

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

**MODIFICAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ VISANDO A
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES VIA O
PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Lisiane Perez Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química (Química
Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Renato S. Freire

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
15/03/2007

*Aos meus pais Reimar e Mara, heróis do
anonimato, faróis do meu navegar, cujo amor
aos filhos possuem como maior legado.
Ao Diego pelo amor e por sempre estar ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

A elaboração de um trabalho de teórico-experimental requer conhecimentos específicos e uma boa dose de esforço pessoal, entretanto, de nada serviria se não pudesse contar com a colaboração de várias pessoas que contribuíram de forma significativa ao desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Gostaria, portanto de agradecer:

Ao Prof. Dr. Renato pela oportunidade, apoio, incentivo e orientação no decorrer deste trabalho. Também pela compreensão, pelos conselhos, mas principalmente pelo carinho e amizade dedicados aos alunos. Conduzindo assim de forma experiente, apesar de jovem, o modo como nos orienta, prezando sempre pelo nosso crescimento pessoal.

A FAPESP pela bolsa concedida.

Aos demais professores do GPQA, Dr^a Paola Corio, Dr. Reinaldo Bazito e Dr. Paulo Celso Isolani, pelo incentivo e exemplos de profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pelos materiais mesoporosos sintetizados e cedidos para o emprego neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Teixeira por valiosas sugestões e suporte técnico disponibilizado no Semi-industrial, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica.

Ao Prof. Dr. Flávio Vichi, pela gentileza de ceder equipamentos e suporte técnico para realização das análises de área superficial, imprescindíveis neste trabalho.

A Profª Drª Tereza e a Profª Drª Márcia Fantini, pela disponibilização dos equipamentos e por todo apoio na caracterização dos materiais sintetizados.

Aos funcionários da SPG do IQ-USP, Cibeles, Milton, Emiliano e Marcelo, pela simpatia com a qual recebem os alunos e eficiência demonstrada durante a execução de seus trabalhos.

Aos amigos e colegas do GPQA, Gi, Lu (Lurdinha), Amira, Thiago, Ervin, Denise, Tilana, Jean, Fe, Luiz Américo, Lígia, Tati, Mauro e Vivi, que no decorrer deste trabalho me ensinaram, apoiaram e incentivaram.

Aos amigos adquiridos por meio dos encontros nos corredores do IQ-USP e dos intervalos para o café, Otávio e Marcelo, pelo carinho, apoio e incentivo.

A todos que passaram pela república do condomínio Recanto dos Pássaros “52 C”, Ro, Sid, Rafa, Ká, Ma (Marcrazy) e Gi (24 horas), os quais demonstraram carinho e devido à diversidade de pensamentos e pontos de vista, enriqueceram meu universo.

A Fabi e a Vanessa, pelo carinho, apoio e incentivo.

As pessoas que sabem dar o verdadeiro sentido a palavra amizade, Letícia e Thiago, que mesmo distantes, sempre se fizeram presentes.

Aos meus pais e ao meu irmão, indescritivelmente por tudo, amor, carinho, incentivo e compreensão pelos longos períodos distantes.

Aos meus tios, Ana e Milton, e a minha avó Tina, por todo amor, carinho, incentivo. Agradeço a Deus pelas suas presenças em minha vida.

Ao Silvio e a Tia Ilo, por acreditar, incentivar e tornarem possíveis os “nossos” sonhos, além de todo o carinho a mim dedicado. Minha profunda gratidão e amor.

Ao Diego, pelo carinho, amor, compreensão, apoio e incentivo transmitidos apesar das milhas de distância que nos mantiveram distantes, porém jamais separados, ao longo destes dois anos. Por tornar, por meio de diversas formas, possíveis os nossos sonhos, para que juntos possamos ir mais longe.

Finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho buscou-se estratégias que pudessem promover um aumento na aplicabilidade do processo de fotocatalise heterogênea, a fim de viabilizar seu emprego como processo alternativo para o tratamento de efluente em larga escala. Neste sentido, avaliou-se o emprego do fotocatalisador TiO_2 sob a forma imobilizada e também modificado com a incorporação de materiais adsorventes. O processo de fotocatalise heterogênea, empregando tanto o fotocatalisador imobilizado em suporte de vidro quanto os sintetizados e modificados com diferentes materiais adsorventes, apresentou grande eficiência para degradação de fenol, utilizado como composto poluente modelo. As porcentagens de degradação obtidas, para soluções contendo concentração inicial igual a 250 mg L^{-1} de fenol, foram superiores a 80% ao final de 120 minutos de tratamento. A utilização de TiO_2 sob a forma imobilizada proporcionou redução do teor de carbono orgânico dissolvido de até 59%, em 120 minutos. Quando este resultado é comparado ao obtido quando o fotocatalisador é empregado sob a forma de suspensão demonstra ser promissor, uma vez que se eliminou a etapa requerida de pós-tratamento para recuperação do fotocatalisador. Porém, a imobilização do TiO_2 acarretou em um decréscimo na atividade fotocatalítica quando comparado ao material em suspensão, devido a diversos fatores, entre eles, a redução da área superficial ativa do fotocatalisador e a limitações nos processos de transferência de massa. A síntese de TiO_2 incorporado a substratos porosos, foi utilizada como alternativa para tentar compensar essa redução de área superficial ativa do fotocatalisador. Nesta abordagem utilizou-se diversos materiais como substratos porosos para síntese de TiO_2 : óxido de alumínio, óxido de zircônio, sílica-gel, sílica mesoporosa ordenada (SMO) e carvão ativado. Dentre eles, os materiais mistos de TiO_2 /SMO e TiO_2 /carvão ativado, proporcionaram os melhores resultados frente à mineralização de fenol. A incorporação de TiO_2 a materiais adsorventes, além de promover um aumento nas porcentagens de fotoxidação de fenol, demonstrou potencialidade para contornar parte das inerentes limitações causadas pelo processo de imobilização do fotocatalisador.

ABSTRACT

The main goal of this work was to find alternatives capable to promote an improvement in terms of applicability of the heterogeneous photocatalysis process, in order to make it feasible in large scale. The use of the photocatalyst TiO_2 immobilized and also modified with adsorbent materials was evaluated. The heterogeneous photocatalysis process, either using photocatalyst immobilized in glass or photocatalyst synthesized and modified with different adsorbent materials, showed good efficiency to degrade phenol, which was used as pollutant compound. The degradation percentages for solutions with initial concentration of 250 mg L^{-1} of phenol were above 80% after 120 minutes of treatment. The use of TiO_2 under the immobilized form provided a reduction of total organic carbon levels up to 59% in 120 minutes. It is a promissory result, since it eliminated post treatment steps to recover the photocatalyst, when it is used under suspended form. However, the immobilization of TiO_2 caused a decrease in photocatalyst activity compared to the suspension process. The synthesis of TiO_2 with incorporation of supports to its surface was evaluated as an alternative to compensate the reduction of active surface area. In order to reach this goal, many materials were used as a porous support for synthesis of TiO_2 , such as: aluminum oxide, zirconium oxide, silica-gel, ordered mesoporous silica and activated carbon. Amongst them, the synthesized materials constituted of TiO_2/SMO and $\text{TiO}_2/\text{activated carbon}$ showed the best results for phenol mineralization. The incorporation of adsorbent materials to the TiO_2 composition, besides to promote a raising in the phenol photooxidation, demonstrated to be a viable strategy to compensate the limitations caused by the photocatalyst immobilization process.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	xii
Abreviaturas e Símbolos.....	xiv
Capítulo I- Introdução.....	1
I.1. Água e a atividade humana.....	3
I.2. Tratamento de efluentes industriais.....	5
I.3. Processos oxidativos avançados.....	7
I.3.1. Processos fotoquímicos – Fotocatálise Heterogênea.....	10
I.3.1.1. Via de reação fotocatalítica direta.....	12
I.3.1.1.1. Processo de Langmuir-Hinshelwood.....	12
I.3.1.1.2. Processo de Eley-Rideal.....	13
I.3.1.2. Via de reação fotocatalítica indireta.....	13
I.3.2. Semicondutores e atividade fotocatalítica.....	16
I.3.2.1. Morfologia e síntese do TiO ₂	19
I.4. Imobilização de fotocatalisadores.....	22
I.5. Síntese TiO ₂ sobre substratos porosos.....	25
Capítulo II- Objetivos.....	30
Capítulo III- Materiais e Métodos.....	32
III.1. Modelo de poluente.....	33
III.2. Sistema de fotocatálise heterogênea.....	34
III.2.1. Fonte de radiação UV.....	35
III.3. Imobilização de dióxido de titânio	35
III.3.1. Imobilização de dióxido de titânio (P25) em vidro.....	35
III.3.2. Imobilização de dióxido de titânio (P25)/SiO ₂ em vidro.....	37
III.3.3. Teste de resistência mecânica do fotocatalisador imobilizado ..	37
III.4. TiO ₂ incorporado sobre diferentes substratos porosos.....	38
III.4.1. Síntese do TiO ₂ utilizado como referência.....	38

III.4.2. Síntese do TiO_2 sobre alumina.....	39
III.4.3. Síntese do TiO_2 sobre zirconia.....	39
III.4.4. Síntese do TiO_2 sobre sílica gel.....	39
III.4.5. Síntese do TiO_2 sobre sílica mesoporosa ordenada (SMO).....	40
III.4.5.1. Síntese da SMO de estrutura cúbica e funcionalização.....	40
III.4.5.2. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ através de SAXRD (Small angle X-ray diffraction).....	40
III.4.5.3. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ através de XRD.....	41
III.4.5.4. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ por retroespalhamento Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).....	41
III.4.6. TiO_2 incorporado a carvão ativado.....	42
III.4.6.1. Incorporação de P25 sobre superfície de carvão ativado..	42
III.4.6.2. Síntese do TiO_2 sobre superfície de carvão ativado.....	42
III.5. Determinação da área superficial dos catalisadores.....	42
III.6. Estudo cinético.....	42
III.7. Controle analítico.....	46
III.7.1. Determinação da taxa de degradação.....	46
III.7.2. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD).....	46
III.7.3. Determinação do pH.....	48
III.7.4. Determinação da temperatura.....	48
Capítulo IV- Resultados e Discussão.....	49
IV.1. Imobilização do fotocatalisador sobre suporte inerte.....	50
IV.1.1. Imobilização de TiO_2 (P25) sobre suporte de vidro.....	51
IV.1.2. Imobilização de TiO_2 (P25)/ SiO_2 sobre suporte de vidro.....	55
IV.2. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO_2 incorporado a diferentes substratos porosos.....	57
IV.2.1. Síntese de TiO_2 utilizando alumina como substrato poroso.....	58
IV.2.2. Síntese de TiO_2 utilizando óxido de zircônio como substrato poroso.....	61

IV.2.3. Síntese de TiO_2 utilizando sílica-gel como substrato poroso.....	64
IV.2.4. Síntese de TiO_2 utilizando sílica mesoporosa ordenada cúbica (SMO) como substrato poroso.....	68
IV.2.4.1. Estudo da influência do tempo de calcinação.....	69
IV.2.4.2. Estudo da influência do método de calcinação na atividade fotocatalítica.....	70
IV.2.4.3. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$	74
IV.2.4.3.1. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ por difração de raios-X a baixo ângulo (SAXRD).....	74
IV.2.4.3.2. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ por difração de raios-X a alto ângulo (XRD).....	78
IV.2.4.3.3. Caracterização de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ por retroespalhamento Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).....	79
IV.2.4.4. Atividade fotocatalítica de $\times\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$	81
IV.2.4.4.1. Avaliação da contribuição de cada componente na atividade fotocatalítica do $\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$	84
IV.2.5. Síntese de TiO_2 utilizando carvão ativado como substrato poroso.....	87
IV.3. Análise comparativa entre os compostos sintetizados de TiO_2 empregando diferentes materiais como substratos porosos.....	98
Capítulo V- Conclusões.....	102
Capítulo VI- Referências Bibliográficas.....	105

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I- Introdução

- Figura I.1.** Principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando fotoexcitado: (a) geração do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ ; (b) oxidação do doador (D); (c) redução do acceptor (A); (d) e (e) recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ fotogerados na superfície e no cerne da partícula, respectivamente. 11
- Figura I.2.** Potencial das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores. 17
- Figura I.3.** Número de artigos científicos publicados envolvendo o “dióxido de titânio ou TiO_2 ” e “fotocatálise” compreendendo o período de início de 1992 até novembro de 2005. 19
- Figura I.4.** Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo e anatase. 21
- Figura I.5.** Esquema representativo da reação entre o substrato poroso SiO_2 e $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$. 28

Capítulo III- Materiais e Métodos

- Figura III.1.** Esquema do reator empregado no processo de fotocatalise heterogênea. 35
- Figura III.2.** Cilindro de vidro contendo P25 imobilizado para emprego no processo de fotocatalise heterogênea. 36
- Figura III.3.** Sistema empregado para testes prévios de resistência mecânica do fotocatalisador imobilizado. 38
- Figura III.4.** Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se $75TiO_2(SiO_2)$ como fotocatalisador. 44

Figura III.5.	Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para degradação de fenol utilizando $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ como fotocatalisador.	45
Figura III.6.	Composição do parâmetro analítico de carbono total.	47
 Capítulo IV- Resultados e Discussão		
Figura IV.1.	Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento utilizando P25 imobilizado sobre suporte de vidro. vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W; massa de TiO_2 imobilizado = 1,54 g.	52
Figura IV.2.	Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento utilizando P25 imobilizado sobre suporte de vidro. -■- primeira replicata; -●- segunda replicata; vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W; massa de TiO_2 imobilizado = 1,54 g.	54
Figura IV.3.	Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento apresentada pelas replicatas utilizando P25 imobilizado suporte de vidro após tratamento térmico entre os processos. vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.	55
Figura IV.4.	Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento utilizando P25/SiO_2 imobilizado em suporte de vidro com tratamento térmico do fotocatalisador entre os processos. Vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,4 L, potência da lâmpada= 125 W, massa de P25/SiO_2 imobilizado = 1,52 g.	56

- Figura IV.5.** Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se \times $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -■- $20\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -●- $40\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -▲- $80\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; $[\text{TiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 59
- Figura IV.6.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se \times $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -★- Adsorção Al_2O_3 ; -■- $20\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -●- $40\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -▲- $80\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; $[\text{TiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 60
- Figura IV.7.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$:-★- Adsorção ZrO_2 ; -■- $20\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$; -●- $40\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$; -▲- $80\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$; $[\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 62
- Figura IV.8.** Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se \times $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -■- $10\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -●- $25\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -▲- $50\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -▼- $60\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -◆- $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; $[\times \text{TiO}_2(\text{SiO}_2)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, potência da lâmpada = 125 W. 65
- Figura IV.9.** Relação entre a reduções da concentração inicial de fenol e de COD obtida utilizando $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ como fotocatalisador em 120 minutos de tratamento. 67
- Figura IV.10.** Difratoograma de raios-X do fotocatalisador sintetizado com $50\text{TiO}_2(\text{SMO})$ por sol-gel submetido a diferentes tempos de calcinação; ● Picos relacionados à fase cristalina anatase; ângulo de varredura: $20 \leq 2\theta \leq 60$. 70

- Figura IV.11.** Degradação de fenol utilizando 10 e 60% $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ submetidos a dois métodos de calcinação diferentes A e B, ambos a 550 °C. -●- 10 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (A); -■- 10 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (B); -▼- 60 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (A); -★- 60 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (B); $[\text{TiO}_2(\text{SMO})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$. 72
- Figura IV.12.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ submetidos a dois métodos de calcinação diferentes A e B, ambos a 550 °C: -●- 10 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (A); -■- 10 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (B); -▼- 60 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (A); -★- 60 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (B); $[x\text{TiO}_2(\text{SMO})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,4 L, potência da lâmpada = 125 W. 73
- Figura IV.13.** Difratoograma de raios-X a baixo ângulo do material utilizado como substrato poroso (SMO) antes da modificação. 75
- Figura IV.14.** SAXRD das amostras (a) 10 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; (b) 20 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; (c) 50 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$. 76
- Figura IV.15.** SAXRD das amostras 60, 75 e 80% $\text{TiO}_2(\text{SMO})$: (A) em escala logarítmica; (B) em escala linear. 77
- Figura IV.16.** Difratoograma de raios-X dos fotocatalisadores de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ contendo diferentes porcentagens de TiO_2 ; ângulo de varredura: $20 \leq 2\theta \leq 60$. 78
- Figura IV.17.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$. -■- somente radiação UV; -●- 10 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -▲- 20 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -▼- 30 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -◆- 40 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -★- 50 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -◆- 60 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -✱- 75 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -◆- 80 $\text{TiO}_2(\text{SMO})$. $[x\text{TiO}_2(\text{SMO})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão 82

de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

- Figura IV.18.** Relação entre mineralização de fenol e a área superficial dos fotocatalisadores de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$. 84
- Figura IV.19.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se: -■- $[\text{SMO}] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$; -●- $[\text{TiO}_2] = 0,40 \text{ g L}^{-1}$; -▲- $80\text{TiO}_2(\text{SMO}) = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 85
- Figura IV.20.** Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se: -■- UV; -⊗- CA $[0,5 \text{ g L}^{-1}]$; -◆- P25 $[0,375 \text{ g L}^{-1}]$; -★- P25/CA $(\Delta) [0,5 \text{ g L}^{-1}]$; -●- P25 $[0,5 \text{ g L}^{-1}]$; -▲- P25/CA $[0,5 \text{ g L}^{-1}]$; vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 88
- Figura IV.21.** Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se: -■- $\text{TiO}_2(80\text{CA})$; -●- $\text{TiO}_2(60\text{CA})$; -▲- $\text{TiO}_2(20\text{CA})$; $[\text{TiO}_2(\text{CA})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 90
- Figura IV.22.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se: -■- $\text{TiO}_2(80\text{CA})$; -●- $\text{TiO}_2(60\text{CA})$; -▲- $\text{TiO}_2(20\text{CA})$; $[\text{TiO}_2(\text{CA})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 91
- Figura IV.23.** Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se $\times \text{TiO}_2(\text{CA})$ calcinado sob atmosfera de N_2 : -■- $20\text{TiO}_2(\text{CA})$; -●- $40\text{TiO}_2(\text{CA})$; -▲- $80\text{TiO}_2(\text{CA})$; $[\text{TiO}_2(\text{CA})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, 92

potência da lâmpada = 125 W.

- Figura IV.24.** Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_{2(\text{CA})}$ calcinado sob atmosfera de N_2 : -■- $20\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; -●- $40\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; -▲- $80\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; $[x\text{TiO}_{2(\text{CA})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 30 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}] = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 93
- Figura IV.25.** Relação da mineralização de fenol entre os parâmetros de pH e temperatura para o processo de fotocatalise heterogênea empregando-se $[20\text{TiO}_{2(\text{CA})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}] = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 95
- Figura IV.26.** Esquema representativo dos principais produtos formados a partir da cinética de degradação de fenol em meio aquoso. 96
- Figura IV.27.** Análise comparativa entre os diferentes materiais sintetizados frente a porcentagem de mineralização de fenol. $[x\text{TiO}_{2(\text{suporte})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}] = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W. 100

LISTA DE TABELAS

Capítulo I- Introdução

Tabela I.1.	Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.	8
--------------------	--	---

Capítulo III- Materiais e Métodos

Tabela III.1.	Propriedades físicas do fenol, utilizado como composto poluente modelo.	34
----------------------	---	----

Capítulo IV- Resultados e Discussão

Tabela IV.1.	Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$.	59
Tabela IV.2.	Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando os fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ em 120 minutos de tratamento.	61
Tabela IV.3.	Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando os fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ em 120 minutos de tratamento.	63
Tabela IV.4.	Área superficial dos fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$.	63
Tabela IV.5.	Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$.	64
Tabela IV.6.	Constante de pseudo-primeira ordem e coeficiente de correlação para redução de fenóis totais utilizando fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ em 120 minutos de tratamento.	66
Tabela IV.7.	Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $\times\text{TiO}_2(\text{SMO})$.	74

Tabela IV.8.	Porcentagem de massa dos elementos contidos nos fotocatalisadores mistos de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ determinados através da técnica de RBS.	80
Tabela IV.9.	Porcentagem de massa de Ti teórica contida nos fotocatalisadores mistos de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$.	80
Tabela IV.10.	Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ em 120 minutos de tratamento.	83
Tabela IV.11.	Área superficial dos fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$.	83
Tabela IV.12.	Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol empregando diferentes materiais em 120 minutos de tratamento.	86
Tabela IV.13.	Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $\text{TiO}_2(x\text{CA})$.	89
Tabela IV.14.	Área superficial dos fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{CA})$.	94
Tabela IV.15.	Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{CA})$, calcinados sob atmosfera de N_2 em 120 minutos de tratamento.	97
Tabela IV.16.	Constante aparente de remoção de COD utilizando fotocatalisadores de TiO_2 incorporado a diferentes substratos porosos em 120 minutos de tratamento.	99

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de condução
BET	Método de análise de área superficial Brunauer-Emmett-Teller
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CVD	Deposição química a vapor - Chemical vapor deposition
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
e^-	elétron
E°	Potencial padrão de redução
E_a	Energia de ativação
ECC	Comunidade econômina européia - European economic community
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana - Environmental protection agency
h^+	Lacuna fotogerada
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas - Intergovernmental panel on climate change
POA	Processo oxidativo avançado
PVD	Deposição física a vapor- Physical vapor deposition
RBS	Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford - Rutherford Backscattering Spectrometry
SAXRD	Difração de raios-X a baixo ângulo - Small angle X-ray diffraction
SMO	Sílica Mesoporosa Ordenada

UE	União europeia
UV	Ultravioleta
XRD	Difração de raios-X - X-ray diffraction

I. INTRODUÇÃO

Segundo o relatório parcial do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas¹ (IPCC, na sigla em inglês), divulgado em fevereiro de 2007, é possível afirmar, com pelo menos 90% de certeza, que as mudanças climáticas das últimas décadas são consequência das emissões de gases estufa (CO₂, CH₄, etc) pelas atividades humanas, que levam a episódios cada vez mais freqüentes de distúrbios climáticos causados devido à poluição ambiental.

Esta grande parcela atribuída à atividade humana, compreende diversos fatores, dentre eles, o rápido crescimento populacional e o aumento da expectativa de vida. Para atender essas necessidades básicas desta crescente população e a fim de proporcionar-lhe um maior conforto, o homem desenvolveu uma infinidade de técnicas para processar matérias-primas, modificando muito rapidamente a forma de exploração dos recursos naturais e intensificando a transformação do meio ambiente.

Com o desenvolvimento tecnológico, consolidado a partir da Revolução Industrial (século XVIII), os processos industriais sofreram uma importante evolução tornando-se essenciais na sociedade moderna. Porém, esta evolução ficou associada a problemas da contaminação ambiental, devido a diversos fatores, dentre eles: a) o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolvem sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; e b) ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica na geração de resíduos². O relatório do IPCC destaca que a concentração de gás carbônico – o mais importante gás do efeito estufa – na atmosfera aumentou de 280 para 379 ppm (partes por milhão) desde a revolução industrial. Os principais

motivos para esse aumento são a queima de combustíveis fósseis e mudanças no uso da terra, como avanço da agricultura e desmatamento¹. Os efeitos destas atividades se refletiram principalmente na degradação do ambiente, a qual gera conseqüências que passaram a ser sentidas com maior intensidade. As alterações impostas ao meio ambiente não se devem apenas à exploração de matérias-primas, mas também aos resíduos do seu processamento, que são em grande parte tóxicos. Dentre todos os recursos afetados pela atividade humana, os sistemas aquáticos estão entre os que sofreram os maiores danos nas últimas décadas.

1.1. Água e a atividade humana

A água desempenha um papel fundamental na geração e manutenção da vida em nosso planeta, ela compõe parte significativa das células de todos os seres vivos, estando envolvida em processos de transporte de nutrientes e dejetos; manutenção de temperatura; produção e armazenamento de energia, etc. O homem, além de usar a água para suas funções vitais como todas as outras espécies de organismos vivos, também utiliza os recursos hídricos para um grande conjunto de atividades, tais como: produção de energia; transporte (navegação); sistemas de refrigeração; produção de alimentos; desenvolvimento industrial, agrícola e econômico; higienização; fins recreativos, etc. De fato, a organização dos seres humanos em sociedade e seu estágio de desenvolvimento sempre estiveram associados à disponibilidade, uso e qualidade dos recursos hídricos³.

Infelizmente, apesar da indiscutível importância da água para as nossas vidas, os sistemas aquáticos também costumam ser utilizados pelo homem como

destino final de grande parte dos resíduos gerados por suas várias atividades. O aumento populacional e a intensificação dos processos produtivos agrícolas e industriais, visando atender as necessidades de um contingente cada vez maior de consumidores, aliados às irregularidades na distribuição espacial e temporal da água, têm tornado crítico o abastecimento de várias regiões do planeta, principalmente de grandes centros urbanos, onde os problemas são agravados pela elevada densidade populacional e geração de grandes quantidades de efluentes domésticos⁴.

Em meio às várias atividades antrópicas que têm contribuído para a degradação da qualidade das águas, a atividade industrial é, sem dúvida, conforme discutido anteriormente, uma das principais fontes de poluição, principalmente devido à presença, em seus resíduos, de compostos não biodegradáveis e de grande potencial tóxico.

Dentre os poluentes orgânicos gerados pelas indústrias, destaca-se a classe dos compostos fenólicos^{5,6}. Estes compostos são encontrados nos efluentes de uma grande variedade de indústrias, originários dos processos de produção de plásticos, resinas, corantes, tintas, drogas, antioxidantes, polímeros sintéticos, detergentes, desinfetantes, derivados de petróleo e de papel e celulose^{7,8}.

