

**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**



**Dissertação de Mestrado**

**Amanda de Assis Alves Loures**

**USO DE FILME FINO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO PELO PROCESSO  
SOL-GEL COMO CATALISADOR DA FOTODEGRADAÇÃO DE FLUIDOS DE  
CORTE**

**Belo Horizonte  
Setembro de 2016**

Amanda de Assis Alves Loures

**USO DE FILME FINO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO PELO PROCESSO SOL-GEL COMO CATALISADOR DA FOTODEGRADAÇÃO DE FLUIDOS DE CORTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Reciclagem de Materiais, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado  
Coorientadores: Prof. Dr. Marcelo Machado Viana  
Prof. Dr. Leonardo Roberto Da Silva

Belo Horizonte  
Setembro de 2016

## **AGRADECIMENTOS**

Ao CEFET-MG pela bolsa de estudo e por me proporcionar aprendizado de qualidade desde a graduação.

Ao Departamento de Química por ceder os laboratórios para realização da pesquisa.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMAT pelas caracterizações.

Ao professor Claudinei Rezende Calado pelos ensinamentos, dedicação e amizade desde a graduação até o mestrado como professor e orientador.

Ao professor Marcelo Machado Viana pela co-orientação, por fornecer contribuições valiosas ao trabalho e pelo zelo com que me guiou nos caminhos da pesquisa.

Ao professor Leonardo Roberto pela co-orientação e pelas valiosas contribuições.

Ao professor Sidney Nicodemos da Silva e a aluna Gabriela Moreira Lana pelas contribuições nas análises químicas.

Ao professor Augusto César da Silva Bezerra por ceder seu laboratório e ser um excelente coordenador no programa de pós-graduação.

A professora Ângela de Mello Ferreira pela presteza.

Aos professores da UFMG RochelMontero Lago e Ana Paula de Carvalho Teixeira por ceder o laboratório para realização de análises químicas e a aluna Natália Gabriela Pinheiro por auxiliar nas análises.

As minhas amigas de curso Carla Regina Ferreira e Fernanda Cândido França pela parceria e troca de conhecimentos.

Ao meu esposo William Morelli pelo apoio e carinho incondicional.

Aos meus pais Antônio Augusto e Maria Eliane por me proporcionarem essa formação acadêmica e por todos os ensinamentos.

## RESUMO

A usinagem de peças metálicas gera grande volume de resíduo contaminante, visto que utiliza óleos lubrificantes. Esses óleos lubrificantes também chamados fluido de corte são refinados após um determinado ciclo de uso, porém aquele volume que não possa mais ser reciclado deve ser tratado para descarte. Propõe-se então a fotocatalise heterogênea como forma de tratamento do fluido de corte para posterior descarte no meio ambiente em concordância com a legislação vigente no Brasil.

Realizou-se a fotodegradação do fluido de corte emulsionável por fotocatalise heterogênea tendo como catalisador o dióxido de titânio cuja ativação catalítica se deu por lâmpada UV. Para realização da fotocatalise construiu-se o catalisador, sendo eles filmes finos de dióxido de titânio produzidos pelo processo sol-gel e depositados em substratos de vidro pela técnica de *dip-coating*. O catalisador foi caracterizado empregando as técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O processo de fotodegradação ocorreu em reator dentro do qual, amostras de fluido de corte emulsionável foram expostas à radiação ultravioleta na presença do catalisador de dióxido de titânio. A eficiência da fotocatalise na remoção da carga orgânica foi avaliada por meio da técnica de determinação do teor de carbono total. Com os valores de concentração obtidos de carbono total foram feitos testes para obtenção da ordem da reação, encontrando que a reação obedece à cinética de ordem zero sendo sua velocidade de reação dependente apenas da concentração do catalisador. Tendo como princípio a cinética de reação, foi feito uma estimativa do percentual de degradação da solução de fluido de corte, que apresentou queda na carga orgânica do material de 62,4% em nove dias utilizando lâmpada de 6W, sendo possível a obtenção de 99,68%, valor exigido pela legislação para descarte, em doze dias. Ficou, portanto constatada a viabilidade do uso do processo de fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador na quebra de emulsões de fluido de corte emulsionável.

**Palavras-chave:** fluidos de corte, fotodegradação, dióxido de titânio, sol-gel.

## ABSTRACT

The machining of metal parts produces large volume of contaminant residue, because the use of lubricating oils. These lubricating oils also called cutting fluid are refined several times during a given cycle of use, but the volume that cannot be recycled must be treated for disposal. Therefore, it is proposed the heterogeneous photo catalysis as a treatment of cutting fluid for later disposal into the environment in accordance with current legislation in Brazil. The photo degradation of emulsifiable cutting fluid was made by heterogeneous photo catalysis with titanium dioxide as catalyst whose catalytic activation took place by UV lamp. To perform photo catalysis the catalyst was built up, they are thin films of titanium dioxide produced by a sol-gel process and deposited on glass substrates by dip-coating technique. The catalyst was characterized using the techniques of X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The photo degradation process took place into a reactor where the emulsifiable cutting fluid samples were exposed to ultraviolet radiation in the presence of titanium dioxide catalyst. The efficiency of the photo catalytic removal of organic matter was assessed by determination of the total carbon content. With the concentration, values obtained about total carbon tests were made to obtain the reaction order, finding that the reaction obeys zero order kinetics with a reaction rate dependent only on the concentration of the catalyst. Based on the principle of the reaction kinetics, was estimate the percentage of degradation of cutting fluid solution, with decrease in the organic loading of 62.4% of the material in nine days using 6W lamp, it is possible to obtain 99,68%, which is required by law to dispose, in twelve days. Therefore was verified the viability of the use of heterogeneous photo catalysis process using  $\text{TiO}_2$  as a catalyst in cracking emulsifiable cutting fluid emulsions.

Keywords: cutting fluids, photo bleaching, titanium dioxide, sol-gel.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

COT/ TOC - Carbono Orgânico Total

CI - Carbono Inorgânico

CT - Carbono Total

EP - Extrema Pressão

HPAS - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

POA – Processos Oxidativos Avançados

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio

UV – Ultravioleta

PEG – Polietileno Glicol

## LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1: Tipos de fluidos existentes no mercado e suas subdivisões. ....	16
Figura 2: Processo de usinagem utilizando fluido de corte .....	16
Figura 3: Cadeia de valor dos óleos lubrificantes.....	20
Figura 4: Gráfico de barras apresentando o consumo mundial de óleos lubrificantes .....	22
Figura 5: Representação da expectativa de consumo de óleos lubrificantes no Brasil até o ano de 2022. ....	23
Figura 6: Aplicações possíveis utilizando o método sol-gel.....	25
Figura 7: Etapas do processo sol-gel até obtenção da fase sólida. ....	27
Figura 8: Princípio da fotocatalise. ....	31
Figura 9: Estrutura do dióxido de titânio nas fases anatásio e rutilo e propriedades físicas. ....	38
Figura 10: Esquema simplificado do funcionamento do equipamento de TOC- $V_{CPH}$	40
Figura 11: Representação viscosímetro de Ostwald. ....	50
Figura 12: Esquema do processo de deposição utilizando a técnica de dip coating. ....	52
Figura 13: Equipamento para monitoramento da concentração do fluido de corte- refratômetro.....	53
Figura 14: Calibração do zero no refratômetro manual. ....	54
Figura 15: Sistema montado para manter a temperatura a 40°C. ....	55
Figura 16: Fluxograma das etapas de obtenção e caracterização do catalisador e caracterização do fluido de corte. ....	57
Figura 17: Reator com câmara Ultra Violeta – UV. ....	58
Figura 18: Modelo adotado para estudo do desempenho do catalisador .....	60
Figura 19: Filmes de $TiO_2$ depositados por dip coating, representação das 4 rotas utilizadas na ordem em que se encontram na tabela. Sendo $A_1$ e $A_2$ amostras das rotas empregadas como catalisador. ....	63
Figura 20: Difractogramas amostra de $TiO_2$ com os picos das fases cristalinas encontradas.....	64
Figura 21: micrografia obtida para o filme de dióxido de titânio depositado sobre substrato de vidro.....	67
Figura 22: Imagem do fluido de corte antes do processo de degradação fotocatalítica (a) e após a etapa de fotodegradação (b). ....	69
Figura 23: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) em dias.....	72
Figura 24: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) para o modelo cinético de primeira ordem para o processo de fotodegradação para o fluido de corte emulsionável.....	75
Figura 25: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) para o modelo cinético de segunda ordem para o processo de fotodegradação para o fluido de corte emulsionável.....	76
Figura 26: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) para o modelo cinético de ordem zero para o processo de fotodegradação para o fluido de corte emulsionável. ....	76
Figura 27: Cromatograma do fluido de corte puro antes da fotodegradação .....	79

