam.

Ao Márcio, Ozama, Kíria e Hugo pela amizade, compreensão e paciência.

A Louise Lee pela amizade e carinho

A Conceição e Diniz pelo apoio, amizade e boa convivência

Em especial a Erika, Márcio, Conceição e Diniz pelo carinho e atenção, e por terem me acolhido nesses meses decisivos do meu Doutorado

Ao Jomilson, Eleneide e Robson pela amizade, carinho e atenção

Ao amigo Valtair pela amizade e aprendizado

A Cleópatra, filha de Erika, a gata manhosa e carinhosa

A Todos os funcionários e amigos do Instituto de Biociências de Botucatu que tanto contribuíram para a realização deste trabalho

À CAPES e FUNDIBIO pelo apoio financeiro

Adriana Barbosa Araújo

1 Formação Acadêmica

1.1 Graduação

Química Industrial
Universidade Federal do Maranhão
Período: 1994-1998

1.2 Pós-Graduação

Mestrado em Química
Instituto de Química-UNESP-Araraquara
Período: 2000-2002

Doutorado em Química
Instituto de Química-UNESP-Araraquara
Período: 2002-2006

2 Estágio Docência

Química Analítica Qualitativa

Professores Responsáveis: Prof^{a}. Dr^{a}. Mary Rosa Rodrigues e Prof^{a}.Dr^{a}. Hideko Yamanaka.
Turma: Licenciatura em Química
Local: Instituto de Química, UNESP-Araraquara
Período: março a junho de 2003
Carga horária: 120 horas

- Análise Instrumental II

  Professor Responsável: Prof^{a}. Dr^{a}. Mercedes de Moraes em colaboração com o Prof. Dr. Erwing Paiva Bergamo.
  Turma: Licenciatura em Química
  Local: Instituto de Química, UNESP-Araraquara
  Período: agosto a novembro de 2003
  Carga horária: 120 horas

3 Trabalhos Apresentados em Congressos

- ARAÚJO, A. B.; CRISTANTE, V. M.; OLIVEIRA, S. C.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Aplicação de catalisadores de TiO_2 na forma de filme obtido via sol-gel na degradação do fenol em meio aquoso, apresentado na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado no ano de 2005 em Poços de Caldas-MG.

- ARAÚJO, A. B.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Degradação fotocatalítica de fluidos de corte utilizando semicondutores de TiO_2 obtidos pelo método sol-gel. apresentado no III Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, realizado no ano de 2005 em Campinas-SP.

- ARAÚJO, A. B.; SANTOS, J. M.; CAVALHEIRO, A. A.; FLORENTINO, A. O.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M. Study of photocatalytic decomposition of phenol using TiO_2/Ag thin film prepared by sol-gel technique, apresentado no Brazilian MRS Meeting -IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, realizado no ano de 2005 em Recife-PE.

- ARAÚJO, A. B.; AMARANTE JR., O. P.; BRITO, N. M.; VIEIRA, E. M.; PADILHA, P. M. Degradação fotocatalítica de fluidos de corte em meio aquoso empregando-se suspensões de TiO_2, apresentado no XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado no ano de 2004 em Salvador-BA.

- ARAÚJO, A. B.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Filmes de TiO_2 obtidos via sol-gel para fotodegradação de fenol e biftalato de potássio, apresentado no XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado no ano de junho de 2004 em Salvador-BA.

- ARAÚJO, A. B.; FLORENTINO, A. O.; VALENTE, J. P. S.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M. Decomposição fotocatalítica do biftalato de potássio utilizando catalisador de TiO_2/CeO_2 obtido via sol-gel, apresentado na 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado no período ano de 2003 em Poços de Caldas-MG.

- ARAÚJO, A. B.; FLORENTINO, A. O.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M. Fotocatalisadores de titânio modificados com cério: caracterização textural e atividade catalítica, apresentado no II Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, realizado no ano de 2003 em Campinas-SP.

4 Artigos Publicados em Periódicos

- ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROMÃO, L. P. C.; ROCHA, J. C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1103-1107, 2002.

- ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Redução de crômio hexavalente por substâncias húmicas aquáticas imobilizadas em aminopropril sílica. *Eclética Química*, v. 27, p. 383-391, 2002.

- TANAKA, S. M. C. N.; LOPES, M. C. A.; ARAÚJO, A. B.; BRITO, N. M.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T. Estudo eletroquímico da ftalocianina tetrassulfonada de cobalto imobilizada na superfície da sílica gel modificada com titânio (IV). *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 48, n. 2, p. 92-94, 1999.

- ARAÚJO, A. B.; AMARANTE JR., O. P.; VIEIRA, E. M.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Photodegradation of soluble and emulsive cutting fluids TiO_2 as catalyst. *Journal of the Brasilian Chemicaly Society*, (no prelo).

- CRISTANTE, V. M.; ARAÚJO, A. B.; JORGE, S. M. A.; FLORENTINO, A. O.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M. Enhanced photocatalytic reduction of Hg(II) in aqueous médium by 2-aminothiazole-modified TiO_2 particles. *Journal of the Brasilian Chemical Society*, v. 17, n. 3, p. 453-457, 2006.

- VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO_2/TiO_2 obtido via sol-gel: fotocatálise do composto

modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, v. 30, n. 4, p. 7-12, 2005.

- SILVA, F. A.; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; PADILHA, C. C. F.; ARAÚJO, A. B.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Determination of Hg in water by CVAAS using 2-aminothiazole modified sílica. *Eclética Química*, v. 30, n. 3, p. 47-55, 2005.

5 Capítulo de Livro

ARAÚJO, A. B.; FELIX, E. P.; BRITO, N. M.; AMARANTE JR. O. P. *Interações e destino de pesticidas no ambiente*. In: ESPÍNDOLA, E.; WENDLAND, E. (Org.). *Bacias hidrográficas: Diversas abordagens em pesquisa.* São Carlos: RiMa, 2004. p. 17-32. série- Ciências da Engenharia Ambiental.

ÍNDICE

Índice de figuras		i
Índice de tabelas		vi
Resumo		vii
Abstract		viii
1	**INTRODUÇÃO**	1
1.1	Poluentes orgânicos em corpos d’água	2
1.2	Processos utilizados no tratamento de efluentes aquosos	5
1.3	Método Sol-Gel	11
1.4	Técnica de deposição dos filmes	15
1.5	Técnicas de caracterização dos catalisadores	16
2	**OBJETIVO**	16
3	**EXPERIMENTAL**	17
3.1	Limpeza da vidraria	17
3.1.1	Limpeza dos suportes de vidro	17
3.2	Soluções	17

3.2.1 Solventes e reagentes 18

3.3 Materiais 18

3.3.1 Equipamentos 18

3.4 Preparo dos catalisadores 19

3.5 Imobilização dos catalisadores 22

3.6 Técnicas de caracterização 23

3.7 Experimentos fotocatalíticos 24

4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 26

4.1 Atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h 26

4.1.1 Caracterização do filme de TiO_2 puro 24 h 27

4.1.2 Atividade fotocatalítica dos filmes TiO_2 puro 24 h variando as condições de imobilização 31

4.2 Filmes de TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h 33

4.2.1 Atividade fotocatalítica dos filmes TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h 35

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 36

4.2.3 Influência do pH na atividade fotocatalítica para o filme TiO_2 misto 24 h 38

4.3 Filmes de TiO_2 com prata (Ag/TiO_2) 40

4.3.1. Caracterização do filme 0,15%Ag/TiO_2 42

4.3.1.1 Difração de raios-X 42

4.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução 44

4.3.2 Atividade fotocatalítica dos filmes 0,15%Ag/TiO_2 e TiO_2 misto 24 h 45

4.4 Fluidos de corte 48

4.4.1 Atividade fotocatalítica do catalisador TiO_2 P 25 na degradação dos fluidos de corte 50

4.4.2 Atividade fotocatalítica dos filmes preparados pelo método sol-gel na degradação dos fluidos de corte 55

5 CONCLUSÕES 62

6 REFERÊNCIAS 64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Mineralização do fenol empregando a fotocatálise heterogênea.	4
Figura 2:	Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea.	8
Figura 3:	Diagrama esquemático do método de preparação dos catalisadores TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h, imobilizados em suportes de vidro.	21
Figura 4:	Diagrama esquemático do método de preparação dos catalisadores TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h, imobilizados em suportes de vidro.	21
Figura 5:	Diagrama esquemático do método de preparação dos catalisadores de TiO_2 com diferentes teores de prata imobilizados em suportes de vidro.	22
Figura 6:	Método de deposição “dip-coating”.	23
Figura 7:	Fotorreator utilizado na fotodegradação das amostras de fenol e fluidos de corte, contendo os filmes imobilizados e sob iluminação UV (λ=365 nm, 5,11 mW cm^{-2} , 15W).	25
Figura 8:	Fotoreator utilizado na fotodegradação das amostras de fenol e fluidos de corte utilizando o catalisador TiO_2 P25 em suspensão e sob iluminação UV (λ = 365 nm, 5,11 mW cm^{-2} , 15W).	26

Figura 9: Fotodegradação do fenol (pH=5,0) em função do tempo de irradiação, na ausência e presença de catalisador: TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h. 27

Figura 10: (a) imagem de MEV com aumentos de 5.000 vezes, imagens de FEG-MEV com (b) 15.000 vezes e (c) 100.000 vezes, (d) espessura obtida utilizando MEV, com aumento de 30.000 vezes para o filme TiO_2 puro 24 h. 28

Figura 11: Imagens de FEG-MEV com aumento de 15.000 (à esquerda) e 100.000 vezes (à direita) dos filmes TiO_2 puro 24h. Deposições: v= 0,8 mm s^{-1} e 2 imersões (a e b), v= 0,4 mm s^{-1} e 4 imersões (c e d) e v= 1,5 mm s^{-1} e 2 imersões (e e f). 31

Figura 12: Fotodegradação do fenol, em função do tempo de irradiação, para filmes TiO_2 puro 24 h, imobilizados em substratos de vidro. Duas imersões e velocidades de: (A) 0,4 mm s^{-1}, (B) 0,8 mm s^{-1}, (C) 1,5 mm s^{-1}. Além de (D) 4 imersões e v = 0,4 mm s^{-1}. 33

Figura 13: Espectro na região do UV-Visível para o substrato de vidro sem filme e imobilizado com os filmes de TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h. 34

Figura 14: Suportes de vidro pyrex (a) sem filme e (b) com filme de TiO_2 misto 24 h. 35

Figura 15:	Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, na ausência e presença de catalisador: TiO_2 puro 0 h, TiO_2 puro 24 h, TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h (pH=5,0, luz UV-λ=365nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante).	36
Figura 16:	Imagens de morfologia obtidas por MEV com aumentos de: (a) 500 vezes e (b) 3.000 vezes, (c)15.000 vezes e espessura do filme TiO_2 misto 24 h.	37
Figura 17:	Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, utilizando como catalisador os filmes de TiO_2 misto 24 h em valores de pH: pH= 4,0, 5,0 e 6,0.	39
Figura 18:	Fotodegradação do fenol, em pH= 4,0, sem irradiação e após 8 h e 24 h de irradiação, utilizando o catalisador de TiO_2 misto 24 h. Determinação espectrofotométrica no UV-Vis.	40
Figura 19:	Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, utilizando catalisadores de TiO_2 com diferentes dopagens de prata	41
Figura 20:	Difratogramas de raios-X obtidos para o filme TiO_2 misto 24h e 0,15%$Ag_/TiO_2$.	43
Figura 21:	Imagens de FEG-MEV com aumento de (a) 15.000 vezes, (b) 100.000 vezes e espessura na imagem de MEV com aumento de 30.000 vezes para o filme 0,15%$Ag_/TiO_2$.	45

Figura 22: Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, utilizando os catalisadores TiO_2 misto 24h e 0,15%Ag/TiO_2 (pH=5,0, luz UV-λ=365nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante). 46

Figura 23: Quantidade em mmol de fenol degradado pela área dos catalisadores em função do tempo de irradiação (pH=5,0, luz UV-λ=365nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante). 47

Figura 24: Fotodegradação catalisada por TiO_2 em pH = 4,0 dos fluidos A(●), B (■) e C (▲) em função do tempo de irradiação. 52

Figura 25: Fotodegradação catalisada por TiO_2 em pH = 11,0 dos fluidos A(●), B (■) e C (▲) em função do tempo de irradiação. 53

Figura 26: Fotodegradação dos óleos A(●), B (■) e C (▲), pH= 8,0, em função do tempo de irradiação. 53

Figura 27: Fotodegradação catalisada de TiO_2 dos fluidos A, B e C, em valores distintos de pH, após 4 h de irradiação. 54

Figura 28: Grau de dissociação da superfície de TiO_2 em função do pH do meio, destacando-se as faixas de predominância de cada uma de suas formas. 54

Figura 29: Fotodegradação dos fluidos de corte com concentração inicial de 15 mg L^{-1}(A, B e C) em função do tempo de 56

irradiação, catalisador: TiO_2 misto 24h.

Figura 30: Fotodegradação dos fluidos de corte A (30 mg L^{-1}) B (20 mg L^{-1}) e C(10 mg L^{-1}), em mesma diluição, em função do tempo de irradiação utilizando o catalisador TiO_2 misto 24 h. 57

Figura 31: Fotodegradação dos fluidos de corte A (30 mg L^{-1}) B (20 mg L^{-1}) e C (10 mg L^{-1}), com igual diluição, em função do tempo de irradiação utilizando o catalisador 0,15%Ag/TiO_2. 57

Figura 32: Concentrações (mg L^{-1}) degradadas dos fluidos pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação. 59

Figura 33: Concentrações (mg L^{-1}) degradadas do fluido A pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (de 0h a em 10h). 60

Figura 34: Concentrações (mg L^{-1}) degradadas do fluido B pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (de 0h a em 10h). 60

Figura 35: Concentrações (mg L^{-1}) degradadas do fluido C pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (de 0h a em 10h). 61

Figura 36: Concentrações (mg L^{-1}) degradadas dos fluidos pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (22h a 48h de irradiação). 61

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1: Denominação dada a cada amostra de fluido de corte estudada, sua natureza, solubilidade e componentes. 49

RESUMO

O presente trabalho descreve a utilização de filmes de TiO_2 e TiO_2 modificados com prata, preparados pelo método sol-gel, na fotodegradação de fenol e fluidos de corte. Os filmes foram imobilizados em substratos de vidro pela técnica de “dip-coating” e caracterizados por espectrofotometria no UV-Vis, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV).

Dentre os filmes de TiO_2, o que apresentou maior atividade foi o filme denominado TiO_2 misto 24 h, que degradou em torno de 65% (pH = 5,0) dos poluentes orgânicos estudados. O filme modificado apresentou um aumento de cerca de 20% na degradação dos mesmos poluentes quando comparado ao filme de TiO_2 misto 24 h.

Também foi estudada a fotodegradação de fluidos de corte empregando o TiO_2 P 25 em função do pH das amostras. A maior porcentagem de degradação, foi obtida em pH= 8,0 para todos os fluidos estudados.

ABSTRACT

The present work describes the use of immobilized films of TiO_2 and TiO_2 modified with silver, prepared by the sol-gel method, in the photodegradation of phenol and cutting fluids. TiO_2 films had been immobilized in glass substrate by the dip-coating technique and characterized by UV-visible spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and field emission gun - scanning electron microscopy (FEG-SEM).

Among the TiO_2 films, what presented greater activity was the one called film mixing TiO_2 24 h, which degraded around 65% (pH = 5,0) of the studied organic pollutants. The modified film presented an increase of about 20% in the photodegradation of the same pollutants when compared to the film mixing TiO_2 24 h.

The fotodegradation of cut fluid using TiO_2 P 25 as a function of pH of the samples was also studied. The greater percentage of photodegradation, was gotten in pH = 8.0 for all studied fluids.

1 INTRODUÇÃO

O acentuado crescimento da população registrado nas últimas décadas ocasionou o aumento das atividades industriais (ex: refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras) que vêm gerando grandes volumes de efluentes e resíduos tóxicos, os quais tem contribuído significativamente com a contaminação dos corpos d'água. Portanto muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume destes efluentes industriais (ALMEIDA *et al.*, 2004; FREIRE *et al.*, 2000; LUNA *et al.*, 2000; ZIOLLI *et al.*, 1998).

Os processos convencionais, biológicos ou físico-químicos, de tratamento de corpos de águas, residuárias ou naturais, não são eficazes para destruir uma quantidade desejada e em curto período de tempo de compostos orgânicos persistentes como os organoclorados, pesticidas, fenóis, óleos e outros que são tóxicos e/ou potencialmente carcinogênicos e mutagênicos aos mamíferos e a vida aquática (DIONYSIOU *et al.*, 2000). No entanto, os processos oxidativos avançados (POA), os quais são baseados na geração de radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) como oxidante, especificamente a fotocatálise heterogênea que está incluída nos POA, vem demonstrando eficiência na total degradação até CO_2 e H_2O, de uma série de poluentes, incluindo diferentes compostos orgânicos tóxicos. Esse processo envolve a utilização de semicondutores (principalmente TiO_2) ativados pela luz, para a geração do radical $^{\bullet}OH$. No entanto, os catalisadores de TiO_2 em suspensão apresentam o inconveniente da separação catalisador/produto na mistura reacional e alto custo o que inviabiliza sua aplicação em grande escala. Contudo, a obtenção de catalisadores suportados vem sendo extensivamente estudada, pois apresenta a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua

capacidade em ser reciclado (PRADO, 2003). Dessa forma, pesquisas vem sendo desenvolvidas com o intuito de obter novos catalisadores que tenham forte aderência ao substrato e ao mesmo tempo boa atividade catalítica, que absorvam maior porcentagem da luz solar, além de desenvolver reatores fotocatalíticos adequados.

O enfoque desse trabalho é obter catalisadores de TiO_2 na forma de filmes suportados e empregá-los como catalisadores no processo de fotocatálise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos (fenol e fluidos de corte) em meio aquoso.

1.1 Poluentes orgânicos em corpos d'água

Os efluentes industriais têm sido um dos maiores contribuintes na contaminação dos corpos d'água ameaçando a saúde humana e ambiental. O fenol, oriundo de atividades industriais como papel, petroquímica, farmacêutica, é um dos responsáveis pela contaminação dos recursos hídricos, apresentando-se geralmente em concentrações acima do limite estabelecido pela legislação. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na resolução de n° 357 de 17 de março de 2005, apresenta como valor máximo de 0,5 mg L^{-1}para o fenol em lançamentos de efluentes e 0,003 mg L^{-1} para águas doces. A remoção o fenol é dificultada, decorrente a processos onerosos e lentos (LUNA, 2000, LODDO *et al.*,1999, MATTOS *et al.*,1999, CHEN *et al.*, 1999).

A fotocatálise heterogênea têm levado em alguns casos à total mineralização do fenol (LODDO *et al.*,1999, MATTOS *et al.*, 1999, CHEN *et al.*, 1999, HAMOUDI *et al.*, 2000, PECCHI *et al.*, 2001). Este procedimento de mineralização via formação de vários intermediários hidroxilados, que

incluem predominantemente catecol e hidroquinona, está esquematizado na figura 1, a qual mostra que o composto orgânico é primeiramente adsorvido sobre os sítios ativos do TiO_2 originando um complexo de superfície (complexo de titânio fenóxido). Uma irradiação seguinte gera os buracos "trapeados" escritos como:$\{Ti^{IV}\text{-}O^{-\cdot}$ - $Ti^{IV}\}$-OH ou $\{Ti^{IV}\text{-}O^{2-}$- $Ti^{IV}\}\text{-}O^{\cdot}$, os quais podem seguir duas rotas para produzir as espécies intermediárias antes de ocorrer a abertura do anel aromático e descarboxilação resultando em CO_2 e H_2O.(SERPONE *et al.*, 1995). Devido a estas características o fenol é usada para estudar a atividade fotocatalítica dos catalisadores a base de TiO_2 (JING *et al.*, 2003).

Uma outra atividade industrial que também gera um grande volume de água contaminada é a usinagem de peças metálicas, que utiliza lubrificantes líquidos oleosos, também chamados fluidos de corte. Esses fluidos apresentam vários benefícios no decorrer da operação, tais como: refrigeração da região de corte em altas velocidades e altas tensões de corte, melhora da vida útil da ferramenta, do acabamento superficial e da acuracidade dimensional da peça, auxílio na quebra e no transporte do cavaco, proteção da máquina (e ferramenta) contra ferrugem, além de lubrificar a região de corte (AMARANTE JR., 2004).

Estes fluidos podem ser miscíveis em água, os quais são constituídos de óleos minerais misturados com emulsificantes e são utilizados para operações de usinagem de alta velocidade por apresentarem melhor capacidade de refrigeração. Como exemplos destes fluidos, têm-se vários tipos de emulsões, fluidos sintéticos e fluidos semi-sintéticos. Os fluidos sintéticos têm sido desenvolvidos no sentido de se evitar o uso de hidrocarbonetos de petróleo, apresentando melhor lubricidade, capacidade térmica e maior tempo de vida útil (JAIN e SHUKLA, 1997).

