

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIA FRANCISCA DA ROZA CIRNE

**PREPARAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO_2 IMOBILIZADOS EM SiO_2
PARA APLICAÇÃO EM QUÍMICA AMBIENTAL**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIA FRANCISCA DA ROZA CIRNE

**PREPARAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO_2 IMOBILIZADOS EM SiO_2
PARA APLICAÇÃO EM QUÍMICA AMBIENTAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dra. Silvana Inês Wolke

Orientadora

Porto Alegre, 2012

AGRADECIMENTOS

À UFRGS por me proporcionar ensino gratuito e de qualidade e todas as oportunidades que me proporcionou.

À minha querida orientadora Prof. Dra. Silvana Inês Wolke que me orientou durante dois anos de iniciação científica sempre me ensinando, incentivando e demonstrando o amor à profissão. Ao longo dessa jornada sempre pude contar com sua total atenção e dedicação, principalmente durante a realização desse projeto.

Ao Prof. Ricardo Gomes da Rosa por toda a sua atenção, dedicação, carinho e conversas sempre muito descontraídas.

À Fabiana pelas análises de IV.

Ao CNANO pelas análises de difração de Raios X.

À Central Analítica - IQ pelas análises no espectrofotômetro UV.

Às minhas queridas Nathy e à Fernanda por toda a ajuda, carinho e ensinamentos. É uma amizade que fica para sempre.

Aos meus colegas do K104-A, Pedro, Débora, Henrique e Marcelo pelos momentos descontraídos e por toda a ajuda nesse período tão corrido.

À minha amigona Bibi por me acolher no seu grande coração com o amor e a amizade de quem se conhece da vida toda. Por ser, também, a pessoa que me compreende perfeitamente em qualquer situação e sempre tem um bom conselho a me dar.

Às minha querida Lú, primeira amiga da faculdade, pela amizade incondicional e por ser uma pessoa tão boa! Enfim, o que a UFRGS teve de melhor para me oferecer.

Aos outros tantos amigos, Mauro, Tati Miceli, Camila Amavisca, Patrícia, Maik, Claudinha, Jaque, Nathi Morrone, Jamile, enfim, a todos que compartilharam comigo as aflições e alegrias nesse longo período de UFRGS.

Ao meu colega, amigo, namorado Guilherme Belmonte, que me apoiou desde o início e não me deixou desistir quando era isso que eu desejava. Agradeço a todo o amor e companheirismo que tu me dedicas a cada gesto.

À toda a minha família que sempre me apoiou e acreditou no meu sucesso, em especial meus padrinhos Sérgio e Darli.

Aos meus queridos Jorge e Valci por todo o carinho.

À minha mãe, Leda, por sempre ser a pessoa que mais acredita em mim (mais até do que eu) e por me permitir alcançar os meus sonhos, muitas vezes em detrimento dos seus.

Aos meus queridos anjos, Pai, Vô e Vó, que não acompanharam essa etapa da minha vida, mas que com certeza iluminaram o meu caminho até aqui.

RESUMO

Neste estudo é proposta a preparação de catalisadores de TiO_2 suportados em sílica aerosil e sílica-gel. Os materiais obtidos foram caracterizados por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , espectroscopia no infravermelho e difração de raios X. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na degradação do corante azul de metileno quando submetido à radiação UV e os resultados comparados com o do catalisador comercial P-25 (Degussa). Na caracterização dos materiais, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 revelaram características de microporosidade para os materiais suportados em sílica aerosil e de mesoporosidade nos materiais preparados com sílica-gel. Os espectros no IV exibiram bandas referentes a ligações Si-O-Ti mostrando a formação de rede do TiO_2 com as sílicas. Os difratogramas evidenciaram a formação única da fase anatase, sendo que nos materiais preparados com sílica aerosil a cristalinidade foi maior. Todos os materiais foram ativos para a fotodegradação do azul de metileno, sendo que aquele preparado com sílica aerosil apresentou a mais alta atividade que é comparável com a do catalisador comercial P-25. O processo industrial para produção dos materiais possui viabilidade técnica devido à razoável simplicidade do processo. O custo, embora mais elevado que para o P-25, apresenta potencial para competir no mercado.

Palavras-chaves: TiO_2 , fotocatalise, corante, imobilização e P-25.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de Materiais Condutores, Semicondutores e Isolantes.....	4
Figura 2. Principais etapas envolvidas na oxi-redução na superfície de TiO_2	4
Figura 3. Principais Estruturas Cristalinas do TiO_2 : Rutilo, Anatase e Brookita.....	5
Figura 4. Estrutura da sílica mostrando um possível poro da partícula da sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).....	10
Figura 5. Reação de imobilização de um organossilano na superfície da sílica.....	11
Figura 6. Número de publicações encontradas por década utilizando a palavra-chave “ <i>Photocatalytic</i> ”	12
Figura 7. Número de publicações encontradas por década utilizando a palavra-chave “ <i>TiO₂</i> ”	13
Figura 8. Número de publicações encontradas por década utilizando a palavra-chave “ <i>dye</i> ”	13
Figura 9. Número de publicações encontradas por década utilizando as palavras-chaves “ <i>Photocatalytic</i> ”, “ <i>TiO₂</i> ” e “ <i>dye</i> ”.....	14
Figura 10. Isotermas de adsorção para os materiais sílica aerosil pura (a), TiO_2/SiO_2 aerosil (b) e TiO_2/SiO_2 aerosil silanizada (c).....	22
Figura 11. Isotermas de adsorção para os materiais sílica-gel pura (a), TiO_2/SiO_2 gel (b) e TiO_2/SiO_2 gel silanizada (c).....	23
Figura 12. Espectro no IV de TiO_2/SiO_2 aerosil e TiO_2/SiO_2 gel.....	25
Figura 13. Espectro no IV de TiO_2/SiO_2 aerosil silanizada e TiO_2/SiO_2 gel silanizada.....	25
Figura 14. Difratoogramas para TiO_2/SiO_2 aerosil (a) e TiO_2/SiO_2 aerosil silanizada (b).....	26
Figura 15. Difratoogramas para TiO_2/SiO_2 gel (a) e TiO_2/SiO_2 gel silanizada (b).....	27
Figura 16. Estrutura azul de metileno.....	28

Figura 17. Variação da concentração do corante azul de metileno com o tempo na reação de degradação com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizado, P25 e com sílica aerosil pura.....29

Figura 18. Variação da concentração do corante azul de metileno com o tempo na reação de degradação com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizado, P25 e com sílica gel pura.....30

Figura 19. Fluxograma de processo de produção dos fotocatalisadores TiO_2 imobilizados em sílica e TiO_2 imobilizados em sílica silanizados, sendo (a) silo de armazenamento de sílica, (b) e (c) tanques de armazenamento de isopropóxido de titânio IV e isopropanol, respectivamente, (d) reator onde ocorre a imobilização, (e) filtro, (f) mufla, (g) envase, (h) reator onde ocorre a silanização, (i) e (j) tanques de armazenamento de hexametildisilazano e acetonitrila, respectivamente, (k) filtro e (l) envase.....39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do TiO ₂ de acordo com suas estruturas.....	6
Tabela 2. Área específica, volume de poro e tamanho de poro para os materiais sintetizados e para o catalisador comercial P25.....	24
Tabela 3. Proporção estimada de TiO ₂ nas sílicas.....	27
Tabela 4. Materiais e seus respectivos tempos de meia-vida.....	31
Tabela 5. Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a preparação dos fotocatalisadores.....	33
Tabela 6. Relação das quantidades de matérias primas para a fabricação dos catalisadores...34	
Tabela 7. Relação dos custos para preparação dos catalisadores em escala laboratorial e industrial.....	35
Tabela 8. Custo de matéria prima para uma embalagem de 100 g.....	36
Tabela 9. Preço final para comercialização dos fotocatalisadores preparados e do fotocatalisador comercial P25.....	36

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO.....	1
2.	ESTADO DA ARTE.....	3
2.1.	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	3
2.2.	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	5
2.3.	SUPORTES PARA ÓXIDOS INORGÂNICOS.....	8
2.3.1.	SÍLICA.....	9
2.3.1.1.	REAÇÕES DE ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA.....	11
3.	SITUAÇÃO ATUAL.....	12
4.	OBJETIVO.....	16
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	17
6.	METODOLOGIA.....	19
6.1.	MATERIAIS.....	19
6.2.	EQUIPAMENTOS.....	19
6.3.	REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE TiO ₂ EM SÍLICA.....	20
6.4.	REAÇÕES DE SILANIZAÇÃO DOS MATERIAIS TiO ₂ /SiO ₂ AEROSIL E TiO ₂ /SiO ₂ GEL.....	20
6.5.	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	20
6.6.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	21
6.7.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	21
6.8.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	21
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
7.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	22

7.1.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	22
7.1.2. ESPECTROSCOPIA NO IV.....	24
7.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	25
7.2. PROPORÇÃO ESTIMADA DE TiO ₂ NAS SÍLICAS AEROSIL E GEL.....	27
7.3. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	27
8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL.....	33
8.1. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	33
8.2. PRODUÇÃO INDUSTRIAL.....	37
9. CONCLUSÕES.....	40
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1. APRESENTAÇÃO

O tratamento inadequado de efluentes industriais gera efeitos graves ao meio ambiente, como, por exemplo, a poluição das águas e consequente mortandade de peixes, além de dificultar o tratamento posterior para torná-la potável. Há, no entanto, uma dificuldade em encontrar processos industriais que sejam menos agressivos ao meio ambiente e viáveis economicamente.

Entre as possíveis metodologias aplicadas para a degradação de compostos orgânicos, os Processos Oxidativos Avançados, denominados POAs, utilizando TiO_2 estão se tornando cada vez mais atrativos para aplicações ambientais, em especial para a degradação de herbicidas não biodegradáveis e corantes. Nessas reações o efluente, quando exposto à radiação UV, é degradado a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos através de espécies transitórias oxidantes. Dessa maneira, evita-se o uso de agentes oxidantes fortes e tem-se um baixo consumo de energia e, conseqüentemente, um baixo custo de operação, além de capacidade de recuperação e reaproveitamento do catalisador.

Diversos semicondutores inorgânicos estão sendo empregados em reações fotocatalíticas como o TiO_2 , ZnO e CdS . Entre esses fotocatalisadores, o TiO_2 apresenta muitas características vantajosas como estabilidade, propriedades dielétricas, alta absorção na região do ultravioleta e custo baixo devido a sua alta disponibilidade, que justificam a sua utilização no presente estudo. No entanto, por apresentar baixa área superficial têm-se buscado imobilizar o TiO_2 em materiais que lhe confirmam maior área superficial além de deixá-lo melhor disperso sobre a superfície.

Entre os óxidos inorgânicos existentes para imobilização destaca-se a sílica que apresenta alta área superficial, é disponível comercialmente e de baixo custo. A superfície da sílica apresenta grupamentos silanóis que permitem realizar reações de modificação na estrutura.

Considerando a importância do desenvolvimento de materiais contendo TiO_2 para a degradação fotocatalítica de contaminantes, neste estudo é proposto uma maneira de imobilização do TiO_2 na superfície da sílica utilizando o método “grafting” (reação dos grupos silanóis da superfície da sílica com um precursor alcóxido de titânio e posterior hidrólise do alcóxido suportado). Foi avaliada também a proteção de grupamentos silanóis que não tenham sido funcionalizados por meio de agente sililante na tentativa de evitar as

possíveis reações de adsorção na superfície da sílica, o que poderia acarretar numa diminuição da atividade catalítica.

Os fotocatalisadores foram caracterizados por Espectroscopia no infravermelho (IV) para a identificação dos grupos funcionais, difração de raios X para a identificação das fases e possível determinação do tamanho dos cristalitos e determinação da textura por estudos das isotermas de adsorção de N₂.

A degradação do corante azul de metileno quando submetido à radiação UV foi avaliada por meio de espectroscopia no ultravioleta-visível. Para avaliar a potencialidade dos catalisadores sintetizados, testes catalíticos foram efetuados utilizando o catalisador comercial P-25 (Degussa).