Figura 28: Espectro de massas do benzeno presente na amostra de fluido de corte emulsionável antes da fotocatalise.....	80
Figura 29: Espectro de massas do Neopentyl Glycol presente no fluído de corte emulsionável utilizado. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais riscos ambientais e para a saúde do trabalhador do uso, manuseio e descarte do fluido de corte. ....	18
Tabela 2: Grupos mais comuns dos óleos básicos por composição química e qualidade.....	20
Tabela 3: Composição de aditivos utilizados em óleos básicos para formação de lubrificantes. ....	21
Tabela 4: Tipos de POAs existentes divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos com e sem irradiação. ....	28
Tabela 5: Equações cinéticas para determinação da ordem da reação. ....	36
Tabela 6: Comparação entre técnicas de oxidação química do COT. ....	42
Tabela 7: Reagentes utilizados na execução da parte experimental. ....	46
Tabela 8: Materiais e equipamentos usados na realização da etapa experimental.....	46
Tabela 9: Técnicas de caracterização do filme fino utilizado como catalisador.....	47
Tabela 10: Técnicas de caracterização do fluido de corte utilizado na catálise.....	47
Tabela 11: Método de organização do experimento. ....	59
Tabela 12: Caracterização físico-química do fluido de corte emulsionável antes do processo de retífica em um período de seis meses. ....	61
Tabela 13: Viscosidade e Densidade do sol-gel de cada rota testada.....	62
Tabela 14: Linhas de difração das fases encontradas no difratograma A e a comparação com os picos encontrados na literatura para a fase anatásio.....	66
Tabela 15: Principais linhas de difração da literatura em concordância com o difratograma apresentado em B. ....	66
Tabela 16: pH da amostra ao longo do processo de fotodegradação em relação à amostra padrão. .	71
Tabela 17: Valores de carbono total determinado empregando a técnica de TOC para as amostras de fluido de corte emulsionável em função do tempo a temperatura de 30°C. ....	74
Tabela 18: Equações cinéticas de reações químicas no estado sólido.....	74
Tabela 19: Coeficientes de correlação linear (r) de acordo com as equações cinéticas de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem para a fotodegradação do fluido de corte emulsionável. Faixa de temperatura 25°C a 30°C. ....	77
Tabela 20: Identificação dos compostos orgânicos existentes no fluido de corte emulsionável antes da fotocatalise heterogênea. ....	81

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>3</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<i>LISTA DE TABELAS</i> .....	9
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1. <i>Geral</i> .....	14
2.2. <i>Específico</i> .....	14
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
3.1. <i>Fluidos de corte</i> .....	15
3.2. <i>Impactos gerados pelos fluídos de corte</i> .....	17
3.3. <i>Composição química dos óleos lubrificantes</i> .....	19
3.4. <i>Mercado Mundial e Brasileiro de óleos lubrificantes</i> .....	21
3.5. <i>Processo sol-gel</i> .....	23
3.6. <i>Processos Oxidativos Avançados (POAs)</i> .....	27
3.7. <i>Fotocatálise heterogênea</i> .....	29
3.8. <i>O uso da fotocatalise no tratamento de resíduos e rejeitos</i> .....	31
3.9. <i>Parâmetros interferentes na fotocatalise</i> .....	32
3.10. <i>Cinética de degradação dos processos fotocatalíticos</i> .....	34
3.11. <i>Filmes de dióxido de titânio</i> .....	37
3.12. <i>Carbono Orgânico Total (COT)</i> .....	39
3.13. <i>Técnicas De Caracterização Empregadas Para A Caracterização Do Fluido De Corte Mineral Emulsionável</i> .....	43
3.14. <i>pH</i> .....	44
3.15. <i>Métodos Cromatográficos (BTEX e HPAS)</i> .....	44
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>46</b>
4.1. <i>Preparo da emulsão</i> .....	47
4.2. <i>Síntese do sol de dióxido de titânio</i> .....	48
4.3. <i>Deposição do filme TiO<sub>2</sub> catalisador</i> .....	51
4.4. <i>Caracterização do filme de óxido de titânio</i> .....	52
4.5. <i>Caracterização do fluido de corte</i> .....	53
4.6. <i>Obtenção e caracterização do catalisador de dióxido de titânio</i> .....	56
<b>5. ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>61</b>
5.1. <i>Caracterizações físico-químicas da emulsão</i> .....	61
5.2. <i>Caracterizações do catalisador</i> .....	62

5.3. Caracterização do filme de dióxido de titânio depositado.....	64
5.4. Avaliação da eficiência da fotocatalise .....	69
5.5. Estudo cinético da reação de degradação da emulsão .....	72
5.6. Determinação do modelo e parâmetros cinéticos da reação de fotodegradação da emulsão..	74
5.7. Avaliação da taxa de degradação .....	77
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O fluido de corte é matéria-prima indispensável nas indústrias de metal-mecânica, mas o seu uso causa danos severos ao meio ambiente e à saúde dos profissionais que trabalham diretamente com ele (SCHWARZ *et al.* 2015).

No método, CEC-L-33-A-94, de biodegradabilidade de óleos lubrificantes apresentado por Soares (2013) a degradabilidade dos óleos vegetais é de aproximadamente 99%. Nos óleos aditivados esse fator reduz para 90 a 98%, já os óleos minerais têm uma porcentagem ainda menor de biodegradabilidade apenas 20%. Considerando o conceito de biodegradável apresentado por Soares (2013), que para uma substância biodegradável é aquela que ela sofre 80% de degradação em um meio aquoso salino em 21 dias. Os fluidos de corte minerais aplicando esse conceito são tidos como não biodegradáveis.

Diante da sua baixa biodegradabilidade e por serem considerados nocivos ao meio ambiente, o seu descarte pelas indústrias que devem seguir as legislações referentes à política de descarte de efluentes líquidos oleosos, é tido como complexo (SOKOVIĆ *et al.*, 2001).

No Brasil a lei Federal nº9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e as resoluções CONAMA nº362, 357 e 430 estabelecem penas para atividades lesivas ao meio ambiente, limites para lançamento de efluentes em recursos hídricos e também obrigações para as empresas produtoras e coletoras de óleos lubrificantes.

Assim é necessário tratar os efluentes gerados pelas indústrias de metal mecânica, porém, este tratamento não é simples, pois os métodos convencionais de tratamento de efluentes não se aplicam a esse tipo de resíduo devido a sua complexa composição química. Diante desse impasse buscam-se o uso dos processos oxidativos avançados que já estão sendo utilizados em pesquisas para tratamento de efluentes orgânicos (LOPES *et al.*, 2014).

Uma das técnicas mais estudadas é a fotocatalise heterogênea empregando dióxido de titânio como catalisador, que pode estar disperso em solução ou imobilizado.

Feltrin *et al.*, 2013, demonstrou que a fotodegradação empregando dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) disperso é mais eficiente no tratamento de resíduos industriais devido à sua alta área específica.

Estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de reduzir o uso dos fluidos de corte ou modificar a sua composição de modo a torná-los menos agressivos, mas há poucos estudos sobre a sua degradabilidade, uma vez que o fluido de corte é reutilizável por longo tempo de vida, porém não indefinidamente.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Avaliar o processo de fotocatalise heterogenea no tratamento de fluídos de corte empregando filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalisador.

### **2.2. Específico**

- 1) Produzir o catalisador de  $\text{TiO}_2$  via processo sol-gel.
- 2) Avaliar as rotas de produção do catalisador de  $\text{TiO}_2$  escolhendo a que melhor se adéqua à fotocatalise heterogenea.
- 3) Depositar os filmes pelo método de dipcoating.
- 4) Caracterizar o filme depositado (dióxido de titânio) empregando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- 5) Caracterizar o fluido de corte utilizado realizando medidas de pH, concentração, densidade e viscosidade.
- 6) Construir uma câmara de radiação ultravioleta.
- 7) Analisar a atividade fotocatalítica do catalisador em um sistema simulado empregando a radiação UV.
- 8) Avaliar o decaimento da carga orgânica total pela técnica de TOC.
- 9) Realizar um estudo preliminar da composição química do fluido de corte através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Fluidos de corte

O fluido de corte é largamente empregado nas indústrias de metal mecânicas como óleo lubrificante devido aos benefícios de sua aplicação para a peça usinada e para a máquina. A grande maioria dos óleos comerciais hoje utilizados é oriunda do petróleo bruto (CHETAN; GHOSH; RAO, 2015).

Sua composição é basicamente óleo, emulsificantes, tensos ativos, antioxidantes e biocidas, cujas funções devem ser: lubrificar, resfriar, proteger contra oxidação e limpar a região de usinagem (FOGO, 2008).