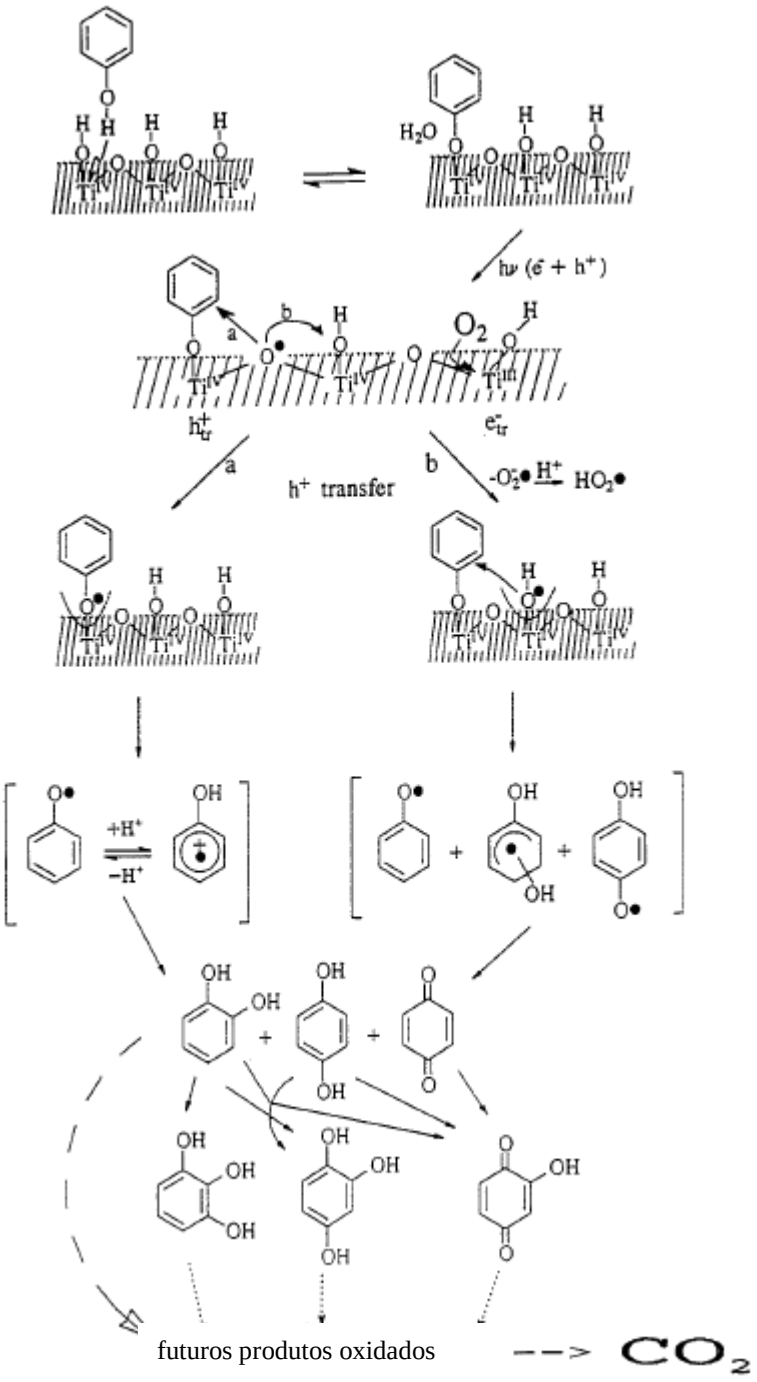


Figura 1: Mineralização do fenol empregando a fotocatálise heterogênea (SERPONE *et al.*, 1995).

Os resíduos gerados após a utilização destes fluidos são bastante tóxicos, pois têm em sua composição além dos óleos base, emulsificantes, tensoativos, corantes, anti-oxidantes e biocidas. Além de compostos orgânicos semidegradados. A contaminação da água potável por fluidos de corte foi confirmada por RELLA *et al.*, 2001, quando estudou o impacto destes poluentes em águas de abastecimento. Portanto, os resíduos da utilização destes fluidos de corte em grande quantidade requerem um tratamento prévio antes do descarte em corpos d'água.

Vários métodos para a separação de óleos emulsionáveis têm sido propostos, mas os três métodos mais comuns usados para o tratamento dos fluidos de corte são baseados em processos físicos de separação, coagulação (físico-química) e técnicas de membrana. (BUSCA *et al.*, 2003; BELKASEM, *et al.*, 1995). Estes métodos são caros e ineficientes para compostos orgânicos solúveis. A complexidade deste material, aliada a uma variedade de lubrificantes disponíveis no mercado, gera resíduos que necessitam de processos de tratamento avançados.

1.2 Processos utilizados no tratamento de efluentes aquosos

Os processos biológicos de degradação são os mais utilizados para a oxidação de poluentes orgânicos nos tratamentos de efluentes aquosos industriais. Isso se deve às características dos poluentes, aos baixos custos e à possibilidade de tratar grandes volumes. Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada. Sendo que também existe uma dificuldade no controle desta população, pois variações de pH, temperatura, nutrientes ou da concentração de poluentes

podem inibir ou paralisar o metabolismo. Além disso, para esse método de tratamento é necessária a utilização de grandes áreas, e tempos relativamente longos para que os efluentes atinjam os padrões exigidos pela legislação ambiental (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Os processos físicos como: decantação, filtração e adsorção, permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significantemente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (FREIRE *et al.*, 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA) são reconhecidos universalmente nos dias atuais com um forte potencial no tratamento de poluentes orgânicos em meio aquoso, os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante e compreendem ozonização (O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV), H_2O_2/UV, foto-Fenton e Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2/UV), ou fotocatálise heterogênea (OLLIS, 1993, TIBURTIUS *et al.*, 2004, ALMEIDA *et al.*, 2004, ASSALIN *et al.*, 2006).

A fotocatálise heterogênea tem se mostrado como um dos processos mais adequadas ao tratamento de diferentes compostos orgânicos em meio aquoso (ZIOLLI e JARDIM 1998, NOGUEIRA *et al*., 1998, BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2004, FERREIRA e DANIEL 2004, MORAIS *et al.*, 2006), a vantagem desse processo está no fato dele levar à total mineralização dos contaminantes, sejam moléculas simples ou complexas (PREVOT e PRAMAURO 1999; SESENOGLU *et al*., 1999; MUNNER e BAHNEMANN 2002; MILLS *et al*., 2003; ZHU *et al*., 2004; SEKLER *et al*., 2004), incluindo entre estas, a maioria das moléculas relacionadas pela

“Environmental Protection Agency” (US-EPA) como os poluentes mais preocupantes (RODRIGUEZ *et al*., 1996, GUILLARD *et al*., 2002). Além da possibilidade de utilizar a energia solar para as reações de oxidação fotocatalíticas, pode-se trabalhar a temperatura ambiente (GUILLARD *et al*., 2002; GUILLARD *et al*., 2003; MALATO *et al*., 2000, HERMANN, 1999).

O mecanismo das reações de degradação de compostos orgânicos fotocatalisadas por semicondutores (figura 2), se baseia na ativação do semicondutor, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), pela luz solar ou artificial (radiação UV-Vis). A interação da luz com o semicondutor excita elétrons da banda de valência para a banda de condução. A excitação produz buracos (h^+) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes, enquanto os elétrons (e^-) fotogerados combinam com o oxigênio dissolvido evitando a recombinação do par elétron buraco (ZIOLLI e JARDIM, 1998; NOGUEIRA *et al*., 1998; LINSEBIGLER *et al*., 1995; SAFARADEH-AMIRI *et al*., 1996; MINERO *et al*., 1996). Além disso, o oxigênio reage com sítios reduzidos por elétrons da banda de condução, formando inicialmente o íon-radical superóxido ($O_2^{-\cdot}$) e posteriormente peróxidos (ZIOLLI e JARDIM, 1998; NOGUEIRA *et al*., 1998). Este último pode reagir com o elétron fotogerado (ou íon radical superóxido) formando os radicais $^{\cdot}OH^{\cdot}$ (ZIOLLI e JARDIM, 1998; LINSEBIGLER *et al*., 1995). Neste mecanismo, a água adsorvida no semicondutor atua no processo catalítico. Tanto a água molecular como a dissociada (grupos OH^- ligados na superfície do TiO_2) reagem com as lacunas h^+ fotogeradas para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes (E^o= 2,8V) (NOGUEIRA *et al*., 1998), conforme mostrado nas equações de 1 a 11.

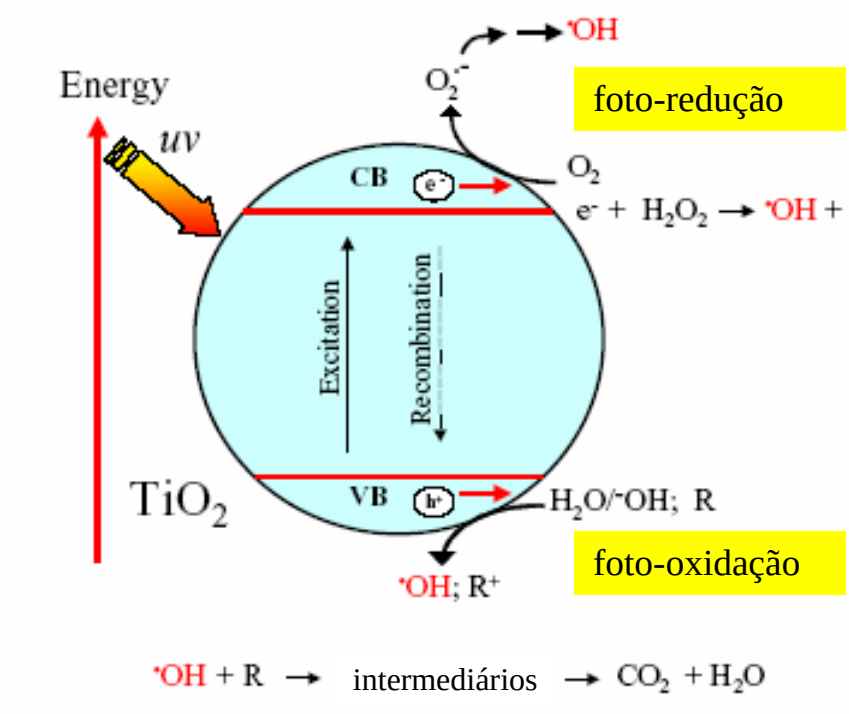


Figura 2: Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea

Reações:

(1) $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$

(2) $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$

(3) $Ti^{IV} + e^-_{BC} \rightarrow Ti^{III}$

(4) $Ti^{III} + O_2 \rightarrow Ti^{IV}—O_2^{\bullet -}$

(5) $Ti^{IV}—O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow Ti^{IV}—HO_2^{\bullet}$

(6) $Ti^{IV}—HO_2^{\bullet} + Ti^{IV}—HO_2^{\bullet} \rightarrow Ti^{IV}—H_2O_2 + O_2$

(7) $H_2O_2 + e^-_{BC} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^-$

(8) $H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2$

(9) $Ti^{IV} + H_2O \rightarrow Ti^{IV}—H_2O$

(10) $Ti^{IV}—H_2O + h^+_{BV} \rightarrow Ti^{IV}({}^{\bullet}OH) + H^+$

(11) $Ti^{IV}—OH^- + h^+_{BV} \rightarrow Ti^{IV}({}^{\bullet}OH)$

Muitos semicondutores como TiO_2, CdS, ZnO, WO_3, ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido a sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfatória. O semicondutor TiO_2 é o mais amplamente estudado devido à sua alta atividade fotocatalítica, a sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Além de ser facilmente comercializável e de baixo custo (NOGUEIRA *et al*., 1998; MILLS *et al*., 2003; YOUNG *et al.*, 2003; ZIOLLI *et al*., 1998; POZZO *et al*., 1997; KONDO *et al*., 2003; VALENTE *et al.*, 2005).

O catalisador de TiO_2 é utilizado na forma de pó, em suspensão ou imobilizado a suportes inertes. O método utilizando TiO_2 disperso é bastante eficiente no tratamento de resíduos industriais, devido à sua grande área específica, porém existe a necessidade da etapa de filtração para retirar o catalisador suspenso na solução, dificultando e encarecendo o processo (BALASUBRAMANIAN, *et al.*, 2004*;* BOZANO, 2003).

O problema pode ser solucionado, segundo vários trabalhos (DIONYSIOU *et al.*, 2000; BEKBÖLET *et al.*, 1996; SONAWANE *et al*., 2002, ZHANG *et al.*, 2003., GELOVER *et al.*, 2004) que propõem a utilização do TiO_2 na forma de filmes imobilizados em substrato inerte como catalisadores. Nestes trabalhos, os filmes são obtidos a partir de uma suspensão do óxido de titânio em condições que permitam que partículas de TiO_2 fiquem aderidas fisicamente ao suporte (BALASUBRAMANIAN, *et al.*, 2004, ARABATZIS *et al.*, 2003). Embora a utilização de filmes seja um avanço para a viabilização do processo de fotocatálise em grande escala, os filmes aderidos fisicamente podem ser lixiviados durante o processo fotocatalítico. Para sanar a dificuldade é necessário a obtenção de materiais

fortemente aderidos ao suporte. Para isso, são propostas rotas de síntese, que permitem a obtenção de filmes de TiO_2 quimicamente aderidos ao substrato e com propriedades físicas e químicas necessárias à fotocatálise (BALASUBRAMANIAN, *et al.*, 2003; WANG, *et al.*, 2004).

A atividade do catalisador, por outro lado, pode ser ampliada pela sensitização da superfície do semicondutor através da quimisorção de corantes que aumenta a eficiência dos processos de excitação. O processo de fotosensitização também expande a faixa de comprimento de onda de excitação para o fotocatalisador através da excitação do sensitizador seguido pela transferência de carga ao semicondutor (SAFARADEH-AMIRI *et al.*, 1996).

Modificações feitas na superfície e/ou estrutura do semicondutor também pode ser uma outra alternativa. Isso ocorre acoplando fotocatalisadores ao semicondutor (ex:CdS-TiO_2), aumentando assim a separação de cargas e estendendo a faixa de energia de fotoexcitação para o sistema ou ainda modificando o semicondutor com a adição de metais. A adição de metais nobres no semicondutor pode aumentar a velocidade da reação fotocatalítica (LINSEBIGLER *et al*., 1995; BAIFU, *et al.*, 2005; MOONSIRI, *et al.*, 2004; TRAVERSA, *et al.*, 2000; CHAO, *et al.*, 2003; SHCHUKIN, *et al.*, 2004) Essa deposição pode produzir “traps” para capturar elétrons ou buracos fotoinduzidos, levando a uma redução da recombinação elétron/buraco no processo fotocatalítico que pode possibilitar a absorção pelo TiO_2 na região do visível (BAIFU, *et al.*, 2005).

Alguns metais nobres como Pt, Pd, Rh e Au, são muito caros para serem usados em escala industrial, isso leva necessariamente à busca de metais de menor valor e que tenham o mesmo desempenho como sensitizadores. A prata vem se destacando na modificação do TiO_2 para a degradação de poluentes

orgânicos como: clorofórmio, uréia, 1,4-diclorobenzeno, ácido maléico e fenol (SHCHUKIN, *et al.*, 2004; CHAO, *et al.*, 2002; KONDO e JARDIM, 1991).

1.3 Método Sol-Gel

Duas rotas principais têm sido exploradas para fixar o titânio em qualquer suporte adequado. Em uma delas a fixação é dirigida pela manipulação do pó de titânio previamente preparado (PMTP). O outro caminho é baseado em alternativas diferentes de geração de catalisador "in situ" tal como os assim chamados processos sol-gel (SGP), deposição de vapor químico (CVD) e impregnação (POZZO *et al.*, 1997; GONZALEZ *et al.*, 1997; JING *et al.*, 2003).

Uma maneira de se tentar obter materiais com uma boa estabilidade é através do método sol-gel que se fundamenta na possibilidade de suportar a fase promotora (ou ativa) no momento da gelatinização (PAJONK *et al.*, 1995; GONZALEZ *et al.*,1997).

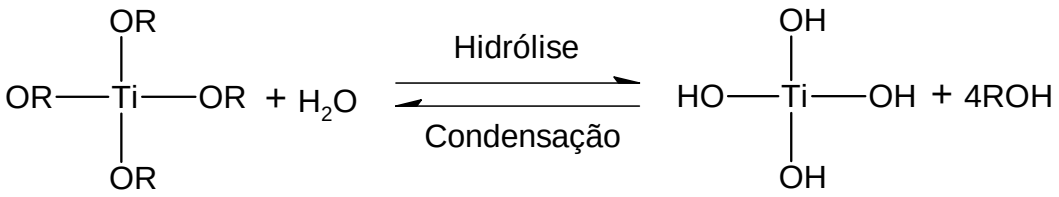
Neste método se trabalha com precursores líquidos ou órgano-solúveis, o que permite conseguir dispersões da fase promotora quase que ao nível atômico, tendo também a possibilidade de se obter catalisadores em forma de filmes sobre substratos inertes ou em forma de monólitos porosos. Além disso. por ser realizado a temperaturas mais baixas que outros métodos, nesse processo, podem assim ser utilizados diferentes materiais como substratos, como o vidro, para a obtenção de filmes. Além de permitir preparar materiais altamente dispersados e controlar simultaneamente as propriedades estruturais, texturais e morfológicas do suporte e da fase ativa (PAJONK *et al.*, 1991; GAVRILOV *et al.*, 1993; TADA *et al.*, 2000; KIM *et al.*, 2002., YOUNG *et*

al.; 2003) e ao mesmo tempo modificar as propriedades físico-químicas do conjunto.

Nesse processo, ocorre primeiramente a reação de hidrólise do precursor com a formação de grupos –OH terminais (Reação 12).

A hidrólise dos radicais alcoxi ocorre em etapas até a hidrólise total. Apenas a primeira etapa da hidrólise é bem conhecida, pois reações de condensação começam antes do término da hidrólise e grupos alcoxi podem persistir, devido à hidrólise incompleta, tornando o mecanismo muito complexo. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e a eletronegatividade influenciam a velocidade de hidrólise, sendo que o n-butóxido de titânio (IV) e o isopropóxido de titânio (IV) são os mais utilizados (HIRATSUKA *et al.*, 1995).

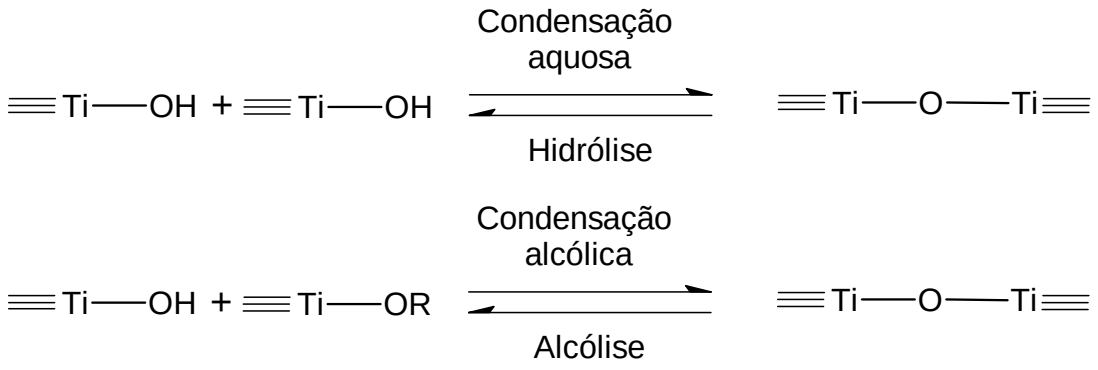
Duas alternativas diferentes têm sido propostas para a hidrólise. Em uma delas a hidrólise é feita por adição de álcool com uma pequena quantidade de água na solução alcóxido formando polímeros inorgânicos. Com a outra opção a hidrólise é feita só com água gerando um sol particulado e uma gelatinização subseqüente**.**



Reação 12 - Reação de hidrólise do alcoxi-precursor de titânio. O termo OR refere-se aos grupos alcoxi ligados no átomo de titânio.

Reações de condensação

As reações de condensação começam antes das reações de hidrólise completarem, e formam ligações Ti —O—Ti , liberando moléculas pequenas tais como água ou álcool (Reação 13). Tanto as reações de hidrólise como condensação formam núcleos de partículas primárias (sol) que desenvolvem agregados de partículas secundárias (gel).



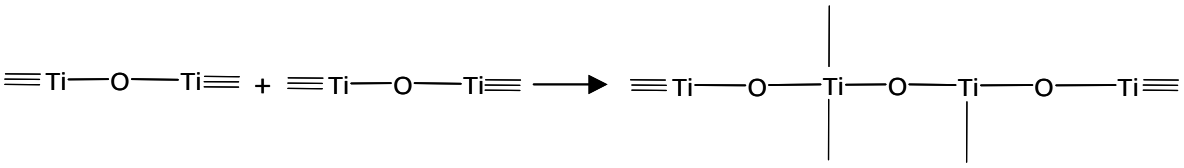
Reação 13 - Reações de condensação do alcoxi-precursor de titânio. O termo (≡) significa que o átomo de titânio pode estar ligado a mais três grupos OH ou grupos OR.

Policondensação com formação de partículas coloidais

Na policondensação ocorre a formação de uma rede de múltiplas ligações Ti—O—Ti com condensação cruzada levando a formação de um produto de alta massa molar (Reação 14).

Durante o processo de gelatinização ocorre a formação de estruturas tridimensionais, com propriedades determinadas pelo tamanho da partícula e

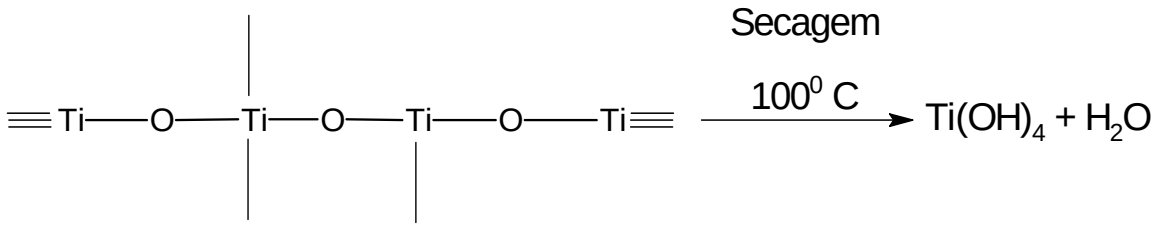
extensão de ligações cruzadas das partículas, sendo que as condições do processo de gelatinização influem sobre a estrutura, o volume do poro e tamanho do poro do gel. O processo de hidrólise-policondensação de alcóxidos para a formação do sol-gel não é reversível.



Reação 14 - Reações de Policondensação do alcoxi-precursor de titânio.

Secagem

A remoção dos líquidos de dentro do poro produz um óxido hidratado, amorfo e impuro conhecido como xerogel (Reação 15).