Devido a sua toxicidade estes compostos possuem grande potencial poluidor. Os compostos fenólicos e seus derivados constam na lista de substâncias perigosas e poluentes prioritários da EU (União Européia)⁹ e da EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana)¹⁰. A diretiva 80/778 EEC¹¹ da Comunidade Econômica Européia, por exemplo, determinou como concentração máxima

permitida, para todos os tipos de fenóis em meio aquoso, o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para fenóis individuais. A legislação vigente no Brasil, CONAMA resolução N^o 357 de 2005¹², estabelece os mesmos limites de concentração de fenol para descarga de efluentes.

Muitos estudos visando a diminuir o volume e a toxicidade de efluentes têm sido realizados. Entretanto, o impacto ambiental causado por estas descargas líquidas continua sendo um problema de caráter grave.

1.2. Tratamento de efluentes industriais

Tendo em vista toda problemática ambiental gerada pelos efluentes orgânicos industriais nos últimos anos, a pressão para que as indústrias arquem com as responsabilidades do controle dos seus efluentes tem aumentado. Ajustar o potencial poluidor dos efluentes a níveis toleráveis, previstos em legislação, antes de dispô-los no meio ambiente é extremamente importante. Assim, a presença de estações de tratamento de efluentes deve ser requisito básico em uma planta industrial, a fim de minimizar o impacto de seus efluentes no meio ambiente. Idealmente, o processo de tratamento aplicado ao efluente deve enquadrá-lo dentro dos parâmetros previstos por lei, tais como, pH, concentração de determinados compostos, DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio)¹².

Dentre os diferentes processos para promover a adequação dos efluentes industriais, atualmente o tratamento biológico é o método mais amplamente utilizado, isto de se deve a características como o baixo custo e a possibilidade de tratar grandes volumes¹³. Este tipo de tratamento baseia-se na utilização dos

compostos orgânicos, gerados pelas indústrias, como substrato para o crescimento e manutenção da população de microorganismos, os quais metabolizam estas substâncias promovendo, assim, a degradação dos compostos poluentes. Existem, basicamente, dois tipos de tratamentos biológicos: os aeróbios, que utilizam o oxigênio molecular dissolvido no meio aquoso como aceptor de elétrons, transformando a matéria orgânica do substrato em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O); e os anaeróbios, que podem empregar, por exemplo, carbono, enxofre e/ou nitrogênio como aceptores de elétrons, oxidando a matéria orgânica poluente a, majoritariamente, caso carbono seja o principal aceptor de elétrons, CO_2 e metano (CH_4). De maneira geral, os microorganismos dos processos biológicos possuem capacidade de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos biodegradáveis¹⁴, permitindo a diminuição da DQO e DBO de alguns tipos de efluentes industriais.

Apesar do emprego generalizado, os processos biológicos possuem algumas limitações que podem restringir sua eficiência no tratamento de determinadas classes de poluentes/efluentes. Compostos com elevada toxicidade, como por exemplo, os organoclorados, fenóis e outros, costumam ser recalcitrantes a este tipo de tratamento^{11,15}. Como estes processos baseiam-se na utilização de organismos vivos para a degradação dos poluentes orgânicos, o impacto de compostos altamente tóxicos na biota gera uma diminuição da população dos microorganismos e/ou modificação em seus metabolismos que acabam inativando-os frente à degradação destes compostos. Além disso, dentre os vários fatores limitantes dos processos biológicos destacam-se: o tempo de

tratamento, normalmente de dias ou semanas; a estreita faixa de condições ótimas de funcionamento (pH, temperatura, concentração de nutrientes, etc) e problemas com a adsorção de compostos tóxicos na biomassa morta, promovendo somente uma transferência de fase dos poluentes¹⁶.

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas de depuração ambiental. Dentre os processos químicos de eliminação de compostos poluentes há métodos bastante discutíveis como, por exemplo, a precipitação que promove somente uma mudança de fase dos compostos, e a incineração que possui custo elevado e pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos². Assim há uma grande necessidade por procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes. Desta forma, torna-se importante o desenvolvimento e implementação de novas tecnologias capazes de tratar compostos tóxicos recalcitrantes aos processos convencionalmente aplicados.

1.3. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado como uma alternativa versátil para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Estes processos baseiam-se na geração de espécies radicalares oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). A Tabela I.1 demonstra que o radical $\text{HO}\cdot$ possui alto poder oxidante devido ao seu elevado potencial padrão de redução, podendo assim promover a degradação/mineralização de uma ampla gama de compostos orgânicos¹⁶.

Tabela I.1. Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes¹⁶.

Reações	E° (V) a 25 °C
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (ácido)	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$HOBr + H^+ + 2e^- \rightarrow Br^- + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2 OH^-$	1,24
$ClO_{2(gas)} + e^- \rightarrow ClO^{2-}$	1,15
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
$HOI + H^+ + 2e^- \rightarrow I^- + H_2O$	0,99
$ClO_{2(aq.)} + e^- \rightarrow ClO^{2-}$	0,95
$ClO^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,90
$H_2O_2 + 2H_3O + 2e^- \rightarrow 4H_2O$ (básico)	0,87
$ClO^{2-} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow Cl^- + 4OH^-$	0,78
$OBr^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 4OH^-$	0,70
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2 I^-$	0,54
$I_3 + 2e^- \rightarrow 3 I^-$	0,53
$OI^- + H_2O + 2e^- \rightarrow I^- + 2OH^-$	0,49
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40

O radical HO• possui tempo de meia-vida na ordem de ns a μs , sendo capaz de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos, ou seja, são relativamente pouco seletivos¹⁷. Uma outra característica dos radicais hidroxila, que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos aromáticos observa-se constantes entre 10^6 e $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ou seja, podem atingir valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do radical HO• em meio aquoso ($k_{\text{dif}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁸.

De uma maneira geral, o radical HO• pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos via três mecanismos diferentes¹⁸:

- Transferência de elétrons:



- Abstração de hidrogênio:



- Adição eletrofílica:



A reação de transferência de elétrons costuma ser a menos favorável, devido à energia envolvida na reorganização dos solventes durante a geração do íon hidroxila hidratado¹⁸. Assim, as reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais HO• para maioria dos compostos orgânicos poluentes. Os mecanismos, a diversidade e a eficiência dos POA têm sido abordados em uma série de revisões e não serão detalhados nesta introdução¹⁹⁻²².

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, sonólise, eletroquímica, radiação ultravioleta (UV), fotocatalise, etc. Dentre estes diferentes métodos, os processos fotoquímicos (homogêneos ou heterogêneos) têm recebido grande atenção nas últimas décadas, principalmente por apresentarem uma alta eficiência na degradação de compostos poluentes^{21,22}. Os processos, O_2/UV , H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, $H_2O_2/O_3/UV$, O_3/UV , H_2O/UV (pressão reduzida) e fotocatalise heterogênea estão entre os mais empregados em vários estudos sobre a oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes aos métodos convencionais de tratamento aplicados²³. Os principais aspectos referentes, em específico, ao processo de fotocatalise heterogênea, serão abordados no próximo item.

1.3.1. Processos fotoquímicos – Fotocatalise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem demonstrado grande eficiência na remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis comumente presentes no ar e em efluentes domésticos e industriais²⁴. Este processo aplicado na degradação de compostos orgânicos foi tema de aproximadamente 5.000 publicações e centenas de patentes nos últimos 10 anos. Estes números mostram o grande potencial da fotocatalise heterogênea para o tratamento de espécies químicas poluentes e o enorme interesse que este sistema despertou na comunidade científica²⁵.

O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semicondutor, visando à geração de sítios oxidativos e redutivos em sua superfície. Um semicondutor é caracterizado apresentar uma estrutura em que a banda de menor energia (preenchida) é

chamada de banda de valência (BV), e outra (mais energética) desocupada é chamada de banda de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas de valência e de condução é conhecida como energia de “band gap” (E_g). Quando um fóton ($h\nu$) de energia maior ou igual à energia de “band gap” incide sobre a partícula do semicondutor e é absorvido pela mesma, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de uma lacuna na banda de valência (h_{BV}^+) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e_{BC}^-) (Figura I.1).

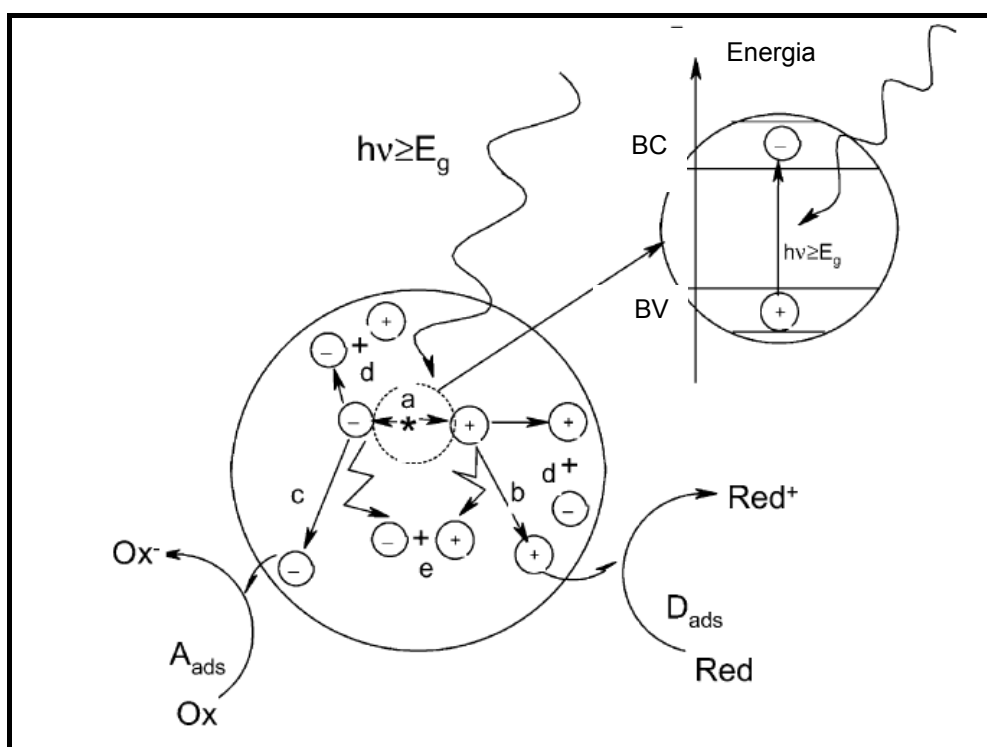


Figura I.1. Principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando fotoexcitado: (a) geração do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ ; (b) oxidação do doador (D); (c) redução do aceitador (A); (d) e (e) recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ fotogerados na superfície e no cerne da partícula, respectivamente²⁵.

A excitação eletrônica leva à formação do par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+), o qual pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos ou interagir com o meio através de diferentes vias reacionais para promover a remoção indireta do poluente pela geração de radicais hidroxila.

I.3.1.1. Via de reação fotocatalítica direta

Dois mecanismos são sugeridos pela literatura para reações fotocatalíticas diretas²⁶.

I.3.1.1.1. Processo de Langmuir-Hinshelwood

No mecanismo Langmuir-Hinshelwood a lacuna reage com o composto poluente (CP) adsorvido, formando uma espécie reativa (CP_{ads}^+). Esta espécie pode recombinar-se com o elétron da banda de condução, retornando ao seu estado fundamental, ou ainda formar outros produtos e regenerar a superfície do fotocatalisador. As equações 4 a 9 apresentam o mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood²⁶.



I.3.1.1.2. Processo de Eley-Rideal

No mecanismo de Eley-Rideal o processo inicia com a geração do par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+). A lacuna formada proporciona a formação de centros ativos na superfície (S^+). Estes centros ativos formados podem reagir com as espécies adsorvidas na superfície para posterior decomposição ou recombinar-se com o elétron da banda de condução. As equações 10 a 14 apresentam o mecanismo proposto por Eley-Rideal²⁶.



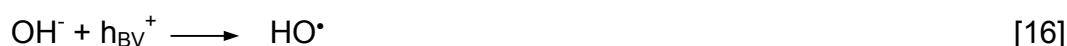
I.3.1.2. Via de reação fotocatalítica indireta

O mecanismo de fotodegradação radicalar é apresentado conforme equações 15 a 21. O processo inicia com a fotogeração do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ . A superfície do semiconductor pode doar elétrons (e_{BC}^-) para reduzir espécies aceptoras de elétrons, como o oxigênio em soluções aeradas, e a lacuna (h_{BV}^+) pode migrar para a superfície para receber elétrons de uma espécie doadora, Figura I.1.

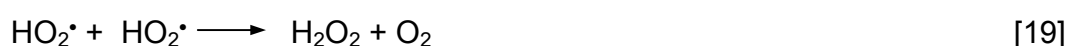
Assim, a transferência de cargas fotoinduzida, para as espécies orgânicas ou inorgânicas adsorvidas na superfície do semiconductor, resulta da migração do elétron e das vacâncias para a superfície do catalisador, sendo, que de um modo

geral, a transferência de carga é mais eficiente para espécies pré-adsorvidas na superfície²⁷. A probabilidade e a razão da ocorrência dos processos de transferência de carga, para os elétrons ou as vacâncias, dependem das posições energéticas das bandas de valência e de condução do semiconductor e dos respectivos potenciais redox das espécies adsorvidas.

Para maioria dos semicondutores, as lacunas geradas (h_{BV}^+) possuem potenciais suficientemente positivos para gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas em sua superfície, os quais podem posteriormente oxidar o poluente orgânico.



O oxigênio, quando empregado ao processo, pode atuar comoceptor de elétrons da BC, desencadeando uma série de reações radicalares que também proporcionam a geração de radicais HO^\bullet .



Porém, além das reações apresentadas acima, o par e_{BC}^-/h_{BV}^+ , após a sua geração, também pode sofrer reações de recombinação, não contribuindo de forma positiva ao processo de fotocatalise heterogênea e à remoção dos poluentes alvos, pois a energia fornecida ao sistema é perdida na forma de calor (equação

22).



As reações de recombinação do par e_{BC}^{-}/h_{BV}^{+} competem com os processos de transferência de carga para as espécies adsorvidas na partícula do catalisador. Esta recombinação pode ocorrer no cerne da partícula do semiconductor. Obviamente as reações de recombinação são prejudiciais para a eficiência dos processos fotocatalíticos, já que diminuem o número de processos de transferência de carga e etapas subseqüentes²⁸. Assim, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre diferentes processos de transferência de cargas na interface do semiconductor, envolvendo os elétrons e as lacunas positivas e suas desativações através das reações de recombinação.

O oxigênio molecular desempenha um papel fundamental no processo de fotocatalise heterogênea, atuando como aceptor de elétrons da banda de condução e evitando as reações de recombinação (equação 17), as quais, como discutido anteriormente, são prejudiciais para este processo. Desta forma, a aplicação do processo de fotocatalise em soluções aeradas contribui para o aumento do rendimento quântico, deixando os sítios oxidativos e redutivos disponíveis por mais tempo para a geração de radicais²⁹.

Do ponto de vista do meio reacional e das fases, a fotocatalise heterogênea pode ocorrer em meio gasoso, em fase líquida puramente orgânica e em soluções aquosas. Independente da natureza do meio em que ocorre o processo, algumas etapas são de fundamental importância para o sistema catalisador/meio de contato. Muitas destas etapas são similares às observadas na catálise

heterogênea clássica e podem ser aplicadas para este caso específico²⁹. Assim, o processo geral pode ser decomposto em quatro passos independentes, os quais são de fundamental importância para sistemas heterogêneos: 1) transferência do reagente na fase (líquida/gasosa) para a superfície do semicondutor; 2) reação na fase adsorvida; 3) dessorção dos produtos; e 4) remoção dos produtos da região de interface.

As reações fotocatalíticas ocorrem na fase adsorvida (passo 2), ou nas proximidades desta região. A única diferença com a catálise convencional é o modo de ativação do catalisador, pois a ativação térmica é substituída pela ativação fotônica. Assim, baseado nas etapas acima descritas, torna-se evidente que, além da fotoativação do semicondutor, a fotocatalise heterogênea envolve etapas superficiais críticas para a geração dos radicais e, conseqüentemente, para a eficiência do processo de remoção de compostos poluentes.

1.3.2. Semicondutores e atividade fotocatalítica

A Figura 1.2 mostra os valores de energia de “band gap” de diversos semicondutores. De um modo geral, a habilidade do semicondutor em promover a transferência de elétrons fotogerados para partículas adsorvidas em sua superfície é dependente das energias de “band gap” dos semicondutores e dos potenciais redox dos adsorbatos^{30,31}.

Os potenciais redox das bandas de condução e de valência refletem a habilidade do sistema para produzir oxidações e reduções na superfície da partícula do semicondutor³². O potencial de “flat band” (V_{fb}) estabelece a energia de ambos os transportadores de carga na interface semicondutor-eletrólito e

depende da natureza do material (semicondutor) e do sistema em equilíbrio com a superfície do semicondutor¹⁵. Do ponto de vista termodinâmico, os pares adsorvidos podem ser reduzidos fotocataliticamente pelos elétrons da banda de condução se eles apresentarem o potencial de redução mais positivo que o V_{fb} , e ser oxidados pelas vacâncias da banda de valência se tiverem os potenciais de redução mais negativos que V_{fb} ³³.

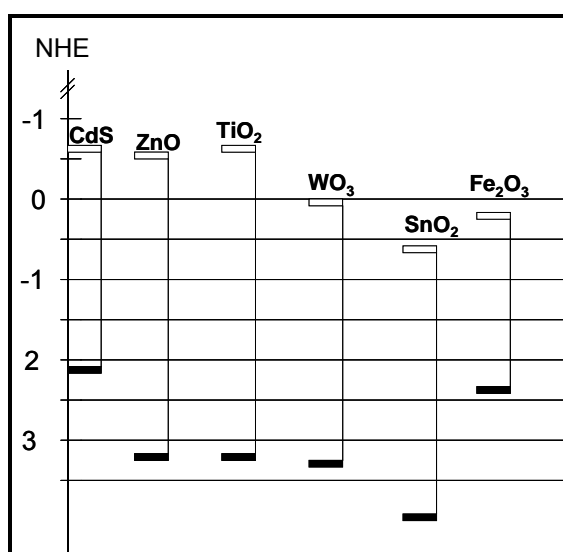


Figura I.2. Potencial das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores³².

Alguns semicondutores são mais comumente utilizados como sensibilizadores na fotocatalise heterogênea, dentre os quais podemos citar: sulfeto de cádmio (CdS), óxido de estanho (SnO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de tungstênio (WO₃), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂)^{16,34}. Idealmente, um semicondutor empregado como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente e biologicamente inerte, fotocataliticamente estável nas condições aplicadas, de fácil produção e uso. O TiO₂ enquadra-se relativamente bem em

todas estas características^{35,36}, para maioria dos outros semicondutores citados, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade muitas vezes não é satisfeita.

O TiO_2 compõe a família dos óxidos metálicos de transição e no início do século XX a sua utilização em escala industrial ocorreu devido à substituição de outros óxidos metálicos tóxicos, utilizados como pigmentos brancos para tintas. Atualmente a produção anual de TiO_2 excede 4 milhões de toneladas, sendo empregado principalmente como pigmento branco em tintas (51% da produção total), plásticos (19%), e papéis (17%). O consumo de TiO_2 como pigmento aumentou nos últimos anos; diversos setores, como têxtil, alimentício, farmacêutico e cosmético, têm incorporado este óxido na composição de seus produtos²⁵.

A associação de características favoráveis tornou o TiO_2 o material mais empregado em processos de fotocatalise heterogênea, conforme levantamento do número de publicações científicas sobre TiO_2 e processo fotocatalítico apresentado na Figura 1.3³⁷. Este crescente número de publicações evidencia a grande potencialidade deste semicondutor e do processo fotocatalítico como uma alternativa promissora para o tratamento de compostos poluentes orgânicos.

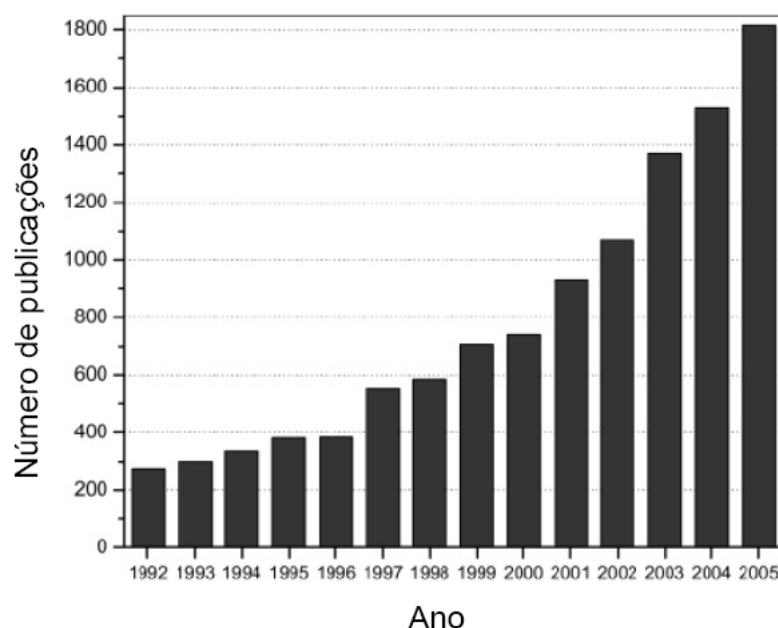


Figura I.3: Número de artigos científicos publicados envolvendo o “dióxido de titânio ou TiO_2 ” e “fotocatálise” compreendendo o período de início de 1992 até novembro de 2005³⁷.

I.3.2.1. Morfologia e síntese do TiO_2

O TiO_2 pode existir sob três diferentes estruturas cristalinas: rutilo (tetragonal)³⁸, anatase (também tetragonal)³⁹ e bruquita (ortorrômbica)³⁷. Entretanto, as formas anatase e rutilo são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações deste semicondutor. Dicbold⁴⁰ em seu trabalho de revisão discute as características estruturais básicas de ambas as formas cristalinas, anatase e rutilo.

As células unitárias tanto do rutilo quanto da anatase, podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de

seus octaedros e pela disposição dos mesmos²⁵. No caso do rutilo cada octaedro está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que para anatase cada octaedro está em contato com 8 vizinhos. A Figura 1.4 mostra a cela unitária dos cristais do TiO_2 nas estruturas anatase e rutilo.

O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbricas, ao passo que na anatase o arranjo octaédrico é significativamente distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbrica. Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas eletrônicas diferentes⁴⁰. Por exemplo, para energia de “band gap” e densidade tem-se para a anatase valores iguais a $E_g = 3,2 \text{ eV}$ e $d = 3,894 \text{ g cm}^{-3}$; e para o rutilo: $E_g = 3,1 \text{ eV}$ e $d = 4,250 \text{ g cm}^{-3}$. Cálculos termodinâmicos baseados em valores de calorimetria mostram que o rutilo é a forma mais estável deste semicondutor⁴¹. A entalpia de transformação de fase de anatase para rutilo é baixa. Entretanto, cineticamente, a anatase é estável, pois sua passagem para a fase rutilo é muito lenta a temperatura ambiente, onde praticamente não se observa esta transição^{42,43}. A conversão de anatase em rutilo é muito estudada, pois este é um dos parâmetros mais críticos na aplicação deste semicondutor como fotocatalisador, em catálises de um modo geral^{44,45}.

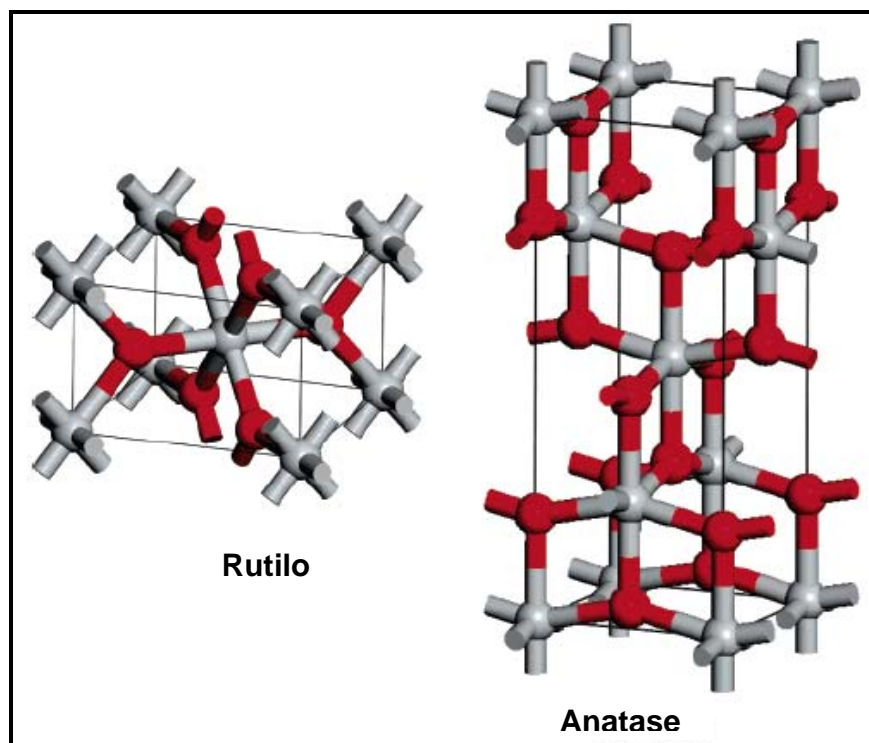


Figura I.4. Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo e anatase³⁷.

Tanto a anatase quanto o rutilo podem ser empregados na fotocatalise heterogênea, sendo que a anatase costuma apresentar uma maior atividade fotocatalítica⁴⁶. As razões para este melhor desempenho da anatase não são muito bem compreendidas, sendo necessário um maior avanço na área dos materiais para compreender as características que fornecem esta maior atividade à anatase.