Além dessas funções outras podem ser atribuídas aos fluídos de corte tais como:

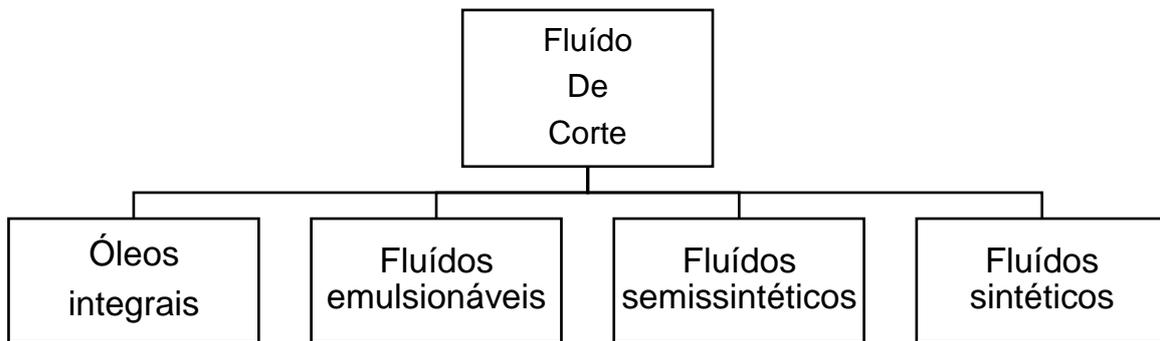
- Redução no custo do processo, devido à redução do desgaste da ferramenta de corte usada na usinagem;
- Minimização do dano à estrutura superficial e ao crescimento exagerado de tensões residuais na superfície da peça usinada;
- Redução da dilatação térmica;
- Retirada de cavaco da região de corte (TESSARO, 2008).

No início dos estudos sobre o uso de fluidos lubrificantes, optou-se, em primeiro momento, pelo uso da água pelo seu efeito de resfriamento, porém problemas devido à oxidação da peça usinada começaram a surgir e novos fluídos tiveram de ser estudados (FOGO, 2008).

Há no mercado uma grande variedade de fluidos utilizados nas indústrias de metal mecânica, sendo estes divididos em quatro classes e agrupados em dois tipos distintos: os integrais, compreendidos pelos óleos integrais e os fluidos de corte a base de água, compostos pelos fluidos emulsionáveis, semissintéticos e sintéticos (TESSARO, 2008).

A Figura 1 apresenta um modelo esquemático das variedades de fluidos de corte.

Figura 1: Tipos de fluidos existentes no mercado e suas subdivisões.



Fonte: (TESSARO, 2008).

A escolha do tipo de fluido depende do material da peça a ser usinada, do tipo de operação de corte e da ferramenta usada.

Quando a função principal é refrigerar os fluidos utilizados são os solúveis e os sintéticos, já os óleos integrais usados puros ou contendo aditivos especiais são empregados quando a lubrificação é mais importante que o resfriamento (FOGO, 2008).

A Figura 2 mostra a utilização do fluido de corte durante o processo de usinagem, nela pode-se observar o grande volume de fluido utilizado.

Figura 2: Processo de usinagem utilizando fluido de corte



Fonte: (MARCELINO *et al.*, 2013).

### **3.2. Impactos gerados pelos fluidos de corte**

Jiang *et al.*,(2015)e Chetan, Ghosh, Rao (2015) discutem em suas pesquisas a influência dos fluídos de corte no meio ambiente e na saúde humana.

No geral as desvantagens no uso dos fluídos de corte estão associadas ao seu tempo de vida útil e pelo problema gerado a saúde dos operadores que trabalham diretamente no processo de usinagem (CHETAN; GHOSH; RAO, 2015).

Uma pesquisa realizada pelo National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) constatou-se que cerca de um milhão de trabalhadores sofre com os efeitos tóxicos devido à exposição aos fluídos de corte. As principais doenças relatadas são bronquites e doenças de pele (CHETAN; GHOSH; RAO, 2015).

Outro grave problema encontrado pelas indústrias é como descartar o fluido de corte produto, pois a cada novo tipo fabricado, novos aditivos são utilizados.

Em muitos casos se desconhece as interações do fluido de corte com o meio ambiente. Essa falta de conhecimento pode levar à contaminação da água e do solo, além de ser prejudicial à saúde do operador (TESSARO, 2008).

Os fluidos de corte estão presentes nas peças e nos cavacos produzidos durante e após o processo de usinagem, sendo que os cavacos são um resíduo do processo da usinagem e podem ser responsáveis pelo derramamento de fluídos de corte no meio ambiente durante a armazenagem e o seu transporte, com possível contaminação do solo, lençol freático e rede de coleta de esgoto. O fato agrava-se quando o depósito é feito em locais sem cobertura, onde a água proveniente das chuvas arrasta para o solo e para os sistemas de água fluviais e subterrâneos diversos contaminantes e compostos químicos constituintes dos fluidos de corte, que podem ser solúveis em água, acarretando graves danos ambientais (TESSARO, 2008).

A Tabela 1 faz referência a algumas atividades, relacionadas ao fluido de corte, consideradas nocivas tanto ao meio ambiente quanto à saúde do trabalhador

Tabela 1: Principais riscos ambientais e para a saúde do trabalhador do uso, manuseio e descarte do fluido de corte.

Atividade	Aspectos ambientais	Impacto no ambiente
Armazenagem	Vazamento de resíduos e líquidos	Poluição do solo e corpos d'água
Preparação do fluido de corte	Contato com a pele do operador e inalação de vapores	Doenças respiratórias e de pele
Etapas do sistema produtivo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Respingos e contato com a pele do operador;</li> <li>• Vazamento para a rede de coleta de esgoto;</li> <li>• Formação de névoa e vapores;</li> <li>• Formação de lamas de retificação.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diversas doenças e irritações de pele (dermatites e eczemas) do operador, e doenças respiratórias;</li> <li>• Contaminação de rios e solos.</li> </ul>
Armazenagem, transporte e descarte de cavaco como sucata para fundição	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vazamento de fluidos de corte em terrenos e estradas;</li> <li>• Emissões de gases tóxicos na atmosfera.</li> </ul>	Contaminação dos rios, solos e ar atmosférico.
Armazenagem e descarte de resíduos de fluido de corte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vazamentos de resíduos para o meio ambiente;</li> <li>• Eliminação de resíduos em local não autorizado</li> </ul>	Contaminação de rios e solos

Fonte: (MARTINS, 2008).

Jiang *et al.*, (2015) discute em seu trabalho a regulamentação governamental para disposição do fluido de corte após seu período de vida útil. No Brasil a Resolução CONAMA nº 450, de 06 de março de 2012, altera os artigos 9º, 16, 19, 20, 21 e 22, e acrescenta o artigo 24-A a Resolução nº 362

que dispõe sobre recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado.

Diante desses riscos de contaminação inerentes ao fluido de corte a Resolução nº 362, de 23 de junho de 2005 traz as seguintes informações sobre a classificação e destino final de óleos lubrificantes usados como um todo:

*“Considerando que o uso prolongado de um óleo lubrificante acabado resulta na sua deterioração parcial, que se reflete na formação de compostos tais como ácidos orgânicos, compostos aromáticos polinucleares potencialmente carcinogênicos, resinas e lacas;*

*Considerando que a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, em sua NBR10004, “Resíduos Sólidos - classificação” classifica o óleo lubrificante usado como resíduo perigoso por apresentar toxicidade;*

*Considerando que o descarte de óleo lubrificante usado ou contaminado para o solo ou cursos de água gera graves danos ambientais;*

*Considerando que a combustão de óleos lubrificantes usados gera gases residuais nocivos ao meio ambiente e à saúde pública;*

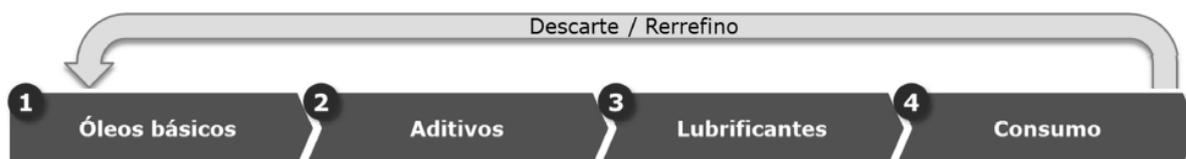
*Considerando que a categoria de processos tecnológico-industriais chamada genericamente de refino, corresponde ao método ambientalmente mais seguro para a reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado, e, portanto, a melhor alternativa de gestão ambiental deste tipo de resíduo”.*

### **3.3. Composição química dos óleos lubrificantes**

Os óleos lubrificantes possuem uma composição cuja cadeia de valor é semelhante, todos eles têm como origem os óleos básicos, a matéria prima dos diversos tipos de lubrificantes, a esses óleos são acrescentados os aditivos que lhes confere características físicas e químicas especiais. A próxima etapa é o uso e destinação final dos mesmos que pode ser o descarte ou a reciclagem **(BAIN & COMPANY, 2014)**. A

**Figura 3** apresenta de forma esquemática a cadeia de valor do óleo lubrificante.

Figura 3: Cadeia de valor dos óleos lubrificantes



Fonte: (BAIN & COMPANY, 2014)

Os óleos básicos têm origens diversas podendo ser:

- a) óleos renováveis: de origem animal ou vegetal;
- b) óleos minerais: oriundos da cadeia de refino do petróleo;
- c) óleos sintéticos: são provenientes da cadeia petroquímica, mas sintetizados industrialmente;
- d) óleos compostos: são uma mistura de dois ou mais óleos;
- e) óleos usados ou contaminados: são originados da reciclagem de óleos usados podendo ser refinados ou rerrefinados para descontaminação (BAIN & COMPANY, 2014).