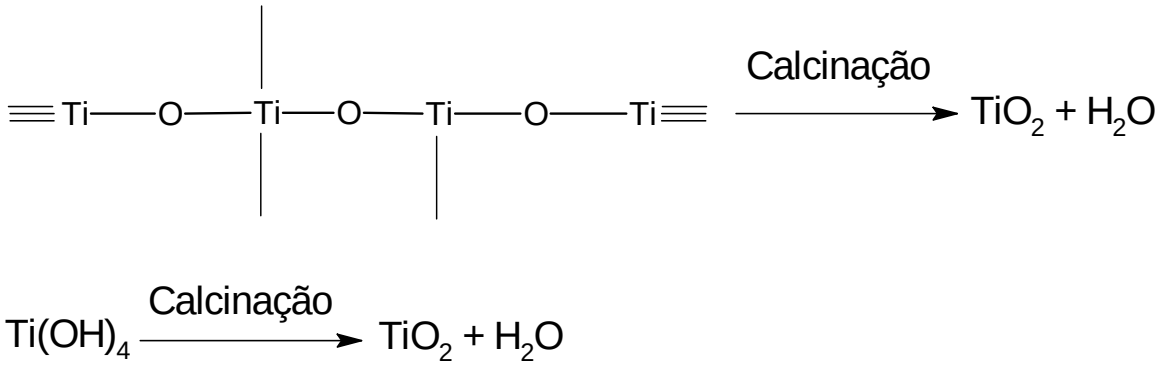


Reação 15 - Secagem do gel para a obtenção do xerogel.

Calcinação

Na calcinação, ocorre a destruição de resíduos orgânicos e ânions de ácidos, perda de água da estrutura polimérica e obtenção do TiO_2, sendo que a

fase e a forma cristalina do TiO_2 dependem da temperatura de calcinação e atmosfera (Reação 16)



Reação 16 - Calcinação do gel ou do xerogel para a obtenção do óxido desejado.

Essas reações nas soluções dependem de vários fatores como: composições e concentrações do alcóxido e dos solventes, quantidade de água adicionada, tipo e concentração de catalisador, seqüência no qual os componentes são adicionados, condições de agitação e temperatura (JESCHKOWISKI, 1997; PIERRE *et al.*,1998).

1.4 Técnica de deposição dos filmes

A aplicação do método “dip-coating” se mostra viável para a formação de filmes por possibilitar a obtenção de depósitos sobre substratos com dimensões e formas variadas, utilizar quantidades reduzidas de reagentes, ter um custo operacional baixo e obter reprodutibilidade nos filmes.(NIYAMA *et al.*, 2004).

Nesse processo ocorre primeiramente o recobrimento do substrato em uma imersão no sol e posterior retirado a uma velocidade constante em atmosférica controlada, portanto quando o substrato emerge da solução a suspensão é arrastada, ocorrendo a formação de uma camada úmida no substrato e subseqüente evaporação dos solventes, a hidrólise do alcóxido gerando o sol e posterior gelatinização, formando dessa maneira após a calcinação o filme do óxido desejado (ATTIA *et al.*,2002, NASSAR *et al.*, 2003).

1.5 Técnicas de caracterização dos catalisadores

Estudos espectroscópicos, tais como ultravioleta-visível (UV-Vis), difração de raios-X que é utilizada para a identificação de fases cristalográficas (ex: TiO_2 fase anatase e fase rutilo), monitoração da cinética de transformação e para estimar o tamanho de partículas e a técnica de microscopia eletrônica de varredura que permite caracterizar a superfície do material (morfologia) e estimar a espessura dos filmes têm sido usadas objetivando elucidar a correlação entre as características do filme obtido e sua eficiência catalítica.

2 OBJETIVO

Obter filmes de TiO_2 e TiO_2 modificados com prata pelo método sol-gel e imobilizados em substratos de vidro, caracterizá-los e empregá-los como catalisadores no processo de fotocatálise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos (fenol e fluidos de corte)

3 EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e vidrarias comum a um laboratório de química analítica, além de vidrarias específicas utilizadas na síntese dos catalisadores.

3.1. Limpeza da vidraria

A limpeza das vidrarias foi realizada utilizando uma solução de ácido nítrico concentrado e água destilada na proporção de 1:1, depois lavou-se com água destilada.

3.1.1 Limpeza dos suportes de vidro

Os filmes foram imobilizados em suportes de vidro Pyrex. Para favorecer a aderência dos filmes, os suportes foram previamente limpos com solução alcoólica de KOH 10% (m/v), solução de HCl 10% (v/v) e água destilada, em seguida, foram secos a temperatura ambiente.

3.2 Soluções

A solução padrão de fenol 15mg L^{-1} foi preparada a partir da utilização de uma solução aquosa padrão de 1000 mg L^{-1} (Aldrich) e sua posterior diluição para a concentração desejada.

3.2.1 Solventes e reagentes

- Hidróxido de potássio (MERCK)
- Ácido clorídrico concentrado (MERCK)
- Isopropóxido de titânio (IV) (MERCK)
- Álcool isopropílico p.a (MERCK)
- Ácido acético concentrado (MERCK)
- Álcool etílico p.a (MERCK)
- Ácido nítrico concentrado (MERCK)
- Titânio comercial (P 25 Degussa)
- Nitrato de prata (Ecibra)
- Solução padrão aquosa de fenol (Aldrich)

3.3 Materiais

3.3.1 Equipamentos

- Sistema purificador de água Milipore-Modelo Mili-Q plus
- Ultra-som SONICS modelo VCX-750
- Mufla 3000-3p-EDG
- Luz Artificial- UV-Vis (λ=365nm, 15W-Cole Parmer)
- Agitador magnético Q 261-Quimis
- Sistema de filtração Q 414-Manifold-Quimis
- Lâmpada de luz negra “COLE PARMER” com máximo de intensidade em 365nm
- Analisador de Carbono Orgânico Total- COT (Shimadzu, TOC-V_{CPH})
- Dip-Coating (Marconi, 765)
- Radiômetro BECKMAN modelo PMA 2100
- Espectrofotômetro UV-Vis (Pharmacia Biotech, Ultrospec 2000)

- Difratômetro Automático (Espectrômetro de Raio- X) Rigaku modelo D/MAX-2100/PC.
- Microscópio Eletrônico de Varredura(MEV) Zeiss, modelo DSM 94A
- Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV) Leo, modelo Supra 35.

3.4 Preparo dos catalisadores

O sol utilizado no preparo dos filmes foi feito em atmosfera desumidificada, para evitar a rápida hidrólise do alcóxido de titânio, sofrida quando em contato com a umidade atmosférica. A forte reatividade do alcóxido com a água que freqüentemente resulta numa precipitação incontrolada pode ser evitada com o uso de agentes estabilizantes, como acetilacetona e ácido acético. Esses reagem com o alcóxido e modifica a estrutura do ligante. No caso do ácido acético, este substitui dois ligantes isopropóxido para formar o alcóxido complexado, $Ti(i\text{-}PrO)_2$ $(CH_3COO)_2$., possibilitando dessa forma controlar as reações de hidrólise e policondensação (GUILLARD *et al*., 2002). Portanto os filmes foram obtidos a partir de um sol constituído de uma solução **A,** resultante da complexação do isopropóxido de titânio ($Ti(OC_3H_7)_4$) com ácido acético (razão molar $HAc/Ti(OC_3H_7)_4$ = 4) e posterior adição de isopropanol (razão de volume $(C_3H_8O)/Ti(OC_3H_7)_4$ = 1). Essa solução foi mantida sob agitação durante 1 hora a temperatura ambiente. Depois preparou-se a solução **B** que consistiu da mistura de etanol e HNO_3. (razões molares de C_2H_6O $/Ti(OC_3H_7)_4$ = 7,7 e $HNO_3/Ti(OC_3H_7)_4$ = 0,5). Posteriormente essa solução foi adicionada à solução **A**, resultando, portanto em uma solução **C** que foi agitada durante 2 horas a temperatura ambiente. Esta síntese empregada para obtenção dos filmes foi desenvolvida pelo grupo

(BOZANO, 2003) e submetida a Patente. Os filmes imobilizados nos primeiros instantes, após o preparo desse sol, foram denominados de TiO_2 puro 0 h. Em seguida, manteve-se esse sol sob refrigeração por 24 horas para preparar os filmes denominados TiO_2 puro 24 h (figura 3).

Preparou-se também um sol seguindo o mesmo procedimento descrito acima, com a solução **A** mantendo-se a mesma. Porém, à solução **B** adicionou-se**,** TiO_2 P 25, na proporção de 1,0 g de titânio por litro de etanol, sendo que esta solução foi colocada em ultra-som por cerca de 20 min, antes da mistura com a solução **A**. Em seguida o sol formado foi utilizado para a imobilização dos filmes denominados TiO_2 misto 0 h, e após manter-se esse sol sob refrigeração por 24 horas, obteve-se os filmes denominados TiO_2 misto 24 h (figura 4).

Preparou-se também filmes de titânio modificado com prata (figura 5), quando adicionou nitrato de prata à solução **B** em quantidades suficientes para obtenção de filmes com os teores de 0,15%, 0,5%, 2% e 5% em massa de prata. Além de TiO_2 P 25, na proporção de 1g de titânio por litro de etanol. A solução **A** continuou a mesma e esses filmes foram imobilizados após 24 h de preparo do sol, os quais foram denominados de 0,15%Ag/TiO_2, 0,5%Ag/TiO_2 2%Ag/TiO_2 e 5%Ag/TiO_2. Para os experimentos de fotocatálise utilizou-se também o catalisador TiO_2 P 25, 0,5 g L^{-1}, na forma de pó com área específica de 50 m^2 g^{-1} (constituído de 75% da fase anatase e 25% da fase rutilo).

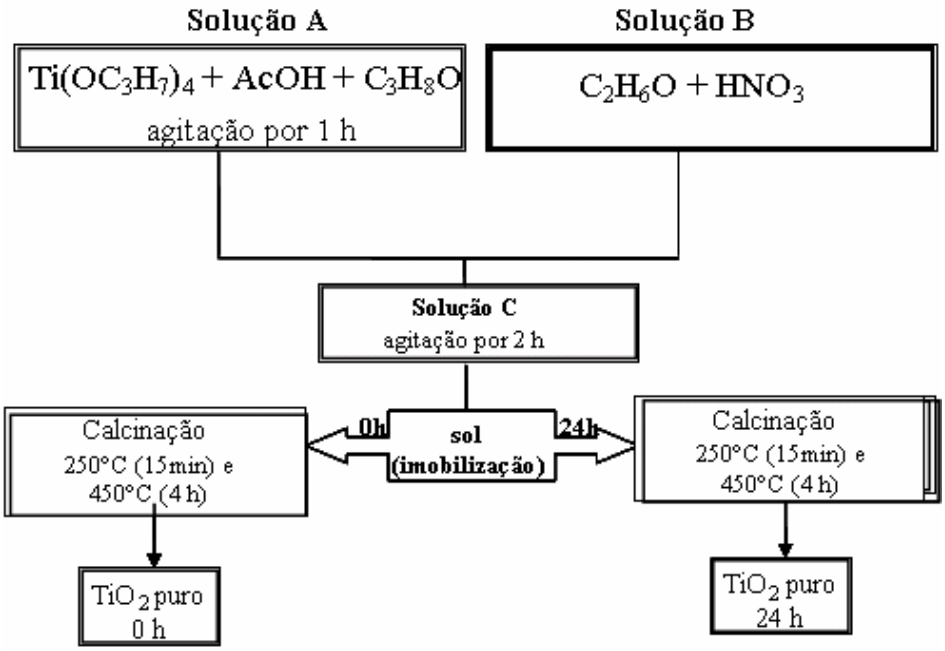


Figura 3. Diagrama esquemático do método de preparação dos catalisadores TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h, imobilizados em suportes de vidro.

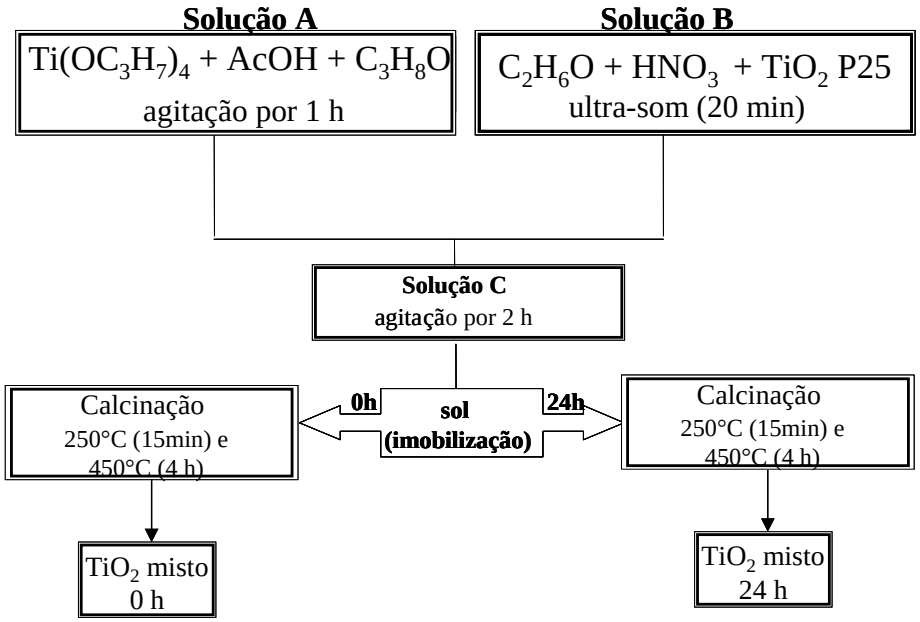


Figura 4. Diagrama esquemático do método de preparação dos catalisadores TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h, imobilizados em suportes de vidro.

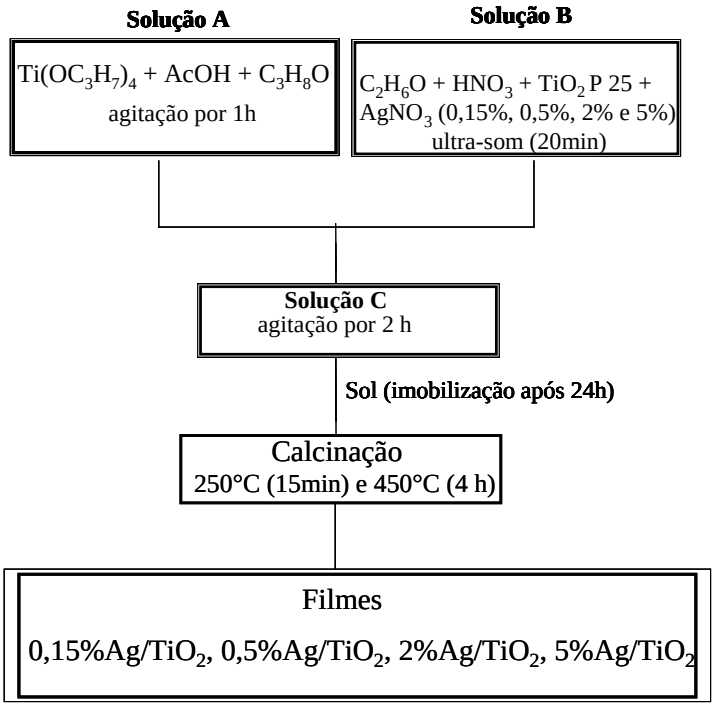


Figura 5. Diagrama esquemático do método de preparação dos catalisadores de TiO_2 com diferentes teores de prata imobilizados em suportes de vidro.

3.5 Imobilização dos catalisadores

A deposição dos filmes foi feita utilizando a técnica "dip-coating"(figura 6). Primeiramente procurou as melhores condições para a imobilização dos filmes, para o qual testou-se a atividade do catalisador TiO_2 puro 24 h frente a fotodegradação do fenol aplicando-se diferentes velocidades (0,4 mm s^{-1}, 0,8 mm s^{-1} e 1,5 mm s^{-1}) e números de imersões (2 e 4). Depois imobilizou os demais filmes em uma velocidade de 0,4 mm s^{-1} e com 2 imersões. Sendo que após cada imersão o filme foi calcinado por 15 min a 250°C e depois da última imersão, os filmes recobertos foram calcinados a 450° C durante 4 horas.

Isso possibilitou a obtenção de filmes com massas de 6 mg, 15 mg , 9mg, 18 mg e 18 mg de TiO_2 recobrindo áreas de 132 cm^2, para os catalisadores de TiO_2 puro 0 h, TiO_2 puro 24 h, TiO_2 misto 0 h, TiO_2 misto 24 h e TiO_2 modificados com prata respectivamente, que foram utilizados na fotodegradação.

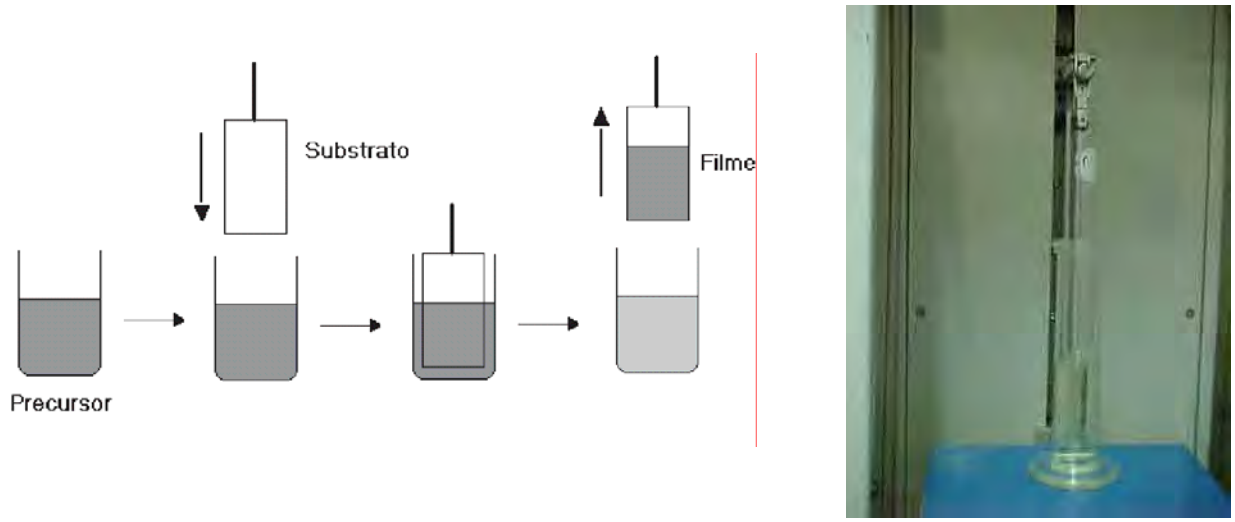


Figura 6. Método de deposição "dip-coating" (NASSAR *et al.*, 2003)

3.6 Técnicas de caracterização

Para elucidar as características do material resultante (filmes) e correlacionar sua influência no processo fotocatalítico, foram realizadas medidas de espectrofotometria na região do UV-Vis, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV).

Para as medidas por espectrofotometria no UV-Vis utilizou-se o espectrofotômetro "GENESYS"™ Modelo 6.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro Rigaku Modelo D/MAX – 2100/PC com radiações Cu Kα (λ = 1,5405 Å) monocromatizada com filtro de níquel. O método utilizado foi do ângulo rasante, com velocidade de varredura de 2°/min no intervalo de 15° a 80°.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita utilizando microscópio Zeiss, modelo DSM 94A e em um microscópio de varredura eletrônica de alta resolução (FEG-MEV), marca Leo e modelo Supra 35.

3.7 Experimentos fotocatalíticos

Os experimentos fotocatalíticos utilizando catalisadores imobilizados na forma de filmes foram realizados em um reator (figura 7), contendo 800 mL da solução a ser degradada, mantida sob agitação, saturada com oxigênio a temperatura de $25^{o}C$ e irradiada com 5,11 mW cm^{-2} de luz UV cujo comprimento de onda predominante é de 365 nm, utilizando lâmpadas de 15W de potência. Alíquotas de 8 mL da amostra foram retiradas em intervalos de tempo variados para a medida da taxa de degradação que foi feita utilizando o equipamento TOC-V_{CPH} da Shimadzu.

Para os catalisadores suportados utilizou-se no sistema fotocatalítico, três filmes imersos em amostras, de fenol (pH= 4,0; 5,0 e 6,0) e fluidos (pH =8,0) contendo 15 mg L^{-1} em carbono orgânico e 30 mg L^{-1}, 20 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} em carbono orgânico dos fluidos de corte denominados A, B e C respectivamente, em pH=8,0, o que correspondeu à mesma diluição para todos os fluidos.

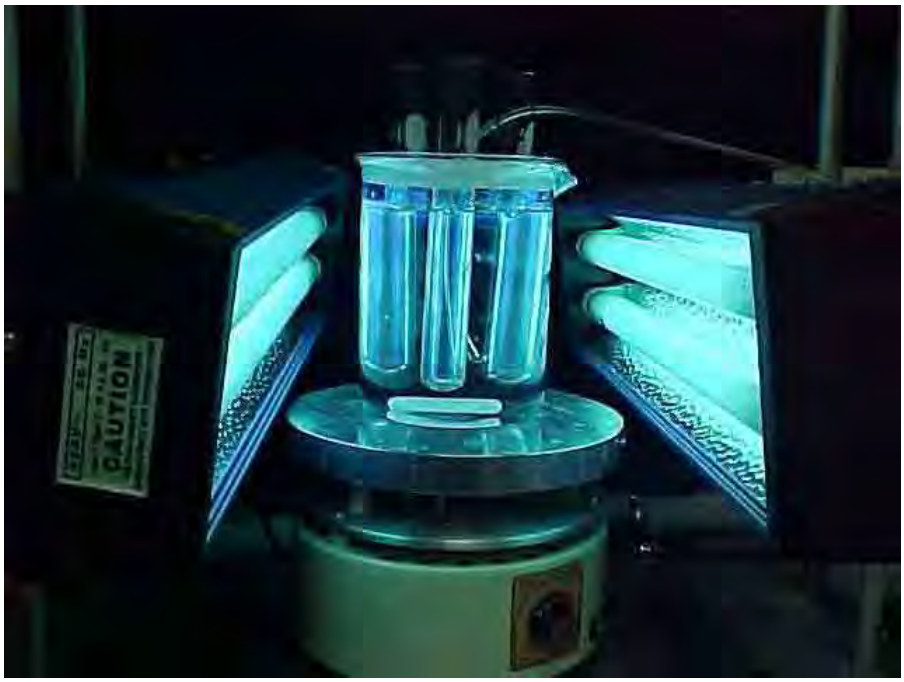


Figura 07. Fotorreator utilizado na fotodegradação das amostras de fenol e fluidos de corte, contendo os filmes imobilizados e sob iluminação UV (λ=365 nm, 5,11 mW cm^{-2} , 15W).