O TiO_2 pode ser preparado em forma de pó, cristais ou filmes. O pó e o filme são constituídos de grânulos de cristais de alguns nanômetros até vários micrômetros. Para algumas aplicações, como na obtenção de pó e filmes, os métodos de sínteses em fase líquida são mais vantajosos. Estes métodos podem permitir um controle estequiométrico dos reagentes, produção de materiais mais homogêneos e preparação de materiais compósitos⁴⁷. As rotas de sínteses mais

comuns para o TiO_2 são: precipitação homogênea⁴⁸, método solvotérmico^{49,50}, sol-gel⁵¹, métodos de microemulsão⁵², síntese por combustão⁵³, sínteses eletroquímicas⁵⁴ e deposição química a vapor (CVD)⁵⁵.

A síntese pelo método de sol-gel é bastante utilizada para a obtenção de filmes e pó de TiO_2 . O método sol-gel tem muitas vantagens sobre outras técnicas de síntese, tais como: homogeneidade, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grades concentrações, simplicidade no processo de síntese, obtenção de materiais com alta pureza, etc. Este método envolve a formação do TiO_2 por meio da hidrólise e condensação (com a formação de um polímero) de um alcoóxido de titânio. Geralmente emprega-se $\text{Ti}(\text{O-E})_4$ ⁵⁶, $\text{Ti}(\text{i-OP})_4$ ^{57,58} e $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ ^{59,60} como fontes de titânio para a síntese de TiO_2 por este método.

A síntese de semicondutores pode acarretar em uma melhoria na eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea já que estas rotas sintéticas são capazes de fornecer materiais com características superficiais interessantes do ponto de vista catalítico, tais como: controle do tamanho de partícula do catalisador, forma das partículas, porosidade, etc. Estas características morfológicas dos semicondutores podem conferir uma melhoria em processos catalíticos heterogêneos⁶¹.

1.4. Imobilização de fotocatalisadores

No processo de fotocatalise heterogênea, o semicondutor pode ser utilizado no reator com o sistema em suspensão ou imobilizado sobre um suporte. Grande parte dos trabalhos da literatura reportam o emprego do fotocatalisador sob a forma de suspensão. Este sistema apresenta como vantagens a grande área

superficial do catalisador disponível para reação e a eficiência nos processos de transferência de massa em tal sistema⁶², quando comparado ao sistema imobilizado. Porém a superfície do fotocatalisador somente é ativada se a partícula absorver radiação. Possibilitar que todas as partículas do fotocatalisador sejam irradiadas em sistemas em suspensão, torna-se complicado, uma vez que a opacidade dificulta a chegada da radiação até o catalisador mais distante da fonte. Conseqüentemente, a penetração de radiação em sistemas em suspensão é limitada. Sistemas utilizando o fotocatalisador sob a forma imobilizada possibilitam a obtenção de configurações em que haja um maior aproveitamento da radiação.

Para maximizar a atividade fotocatalítica, em sistemas em suspensão, as partículas de TiO_2 devem ser pequenas o suficiente para oferecer uma elevada área superficial. Para aplicações em fase aquosa, torna-se necessária uma etapa de pós-tratamento para recuperação do fotocatalisador. Na maioria dos casos, esta etapa envolve a separação de TiO_2 por filtração ou sedimentação. O método utilizado para separação depende da estabilidade coloidal, da mobilidade e do tamanho das partículas do fotocatalisador. Esta etapa de pós-tratamento dificulta a aplicação do processo em escala industrial, pois requer um capital adicional, agregando custos ao processo.

A eliminação da etapa de pós-tratamento pode aumentar significativamente a aplicabilidade deste processo devido à possibilidade de empregarem-se sistemas em fluxo, ocasionando um aumento na taxa de efluente tratado e diminuindo o tempo de tratamento. Tais características podem contribuir para uma diminuição

nos custos operacionais e viabilizar o emprego deste processo em sistemas industriais.

Uma das alternativas para contornar essa dificuldade é a utilização do fotocatalisador sob a forma imobilizada. Diferentes tipos de materiais têm sido utilizados como suportes para esta finalidade: aço inoxidável⁶³⁻⁶⁸, quartzo⁶⁹⁻⁷², vidro⁷³⁻⁷⁸, fibra de vidro⁷⁹, materiais cerâmicos^{80,81}, polímeros⁸², etc. E diversas técnicas são empregadas para imobilizar o fotocatalisador sobre o suporte, na maioria dos casos, ligação térmica^{71-73,76,77,82} e métodos de recobrimento por sol-gel^{76,77,81,83}.

Existe pouca variação entre as técnicas, o método de adsorção térmica usualmente utiliza TiO₂ comercial (p.e. P25 Degussa) e imobiliza o fotocatalisador no suporte via impregnação úmida seguido de um processo de calcinação. No método de recobrimento por sol-gel, a imobilização do TiO₂ ocorre através da impregnação do suporte com o sol formado através da hidrólise do precursor de Ti (alcóxido de titânio). Outros métodos como deposição química a vapor^{84,85} (CVD - chemical vapor deposition) e deposição física a vapor (PVD - physical vapor deposition)⁸⁶ também são reportados, porém estes métodos geralmente envolvem operação e instrumentos de custo elevado.

Uma vez imobilizado no suporte, o fotocatalisador pode ser empregado sob a forma de malha, anéis⁸⁷, esferas, entre outros⁸⁸⁻⁹⁰. Porém, a imobilização nos diversos suportes acarreta em uma menor eficiência quando se compara ao processo em suspensão. Esta queda na eficiência se deve, dentre outros fatores, a

redução da área superficial ativa⁹¹ e a limitações relacionadas ao transporte de massa^{62,92-94}.

Diante disto há a necessidade de buscar alternativas a fim de contornar as dificuldades surgidas inerentes aos sistemas que empregam o TiO₂ imobilizado.

1.5. Síntese TiO₂ sobre substratos porosos

A redução da área superficial ativa do fotocatalisador, quando este é aplicado sob a forma imobilizada, acarreta um decréscimo na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea. Este problema tem motivado o desenvolvimento de fotocatalisadores suportados, os quais podem ser imobilizados em diversos materiais. Por fotocatalisadores suportados, entende-se, materiais obtidos por meio da incorporação de substratos porosos durante o processo de síntese de TiO₂.

A modificação causada incorporando substratos porosos ao TiO₂ promove um aumento na área superficial⁹⁵, uma maior estabilidade térmica na transformação das fases cristalinas⁹⁶, aumento da superfície ácida⁹⁷ e uma diminuição da densidade do catalisador, podendo promover assim uma maior interação fotocatalisador/poluinte¹⁶. Depois de incorporado ao TiO₂, a ação do substrato poroso é baseada no princípio da fisiossorção dos compostos orgânicos a sua superfície, seguido da difusão destes compostos até a interface entre os sítios de adsorção e os sítios fotocatalíticos. O primeiro aspecto para esta incorporação compreende o emprego de materiais com elevada área superficial resultando em uma maior capacidade de adsorção do composto alvo. Porém é necessário que a força de adsorção seja moderada o suficiente para permitir a

difusão dos compostos adsorvidos até a superfície do TiO_2 fotoexcitado. O aumento da área superficial significa uma maior disponibilidade do número de sítios ativos do TiO_2 no qual o aceptor e o doador de elétrons são adsorvidos e participam da reação redox¹⁶.

Várias pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de fotocatalisadores suportados, dos quais se espera conduzir a um sinergismo, devido a maior capacidade de adsorção dos substratos porosos frente a contaminantes, que normalmente não adsorvem ou adsorvem em baixas quantidades sobre a superfície do fotocatalisador. Materiais adsorventes como sílica⁹⁸⁻¹⁰⁰, materiais mesoporosos¹⁰¹⁻¹⁰³, óxido de alumínio¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, zeólitas¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ e carvão ativado¹¹⁰⁻¹¹² vêm sendo empregados para este fim.

O óxido de alumínio (Al_2O_3), conforme citado anteriormente, é um exemplo de material bastante empregado como suporte para catalisadores¹. A sua forma porosa e com elevada área superficial é denominada alumina. Este material possui alto ponto de fusão, um pouco acima de 2.000 °C, característica esta desejável para suportes devido à estabilidade térmica requerida para tal aplicação. Baiju e colaboradores¹¹³ sintetizaram por meio do método sol-gel óxidos mistos de alumina/ TiO_2 / SiO_2 . A incorporação destes materiais proporcionou um aumento na estabilidade da fase cristalina anatase e da área superficial. Segundo os autores a completa transformação da fase anatase em rutilo nos óxidos mistos ocorreu somente acima de 1.100 °C. Os autores reportam ainda uma grande atividade fotocatalítica para estes materiais quando comparados ao desempenho do TiO_2 - Hombikat UV 100 (comercialmente disponível) frente à degradação do corante azul

de metileno. Este acréscimo na estabilidade da fase cristalina anatase, retardando a transformação em rutilo, conferida por meio da incorporação de alumina e sílica ao TiO_2 , também foi observado por Yang e colaboradores¹¹⁴.

Outro exemplo de material empregado é o dióxido de zircônio (ZrO_2), um semiconductor do tipo *n* amplamente utilizado como catalisador heterogêneo^{115,116}. Fu e colaboradores¹¹⁷ e Yu e colaboradores¹¹⁸ reportaram que óxidos binários de TiO_2 - ZrO_2 apresentaram atividade fotocatalítica superior ao TiO_2 puro.

Por apresentarem como característica menor espalhamento da radiação UV e elevada área superficial, muitos trabalhos utilizam materiais silícicos como suporte: microesferas de sílica não porosas^{119,120}, vidro^{121,122}, quartzo^{123,124}, sílica-gel¹²⁵⁻¹²⁷ e sílicas mesoporosas^{128,129}.

Óxidos mistos de titânio e silício possuem um grande número de aplicações em catálise, quer seja como catalisadores ou como suportes^{130,131}. Estes materiais demonstram também elevada atividade como catalisadores redox, especialmente em processos de epoxidação¹³²⁻¹³⁴. A síntese e a caracterização destes materiais têm sido extensivamente reportadas na literatura. Consequentemente, estratégias de síntese diferenciadas têm sido desenvolvidas^{135,136}, coprecipitação, impregnação, deposição química a vapor, sol-gel, etc. A técnica de sol-gel tem demonstrado alto potencial para controle de volume e das propriedades da superfície destes óxidos⁹⁸. De um modo geral pode-se representar a síntese de TiO_2 pelo método sol-gel, ou seja, hidrólise e condensação de um alcóóxido de titânio, incorporando sílica como suporte conforme esquema apresentado na Figura 1.5.

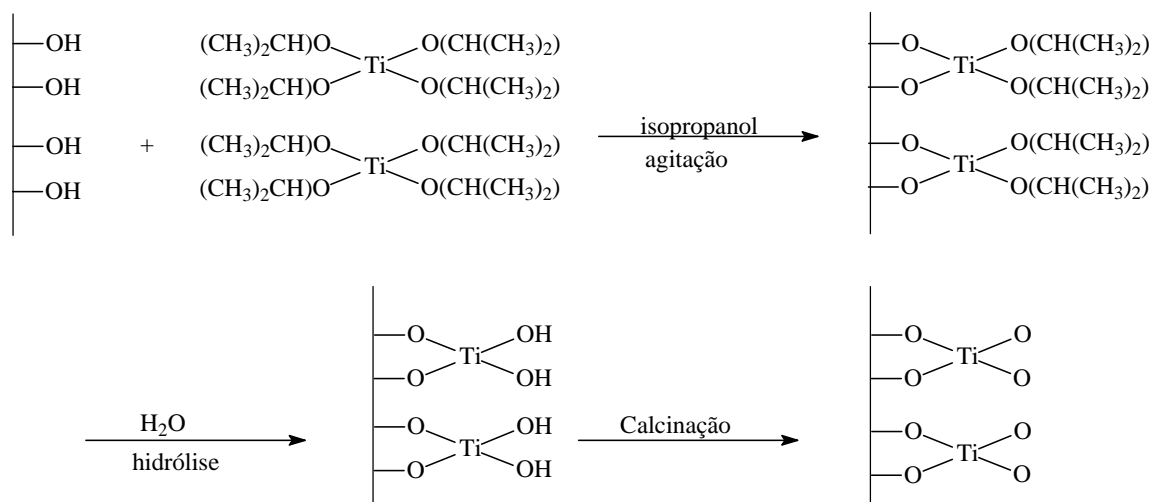


Figura I.5. Esquema representativo da reação entre o substrato poroso SiO₂ e Ti(OCH(CH₃)₂)₄¹³⁰.

A sílica mesoporosa ordenada é outro tipo de material que vem sendo muito empregado como suporte para TiO₂. Isto se deve ao fato destes materiais possuírem arranjos altamente ordenados dos mesoporos, elevadas áreas superficiais e tamanhos de poros grandes (até 30 nm). Especificamente para o processo de fotocatalise heterogênea, esses materiais, além de aumentar a área superficial ativa do fotocatalisador, podem proporcionar uma diminuição da recombinação do par elétron/lacuna (criação de sítios heterogêneos na superfície).

As sílicas mesoporosas ordenadas (SMO) podem ser preparadas a partir de vários métodos sintéticos e dependendo do direcionador de estrutura utilizado, pode-se obter sílicas com diferentes tamanhos de poros e geometria de ordenação. Além disso, sua superfície pode ser modificada utilizando diferentes agentes sililantes e também, pela incorporação de outros óxidos metálicos na sua estrutura, como por exemplo, dióxido de titânio.

Van Grieken e colaboradores¹³⁷ utilizaram o método sol-gel para sintetizar TiO_2 sobre três diferentes tipos de sílicas: SiO_2 amorfa (Crosfield CS 4187, comercialmente disponível), MCM-41 e SBA-15 (mesoporosas, ambas sintetizadas pelos autores). Observou-se que o tipo de sílica utilizada influenciou não somente no tamanho da partícula de TiO_2 obtido, como também na atividade fotocatalítica de cada amostra, onde os melhores desempenhos obtidos foram provenientes da utilização de sílica mesoestruturada como suporte.

Entre os substratos porosos citados anteriormente, o carvão ativado é um dos mais utilizados como suporte para catalisadores devido a sua elevada área superficial, o que confere grande capacidade de adsorção. Recentemente, diversos trabalhos têm reportado que a incorporação de carvão ativado ao TiO_2 tem acarretado efeitos benéficos quanto à atividade fotocatalítica deste material¹⁴⁰⁻¹⁵⁰.

Compostos de TiO_2 /carvão ativado podem ser preparados por meio de diversos métodos como, simples mistura de TiO_2 com carvão ativado¹⁴⁰⁻¹⁴³, polimerização de uma mistura de resorcinol, formaldeído e precursor de Ti ¹⁵⁰, calcinação de géis formados através do processo sol-gel de um alcoóxido precursor de Ti e carvão ativado¹⁴⁷, dentre outros¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

Matos e colaboradores¹⁴¹ realizaram a degradação fotocatalítica de fenol frente a uma suspensão de TiO_2 /carvão ativado (CA). A cinética de degradação observada seguiu o modelo de primeira ordem. Sob um ponto de vista prático, os autores concluíram que houve um efeito sinérgico quando foi utilizado o catalisador misto (TiO_2 /CA), sendo este capaz de fotomineralizar fenol com duas ou três

corridas consecutivas, com maior eficiência quando comparado ao desempenho do TiO_2 empregado de forma isolada.

II. OBJETIVOS

Tendo em vista o que foi discutido anteriormente, investigou-se neste trabalho o estudo e desenvolvimento de técnicas para imobilização do fotocatalisador TiO_2 , bem como a sua incorporação em diferentes substratos porosos.

Como metas específicas, este trabalho prevê o estudo e desenvolvimento de:

1. métodos para sintetizar e caracterizar nanopartículas de TiO_2 ;
2. modificar as nanopartículas de TiO_2 com materiais adsorventes no intuito de aumentar sua área superficial e sua capacidade de adsorção, e conseqüentemente, sua atividade fotocatalítica;
3. imobilizar as partículas de TiO_2 em suportes inertes;
4. caracterizar a superfície imobilizada quanto à estabilidade do catalisador e eficiência na degradação de compostos poluentes;
5. estudar a degradação de fenol por meio do processo de fotocátalise heterogênea, avaliando sua eficiência empregando TiO_2 comercial, modificados e/ou imobilizados.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Modelo de poluente

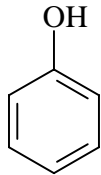
O fenol, devido a sua ação biocida, pode reduzir a eficiência de sua biodegradação, inibindo processos biológicos de tratamento convencionalmente aplicados a efluentes e, desta forma, caracterizando-se como um composto poluente recalcitrante. Este composto pode ser facilmente encontrado na composição de muitos efluentes líquidos industriais. Isto deve ao fato de muitas vezes, serem empregados como matérias primas para obtenção dos produtos finais, ou ainda, por serem gerados como intermediários através de mecanismos de oxidação de compostos aromáticos de alto peso molecular¹⁵¹. Atualmente, os efluentes líquidos contendo compostos fenólicos possuem duas vias de descarte: são diluídos e enviados para o tratamento biológico ou são incinerados a um custo aproximado de 167 US\$/ton¹⁵².

Diante disto, adotou-se fenol como poluente modelo durante os estudos de fotocatalise heterogênea empregando os fotocatalisadores sintetizados, por ser um composto tóxico e fácil quantificação. Soluções sintéticas de fenol foram utilizadas neste trabalho com o intuito de avaliar a eficiência na degradação/mineralização deste poluente sem possíveis interferências da matriz, causadas caso um efluente real fosse utilizado.

Preparou-se uma solução estoque (2.000 mL) com concentração igual a 20.000 mg L⁻¹ de fenol (Sigma, 99%) a fim de minimizar possíveis variações decorrentes de erros experimentais durante o preparo de novas soluções para cada processo avaliado. Diluições a partir desta solução estoque foram feitas a fim

de obter uma concentração inicial de 250 mg L⁻¹ de fenol (2,65 mmol L⁻¹), o que corresponde a 191 mg de C L⁻¹.

Tabela III.1. Propriedades físicas do fenol, utilizado como composto poluente modelo¹⁵³.

Características	
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OH
Estrutura química	
Nomenclatura IUPAC	Hidroxibenzeno
CAS number	[108-95-2]
Massa molecular	94,11 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	40 a 42 °C
Ponto de ebulição	182 °C
Densidade	1,071 g cm ⁻³ (25 °C)
Pressão de vapor	0,36 mm Hg (20 °C)

III.2. Sistema de fotocatalise heterogênea

Os processos de fotocatalise heterogênea foram conduzidos empregando um reator cilíndrico com diâmetro e altura de 7 e 20 cm, respectivamente, e capacidade de 400 mL (Figura III.1). Este reator possuía: sistema de refrigeração, agitação magnética, sistema dispersor de O₂ e camisa interna de quartzo.

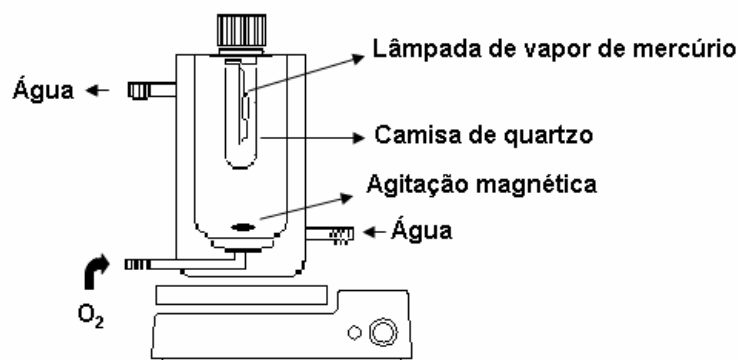


Figura III.1. Esquema do reator empregado no processo de fotocatalise heterogênea.

III.2.1. Fonte de radiação UV

Utilizou-se como fonte de radiação UV nos experimentos de fotocatalise heterogênea uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W (HPL-N Philips) desprovida de bulbo externo. Tais lâmpadas apresentaram uma fluência média na região do UVA (320 a 400 nm) de $1,25 \text{ mW cm}^{-2}$ e na região do UVC (200 a 280 nm) de $0,361 \text{ mW cm}^{-2}$. Estes valores foram determinados posicionando-se a fonte luminosa exatamente a 20 cm do detector dos radiômetros - UV Light Meter Instrutherm, modelos MRUR 200 e MRUR 202.

III.3. Imobilização de dióxido de titânio

III.3.1. Imobilização de dióxido de titânio (P25) em vidro

O TiO_2 utilizado nos estudos, nos quais se empregou o fotocatalisador imobilizado, foi adquirido da empresa Degussa. Este material é comercialmente conhecido como TiO_2 P25 e possui as seguintes características declaradas pelo fabricante:

- Área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;

- Composição cristalina de 80% anatase e 20% rutilo;
- Tamanho médio de partícula de 30 nm.

Imobilizou-se o fotocatalisador em suporte de vidro com formato cilíndrico de forma que se ajustasse ao reator utilizado para os processos de fotocátalise heterogênea (item III.2), conforme ilustrado na Figura III.2.

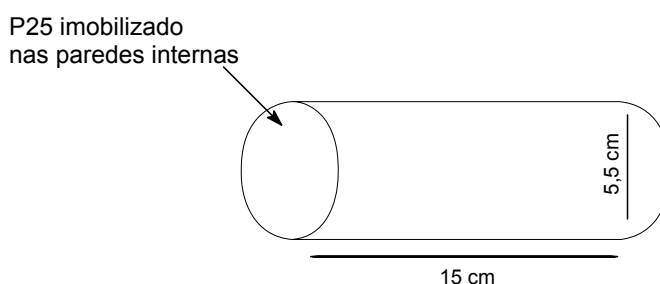


Figura III.2. Cilindro de vidro contendo P25 imobilizado para emprego no processo de fotocátalise heterogênea.

Primeiramente, a superfície dos suportes foi limpa com detergente neutro (Extran) e etanol. Os suportes foram transferidos para estufa a 150 °C durante 12 horas, e posteriormente resfriados em dessecador. Antes de realizar a imobilização do fotocatalisador, passou-se hexano a fim de retirar qualquer resíduo de gordura da superfície. A pasta contendo P25 para imobilização foi preparada conforme procedimento descrito a seguir.

Em um béquer de 100 mL adicionou-se 14 g L⁻¹ de álcool polivinílico (PVA-DuPont Packaging & Industrial Polymers) sob vigorosa agitação e aquecimento a 80 °C, até completa dissolução do polímero. Em seguida adicionou-se 120 g L⁻¹ P25 a solução. Deixou-se essa mistura sob aquecimento e agitação por aproximadamente 1 hora. Obteve-se uma pasta homogênea, espessa e viscosa.

Passou-se então a pasta na superfície interna do suporte, com o auxílio de um bastão de vidro. Deixou-se secar a temperatura ambiente durante 12 horas.

Posteriormente, realizou-se a calcinação a temperatura de 450 °C em uma mufla (EDG modelo FC2) a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, mantendo-se o patamar de temperatura máxima por 1 hora. Finalmente, deixou-se o suporte contendo o fotocatalisador resfriar naturalmente até temperatura ambiente. Este procedimento de imobilização do P25 ao suporte e posterior calcinação foi repetido 4 vezes.

III.3.2. Imobilização de dióxido de titânio (P25)/SiO₂ em vidro

Foi utilizado suporte de vidro sob o formato cilíndrico com as mesmas dimensões descritas no item anterior. Da mesma forma, o procedimento experimental empregado foi semelhante, porém sob o diferencial da adição de 3 g L⁻¹ de sílica gel (Merck) a pasta contendo o fotocatalisador. O processo de passagem do fotocatalisador na superfície do vidro seguido pela calcinação também foi repetido 4 vezes neste caso.

III.3.3. Teste de resistência mecânica do fotocatalisador imobilizado

Verificou-se a resistência mecânica dos filmes de TiO₂, inicialmente imobilizados sobre lâminas de vidro para microscopia.

Foram preparadas várias pastas com P25 e PVA, com diferentes proporções entre eles. As lâminas contendo o fotocatalisador imobilizado foram calcinadas em uma faixa de temperatura que variou de 350 a 500 °C, com tempos de permanência de 30 a 180 minutos.

A fim de verificar a aderência do fotocatalisador ao suporte, desenvolveu-se um teste de resistência mecânica. Este teste consistia na imersão da lâmina contendo o fotocatalisador em um béquer com água destilada sob agitação magnética durante várias horas, conforme esquema apresentado na Figura III.3. Por meio da análise gravimétrica das lâminas contendo o fotocatalisador, fez-se a opção das melhores condições experimentais para imobilização.

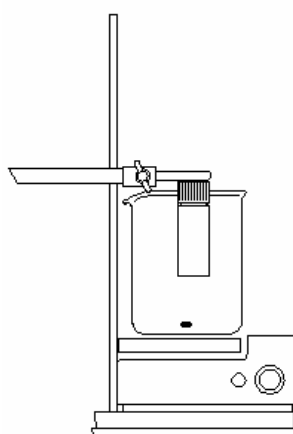


Figura III.3. Sistema empregado para testes prévios de resistência mecânica do fotocatalisador imobilizado.

III.4. TiO_2 incorporado sobre diferentes substratos porosos

III.4.1. Síntese do TiO_2 utilizado como referência

Partículas nanocristalinas de dióxido de titânio foram preparadas pelo método sol-gel por meio da condensação de tetraisopropóxido de titânio (TTIP - $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$ – Acros Organics) em solução de isopropanol.

Preparou-se uma solução com as requeridas quantidades de TTIP em isopropanol (Merck) (TTIP: *i*-PrOH razão massa/massa 1:8) e agitou-se esta mistura a temperatura ambiente durante 45 minutos, após adicionou-se água

destilada sob uma razão molar de 160 H₂O:TTIP. Esta mistura foi agitada por mais 60 minutos. Posteriormente filtrou-se em sistema Millipore com membrana de 0,45 µm, o sólido obtido foi seco a 110 °C durante 12 horas. A cristalização do fotocatalisador sintetizado foi realizada pelo aquecimento a temperatura de 550 °C em uma mufla EDG modelo FC2 a uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, mantendo-se o patamar de temperatura máxima por 1 hora.