Esses óleos ainda podem ser classificados em grupos quanto à sua composição química e qualidade. A Tabela 2 traz a divisão desses grupos.

Tabela 2: Grupos mais comuns dos óleos básicos por composição química e qualidade

Grupo	Características
I	Óleos básicos oriundo da destilação fracionada do petróleo, seguida de um processo de extração por solvente para melhoria da estabilidade à oxidação e remoção de ceras.
II	São oriundos da destilação fracionada do petróleo seguida da hidrogenação e remoção de impurezas.
III	São os óleos do grupo II submetidos a um processo adicional de hidrotreatamento para melhorar os índices de viscosidade.
IV	São óleos compostos de polialfaolefinas obtidas pela trimerização catalítica do deceno-1.
V	Estão presentes nesse grupo os óleos naftênicos, ésteres e todos os demais óleos básicos não presentes nos grupos anteriores.

Fonte: (BAIN & COMPANY, 2014) - adaptada

Os óleos lubrificantes do tipo fluido de corte emulsionáveis são compostos basicamente por óleos naftênicos, água e agentes emulsificadores,

os aditivos, que são agentes EP, antioxidantes, umectantes e agentes bactericidas(LISBOA; MORAES; HIRASHITA, 2013).

Sendo que nessa mistura a composição é 10% de aditivos e 90% de óleos básicos.

Maia *et al.*, (2007) em seu trabalho apresenta um quadro com os principais aditivos que podem ser utilizados em lubrificantes emulsionáveis e suas composições químicas aproximadas. O material foi cedido pela Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBOR/ PETROBRAS).

Tabela 3: Composição de aditivos utilizados em óleos básicos para formação de lubrificantes.

Tipo de Surfactante	Estrutura Química Genérica
Surfactante não iônico	Éter monilfenolpoliglicólico
	Éter álcool graxo poliglicólico
	Ácido etoxilado com sete mols de óxido de etileno
Emulsionante e inibidor de corrosão	Sulfonato de sódio sintético aditivado com agentes anticorrosivos
	Combinação de sulfonato de sódio e alcanolamida de ácido graxo
	Sal sódico de ácidos alquilsulfonados pesados
	Mistura de sais sódicos de ácidos amino-carboxílicos
Bactericida	Mistura de benzotiazolnona e hexahidrotiazina

Fonte: (MAIA et al., 2007)

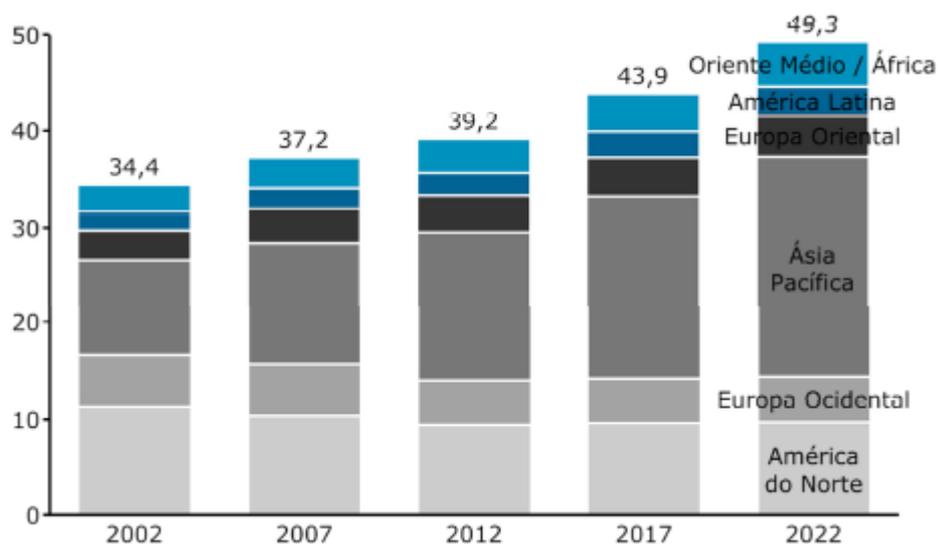
Todos esses lubrificantes produzidos têm extensa gama de utilização sendo de acordo com (BAIN & COMPANY, 2014) as indústrias automobilísticas responsáveis por 60% desse consumo em 2012, seguida do setor industrial com 30% no mesmo ano e os setores naval, aéreo e ferroviário juntos somando 10% desse consumo.

### 3.4. Mercado Mundial e Brasileiro de óleos lubrificantes

A demanda mundial em 2012 por óleos lubrificantes foi de 39,2 milhões de toneladas, as estimativas desse consumo entre 2012 e 2017 é de um aumento 2,3% ao ano para a América do Norte e Europa. Já os demais países devem ter um crescimento no consumo em torno de 1% devido à crise financeira mundial(BAIN & COMPANY, 2014).

Na Figura 4 é apresentado em forma de gráfico o consumo mundial de óleos lubrificantes de 2002 até o ano de 2022.

Figura 4: Consumo mundial de óleos lubrificantes

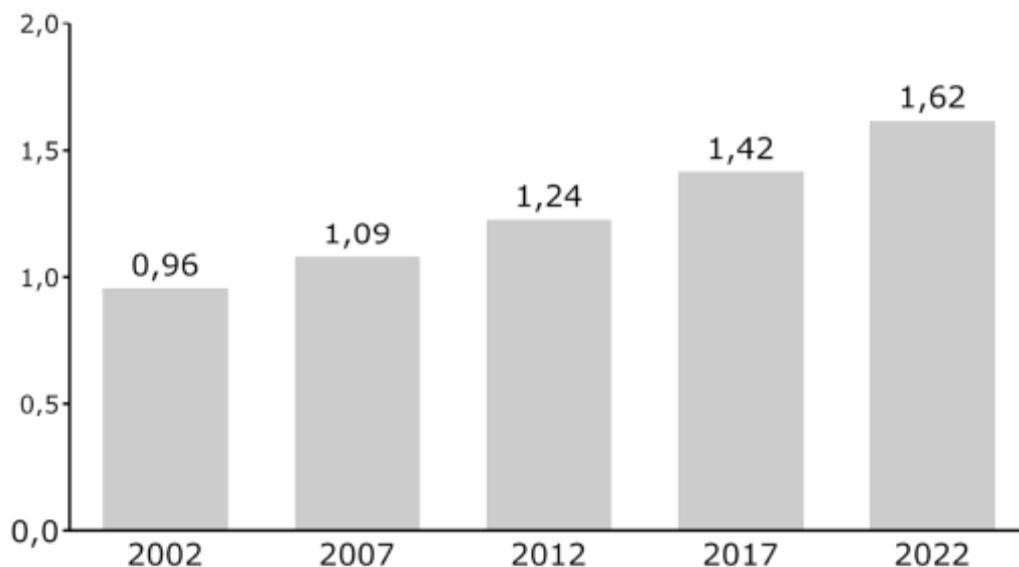


Fonte: (BAIN & COMPANY, 2014)

De acordo com (BAIN & COMPANY, 2014) o segmento de biolubrificantes também teve crescimento sendo a demanda global de 1% e com perspectiva de 3% de crescimento, o que representa de forma indireta o crescimento da preocupação mundial com a conscientização ambiental e o problema real no descarte final de óleos lubrificantes.

No Brasil o consumo de óleos lubrificantes segundo (BAIN & COMPANY, 2014) em 2012 teve um consumo de 1,26 bilhões de toneladas, a expectativa desse consumo até o ano de 2022 é apresentado na Figura 5.

Figura 5: Representação da expectativa de consumo de óleos lubrificantes no Brasil até o ano de 2022.



Fonte: (BAIN & COMPANY, 2014)

É visível o crescimento do consumo dos óleos lubrificantes tanto no mundo quanto no Brasil, sendo, portanto possível inferir que a quantidade de resíduo contaminante gerado desse consumo também tem crescido gerando gastos para seu tratamento e exigindo novas medidas legais para regulamentar o uso desses compostos.