2. ESTADO DA ARTE

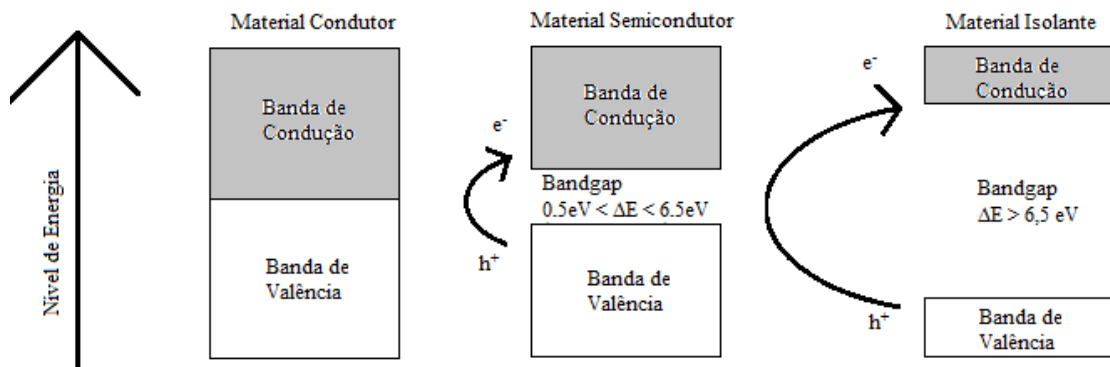
2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

A grande necessidade mundial de água impulsionou, pressionada por leis mais rígidas, a criação de novas tecnologias de purificação de águas. Essas tecnologias devem considerar a natureza e as propriedades físico-químicas das águas e dos efluentes. Os contaminantes de águas são, de maneira geral, facilmente degradados por plantas, por tratamento biológico, por processos de adsorção ou mesmo por tratamentos químicos. No entanto, quando esses processos não são eficientes, podem ser utilizados os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que, em países industrializados, representam uma tecnologia em expansão de acordo com Doménech et al (2011).

Os POAs são caracterizados por transformar vários contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos por meio de reações de degradação envolvendo espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical ($\cdot\text{OH}$) (DOMÈNECH et al., 2011). O alto poder oxidante do radical hidroxila é capaz de promover a degradação de muitos compostos de maneira rápida e não seletiva levando a mineralização parcial ou completa do contaminante (TAMBOSINI, 2005).

Nesses processos são utilizados catalisadores semicondutores conforme representado na **Figura 1**, que são, de maneira geral, semicondutores inorgânicos como TiO_2 , ZnO e CdS . De acordo com Neto (2002), esses semicondutores fotossensíveis promovem, quando irradiados por luz solar ou mesmo artificial, elétrons da banda de valência para a banda de condução gerando, dessa maneira, sítios oxidantes e redutores nas partículas de catalisadores. A decomposição dos contaminantes pode se dar diretamente por esses sítios ativos ou por reações com radicais livres, formados também nos sítios ativos, como é o caso do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

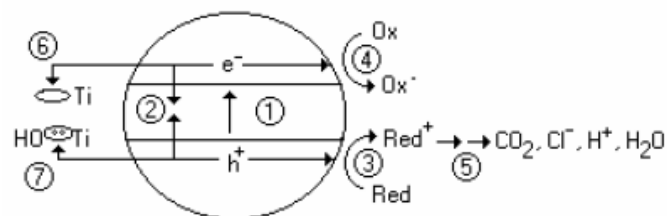
Figura 1. Representação de Materiais Condutores, Semicondutores e Isolantes.



Adaptado de RODRIGUES, 2007.

Hoffmann et al. (1995) enumera os principais passos conhecidos em um mecanismo fotoeletroquímico na superfície de TiO_2 (**Figura 2**). Esses processos são: formação de uma carga gerada por um fóton (1), recombinação da carga gerada liberando calor (2), início da oxidação na banda de valência (3), início da redução na banda de condução (4), hidrólise ou reações com espécies ativas de oxigênio e reações fotocatalíticas para a mineralização de produtos (5), sequestro do elétron da banda de condução no balanço superficial da cadeia de produção do Ti(III) (6), sequestro da vacância da banda de valência para o grupo funcional titanol (7).

Figura 2. Principais etapas envolvidas na oxi-redução na superfície de TiO_2 .



Fonte: HOFMANN et al., 1995.

O processo pode ser realizado quando o contaminante (composto orgânico) estiver tanto nas fases gasosa, aquosa ou ainda quando adsorvido em matriz sólida. Além disso, o processo é bastante versátil e de operação flexível. É mais eficiente para baixas concentrações e baixos fluxos do efluente e é normalmente operado em temperatura e pressão ambiente, não sendo limitado aos mesmos (NETO, 2002). Ainda, segundo Neto (2002) e Hoffmann et al. (1995), os semicondutores, sendo fotocatalisadores com alta durabilidade, não são utilizados

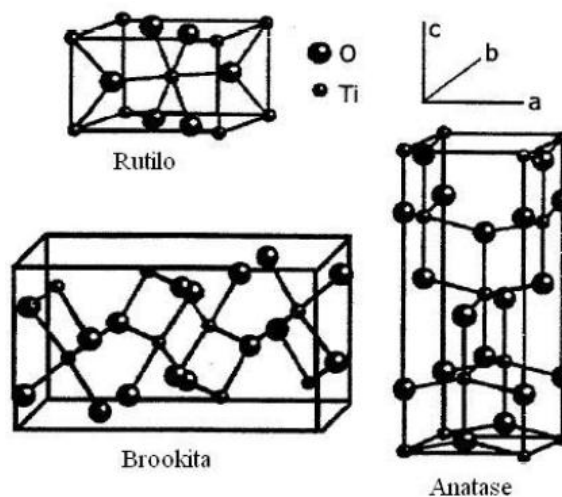
somente na purificação da água e do ar, mas, também, na destruição de microorganismos, na desativação de células cancerígenas, no controle de odores, na produção de hidrogênio através da água, na fixação de nitrogênio e na eliminação de óleos em derramamentos.

2.2. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2) ou titânia é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C . Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que o permite a sua utilização em aplicações especiais como sensores, células fotovoltaicas, fotocatalise, entre outras. (SAUER 2002).

O TiO_2 possui três diferentes estruturas cristalinas: rutilo (termodinamicamente mais estável), anatase e brookita, representadas na **Figura 3**. Conforme Rodrigues (2007), na maioria das reações fotocatalisadas por TiO_2 , a forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica que a fase rutilo, a principal razão para isso é a alta capacidade de adsorver o oxigênio molecular nas suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron-lacuna na superfície da fase anatase, fatores importantes que não observados na fase rutilo.

Figura 3. Principais Estruturas Cristalinas do TiO_2 : Rutilo, Anatase e Brookita.



Fonte: Viana Neto (2006) e Mazali (2001).

As estruturas rutilo e anatase são descritas como cadeias octaédricas de TiO_6 (cada Ti^{+4} é rodeado por seis O^{2-}) diferindo basicamente pela distorção do octaedro. Na fase rutilo há uma leve distorção ortorrômbica do octaedro já na fase anatase essa distorção é maior. As distâncias entre os átomos de titânio são maiores na fase anatase que na fase rutilo (3,79 e 3,04Å na fase anatase contra 3,57 e 2,96Å na fase rutilo). A estrutura da brookita não é tão simples, nela existe mais um átomo de titânio rodeado pelos seis átomos de oxigênio que não são exatamente equivalentes como afirma Gouvêa (2000). Essas diferenças estruturais são o que fornecem as diferentes propriedades físicas observadas nas fases, como mostram as informações da **Tabela 1**.

Tabela 1. Propriedades do TiO_2 de acordo com suas estruturas.

Propriedades	Anatase	Brookita	Rutilo
Ponto de fusão (°C)	Passa para rutilo acima de 500	Passa para rutilo acima de 500	1840
Massa específica (g.cm⁻³)	3,894	4,130	4,250
Índice de Refração	2,5	-	3,8
'band-gap' (eV)	3,2	-	3,0

Fonte: GOUVÊA, 2000

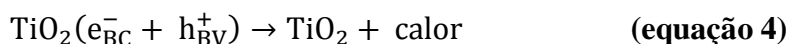
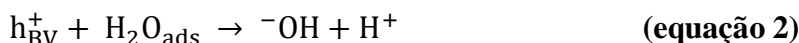
Conforme os relatos de Fujishima et al. (2000) o TiO_2 em pó é um ótimo fotocatalisador quando utilizado na degradação de compostos orgânicos. Um exemplo é a utilização de TiO_2 em pó em água contaminada exposta a luz solar. Existem estudos desde 1977 nos quais foram usados TiO_2 na degradação de cianeto em água gerando um crescente desenvolvimento nesta área.

Outros aspectos importantes desse fotocatalisador é a sua alta disponibilidade, não representando um custo muito elevado durante o processo, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, é atóxico e ativo quando exposto a luz solar.

Mazali (2001) e Viana Neto (2006) afirmam que, quando há uma mistura numa proporção 70/30 de anatase e rutilo respectivamente, é possível observar uma maior atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos. Isso pode ser justificado pela formação de nanocompósitos que vão apresentar propriedades diferentes e, inclusive, melhores que os componentes quando analisados individualmente.

Conforme Gouvêa, o TiO₂ P-25 da Degussa é o mais utilizado por grupos de pesquisa, com pureza de 99,5% possui as fases anatase/rutilo na proporção aproximada de 70/30. A área superficial possui aproximadamente $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e, de uma maneira geral, as partículas existem sob a forma de aglomerados com 3 μm de diâmetro.

O TiO₂ apresenta grande potencial para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na sua superfície, podendo causar a oxidação dos compostos orgânicos. As equações a seguir mostram as etapas que ocorrem no processo:



A equação (1) representa a excitação do semicondutor, a equação (2) representa a reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida e a equação (3) representa a reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos $\text{}^-\text{OH}$ da superfície do TiO₂. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do TiO₂ e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual libera energia (4) conforme relata Santos (2010).

São conhecidos sistemas comerciais que utilizam a fotocatalise com dióxido de titânio como catalisador, como é o caso dos projetos Bio-KES e AiroCide TiO₂, ambos financiados pela agência espacial americana (NASA) e desenvolvidos na Universidade de Wisconsin-Madson nos Estados Unidos. O Bio-KES foi elaborado para a eliminação de etileno de locais onde há armazenamento de frutas e legumes e o AiroCide para a eliminação de microorganismos patogênicos do ar, como os utilizados em atentados terroristas como é o caso do Anthrax (ANNIHILATING, 2005).

Um problema encontrado na utilização do TiO₂ comercialmente é a dificuldade de separação do catalisador após a mineralização dos compostos orgânicos e sua baixa área superficial o que pode reduzir a atividade catalítica. Para tanto, uma alternativa é a imobilização do TiO₂ em matrizes inertes, o que facilita o seu manuseio e possibilita a sua modificação catalítica.

Entre as vantagens da imobilização do TiO₂ está a facilidade de separação e a possibilidade de reutilização, pois a sua atividade não é perdida durante a fotocatalise. Adicionalmente, a imobilização pode modificar ou, ainda, realçar as propriedades do catalisador conduzindo-o a um maior desempenho catalítico.

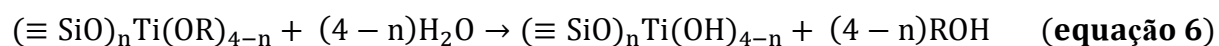
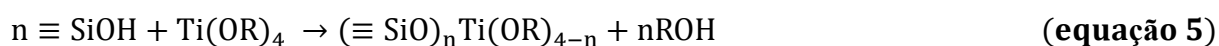
No entanto, como cita Bideau et al. (1995), alguns inconvenientes podem decorrer da imobilização, como a diminuição da fração luminosa que incide na superfície do catalisador e do composto orgânico a ser degradado, assim como a geometria do reator fotocatalítico.