Este TiO₂ sintetizado foi utilizado como referência para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais de TiO₂ incorporados a substratos porosos sintetizados.

III.4.2. Síntese do TiO₂ sobre alumina

Inicialmente, a solução com as requeridas quantidades de TTIP em isopropanol foi adicionada ao erlenmeyer contendo o substrato poroso, no caso alumina (Al₂O₃-Vetec), e deixado sob agitação durante 45 minutos. As etapas subsequentes foram realizadas da mesma forma descrita no item III.4.1.

III.4.3. Síntese do TiO₂ sobre zirconia

A mesma rota sintética descrita no item III.4.1. foi utilizada para síntese dos fotocatalisadores empregando-se óxido de zircônio (ZrO₂, Meldform metals) como substrato poroso.

III.4.4. Síntese do TiO₂ sobre sílica gel

A mesma rota sintética descrita no item III.4.1. foi utilizada para síntese dos fotocatalisadores empregando-se sílica gel (SiO₂, Merck) como substrato poroso.

III.4.5. Síntese do TiO_2 sobre sílica mesoporosa ordenada (SMO)

A mesma rota sintética descrita no item III.4.1. foi utilizada para síntese dos fotocatalisadores empregando-se SMO do tipo FDU-1 como suporte. A SMO utilizada foi sintetizada pelo grupo do professor Dr. Jivaldo R. Matos/IQ-USP e os principais aspectos referentes a sua síntese são descritos no próximo item.

III.4.5.1. Síntese da SMO de estrutura cúbica e funcionalização

A SMO cúbica foi preparada em meio ácido (HCl – Synth - 2 mol L^{-1}) utilizando como fonte de sílica TEOS (tetraetil ortossilicato) e como agente direcionador de estrutura o copolímero tribloco Vorasurf[®] (Dow Chemicals) solubilizado em etanol. O tratamento hidrotérmico da mistura obtida após 24 horas de agitação foi realizado a 100°C em estufa por 24 horas, em seguida foi filtrado, lavado e seco em dessecador a vácuo. O material sintetizado foi calcinado a 540°C em atmosfera de N_2 seguido de ar com isoterma de 200 minutos. A medida da área superficial da SMO sintetizada foi obtida conforme procedimento apresentado no item III.5, sendo de $440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

III.4.5.2. Caracterização de $\chi\text{TiO}_2(\text{SMO})$ através de SAXRD (Small angle X-ray diffraction)

Os experimentos de difração de raios-X a baixo ângulo foram feitos em um gerador de raios-X de ânodo rotatório da marca Rigaku, operando a 50 kW, 250 mA e utilizando uma radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). As distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração. A faixa de vetores de onda utilizada foi $0,008 \text{ \AA}^{-1} < q < 35 \text{ \AA}^{-1}$. A

detecção foi feita por 2 horas em um detector de placa de imagem (*image plate*) para registrar o vetor de espalhamento $(4\pi\sin\theta)/\lambda$, sendo “q” metade do ângulo de espalhamento. A geometria da linha e o foco do sistema foram obtidos por colimação em fenda. O espalhamento do suporte da amostra foi subtraído da medida de intensidade total. As amostras foram acondicionadas dentro de um tubo de quartzo de 2 mm de espessura.

III.4.5.3. Caracterização de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ através de XRD

Os difratogramas foram obtidos em um aparelho Rigaku – Multiflex, operando a 40 eV, 30 mA e utilizando uma radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$, com um intervalo angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. O passo de contagem empregado foi de $0,03^\circ$ e o tempo de contagem de 3 segundos. As fendas empregadas foram: $1^\circ/10 \text{ mm}/1^\circ/0,3 \text{ mm}/0,6 \text{ mm}$.

III.4.5.4. Caracterização de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ por retroespalhamento Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Medidas de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foram realizadas utilizando um feixe de íons He^+ , com energia na faixa de 2,2 MeV, carga $Q = 20 \mu\text{C}$, corrente $I = 30 \text{ nA}$ e ângulo de detecção 170° . Os dados de RBS foram analisados através do programa SIMRA e as densidades atômicas (átomos cm^{-2}) de Ti, Si e O foram obtidas.

III.4.6. TiO₂ incorporado a carvão ativado

III.4.6.1. Incorporação de P25 sobre superfície de carvão ativado

O fotocatalisador incorporado sobre a superfície de carvão ativado (CA - Merck) foi preparado misturando-se P25 e CA, com uma razão de 75:25 de P25:CA (m/m) e posterior calcinação a 500 °C durante uma hora e sob vazão de N₂ de 30 mL min⁻¹. A fim de comparar o efeito da calcinação sobre a atividade fotocatalítica do material, também foi utilizado o material nas mesmas proporções, porém sem a posterior calcinação.

III.4.6.2.1. Síntese do TiO₂ sobre superfície de carvão ativado

A mesma rota sintética descrita no item III.4.1. foi utilizada para síntese dos fotocatalisadores empregando-se carvão ativado como substrato poroso.

III.5. Determinação da área superficial dos catalisadores

As áreas superficiais dos catalisadores foram obtidas pela análise de adsorção de nitrogênio - Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando medidas de ponto único com $P/P_0 = 0,3$. O aparelho utilizado foi Quantacrome 100E.

III.6. Estudo cinético

Alíquotas de 400 mL de solução aquosa de fenol foram submetidas ao processo de fotocatalise heterogênea a temperatura ambiente utilizando-se o reator descrito no item III.2. A vazão de entrada de O₂ foi ajustada para 15 L h⁻¹. Inicialmente, o fotocatalisador era mantido em contato com a solução do poluente durante 15 minutos, somente após esse período a fonte de radiação era ativada. A

cinética de degradação/mineralização da solução de fenol foi acompanhada retirando-se pequenas alíquotas de 7 mL durante 120 minutos em intervalos de 30 minutos. Após o tratamento, o catalisador foi separado das amostras utilizando-se sistema de filtração (Millipore) em membrana (0,45 µm).

Para realizar o estudo cinético de degradação obtido pelo processo de fotocatalise heterogênea empregando o TiO₂ imobilizado em vidro e também os fotocatalisadores obtidos por meio da incorporação de substratos porosos, pode-se fazer uma abordagem assumindo-se que o processo de tratamento proposto conduz a reações de degradação que seguem a cinética de pseudo-primeira ordem. Assim estas reações podem ser representadas pela expressão:



onde:

C simboliza o parâmetro de avaliação;

C_{oxid} simboliza os intermediários e/ou produtos finais;

k é a constante de velocidade;

R pode ser HO•

Como a concentração de R é muito maior, devido ao fluxo contínuo de geração de espécies oxidantes, pode-se considerar estacionária com relação à de C, assumindo que a cinética de reação, só depende da taxa de remoção de C.

Assim a cinética de degradação promovida pelo processo oxidativo estudado pode ser expressa de acordo com a equação 25, (exemplo apresentado na Figura III.4).

$$dC/dt = k_{\text{exp}}C \quad [25]$$

onde k_{exp} é a constante de pseudo-primeira ordem. Esta constante pode ser determinada graficamente através da linearização da equação 25. Da qual obteve-se a seguinte expressão:

$$-\ln(C/C_0) = k_{\text{exp}} t \quad [26]$$

onde C_0 e C são as concentrações do poluente no tempo 0 e t , respectivamente.

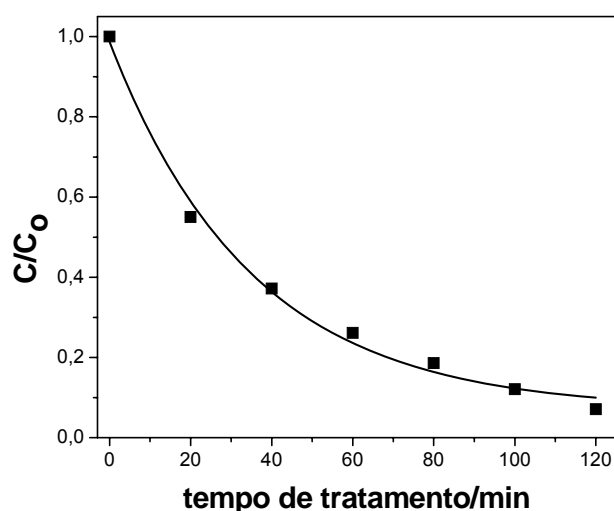


Figura III.4. Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ como fotocatalisador.

Plotando-se um gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de tratamento e a partir de regressão linear desta curva é possível obter a constante cinética de pseudo-primeira ordem, Figura III.5.

Os gráficos de remoção de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento apresentados no capítulo seguinte, demonstraram perfis similares ao observado por sistemas que seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Rigorosamente, a abordagem do modelo cinético de pseudo-primeira ordem não pode ser aplicada diretamente à modelagem da cinética da

mineralização, pois a concentração de carbono orgânico total não corresponde a uma única espécie, mas sim ao composto alvo remanescente e a todos os eventuais sub-produtos gerados devido à sua oxidação incompleta, que podem possuir reatividades extremamente distintas frente às espécies oxidantes empregadas.

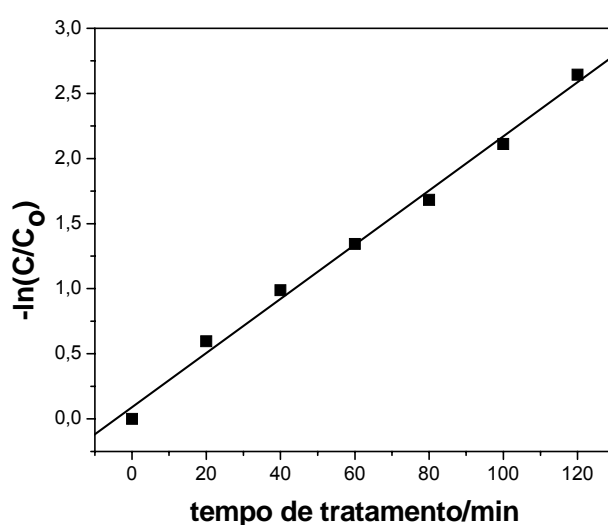


Figura III.5. Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para degradação de fenol utilizando $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ como fotocatalisador.

Feita esta consideração, neste trabalho adotou-se que o teor de carbono orgânico dissolvido (COD) correspondia a um parâmetro global, para o qual foi verificada a taxa de redução em função do tempo de tratamento. Neste caso, tal qual nos sistemas ordinários de pseudo-primeira ordem, buscou-se avaliar a cinética de remoção de COD determinando-se uma constante aparente de remoção entre a teor de mineralização e o tempo de tratamento (k_{obs}).

III.7. Controle analítico

Os teores de redução da concentração e mineralização de fenol foram determinados comparando-se as amostras das soluções de fenol após diferentes tempos de tratamento com soluções nas mesmas condições reacionais antes das respectivas etapas de tratamento (C/C_0).

III.7.1. Determinação da taxa de degradação

A quantificação da degradação, ou seja, a redução na concentração inicial de fenol foi avaliada espectrofotometricamente, conforme procedimento 5530 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*¹⁵⁴. Este método baseia-se na reação do fenol com 4-amino-antipirina, na presença de persulfato de potássio em pH 10. Nestas condições obtém-se um complexo colorido, cuja intensidade da coloração é diretamente proporcional à concentração dos compostos fenólicos presentes na amostra. As absorbâncias das amostras foram monitoradas utilizando-se um espectrofotômetro Femto modelo 700S, no comprimento de onda de 510 nm.

III.7.2. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)

Carbono orgânico total (COT) é o parâmetro de maior relevância para quantificar a matéria orgânica em amostras de água e efluentes aquosos. O COT de uma amostra de água pode ser composto de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico volátil (VOC) (referido também como carbono orgânico purgável, COP), carbono orgânico suspenso (COS) (também chamado de carbono

orgânico particulado, COPd) e carbono orgânico não-purgável (CONP) (Figura III.6.)²¹.

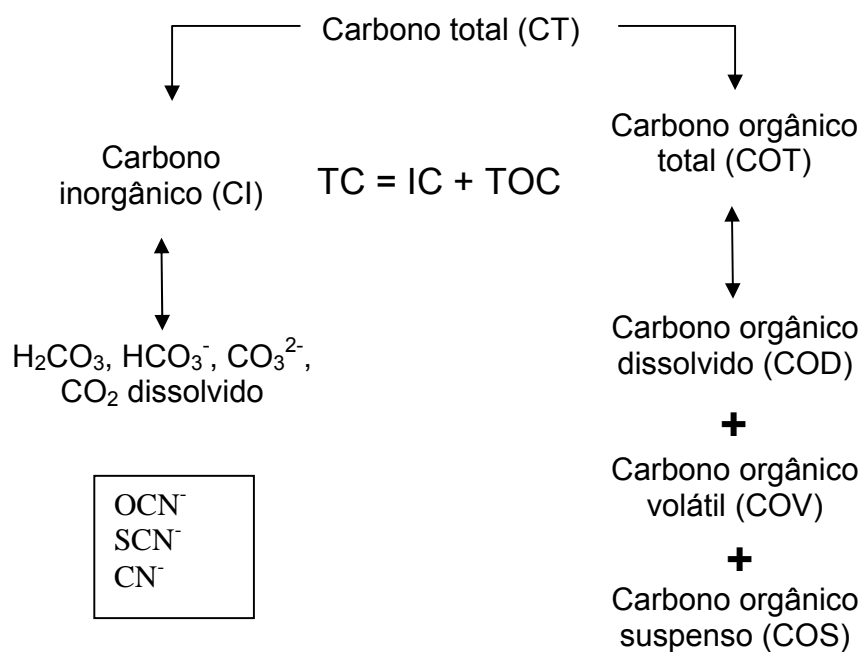


Figura III.6. Composição do parâmetro analítico de carbono total²¹.

COD é definido como a fração de COT da amostra que passa através de um sistema de filtração com membrana tendo como diâmetro de poro 0,45 µm. A redução de COD caracteriza a mineralização da matéria orgânica contida na amostra quer seja por processos químicos ou biológicos.

Avaliou-se o teor de mineralização da substância alvo, ou seja, a oxidação da matéria orgânica (no caso fenol) a CO₂, água e ácidos inorgânicos, por meio da medida da concentração de COT, neste trabalho COD, uma vez que todas as amostras foram filtradas antes de serem analisadas, conforme procedimento 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*¹⁵⁴.

A técnica de determinação de COT é baseada na oxidação catalítica da matéria orgânica, sendo realizadas duas determinações: carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI); o COT é calculado através da equação 27:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad [27]$$

Determina-se o CT através da introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de, aproximadamente, 670 °C, dotada de um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio. Nestas condições, a água é vaporizada e o carbono do analito transformado em CO₂, sendo posteriormente quantificado em um analisador de infravermelho não dispersivo. Já o CI é medido injetando-se as amostras em uma câmara de reação que contém ácido fosfórico. Neste reator o CI (carbonatos e bicarbonatos) é convertido em CO₂, o qual é quantificado da mesma forma descrita anteriormente. Todas as determinações de COT foram realizadas em um analisador da marca Shimadzu TOC – 5000A.

III.7.3. Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um aparelho Qualxtron Model 8010 com eletrodo de vidro combinado e sistema de compensação automática de temperatura (ATC).

III.7.4. Determinação da temperatura

As medidas de temperatura (°C) foram realizadas utilizando-se um termômetro digital portátil com sensor de aço inoxidável, escala de -50 à +200 °C, Spenser Scientific.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Imobilização do fotocatalisador sobre suporte inerte

Um crescente número de trabalhos têm reportado a eficiência de processos fotocatalíticos na degradação de compostos poluentes empregando principalmente TiO_2 como catalisador, conforme ilustrado na Figura I.3. Para os processos conduzidos em meio aquoso, a abordagem mais utilizada é o emprego do TiO_2 sob a forma de suspensão. Porém, conforme apresentado anteriormente, as partículas de TiO_2 possuem tamanho médio de 30 nm, acarretando na necessidade de uma etapa de pós-tratamento para separar o fotocatalisador do efluente tratado. E esta etapa de separação requer técnicas extremamente morosas, tornando-se um obstáculo de extrema relevância em relação à aplicabilidade do processo em escala industrial.

Uma das alternativas para contornar esta dificuldade é o emprego do fotocatalisador sob a forma imobilizada, eliminando assim a etapa de pós-tratamento para recuperá-lo, tornando possível ainda o emprego de sistemas em fluxo, o que contribui para diminuição do tempo de residência do efluente no processo de tratamento, e consequentemente, aumentando a taxa de efluente tratado.

Dentro deste contexto, neste trabalho utilizou-se vidro como alternativa de material suporte para imobilização do fotocatalisador comercial P25. Este material é amplamente utilizado para esta finalidade por ser quimicamente inerte, além de apresentar custo relativamente baixo.

IV.1.1. Imobilização de TiO₂ (P25) sobre suporte de vidro

O primeiro método, empregado neste trabalho, para imobilização do fotocatalisador sobre o suporte de vidro consistiu na utilização do método sol-gel, ou seja, a formação do TiO₂ por meio da hidrólise e condensação de um alcoóxido de titânio, adicionando também P25 a esta solução¹⁵⁵. A suspensão obtida foi então passada sobre vidro, inicialmente em lâminas para microscopia, e submetidas à calcinação com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até atingir a temperatura de 550 °C, mantendo-se este patamar durante 1 hora.

Um parâmetro importante a ser avaliado quando se trata de imobilização de fotocatalisadores é a estabilidade da aderência ao suporte utilizado. Para avaliar este parâmetro empregou-se um teste de resistência mecânica nas lâminas contendo o fotocatalisador imobilizado através da metodologia citada acima. Em no máximo 30 minutos, observou-se que aproximadamente 20% do fotocatalisador desprendia-se do suporte, conferindo ao material uma baixa resistência mecânica.

Outra metodologia foi então empregada para imobilizar o fotocatalisador no suporte de vidro, a qual consistia na preparação de uma pasta contendo P25. Esta pasta formada era produto do aquecimento de álcool poli(vinílico) (PVA) dissolvido em água com P25.

Várias proporções entre P25 e PVA e temperaturas de calcinação diferentes foram testadas antes de definir a metodologia a ser empregada, e o parâmetro adotado para esta definição mais uma vez foi o teste de resistência mecânica. Otimizou-se a metodologia adotando-se uma proporção (m/m) de PVA, P25 e água destilada de 0,005/0,045/1, respectivamente. Posteriormente, confeccionou-se um

suporte de vidro que se ajustasse as dimensões do reator empregado para degradação de fenol (item III.2). Efetuou-se a imobilização do fotocatalisador na superfície interna deste suporte em formato cilíndrico por meio de 4 camadas sobrepostas, resultando em uma massa final de P25 imobilizada de 1,54 gramas. Este suporte posteriormente foi encaixado no reator, de maneira tal que a solução a ser tratada ficasse concentrada na região entre o P25 imobilizado e a fonte de radiação UV.

O desempenho obtido utilizando P25 sob a forma imobilizada no processo de mineralização de fenol é apresentado na Figura IV.1.

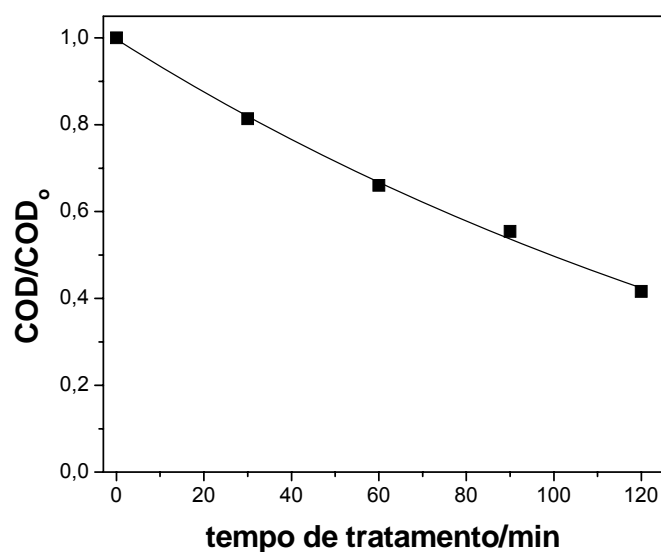


Figura IV.1. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento utilizando P25 imobilizado sobre suporte de vidro. vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W; massa de TiO_2 imobilizado = 1,54 g.

Com 120 minutos de tratamento, o teor de mineralização de fenol observado foi correspondente a 59%. Conforme já mencionado anteriormente, a imobilização

do fotocatalisador acarreta em uma redução no desempenho obtido⁶². Para mesma solução de fenol em condições experimentais similares, obteve-se uma mineralização de 78% quando empregou-se TiO₂ P25 em suspensão com uma carga igual a 0,5 g L⁻¹. Porém a comparação entre os dois sistemas deve ser realizada de maneira criteriosa, uma vez que nem toda a massa de TiO₂ imobilizado está em contato com a solução do poluente a ser degradado, já que a metodologia empregada durante a imobilização leva à formação de multicamadas com espessura na ordem de μm . Além disto, o sistema imobilizado apresentou como principal vantagem, a eliminação da etapa de pós-tratamento, para recuperação do fotocatalisador.

Após realizar-se replicata do processo empregando o TiO₂ P25 imobilizado, o teor de mineralização obtido para o tempo de tratamento de 120 minutos foi de 33% (Figura IV.2.). Além da redução da porcentagem de mineralização, também observou-se uma redução no valor da constante aparente de remoção de COD, de $k_{\text{obs}} = 7,13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ obtida inicialmente, para $k_{\text{obs}} = 3,31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Os processos fotocatalíticos podem favorecer a formação de espécies intermediárias de reação radicalares, podendo levar à formação de subprodutos de degradação de natureza polimérica, como por exemplo, polifenóis¹⁵⁶, os quais podem se adsorver na superfície do fotocatalisador. Esta pode ser uma das justificativas para explicar a queda na eficiência fotocatalítica observada. Ao final do processo, observou-se a formação de uma camada levemente escura na superfície do fotocatalisador imobilizado, o que pode ter ocasionado a sua inativação parcial.

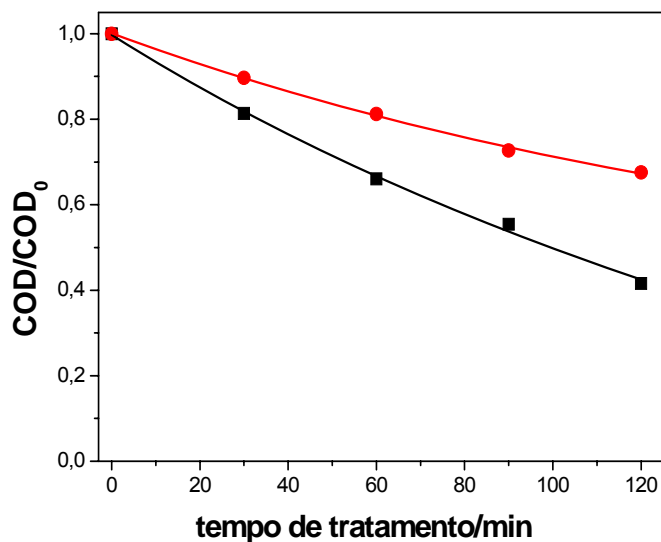


Figura IV.2. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento utilizando P25 imobilizado sobre suporte de vidro. -■- primeira replicata; -●- segunda replicata; vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W ; massa de TiO_2 imobilizado = $1,54 \text{ g}$.

A fim de reestabelecer a atividade fotocatalítica do P25 imobilizado aplicou-se um tratamento térmico entre processos sucessivos. A calcinação foi realizada com uma taxa de aquecimento de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com um patamar a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 minutos, para garantir que subprodutos poliméricos da degradação de fenol pudessem ser eliminados.

Quando reutilizado, após o tratamento térmico, o fotocatalisador demonstrou o reestabelecimento da atividade fotocatalítica, pois o desvio padrão relativo médio obtido foi de 5%, conforme apresentado na Figura IV.3.

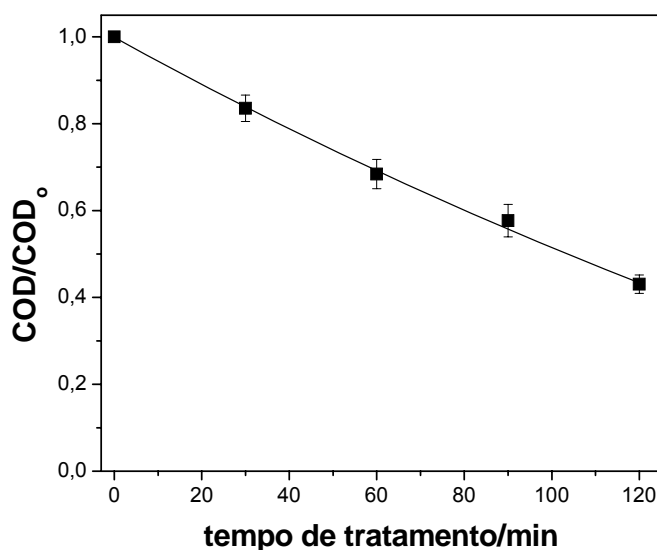


Figura IV.3. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento apresentada pelas replicatas utilizando P25 imobilizado suporte de vidro após tratamento térmico entre os processos. vazão de $O_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Este resultado corrobora com a hipótese de que uma ineficiente/incompleta mineralização leva à formação de subprodutos, que se adsorvem a superfície do fotocatalisador imobilizado inativando-o parcialmente.

IV.1.2. Imobilização de TiO_2 (P25)/ SiO_2 em vidro

Com o intuito de aprimorar a característica de aderência do fotocatalisador ao suporte, adicionou-se sílica gel à composição da pasta formada entre P25 e PVA, (item III.3.2.). Isto facilitou a passagem da pasta contendo o fotocatalisador no suporte de vidro.