Os experimentos fotocatalíticos utilizando o catalisador TiO_2 P 25 em suspensão, foram realizados em um reator (figura 8), contendo 0,5 g L^{-1} do catalisador que continham 30 mg L^{-1}, 20 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} em carbono orgânico dos fluidos de corte denominados A, B e C respectivamente, em 250 mL destas soluções no estudo de pH (4,0, 8,0 e 11,0) e em volume de 800mL a pH=8,0. Seguindo as mesmas condições descritas para o reator utilizando os catalisadores imobilizados. No entanto, as alíquotas das amostras foram primeiramente filtradas com membranas de 0,22 µm (Millipore) antes da medida da taxa de degradação que foi feita no equipamento TOC-V_{CPH} da Shimadzu.

Figura 8. Fotorreator utilizado na fotodegradação das amostras de fenol e fluidos de corte utilizando o catalisador TiO_2 P25 em suspensão e sob iluminação UV (λ = 365 nm, 5,11 mW cm^{-2} , 15W).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h

A figura 9 mostra a fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, na ausência e na presença do catalisador, na forma de filmes imobilizados, a velocidade de 0,4 mm s^{-1}, (2 imersões) em substrato inerte (vidro) os quais foram denominados: TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h. Estes filmes mostraram-se bem ativos para a fotodegradação do fenol, degradando cerca de 60% da carga orgânica após 20 horas de irradiação. Atividade que pode se considerar boa se levarmos em consideração a pequena massa de

catalisador recobrindo uma área de 0,0132 m^2 do substrato. Esta é a área que está em contato com a solução contendo o poluente. Observa-se também que não houve muita diferença na atividade dos filmes depositados imediatamente após o preparo do sol e depositados após 24 horas.

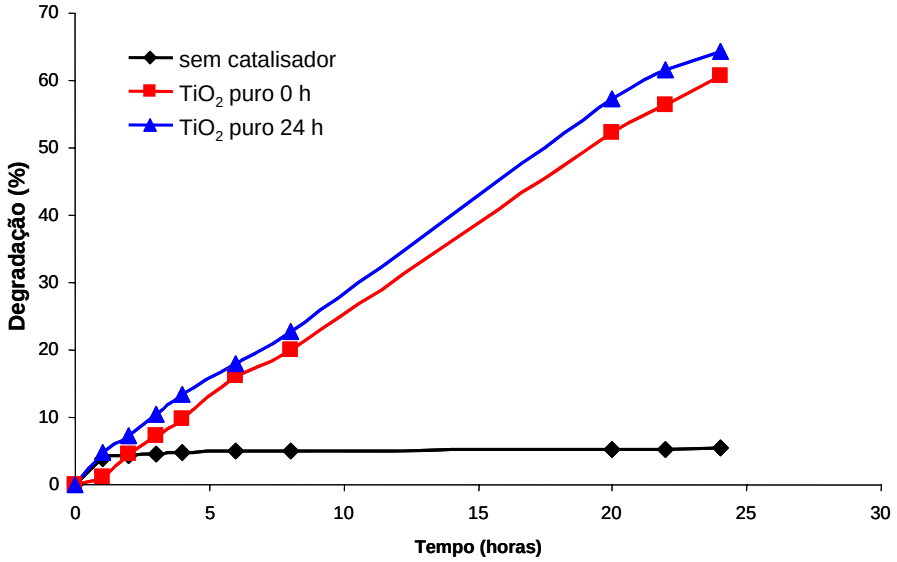


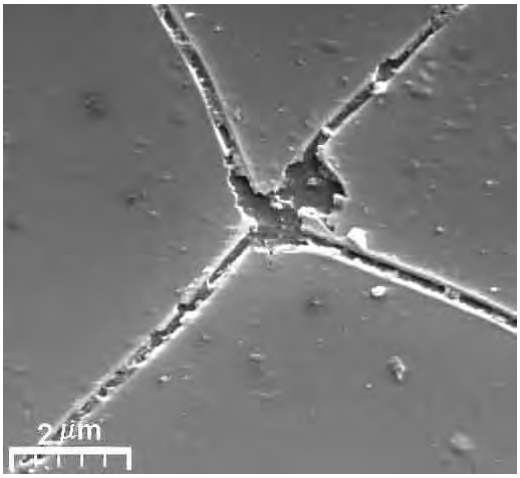
Figura 9. Fotodegradação do fenol (pH=5,0) em função do tempo de irradiação, na ausência e presença de catalisador: TiO_2 puro 0 h e TiO_2 puro 24 h.

4.1.1 Caracterização do filme de TiO_2 puro 24 h

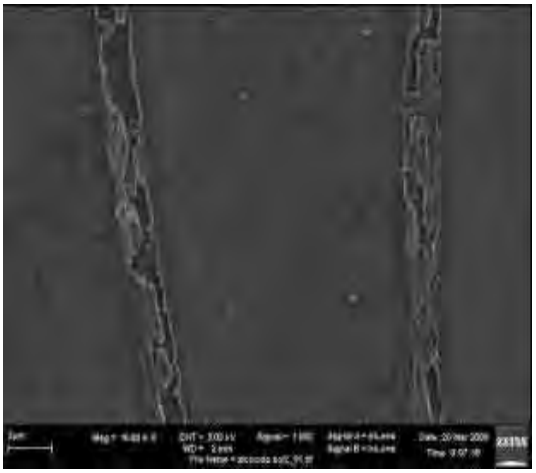
A figura 10 mostra as micrografias obtidas por MEV e FEG-MEV para o filme TiO_2 puro 24 h imobilizado com velocidade de 0,4 mm s^{-1} e 2 imersões. Este filme apresentou em sua superfície poucas microrrachaduras, as quais podem ser atribuídas a contração e a tensão durante o processo de secagem (BYRNE *et al.*; 1998) e as diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme (JING *et al.*; 2003; BALASUBRAMANIAN.; *et al.;* 2003)

Pode ser observado também a presença de partículas pequenas e estrutura porosa, o que caracteriza um filme com alta atividade fotocatalítica.

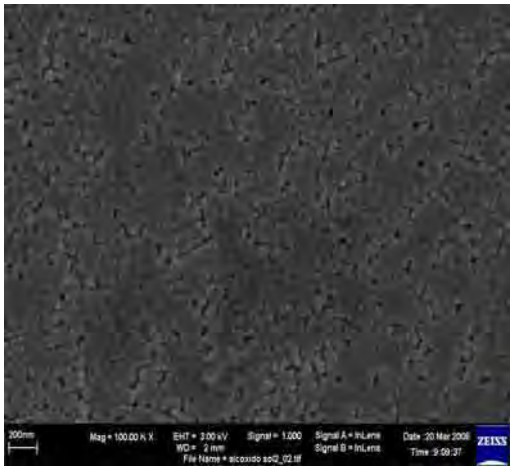
(BALASUBRAMANIAN *et al*., 2004, JING.; *et al*., 2003, ARABATZIS *et al*., 2003). A espessura deste filme foi estimada em 140 nm como mostra a figura 10d



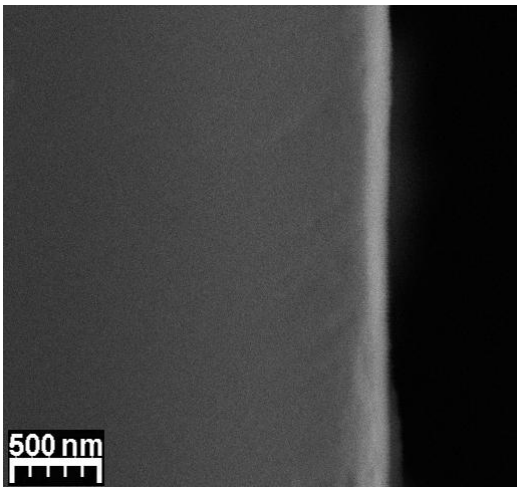
a



b



c

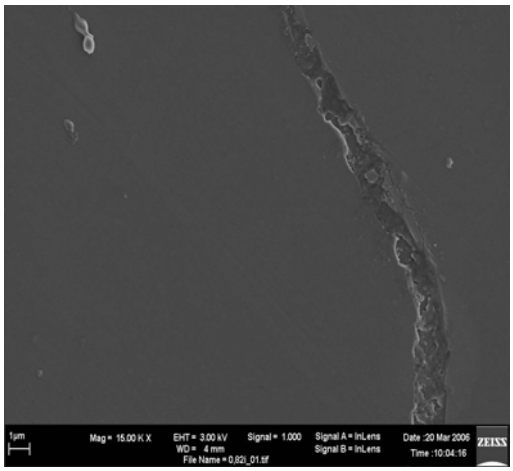


d

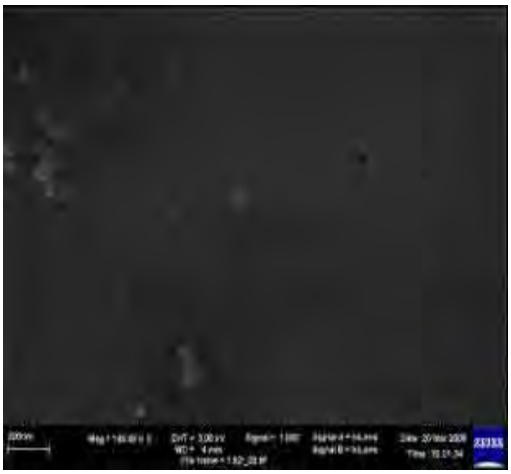
Figura 10. (a) imagem de MEV com aumentos de 5.000 vezes, imagens de FEG-MEV com (b) 15.000 vezes e (c) 100.000 vezes, (d) espessura obtida utilizando MEV, com aumento de 30.000 vezes para o filme TiO_2 puro 24 h.

Depois preparou-se o mesmo sol que foi utilizado para obter o filme TiO_2 puro 24 h para estudar o efeito da velocidade de deposição (emersão do substrato) e número de imersões na atividade fotocatalítica. Esses filmes foram caracterizados pela técnica FEG-MEV. A figura 11 mostra as micrografias com aumentos de 15.000 e 100.000.

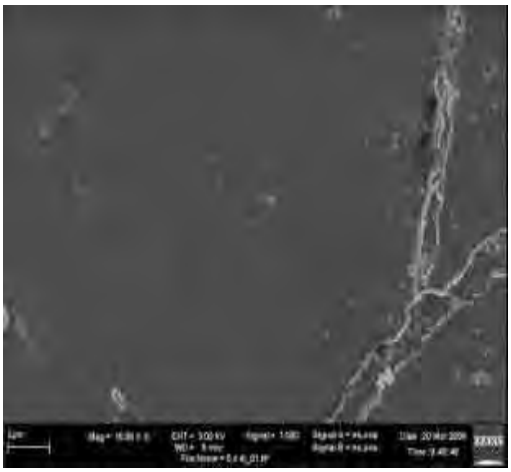
O aumento da velocidade de emersão levou a uma diminuição do tamanho das partículas, da rugosidade e porosidade do filme. Ocasionou também aumento de trincas na superfície do filme, o que resultou numa quantidade menor de material. O aumento no número de deposição reduziu as estrias e trincas superficiais e levou a um recobrimento dos poros do filme, diminuindo assim sua atividade catalítica.


1µm
Mag = 15.00 K X
EHT = 3.00 kV
WD = 4 mm
Signal = 1.000
Signal A = InLens
Signal B = InLens
Date :20 Mar 2006
Time :10:04:16
ZEISS

a

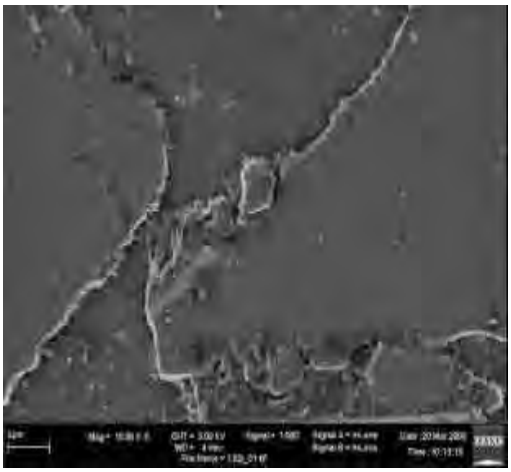


b



c

d



e

f

Figura 11. Imagens de FEG-MEV com aumento de 15.000 (à esquerda) e 100.000 vezes (à direita) dos filmes TiO_2 puro 24h. Deposições: v= 0,8 mm s^{-1} e 2 imersões (a e b), v= 0,4 mm s^{-1} e 4 imersões (c e d) e v= 1,5 mm s^{-1} e 2 imersões (e e f).

4.1.2 Atividade fotocatalítica dos filmes TiO_2 puro 24 h variando as condições de imobilização

A figura 12 mostra a degradação fotocatalítica do fenol em função do tempo. Inicialmente a fotocatálise foi feita para o filme TiO_2 puro 24 h imobilizado com 2 imersões, variando-se as velocidades em 0,4 mm s^{-1}, 0,8 mm s^{-1} e 1,5 mm s^{-1}. A maior atividade foi confirmada para os filmes depositados em velocidade de 0,4 mm s^{-1} e 2 imersões, o qual degradou cerca de 65% da carga orgânica após 24 horas de irradiação. Enquanto que os filmes imobilizados com velocidade de 1,5 mm s^{-1} e 2 imersões, degradaram somente

20%, degradação esta já alcançada com apenas 8 horas de irradiação, se mantendo, portanto, constante em tempos maiores, enquanto que para os demais aumentou linearmente. Essa diminuição na atividade fotocatalítica, quando a velocidade de emersão do filme foi aumentada em cerca de 4 vezes, está concordante com os resultados de caracterização, que foram mostrados nas figuras 10 e 11, ou seja, o aumento das trincas na superfície do filme reduziu a quantidade de catalisador disponível para decompor o fenol.(JONG-MIN, *et al.*, 2004, BALASUBRAMANIAN *et al*., 2004, JING, *et al.*, 2003). Observa-se também que os filmes que resultaram em partículas nanométricas, boa rugosidade e porosidade na sua superfície favorecem a atividade.

Uma vez determinada a melhor atividade em função da velocidade de emersão para a obtenção dos filmes, estudou-se o efeito do número de depósitos na atividade catalítica. Os resultados mostraram que dobrando o número de depósitos, a atividade catalítica diminuiu 25% após 24 h de irradiação. Isso se deve provavelmente ao recobrimento dos sítios ativos pelas sucessivas camadas de TiO_2, que impede o contato da radiação UV disponível. Outro fator que também pode ser considerado é o aumento da fase rutilo com um número maior de imersões, em conformidade com os estudos de BALASUBRAMANIAN *et al.* (2003).

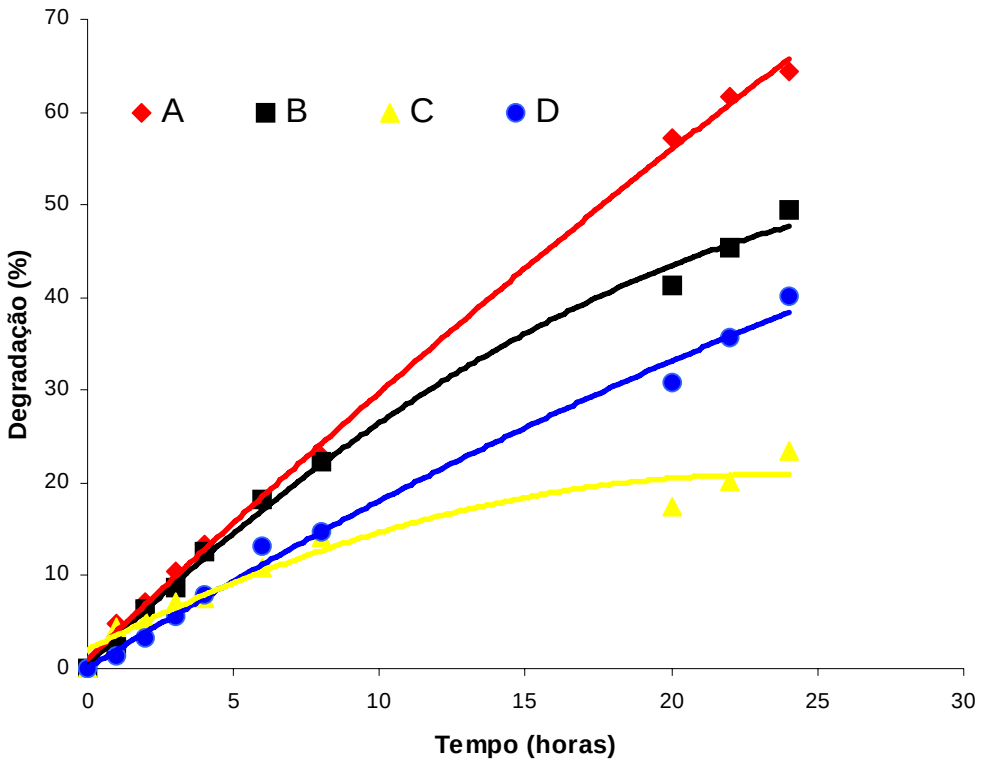


Figura 12. Fotodegradação do fenol, em função do tempo de irradiação, para filmes TiO_2 puro 24 h, imobilizados em substratos de vidro. Duas imersões e velocidades de: (A) 0,4 mm s^{-1}, (B) 0,8 mm s^{-1}, (C) 1,5 mm s^{-1}. Além de (D) 4 imersões e v = 0,4 mm s^{-1}.

4.2 Filmes de TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h

A figura 13 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis, para o substrato de vidro pyrex, na ausência e presença dos filmes de TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h imobilizados. A transmitância do substrato de vidro que foi cerca de 91% na região do visível; diminui para 50% para ambos os filmes, confirmando assim, sua imobilização nos substratos (QUE *et al.*, 2000). Para o filme de TiO_2 misto 0 h foi registrado um pequeno decréscimo acima de 380 nm, com um valor mínimo de 40%, devido à absorção de luz causada pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do TiO_2. A oscilação da curva entre 380 nm e 800 nm, com valor

máximo de transmitância de 60%, é causada pela interferência entre o filme de TiO_2 e o substrato. Esses resultados de coloração também se devem a interferência de luz ocasionada pela decomposição incompleta de compostos orgânicos. Para o filme de TiO_2 misto 24 h, a transmitância é cerca de 50% na região espectral inteira, sendo que a diminuição na transmitância indica um aumento na quantidade de titânio. Esta mudança entre os filmes pode ser atribuída à diferença no tamanho das partículas de TiO_2, na espessura dos filmes e na absorção de luz. (JIMMY *et al.*, 2002; YOUNG *et al.*, 2003; POZZO, 1997)

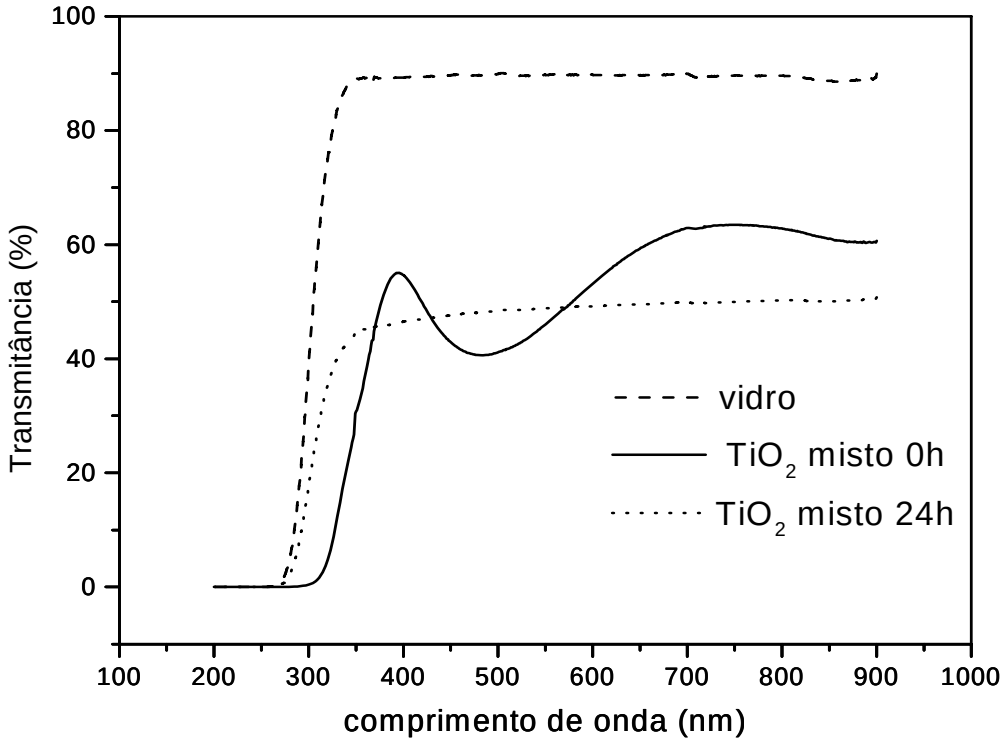


Figura 13. Espectro na região do UV-Visível para o substrato de vidro sem filme e imobilizado com os filmes de TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h.

4.2.1 Atividade fotocatalítica dos filmes TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h

A figura 14 mostra o filme TiO_2 misto 24 h, Estes filmes apresentaram um ligeiro aumento na atividade comparado com os TiO_2 puro 24 h. Esse degradou cerca de 70% da matéria orgânica em 24 h de irradiação (figura 15). Esse comportamento também foi observado nos estudos de BALASUBRAMANIAN *et al*. (2003). A maior atividade foi obtida para o filme TiO_2 misto 24 h dentre os filmes TiO_2 preparados. Provavelmente isso se deve ao fato de se ter obtido o filme a partir de um sol mais viscoso, decorrente do seu envelhecimento por 24 horas, que ocasiona o aumento contínuo da viscosidade pelas reações de policondensação. A adição de TiO_2 P 25 ao sol também aumenta a viscosidade, pois induz o crescimento do tamanho dessas micropartículas em suspensão durante a etapa de secagem e servem como sítios de nucleação, onde o crescimento das partículas ocorre na superfície das partículas de TiO_2 P 25. Portanto seguindo a mesma orientação cristalográfica do TiO_2 P 25. (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2003).

a **b**

Figura 14. Suportes de vidro pyrex (a) sem filme e (b) com filme de TiO_2 misto 24 h.