2.3. SUPORTES PARA ÓXIDOS INORGÂNICOS

A escolha do suporte a ser utilizado é um fator importante durante a preparação de um catalisador heterogêneo. Para tanto, suportes para óxidos inorgânicos de sílica e alumina tem sido muito estudados. Esses suportes são atraentes por apresentar características como alta área superficial, boa dispersão dos sítios ativos e estabilidade mecânica como afirma Nunes et al. (2003).

Uma maneira de suportar óxidos inorgânicos na superfície de sílica é através do método “grafting”. Nesse método alia-se as características da sílica como granulometria, porosidade e área específica com as características superficiais do óxido a ser suportado.

De uma maneira geral, a modificação da superfície da sílica ocorre através de duas reações: (a) reação dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica com o precursor (alcóxido ou haleto) do óxido metálico a ser suportado e (b) reação de hidrólise do alcóxido suportado. Nas Equações 5 e 6 está representada a imobilização de um óxido de titânio sob a superfície da sílica, onde R representa radical orgânico, normalmente metil, etil ou propil.



Iengo et al. (1999) e Castillo et al. (1996) citam que reações de isopropóxido de titânio com a superfície da sílica seguida de calcinação, produzem TiO_2 com alta dispersão, formação de cristalitos pequenos e interações fortes entre os óxidos.

Conforme Benvenuti et al. (1997) existem outros métodos de dispersão de óxidos, entre eles está o método de impregnação e o de troca iônica. No método de impregnação o óxido metálico é disperso sob a superfície de apoio, resultando, entretanto, em catalisadores com baixa dispersibilidade devido a falta de ligações químicas entre metal e suporte. No método de troca iônica o metal é atraído fortemente pela superfície devido a forças de Coulomb gerando catalisadores com alta dispersibilidade, o método, no entanto, fica condicionado às características superficiais do suporte.

2.3.1. SÍLICA

Conforme Degens (1976) a sílica (dióxido de silício) pode ser sintética ou natural, cristalina ou amorfa. Outra maneira de ocorrência do silício é sob a forma de silicatos como o talco, vermiculita, montimorilonita, caolinita, entre outros. A sílica cristalina apresenta polimorfos como as formas α e β do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita.

A sílica (SiO_2) é um polímero inorgânico que apresenta sua superfície recoberta por grupos hidroxila, os quais são denominados de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Estes grupos se comportam como ácidos fracos de Brønsted sendo responsáveis pela reatividade da sílica, desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água segundo Iler (1979).

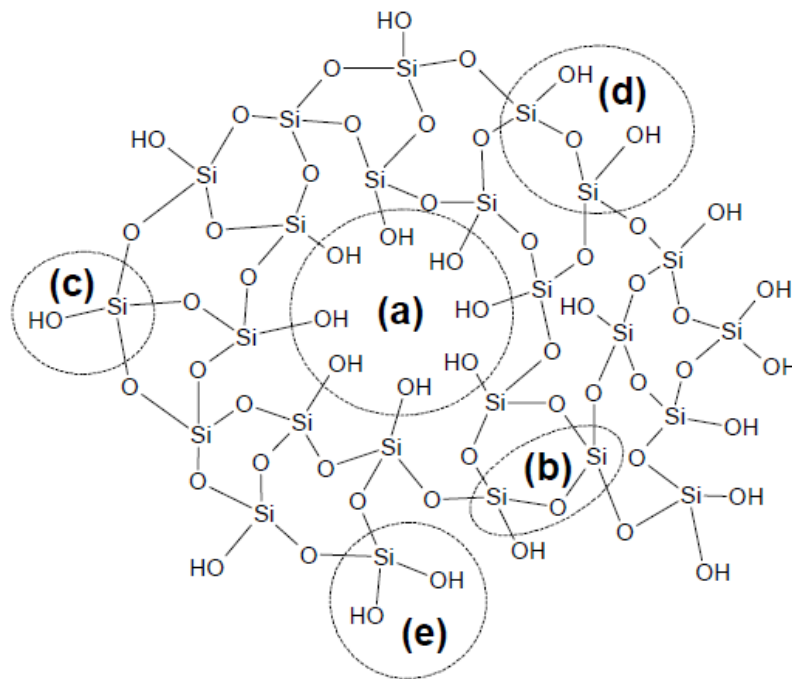
Ainda segundo Iler (1979), a estrutura básica do esqueleto inorgânico é constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

Muito trabalho tem sido realizado desde a descoberta dos grupos silanóis na superfície da sílica por Kiselev em 1936 (CHRISTY et al., (2005)). Estudos foram desenvolvidos no intuito de se verificar o número de grupos presentes na superfície da sílica gel (representado por α_{OH}), normalmente expresso por unidade de área superficial em nm^2 . Um estudo

realizado por Zhuravlev (2000) com amostras de sílica, utilizando o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa, chegou a um valor aproximado de α_{OH} na ordem de $5,0 \text{ OH/nm}^2$ para sílicas tratadas a uma temperatura de aproximadamente 200°C . Este valor pode ser considerado uma constante físico-química da sílica, uma vez que este resultado independe da origem do material ou das suas características estruturais, como área superficial, tipos de poros, empacotamento das partículas e tamanho dos poros.

A **Figura 4** ilustra as três categorias em que podem ser classificados os grupos silanóis: silanóis livres (isolados), geminais e vicinais, sendo os vicinais ligados através de ligações de hidrogênio.

Figura 4. Estrutura da sílica mostrando um possível poro da partícula da sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).



Fonte: COSTA, 2007

A água adsorvida na superfície da sílica, conforme relata Costa (2007), prejudica a reatividade da superfície, pois cobre os grupos silanóis, prejudicando, dessa forma, a aproximação de grupos modificadores. Para tanto, submete-se a sílica a um tratamento ácido e a aquecimento térmico sob vácuo para a eliminação de impurezas e moléculas de água fisissorvidas na superfície.

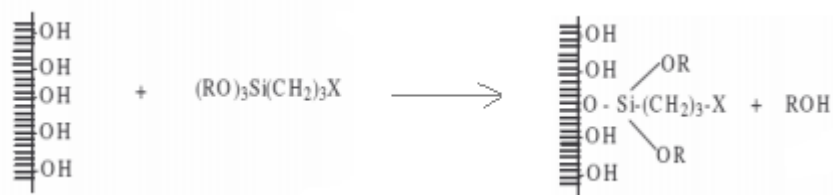
2.3.1.1. REAÇÕES DE ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA

Ainda conforme Costa (2007), outra maneira de modificação da sílica é fazendo a sua organofuncionalização (**Figura 5**), é comum a utilização de agentes sililantes, os também chamados de organossilanos. Os agentes sililantes apresentam fórmula geral $Y_3Si-R-X$, onde Y pode ser um grupo alcóxido, R uma cadeia orgânica espaçadora como, por exemplo, um grupo propil e X o grupo funcional de interesse.

Mottola e Steimetz (1992) citam que a ligação entre o átomo de carbono e silício tem caráter apolar, devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício. Por consequência, esses agentes sililantes são extremamente eficientes nas reações de imobilização e levam a formação de ligações covalente fortes entre a parte orgânica do agente sililante com o suporte inorgânico.

Conforme Plueddemann (1986) nas reações de sililação ocorre o deslocamento de um hidrogênio ativo, geralmente de um grupo hidroxila, por um grupo organosilil. O agente sililante promove a ligação covalente de um material orgânico ou inorgânico à superfície de um mineral, gerando, dessa forma, a vantagem de possuir grupos reativos em um substrato insolúvel.

Figura 5. Reação de imobilização de um organossilano na superfície da sílica.



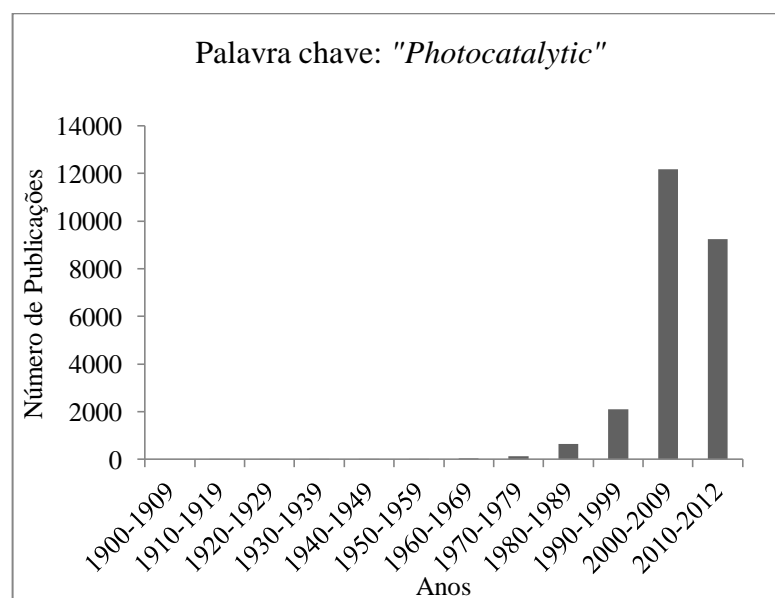
Adaptado de COSTA, 2007.

3. SITUAÇÃO ATUAL

As figuras abaixo apresentam o número de trabalhos publicados em periódicos desde o início do século XX até os dias atuais. Estes dados foram compilados utilizando a base de dados *SciFinder* com as palavras-chaves descritas nas **Figuras 6 - 9**.

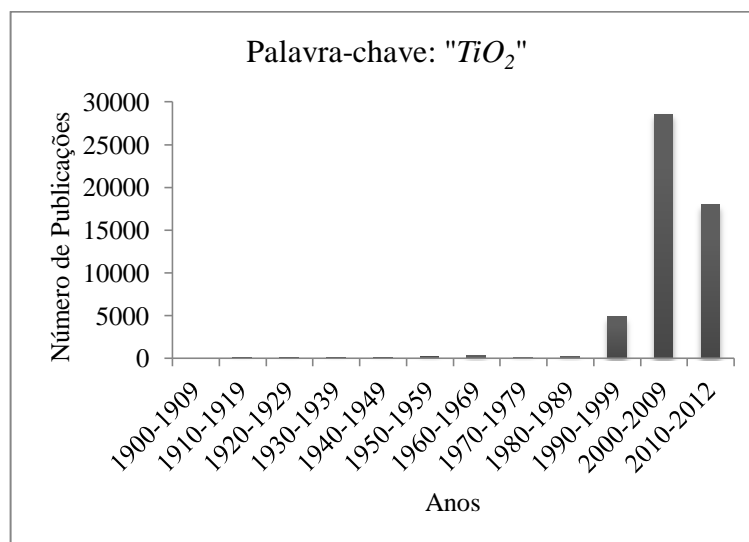
Como pode ser observado nas **Figura 6 e 7** há registros de publicações com o termo “*Photocatalytic*” e “*TiO₂*” desde o início do século XX, mas foi só a partir da década de 1990 que houve um significativo aumento de pesquisas em torno desses assuntos. Esse crescimento ocorre exatamente no período em que inicia-se, de fato, a busca por alternativas que minimizem os impactos ambientais de atividades industriais potencialmente poluidoras. É tão notável esse crescimento que, para a palavra-chave “*Photocatalytic*”, na década de 1990 são encontradas 2092 publicações, para o período entre 2000 e 2009 há 12175 publicações e entre 2010 e 2012 existem 9244 publicações. Com relação à palavra-chave “*TiO₂*” é possível observar esse mesmo comportamento, na década de 1990 haviam 4905 publicações, na década seguinte houve um grande salto sendo 28563 publicações e na atual década, o comportamento está sendo mantido, apresentando 17940 publicações até 2012. Esses números confirmam o grande interesse por metodologias alternativas para a criação de novos materiais e a crescente busca por desenvolvimento sustentável.

Figura 6. Número de publicações encontradas por década utilizando a palavra-chave “*Photocatalytic*”.



Fonte: *SciFinder* em 01/12/2012.