Três replicatas do processo foram efetuadas empregando-se a etapa de calcinação do fotocatalisador entre elas. A eficiência fotocatalítica frente à

mineralização de fenol pode ser observada na Figura IV.4. O desempenho de 53% no teor de mineralização, em 120 minutos, foi muito similar ao obtido quando utilizou-se somente P25 imobilizado, 59%. Porém o valor da constante aparente de remoção de COD foi inferior, de $k_{obs} = 5,82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

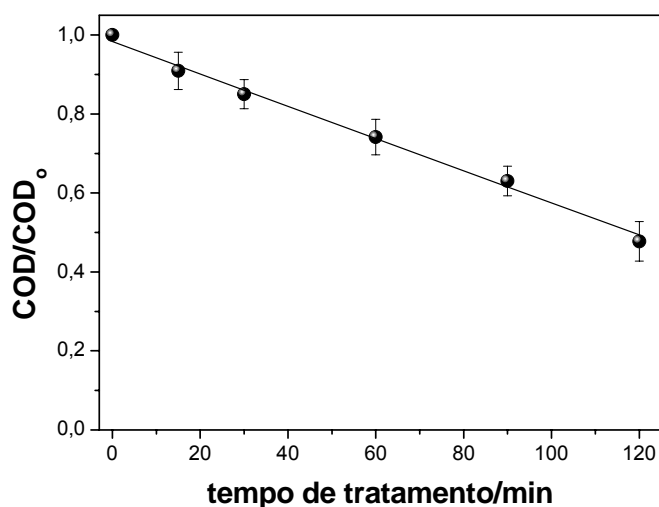


Figura IV.4. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento utilizando P25/SiO₂ imobilizado em suporte de vidro com tratamento térmico do fotocatalisador entre os processos. Vazão de O₂ = 15 L h⁻¹, [fenol]₀ = 0,250 g L⁻¹, volume = 0,4 L, potência da lâmpada = 125 W, massa de P25/SiO₂ imobilizado = 1,52 g.

Os resultados podem ser considerados satisfatórios, uma vez que o material contendo P25/SiO₂ possui uma menor proporção de fotocatalisador e as replicatas do processo apresentaram desvio padrão relativo médio de 6%. Além disso, a adição de SiO₂ conferiu uma melhor resistência mecânica e facilidade de imobilização no suporte de vidro quando comparado ao que continha somente P25.

Os desempenhos obtidos empregando o fotocatalisador sob a forma imobilizada, demonstraram-se extremamente atraentes para aplicação do processo em escala industrial, pois se eliminou a etapa de filtração, um dos principais fatores limitantes para aplicação do processo, obtendo-se teores reprodutíveis de mineralização e boa resistência mecânica quando o fotocatalisador foi reutilizado. Outra vantagem conferida pela imobilização do fotocatalisador é a maior flexibilidade apresentada no desenvolvimento de reatores que possibilitem um maior aproveitamento energético da radiação.

Apesar disto, a eficiência fotocatalítica obtida empregando o fotocatalisador imobilizado quando comparado ao sistema em suspensão, apresenta desempenho inferior, devido às limitações no processo de transferência de massa e redução da área superficial ativa do fotocatalisador, como já mencionado anteriormente. Nas etapas posteriores deste trabalho, buscaram-se estratégias que pudessem contornar essas limitações inerentes ao processo de imobilização por meio da incorporação de TiO_2 a substratos porosos.

IV.2. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO_2 incorporado sobre diferentes substratos porosos

No desenvolvimento desta etapa do trabalho, optou-se por sintetizar TiO_2 ao invés de utilizar o material comercialmente disponível (P25), para que uma maior interação entre o TiO_2 e os substratos porosos pudesse ser obtida. Além disso, por meio da síntese do TiO_2 pode-se obter uma melhoria nas características superficiais, tais como: área superficial, tamanho de partícula, forma das partículas, etc¹⁵⁷.

Adotou-se o método sol-gel para síntese de TiO_2 , pois estudos realizados pelo nosso grupo, apontaram algumas vantagens sobre outras técnicas de obtenção, tais como: (a) homogeneidade e obtenção de materiais com alta pureza; (b) flexibilidade e facilidade na introdução de dopantes e (c) simplicidade no processo de síntese¹⁵⁸.

Buscou-se sintetizar o TiO_2 incorporado a substratos porosos, com isso esperava-se um aumento na área superficial, tendo como finalidade promover uma maior interação entre o poluente e o fotocatalisador e, conseqüentemente, uma maior eficiência na degradação do composto alvo. Dentro deste contexto, diferentes materiais, foram utilizados como substratos porosos para síntese do TiO_2 e posterior emprego fotocatalítico sob a forma de suspensão, tais como: óxido de alumínio (alumina, Al_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2), sílica gel (SiO_2), sílica mesoporosa ordenada (SMO) e carvão ativado.

IV.2.1. Síntese de TiO_2 utilizando Al_2O_3 como substrato poroso

Estudos recentes reportam que a adição de Al_2O_3 pode promover o aumento da estabilidade da fase cristalina anatase do TiO_2 , retardando a transformação da fase anatase em rutilo^{113,114}. Desta forma, empregou-se Al_2O_3 como substrato poroso para a síntese de TiO_2 (item III.4.2.). Diferentes proporções entre os componentes (TiO_2 e Al_2O_3) foram utilizadas, conforme apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Fotocatalisador	%TiO ₂	%Al ₂ O ₃
20TiO ₂ (Al ₂ O ₃)	20	80
40TiO ₂ (Al ₂ O ₃)	40	60
80TiO ₂ (Al ₂ O ₃)	80	20

A atividade fotocatalítica do material misto sintetizado, bem como, a influência da variação da porcentagem de TiO₂ presente neste material, pode ser observada na Figura IV.5.

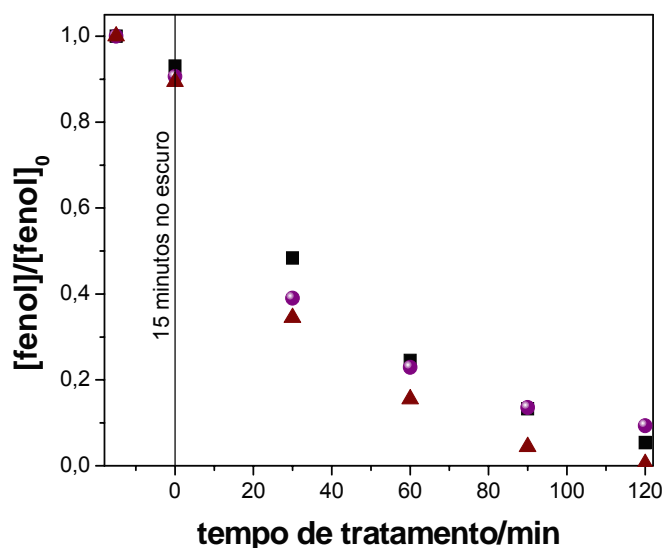


Figura IV.5. Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -■- 20TiO₂(Al₂O₃); -●- 40TiO₂(Al₂O₃); -▲- 80TiO₂(Al₂O₃); [TiO₂.(Al₂O₃)] = 0,5 g L⁻¹, vazão de O₂ = 15 L h⁻¹, [fenol]₀ = 0,250 g L⁻¹, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Ao final de 120 minutos de tratamento, os teores de degradação de fenol alcançaram valores superiores a 90% para todos os fotocatalisadores testados.

Somente com a determinação da concentração inicial de fenol, não foi possível inferir se a variação das porcentagens de TiO_2 no material influencia nas taxas de degradação.

Por meio dos resultados apresentados na Figura IV.6, os quais mostram a cinética de mineralização de fenol, pode-se observar uma diferença no desempenho fotocatalítico do material, empregando diferentes porcentagens de TiO_2 .

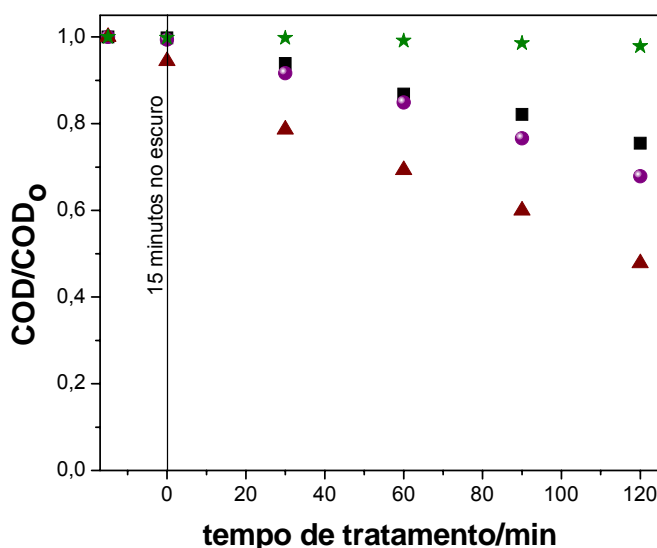


Figura IV.6. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $\times \text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -★- Adsorção Al_2O_3 ; -■- 20 $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -●- 40 $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; -▲- 80 $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$; $[\text{TiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Quando se observa o desempenho dos fotocatalisadores utilizados ao longo de 120 minutos de tratamento, pode-se inferir que o fotocatalisador 20 $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ apresentou a menor eficiência, com pouco mais de 20% de remoção de matéria orgânica. Aumentando-se a porcentagem de TiO_2 ocorreu um aumento na

eficiência fotocatalítica, porém não havendo uma correlação linear entre a proporção de TiO_2 e o teor de mineralização obtido. O fotocatalisador $40\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ mineralizou apenas 25% da matéria orgânica, já para o fotocatalisador $80\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ o teor de mineralização obtido foi de 50% com uma constante aparente de remoção de COD de $k_{\text{obs}} = 5,82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Tabela IV.2).

Realizou-se análise de área superficial BET do fotocatalisador sintetizado com 80% de TiO_2 . A área superficial obtida foi igual a $104,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo um valor elevado, uma vez que somente o substrato poroso de Al_2O_3 possui área superficial de $16,47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o TiO_2 sintetizado como referência $24,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que acarretaria na necessidade de uma replicata deste resultado, porém isso não foi possível.

Tabela IV.2. Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
$20\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$2,32 \pm 0,08$	0,9983
$40\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$3,18 \pm 0,16$	0,9958
$80\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$5,82 \pm 0,38$	0,9936

IV.2.2. Síntese de TiO_2 utilizando óxido de zircônio como substrato poroso

Óxidos mistos de TiO_2 utilizando ZrO_2 como suporte foram sintetizados empregando-se o mesmo procedimento do item anterior (item III.4.3.), com porcentagens de TiO_2 de 20, 40 e 80% no material. Na Figura IV.7. são apresentadas as reduções dos teores de COD obtidas em função do tempo de tratamento, empregando os materiais sintetizados.

Em 120 minutos de tratamento, obteve-se 25% de mineralização de fenol utilizando o fotocatalisador com 20% de TiO_2 em sua composição. Quando a porcentagem de TiO_2 é dobrada, um aumento proporcional foi obtido na teor de mineralização, ou seja, para 40% de TiO_2 obteve-se 50% de redução da matéria orgânica. Passando de 40 para 80% de TiO_2 na composição da amostra, não se observa acréscimo no desempenho fotocatalítico, sendo os valores obtidos tanto para o teor de mineralização, quanto para constante aparente de remoção de COD muito próximos, conforme mostradas na Tabela IV.3.

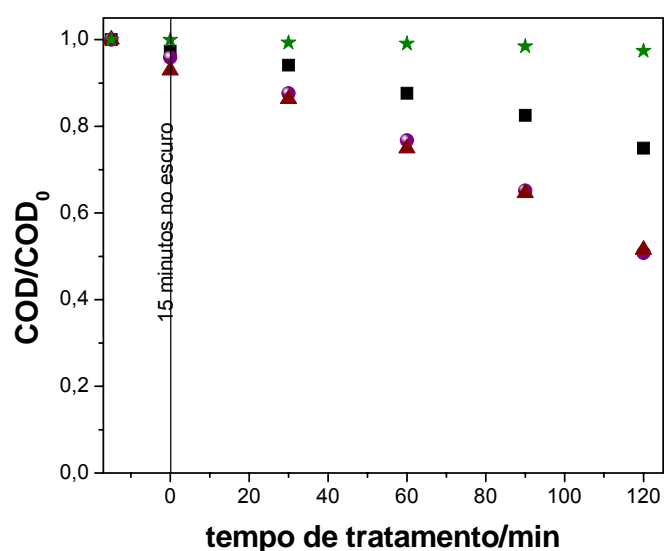


Figura IV.7. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$:-★- Adsorção ZrO_2 ; -■- 20 $\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$; -●- 40 $\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$; -▲- 80 $\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$; $[\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Tabela IV.3. Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
20TiO ₂ (ZrO ₂)	$2,36 \pm 0,12$	0,9961
40TiO ₂ (ZrO ₂)	$5,50 \pm 0,46$	0,9895
80TiO ₂ (ZrO ₂)	$5,39 \pm 0,31$	0,9949

Os resultados obtidos da análise de área superficial BET são apresentados na Tabela IV.4, conforme pode ser observado o catalisador com a menor proporção de TiO₂ também possuía menor área superficial. Já os fotocatalisadores com 40 e 80% de TiO₂ em sua composição apresentaram valores muito próximos de área superficial.

Tabela IV.4. Área superficial para os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$.

Fotocatalisadores	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Dióxido de zircônio (ZrO ₂)	15,07
20TiO ₂ (ZrO ₂)	31,03
40TiO ₂ (ZrO ₂)	53,14
80TiO ₂ (ZrO ₂)	54,82

De certa forma era esperado que uma maior proporção de dióxido de titânio no material sintetizado proporcionasse um aumento na eficiência fotocatalítica do material. Porém, obtiveram-se teores de mineralização muito semelhantes (em torno de 50%) utilizando-se fotocatalisadores com 40 e 80% de TiO₂ em suas composições.

IV.2.3. Síntese de TiO_2 utilizando sílica-gel como substrato poroso

Recentemente, resultados da atividade fotocatalítica de óxidos mistos de dióxido de titânio/sílica têm demonstrado que estes materiais muitas vezes são mais eficientes do que quando se utiliza dióxido de titânio puro¹³⁷⁻¹³⁹.

Materiais com diferentes porcentagens de TiO_2 , empregando-se sílica-gel comercial como substrato poroso, foram sintetizados (item III.4.4). As proporções empregadas entre os componentes para síntese de cada material são apresentadas na Tabela IV.5.

Tabela IV.5. Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$.

Fotocatalisador	% TiO_2	% SiO_2
10 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	10	90
25 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	25	75
50 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	50	50
60 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	60	40
75 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	75	25

O efeito destas diferentes proporções de TiO_2 na atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores é apresentado na Figura IV.8. Pode-se observar que para a maioria dos fotocatalisadores sintetizados, utilizando sílica-gel como suporte, ocorre uma redução na concentração inicial de fenol superior a 80%, com tempo de tratamento de 120 minutos. À medida que se aumenta a porcentagem de TiO_2 nos materiais sintetizados, incrementos discretos no desempenho fotocatalítico foram observados, mas quando considerado o desvio padrão relativo das replicatas não foram estatisticamente diferentes (teste T).

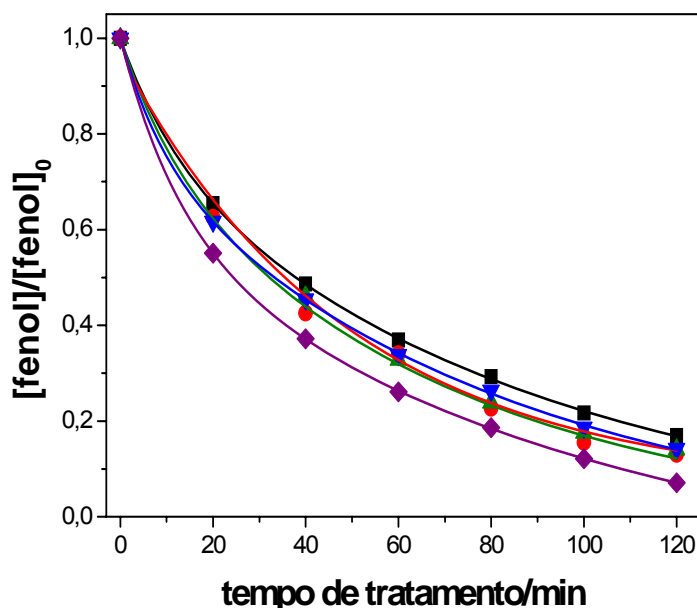


Figura IV.8. Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -■- $10\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -●- $25\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -▲- $50\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -▼- $60\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; -◆- $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$; $[x\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, potência da lâmpada = 125 W .

Quando se triplica a porcentagem de TiO_2 no material sintetizado (25% para 75%) obteve-se somente 6% de aumento na degradação de fenol. Segundo dados da literatura¹³⁷, o aumento da porcentagem de TiO_2 leva à diminuição na área superficial do fotocatalisador suportado. Esta redução na área superficial deve ter levado à discreta diferença observada na eficiência dos fotocatalisadores, uma vez que ocorre, concomitantemente, um aumento no tamanho de partícula, favorecendo o fenômeno de recombinação do par elétron/lacuna do fotocatalisador, à medida que se aumenta a porcentagem de TiO_2 no material.

Muitas vezes a diferença entre a eficiência dos fotocatalisadores está relacionada não somente ao quanto se obtém de degradação ou mineralização em determinado tempo de tratamento, mas também a constante cinética da velocidade

de degradação. Desta forma, buscou-se ainda avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais empregados por meio de parâmetros cinéticos.

Na Tabela IV.6 são apresentadas as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e os coeficientes de correlação obtidos para redução da concentração inicial de fenol, empregando os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ contendo diferentes porcentagens de TiO_2 .

Tabela IV.6. Constante de pseudo-primeira ordem e coeficiente de correlação para redução de fenóis totais utilizando fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{exp}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
10 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	$14,36 \pm 0,55$	0,9963
25 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	$17,00 \pm 0,76$	0,9950
50 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	$16,47 \pm 0,73$	0,9960
60 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	$15,70 \pm 0,62$	0,9961
75 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	$20,81 \pm 0,76$	0,9966

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que as diferentes porcentagens de TiO_2 no material forneceram constantes cinéticas de degradação similares, com exceção dos extremos estudados. Com isso pode-se inferir que eficiências fotocatalíticas equivalentes podem ser obtidas utilizando-se uma menor porcentagem de TiO_2 no material.

A Figura IV.9 demonstra a relação entre a redução da concentração inicial de fenol e sua mineralização empregando 75 $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ como fotocatalisador. Conforme pode ser observado, obteve-se, em 120 minutos de tratamento, uma porcentagem de degradação de aproximadamente 95% de fenol e um teor de mineralização de 35%. Isto revela que nem sempre a relação entre a degradação e

a mineralização segue um comportamento linear, ou seja, geralmente o composto poluente é degradado a moléculas de menor complexidade, não sendo completamente mineralizado, idealmente a dióxido de carbono e água, em uma única etapa de oxidação.

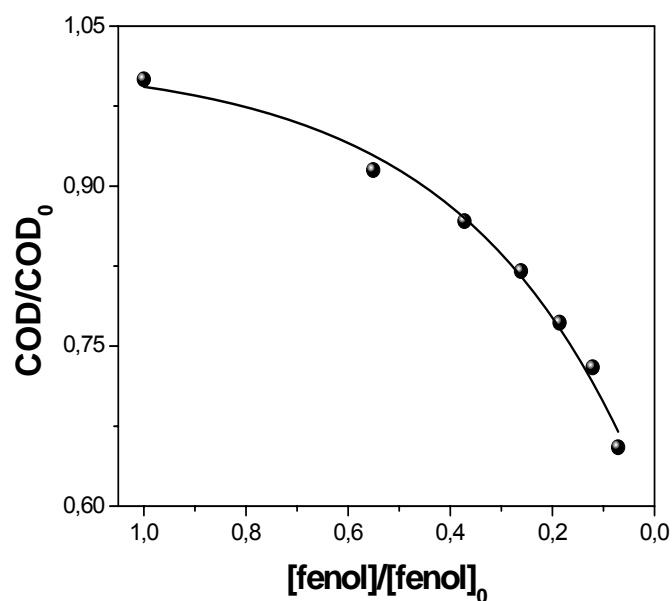


Figura IV.9. Relação entre as reduções da concentração inicial de fenol e de COD obtida utilizando $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ como fotocatalisador em 120 minutos de tratamento.

A correlação entre a degradação e mineralização aumenta em função do tempo de tratamento, indicando que modificações mais drásticas na estrutura do poluente alvo requerem uma maior exposição às espécies oxidantes geradas durante o processo fotocatalítico.

V.2.4. Síntese de TiO_2 utilizando sílica mesoporosa ordenada cúbica (SMO) como substrato poroso

As sílicas mesoporosas ordenadas vêm sendo muito utilizadas como alternativa de materiais adsorventes para síntese de TiO_2 ^{159,160}. As SMO podem ser preparadas a partir de vários métodos sintéticos e, dependendo do direcionador de estrutura utilizado, pode-se obter sílicas com diferentes tamanhos de poros e geometria de ordenação. Além disso, sua superfície pode ser modificada utilizando diferentes agentes silantes, e pela incorporação de óxidos metálicos na sua estrutura. Estas características tornam este material uma boa alternativa para ser empregado como suporte para fotocatalisadores.

Após efetuar as etapas de síntese de TiO_2 pelo método sol-gel, ele inicialmente se encontra no estado amorfo, sendo assim, necessário fornecer energia para que a cinética de transição de fase seja acelerada. O método, a temperatura e o tempo utilizado para efetuar o tratamento térmico do fotocatalisador, para passagem do estado amorfo para o cristalino, influenciam nas características físicas do semicondutor. Diante disto, antes de prosseguir com a síntese dos fotocatalisadores mistos de TiO_2 e SMO com diferentes porcentagens de TiO_2 , uma avaliação sobre a influência destes parâmetros mereceu atenção nesta etapa do trabalho.

IV.2.4.1. Estudo da influência do tempo de calcinação

O tempo e a temperatura de calcinação são parâmetros importantes, pois influenciam na passagem do estado amorfo para o estado cristalino, no qual há a possibilidade de obtenção do TiO_2 com diferentes proporções entre suas fases cristalinas anatase e rutilo.

Durante a etapa de tratamento térmico dos fotocatalisadores sintetizados utilizando sílica como suporte, grande parte das técnicas descritas na literatura empregam longos patamares de temperatura máxima¹³⁷⁻¹³⁹.

A fim de estudar a influência do tempo de calcinação sobre os materiais sintetizados, preparou-se um fotocatalisador contendo a proporção de 50% de TiO_2 sobre substrato poroso de SMO e pequenas frações foram submetidas a diferentes tempos de calcinação. Os difratogramas do catalisador sintetizado calcinado a 550 °C durante tempos de 60, 120, 180, 240 e 300 minutos são apresentados na Figura IV.10. Um dos picos característicos da fase anatase é encontrado em $2\theta = 25,3$ (pico de maior intensidade para esta fase).

Pode-se observar através dos difratogramas obtidos que não ocorreram mudanças significativas na estrutura cristalina do fotocatalisador sintetizado em função da variação dos tempos de calcinação. Desta forma, optou-se, por uma questão de praticidade, pelo menor tempo de calcinação estudado, ou seja, 60 minutos.

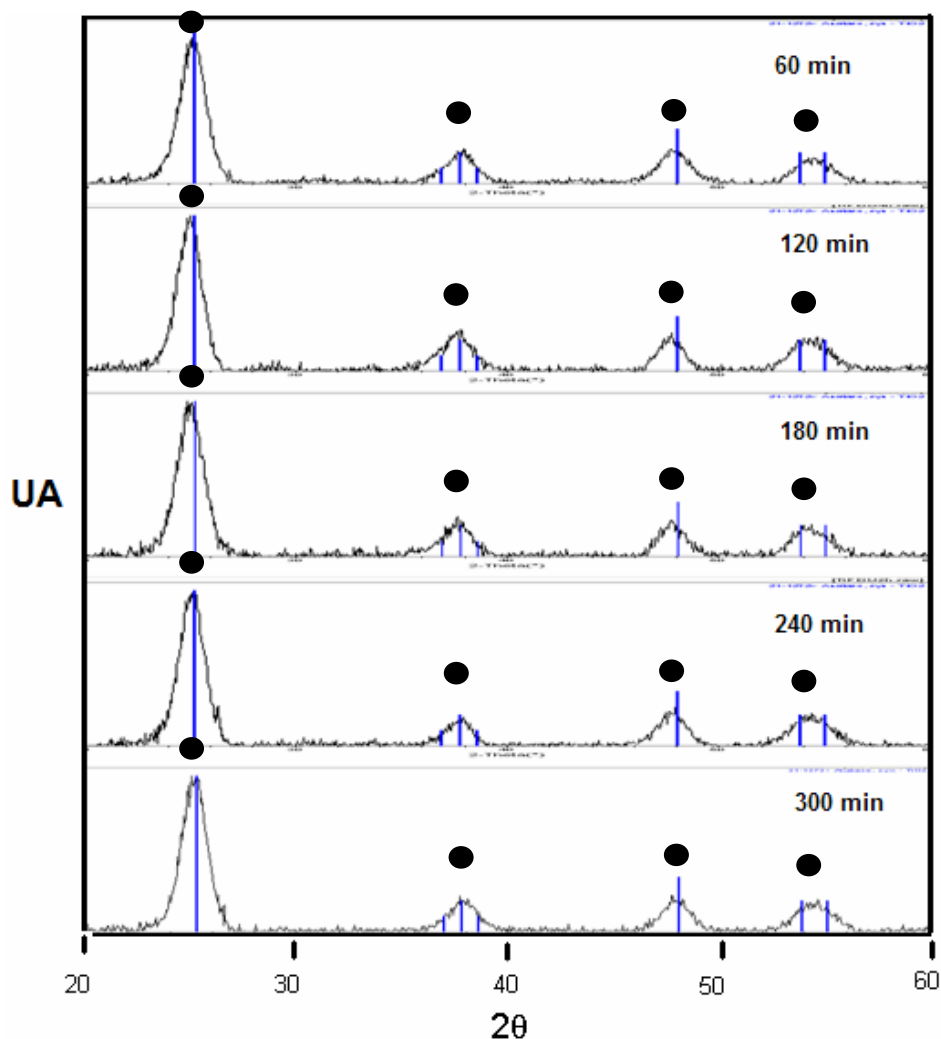


Figura IV.10. Difratoograma de raios-X do fotocatalisador sintetizado com 50TiO₂(SMO) por sol-gel submetido a diferentes tempos de calcinação; ● Picos relacionados à fase cristalina anatase; ângulo de varredura: $20 \leq 2\theta \leq 60$.