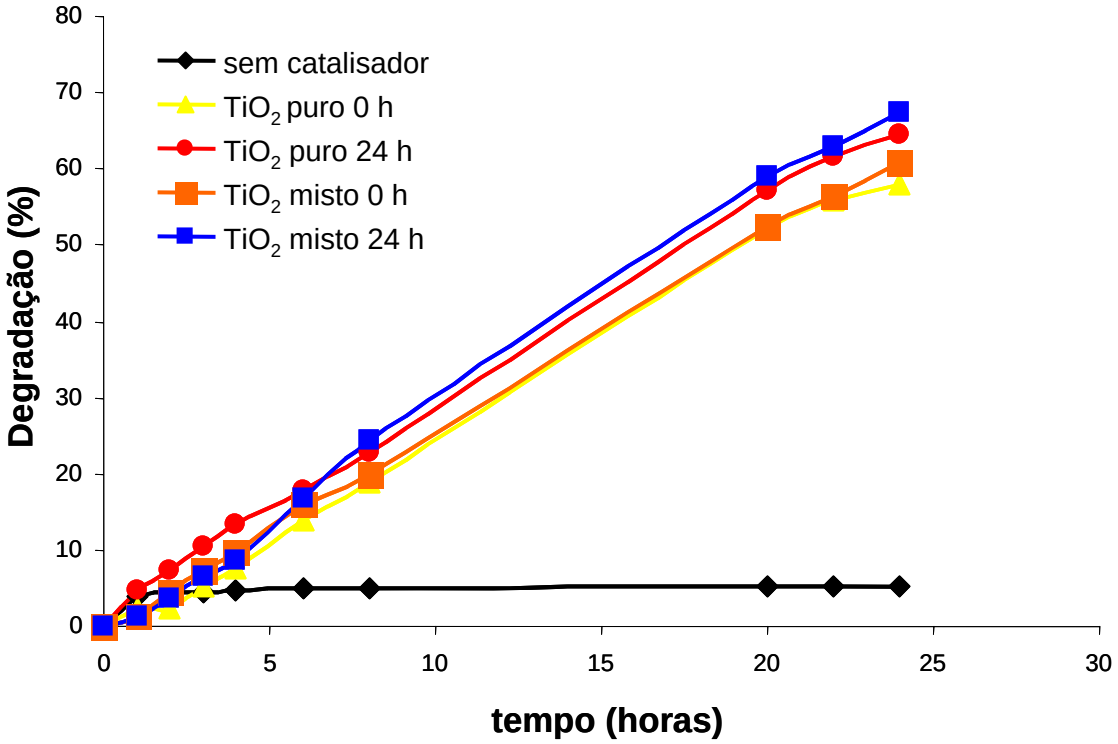


Figura 15. Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, na ausência e presença de catalisador: TiO_2 puro 0 h, TiO_2 puro 24 h, TiO_2 misto 0 h e TiO_2 misto 24 h (pH=5,0, luz UV-λ=365nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A viscosidade é diretamente proporcional a espessura dos filmes segundo estudos verificados na literatura (SONAWANE *et al.*, 2002). Portanto foi confirmado o aumento da viscosidade do filme TiO_2 misto 24 h quando comparado ao TiO_2 puro 24 h, por medidas de MEV que apresentou como espessura estimada de 140 nm (figura 10d) e 188 nm (figura 16c) para os filmes TiO_2 puro 24 h e TiO_2 misto 24 h, respectivamente.

As características da superfície mostradas na figura 16 (a e b) também favorecem o aumento da atividade a partir da formação de sítios ativos para a fotodegradação do fenol e da obtenção de um filme com maior área superficial. (SONAWANE *et al*., 2002; BALASUBRAMANIAN *et al*., 2003, BALASUBRAMANIAN *et al*., 2004).

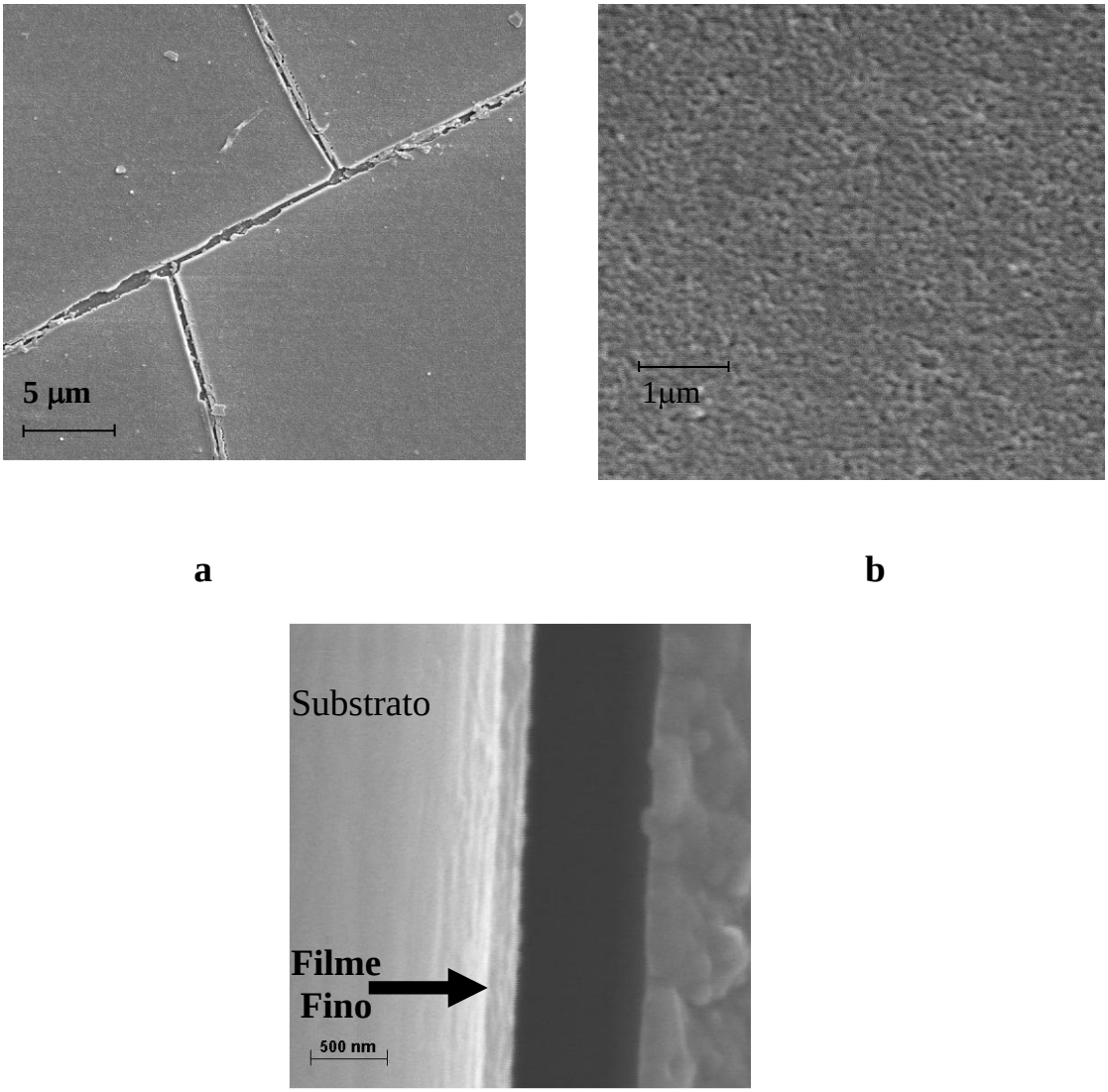


Figura 16. Imagens de morfologia obtidas por MEV com aumentos de: (a) 3.000 vezes, (b)15.000 vezes e (c) espessura do filme TiO_2 misto 24 h.

4.2.3 Influência do pH na atividade fotocatalítica para o filme TiO_2 misto 24 h

Os resultados do estudo de pH para a fotodegradação do fenol, utilizando como catalisador os filmes de TiO_2 misto 24 h, estão mostrados na figura 17. Nesse caso, foram testados pH=4,0; 5,0 e 6,0, onde verificou-se que a taxa de degradação aumentou com a diminuição do pH. Isso se deve ao fato que a superfície do TiO_2 torna-se mais positiva em meio mais ácido, facilitando a atração eletrostática com o ânion fenolato, favorecendo, assim, a adsorção na superfície. PECCHI *et al.* (2001) também verificaram um aumento da porcentagem de pentaclorofenol adsorvido no TiO_2 P 25, com a diminuição do pH.

A figura 15 também mostra que a porcentagem de degradação do fenol, nas primeiras 8 horas de irradiação é baixa, em média 25%. No entanto após 24 horas a taxa de degradação foi em média 68%. Essa diferença deve-se à presença de intermediários mostrados na figura 18, como a hidroquinona (λ=290nm) e catecol (λ=284nm e 257nm), durante a degradação do fenol (λ=270nm), o que ocasiona uma maior dificuldade na degradação no início da irradiação.

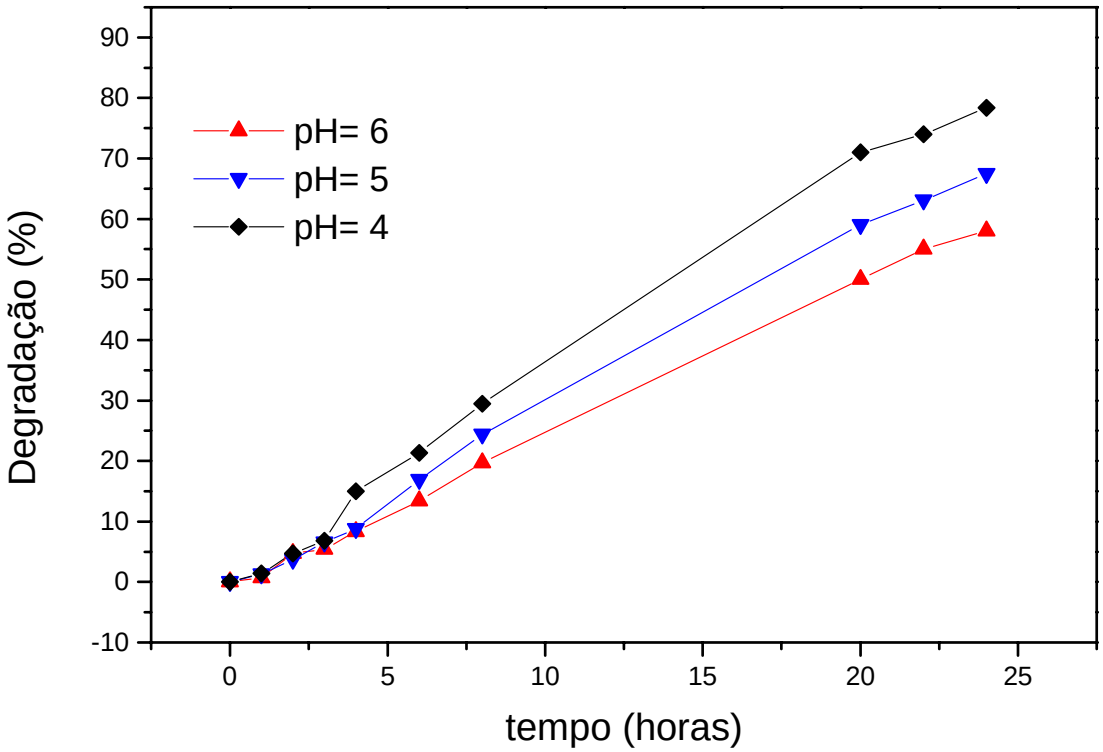


Figura 17. Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, utilizando como catalisador os filmes de TiO_2 misto 24 h em valores de pH: pH= 4,0, 5,0 e 6,0.

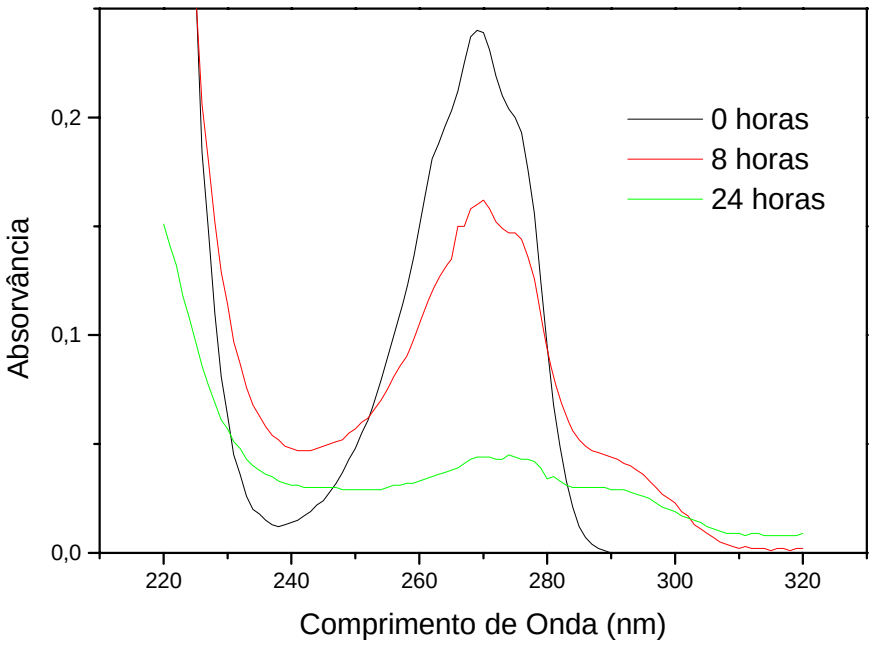


Figura 18. Fotodegradação do fenol, em pH= 4,0, sem irradiação e após 8 h e 24 h de irradiação, utilizando o catalisador de TiO_2 misto 24 h. Determinação espectrofotométrica no UV-Vis.

4.3 Filmes de TiO_2 com prata (Ag/TiO_2)

O mesmo sol utilizado para obter os filmes de TiO_2 misto 24 h foi preparado adicionando-se $AgNO_3$ a solução **B** para os filmes Ag/TiO_2. No qual foram feitos com diferentes teores de prata (0,15%, 0,5%, 2% e 5%) denominados de 0,15%Ag/TiO_2, 0,5%Ag/TiO_2 2%Ag/TiO_2 e 5%Ag/TiO_2 respectivamente. A figura 19 mostra que as diferentes porcentagens de prata utilizadas para esses filmes apresentaram a mesma taxa de degradação para o fenol, cerca de 90% após 24 horas de irradiação. Portanto, dentre todos os catalisadores preparados a máxima fotodegradação foi obtida quando utilizou-se os catalisadores de titânio modificados com prata.

Um importante fator também a ser considerado é que todos os filmes obtidos estão aderidos fortemente ao substrato devido a ausência de lascas ou descamações e falta de atritos visíveis nesses catalisadores após inúmeros experimentos de fotocatálise, sugerindo portanto que os filmes estão fortemente ligados ao substrato (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2003).

O aumento significativo na atividade utilizando o filme 0,15%Ag/TiO_2 pode estar relacionado ao fato de que o nível de Fermi do TiO_2 é maior que o da Ag, por causa disso os elétrons do filme de TiO_2 serão transferidos para as partículas metálicas da Ag. Os elétrons se dirigem para o interior e os buracos para a região interfacial do filme, aumentando a separação dos pares (elétron/buraco) fotogerados inibindo a sua recombinação (CHAO *et al.*, 2002, CHATTERJEE *et al.*, 2005, ILISZ *et al.*, 1999).

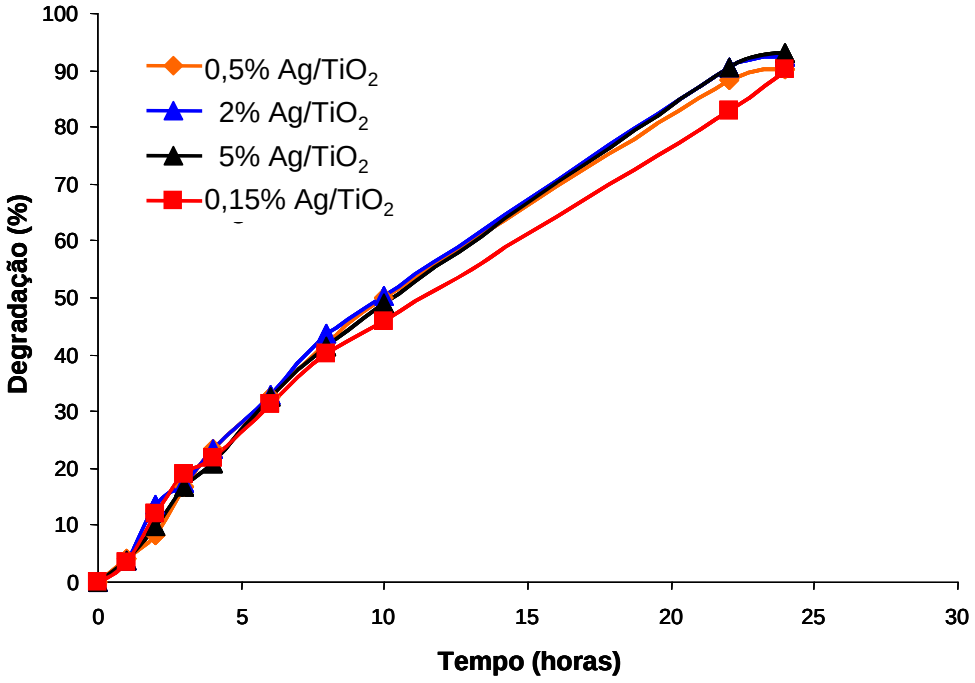


Figura 19. Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, utilizando catalisadores de TiO_2 com diferentes teores de prata.

4.3.1 Caracterização do filme 0,15%Ag/TiO_2

4.3.1.1 Difração de raios-X

A diminuição no tamanho do cristalito (anatase) do TiO_2 também interfere na atividade fotocatalítica. Baseado nisso, os filmes de TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TiO_2 foram analisados por difração de raios –X. Com os difratogramas mostrados na figura 20, calculou-se, a partir do pico anatase, localizado em $2\theta = 48{,}1^{\circ}$, o tamanho do cristalito, usando para isso a equação:

$$r = K\lambda / b \cos \theta$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-X, b é a largura do pico a meia altura e θ é o ângulo de difração. O valor usado de K foi de 0,9, conforme NEGISHI e TAKEUCHI, 2001. Os valores obtidos foram de 14 nm e 12 nm para os filmes de TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TiO_2 respectivamente.

Os difratogramas da figura 20 mostram também a predominância da fase anatase, com um sinal bem pronunciado em $2\theta = 25{,}3^{\circ}$ (GELOVER *et al.*, 2004; BOZANO, 2003.; JING *et al.*, 2003.; SANKAPAL *et al.*, 2005; CHOI *et al.*, 2004). Outros picos de menor intensidade, observados em $37{,}7^{\circ}$; $38{,}5^{\circ}$; $59{,}3^{\circ}$; $55{,}1^{\circ}$; $62{,}4^{\circ}$, também são atribuídos à fase anatase.

Estudos mostram que essa fase tem maior atividade do que a fase rutilo, no que se refere a degradação de espécies orgânicas (BOZANO, 2003; SANKAPAL *et al.*, 2005, CHOI *et al.*, 2004). Uma explicação é que a fase anatase tem um número maior de sítios reduzidos de Ti^{3+} que o rutilo. Estes Ti^{3+} são formados pela redução de sítios Ti^{4+} por elétrons fotogerados. O comprometimento dos elétrons fotogerados com os sítios Ti^{4+} diminui a probabilidade de recombinação dos pares elétrons/buraco, aumentando, assim,

a quantidade de buracos disponíveis que participam na formação de radicais hidroxila (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2004). Além disso, na fase rutilo os grupos hidroxila estão fortemente adsorvidos, diminuindo a velocidade de reação. Já na fase anatase, estes são removidos de maneira relativamente fácil, e, desta forma, são usados na geração do radical, o que aumenta a velocidade de ataque às espécies orgânicas (WANG, 2004; BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2004).