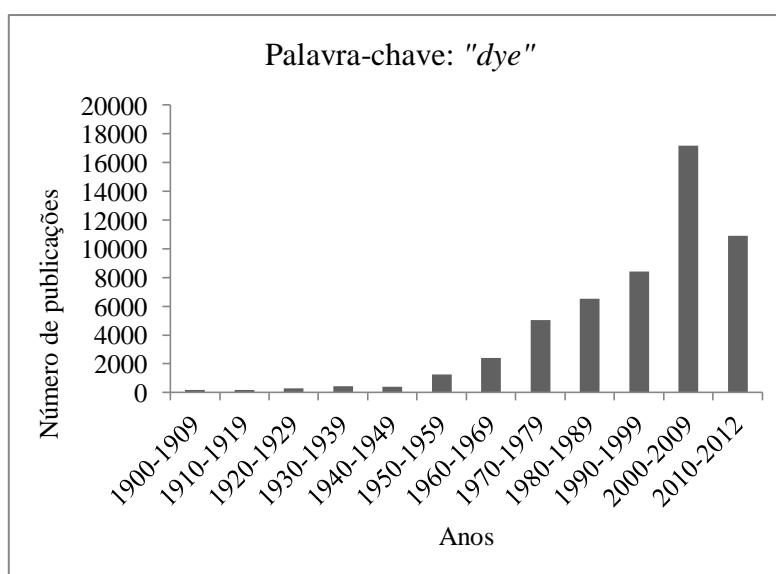
Figura 7. Número de publicações encontradas por década utilizando a palavra-chave “ TiO_2 ”.



Fonte: *SciFinder* em 01/12/2012.

Por outro lado, para a palavra-chave “*dye*”, como representado na **Figura 8**, apresenta um crescente de publicações desde a década de 1950, chegando à década de 2000 com 17193 publicações. Entre esses resultados encontram-se inúmeras publicações sobre reações de síntese, aplicações e mecanismos de degradação tornando evidente a importância do estudo desse tema.

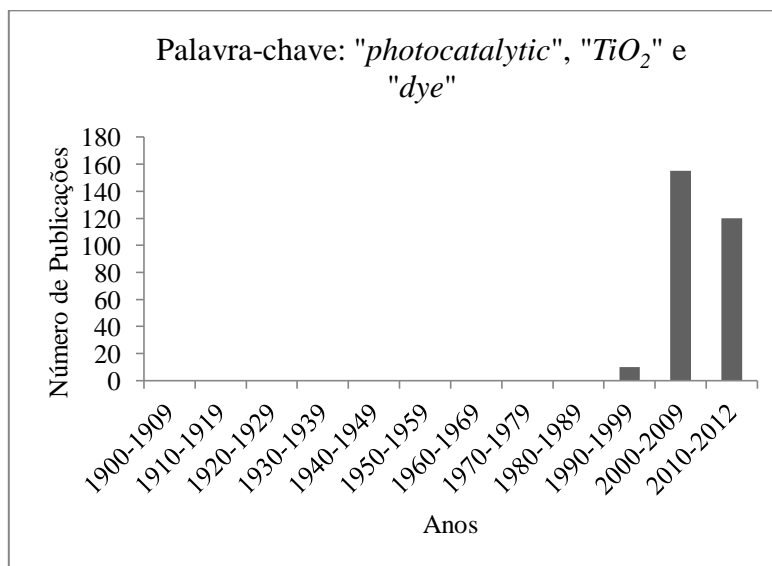
Figura 8. Número de publicações encontradas por década utilizando a palavra-chave “*dye*”.



Fonte: *SciFinder* em 01/12/2012.

Quando são utilizadas as três palavras juntas “*photocatalytic*”, “ TiO_2 ” e “*dye*” (**Figura 9**), o número de resultados diminui significativamente, 290 referências. É possível observar, entretanto, que esse é um assunto atual (primeiras publicações a partir da década de 1990) e em grande desenvolvimento.

Figura 9. Número de publicações encontradas por década utilizando as palavras-chaves “*Photocatalytic*”, “ TiO_2 ” e “*dye*”.



Fonte: *SciFinder* em 01/12/2012.

Trabalhos mais recentes como o de Stambolova et al. (2012) em que estudam a utilização de TiO_2 pulverizado em placas de alumínio e a sua utilização em soluções de azocorantes. Chang et al. (2012) desenvolveram um fotocatalisador de TiO_2 suportado em malha de aço e controlaram a sua atividade na degradação de Laranja G quando submetido à luz fluorescente.

Vários estudos também foram realizados utilizando TiO_2 em células solares como é o caso de Vesce et al. (2012) que utiliza o TiO_2 como uma pasta. Jang et al. (2012) propuseram a deposição de CdS sobre filmes de TiO_2 a altas pressões e confirmaram a eficiência na conversão de energia.

Considerando a busca realizada com as três palavras-chaves (“*Photocatalytic*”, “ TiO_2 ” e “*dye*”) encontrou-se, entre as primeiras publicações, o estudo de Vinodgopal et al. (1995) no qual citam a utilização de fotocatalisadores na degradação do corante laranja ácido 7. Eles submeteram uma solução aquosa com o corante à radiação UV utilizando um sistema

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ suportado em uma superfície fina de vidro e observaram a rápida degradação do corante. Entre as publicações mais recentes, está a de Yoon et al. (2012) em que realizam a imobilização de TiO_2 em esferas de carvão ativado preparado através de mecanismos de troca iônica e posterior tratamento térmico. O catalisador preparado foi utilizado na degradação de alaranjado de metila quando exposto à radiação UV e apresentou efeito sinérgico entre os dois componentes.

4. OBJETIVO

Este estudo tem por objetivo geral sintetizar fotocatalisadores a partir de isopropóxido de titânio imobilizados em sílica para aplicação em química ambiental, em especial na fotodegradação de corantes presentes em efluentes industriais. Para tanto, serão utilizadas uma sílica-gel e uma sílica aerosil como suportes e as potencialidades dos catalisadores obtidos serão comparadas com as do catalisador utilizado comercialmente, o P-25 da Degussa. Além disso, realizou-se uma análise da viabilidade técnica-econômica-ambiental do material proposto para a sua possível aplicação comercial.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A preocupação com o meio ambiente iniciou-se, de fato, na década de 70 e desde lá, busca-se processos industriais menos agressivos e matérias primas alternativas que estejam em sintonia com a viabilidade econômica, ambiental e tecnológica. Entre os problemas mais sérios encontram-se a poluição atmosférica, devido, principalmente, à queima de combustíveis fósseis, e a poluição das águas por deságue de efluentes sem tratamento prévio.

Entre as tecnologias utilizadas para tratamento de efluentes encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's) nos quais os contaminantes são mineralizados total ou parcialmente com o auxílio de um semicondutor inorgânico. Para tanto, no presente estudo é proposta a utilização de TiO_2 imobilizado em sílica para a degradação do corante azul de metileno quando exposto à radiação UV.

Embora o TiO_2 possua alta atividade catalítica, ainda assim é possível aumentá-la, suportando-o para que sua área superficial aumente. Considerando que a sílica é um suporte estável e barato é proposta a sua utilização como suporte para o TiO_2 . No entanto, a superfície da sílica, mesmo após a imobilização, apresenta grupamentos hidroxilas que são suscetíveis a reações de adsorção do corante, que acaba por diminuir a atividade catalítica. Uma alternativa é a organofuncionalização da superfície, em que o organossilano reagirá com os silanóis da superfície, diminuindo a adsorção e favorecendo a reação fotocatalítica.

Para tanto, é proposto neste estudo a imobilização de TiO_2 nas sílicas aerosil e gel e posterior análise da atividade catalítica na degradação do corante azul de metileno quando submetido à radiação UV. Para reduzir os efeitos da adsorção do corante na superfície e avaliar uma possível melhora na atividade catalítica dos materiais, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil e gel foram sililados utilizando hexametildisilazano.

Com o intuito de avaliar a potencialidade dos fotocatalisadores propostos, foi realizado um estudo de viabilidade econômica, técnica e ambiental. Além disso, a atividade catalítica dos mesmos foi comparada ao catalisador comercial P25. Espera-se, então, que apresentem atividade similares nas reações de degradação do azul de metileno mesmo possuindo um teor de TiO_2 menor que no P-25 (100%).

Ao final do estudo é proposto um escalonamento industrial para a sua possível introdução no mercado. Uma pesquisa de custos das matérias primas utilizadas para a produção foi realizada em diversos fornecedores na busca do melhor custo benefício.

6. METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS

No desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas para a preparação e testes dos catalisadores:

- Isopropóxido de titânio IV $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ Sigma Aldrich, 100%;
- sílica gel Sigma Aldrich, diâmetro de poro de 60 Å e área específica 500m²/g;
- sílica aerosil 200, Degussa;
- álcool isopropílico P. A. Fmaia, 99,5%;
- ácido clorídrico concentrado P. A. Nuclear, 36,5-40,0%;
- hexametildisilazano $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3]$, Sigma Aldrich, 99,9%;
- acetonitrila grau espectroscópico Vetec, 99,8%;
- azul de metileno P. A. Synth, 85%;
- etanol P. A. Fmaia, 95%;

6.2. EQUIPAMENTOS

- Balança analítica BioPrecisa, modelo FA2104N;
- agitador magnético IKA, modelo C-MAGHS7;
- centrífuga Ciencor;
- forno de aquecimento Heraeus;
- Mufla;
- lâmpada UV Sylvania, 125W;
- espectrofotômetro de UV Varian, modelo CaryWin 50 Conc;
- espectrofotômetro de IV Varian, modelo 640 IR;

-BET (método Brunauer, Emmett e Teller) Tri Star II 3020;

-difratômetro de raios X, modelo Siemens com monocromador de grafite utilizando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{\AA}$).

6.3. REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ EM SÍLICA

Em um béquer reagiu-se 4 g de sílica-gel previamente ativada sob vácuo (4 h à 180°C) com 10 mL de isopropóxido de titânio [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] usando-se como solvente 20 mL de álcool isopropílico levemente acidificado com 5 gotas de HCl concentrado (pH=5 medido após a adição). A reação foi mantida por 24 h a temperatura ambiente sob agitação mecânica. O produto obtido foi submetido à filtração simples, lavado com aproximadamente 25 mL de água e seco em estufa à 100°C. O sólido obtido foi calcinado em mufla a 500°C por 4 h.

O mesmo procedimento foi realizado para a sílica aerosil a exceção da etapa de tratamento à 180°C por 4 h que não foi realizada. As reações foram realizadas em duplicatas.

6.4. REAÇÕES DE SILANIZAÇÃO DOS MATERIAIS TiO₂/SiO₂ AEROSIL E TiO₂/SiO₂ GEL

Reagiu-se em uma ampola aproximadamente 3 g de TiO₂/SiO₂ (previamente tratados sob vácuo por 24 h à 250°C) com 0,2 mL de hexametildisilazano [(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃] usando-se como solvente 10 mL de acetonitrila destilada. A reação foi mantida por 24 h sob atmosfera de argônio, a temperatura ambiente e sob agitação mecânica. O produto foi submetido à filtração simples, lavado 5 vezes com 2 mL de acetonitrila e 5 vezes com 2 mL de álcool etílico e seco naturalmente. As reações foram realizadas em duplicata.

6.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

A atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ imobilizadas foi avaliada na degradação do corante azul de metileno com radiação UV, e comparada com a de P-25. Foi

utilizado um reator de vidro com circulação de água contendo 200 mL de solução aquosa a 4 ppm de azul de metileno e 20 mg do catalisador.

A fim de proporcionar radiação UV suficiente, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo, de 125 W como fonte de luz. Após 30 minutos de agitação no escuro, a solução foi então irradiada com luz ultravioleta, com agitação magnética contínua. Uma quantidade fixa da solução de azul de metileno foi retirada a intervalos regulares (7 min) durante o tempo de irradiação, centrifugada para remoção do catalisador não precipitado e, posteriormente, avaliada a concentração de corante que permanece na solução. Os espectros de absorção no UV-Vis das soluções foram obtidos usando um espectrofotômetro de UV e realizando-se a varredura na faixa 200-800 nm ($\lambda_{\text{max.}} = 664$ nm para o azul de metileno).