IV.2.4.2. Estudo da influência do método de calcinação na atividade fotocatalítica

O método empregado para realizar o tratamento térmico pode influenciar nas características dos materiais sintetizados. Assim, avaliou-se a influência do método de calcinação empregado sobre a atividade fotocatalítica dos materiais de TiO₂ sintetizados utilizando SMO como substrato poroso. Foram empregados dois

diferentes procedimentos de calcinação. No primeiro procedimento (A) o material sintetizado foi calcinado a 550 °C, sob atmosfera inerte de N₂, com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, seguido pela manutenção da temperatura máxima, sob atmosfera com 20% de O₂, durante 200 minutos. Este método foi utilizado com o intuito de controlar a decomposição térmica dos precursores orgânicos, a fim de proporcionar uma maior área superficial ao TiO₂ sintetizado. No segundo procedimento (B) o material sintetizado foi aquecido sob atmosfera ambiente até temperatura de 550 °C com uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, mantendo-se o patamar de temperatura máxima por 60 minutos. Este processo caracteriza-se pela simplicidade, uma vez que não utiliza fluxo de gás e por proceder-se em um menor período de tempo. Estas diferentes calcinações foram realizadas empregando-se duas porcentagens (10 e 60%) de TiO₂ com relação ao suporte (SMO). Um estudo mais detalhado do efeito da porcentagem TiO_{2(SMO)} será apresentado no item IV.2.4.4. A Figura IV.11 mostra o perfil cinético da degradação de fenol obtido com os diferentes procedimentos e porcentagens de TiO_{2(SMO)}.

Baseado nos resultados obtidos de degradação de fenol, pode-se observar que, em 100 minutos de tratamento, obteve-se 85% de degradação quando se utilizou 60TiO_{2(SMO)} submetido ao método de calcinação (B) e 96% quando este mesmo material foi submetido ao método (A).

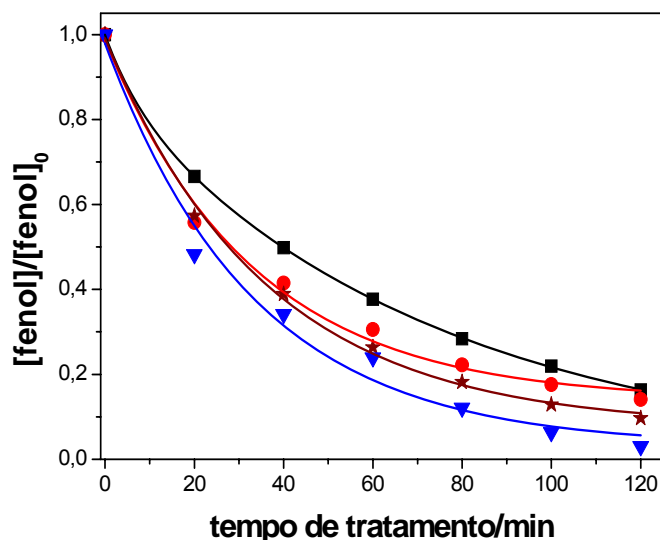


Figura IV.11. Degradação de fenol utilizando 10 e 60% TiO₂(SMO) submetidos a dois métodos de calcinação diferentes A e B, ambos a 550 °C. -●- 10TiO₂(SMO) (A); -■- 10TiO₂(SMO) (B); -▼- 60TiO₂(SMO) (A); -★- 60TiO₂(SMO) (B); [TiO₂(SMO)] = 0,5 g L⁻¹, [fenol]₀ = 0,250 g L⁻¹, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W, vazão de O₂ = 15 L h⁻¹.

Esta mesma tendência no desempenho dos fotocatalisadores foi observada através da análise de mineralização de fenol em função do tempo de tratamento (Figura IV.12).

A calcinação realizada em atmosfera de N₂, seguida de ar com isoterma de 200 minutos (A), demonstrou uma influência positiva na atividade fotocatalítica dos materiais. Para a mesma porcentagem 60% TiO₂(SMO), sob diferentes calcinações, uma diferença positiva para o método A foi observada, havendo um aumento de 6,7% na mineralização de fenol.

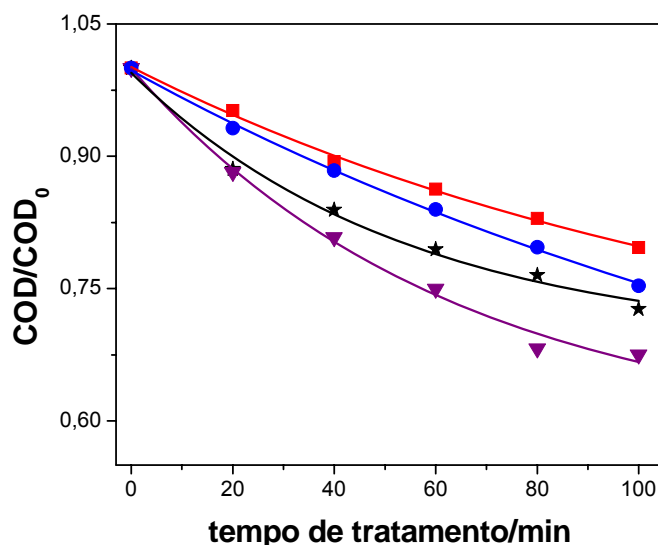


Figura IV.12. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ submetidos a dois métodos de calcinação diferentes A e B, ambos a $550\text{ }^\circ\text{C}$: -●- $10\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (A); -■- $10\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (B); -▼- $60\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (A); -★- $60\text{TiO}_2(\text{SMO})$ (B); $[x\text{TiO}_2(\text{SMO})] = 0,5\text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15\text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250\text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40\text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W .

Apesar do método (A) ter proporcionado a obtenção de melhores porcentagens de mineralização/degradação, esse acréscimo não foi considerado muito significativo quando comparado ao método (B), o qual também proporcionou materiais com boa atividade fotocatalítica. Devido a motivos que levaram em conta o tempo de calcinação, a disponibilidade do forno e o custo/benefício, optou-se pelo procedimento de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$, durante 60 minutos e sem fluxo de ar (B), pela simplicidade do método e por requisitar um menor período de tempo de calcinação. Este procedimento proporcionou ainda, a calcinação de uma maior quantidade de material de uma só vez, devido a maior capacidade da mufla utilizada para este método.

Após ajustadas as condições a serem utilizadas, os materiais de TiO_2 empregando SMO como substrato poroso foram sintetizados com diferentes proporções de TiO_2 , conforme mostra a Tabela IV.7.

Tabela IV.7. Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2$ (SMO).

Fotocatalisador	%TiO_2	%SMO
10 TiO_2 (SMO)	10	90
20 TiO_2 (SMO)	20	80
30 TiO_2 (SMO)	30	70
40 TiO_2 (SMO)	40	60
50 TiO_2 (SMO)	50	50
60 TiO_2 (SMO)	60	40
75 TiO_2 (SMO)	75	25
80 TiO_2 (SMO)	80	20

Estes materiais de TiO_2 (SMO) foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios-X a baixo e a alto ângulo, retroespalhamento de Rutherford e BET (análise de área superficial), conforme será apresentado nos itens a seguir. O estudo da influência da variação da porcentagem de TiO_2 contida nos materiais sintetizados será apresentado no item IV.2.4.4.

IV.2.4.3. Caracterização de TiO_2 (SMO)

IV.2.4.3.1. Caracterização de TiO_2 (SMO) por difração de raios-X a baixo ângulo (SAXRD)

A presença de picos característicos de estruturas ordenadas pode ser detectada através da análise de difração de raios-X a baixo ângulo, $0 \leq 2\theta \leq 5^\circ$. As

amostras contendo 10, 20, 50, 60, 75 e 80% de TiO_2 foram caracterizadas através desta técnica. A Figura IV.13 mostra o difratograma da SMO pura, com os devidos valores encontrados de distância interplanar (d) e parâmetro de rede (a).

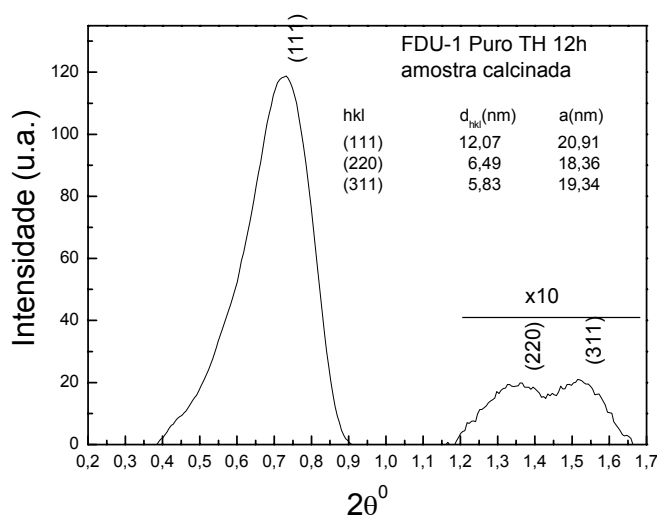


Figura IV.13. Difratograma de raios-X a baixo ângulo do material utilizado como substrato poroso (SMO) antes da modificação.

A posição dos picos de difração são compatíveis com a presença de uma estrutura cúbica de corpo centrado similar às SMO cúbicas em forma de gaiola do tipo FDU-1¹⁶¹. As estruturas mostram três reflexões que foram indexadas como (111), (220) e (311).

A Figura IV.14 apresenta os difratogramas de SAXRD para amostras contendo 10, 20 e 50% de TiO_2 . Observando-se o pico (111), é possível notar que há uma diminuição do parâmetro de rede quando comparado ao mesmo pico da SMO pura. O mesmo comportamento é verificado à medida que aumenta-se a proporção de TiO_2 no material sintetizado.

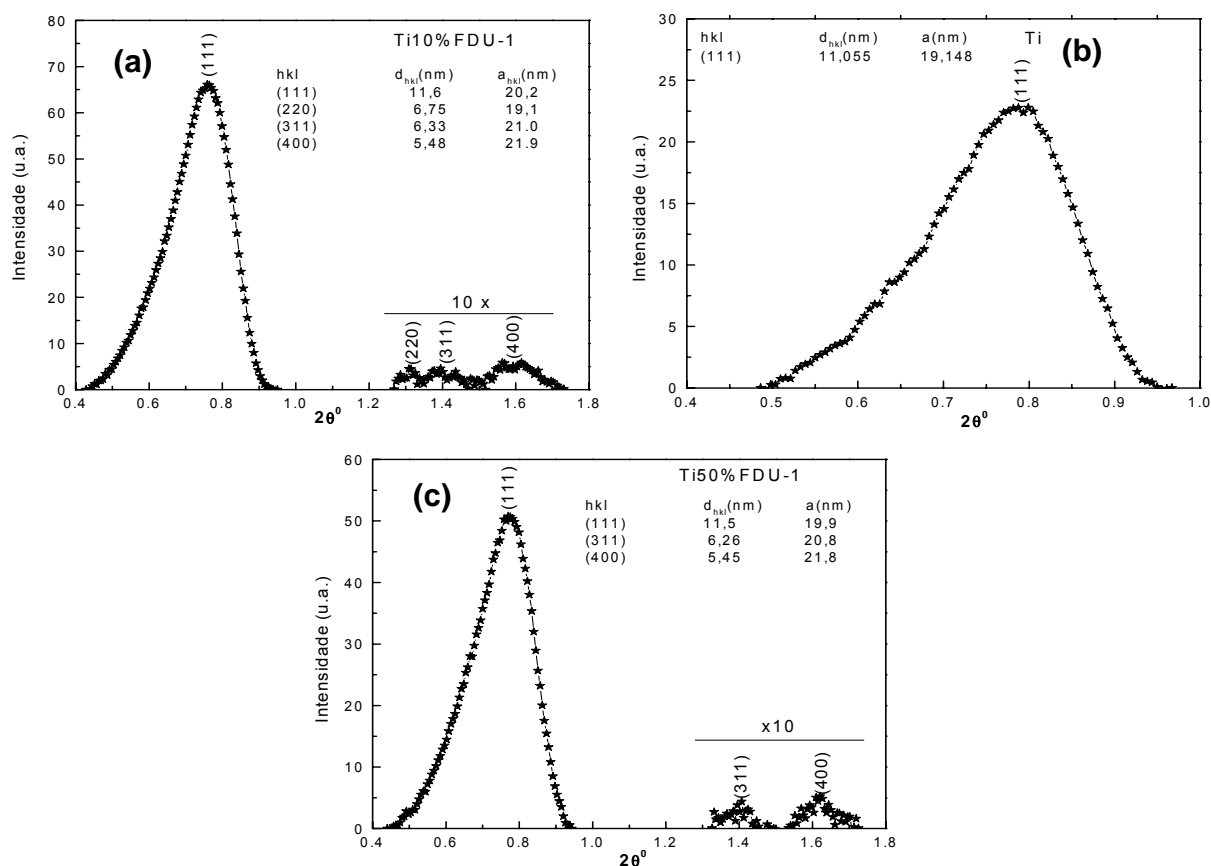


Figura IV.14. SAXRD das amostras (a) 10TiO₂(SMO); (b) 20TiO₂(SMO); (c) 50TiO₂(SMO).

Os gráficos das amostras de TiO₂(SMO) com 60, 75 e 80% de TiO₂ foram apresentados na Figura IV.15, usando as escalas logarítmica e linear para uma melhor visualização, pois estas amostras não apresentaram os picos característicos da estrutura cúbica do FDU-1. A amostra com 60% de TiO₂ apresenta o pico indexado (111), mas muito pouco intenso, dificultando a remoção da linha base (background) para posteriores cálculos da distância interplanar (d) e do parâmetro de rede (a).

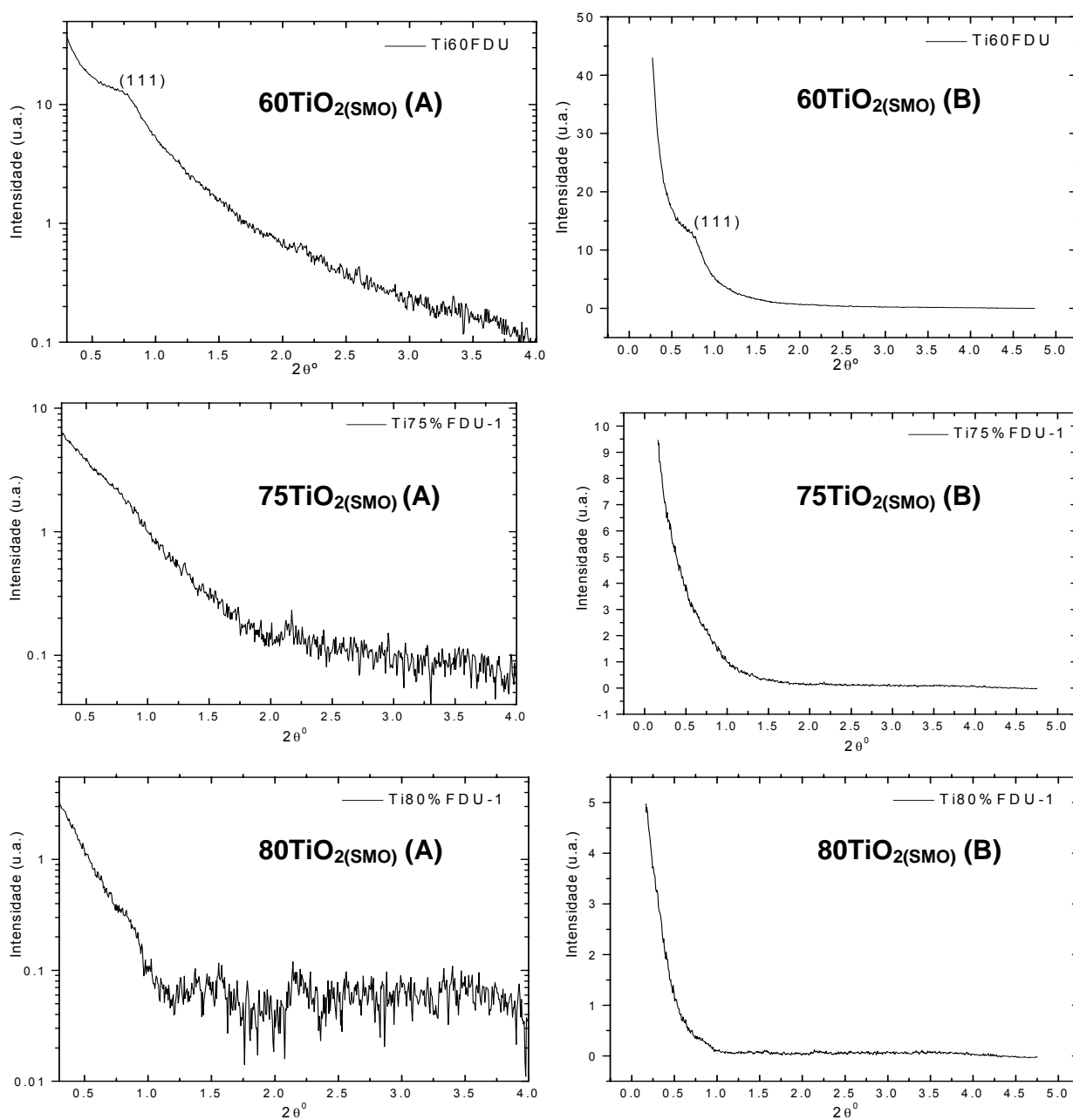


Figura IV.15. SAXRD das amostras 60, 75 e 80% $\text{TiO}_2(\text{SMO})$: (A) em escala logarítmica; (B) em escala linear.

A não observação dos picos característicos da SMO pode se dar por dois motivos principais: absorção muito alta do Ti nestas proporções ou destruição da estrutura mesoporosa.

IV.2.4.3.2. Caracterização de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ por difração de raios-X a alto ângulo (XRD)

Os materiais de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ com as diferentes proporções de TiO_2 foram analisados por difratometria de raios-X, que permite avaliar com precisão a estrutura cristalográfica.

Os difratogramas dos catalisadores contendo 10, 20, 30, 40, 60 e 80% de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ e do TiO_2 sintetizado são apresentados na Figura IV.16. O pico característico da fase anatase é encontrado em $2\theta = 25,3$ (pico de maior intensidade para esta fase).

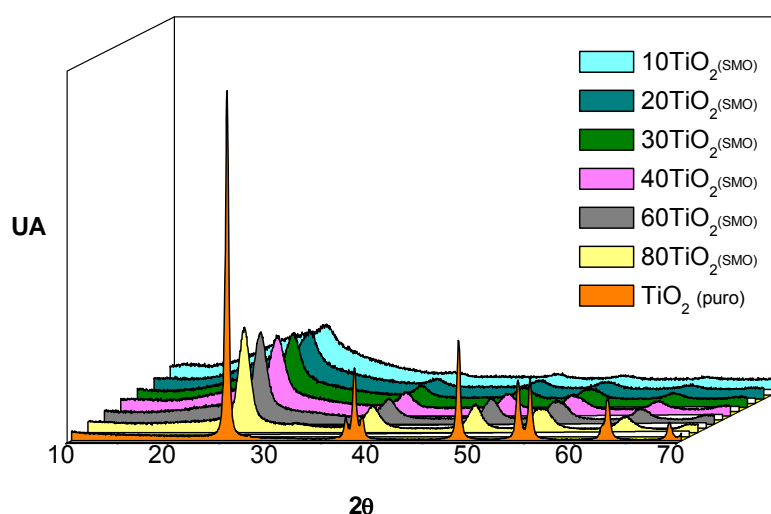


Figura IV.16. Difratograma de raios-X dos fotocatalisadores de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ contendo diferentes porcentagens de TiO_2 ; ângulo de varredura: $20 \leq 2\theta \leq 60$.

Para todos os catalisadores sintetizados, observa-se a presença do pico característico da fase anatase, sendo o de maior intensidade. A diminuição do conteúdo de TiO_2 nas amostras acarreta em um decréscimo na intensidade e um alargamento do pico devido a presença de SMO. A medida em que foram

utilizadas proporções de TiO_2 mais elevadas no material, uma maior cristalinidade foi obtida, isto pode ser observado através do estreitamento da base do pico de difração (na difração de raios-X quanto mais estreito o pico mais cristalino é o material).

IV.2.4.3.3. Caracterização de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ por retroespalhamento Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

A espectroscopia RBS é um método muito utilizado tanto para a caracterização de filmes finos, medindo parâmetros como a densidade e a composição das amostras, quanto para a análise elementar de materiais. Nela, um feixe de íons (usualmente $^4\text{He}^+$), com energias na faixa de MeV, é acelerado na direção de um alvo, colidindo elasticamente com os átomos do mesmo. As partículas que são retroespalhadas pelo material do alvo são então detectadas, selecionadas por energia e contadas, dando assim informações sobre a massa e a distribuição dos elementos que compõem a amostra alvo.

As porcentagens de massa obtidas para cada elemento contido nos catalisadores de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ são mostradas na Tabela IV.8.

Tabela IV.8. Porcentagem de massa dos elementos contidos nos fotocatalisadores mistos de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ determinados através da técnica de RBS.

Fotocatalisador	% [Ti]	%[Si]	%[O]
10TiO ₂ (SMO)	7,2	54,8	38,1
20TiO ₂ (SMO)	14,4	54,6	31,0
30TiO ₂ (SMO)	21,7	53,9	24,4
40TiO ₂ (SMO)	29,1	50,9	20,0
50TiO ₂ (SMO)	17,2	54,4	24,4
60TiO ₂ (SMO)	42,8	46,5	10,6
75TiO ₂ (SMO)	49,3	45,2	5,5
80TiO ₂ (SMO)	45,9	47,8	6,3

De certa forma, a porcentagem de massa obtida para o Ti nos fotocatalisadores sintetizados correspondeu à proporção teórica calculada, conforme apresentada na Tabela IV.9.

Tabela IV.9. Porcentagem de massa de Ti teórica contida nos fotocatalisadores mistos de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$.

Fotocatalisador	% [Ti]
10TiO ₂ (SMO)	6
20TiO ₂ (SMO)	12
30TiO ₂ (SMO)	18
40TiO ₂ (SMO)	24
50TiO ₂ (SMO)	30
60TiO ₂ (SMO)	36
75TiO ₂ (SMO)	45
80TiO ₂ (SMO)	48

Pode-se atribuir a variação observada entre os valores teóricos calculados e os obtidos da porcentagem de Ti contida nos materiais de $\text{TiO}_2(\text{SMO})$ sintetizados, a

erros experimentais correspondentes, tanto a execução da etapa de síntese quanto na etapa de caracterização. O material 50TiO₂(SMO) apresentou a maior discrepância entre o valor teórico e o obtido, sendo esta constatação refletida no desempenho fotocatalítico do material, conforme observado no item IV.2.4.4.

IV.2.4.4. Atividade fotocatalítica de x TiO₂(SMO)

A eficiência fotocatalítica foi testada pela redução de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento, conforme mostra a Figura IV.17.

Como era esperado, uma maior proporção de TiO₂ no material sintetizado acarretou em um aumento na eficiência fotocatalítica do material. Proporções de até 50% de TiO₂ no material levaram a uma mineralização de aproximadamente 40% de fenol. Quando se aumentou a quantidade de TiO₂ no fotocatalisador com a sílica incorporada foi observado um acréscimo nas taxas de mineralização de fenol e a constante aparente de remoção de COD chega a ser quase duas vezes maior, quando se compara as proporções de 50% e 60% de TiO₂(SMO).

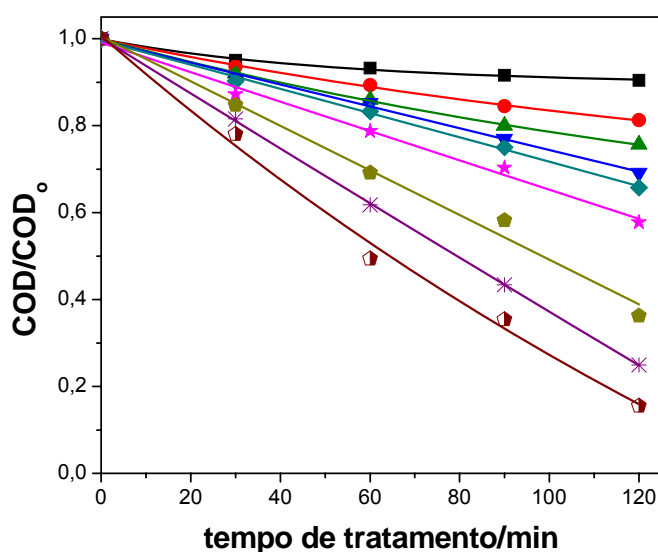


Figura IV.17. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$. -■- somente radiação UV; -●- $10\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -▲- $20\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -▼- $30\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -◆- $40\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -★- $50\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -◆- $60\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -✱- $75\text{TiO}_2(\text{SMO})$; -◊- $80\text{TiO}_2(\text{SMO})$. $[x\text{TiO}_2(\text{SMO})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W .