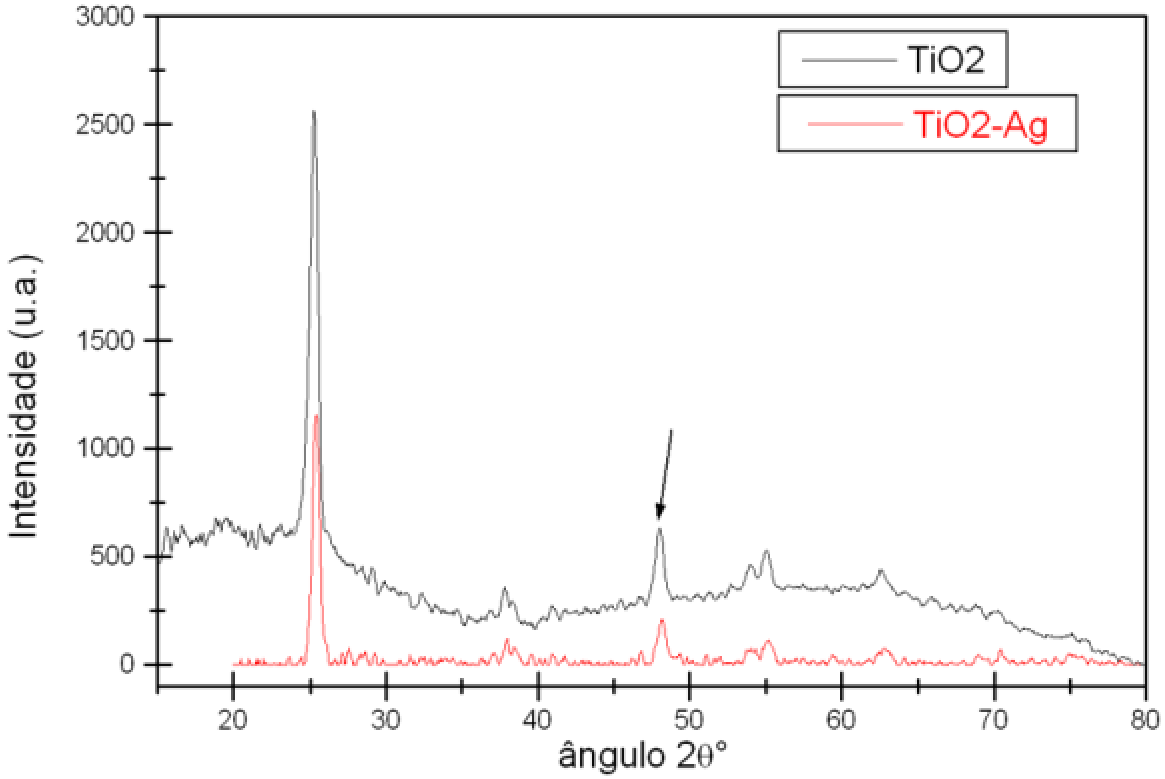
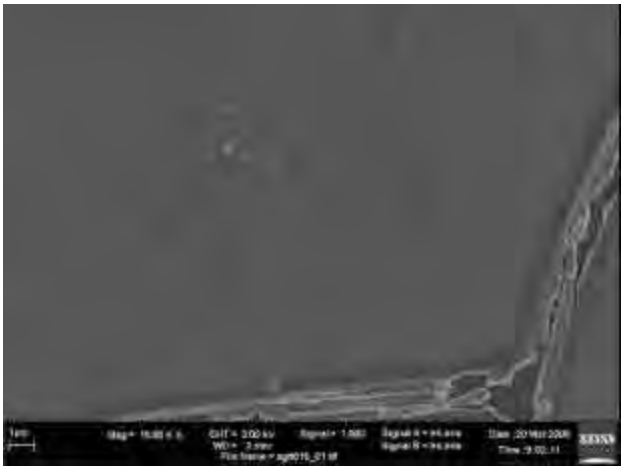


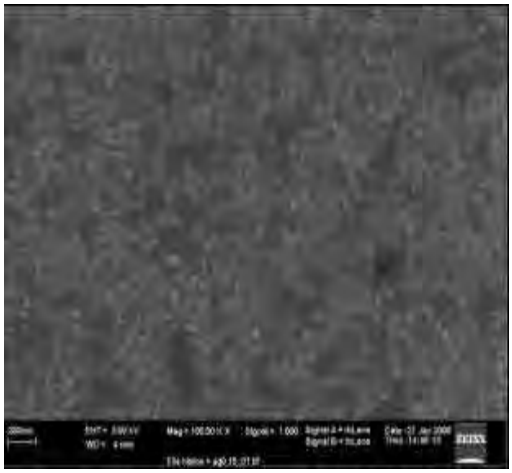
Figura 20. Difratogramas de raios-X obtidos para o filme TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TiO_2.

4.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

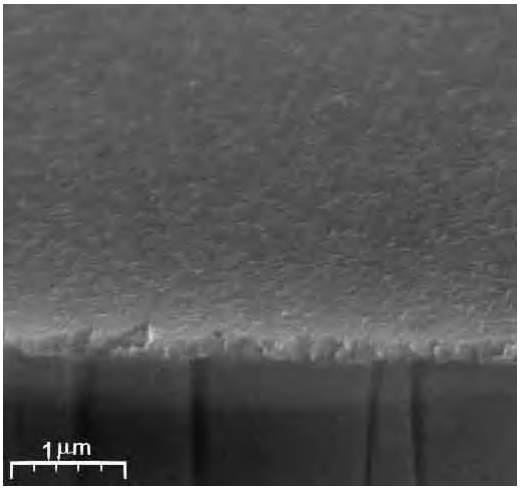
A figura 21 mostra as micrografias obtidas por FEG-MEV. Além da espessura por MEV, para o filme 0,15%Ag/TiO_2. A espessura deste filme foi estimada em 210 nm como mostra a micrografia 18c. As poucas microrrachaduras, a presença de partículas pequenas, estrutura porosa e aumento da espessura também caracterizam um filme com alta atividade fotocatalítica (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2004, JING.; *et al.*, 2003, ARABATZIS *et al.*, 2003).



a



b



c

Figura 21. Imagens de FEG-MEV com aumento de (a) 15.000 vezes, (b) 100.000 vezes e espessura na imagem de MEV com aumento de 30.000 vezes para o filme 0,15%Ag/TiO_2.

4.3.2 Atividade fotocatalítica dos filmes 0,15%Ag/TiO_2 e TiO_2 misto 24 h

A figura 22 mostra a degradação do fenol utilizando como catalisadores os filmes de TiO_2 dopado com a menor quantidade de prata (0,15%Ag/TiO_2) e o TiO_2 misto 24 h. O aumento na fotodegradação do filme 0,15%Ag/TiO_2 é cerca de 20%, em relação ao filme de TiO_2 misto 24 h. Isso deve ser atribuído à diminuição no tamanho dos grãos anatase deste filme, calculado a partir dos difratogramas da figura 20. Isso ocasiona um aumento da área superficial específica do filme de 0,15%Ag/TiO_2. Essa situação favorece o aumento na quantidade de grãos anatase que pode participar da fotorreação e assim uma maior quantidade de sítios ativos estão presentes para adsorver grupos hidroxila e água na superfície do TiO_2. A presença desses grupos serve como “trapping” para os buracos que passam a reagir na região interfacial do filme

de TiO_2, diminuindo dessa forma a recombinação do par elétron/buraco do filme modificado com Ag^+ (CHAO *et al.*, 2002).

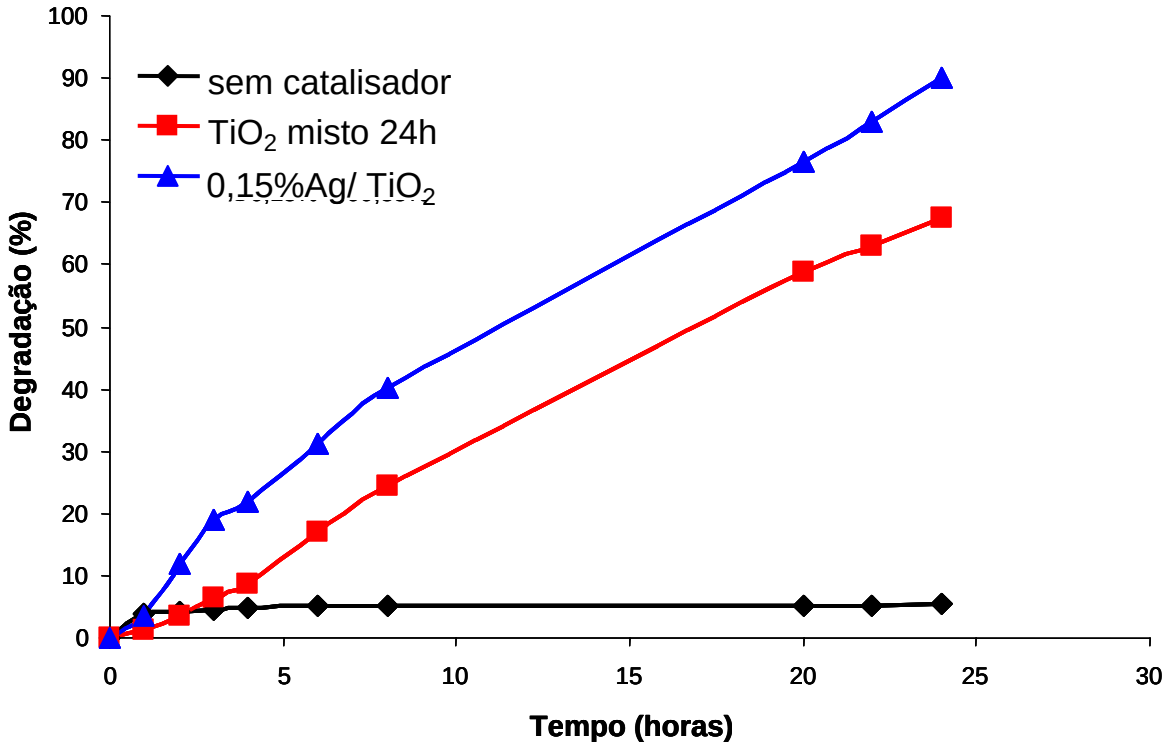


Figura 22. Fotodegradação do fenol em função do tempo de irradiação, utilizando os catalisadores TiO_2 misto 24h e 0,15%Ag/TiO_2 (pH=5,0, luz UV-λ=365nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante).

Nos experimentos de fotocatálise, o catalisador em pó utilizado, TiO_2 P 25, apresenta uma área de 50 m^2 g^{-1} o que significa que a massa de catalisador utilizado nos experimentos foi de 0,4g, fornecendo uma área útil de 20 m^2. Se desprezarmos a espessura do filme e considerarmos somente a área geométrica do substrato recoberto que é de 0,0132 m^2 concluir-se-á que os filmes obtidos pelo método sol-gel (ex: TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TO_2) tem atividade para fotodegradação maior do que a do TiO_2 P 25 Degussa (figura 23) que é considerado o melhor catalisador para esse fim. Esta melhor atividade se deve

provavelmente a melhor exposição do sítio ativo do catalisador na forma de filme, o que facilita a aproximação da molécula no sítio e a saída dos produtos. Embora o catalisador na forma pó tenha área de $50m^2\ g^{-1}$ grande parte dos sítios está dentro dos poros já que o catalisador é mesoporoso dificultando a aproximação das moléculas e a saída dos produtos.

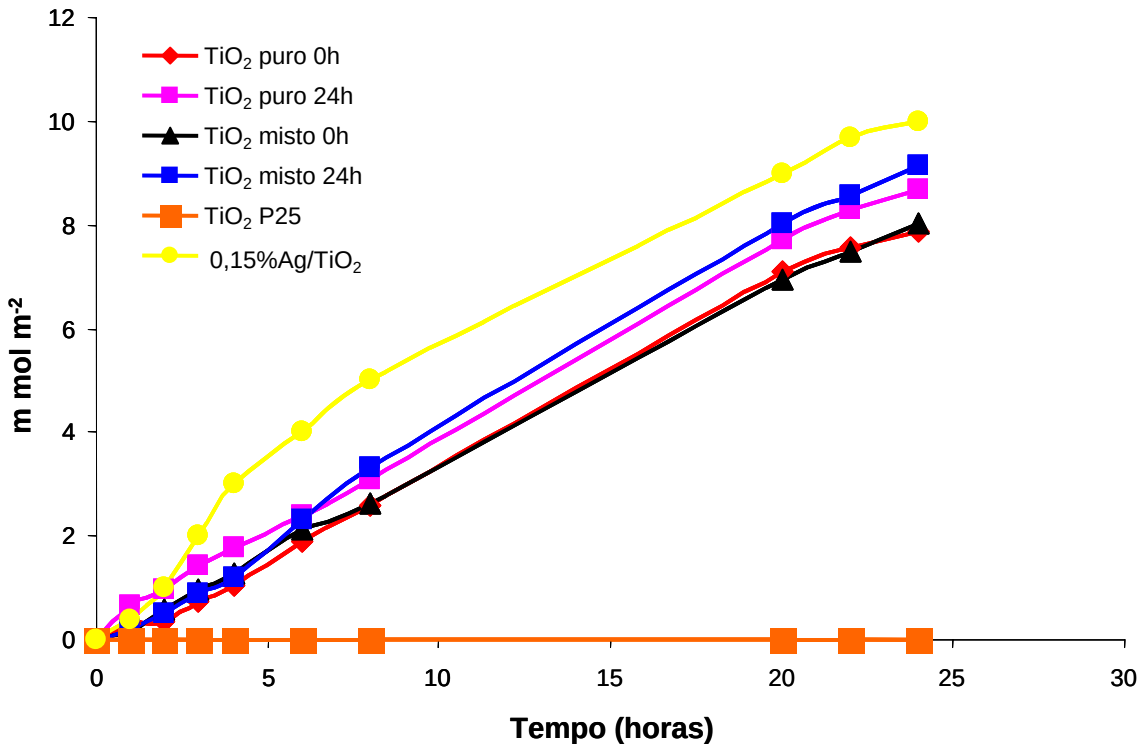


Figura 23. Quantidade em mmol de fenol degradado pela área dos catalisadores em função do tempo de irradiação (pH=5,0, luz UV-λ=365nm, atmosfera de oxigênio e agitação constante).

4.4 Fluidos de corte

O catalisador de TiO_2 em suspensão tem sido empregado, com bons resultados, no tratamento de águas com elevado teor de poluentes orgânicos vegetais ou fósseis. No entanto, embora existam estudos na literatura sobre a degradação e a dinâmica de óleos minerais e derivados de petróleo em diferentes matrizes (BURNS e CODI, 1999; WANG, 2001), existem poucos trabalhos relacionados à degradação fotocatalítica dos fluidos de corte.

Primeiramente, com o intuito de se investigar quais as substâncias que compõem estes fluidos de corte denominados como A, B e C, fizeram-se análises por CG utilizando CG-MS 5970 equipado com coluna HP-1 (50 m x 0,22 mm D.I. x 0,33 μm de filme) e detecção por espectrometria de massas; e para quantificação um CG HP 5890, utilizando coluna HP-5 (25 m x 0,22 mm D.I. x 0,33 μm de filme) com detector de ionização em chama (DIC), e análises espectroscópicas na região do infravermelho. Baseado nesses resultados a caracterização dos fluidos é apresentada na Tabela 1(AMARANTE JR., 2004).

Tabela 1. Denominação dada a cada amostra de fluido de corte estudada, sua natureza, solubilidade, componentes e tamanho das cadeias (AMARANTE JR., 2004).

Fluido	**Natureza**	**Solubilidade em água**	**Compostos encontrados**	**Tamanho das cadeias (átomos de carbono)**
A	Vegetal	Solúvel	Ésteres com cadeia cíclica insaturada Ésteres alifáticos Silicones	22 átomos de carbono 20-26 átomos de carbono Estruturas não determinadas
B	Sintético	Solúvel	Glicol Aminas terciárias Ésteres do ácido ftálico Silicones	3 átomos de carbono 8- átomos de carbono 12-16 átomos de carbonos Estruturas não determinadas
C	Semi-sintético (sintético + mineral)	Emulsionável	N-parafinas Amida graxa Álcool com duplas ligações conjugadas	10-21 átomos de carbono 16-23 átomos de carbono 8 átomos de carbono

4.4.1 Atividade fotocatalítica do catalisador TiO_2 P 25 na degradação dos fluidos de corte

Após a caracterização dos fluidos de corte iniciaram-se os experimentos de degradação com suspensão de TiO_2 P 25. Os resultados de fotodegradação catalítica dos fluidos estudados em função do tempo de irradiação, em pH = 4,0, são apresentados na figura 24. Nota-se um tempo de ativação inicial de aproximadamente 1 h e que, após esse tempo, o desempenho do TiO_2 P 25 para decompor o fluido classificado como C é muito superior ao desempenho observado para os demais. Após 2 h de irradiação a atividade para decompor a espécie C é cerca de 3 vezes a atividade para decompor os outros, ou seja, neste tempo ocorre uma decomposição de cerca de 65% da carga orgânica da espécie C contra apenas 20% da carga das outras soluções. Após esse tempo ocorre uma ligeira desativação do catalisador para decompor a espécie C, observada pela inclinação da curva de decomposição enquanto que se mantém o mesmo desempenho para decompor as espécies A e B. Ao final de 4 h de irradiação, houve uma degradação em torno de 85% e 70% para estes fluidos, respectivamente.

A exemplo do meio ácido, o desempenho do catalisador em pH 11 necessita de 1 h para a ativação. A atividade para decompor a espécie B aumenta exponencialmente enquanto que para as outras espécies tem-se apenas uma pequena atividade. Neste valor de pH, a degradação ao final de 4 h é em torno de 70% para a espécie B e inferior a 30% para as demais espécies (figura 25).

Na figura 26 podem ser vistos os resultados do mesmo estudo conduzido em pH 8,0. Neste meio, obteve-se o melhor desempenho do catalisador para todos os fluidos estudados. Observou-se um perfil sigmoidal

para todas as curvas de degradação sendo que a etapa de ativação para degradação da espécie C inicia-se nos primeiros instantes de irradiação e, após 1 h, é duas vezes superior à atividade para degradar as outras espécies. Porém, depois de 4 h a degradação é cerca de 90% para as espécies A e C e em torno de 80% para a espécie B.

A figura 27 mostra a fotodegradação dos fluidos após 4 h de irradiação em função do pH. Pôde-se observar que para a espécie B não houve alteração no desempenho do catalisador nos diferentes valores de pH estudados. Contudo para as espécies A e B esse desempenho se mostrou variável em função do pH, tendo uma melhor degradação entre o pH 4,0 e 8,0 e muito menor em meio alcalino. Isto pode estar relacionado às interações entre a superfície do catalisador e os constituintes dos lubrificantes. Deve-se levar em conta as dissociações sofridas pelo TiO_2 em função do pH representada pelas equações abaixo:

$$-TiOH_2^+ \leftrightarrow -TiOH + H^+ \qquad \text{(Equação 1)}$$

$$-TiOH \leftrightarrow -TiO^- + H^+ \qquad \text{(Equação 2)}$$

Este material (GOLVEZ e RODRIGUEZ, 2003) apresenta dois valores de pKa: 2,4 e 8,0. O grau de dissociação em função do pH é mostrado na figura 28. Percebe-se que em pH 4,0, a superfície do catalisador se apresenta neutra, enquanto que em pH 8,0, tem-se 50% das espécies na forma neutra e 50% na forma negativa. Em pH 11,0 observa-se a predominância da forma negativa, o que pode ocasionar repulsão eletrostática entre os constituintes dos fluidos de corte e a superfície do catalisador, uma vez que ésteres e amidas sofrem hidrólise alcalina e dissociação, mantendo-se na forma negativamente carregada. A hidrólise ácida destes é possível, entretanto, neste caso, observam-se moléculas de ácido carboxílico e álcoois como produtos de transformação, os quais se apresentam na forma neutra ou negativa, não

sofrendo efeito de repulsão com relação ao material catalisador favorecendo a adsorção e posterior degradação. No caso das amidas, um produto possível é a amina terciária correspondente, que se apresenta positivamente carregada tanto em pH 4,0 quanto 8,0, não sendo observados fenômenos de repulsão. Em pH 11,0 é possível que se observe alguma desprotonação destas aminas, entretanto, como a superfície se encontra neutra a interação entre as espécies orgânicas e a superfície catalítica é fraca levando a uma degradação similar em pH=4.

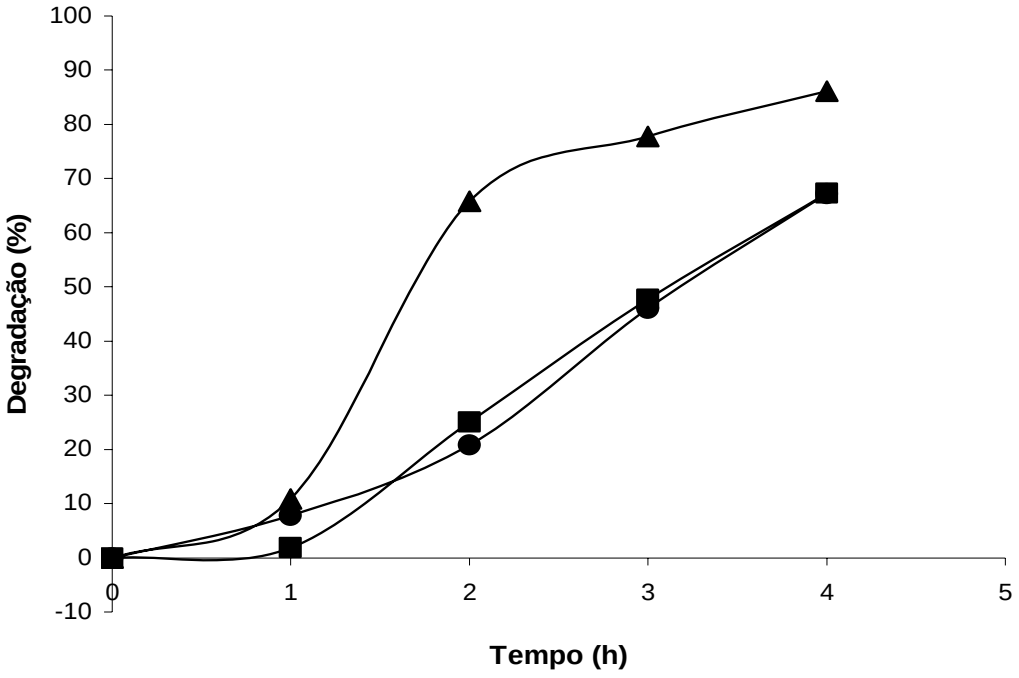


Figura 24. Fotodegradação catalisada por TiO_2 em pH = 4,0 dos fluidos A(●), B (■) e C (▲) em função do tempo de irradiação.

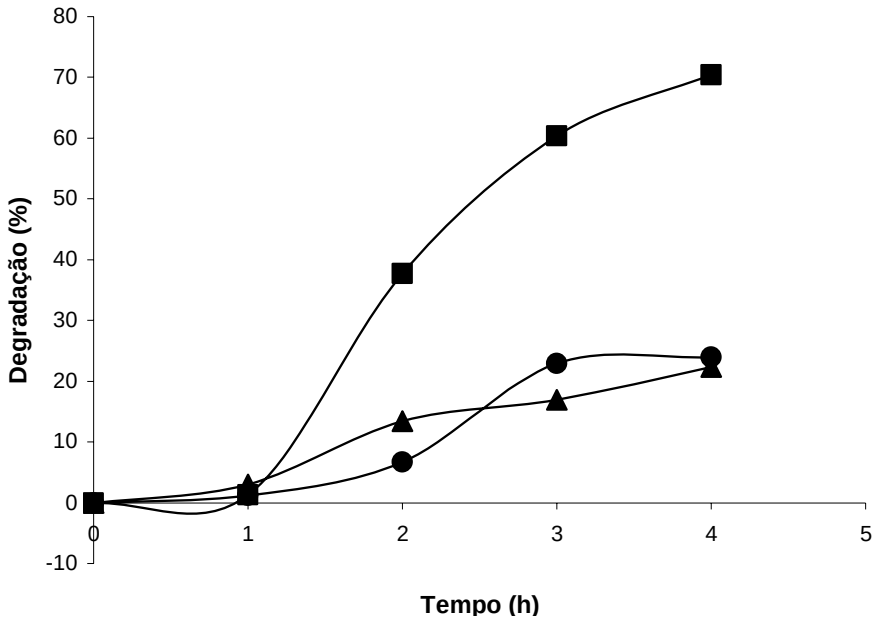


Figura 25. Fotodegradação catalisada por TiO_2 em pH = 11,0 dos fluidos A(●), B (■) e C (▲) em função do tempo de irradiação.