6.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram preparadas pastilhas das amostras dispersas em KBr previamente seco, com área de 1 cm^2 e 100 mg de massa aproximada. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de IV com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

6.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As áreas superficiais específicas das sílicas funcionalizadas e puras foram determinadas utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), em um analisador Tri Star II 3020. Os produtos foram tratados a 150°C por 24 horas sob vácuo e, posteriormente, realizadas medidas das isotermas de adsorção de nitrogênio.

6.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A determinação das fases cristalinas presentes na amostra foi realizada por difração de raios X, pois durante a incidência ocorre interações entre os átomos e o raios X incidente gerando o fenômeno de difração. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens, na faixa de $2\theta = 10$ a 80° utilizando como fonte de radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{\AA}$).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais sintetizados foram caracterizados por Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, Espectroscopia no Infravermelho e por Difração de Raios X para correlacionar textura e estrutura com a atividade fotocatalítica.

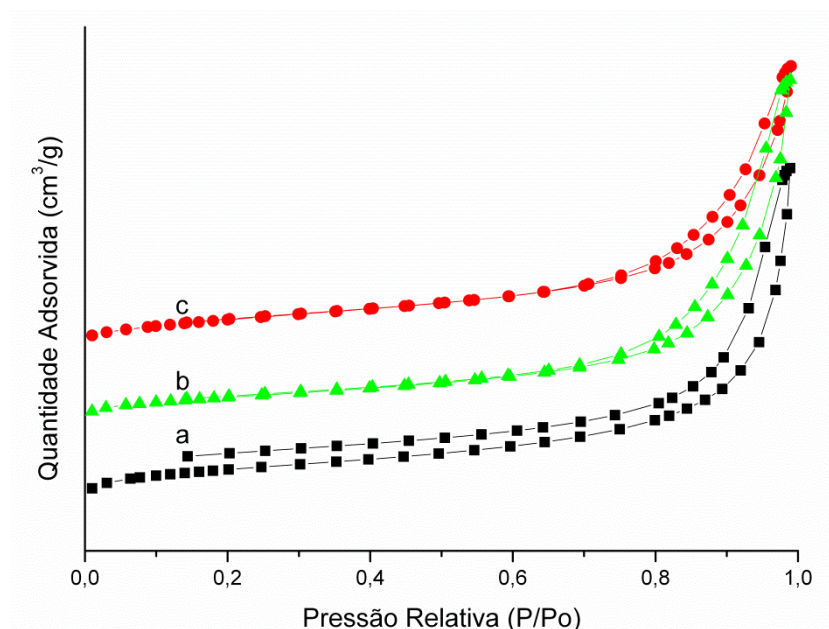
7.1.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Esta técnica permite analisar a textura dos materiais sintetizados.

Na **Figura 10** são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais sílica aerosil pura, TiO_2/SiO_2 aerosil e TiO_2/SiO_2 aerosil silanizada. A escala da ordenada não foi representada, pois haveria sobreposição total das isotermas quando inseridas em um mesmo gráfico.

Observa-se a partir da **Figura 10** que os materiais preparados com sílica aerosil apresentam isotermas características de material microporoso. As histereses do tipo H4 corroboram essa atribuição, sendo característica de microporosidade.

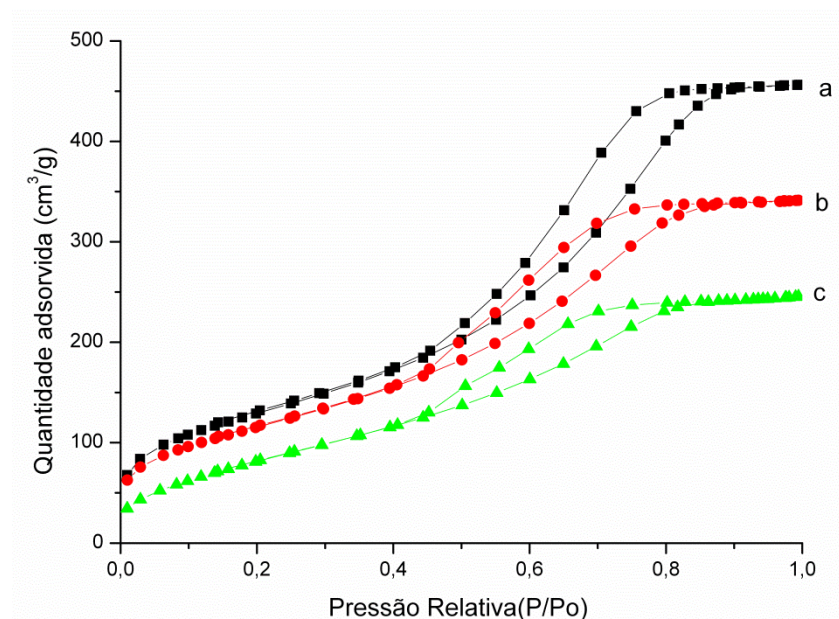
Figura 10. Isotermas de adsorção para os materiais sílica aerosil pura (a), TiO_2/SiO_2 aerosil (b) e TiO_2/SiO_2 aerosil silanizada (c).



Na **Figura 11** encontram-se as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais sílica gel pura, TiO_2/SiO_2 gel e TiO_2/SiO_2 gel silanizada.

Na **Figura 11** são apresentadas as isotermas para os materiais sintetizados com sílica gel. Esses materiais apresentaram isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. O *loop* de histerese observado é do tipo H2, e é característico de géis de óxidos inorgânicos (SING, 1985).

Figura 11. Isotermas de adsorção para os materiais sílica-gel pura (a), TiO_2/SiO_2 gel (b) e TiO_2/SiO_2 gel silanizada (c)



Os parâmetros de área específica, volume de poro e tamanho de poro foram obtidos pelo programa do equipamento e estão representados na **Tabela 2**.

Analisando a **Tabela 2** é possível observar que a área específica da sílica diminui quando o TiO_2 está imobilizado na sua superfície, o que era esperado considerando que o dióxido de titânio apresenta uma baixa área superficial. É possível observar, também, que, após a silanização, a área diminui um pouco mais.

O volume de poros praticamente não é alterado na sílica aerosil após a imobilização de TiO_2 e após a reação de silanização. Contudo, esse comportamento não se repete na sílica-gel e há uma diminuição do volume de poros.

Considerando, por outro lado, que o objetivo era obter materiais com maior área superficial que o TiO_2 puro, pode-se inferir que um dos objetivos iniciais foi alcançado.

Tabela 2. Área específica, volume de poro e tamanho de poro para os materiais sintetizados e para o catalisador comercial P25.

Material	Área específica (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (Å)
Silica Aerosil	177	0,42	91,75
TiO ₂ /SiO ₂ Aerosil	141	0,48	132
TiO ₂ /SiO ₂ Aerosil Silanizada	128	0,42	120
Silica-gel	450	0,70	59,7
TiO ₂ /SiO ₂ gel	401	0,52	49
TiO ₂ /SiO ₂ gel Silanizada	283	0,38	47,5
P25	50	0,07	0,48

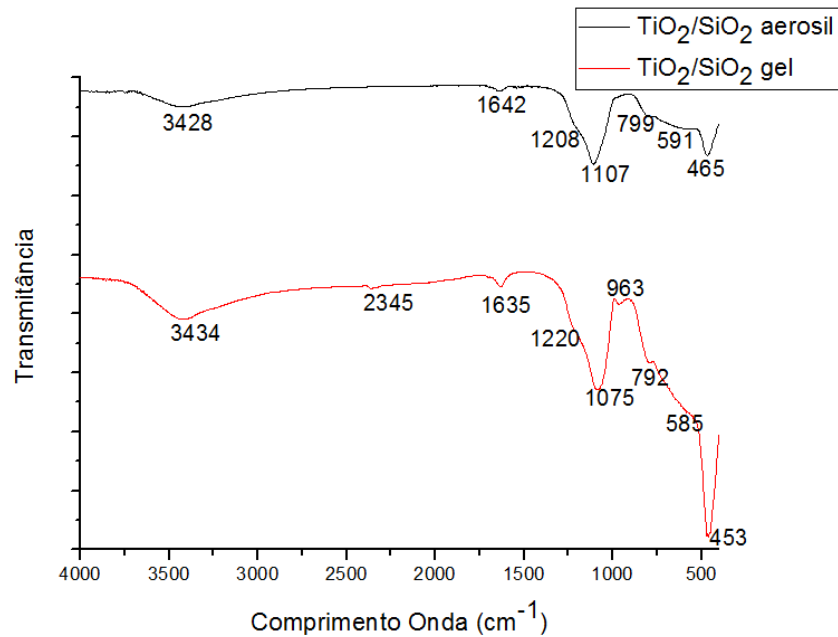
7.1.2. ESPECTROSCOPIA NO IV

As sílicas funcionalizadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com o intuito de determinar as características da rede de sílica.

Nas **Figuras 12** e **13** é possível observar os espectros no infravermelho, na faixa entre 4000 e 500 cm⁻¹, obtidos para o TiO₂/SiO₂ aerosil e gel e TiO₂/SiO₂ aerosil e gel silanizadas, respectivamente.

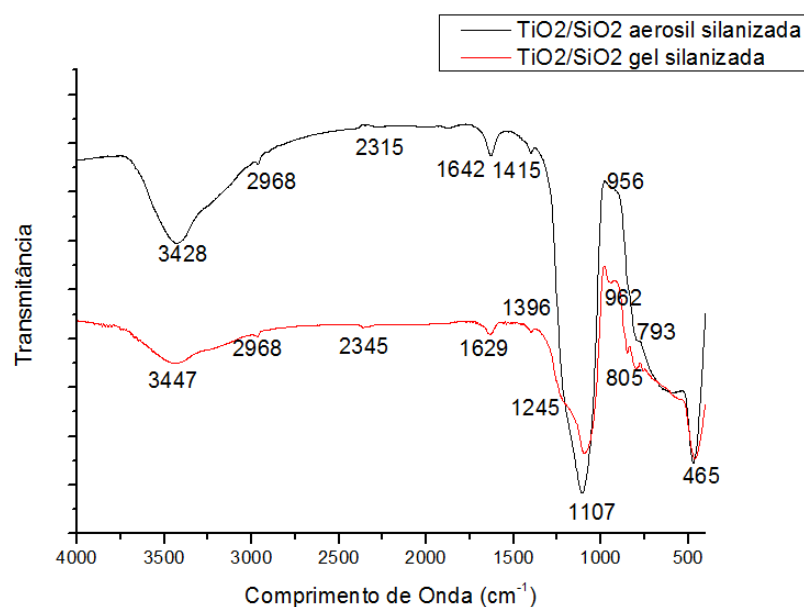
Considerando os espectros representados na **Figura 12** é possível observar a presença de uma banda larga em aproximadamente 3434 cm⁻¹ e de uma banda em aproximadamente 1640 cm⁻¹ que correspondem, respectivamente, às vibrações de OH e à deformação angular de OH de água adsorvida na superfície. A banda intensa em 1075-1107 cm⁻¹ é atribuída à estiramentos da rede Si-O-Si e em aproximadamente 790 cm⁻¹ é devido ao estiramento simétrico da rede Si-O-Si. É possível ainda observar o ombro referente às vibrações em modo *rocking* das ligações Si-O em 585 cm⁻¹. A banda que aparece claramente em 963 cm⁻¹ no espectro do material TiO₂/ SiO₂ gel tem sido atribuída ao estiramento Si-O-Ti em materiais dessa natureza. A presença dessa banda mostra que há uma formação de rede entre a sílica e o TiO₂ (Sirimahachai et al. (2010)).

Figura 12. Espectro no IV de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel.



A **Figura 13** mostra os espectros no IV para $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada onde é possível observar, além das bandas comentadas anteriormente, a banda em aproximadamente 2970 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} referentes a estiramento C-H das metilas. O estiramento da ligação Si-C é observado em 1245 cm^{-1} (Capeletti).

Figura 13. Espectro no IV de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada.



7.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras foram analisadas por difração de raios x para verificar quais as fases de TiO_2 que foram formadas sobre a superfície das sílicas.

As **Figuras 14 e 15** mostram os difratogramas para os materiais $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada.