Assim, pode-se inferir que a diferença na estrutura do material síliceo influenciou diretamente sobre o desempenho fotocatalítico obtido. Isso pode ser confirmado comparando-se as reduções de COD obtidas utilizando fotocatalisadores com 75% de TiO_2 e os dois diferentes suportes síliceos: SiO_2 (comercial) e SMO. Para $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ o teor de mineralização de fenol obtido foi de 35% em 120 minutos de tratamento, já para $75\text{TiO}_2(\text{SMO})$, no mesmo tempo de tratamento obteve-se 75% de mineralização. Além disso, a constante de aparente de remoção de COD é quase quatro vezes maior ($3,28 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $11,36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para $75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ e $75\text{TiO}_2(\text{SMO})$, respectivamente). As constantes aparentes de remoção de COD dos fotocatalisadores testados e os coeficientes de correlação

obtidos para o ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem são apresentadas na Tabela IV.10.

Tabela IV.10. Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$ em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
UV	$0,79 \pm 0,11$	0,9575
10TiO ₂ (SMO)	$1,72 \pm 0,08$	0,9965
20TiO ₂ (SMO)	$2,32 \pm 0,08$	0,9978
30TiO ₂ (SMO)	$3,00 \pm 0,14$	0,9966
40TiO ₂ (SMO)	$3,41 \pm 0,17$	0,9963
50TiO ₂ (SMO)	$4,38 \pm 0,31$	0,9924
60TiO ₂ (SMO)	$8,01 \pm 1,12$	0,9720
75TiO ₂ (SMO)	$11,36 \pm 1,3$	0,9812
80TiO ₂ (SMO)	$15,06 \pm 1,90$	0,9771

Para os fotocatalisadores que apresentaram os melhores desempenhos fotocatalíticos (60TiO₂(SMO), 75TiO₂(SMO) e 80TiO₂(SMO)), realizou-se também análise de área superficial BET, os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.11.

Tabela IV.11. Área superficial para os fotocatalisadores de $x\text{TiO}_2(\text{SMO})$.

Fotocatalisadores	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Sílica Mesoporosa Ordenada (SMO)	400,65
60TiO ₂ (SMO)	198,88
75TiO ₂ (SMO)	121,57
80TiO ₂ (SMO)	108,89

A relação entre a redução de carbono orgânico dissolvido em função da área superficial do fotocatalisador empregado pode ser observada na Figura IV.18.

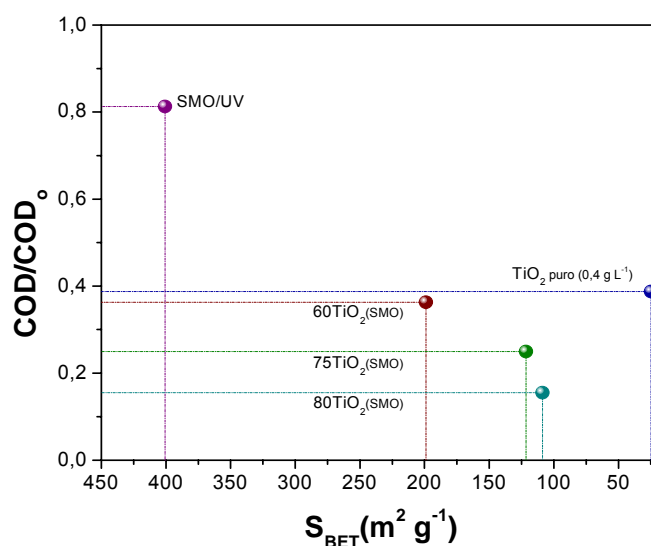


Figura IV.18. Relação entre mineralização de fenol e a área superficial dos fotocatalisadores de $TiO_2(SMO)$.

Os resultados de área superficial obtidas para estes materiais possuem valores elevados quando comparados com o do TiO_2 puro ($24,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sintetizado como referência, e até mesmo com o do TiO_2 P25 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Quanto maior a proporção de TiO_2 no material sintetizado, melhor o desempenho fotocatalítico obtido em relação à mineralização de fenol, a mesma tendência de comportamento não é observada para área superficial. Isto revela que a área superficial, apesar de ser uma característica importante, não é um parâmetro decisivo que necessariamente confere um maior desempenho fotocatalítico ao material sintetizado.

IV.2.4.4.1. Avaliação da contribuição de cada componente na atividade fotocatalítica do $TiO_2(SMO)$

Para verificar a contribuição de cada componente do fotocatalisador na

atividade fotocatalítica do material, realizaram-se processos independentes, os quais continham a mesma quantidade de TiO_2 e SMO que estavam presentes no material com 80% de TiO_2 , ou seja, 1,00 g de material sintetizado contém 0,200 g de SMO e 0,800 g de TiO_2 .

Os resultados da redução de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento podem ser observados na Figura IV.19.

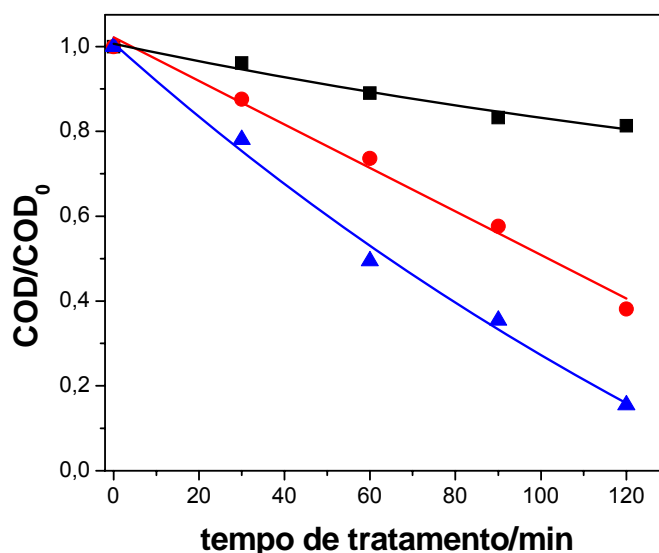


Figura IV.19. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se: -■- $[\text{SMO}] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$; -●- $[\text{TiO}_2] = 0,40 \text{ g L}^{-1}$; -▲- $80\text{TiO}_2(\text{SMO}) = 0,50 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W .

Utilizando somente SMO, na concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, pode-se observar uma mineralização de 15% em 120 minutos de tratamento, o que pode ser atribuído a processos de adsorção do poluente na superfície deste material e não diretamente à fotoxidação. Para o mesmo tempo de tratamento com TiO_2 , $0,4 \text{ g L}^{-1}$, obteve-se 60% de mineralização de fenol. Quando se utilizou o fotocatalisador

sintetizado, o que se observa é um efeito sinérgico na eficiência fotocatalítica do material quando comparado com o TiO_2 e a SMO utilizados separadamente.

Este efeito positivo na eficiência fotocatalítica do material sintetizado frente a utilização dos componentes de forma isolada é confirmado através dos valores das constantes aparentes de remoção de COD obtidas para cada material (Tabela IV.12).

Tabela IV.12. Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol empregando diferentes materiais em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
SMO (0,1 g L ⁻¹)	$2,09 \pm 0,18$	0,9925
TiO_2 (0,4 g L ⁻¹)	$7,83 \pm 1,06$	0,9735
80 TiO_2 (SMO) (0,5 g L ⁻¹)	$15,06 \pm 1,9$	0,9771

Os materiais sintetizados empregando SMO como substrato poroso apresentaram bom desempenho fotocatalítico. Porcentagens acima a 50% de TiO_2 no material apresentaram constantes cinéticas de remoção de COD superiores a obtida pelo TiO_2 sintetizado como referência, uma vez que possuem quantidades inferiores do fotocatalisador em suas composições. Desta forma, pode-se inferir que o aumento da proporção de TiO_2 no material sintetizado acarretou em incrementos positivos no desempenho fotocatalítico obtido, porém não com uma correlação linear. A presença de SMO na composição do fotocatalisadores garantiu que um sinergismo no desempenho fosse observado.

No entanto, há a necessidade de que uma ponderação seja feita uma vez que o método de análise utilizado não nos permite inferir sobre a relação entre a concentração do poluente que ficou adsorvida no material e o que de fato foi

mineralizado.

Tendo em vista os resultados positivos obtidos por meio da incorporação de SMO ao TiO_2 , empregou-se também carvão ativado como substrato poroso, devido a sua principal característica: alta capacidade de adsorção.

IV.2.5. Síntese de TiO_2 utilizando carvão ativado como substrato poroso

Inicialmente, realizou-se apenas uma mistura física de P25 com carvão ativado (75:25 – m/m), e posterior calcinação a 500 °C durante 60 minutos e sob N_2 (30 mL min⁻¹)¹⁶². A fim de comparar o efeito da calcinação sobre a atividade fotocatalítica do material, o mesmo foi preparado sob as mesmas condições, porém sem a etapa de calcinação. Na Figura IV.20, pode-se observar a redução da concentração de fenol em função do tempo de tratamento obtida para os diferentes materiais empregados.

Em relação à degradação de fenol, a calcinação provocou um decréscimo no desempenho do catalisador com carvão ativado (CA) incorporado à superfície. Quando se observa apenas a redução da concentração inicial de fenol, pode-se constatar que não ocorreram mudanças significativas utilizando-se P25/CA sem calcinação e P25 [0,5 g L⁻¹].

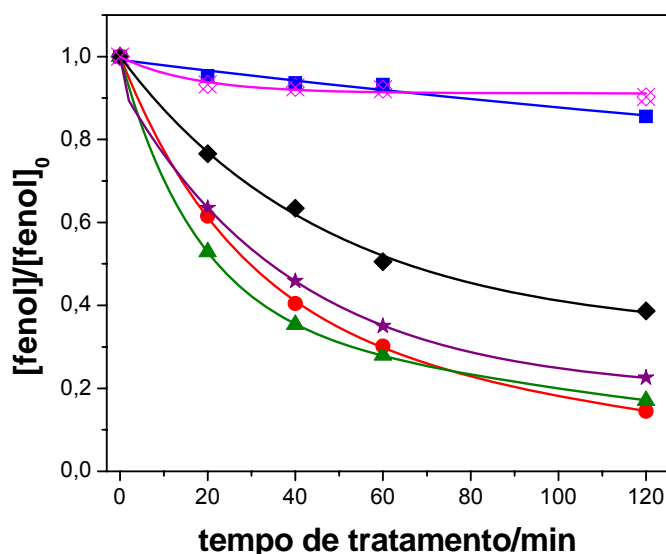


Figura IV.20. Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se: - ■- UV; -⊗- CA [0,5 g L⁻¹]; - ◆- P25 [0,375 g L⁻¹]; - ★-P25/CA (Δ) [0,5 g L⁻¹]; -●- P25 [0,5 g L⁻¹]; -▲- P25/CA [0,5 g L⁻¹]; vazão de O₂ = 15 L h⁻¹, [fenol]₀ = 0,250 g L⁻¹, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Os resultados da redução do teor de COD para 120 minutos de tratamento, apresentaram 51% de mineralização de fenol quando utilizado P25/CA sem calcinação, contra 77% de mineralização quando utilizado P25/CA (Δ) com calcinação. Assim, apesar da taxa de degradação de fenol com P25/CA sem calcinação ter se apresentado próxima à taxa obtida com P25 [0,5 g L⁻¹], os resultados de COD mostram que o que pode estar ocorrendo é simplesmente a adsorção de fenol pelo carvão ativado e não à sua efetiva mineralização.

Para proporcionar uma maior incorporação/interação entre o fotocatalisador e o substrato poroso, optou-se por sintetizar TiO₂ sobre o CA, e não somente realizar uma mistura física como no caso anterior.

Procedendo-se conforme a metodologia descrita no item III.4.1., realizou-se

a síntese de TiO_2 empregando-se CA como substrato poroso. Porém, em um primeiro momento, não se utilizou gás inerte (N_2) durante a etapa de tratamento térmico, para que ocorresse a combustão do CA presente no material. Trabalhos reportados na literatura apontam como positivo o efeito causado pela utilização de CA como molde durante a síntese de TiO_2 ^{144,165}. O material sintetizado apresentou fácil dispersão. Na Tabela IV.13 são apresentadas as proporções (m/m) utilizadas de TiO_2 e de CA na síntese destes materiais.

Tabela IV.13. Proporções utilizadas entre os componentes para síntese dos fotocatalisadores de TiO_2 (xCA).

Fotocatalisador	%TiO_2	%CA
$\text{TiO}_{2(80\text{CA})}$	20	80
$\text{TiO}_{2(60\text{CA})}$	40	60
$\text{TiO}_{2(20\text{CA})}$	80	20

Testou-se então a atividade fotocatalítica destes materiais e na Figura IV.21 pode-se observar os resultados obtidos para a degradação de fenol utilizando os fotocatalisadores sintetizados.

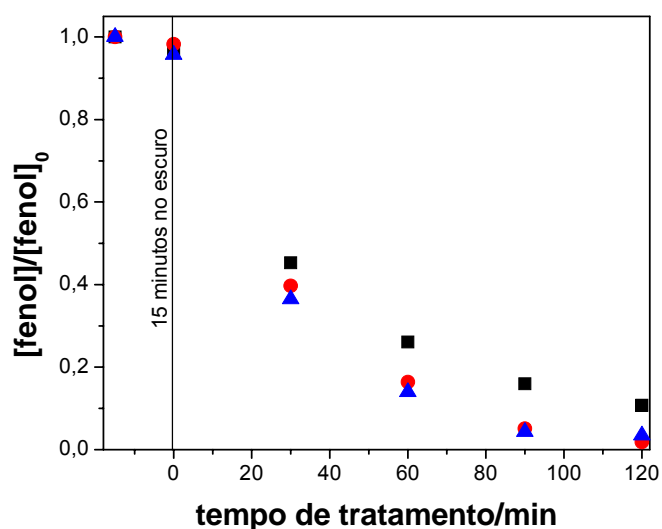


Figura IV.21. Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se: - ■- TiO₂ (80CA); -●- TiO₂ (60CA); -▲- TiO₂ (20CA); [TiO₂ (CA)] = 0,5 g L⁻¹, vazão de O₂ = 15 L h⁻¹, [fenol]₀ = 0,250 g L⁻¹, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Em 60 minutos de tratamento obteve-se uma porcentagem de degradação próxima a 90% para os TiO₂ sintetizados com 60 e 20% de CA em sua composição inicial. Para o TiO₂ sintetizado inicialmente com 80% de CA, foi obtida uma diferença não muito significativa na taxa de degradação de fenol, 76% em 60 minutos de tratamento. Observou-se uma porcentagem de mineralização próxima a 25% para os TiO₂ com 60 e 20% de CA em sua composição inicial, em 60 minutos de tratamento e, ao término do processo (120 minutos) os valores alcançados foram de 50% de mineralização de fenol, conforme apresentado na Figura IV.22.

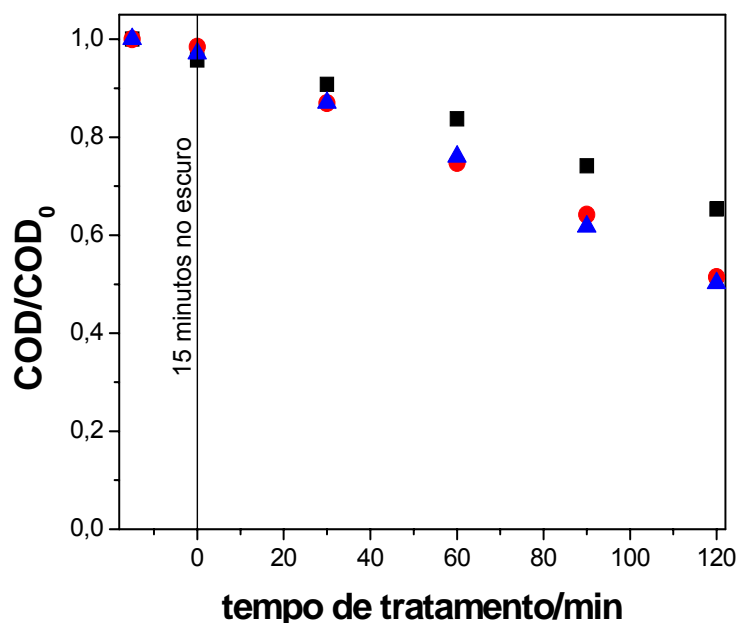


Figura IV.22. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se: -■- $\text{TiO}_2(80\text{CA})$; -●- $\text{TiO}_2(60\text{CA})$; -▲- $\text{TiO}_2(20\text{CA})$; $[\text{TiO}_2(\text{CA})] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W .

Apesar dos resultados se apresentarem satisfatórios, o desempenho obtido foi inferior quando comparado ao TiO_2 sintetizado pelo mesmo método, porém sem a presença de carvão ativado. Para 120 minutos de tratamento com $\text{TiO}_2 [0,4 \text{ g L}^{-1}]$ obteve-se 60% de mineralização de fenol.

Posteriormente, sintetizou-se TiO_2 empregando-se CA como substrato poroso e N_2 durante a etapa de tratamento térmico utilizando o mesmo método citado anteriormente, item III.4.1. Mantiveram-se as mesmas proporções utilizadas entre o fotocatalisador e o CA apresentadas na Tabela IV.13.

A tendência de comportamento observada foi que quanto maior o conteúdo de carvão ativado na amostra melhor seu desempenho fotocatalítico, conforme pode ser observado na Figura IV.23.

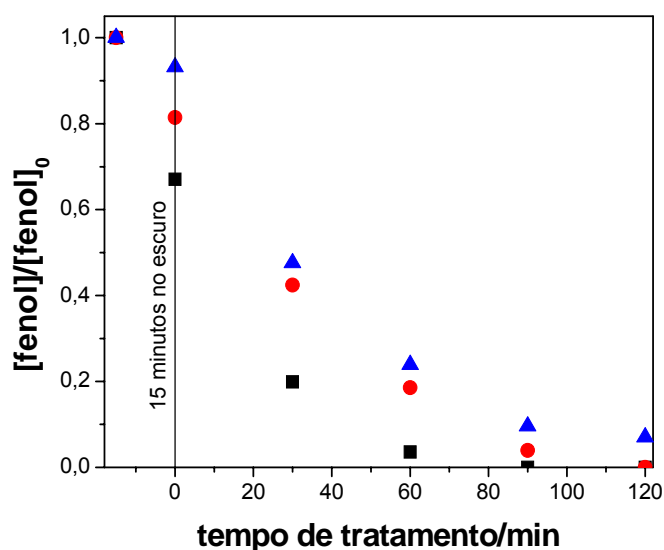


Figura IV.23. Degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_{2(\text{CA})}$ calcinado sob atmosfera de N_2 : -■- 20 $\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; -●- 40 $\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; -▲- 80 $\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; $[\text{TiO}_{2(\text{CA})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}]_0 = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

As porcentagens de degradação, em 60 minutos de tratamento, para os fotocatalisadores contendo 40 e 80% de TiO_2 em sua composição alcançaram valores próximos a 80%. Enquanto que para o catalisador contendo 20% de TiO_2 atinge-se aproximadamente 95% de degradação de fenol no mesmo tempo de tratamento.

Frente ao teor de redução da concentração da matéria orgânica dissolvida os fotocatalisadores testados apresentaram ótimos resultados, como pode ser observado na Figura IV.24. Em 120 minutos de tratamento obteve-se aproximadamente 70% de mineralização para $40\text{TiO}_{2(\text{CA})}$ e um aumento significativo pôde ser observado para o fotocatalisador $20\text{TiO}_{2(\text{CA})}$, com o qual se obteve valor próximo a 100% de mineralização no mesmo tempo de tratamento.

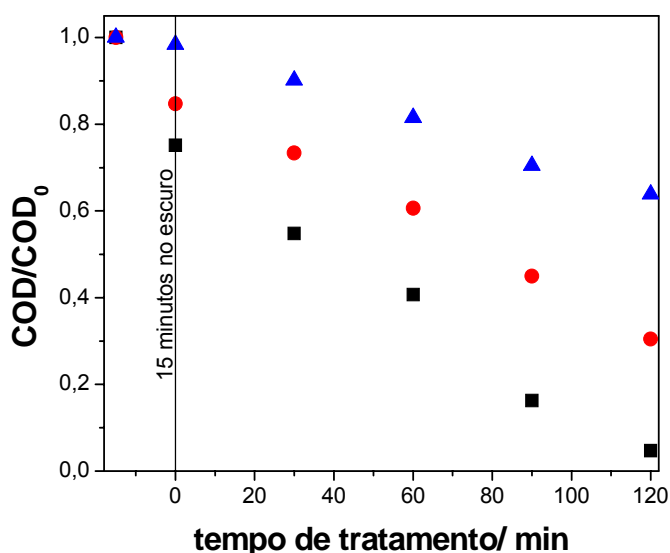


Figura IV.24. Redução do teor de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de tratamento empregando-se $x\text{TiO}_{2(\text{CA})}$ calcinado sob atmosfera de N_2 : -■- $20\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; -●- $40\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; -▲- $80\text{TiO}_{2(\text{CA})}$; $[x\text{TiO}_{2(\text{CA})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 30 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}] = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W .

Os resultados demonstram que a presença de CA no fotocatalisador provoca um aumento na fotoatividade. Isto pode ser atribuído ao fato do CA possuir elevada área superficial, requisito para um bom substrato poroso, fazendo com que se obtenha uma efetiva adsorção do poluente próximo aos sítios ativos de

TiO₂, aumentando assim a concentração do poluente para as reações fotocatalíticas.

Também foi realizada a medida de área superficial BET dos materiais sintetizados, os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.14.

Tabela IV.14. Área superficial dos fotocatalisadores de xTiO₂ (CA).

Fotocatalisadores	Área superficial (m ² g ⁻¹)
Carvão Ativado (CA)	585,82
20TiO ₂ (CA)	537,56
40TiO ₂ (CA)	353,73
80TiO ₂ (CA)	170,28

O comportamento observado para os fotocatalisadores sintetizados contendo CA em suas composições demonstrou que o aumento da área superficial proporcionou um aumento na atividade fotocatalítica, isto é, quanto maior a área superficial melhor o desempenho obtido do fotocatalisador na degradação/mineralização de fenol. Os fotocatalisadores contendo maior proporção de TiO₂ em sua composição apresentaram redução na área superficial, conseqüentemente, menor eficiência fotocatalítica.

Monitoraram-se os parâmetros de pH e temperatura durante o processo de degradação de fenol empregando-se o fotocatalisador 20TiO₂(CA), calcinado sob N₂. Normalmente, o processo de fotocatalise é mais eficiente em meio ácido, pH entre 3 e 5. O pH afeta as propriedades superficiais do catalisador e a estrutura química do composto a ser degradado, o que leva a alterações das velocidades de degradação. O TiO₂ é anfótero, com um ponto isoelétrico variável, dependente do

método de síntese, por exemplo, o P25 possui um valor do ponto isoelétrico aproximadamente em pH 6,5¹⁶⁴. No decorrer do processo de fotocatalise heterogênea, ocorre um decréscimo nos valores de pH do meio reacional, estes valores são proporcionais às taxas de mineralização obtidas, ou seja, quanto maior a taxa de mineralização menor o pH, conforme pode ser observado na Figura IV.25.

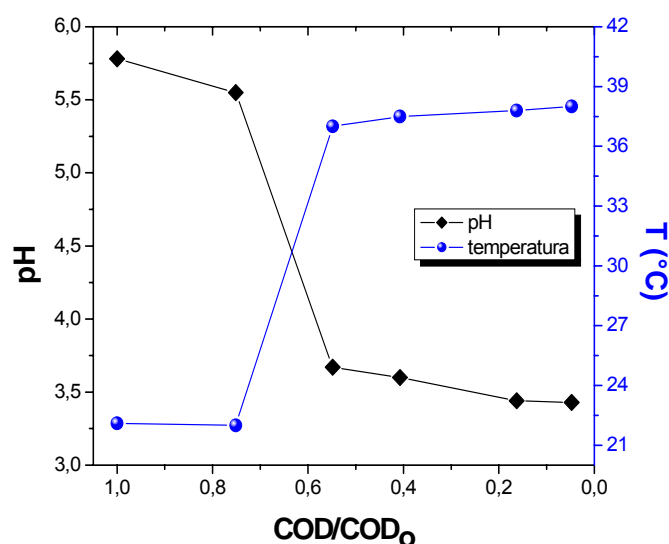


Figura IV.25. Relação da mineralização de fenol entre os parâmetros de pH e temperatura para o processo de fotocatalise heterogênea empregando-se $[20\text{TiO}_{2(\text{CA})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}] = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = 0,40 L, potência da lâmpada = 125 W.

Alguns dos principais produtos da degradação de fenol são em sua maioria compostos ácidos, conforme mecanismo demonstra a Figura IV.26, justificando assim o decréscimo nos valores de pH.