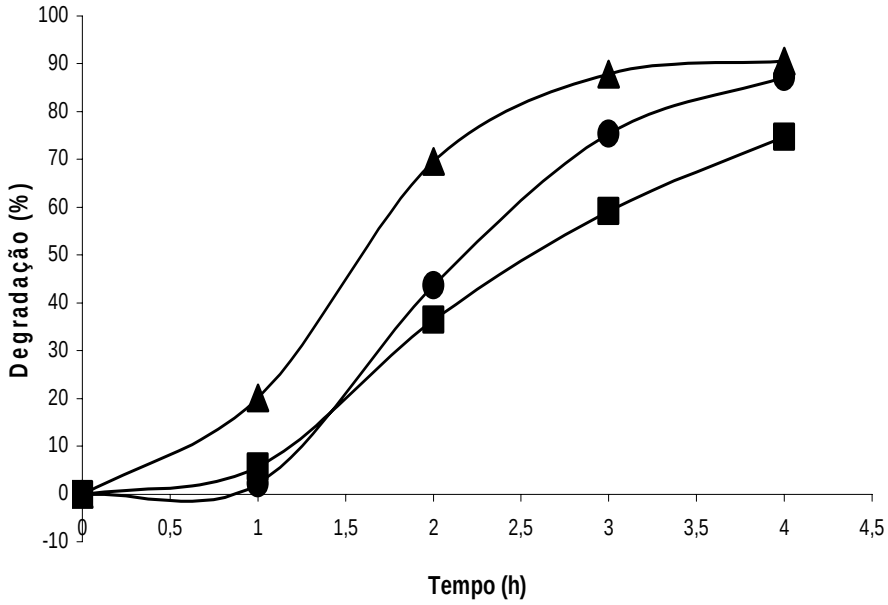


Figura 26. Fotodegradação dos óleos A(●), B (■) e C (▲), pH= 8,0, em função do tempo de irradiação.

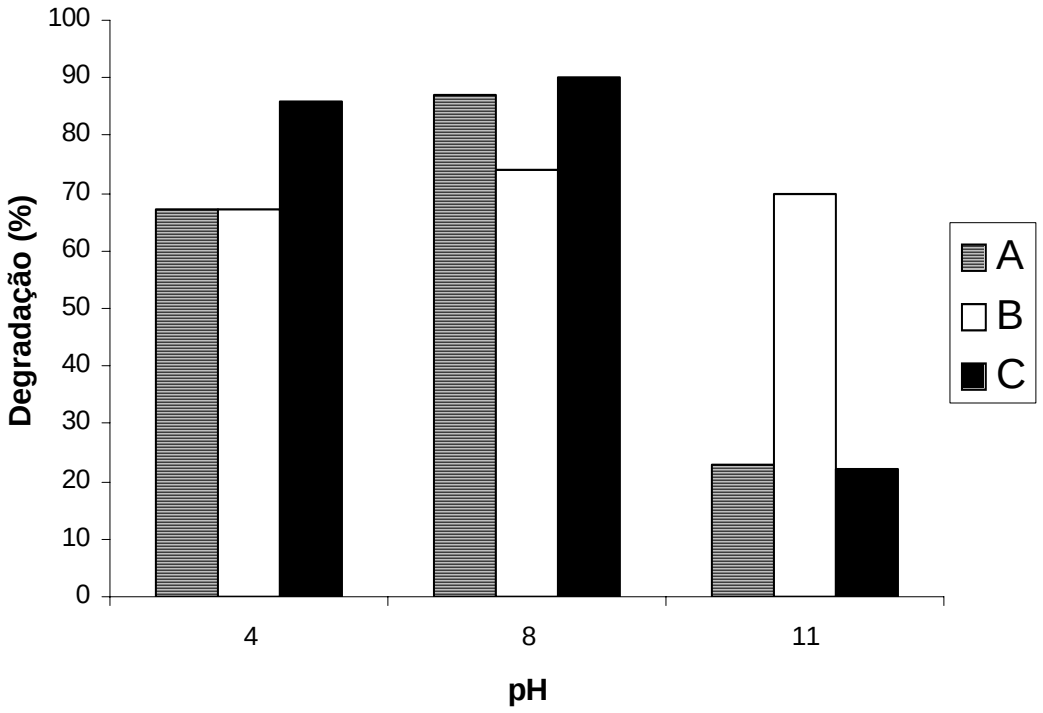


Figura 27. Fotodegradação catalisada de TiO_2 dos fluidos A, B e C, em valores distintos de pH, após 4 h de irradiação.

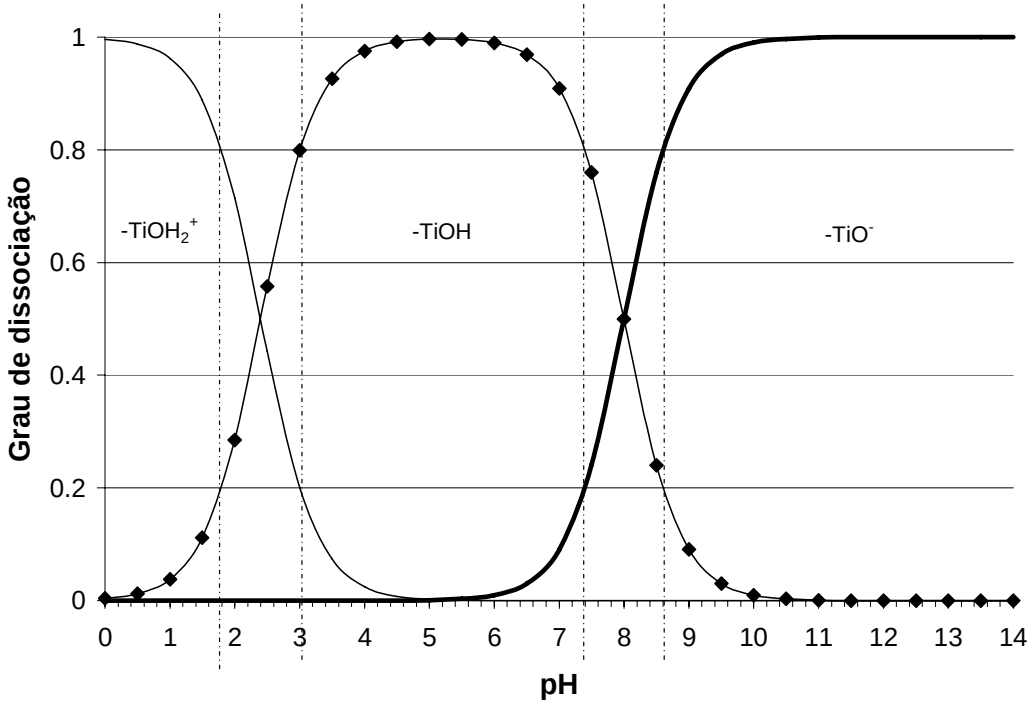


Figura 28. Grau de dissociação da superfície de TiO_2 em função do pH do meio, destacando-se as faixas de predominância de cada uma de suas formas.

4.4.2 Atividade fotocatalítica dos filmes preparados pelo método sol-gel na degradação dos fluidos de corte

A figura 29 mostra os filmes de titânio TiO_2 misto 24 h degradando fluidos e fenol, partindo da mesma carga orgânica inicial (15 mg L^{-1}) e as figuras 30 e 31 mostram a fotodegradação dos fluidos de corte em mesma diluição (A= 30 mg L^{-1}, B = 20 mg L^{-1} e C= 10 mg L^{-1}), utilizados como catalisadores os filmes de TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TiO_2 respectivamente.

A figura 29 mostra que os fluidos B e C fotodegradados tiveram uma degradação mínima, em torno de 7%, em comparação com o fenol nas 10 primeiras horas de irradiação. Após 22 h, a degradação do fluido B e C foi de 32% para ambos, enquanto que a degradação do fluido A e do fenol foi a mesma, em torno de 65%. Observa-se também que a velocidade de degradação (inclinação da reta tangente) do fluido A nas primeiras 10 h é cerca de duas vezes maior do que os fluidos B e C. Após 30 h a velocidade de degradação é praticamente nula e a degradação atinge 80% da carga inicial para o fluido A, e cerca de 60% para os fluidos B e C.

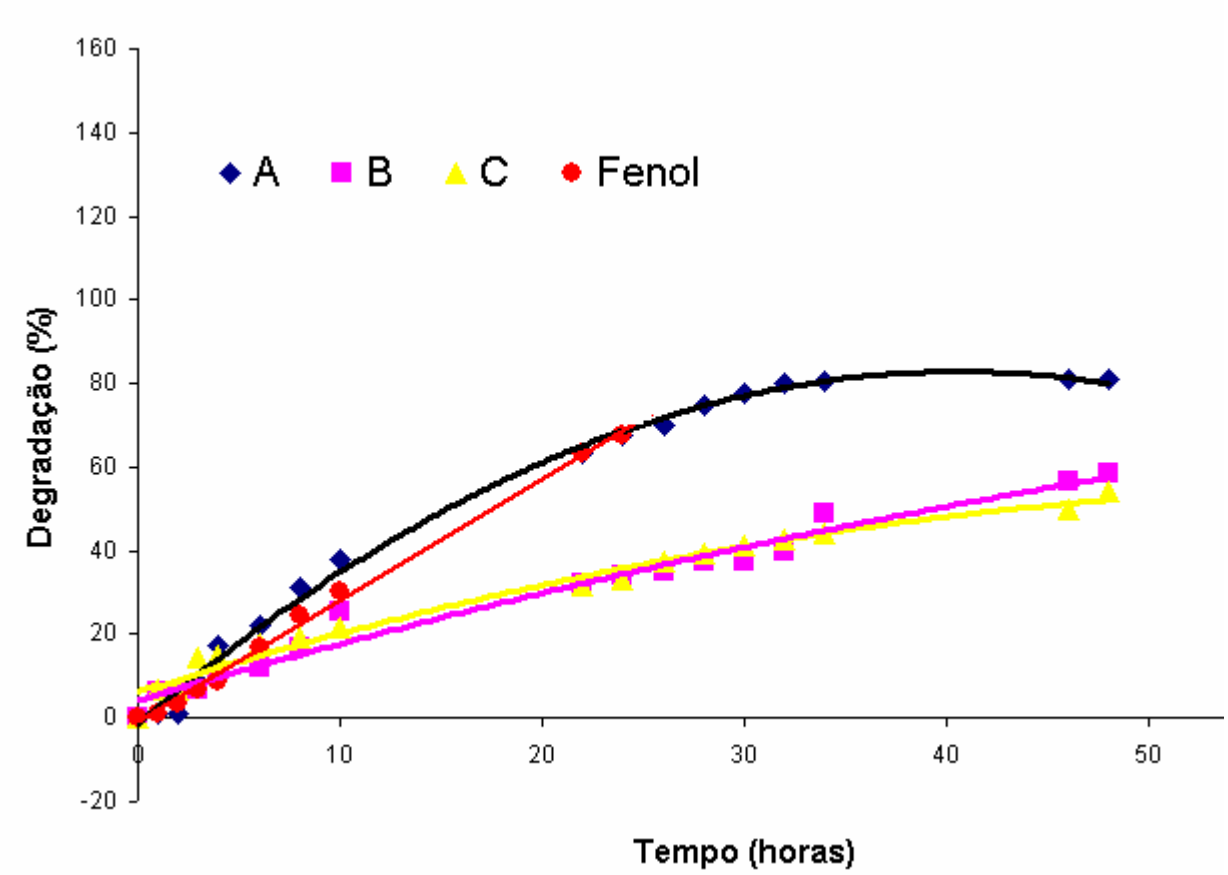


Figura 29. Fotodegradação dos fluidos de corte e fenol com concentração inicial de 15 mg L^{-1}(A, B e C) em função do tempo de irradiação, catalisador: TiO_2 misto 24 h.

Comparando estes dois melhores filmes, TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TiO_2, utilizados a principio para a fotodegradação do fenol e agora para os fluidos de corte (figuras 30 e 31), pode-se observar um aumento significativo, cerca de 20%, na fotodegradação tanto do fenol como dos fluidos estudados, utilizando o catalisador 0,15%Ag/TiO_2. Confirmando dessa forma que a modificação com prata favorece a atividade catalítica dos catalisadores de TiO_2. Pode-se notar também que a fotodegradação dos

fluidos, utilizando estes filmes, foi a mesma àquela apresentada, na figura 26, utilizando o catalisador de TiO_2 P 25, ou seja, a degradação de A=C>B.

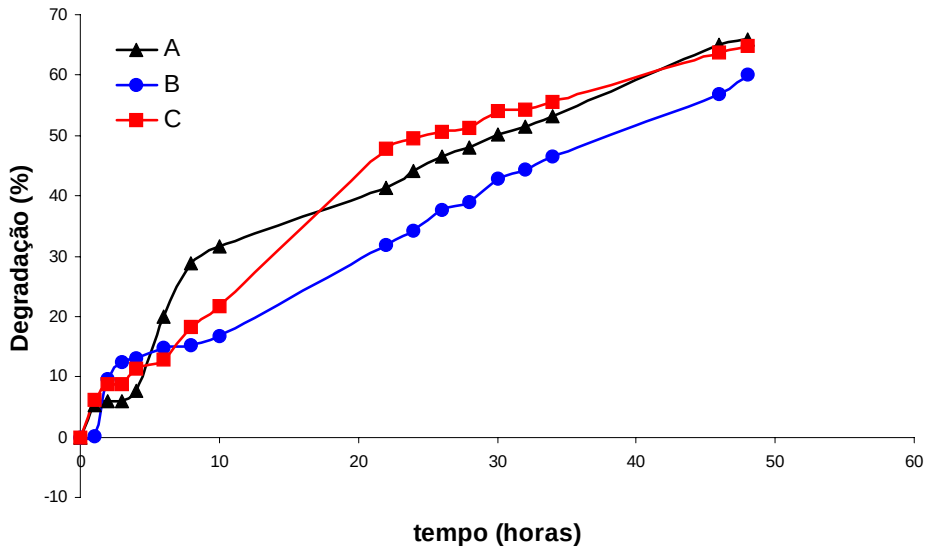


Figura 30. Fotodegradação dos fluidos de corte A (30 mg L^{-1}) B (20 mg L^{-1}) e C(10 mg L^{-1}), em mesma diluição, em função do tempo de irradiação utilizando o catalisador TiO_2 misto 24 h.

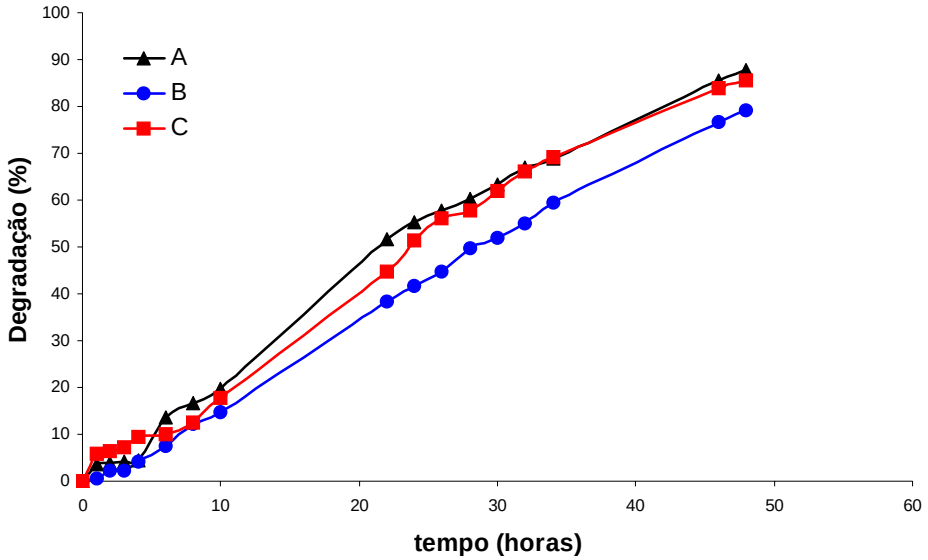


Figura 31. Fotodegradação dos fluidos de corte A (30 mg L^{-1}) B (20 mg L^{-1}) e C (10 mg L^{-1}), com igual diluição, em função do tempo de irradiação utilizando o catalisador 0,15%Ag/TiO_2.

Nos experimentos de fotocatálise, a área do catalisador em pó (TiO_2 P 25) é de $20m^2$ e os filmes obtidos pelo método sol-gel (ex: TiO_2 misto 24 h e $Ag_{0,15\%}Ti_{99,85\%}$) têm área de 0,0132 m^2. Conforme discutido no item 4.3.2, devido a essa grande diferença de área os resultados foram normalizados para $1m^2$ de área de catalisador. As figuras 32 a 36 mostram as concentrações degradadas dos fluidos pela área dos catalisadores (mg L^{-1} m^{-2}) em função do tempo de irradiação, onde observou-se que o catalisador TiO_2 P 25 teve uma atividade muita baixa quando comparada aos filmes TiO_2 misto 24 h e 0,15%Ag/TiO_2 para todos os fluidos estudados.

A ativação inicial para os fluidos A e C ocorreu nos primeiros instantes de irradiação e o tempo de ativação para o fluido B foi de aproximadamente 1 h utilizando ambos os filmes.

Os filmes, nas primeiras 10 h de irradiação, apresentaram um desempenho semelhante para os fluidos A e C. Entretanto, O fluido B utilizando o filme TiO_2 misto 24 h é muito superior ao 0,15%Ag/TiO_2 até 4 horas de irradiação. Em seguida ocorre uma desativação desse catalisador e ativação do 0,15%Ag/TiO_2, estando próximos em 10 h.

Os filmes TiO_2 mistos 24 h, nas primeiras 10 h de irradiação, apresentaram uma maior atividade para os fluidos estudados. No entanto, os filmes 0,15%Ag/TiO_2 após as 22 h de irradiação, já apresentavam maior atividade para os fluidos A e B e para o fluido C após as 26 h de irradiação.

Após estes tempos o comportamento foi linear para todos os fluidos utilizando ambos os filmes.

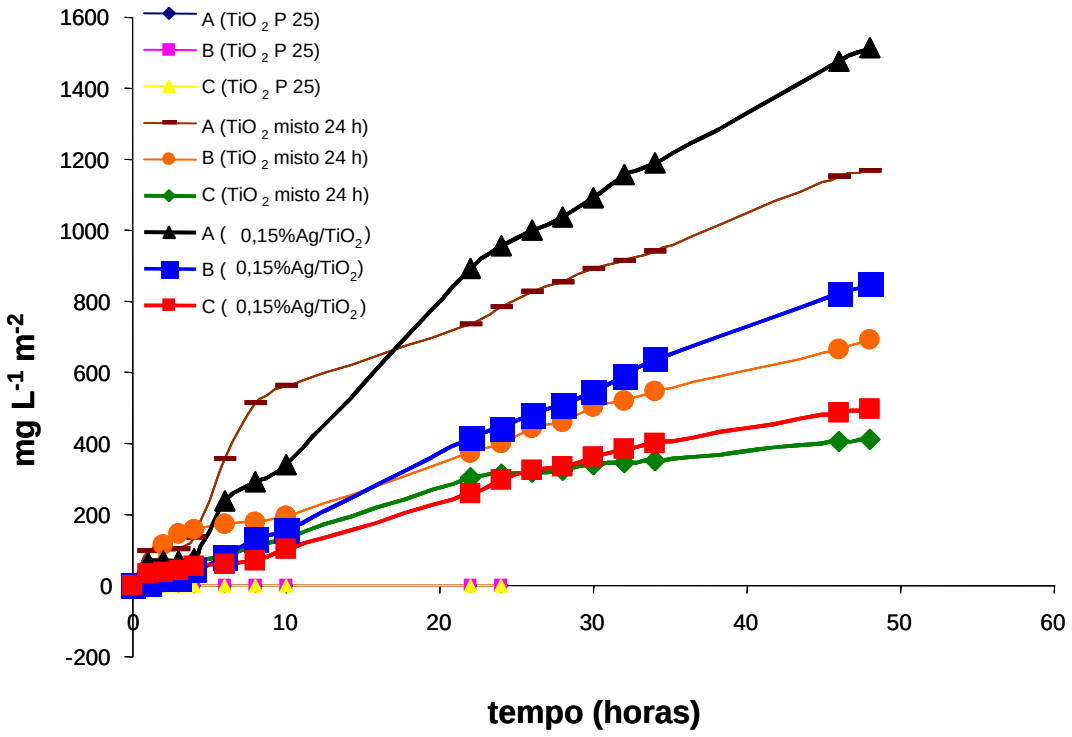


Figura 32. Concentrações (mg L^{-1}) degradadas dos fluidos pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação.