Bain&Company, (2014)traz em seu relatório um tópico sobre a regulamentação no Brasil e no mundo em relação ao uso dos óleos lubrificantes no qual ele afirma que a demanda por esses produtos tem sido impactada pelas rígidas regulamentações impostas aos consumidores de óleos lubrificantes. Essas regulamentações fazem referência aos aspectos ambientais e da saúde em função do uso desses produtos.

### 3.5. Processo sol-gel

O método sol-gel surgiu como um dos mais promissores processos, pois ele é particularmente eficiente na produção de filmes finos, homogêneos, com multicamadas de óxido de diversas composições depositados em diferentes substratos a baixo custo, comparado a outros processos de deposição como o de vapor químico (CVD), pulverização de plasma, anodização oxidação térmicadotitânio metálico, e ainda permite a escolha do índice de refração e da

espessura de cada camada pela variação das condições de preparo. (MECHIAKH *et. al.*, 2007)

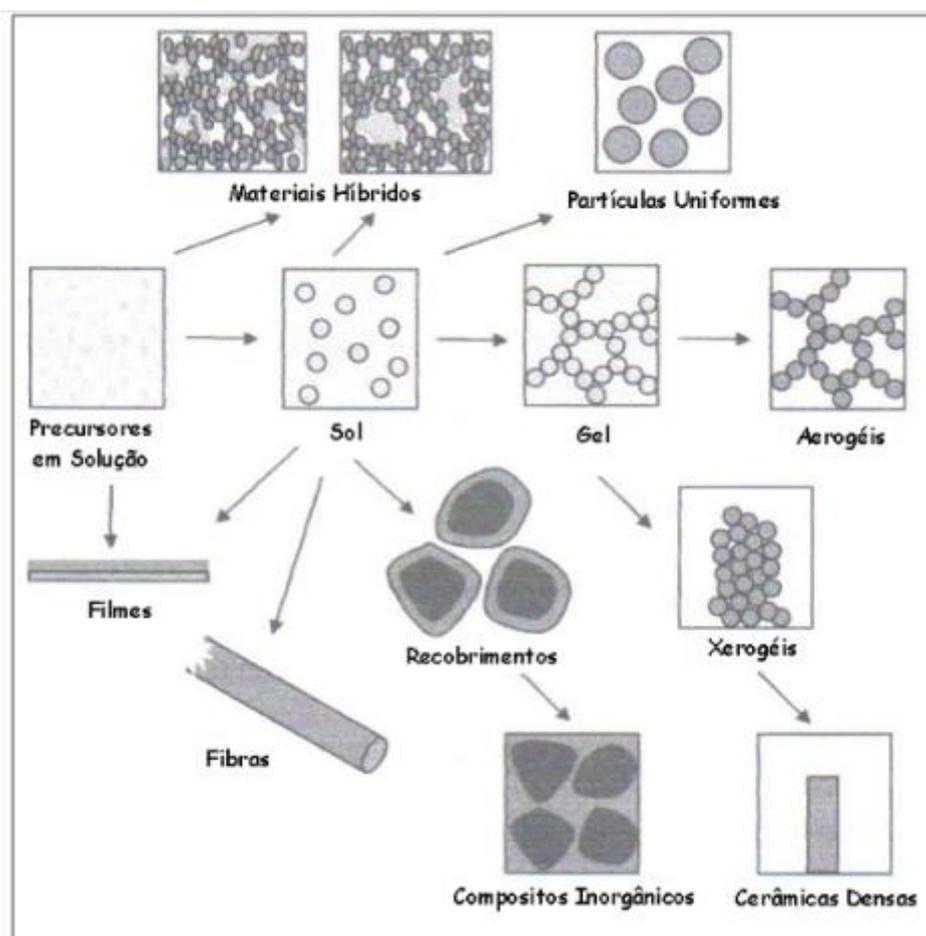
Além disso, o uso deste método diminui gastos, riscos e poluentes na confecção de materiais.

Esta vantagem deve-se principalmente ao fato de não ser necessários aparatos especiais para a sua deposição; podem ser facilmente formados filmes multicomponentes e uniformes se uma solução homogênea estiver disponível; a estrutura da fase dos filmes pode ser controlada. Um exemplo é o  $\text{TiO}_2$  (anatásio) que pode ser obtido na forma de películas resultantes desse processo e originando um material poroso como a estrutura de gel com grande área superficial. (YANG; ZENG, 2004)

O método sol-gel também é um método mais eficiente que os métodos tradicionais como evaporação de solvente, decomposição de vapor e precipitação, por exemplo, no preparo de cerâmicas multicomponentes, o método tradicional de reação no estado sólido necessita de muito mais energia e a difusão dos materiais é mais limitada que no método sol-gel. (SILVA FILHO, 2007)

Além disso, por este método é possível o recobrimento de superfícies de formas complexas, como por exemplo, é possível confeccionar certos monólitos, fibras e filmes, entre outros, como ilustrado na Figura 6. (SILVA FILHO, 200)

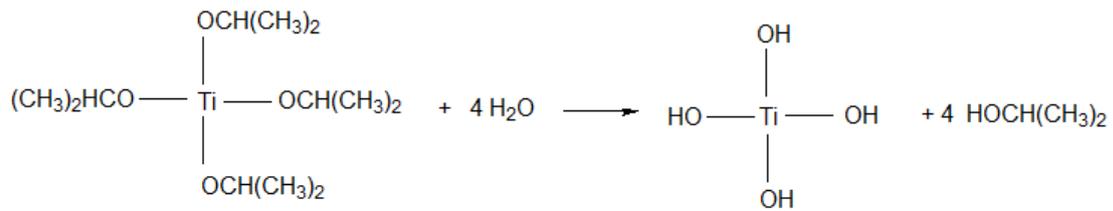
**Figura 6:** Aplicações possíveis utilizando o método sol-gel.



Fonte: Pohl(2004)

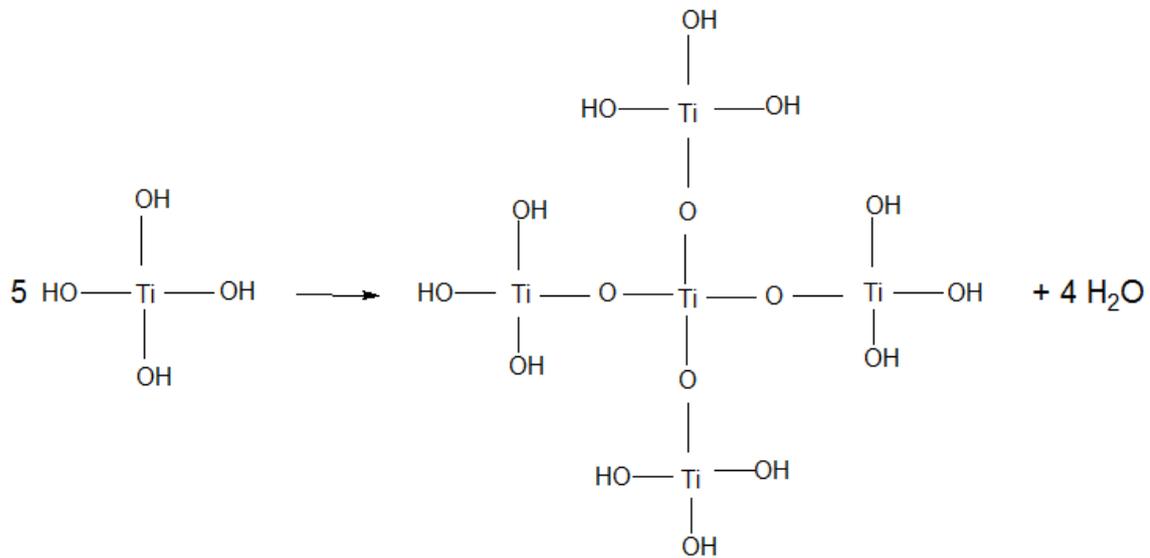
O processo sol-gel é baseado nas reações de polimerização inorgânicas, os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares. (HIRATSUKA, 1995)

A hidrólise de acordo com Filho (2007) ocorre segundo a reação (1):



(1)

As unidades de hidróxido de titânio formadas sofrem condensação como mostra a reação (2).



(2)

Essa reação de policondensação acontece de forma dinâmica e simultânea e se dá a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio. (FILHO, 2007)

Após essa etapa um longo período se passa até que as partículas se dispersem e formem o sol. A formação do sol é chamada de peptização e necessita de íons peptizantes. De acordo com Filho(2007) essa etapa é resultado do equilíbrio de íons peptizantes dissolvidos e adsorvidos na superfície do material em suspensão culminando na formação de camadas dielétricas e esferas de solvatação. O potencial hidrogeniônico do sistema é fator determinante no tamanho final das partículas, pois os íons peptizantes são íons hidrônios.