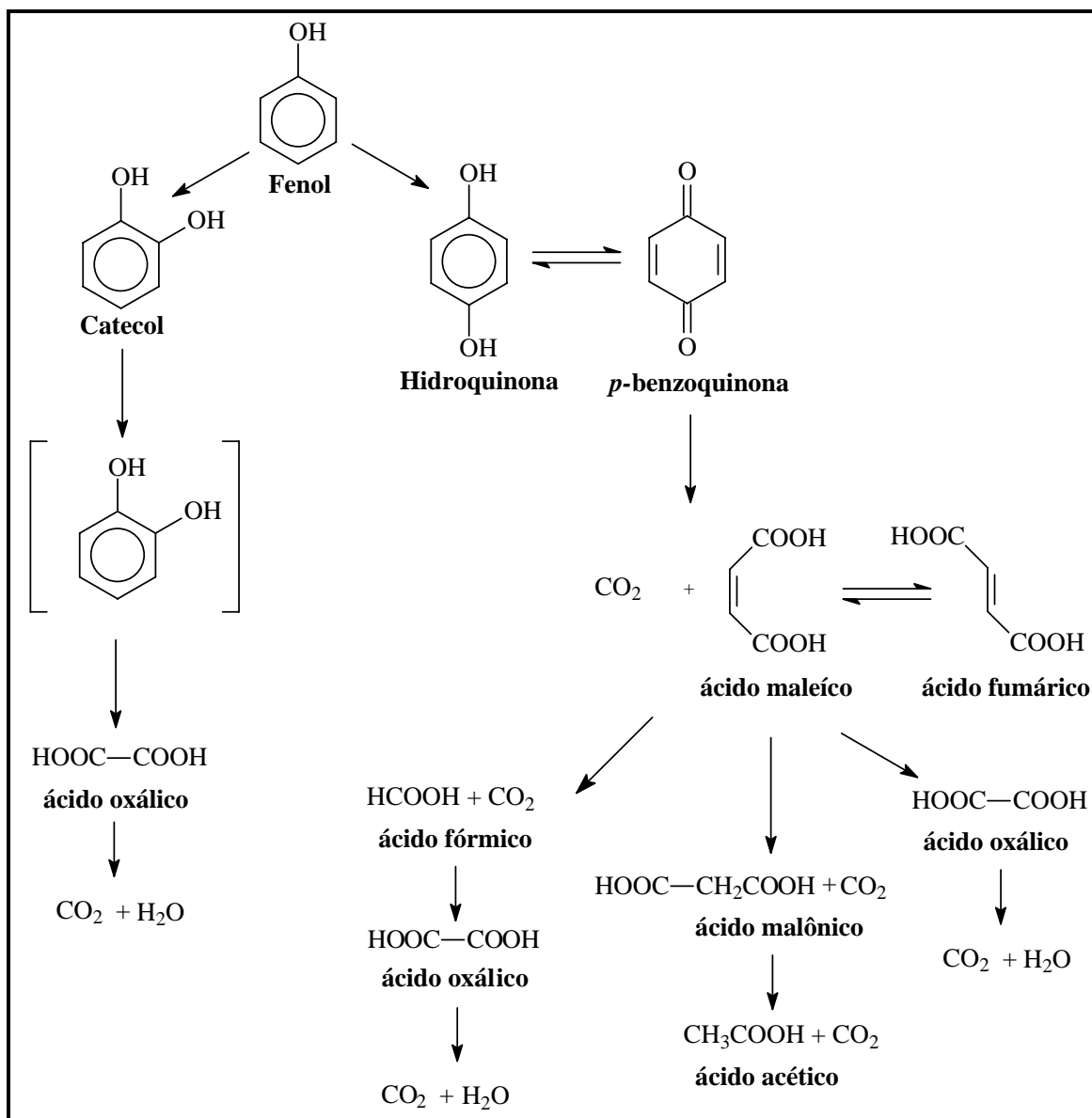


Figura IV.26. Esquema representativo dos principais produtos formados a partir da cinética de degradação de fenol em meio aquoso¹⁶⁵.

A Figura IV.25 também demonstra o aumento da temperatura do meio reacional ao longo do tempo de tratamento. Devido à ativação fotônica, a fotocatalise heterogênea não necessita de aquecimento e pode operar a temperatura ambiente. Para a operação em temperatura variando entre 20 °C e 80

°C, a energia de ativação (E_a) é bem pequena (geralmente da ordem de kJ mol^{-1}). Entretanto, para temperaturas muito baixas ($-40\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), a atividade decresce e a E_a aumenta, sendo a etapa limitante a dessorção dos produtos finais. Em situação oposta, temperaturas acima de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou próximas da temperatura do ponto de ebulição da água, a adsorção exotérmica dos reagentes torna-se desfavorável e esta etapa passa a ser limitante. Dessa forma, a temperatura ideal para este processo fotocatalítico está entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As constantes aparentes de remoção de COD obtidas (Tabela IV.15) para os fotocatalisadores evidenciam de maneira mais pronunciada a diferença na eficiência fotocatalítica observada. Com a diminuição de até quatro vezes na porcentagem de TiO_2 contida no material, tem-se um conseqüente aumento da área superficial e os valores das constantes aparentes de remoção de COD, as quais tiveram um incremento de até seis vezes ($24,35 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $3,82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para $20\text{TiO}_{2(\text{CA})}$ e $80\text{TiO}_{2(\text{CA})}$, respectivamente).

Tabela IV.15. Constante aparente de remoção de COD e coeficiente de correlação para mineralização de fenol utilizando fotocatalisadores de $x\text{TiO}_{2(\text{CA})}$, calcinados sob atmosfera de N_2 em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2
$20\text{TiO}_{2(\text{CA})}$	$24,35 \pm 3,4$	0,9720
$40\text{TiO}_{2(\text{CA})}$	$9,56 \pm 0,62$	0,9937
$80\text{TiO}_{2(\text{CA})}$	$3,82 \pm 0,14$	0,9978

A partir das Figuras IV.23 e IV.24 pode-se observar que a presença de CA promoveu um aumento na atividade fotocatalítica de degradação/mineralização de fenol. O CA possui estrutura porosa, elevada área superficial, grande capacidade

de adsorção e é amplamente utilizado como adsorvente e suporte para catalisadores. Esta elevada capacidade de adsorção pode ter contribuído para o aumento na atividade fotocatalítica observada. A capacidade de adsorção é uma importante característica para um fotocatalisador, uma vez que em processos fotocatalíticos a adsorção das substâncias reagentes na superfície do catalisador é uma etapa de grande importância^{166,167}.

A incorporação de TiO_2 a substratos porosos que possuam como característica alta capacidade de adsorção, de certa forma, pode favorecer a reação por meio das duas vias, direta e indireta. O mérito desta modificação pode ser atribuído a alguns fatores, tais como: (1) o substrato poroso atua como adsorvente onde as moléculas são adsorvidas antes de serem transferidas para os sítios de decomposição, TiO_2 fotoexcitado, melhorando, assim, as taxas de fotoxidação; (2) as substâncias orgânicas podem ser oxidadas através da ação dos radicais hidroxila ou ainda na superfície do fotocatalisador, em seus estados adsorvidos, os quais resultam em intermediários também adsorvidos e, conseqüentemente, oxidados por conseguinte; (3) depois de adsorvidas, as substâncias são oxidadas/mineralizadas finalmente a CO_2 . Porém, conforme já citado anteriormente, o método de análise utilizado não nos permite inferir diretamente sobre a relação entre a concentração do poluente que ficou adsorvida no material e o que de fato foi mineralizado.

IV.3. Análise comparativa entre os compostos sintetizados de TiO_2 empregando diferentes materiais como substratos porosos

Na Tabela IV.16 podem ser observadas as constantes aparentes de remoção de COD para os fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados que apresentaram os melhores desempenhos empregando diferentes materiais como substratos porosos, ao final de 120 minutos de tratamento.

Tabela IV.16. Constante aparente de remoção de COD utilizando fotocatalisadores de TiO_2 empregando diferentes materiais como substratos porosos em 120 minutos de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$
$\text{TiO}_{2\text{ref}}$	$7,83 \pm 1,06$
$80\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$5,82 \pm 0,38$
$40\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$	$5,50 \pm 0,46$
$75\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$	$3,28 \pm 0,20$
$80\text{TiO}_2(\text{SMO})$	$15,06 \pm 1,9$
$20\text{TiO}_2(\text{CA})$	$24,35 \pm 3,4$

Na Figura IV.27 tem-se, de uma forma resumida, a comparação entre o desempenho fotocatalítico obtido para os materiais de TiO_2 sintetizados com diferentes substratos porosos.

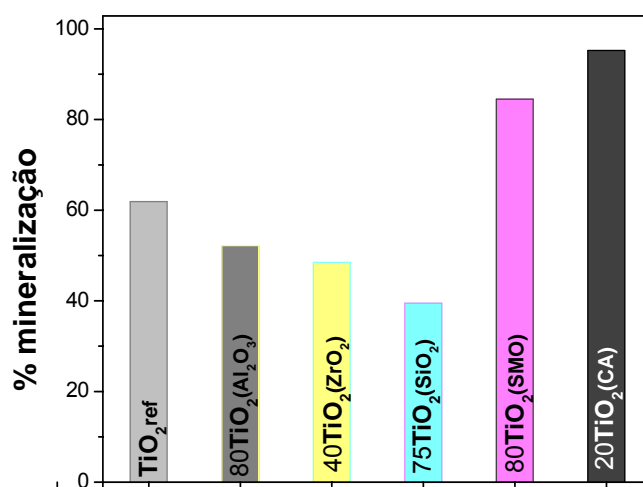


Figura IV.27. Análise comparativa entre os diferentes materiais sintetizados frente a porcentagem de mineralização de fenol. $[x\text{TiO}_{2(\text{suporte})}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 15 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{fenol}] = 0,250 \text{ g L}^{-1}$, volume = $0,40 \text{ L}$, potência da lâmpada = 125 W .

A partir dos resultados apresentados na figura acima, pode-se inferir que a natureza do material utilizado como suporte influencia no desempenho fotocatalítico obtido. TiO_2 incorporado a substratos porosos que possuíam áreas superficiais menores apresentaram desempenhos fotocatalíticos inferiores, como no caso da alumina, óxido de zircônio e sílica-gel.

O emprego dos materiais contendo CA e SMO demonstraram-se alternativas de materiais adsorventes para síntese de TiO_2 muito atrativas. Os materiais, $80\text{TiO}_{2(\text{SMO})}$ e $20\text{TiO}_{2(\text{CA})}$, apresentaram boas porcentagens de remoção de COD, assim como os valores das constantes aparentes de remoção, contribuindo assim, para o aumento da eficiência do processo.

Para a maioria dos materiais sintetizados um aumento na proporção de TiO_2 acarretou em taxas de mineralização ligeiramente maiores. Isto pode ser considerado vantajoso, uma vez que, eficiências fotocatalíticas semelhantes podem ser obtidas com quantidades menores de TiO_2 .

V. CONCLUSÕES

Os desempenhos obtidos empregando o fotocatalisador sob a forma imobilizada, demonstraram-se extremamente atraentes para aplicação do processo em escala industrial, uma vez que a metodologia utilizada para imobilização de TiO_2 P25 conferiu uma boa aderência do fotocatalisador ao suporte de vidro, proporcionando que este pudesse ser reutilizado com reprodutibilidade do desempenho fotocatalítico, desde que aplicado tratamento térmico entre processos sucessivos. Porém um menor desempenho, quando comparado ao sistema empregando o fotocatalisador sob a forma de suspensão, foi obtido. Apesar disso, a principal vantagem apresentada pelo sistema foi a eliminação da etapa de pós-tratamento, um dos principais fatores limitantes para a viabilização do processo em escala industrial. Outra vantagem conferida pela imobilização do fotocatalisador é a maior flexibilidade apresentada no desenvolvimento de reatores que possibilitem um maior aproveitamento energético da radiação.

A incorporação de TiO_2 a materiais adsorventes que pudessem proporcionar uma capacidade de adsorção ao material foi a estratégia utilizada para compensar a redução da área superficial ativa do fotocatalisador quando este é empregado sob a forma imobilizada, o que conferiu um aumento nas porcentagens de fotoxidação de fenol. Isto pode ser comprovado, pelos materiais obtidos via a incorporação de TiO_2 a substratos porosos que possuíam elevadas áreas superficiais, como SMO e CA. Porém estes materiais sintetizados não foram de fato empregados sob a forma imobilizada, o que colaboraria para que mais informações a respeito da potencialidade da incorporação de TiO_2 a substratos

porosos, como estratégia para contornar parte das inerentes limitações causadas pelo processo de imobilização do fotocatalisador fossem obtidas.

Estes estudos preliminares a respeito do emprego de TiO_2 sob a forma imobilizada e modificado por meio da incorporação de materiais adsorventes, associados também ao desenvolvimento de catalisadores que absorvam uma maior porcentagem da luz solar, podem contribuir para uma possível consolidação do processo de fotocatalise heterogênea como uma alternativa eficiente e viável para o tratamento de compostos poluentes.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Intergovernmental Panel on Climate Changes - <http://www.ipcc.ch/> acessado em 4 de fevereiro de **2007**.
2. R.S. Freire, R. Pelegrini, L.T. Kubota, N. Durán, P. Peralta-Zamora, *Quim. Nova* 23 (**2000**) 504.
3. S.M. Branco, *Água origem, uso e prevenção*, Editora Moderna, 1993.
4. G.A. Jungclaus, V. Lopes-Avila, *Environ. Sci. Technol.* 12 (**1978**) 78.
5. C. Baird, *Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, **2002**.
6. A. Rebouças, *Águas doces no Brasil - Capital ecológico, uso e conservação*, 2ª ed., Escrituras: São Paulo, **2002**.
7. P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (**2002**) 686.
8. A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Duran, *Quim. Nova* 25 (**2002**) 78.
9. J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.* 22 (**1983**) 333.
10. D. Mamma, E. Kalogeris, N. Papadopoulos, D.G. Hatzinikolaou, *Environ. Sci. Technol.* 38 (**2004**) 2093.
11. H. Feitkenhauer, *J. Biotechnol.* 103 (**2003**) 129.
12. *Conselho Nacional do Meio Ambiente* - CONAMA, Res. N°357, 17 de março de **2005**.
13. M. Kositz, I. Poulis, S. Malato, J. Cáceres, A. Campos, *Wat. Res.* 38 (**2004**) 1147.
14. S. Corsolinia, N. Ademollo, T. Romeo, S. Greco, S. Focardi, *Microchem. J.* 79 (**2005**) 115.
15. N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A* 104 (**1997**) 1.
16. W.Z. Tang, *Physicochemical Treatment of Hazardous Waste*, CRC Press LLC, **2004**.
17. M.E. Lindsey, M.A. Tarr, *Chemosphere* 41 (**2000**) 409.
18. O. Legrine, E. Oliveiros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 2 (**1993**) 671.

19. D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotech.* 77 (2001) 102.
20. E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazard. Mat.* B98 (2002) 33.
21. T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Germany, 2002.
22. P. Esser, B. Pohlmann, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2093.
23. M.A. Aramendy, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, *Catal. Today* 101 (2005) 187.
24. D.F.Ollis; Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
25. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
26. S. Serpone, V. Emelie, *Int. J. Photoenergy* 4 (2002) 91.
27. R.W. Matthews, *J. Catal.* 113 (1988) 549.
28. J.M. Hermmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
29. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr., *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
30. J. Sýkora, M. Pado, M. Tatarko, M. Izakovič. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 110 (1997) 167.
31. S.G. Schrank, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 147 (2002) 71.
32. S. Yamazaki, N. Takemura, Y. Yoshinaga, A. Yoshida; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 161 (2003) 57.
33. K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1067.
34. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
35. P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501.
36. P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553.

37. T.L. Thompson, J.T. Yates Jr, *Chem. Rev.* 106 **(2006)** 4428.
38. F.A. Grnat, *Ver. Mod. Phys.* 31 **(1949)** 646.
39. G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, **1982**.
40. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 **(2003)** 53.
41. A. Norotsky, J.C. Jamieson, O.J. Kleppa, *Science* 158 **(1967)** 338.
42. P.N. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagomoto, S. Morooka, *Nature* 358 **(1992)** 48.
43. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82 **(1978)** 218.
44. K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 **(1991)** 73.
45. K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burrgraaf, *J. Mater. Chem.* 3 **(1993)** 1141.
46. K.Y. Jung, S.B. Park, H.D. Jang, *Catal. Comun.* 5 **(2004)** 491.
47. S.S. Sena, S. Mahantya, S. Roy, O. Heintzb, S. Bourgeoisb, D. Chaumontb, *Thin Solid Films* 474 **(2005)** 245.
48. F. Pedraza, A. Vasquez, *J. Phys. Chem. Solids* 60 **(1999)** 445.
49. S.Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki, T. J. Sato, *J. Mater. Proc. Tech.* 137 **(2003)** 45.
50. C.S. Kim, B.K. Moon, J.H. Park, S.M. Son, *J. Cryst. Growth* 254 **(2003)** 405.
51. M. Gartnera, R. Scurtua, A. Ghita, M.Zahar, M. Modr, C.T Rapalisc, M. Kokkorisc, G. Kor, *Thin Solid Films* 455-456 **(2004)** 417.
52. S.S. Hong, M.S. Lee, G.D. Lee, K.T. Lim, B. Ha, *J. Mater. Lett.* 57 **(2003)** 297.
53. K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hegde, G. Madras. *Appl. Catal. B: Environ.* 48 **(2004)** 83.
54. Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida, S. Li. *J. Phys. Chem. B* 104 **(2000)** 4204.
55. A.C. Jones, P.R. Chalker. *J. Phys. D – Appl. Phys.* 36 **(2003)** R80.
56. H. Okudera, Y.Yokogawa, *Thin Solid Films* 423 **(2003)** 119.
57. M. Tonejc, I. Djerdj, A. Tonejc, *Mater. Sci. Eng. B* 85 **(2001)** 55.

58. R. Phani, S. Santucci, *Mater. Lett.* 50 (2001) 240.
59. P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du, *Mater. Lett.* 57 (2002) 794.
60. V. Brezova, A. Beazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, V. Jorik, M. Cepan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 109 (1997) 177.
61. Y. Li, N.H. Lee, D.S. Hwang, J.S. Song, E.G. Lee, S.J. Kim, *Langmuir* 20 (2004) 10838.
62. M.F.J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwalda, H.J. Panneman, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Today* 66 (2001) 487.
63. Y.J. Chen, D.D. Dionysiou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244 (2006) 73.
64. Y.J. Chen, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 255.
65. G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laine, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 73.
66. G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, V. Subramanian, I. Baudin, J.M. Laine, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 823.
67. A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipé, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ai't-Ichou, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49.
68. A. Harrstrick, M.O. Kut, E. Heinzle, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 817.
69. R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Catal. Today* 62 (2000) 175.
70. R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Catal. Today* 54 (1999) 143.
71. S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, *Wat. Res.* 35 (2001) 1022.
72. M. Karches, M. Morstein, P. Rudolf Von Rohr, R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, *Catal. Today* 72 (2002) 267.
73. N.B. Jakson, C.M. Wang, Z. Luo, J. Schwitzgebel, J.G. Ekerdt, J.R. Brock, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3660.
74. M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A* 91 (1995) 137.

75. A.K. Ray, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3113.
76. G.R.R.A. Kumara, F.M. Sultanbawa, V.P.S. Perera, I.R.M. Kottegoda, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. C* 58 (1999) 167.
77. D.Y. Goswami, D.M. Trivedi, S.S. Block, *J. Sol. Energy Eng.* 119 (1997) 92.
78. H. Kumazawa, M. Inoue, T. Kasuya, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3237.
79. T. Kanki, S. Hamasaki, N. Sano, A. Toyoda, K. Hirano, *Chem. Eng. J.* 108 (2005) 155.
80. J. Grzechulska, W. Morawski, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 415.
81. D.K. Lee, S.C. Kim, I.C. Cho, S.J. Kim, S.W. Kim, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 59.
82. R.L. Pozo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Catal. Today* 39 (1997) 219.
83. A. Rachel, M. Subrahmanyamb, P. Boule; *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 301.
84. M. Karches, M. Morstein, P. Rudolf Von Rohr, R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, *Catal. Today* 72 (2002) 267.
85. R.L. Pozzo, R.J. Brandi, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2785.
86. A. Mackova, V. Perina, J. Krumeich, J. Zemek, A. Kolouch, *Surf. Interf. Anal.* 36 (2004) 1171.
87. J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla; *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 205.
88. S. E. Parka, H. Joob, J. W. Kanga, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 80 (2003) 73.
89. P.K. Dutta, A.K. Ray, *Chem. Engin. Sci.* 59 (2004) 5249.
90. T. Nakashima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160 (2003) 115.
91. L.J. Alemany, M.A. Bañares, E. Paedo, M. Gala-Fereres, J.M. Blasco, *Appl Catal B: Environ.* 13 (1997) 289.
92. D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522.
93. A.K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, *AIChE J* 43 (1997) 2571.

94. D. Chen, F. Li, A. K. Ray, *Catal. Today* 66 (2001) 475.
95. X. Fu, L.A. Lark, Q. Yang, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647.
96. R.N. Viswanath, S. Ramasamy, *Colloids Surf. A* 133 (1998) 49.
97. P.K. Doolin, S. Alerasool, D.J. Zalewski, J.F. Hoffman, *Catal. Letters* 25 (1994) 209.
98. J. Aguado, R. van Grieken, M. J. López-Muñoz, J. Marugán, *Appl. Catal.B: Gen.* 55 (2005) 201.
99. A. Amlouk, L. El Mir, S. Kraiem and S. Alaya, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1464.
100. J. Marugán, D. Hufschmidt, G. Sagawe, V. Selzer, D. Bahnemann, *Wat. Res.* 40 (2006) 833.
101. Y. Chen, Y. Huang, J. Xiu, X. Han, X. Bao, *Appl. Catal.B: Gen.* 273 (2004) 185.
102. A.M. Busuioc, V. Meynen, E. Beyers, P. Cool, N. Bilba, E.F. Vansant, *Catal. Comun.* 8 (2007) 527.
103. A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Catal.* 217 (2003) 343.
104. V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Mater. Chem. Phys.* 53 (1998) 217.
105. H.T. Nguyen, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Kawasaki, *J. Cryst. Growth* 271 (2004) 245.
106. X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, *Appl. Catal.B: Gen.* 282 (2005) 285.
107. H. Yoneyama, Y. Torimoto, *Catal Today* 58 (2000) 133.
108. V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K.V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan, K. Tanaka, *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 155.
109. E. P. Reddy, L. Davydov, P. Smirniotis, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 1.
110. Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, *Wat. Res.* 40 (2006) 1119.
111. W. Wang, C. G. Silva, J. L. Faria, *Appl. Catal.B: Environ.* 70 (2007) 470.
112. S.X. Liu, X.Y. Chen, X. Chen, *J. Haz. Mat.* 141 (2007) 315.

113. K.V. Baiju, P. Periyat, P. Krishna Pillai, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, W. Wunderlich, *Mat. Lett.* 61 (2007) 1751.
114. J. Yang, J.M.F. Ferreira, *Mat. Lett.* 36 (1998) 320.
115. Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543.
116. S.G. Botta, J.A. Navio, M.C. Hidalgo, G.M. Restrepo, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A* 89 (1999) 129.
117. X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647.
118. J.C. Yu, J. Lin, R.W.M. Kwok, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5094.
119. J.M. Herrmann, J.L. Mansot, *J. Catal.* 121 (1990) 340.
120. V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marcí, L. Palmisano, M.J. López-Muñoz, *J. Catal.* 166 (1997) 272.
121. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M.A. Fox, M. Anpo, *J. Catal.* 158 (1996) 97.
122. H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10707.
123. J.M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, P. Pichat, *Catal. Today* 54 (1999) 13.
124. G. Lassaleta, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipé, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1848.
125. H. Inoue, T. Matsuyama, B.J. Liu, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *Chem. Lett.* 23 (1994) 653.
126. Z. Ding, X. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, *Catal. Today* 68 (2001) 173.
127. S. Hu, R. J. Willey, B. Notari, *J. Catal.* 220 (2003) 240
128. J. Marugan, D. Hufschmidt, M. J. López-Muñoz, V. Selzer, D. Bahnemann, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 201.
129. P. Wilhelm, D. Stephan *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 185 (2007) 19.

130. D.C.M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* 163 (1995) 165.
131. D.C.M. Dutoit, U. Göbel, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* 164 (1996) 433
132. S. Klein, S. Thorimbert, W.F. Maier, *J. Catal.* 163 (1996) 476
133. R. Mariscal, M. López-Granados, J.L.G. Fierro, J.L. Sotelo, C. Martos, R. van Grieken, *Langmuir* 16 (2000) 9460.
134. J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, *J. Catal.* 233 (2005) 90.
135. M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annala, V. Komppa, *J. Mol. Catal.* 1 (1994) 277.
136. X. Gao, E. Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 233.
137. R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz, J. Marugán. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 315.
138. J. Aguado, R. van Grieken, M. J. López-Muñoz, J. Marugán. *Catal. Today* 75 (2002) 95.
139. M.J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado, J. Marugán, *Catal. Today* 101 (2005) 307.
140. J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 281.
141. J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *J. Catal.* 200 (2001) 10.
142. C.G. Silva, J.L. Faria, *J. Photochem. Photobiol. A* 155 (2003) 133.
143. J. Arana, J.M.D. Rodriguez, E.T. Rendon, C.G.I. Cabo, O.G. Diaz, J.A.H. Melian, J.P. Pena, G. Colon, J.A. Navio, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 153.
144. B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 427.
145. B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 203.
146. G. Colon, M.C. Hidalgo, M. Macias, J.A. Navio, J.M. Dona, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 163.

147. C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 215.
148. S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4908.
149. W.D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 305.
150. F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 151.
151. Z.Y. Ding, S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2748.
152. J. Araña, E.T. Rendón, J. M.D. Rodríguez, J.A.H. Melián, O.G. Díaz, J.P. Peña, *Chemosphere* 44 (2001) 1017.
153. THE MERCK index, 12th ed. London: Chapman and Hill, 1996.
154. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. CDIS: CD-ROM, 2003.
155. G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.M. Lâiné, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 73.
156. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa. *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 97.
157. Y. Li, N.H. Lee, D.S. Hwang, J.S. Song, E.G. Lee, S.J. Kim, *Langmuir* 20 (2004) 10838.
158. T.L.R. Hower, Estudo da degradação de diferentes efluentes industriais fenólicos empregando-se processos oxidativos avançados.126 f. Dissertação de Mestrado em Química (Química Analítica) - Universidade de São Paulo, 2005.
159. A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray, *Catal. Today* 98 (2004) 431.
160. D. Sun, Z. Liu, J. He, B. Han, J. Zhang, Y. Huang, *Microp. Mesop. Mater.* 80 (2005) 165.

161. J.R. Matos, M. Kruk, L.P. Mercuri, M. Jaroniek, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, J. Pinnavaia, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 821.
162. A. Qourzal; A. Assabbane; Y. Ait-Ichou; *J. Photochem. Photobiol. A* 163 (2004) 317.
163. G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío. *Catal. Today* 76 (2002) 91.
164. J. Grezchulska, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 45.
165. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 97.
166. G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, *Chemosphere* 43 (2001) 141.
167. J.M. Coronado, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 327.