Os difratogramas foram comparados com o padrão de anatase (JCPDS 21-1272) e rutilo (JCPDS 21-1276) e observou-se os picos em $25,4^\circ$, $37,8^\circ$, 48° e $54,5^\circ$, todos os picos referentes à fase anatase do TiO_2 . Esses resultados confirmam que para os materiais sintetizados somente foi formada a fase anatase (Dai, 2010).

Nota-se pela largura dos picos que o TiO_2 suportado em sílica-gel apresentou menor cristalinidade frente ao TiO_2 suportado em sílica aerosil. Os difratogramas sugerem a formação de um sistema policristalino de TiO_2 bem disperso sobre a superfície das sílicas. Analisando-se os difratogramas observa-se que a silanização da superfície não alterou a cristalinidade do material.

Essa diferenciação da quantidade de fase rutilo e anatase terão grande influência na atividade catalítica do material. Tem-se, portanto um catalisador com 100% de anatase que potencializará a atividade catalítica dos materiais, pois, como é sabido, a fase rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos.

Figura 14. Difratogramas para $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil (a) e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada (b).

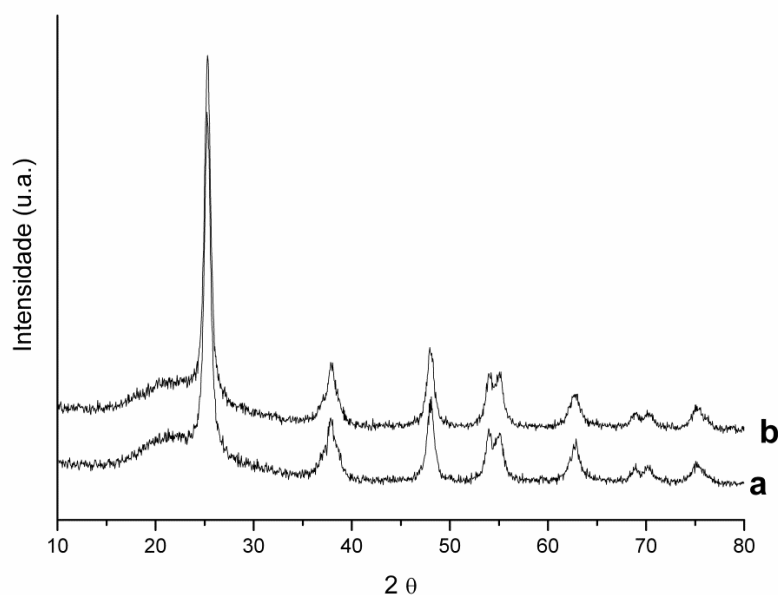
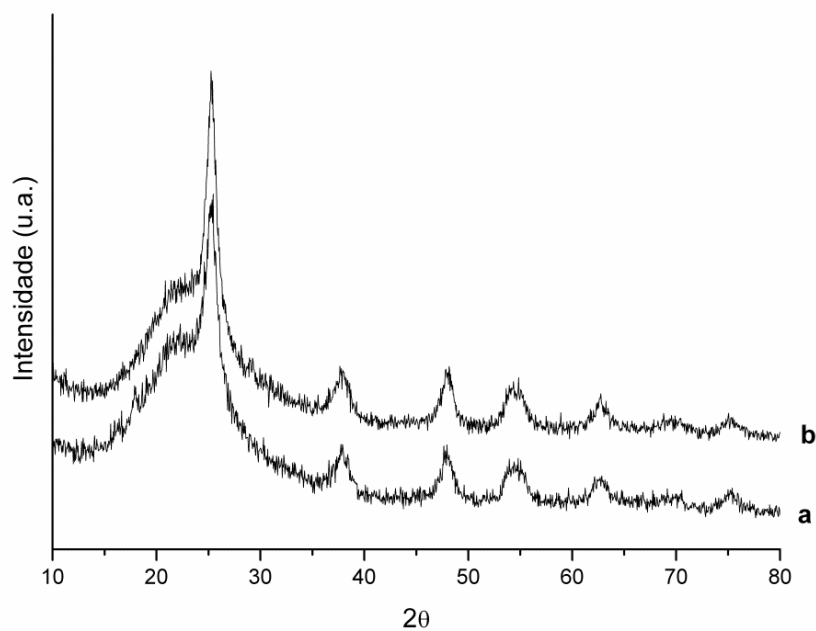


Figura 15. Difratomogramas para $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel (a) e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada (b).



7.2 PROPORÇÃO ESTIMADA DE TiO_2 NAS SÍLICAS AEROSIL E GEL

Após as reações de síntese e calcinação dos materiais foi realizado um balanço de massa que possibilitou um cálculo estimado do teor de TiO_2 imobilizado nas sílicas. A **Tabela 3** mostra esses resultados e compara com o catalisador comercial P-25.

Tabela 3. Proporção estimada de TiO_2 nas sílicas.

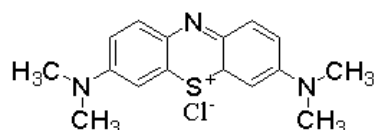
	TiO_2	SiO_2
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil	35%	65%
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel	37%	63%
P25	100%	0%

Observando a **Tabela 3** podemos notar o mesmo teor aproximado de TiO_2 em ambas sílicas e, que o teor de TiO_2 no catalisador comercial P-25 é de 100%. Estes aspectos serão importantes durante a abordagem realizada para os testes fotocatalíticos.

7.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Os testes catalíticos foram realizados utilizando o azul de metileno que é um composto orgânico, heterocíclico aromático, sólido vermelho escuro, solúvel em água, produzindo solução azul. É usado frequentemente nas indústrias de papel e celulose, têxtil, em processos de tratamento de couro, impressão, entre outras. A maioria das soluções usadas contendo este corante são descartadas como efluentes, por isso a sua escolha. Uma vez que este corante é tóxico na natureza, a sua remoção é um grande problema ambiental como citam Bukallah et al (2007). A **Figura 16** demonstra a estrutura do azul de metileno.

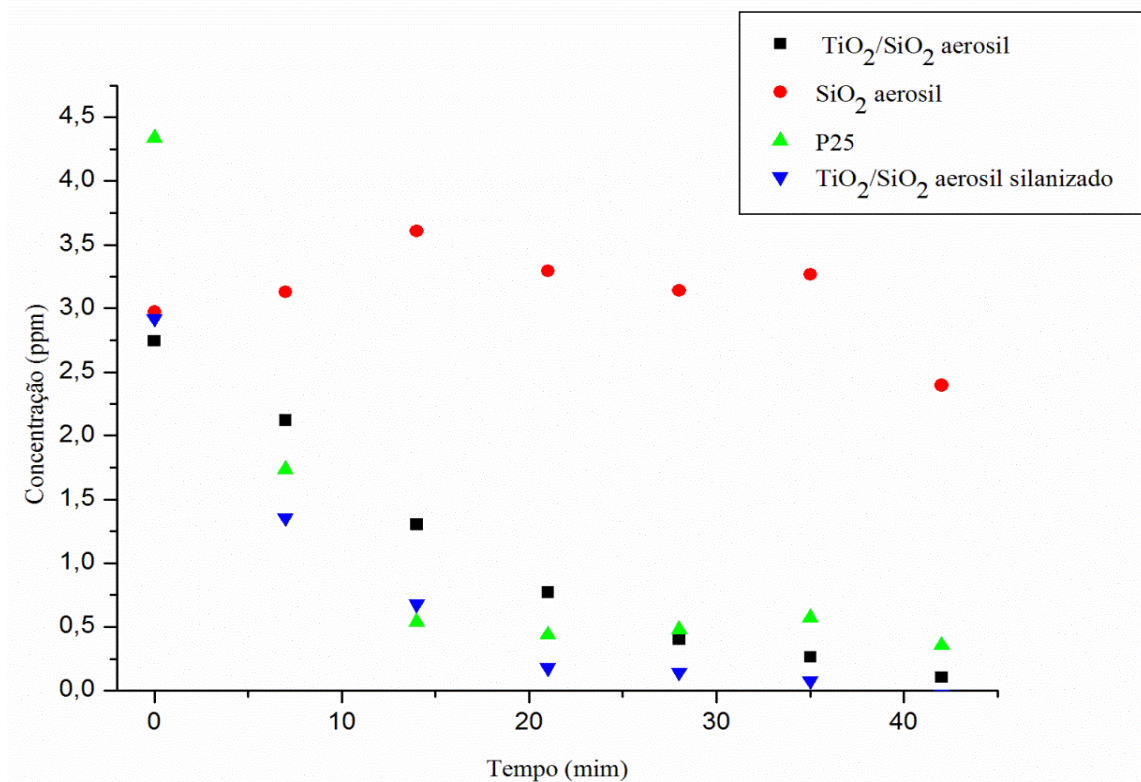
Figura 16. Estrutura azul de metileno.



A **Figura 17** apresenta os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos de degradação do corante azul de metileno realizados com os catalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada, P-25 e sílica aerosil pura, realizados após 30 minutos de agitação no escuro (para que as reações de adsorção não influenciem o resultado da fotólise) e 42 minutos na presença de radiação UV (125 W).

A partir da **Figura 17** é possível observar que a fotocatalise utilizando $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada apresentaram ótimas atividades catalíticas degradando, respectivamente, cerca de 96% e 100% do corante azul de metileno. Esse resultado pode ser comparado com o observado para o fotocatalisador comercial P25, que degrada aproximadamente 92%. Para efeito comparativo, foi testada a atividade de sílica aerosil pura que, como era esperado, não apresentou atividade fotocatalítica.

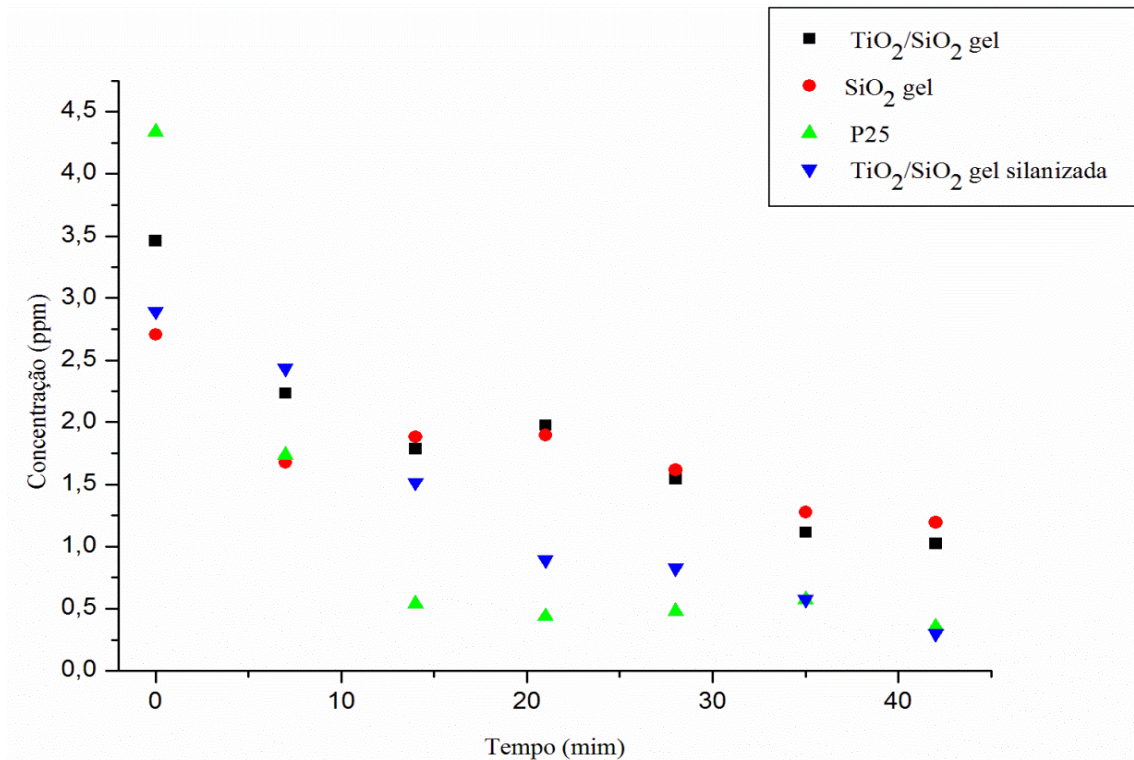
Figura 17. Variação da concentração do corante azul de metileno com o tempo na reação de degradação com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil (■), $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizado (▼), P25 (▲) e com sílica aerosil pura (●).