Finalizada essa etapa o sol está pronto, pode-se então escolher em qual forma será usado se em sol, gel, óxido amorfo ou óxido cristalino. (FILHO, 2007)

A Figura 7 apresenta esquematicamente todas as etapas do processo sol-gel desde a confecção da solução até a etapa do tratamento térmico para obtenção da forma sólida que no caso do trabalho realizado foi um filme fino, ou seja, óxido cristalino.

Figura 7: Etapas do processo sol-gel até obtenção da fase sólida.



Fonte: adaptação de Page ( 2009).

### 3.6. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são técnicas na qual o poluente tratado é mineralizado liberando ao final do processo gás carbônico e água e íons inorgânicos sendo, portanto um método vantajoso quando comparado aos métodos comuns de tratamento de efluentes no qual o contaminante sofre apenas uma transformação física sendo conduzido para outra fase. (MOURA, 2013)

De acordo com Moura (2013) e Paschoalino (2008) os POAs têm um grande poder oxidante e uma elevada cinética de reação sendo por isso apontado como o método a ser utilizado no tratamento de efluentes contendo biocidas e resíduo não biodegradável. Suas principais vantagens são o fato de não gerarem subprodutos indesejados quando utilizados na concentração ideal, serem capazes de melhorar as propriedades organolépticas da água e

possuírem um baixo consumo de energia no processo de oxidação. (MOURA, 2013)

O principal oxidante gerado nos processos oxidativos avançados são os radicais hidroxila  $\cdot\text{OH}$ , um oxidante forte e não seletivo decompondo todos os compostos orgânicos. Sua reação quando comparada por Moura (2013) com o ozônio possui um poder de oxidação de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes maior.

Os processos que originam esses radicais podem ser de dois tipos sendo classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos conforme a ausência ou presença do catalisador na fase sólida. Nesses sistemas pode ainda coexistir a irradiação. (PASCHOALINO, 2008)

A **Tabela 4** apresenta os tipos de sistemas homogêneos e heterogêneos sendo com e sem a radiação ultravioleta.

Tabela 4: Tipos de POAs existentes divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos com e sem irradiação.

Sistemas Homogêneos	<b>Com Irradiação</b>
	$\text{O}_3/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Feixe de Elétrons
	Ultra-Som
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ultra-Som}$
	$\text{UV}/\text{Ultra-Som}$
	<b>Sem Irradiação</b>
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{O}_3/\text{OH}^-$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	
Sistemas Heterogêneos	<b>Com Irradiação</b>
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	<b>Sem Irradiação</b>
Eletro-Fenton	

Fonte: (PASCHOALINO, 2008)

Dentre os processos oxidativos avançados a fotocatalise heterogênea, ou seja, um sistema heterogêneo com irradiação ultravioleta, tem sido muito estudada, nesse processo os fotocatalisadores mais usados são os semicondutores, tendo destaque o dióxido de titânio. (MOURA, 2013)

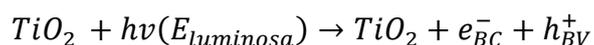
### 3.7. Fotocatálise heterogênea

Segundo Zioli e Jardim (1997), a fotocatálise heterogênea é um processo que compõe a classe dos processos oxidativos avançados constituído por uma fase sólida e por uma fase líquida ou gasosa. O processo envolve a irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, pela luz UV em comprimento de onda abaixo de 400nm, gerando um par elétron-buraco na superfície do semicondutor e formando radicais oxidantes não seletivos, de elevada reatividade. Na lista dos semicondutores reportados pela literatura o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) provou ser o mais adequado para a maioria das aplicações ambientais. Isso acontece por ele ser biologicamente e quimicamente inerte, resistente a corrosão e pode ser usado a temperatura e pressão ambiente sem a adição de outras espécies químicas. (YASMINA *et. al.*, 2014)

O semicondutor de dióxido de titânio converte a energia do fóton da radiação ultravioleta em energia química através de uma reação de oxirredução, isso causa a ativação dos sítios ativos do catalisador levando à degradação molecular dos compostos orgânicos adsorvidos. (YASMINA *et al.*, 2014)

As etapas do mecanismo de fotodegradação empregando o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) são divididas em:

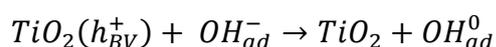
Incidência de um fóton de energia maior ou igual à energia de banda proibida do semicondutor. O semicondutor então absorve essa radiação, e um elétron promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), mais energética, com a formação de um par elétron ( $e_{BC}^-$ ) buraco ( $h_{BV}^+$ ). A **Equação 1** representa a reação ocorrida (CICCOTTI, 2014).



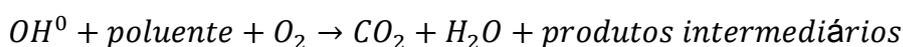
Equação 1

O par elétron-buraco formado pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos a serem degradados ou ainda interagir com o meio por diferentes reações. Na interação direta a vacância gerada oxida diretamente o composto, já na forma indireta há formação de radicais. As moléculas de água e os ânions

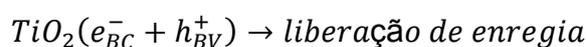
hidroxila adsorvidos na superfície do catalisador são oxidados, formando radicais hidroxila que atacam o composto a ser degradado transformando-o em água e CO<sub>2</sub>. A recombinação do par elétron- buraco pode ainda liberar energia para o meio na forma de calor, essa recombinação é prejudicial à degradação do composto orgânico. As equações 2, 3 e 4 representam as equações químicas envolvidas nas etapas de fotodegradação. (CICCOTTI, 2014)



Equação 2



Equação 3



Equação 4

**Sendo:**

$h^+$  = lacuna fotogerada;

$e^-$  = elétron fotogerado;

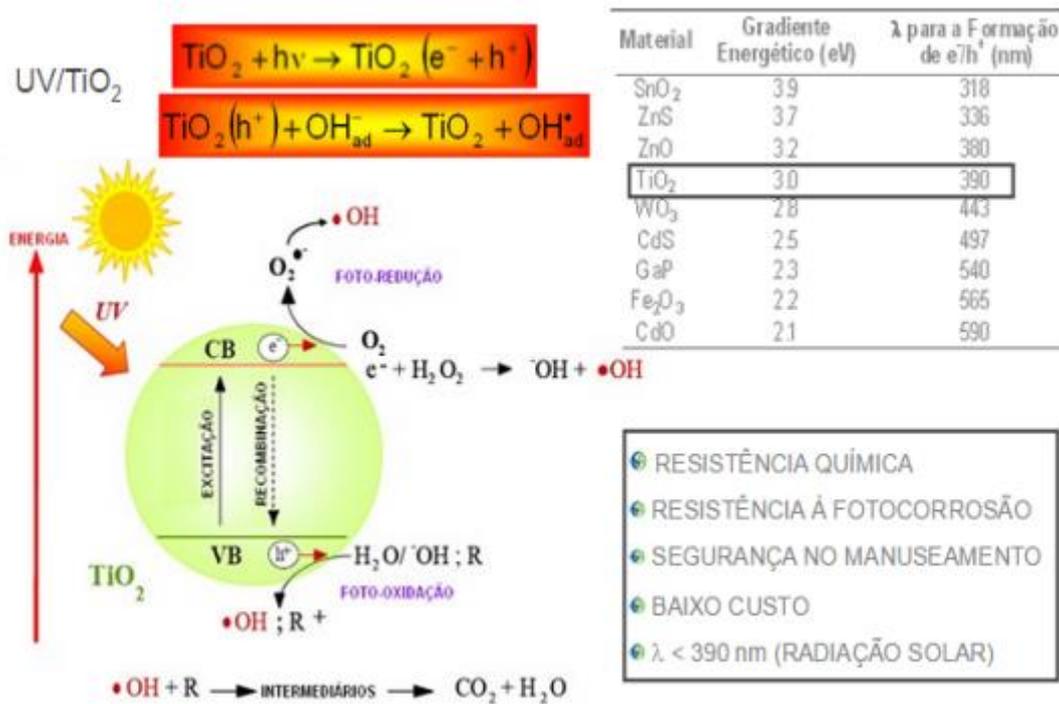
BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor e

$OH^0$  = radical hidroxila

Todas as etapas apresentadas acima podem ser resumidas pela **Figura 8** a seguir.

Figura 8: Princípio da fotocatalise.



Fonte: JOÃO TRAJANO, 2013 *apud* PORE, 2010. Adaptada.

### 3.8. O uso da fotocatalise no tratamento de resíduos e rejeitos

As águas residuais provenientes de um processo produtivo representam um grande problema para a indústria, a população que habita regiões próximas a estas empresas, ao meio ambiente e aos seres nele inserido. (MATOS *et al.*, 2004).

Os poluentes orgânicos adsorvidos no catalisador são degradados por sucessivas reações com os radicais hidroxila a espécies minerais não tóxicas.