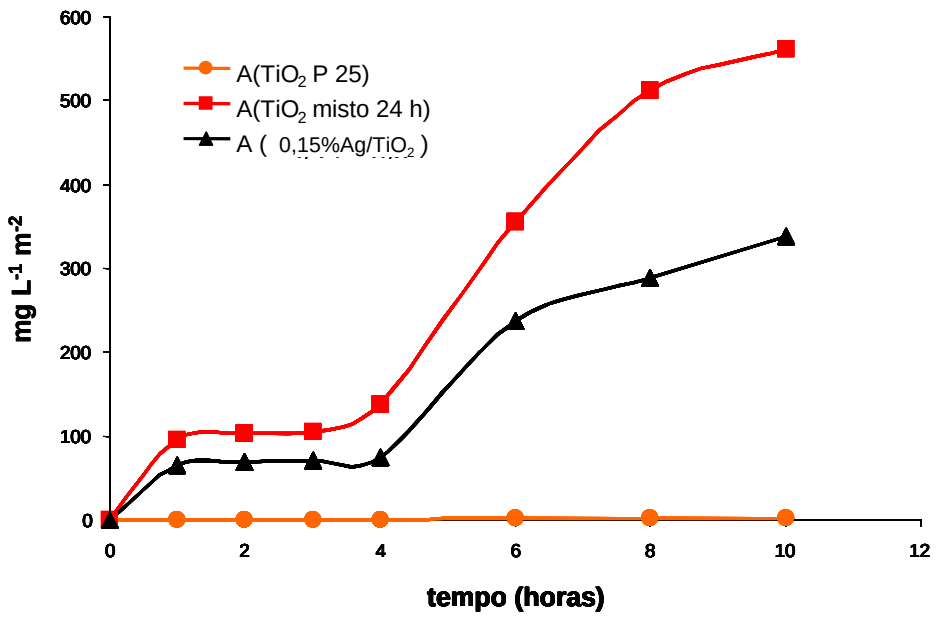


Figura 33. Concentrações (mg L^{-1}) degradadas do fluido A pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (de 0h a 10 h).

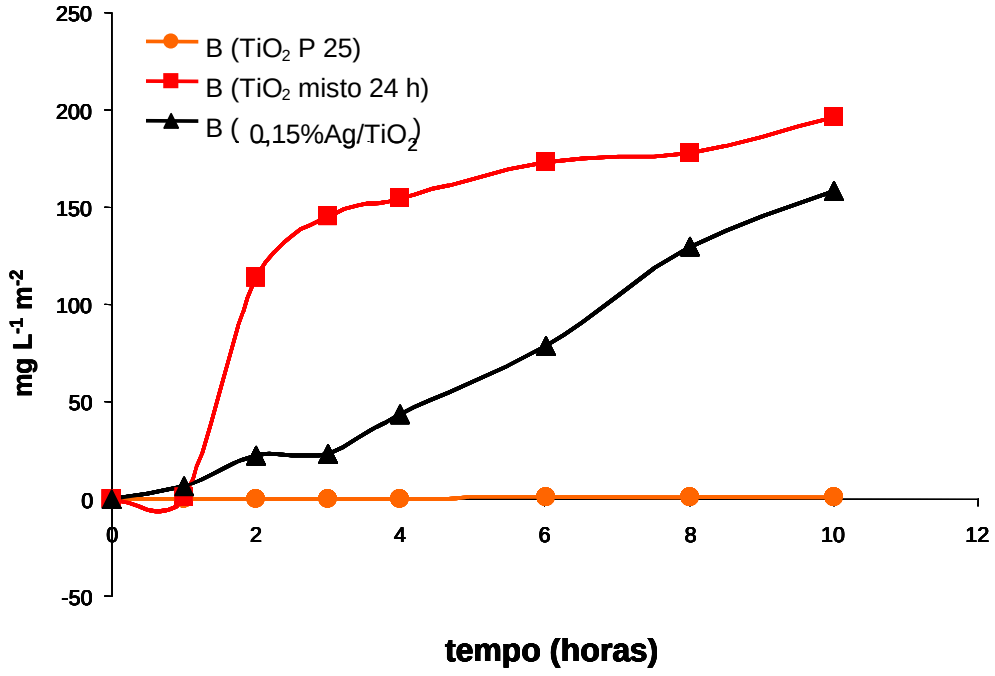


Figura 34. Concentrações (mg L^{-1}) degradadas do fluido B pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (de 0 h a 10 h).

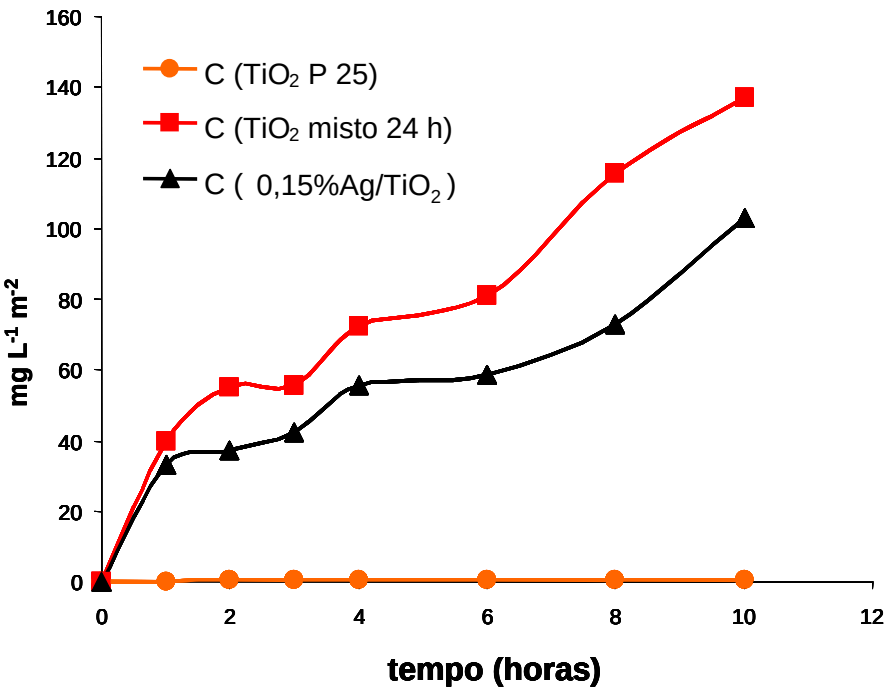


Figura 35. Concentrações (mg L^{-1}) degradadas do fluido C pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (de 0 h a 10 h).

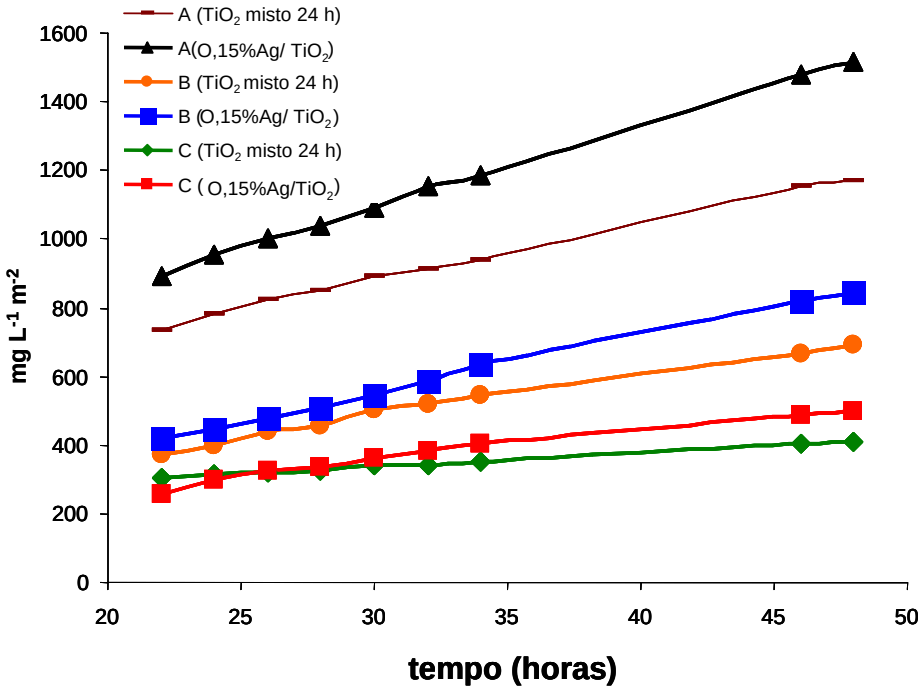


Figura 36. Concentrações (mg L^{-1}) degradadas dos fluidos pela área dos catalisadores TiO_2 P25, TiO_2 misto 24 h, 0,15 %Ag/TiO_2 em função do tempo de irradiação (22 h a 48 h de irradiação).

5 CONCLUSÕES

- O método de síntese empregado no processo sol-gel permitiu obter filmes homogêneos, com alta aderência, alta durabilidade e alta atividade catalítica.
- Os filmes TiO_2 puro 24 h, mostraram que as condições de imobilização, velocidade e número de imersões, devem ser testadas para se obter filmes com características adequadas.
- Os filmes TiO_2 misto 24 h, apresentaram a maior porcentagem de fotodegradação para o fenol entre os filmes de titânio obtidos.
- O aumento da viscosidade, seja com o envelhecimento do sol e/ou por adição de TiO_2 P 25, aumenta a atividade do filme. Além da vantagem na redução de custo e de tempo associado com o preparo do sol por não serem requeridas muitas imersões para se obter um filme com alta atividade fotocatalítica.
- A adição de prata aos filmes de TiO_2 (ex: 0,15 %Ag/TiO_2) aumentou consideravelmente a atividade fotocatalítica, degradando cerca de 90% do fenol e dos fluidos. Isso se deve ao aumento da área superficial total exposta, decorrente das diferenças nas características da superfície dos catalisadores de TiO_2 modificados com Ag^+. Portanto, a fotocatálise heterogênea por ser um processo de superfície resultou no aumento da atividade destes catalisadores.
- A fotocatálise usando TiO_2 P 25 como catalisador provou ser efetiva para degradação dos fluidos de corte investigados. O estudo de pH, mostrou que a velocidade de degradação dos fluidos está relacionada com sua natureza e com as espécies na superfície do TiO_2 de acordo

com o pH. A melhor atividade fotocatalítica foi obtida em pH=8,0 para todos os fluidos.

- Considerando a pequena área geométrica do substrato recoberto (filmes) em comparação ao TiO_2 P 25 Degussa para os poluentes orgânicos estudados, pode se concluir que os filmes obtidos pelo método sol-gel (ex: TiO_2 misto 24 h e $Ag_{0,15\%}Ti_{99,85\%}$) têm atividade para fotodegradação maior do que a do TiO_2 P 25 Degussa.
- As técnicas de caracterização confirmaram que as condições de síntese e imobilização permitem a obtenção de óxidos com diferentes características físicas.
- A atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 depende da área superficial e da natureza da sua superfície, como: porosidade, tamanho de grãos, fase do cristalito e rugosidade da superfície.
- Esses filmes se mostram como uma alternativa no tratamento do fenol e dos fluidos estudados, evitando a separação dos catalisadores em suspensão no fim do tratamento.
- Para diminuir esse tempo requerido para a fotodegradação são necessários estudos com catalisadores que absorvam maior porcentagem de luz solar e a construção de reatores que minimizem o efeito de transporte de massa.

5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

AMARANTE JR., O. P. Estudo da dinâmica e destino ambiental de fluidos usados na usinagem industrial de peças metálicas. 2004. 203 f. Tese (Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

ARABATZIS, I. M.; STERGIOPOULOS, T.; BERNARD, M. C.; LABOU, D.; NEOPHYTIDES, S. G.; FALARAS, P. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegraation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42, p. 187-201, 2003.

ATTIA, S. M.; JUE, W.; GUANGMING, W.; JUN, S.; JIANHUA, M. Review on sol-gel derived coating: process, techniques and optical applications. *Journal Materials Science Technology*, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.

BAIFU, X.; LIQIANG, J.; ZHIYU, R.; BAIQI, W.; HONGGANG, F. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO_2. *Journal Physical Chemistry, B*, v. 109, p. 2805-2809, 2005.

BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAINE, J.-M. Evaluating the activities of immobilized TiO_2 powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Applied Catálisis B: Environmental*, v. 47, p. 73-84, 2004.

BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; SUBRAMANIAN, V.; BAUDIN, I.; LAINE, J.-M. Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 823-831, 2003.

BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHGREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (tffbr): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO_2-Photocatalyst. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 455-469, 1996.

BELKASEM, M.; MATAMOROS, H.; CABASSUD, C.; AURELLE, Y.; COTTERET, J. New results in metal working wastewater treatment using membrane technology. *Journal of Membrane Science*, v. 106, p. 195-205,1995.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BOZANO, D. F. Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 sobre suportes mistos de TiO_2-SiO_2 obtidos pelo método sol-gel: oxidação de metano e diclorometano. 2003. 136 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

BURNS, K. A.; CODI, S. Non-volatile hydrocarbon chemistry studies around a production platform on Australia's Northwest Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 49, n. 6, p. 853-876,1999.

BUSCA, G.; HILAL, N.; ATKIN, B. P. Optimisation of washing cycle on ultrafiltration membranes used in treatment of metalworking fluids. *Desalination*, v. 156, p.199-207, 2003.

CHAO, H. E.; YUN, Y. U.; XINGFANG, H. U.; LARBOT, A. Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder. *Journal of The European Ceramic Society*, v. 23, p. 1457-1464, 2003.

CHAO, H.; YUN, Y.; XINGFANG, H.; LARBOT, A. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science*, v. 200, p. 239-247, 2002.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, p. 186-205, 2005.

CHEN, D.; RAY, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, n. 2/3, p. 143-157, 1999.

CHOI, Y.; YAMAMOTO, S.; UMEBAYASHI, T.; YOSHIKAWA, A. Fabrication and characterization of anatase TiO_2 thin film on glass substrate grown by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*,. v. 172, n. 1/4, p. 105-108, 2004.

DIONYSIOU, D. D.; KHODADOUST, A. P.; KERN, A. M.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAÎNE, J.-M. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO_2 rotating disk reactor. *Applied Catalysis*, v. 24, n. 3/4, p. 139-155, 2000.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GAVRILOV, V. Y.; ZENKOVETS, G. A. The effect of the conditions of preparation of titania and titania-silica-gel systems on porous structure parameters. *Kinetics and Catalysis*, v. 34, n. 2, p. 317-320, 1993.

GELOVER, S.; MONDRAGÓN, P.; JIMÉNEZ, A. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 165, n. 1/3, p. 241-246, 2004.

GOLVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. Fundamental parameters in photocatalysis-pH influence. In:_____. *Solar detoxification.* [s.l.]: UNESCO, 2003. p. 53.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 35, p. 293-317, 1997.

GUILLARD, C.; BEAUGIRAUD, B.; DUTRIEZ, C.; HERMANN, J.-M.; JAFFREZIC, H.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; LACROIX, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO_2- films

prepared by sol-gel methods. *Applied Catálisis B: Environmental*, v. 39, p. 331-342, 2002.

GUILLARD, C.; DISDIER, J.; MONNET, C.; DUSSAUD, J.; MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; HERMANN, J.-M. Efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, n. 2, p. 319-332, 2003.

HAMOUDI, S.; SAYARI, A.; BELKACEMI, K.; BONNEVIOT, L.; LARACHI, F. Catalytic wet oxidation of phenol over $Pt_xAg_{1-x}MnO_2/CeO_2$ catalysts. *Catalysis Today*, v. 62, n. 4, p. 379-388, 2000.

HERMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129,1999.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova* , v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

ILISZ, I.; DOMBI, A. Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions II. Effect of charge-trapping species on product distribution. *Applied Catalysis A: General*, v. 180, p. 35-45, 1999.

JAIN, V. K.; SHUKLA, D. S. The role of fatty materials and water soluble inorganic solids in synthetic metal working fluid. *Wear*, v. 208, n. 1/2, p. 11-16, 1997.

JESCHKOWISKI, V.; NIEDERWALD, H. Coating technologies. In: BACH, H.; KRAUSE, D. (Ed.). *Thin films on glass*. Berlim: Springer, 1997. cap. 3. p. 192.

JIMMY, Y. C.; JIAGUO, Y.; JINCAI, Z. Enhanced photocatalytic activity of mesoporou and ordinary TiO_2 thin films by sulfuric acid treatment. *Applied Catálisis B: Environmental*, v. 36, p. 31-43, 2002.

JING, L.; SUN, X.; CAI, W.; XU, Z.; DU, Y.; FU, H. The preparation and characterization of nanoparticle TiO_2/Ti films and their photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, p. 615-623, 2003.

JONG-MIN, L.; MOON-SUN, K.; BYUNG-WOO, K. Photodegradation of bisphenol-A with TiO_2 immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research*, v. 38, p. 3605-3613, 2004.

KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating . *Materials Letters*, v. 57, n. 2, p. 355-360, 2002.

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FEREIRA, M. G. A. B.; GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para a destruição de microorganismos em ambientes interiores. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 133-135, 2003.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR., J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LODDO, V.; MARCI, C.; MARTIN, C.; PALMISANO, L.; RIVES, V.; SCLAFANI, A. Preparation and characterization of TiO_2 (anatase) supported on TiO_2 (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO_2 (anatase) supported on Al_2O_3. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 20, n. 1, p. 29, 1999.

LUNA, A. J. Estudo cinético de oxidação úmida catalítica do fenol em um reator a leito de lama. 2000. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MALDONADO, M. I. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: application to pesticide container recycling. *Applied Catayisis B: Environmental*, v. 25, n. 1, p. 31-38, 2000.

MATTOS, J.; LAINE, J.; HERMANN, J. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 18, n. 3/4, p. 281-291, 1999.

MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P.; O'NEILL, S. A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, p. 185-194, 2003.

MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 421-428, 1996.

MOONSIRI, M.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADEJ, S.; GULARI, E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. *Chemical Engineering Journal*, v. 97, p. 241-248, 2004.

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalíse heterogênea integrada a processo biológico convencional. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.

NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K. Preparation of TiO_2 thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 22, p. 23-31, 2001.

NIYAMA, E.; ALENCAR, A. C.; VILA, L. D.; STUCCHI, E. B.; DAVOLOS, M. R. Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 183-187, 2004.

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

OLLIS, D. F. Comparative aspects of advanced oxidation processes. In: TEDDER, D. W.; POHLAND, F. G. (Ed.). *Emerging technologies in hazardous waste management III*. Washington, DC: American Chemical Society, 1993. cap. 2. (ACS Symposium Series).

PAJONK, G. M. Aerogel catalysts. *Applied Catalysis*, v. 72, n. 2, p. 217-266, 1991.

PAJONK, G. M. Application of the sol-gel method to the preparation of some catalytic solid materials. *Heterogeneous Chemistry Reviews*, v. 2, p. 129-141, 1995.

PECCHI, G.; REYES, P.; SANHUEZA, P.; VILLASEÑOR, J. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO_2 sol-gel catalysts. *Chemosphere*, v. 43, p. 141-146, 2001.

PIERRE, A. C. Applications of sol-gel processing. In:_____. *Introduction to sol-gel processing.* Boston: Kluwer Academic, 1998. cap. 9, p. 347-386.

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.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, v. 26, n. 5, 738-744, 2003.

PREVOT, A. B.; PRAMAURO, E. Analytical monitoring of photocatalytic treatments: degradation of 2,3,6-trichlorobenzoic acid in aqueous TiO_2 dispersions. *Talanta*, v. 48, n. 4, p. 847-857, 1999.

QUE, W.; ZHOU, Y.; LAM, Y. L.; CHAN, Y. C.; KAM, C. H. Optical and microstructural properties of sol-gel derived titania/ organically modified silane thin films. *Thin Solid Films*, v. 358, p. 16-21, 2000.

RELLA, R.; STURARO, A.; PARVOLI, G.; FERRARA, D.; DORETTI, L.; An unusual and persistent contamination of drinking water by cutting oil. *Water Research*, v. 37, n. 3, p. 656-660, 2001.

RODRIGUEZ, S. M.; GÁLVEZ, J. B.; GASCA, C. A. E. Photocatalysis. *Solar Energy*, v. 77, p. 443-444, 2004.

RODRIGUEZ, S. M.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J. B.; VICENT, M. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 401-410, 1996.

SAFARADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 439-443, 1996.

SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M. C.; ENNAOUI, A. Synthesis and characterization of anatase- TiO_2 thin film. *Applied Surface Science*, v. 239, n. 2, p. 165-170, 2005.

SEKLER, M. S.; LEVI, Y.; POLYAK, B.; NOVOA, A.; DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A.; MARKS, R. S. Monitoring genotoxicity during the photocatalytic degradation of p-nitrophenol. *Journal of Applied Toxicology*, v. 24, n. 5, p. 395-400, 2004.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 38, p. 369-379, 1995.

SESENOGLU, I.; KARTAL, O. E.; OGUZ, H.; EROL, M.; CALMLI, A. Degradation of trifluralin by using TiO_2 photocatalyst. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 15, n. 4, p. 223-231, 1999.

SHCHUKIN, D.; USTINOVICH, E.; SVIRIDOV, D.; PICHAT, P. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide for the removal of 2-chlorophenol in water. *Photochemistry Photobiology Science*, v. 3, n. 1, p. 142-144, 2004.

SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONGARE, M. K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip-coating. *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 744-750, 2002.

TADA, H.; HATTORI, A.; TOKIHISA, Y.; IMAI, K.; TOHGE, N.; ITO, S. A patterned TiO_2/SnO_2 bilayer type photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry, B*, v. 104, n. 19, p. 4585, 2000.

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

TRAVERSA, E.; DI VONA, M. L.; NUNZIANTE, P.; LICOCCIA, S. Sol-gel preparation and characterization of Ag-TiO_2 nanocomposite thin films. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, v. 19, p. 733-736, 2000.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO_2/TiO_2 obtido via sol-gel: fotocatálise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, v. 30, n. 4, p. 7-12, 2005.

WANG, Z. Synthesis of nanostructured catalyst powders and thin film reactors by flame aerosol deposition and their applications in partial oxidation. 2004. 273 f. Dissertation (Doctor of Philosophy) - Civil and Environmental Emgineering, University of Cincinnati, China, 2004.
WANG, Z.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L. Characterization and identification of a “mystery” oil spill from Quebec. *Journal of Chromatography, A*, v. 909, p. 155-169, 2001.

YOUNG, A. U.; EUI, K. J.; HWAN, K. T.; SUNG, H. H. Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO_2. *Materials Letters*, v. 57, p. 4660-4666, 2003.

ZHANG, L.; KANKI, T.; SANO, N.; TOYODA, A. Development of TiO_2 photocatalyst reaction for water purification. *Separation and Purification Technology*, v. 31, n. 1, p. 105-110, 2003.

ZHU, X. L.; FENG, X. G.; YUAN, C. W.; CAO, X. M.; LI, J. H. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben in suspensión of TiO_2: identification of intermediates and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalyses A: Chemical*, v. 214, n. 2, p. 293, 2004.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.