A **Figura 18** apresenta os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos de degradação do corante azul de metileno realizados com os catalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada, P25 e sílica-gel pura, realizados após 30 minutos de agitação no escuro e 42 minutos na presença de radiação UV (125 W).

Na **Figura 18** observa-se que as fotocatalises realizadas utilizando $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada apresentaram alta atividade (70,4% e 89,5%, respectivamente) na degradação do corante azul de metileno, no entanto, são inferiores as observadas quando da utilização de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada.

Figura 18. Variação da concentração do corante azul de metileno com o tempo na reação de degradação com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel (■), $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizado (▼), P25 (▲) e com sílica-gel pura (●).



A evolução da degradação do azul de metileno foi acompanhada pela redução da banda de absorção característica do corante (664 nm) observada por espectroscopia no ultravioleta durante os testes. A atividade dos materiais foi medida a partir do tempo de meia-vida calculado por meio de uma equação (**Equação 7**) de cinética de pseudo primeira ordem.

$$\ln[A] = \ln [A]_0 - kt \quad (\text{equação 7})$$

Considerando que as concentrações foram obtidas a partir de uma curva preparada com concentrações conhecidas de azul de metileno e suas respectivas absorbâncias e que k é o coeficiente angular da reta tempo *versus* $\ln C / C_0$ facilmente é obtido o tempo de meia-vida. Os tempos de meia-vida calculados para cada um dos materiais e para o P-25 estão na **Tabela 4**.

Tabela 4. Materiais e seus respectivos tempos de meia-vida.

Material	Tempo de meia-vida (min)
TiO₂/SiO₂ aerosil	12,12
TiO₂/SiO₂ aerosil silanizada	7,04
TiO₂/SiO₂ gel	29,50
TiO₂/SiO₂ gel silanizada	15,10
P25	4,93

A partir da **Tabela 4** é possível inferir que os materiais suportados na sílica aerosil apresentam melhores resultados que os suportados em sílica-gel. Esse fato pode ser justificado devido à maior cristalinidade da fase anatase observada na sílica aerosil. Outro fator que pode ser considerado é o pequeno tamanho dos cristalitos, que, conforme Kim et al. (2009), em cristais menores aumentam o efeito redox induzindo a uma maior lacuna na banda que surge devido a redução do número de elétrons livres. Da **Tabela 4** também é possível observar que os catalisadores com a superfície silanizada apresentam melhor atividade. Esse resultado pode ser atribuído ao fato da grande diminuição de grupos silanóis na superfície que diminui consideravelmente a adsorção do azul de metileno via ligações de hidrogênio. Além disso, a área superficial não teve influência na atividade, pois quando são analisados os materiais preparados com sílica-gel, nota-se que, mesmo possuindo valores de área bem superiores aos com sílica aerosil, não apresentam atividade fotocatalítica superior.

Cabe salientar ainda que, como foi comentado na **Tabela 4**, os materiais preparados no presente estudo possuem uma menor proporção estimada de TiO₂ (36%) que quando comparados ao catalisador comercial P25 (100%). Como em todos os testes foram utilizados 20 mg de catalisador, pode-se inferir então que o processo de imobilização conduziu a produtos fotocataliticamente promissores em comparação com o catalisador comercial P25.

Soltani et al. (2012) realizaram estudos da fotodegradação do azul de metileno utilizando nanopartículas de ZnS e CdS preparadas por irradiação de microondas. Foram necessários 360 min de reação fotocatalítica para a obtenção de 73% de degradação de azul de

metileno utilizando uma proporção (1:4) de (ZnS:CdS). Ao realizar-se uma comparação com este estudo fica evidenciado as vantagens encontradas na utilização TiO_2 suportado em sílica em que há maior atividade catalítica em um tempo reacional bem menor.

8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL

8.1.CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Para produção dos fotocatalisadores em escala industrial, inicialmente foi realizada uma pesquisa de mercado para avaliar os preços das matérias primas utilizadas na produção tanto do catalisador de TiO_2 suportado em sílica gel e aerosil quanto para sua posterior silanização. Na **Tabela 5**, estão relacionados os fornecedores que possuem menor valor de mercado com seus respectivos preços e quantidades das matérias primas.

Tabela 5. Pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a preparação dos fotocatalisadores.

Matéria prima	Fornecedor	Quantidade	Valor
Sílica aerosil	Emfal	250 g	R\$ 20,00
Sílica-gel	Acros Organics	30 kg	R\$ 2513,92
Isopropóxido de titânio IV	Acros Organics	2,5 L	R\$ 490,24
HCl	Fisher Chemical	25 L	R\$ 529,58
Isopropanol	Carvalho Química	1 L	R\$ 13,00
Hexametildisilazano	Acros Organics	2,5 L	R\$ 853,10
Etanol	Emfal	20 L	R\$ 86,86
Acetonitrila	Fisher Chemical	25 L	R\$ 837,97

Para os cálculos das quantidades de matéria prima necessárias na produção, construiu-se a **Tabela 6** em que está relacionado à quantidade de matéria prima para a produção em escala laboratorial de aproximadamente 100 mL e em escala industrial utilizando um tanque com capacidade de 500 L.

Tabela 6. Relação das quantidades de matérias primas para a fabricação dos catalisadores.

Matéria prima	Escala Laboratorial (100 mL)	Escala industrial (500 L)
Sílica aerosil	4 g	20 kg
Silica-gel	4 g	20 kg
Isopropóxido de titânio IV	10 mL	50 L
HCl	0,20 mL	10 L
Isopropanol	20 mL	100 L
Hexametildisilazano	0,40 mL	20 L
Etanol	20 mL	100L
Acetonitrila	20 mL	100 L

O custo final (**Tabela 7**) dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerosil silanizada e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gel silanizada foram calculados usando como base as quantidades das matérias primas relacionadas na **Tabela 6** e os respectivos preços relacionados na **Tabela 5**.

Tabela 7. Relação dos custos para preparação dos catalisadores em escala laboratorial e industrial.

	Matéria Prima	Escala Laboratorial (100 mL)	Escala Industrial (500 L)
	Sílica aerosil	R\$ 0,32	R\$ 1.600,00
	Silica-gel	R\$ 0,33	R\$ 1.650,00
TiO ₂ /SiO ₂	Isopropóxido de titânio IV	R\$ 1,96	R\$ 9.800,00
	HCl	R\$ < 0,01	R\$ 211,83
	Isopropanol	R\$ 0,26	R\$ 1.300,00
Custo total para produção de TiO₂/SiO₂ aerosil		R\$ 2,55	12.911,83
Custo total para produção de TiO₂/SiO₂ gel		R\$ 2,56	R\$ 12.961,83
	Hexametildisilazano	R\$ 0,14	R\$ 7.000,00
TiO ₂ /SiO ₂	Etanol	R\$ 0,08	R\$ 400,00
silanizado	Acetonitrila	R\$ 0,66	R\$ 3.300,00
Custo total para produção de TiO₂/SiO₂ aerosil silanizado		R\$ 3,43	R\$ 23.611,83
Custo total para produção de TiO₂/SiO₂ gel silanizado		R\$ 3,44	R\$ 23.661,83

Considerando que o envase seja feito em embalagens de 100 g, assim como catalisador comercial P25 com o qual foi comparado, foi realizada uma análise de custo para comercialização ao final do processo (**Tabela 8**).

Tabela 8. Custo de matéria prima para uma embalagem de 100 g.

Catalisador	Custo Final
TiO ₂ /SiO ₂ aerosil	R\$ 43,04
TiO ₂ /SiO ₂ aerosil silanizado	R\$ 78,70
TiO ₂ /SiO ₂ gel	R\$ 43,20
TiO ₂ /SiO ₂ gel silanizado	R\$ 78,87

Foi considerando que não há perdas durante o processo e que durante o envase são necessárias 300 embalagens (o custo da embalagem foi pesquisado entre vários fornecedores, o escolhido foi Vepakum com menor custo, R\$ 0,29 por unidade). Para o cálculo do preço de venda, o custo de produção foi multiplicado por 2 no intuito de considerar custo de mão de obra e lucro.

Na **Tabela 9** estão presentes os valores para comercialização dos fotocatalisadores preparados (considerando os custos de produção, embalagem, mão de obra e lucro) e do fotocatalisador comercial P-25.

Tabela 9. Preço final para comercialização dos fotocatalisadores preparados e do fotocatalisador comercial P-25.

Catalisador	Custo Final
TiO ₂ /SiO ₂ aerosil	R\$ 86,66
TiO ₂ /SiO ₂ aerosil silanizado	R\$ 157,98
TiO ₂ /SiO ₂ gel	R\$ 86,98
TiO ₂ /SiO ₂ gel silanizado	R\$ 158,32
P-25	R\$ 20

Assim, é possível concluir que os catalisadores preparados possuem custo viável para sua produção em escala industrial e posterior comercialização. Além disso, comparando-os ao catalisador comercial P-25 é possível observar que, embora possuam custo mais elevado ainda assim tem potencial para competir no mercado.

8.2. PRODUÇÃO INDUSTRIAL

Para a preparação dos catalisadores foi desenvolvido um fluxograma do processo em escala industrial, representado na **Figura 19**. Considerando um processo em batelada é proposto a utilização de reatores de 500 L para o processo de produção.

O fluxograma inicia-se no silo de armazenamento de sílica (a) e nos tanques de armazenamento do reagente isopropóxido de titânio IV (b) e do solvente isopropanol (c). As matérias primas são encaminhadas, controladas as quantidades por uma válvula de fluxo, para o reator (d).

O isopropóxido de titânio IV é adicionado ao reator após a completa mistura da sílica e do isopropanol. Um agitador do tipo rotor de fluxo axial pode ser utilizado para realizar a completa mistura das matérias primas. Esse agitador é o mais indicado para situações onde a viscosidade não é muito alta e que exigem movimentos rápidos e completos como necessitado nesse processo (Foust, 1982).

Após o período reacional a suspensão é conduzida até um filtro (e) onde é removido o solvente e o material é lavado com água. Esse filtro pode ser um filtro prensa consistindo de placas alternadas com uma tela filtrante. A suspensão é bombeada até a prensa e, então, flui entre as placas e as telas filtrantes, formando uma torta entre as placas e eliminando o solvente para fora do sistema através de um cano de descarga. A lavagem se dá através da adição transversal de água que flui entre as placas e telas e sai pelo mesmo cano de descarga (Geankoplis, 1998).

O produto é calcinado em uma mufla (f) a 500°C na presença de O₂ após a filtração e, então, o TiO₂ suportado em sílica pode ser encaminhado para uma esteira para posterior envase (g) ou seguir para um novo reator (h) onde será silanizado.