Araújo *et al.*, 2006 utilizou o dióxido de titânio em suspensão na fotocatalise de três tipos diferentes de fluídos de corte emulsionáveis os sintéticos, os semissintéticos e os biodegradáveis, encontrando resultados positivos no emprego da fotocatalise. Os resultados encontrados variaram de 70% a 90% de degradação em função do pH da mistura.

Schneider *et al.* (2014) realizou um trabalho de comparação entre a fotólise e a fotocatalise do herbicida bentazona, em seus resultados ele comprovou que a fotólise foi pouco eficiente na degradação do composto,

enquanto a fotocatalise utilizando dióxido de titânio em suspensão apresentou 100% de degradação após 270 minutos de exposição.

Nos diversos estudos analisados pode-se observar que uma das principais aplicações da fotocatalise é no tratamento de águas residuais. Ciccotti (2014) produziu catalisadores magnéticos em seu trabalho de doutorado para aplicação em poluentes emergentes, em sua conclusão ele comparou a ozonização catalítica heterogênea e a fotocatalise heterogênea empregando dióxido de titânio. Ele observou resultados semelhantes com eficiente degradação dos compostos orgânicos no caso paracetamol, 4-metilaminoantipirina, ibuprofeno, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e o fenol. Silva *et. al.* (2013) realizou um trabalho semelhante aplicando a fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> dopado com diversos metais como prata e ouro na degradação da rodamina B. Em seus resultados ele pode concluir que a fotodegradação com o material dopado foi melhor que o utilizando não dopado.

As pesquisas relacionadas à fotocatalise e suas aplicações no tratamento de efluentes crescem anualmente e os resultados apresentados mostram o quão promissor é o processo, observado os trabalhos aqui apresentados.

### **3.9. Parâmetros interferentes na fotocatalise**

A eficiência do processo fotocatalítico está diretamente relacionada a muitos parâmetro em especial de acordo com Moura (2013) ao tipo de semicondutor empregado e mais especificamente ao uso do dióxido de titânio que apresenta muitas especificidades. Para Santos (2001) e Moura (2013) os aspectos influenciadores da oxidação fotocatalítica são o comprimento de onda e a intensidade da radiação, o pH do meio reacional, as concentrações do fotocatalisador e da solução a ser degradada, a temperatura na qual se processa a reação e forma cristalina do semicondutor e suas propriedades.

#### **3.9.1. Comprimento de onda e intensidade da radiação**

A velocidade da reação de degradação varia de acordo com o comprimento de onda absorvido pelo semicondutor. (SANTOS, 2001)

O TiO<sub>2</sub> na fase anatásio estrutura cristalina mais utilizada possui um energia de banda proibida de 3,2eV o que limita a sua fotoatividade a comprimentos de onda de até 385nm. (SILVA e LAZARIN, 2013)

A intensidade da radiação também influencia a velocidade de degradação da reação, Santos (2001) afirma que o aumento na intensidade da radiação aumenta a quantidade de fótons absorvidos pelas partículas de TiO<sub>2</sub> o que leva a um aumento dos elétrons da banda de valência e condução e conseqüentemente uma aumento na velocidade de reação. (SANTOS, 2001)

### 3.9.2. Concentração do catalisador

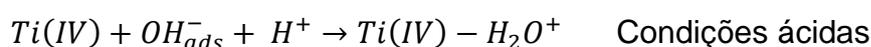
De acordo com Moura (2013) e Santos (2001) a velocidade inicial da reação de degradação está diretamente relacionada com a eficiência da fotocatalise, dessa forma o aumento na concentração do catalisador leva a um aumento da fotocatalise. Porém existe um ponto ótimo acima desse valor a velocidade de fotodegradação independe da concentração do catalisador. (MOURA, 2013)

Com o aumento da concentração do catalisador a quantidade de sítios ativos aumenta e conseqüentemente de radicais hidroxila. Porém o excesso de catalisador causa uma turbidez da solução impedindo a entrada da radiação o que diminui a atividade do fotocatalisador. (MOURA, 2013)

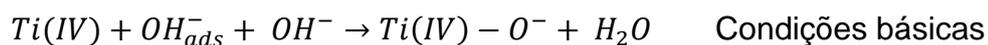
### 3.9.3. pH

O pH é um parâmetro relevante na fotocatalise, pois ele altera a superfície das partículas de TiO<sub>2</sub> o altera o processo de adsorção. (MOURA, 2013)

O dióxido de titânio irá sofrer influência tanto em condições ácidas quanto em condições básicas, pois irá ocorrer a protonação e desprotonação respectivamente do catalisador de acordo com a **Equação 5** e Equação 6.



Equação 5



Equação 6

#### **3.9.4. Temperatura**

Santos (2001) e Moura(2013) afirmam que um aumento na temperatura causa uma redução na atividade fotocatalítica, pois aumenta-se a recombinação dos portadores de carga e a dessorção das espécies reagentes adsorvidas. De acordo com Santos (2001) o catalisador de dióxido de titânio não necessita de energia térmica devido à sua atividade fotocatalítica.

#### **3.9.5. Forma cristalina e propriedades do fotocatalisador**

De acordo com Moura (2013) o desempenho do catalisador possui alguns limitantes como o seu tipo, concentração, forma cristalina e dopagem. Em contrapartida os fatores favoráveis são o aumento da área superficial, a distribuição uniforme do tamanho de partículas e a forma esférica delas.

Moura (2013) afirma que dentre as estruturas cristalinas do dióxido de titânio a anatásio é a que apresenta as melhores propriedades fotocatalíticas, pois ele possui uma alta capacidade de fotoadsorção do oxigênio molecular e uma baixa recombinação do par elétron-buraco.

#### **3.9.6. Efeito da concentração inicial do fluido de corte**

A concentração inicial da solução a ser degradada irá seguir uma lei cinética sendo sua influência determinada pela modelagem da ordem de reação do sistema. (SANTOS, 2001)

Um dos métodos de ajuste cinético da reação é o método dos mínimos quadrados, nele deve-se obter a equação que melhor se ajuste aos dados experimentais. (OLIVEIRA, 2011)

#### **3.10. Cinética de degradação dos processos fotocatalíticos**

O estudo da cinética de reações químicas pode ser desenvolvido empregando dois métodos matemáticos distintos: método isotérmico e não

isotérmico. A partir da determinação da variação da concentração em função do tempo de reação é possível obter o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais, a energia de ativação e o fator pré-exponencial para a reação de decomposição térmica. (CALADO, 2003)

Em estudos cinéticos, é preferível empregar o método isotérmico em detrimento do não isotérmico devido, principalmente, a natureza heterogênea das reações de decomposição.

Os dois métodos, isotérmico e não isotérmico, podem ser usados na determinação dos modelos e parâmetros cinéticos, contudo o método mais eficiente na determinação do mecanismo de reação é o método não isotérmico. Pois fornece resultados concordantes com esse quando as reações de decomposição ocorrem sem a existência de reações paralelas e/ou mecanismos compostos de coordenação. Geralmente, as reações de desidratação podem ser estudadas empregando os dois métodos. (CALADO, 2003)

A velocidade de uma reação pode ser definida como uma função do consumo de reagentes ou formação de produto. No caso das reações de degradação, a velocidade de reação é definida como uma função do consumo do reagente.

### **3.10.1. O método isotérmico**

Neste método mantém-se a temperatura reacional constante e obtêm-se variações de concentração em função do tempo, registradas em curvas que relacionam esta concentração e o tempo. (CALADO, 2003)

Antes de se iniciar o experimento a amostra deve ser homogeneizada. Depois de obtido o material homogeneizado este é levado ao reator mantido a uma determinada temperatura. Experimentalmente são registradas as variações de massa em relação ao tempo.

A análise dos dados experimentais é realizada tentando-se ajustar os valores experimentais do teor de carbono orgânico total em função do tempo (t) a um dos modelos cinéticos existentes. As curvas cinéticas são utilizadas posteriormente para o cálculo dos parâmetros cinéticos. (CALADO, 2003).

O tratamento matemático de cada curva cinética, obtida experimentalmente, consiste na determinação do fator de correlação para cada equação testada e a que melhor descreve o comportamento experimental. Depois de definido o modelo cinético, e empregando a lei de Arrhenius, é possível obter os parâmetros cinéticos.

Como as transformações que ocorrem na amostra durante o processo de degradação são complexas, o estudo cinético requer cuidados especiais, já que as relações matemáticas podem conduzir a interpretações incorretas dos resultados observados.

### 3.10.2. Ajuste cinético

O procedimento usual para a determinação do modelo cinético mais adequado aos experimentos de concentração consiste na comparação dos valores obtidos experimentalmente com os valores de concentração determinados através das equações relacionadas na **Tabela 5**, em um processo de tentativa e erro.