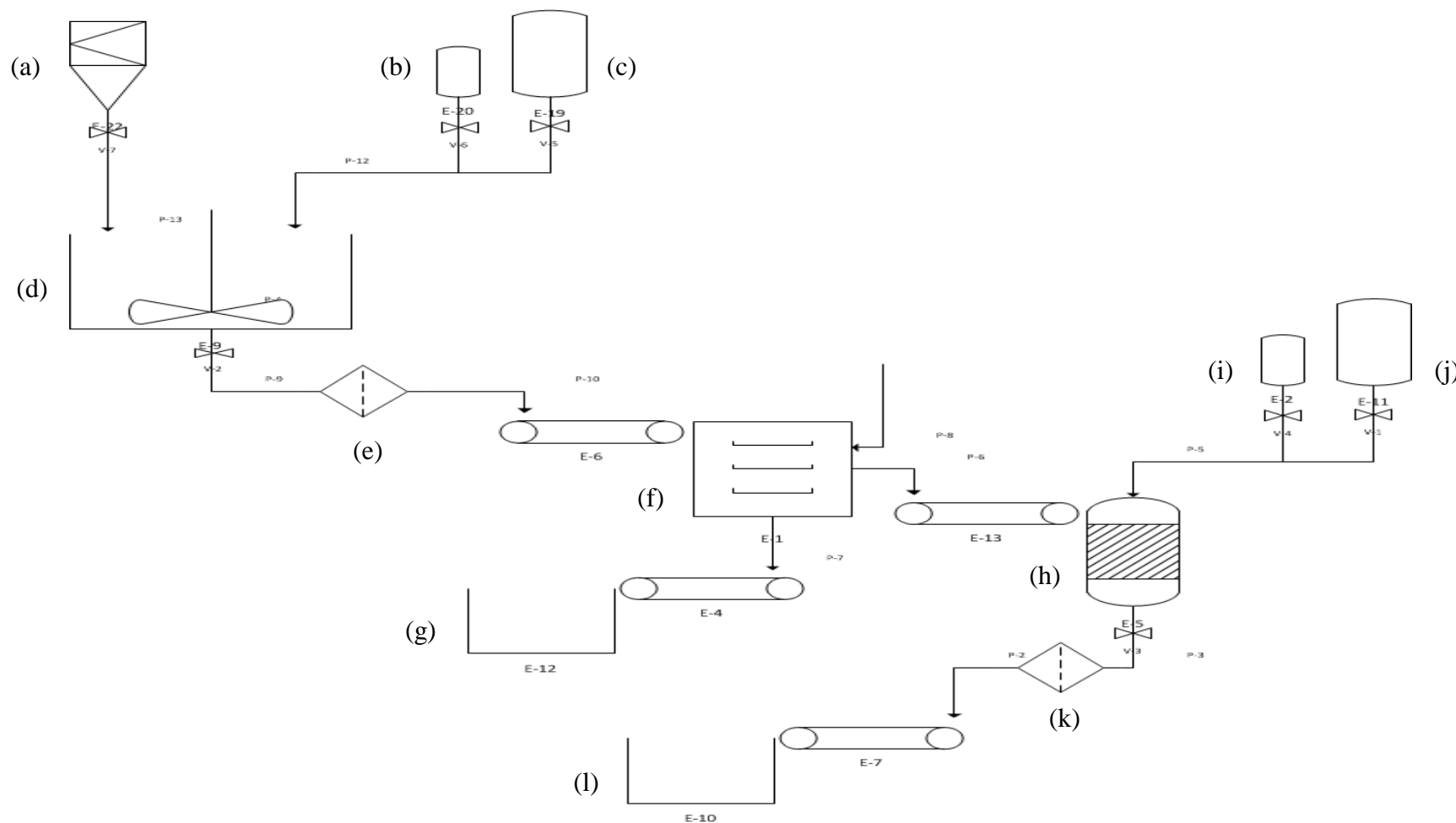
No reator (h), o TiO₂ suportado em sílica obtido anteriormente será misturado com a acetonitrila oriunda do tanque de armazenamento (j) e, então, adicionado o agente sililante.

Esse novo reator (h) e o tanque de armazenamento do organossilano (i) deverão operar em atmosfera inerte, devido à maior sensibilidade dessa matéria prima. O processo de agitação e filtração (k) serão realizados conforme explicado anteriormente. O produto é encaminhado para esteiras e, então, envasado.

Dessa forma, é possível concluir que a produção em escala industrial dos fotocatalisadores é realizada com razoável facilidade, podendo ser facilmente implantada.

Considerando a sua posterior utilização na degradação de contaminantes de efluentes industriais, é proposta a sua aplicação fixado na superfície de fotorreatores em cascata, que consistem, basicamente, em uma cascata inclinada para o sol onde a água a ser tratada flui (Doménech et al., 2001).

Figura 19. Fluxograma de processo de produção dos fotocatalisadores TiO_2 imobilizados em sílica e TiO_2 imobilizados em sílica silanizados, sendo (a) silo de armazenamento de sílica, (b) e (c) tanques de armazenamento de isopropóxido de titânio IV e isopropanol, respectivamente, (d) reator onde ocorre a imobilização, (e) filtro, (f) mufla, (g) envase, (h) reator onde ocorre a silanização, (i) e (j) tanques de armazenamento de hexametildisilazano e acetonitrila, respectivamente, (k) filtro e (l) envase (Fluxograma preparado utilizando o programa Microsoft Visio 2010).



9. CONCLUSÕES

Neste trabalho desenvolveu-se fotocatalisadores a base de TiO_2 imobilizados em sílica aerossil e sílica-gel ativos para a degradação de corantes em efluentes industriais.

A metodologia proposta neste trabalho proporcionou a formação exclusiva da fase anatase sobre as sílicas. Tem-se, portanto um catalisador com 100% de anatase que potencializará a atividade catalítica dos materiais, pois, como é sabido, a fase rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos.

Os melhores catalisadores foram aqueles imobilizados em sílica aerossil e a maior atividade foi correlacionada com a maior cristalinidade da fase anatase. A área superficial das sílicas não pode ser correlacionada com a fotoatividade.

Os catalisadores silanizados apresentaram maior atividade do que os análogos não silanizados, o que foi correlacionado com a menor adsorção do azul de metileno sobre a superfície.

Considerando, entretanto, o tempo encontrado para o P-25 (4,9 min) todos os materiais apresentam tempo de meia-vida superior. Cabe salientar que, como o teor estimado de TiO_2 nos materiais (36%) é menor que no P-25 (100%), o processo de imobilização e silanização conduzem a produtos fotocataliticamente comparáveis ao P-25.

Quanto à transferência da escala laboratorial para industrial, obteve-se um processo de razoável facilidade e economicamente viável para a produção dos fotocatalisadores e que, quando comparando o custo total de produção ao preço do catalisador comercial P-25, mesmo com custo mais elevado apresenta potencial para competir no mercado.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Annihilating Anthrax. Disponível em: <http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/01feb_anthrax/> Acesso em: 28/10/2012.

BENVENUTTI, E. V.; GUSHIKEM, Y.; Comparative Study of Catalytic Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde Using Fe(III) Dispersed on Sb₂O₅ Grafted on SiO₂ and on Untreated SiO₂ Surfaces. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Porto Alegre, v. 9, n. 5, p. 469-472, 1998.

BIDEAU, M.; et al. On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Villeurbanne v. 9, p 137-144, 1995.

BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ALALI S. S. Removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 85-87, 2007.

CAPELETTI, L. A.; Caracterização de Sílicas Híbridas por Espectroscopia no Infravermelho e Raman, Trabalho apresentado junto à disciplina de Tópicos Especiais em Espectroscopia Inorgânica, UFRGS: Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 26 p.

CASSILO, R.; KOCH, B.; RUIZ, P.; DELMON, B.; Influence of the Amount of Titania on the Texture and Structure of Titania Supported on Silica. **Journal of Catalysis**. Louvain-la-Neuve. V. 161, p. 524-529, 1996.

CHANG, M. C., et al., A New Photocatalytic System Using Steel Mesh and Cold Cathode Fluorescent Light for the Decolorization of Azo Dye Orange G. **International Journal of Photoenergy**, Thaichung, v. 2012, p. 9, 2012.

CHRISTY, A. A.; EGEBERG, P. K., Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics, **The Analyst**. Kristiansand, v. 130, p. 738-744, 2005.

COSTA, J. R., **Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas**. 21 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa 2007.

DAI, X. ET AL; Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonalstructured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. **Nanoscale Research Letters**. Kaifeng, n. 5, p. 1829-1835, 2010.

DEGENS, E. D., **Topics in current chemistry Inorganic Biochemistry**, v. 64, New York: Springer-Verlag, 1976.

DOMÉNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; **Procesos Avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, Ed. CYTED. 2001.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.. **Princípios de Operações Unitárias**. 2. ed., Rio de Janeiro, LTC. 1982.670 p.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A.. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21; 2000.

GEANKOPLIS, C. J.; **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. 3. Ed., México, CECSA. 1998. 1008 p.

GOUVÊA, C. A. K.; **Remediação de Efluentes Derivados da Indústria Têxtil e Papeleira Utilizando Fotocatálise Heterogênea**. 22 p. Tese de Doutorado em Engenharia, UFP, Paraná, 2000.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W.. Environmental applications of semi-conductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n.1, p.69-96, 1995.

IENGO, P., et al.; Preparation and properties of new acid catalysts obtained by grafting alkoxides and derivatives on the most common supports. Part III - grafting titanium alkoxides and sulphate derivatives on silica. **Applied Catalysis A: General**. Napoli. v. 178, p. 97-109, 1999.

ILER, R.K., The chemistry of silica, **John Wiley & Sons**, New York, 1979.

JANG, W., et al.; Liquid carbon dioxide coating of CdS quantum-dots on mesoporous TiO₂ film for sensitized solar cell applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, Seoul, v. 70, p. 40-47, 2012.

KIM, E. Y.; KIM, D. S.; AHN, B. T.. Synthesis of Mesoporous TiO₂ and Its Application to Photocatalytic Activation of Methylene Blue and *E. coli*. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 193-196, 2009.

MAZALI, I. O.; **Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅) obtido pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto de niobofosfato e de sílica (Vycor)**. 198 p. Tese de doutorado em química, UNICAMP, Campinas, 2001.

MOTTOLA, H. A.; STEIMETZ, J. R., Eds., Chemically modified surfaces, **Elsevier**, New York, 1992.

NETO, G. C.; **Decomposição de fenol e efluentes da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. 92 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

NUNES, C. D.; VALENTE, A. A.; PILLINGER, M.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I. S.; Molecular structure-activity relationship for the oxidation of organic compounds using mesoporous silica catalysts derivatized with bis(halogeno)dioxomolybdenum(VI) complexes. **Chemistry - A European Journal** . v. 9, p. 4380-4390, 2003.

PLUEDDEMANNI, E. P.; **Silanes, Surfaces and Interfaces**, ed. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.

RODRIGUES, M. M.; **Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro**. 150 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

SANTOS, S. A. L.; **Fotocatalisadores de dióxido de titânio obtidos pelo método sol-gel**. 53 p. Trabalho de conclusão de curso em licenciatura em química, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Naviraí, 2010.

SciFinder: Banco de Dados. Disponível em <<https://scifinder.cas.org>> acessado em 01/12/2012.

SILVA FILHO, R. B.; **Estudo de Caracterização de Rotas Sintéticas de Dióxido de Titânio**. 92 p. Dissertação – Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica, USP, São Paulo, 2007.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemical**. v. 57, n. 4, 603-619, 1985.

SIRIMAHACHAI, U, NDIEGE, N, ; CHANDRASEKHARAN, R, WONGNAWA, S, SHANNON, M. A., Nanosized TiO₂ particles decorated on SiO₂ spheres (TiO₂/SiO₂): synthesis and photocatalytic activities. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 56, n. 1, p. 53-60, 2010.

SOLTANI, N.; et al.; Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, Selangor, v. 13, n. 10, p. 12242-12258, 2012.

STAMBOLOVA, I., et al. Sprayed nanostructured TiO₂ films for efficient photocatalytic degradation of textile azo dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Sofia, v. 117, p. 19-26, 2012.

VESCE, L., RICCITELLI, R.. Processing and characterization of a TiO₂ paste based on small particle size powders for dye-sensitized solar cell semi-transparent photo-electrodes. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Roma, v. 20, p. 960-966, 2012.

VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**. 50 p. Dissertação de mestrado em física, UFC, Fortaleza, 2006.

VINODGOPAL, K.; KAMAT, V. P., Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films. **Environmental Science & Technology**, Indiana, v. 29, p. 841-845, 1995.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica**. 110 p. Dissertação de mestrado em engenharia química, UFSC, Florianópolis, 2005.

YOON, J. W. et al., Photocatalytic degradation of azo dye using TiO₂ supported on spherical activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Daejeon, v. 29, p. 1722-1729, 2012.

ZHURAVLEV, L. T., The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model. **Colloids Surfaces, A**, v. 17310, p. 1-38 2000.