Tabela 5: Equações cinéticas para determinação da ordem da reação.

<b>Ordem da reação</b>	<b>Equação</b>
Zero	$C_{final} = -kt + C_{inicial}$
Primeira	$\ln C_{final} = -kt + \ln C_{inicial}$
Segunda	$\frac{1}{C_{final}} = kt + \frac{1}{C_{inicial}}$

Fonte: TEIXEIRA E JARDIM (2004), adaptado.

Um método de ajuste dos dados experimentais consiste em levantar as curvas de concentração em função do tempo (t) e utilizá-las na determinação dos parâmetros cinéticos do modelo aplicado no processo de fotodegradação do composto. O critério de seleção do melhor modelo é o valor do desvio padrão entre os valores experimentais e os calculados pelas expressões cinéticas. (CALADO, 2003).

Outro método de ajuste é o método dos mínimos quadrados. Este método consiste na determinação do modelo cinético que apresenta maior

correspondência com os dados experimentais. Para isso alguns critérios de ajuste dos dados experimentais devem ser determinados, a saber:

- (1) o fator de correlação  $r$ ;
- (2) o mínimo quadrado da diferença;

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{ie} - C_{ic})^2$$

Equação 7

onde:  $n$  é o número de valores experimentais,  $C_{ie}$  é a concentração experimental em função do tempo,  $C_{ic}$  é a concentração em função do tempo,  $t$ , calculada através das equações cinéticas.

(3) a razão  $S/k$ , que é a relação entre o desvio padrão e a constante de velocidade da reação. O parâmetro é descrito por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (C_i - \bar{C})^2}{n}}$$

Equação 8

onde  $n$  é o número de valores experimentais,  $C_i$  é a concentração determinada experimentalmente e  $\bar{C}$  é a concentração média.

A função cinética que apresentar a melhor curva de ajuste aos dados experimentais é escolhida obedecendo aos seguintes critérios:

- (a) o valor obtido em (1) deve ser o mais próximo possível da unidade;
- (b) os valores obtidos em (2) e (3) devem ser os menores possíveis.

### 3.11. Filmes de dióxido de titânio

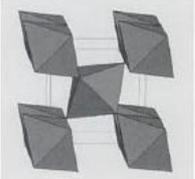
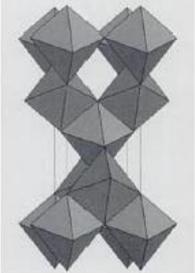
O titânio é o nono elemento mais comum encontrado na crosta terrestre, na natureza as formas químicas encontradas são Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). (PEREIRA, 2010)

O titânio foi descoberto na forma de óxido em 1791 pelo químico e metalurgista inglês William Gregor (1761-1817).

Sua forma mais utilizada industrialmente é o óxido o qual é extraído da ilmenita e rutilo, encontrados na natureza. (VIANA, 2011)

Na **Figura 9** pode-se observar a estrutura cristalina e as propriedades físicas das fases rutilo e anatásio do dióxido de titânio.

Figura 9: Estrutura do dióxido de titânio nas fases anatásio e rutilo e propriedades físicas.

Fase Cristalina	Estrutura	Átomos por célula unitária	Parâmetro de rede (nm)	Volume da célula unitária (nm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Rutilo	 Tetragonal	2	$a=0,4594$ $b=0,4594$ $c=0,2958$	62,07	4,2 – 4,3
Anatásio	 Tetragonal	4	$a=0,3785$ $b=0,3785$ $c=0,9,514$	136,25	3,8 – 3,9

Fonte: SILVA NETO, 2013 - adaptada.

Por se tratar de um óxido semicondutor, anfótero e polimórfico há um interesse cada vez maior nas propriedades estruturais e ópticas desse óxido. (SILVA NETO, 2013)

Pereira (2010) apresenta estatísticas do uso do composto químico nas indústrias, sendo 70% do óxido de titânio utilizado como substituto dos pigmentos à base de chumbo. O composto está entre os cinquenta (50) produtos químicos mais produzidos no mundo o que corresponde a 5,2 toneladas por ano.

O dióxido de titânio abrange uma gama extensa de aplicações como nas indústrias alimentícias, de cosméticos, de papel, farmacêutica, de tintas, de plásticos e têxteis. Suas propriedades fotocatalíticas foram descobertas em 1967 por Akira Fujishima que ao expor à luz uma solução aquosa contendo um eletrodo de TiO<sub>2</sub> e um contra eletrodo de platina observou a formação de

bolhas de oxigênio no eletrodo e de hidrogênio no contra eletrodo. (PEREIRA, 2010).

Essa atividade fotocatalítica tem sido estudada e aplicada nos dias atuais para a degradação de compostos orgânicos como corantes, pesticidas e óleos em efluentes líquidos. As propriedades que tornam o  $\text{TiO}_2$  o fotocatalisador mais utilizado são a sua fotossensibilidade elevada, não toxicidade, um valor de banda proibida adequado para utilização da radiação ultravioleta, sua estabilidade química alta, o baixo custo e a temperatura de utilização que normalmente é a temperatura ambiente.

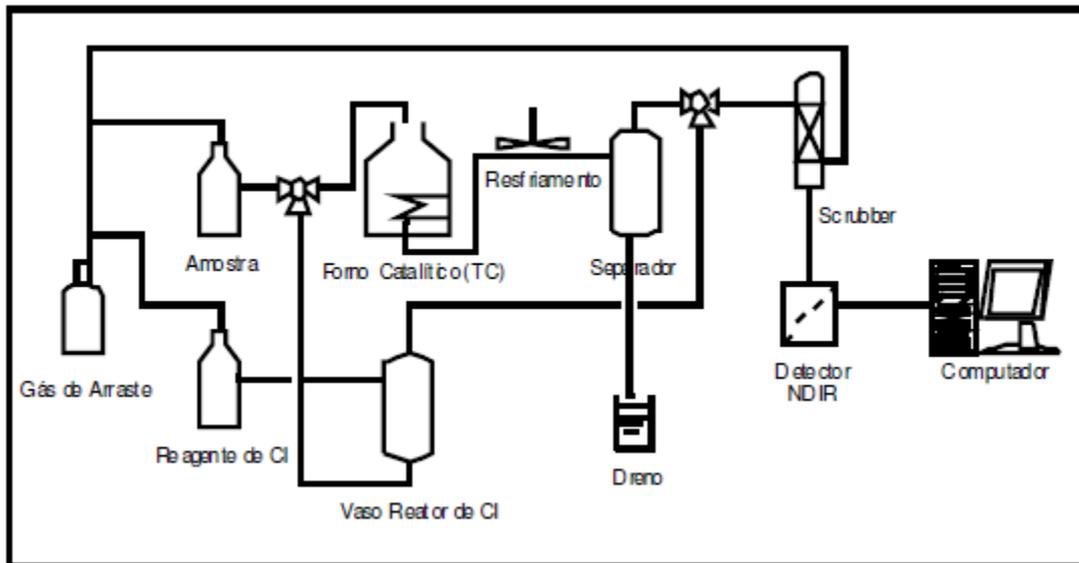
Além dessas aplicações o dióxido de titânio ainda tem sido estudado pelas suas propriedades autolimpantes podendo ser aplicada em vidros e tecidos e também pela sua capacidade fotovoltaica sendo utilizado em superfícies polarizadas.

### 3.12. Carbono Orgânico Total (COT)

Na natureza encontramos o carbono em três formas diferentes como carbono elementar na forma de grafite e suas derivações, carbono inorgânico (CI) nas formas de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), hidrogenocarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) e dióxido ou monóxido de carbono e na forma de carbono orgânico (CO) sendo todas as espécies ligadas por ligações covalentes a outra molécula. (BENEDETTI, 2012)

Em análises químicas o carbono elementar é desprezível sendo consideradas apenas as frações orgânicas e inorgânicas. A determinação de carbono orgânico total é feita de forma direta e indireta, onde o objetivo é converter toda forma de carbono em  $\text{CO}_2$  para detecção. (CLEMENTINO; ROLIM NETO; ALENCAR, 2008). O TOC é um método de oxidação catalítica, ela é realizada para medição de contaminantes orgânicos em um sistema de água. Na **Figura 10** é possível observar o funcionamento de um analisador de carbono modelo TOC- $V_{\text{CPH}}$ .

Figura 10: Esquema simplificado do funcionamento do equipamento de TOC-V<sub>CPH</sub>



Fonte: (CLEMENTINO; ROLIM NETO; ALENCAR, 2008)

Geralmente os contaminantes orgânicos são não iônicos e não são detectados por medições de condutividade padrão. Essa é uma técnica escolhida para monitorar a qualidade e eficiência do equipamento de muitos processos de purificação de água. (BENEDETTI, 2012).

Ele também é muito utilizado em indústrias tais como de semicondutores, farmacêutica e de geração de energia a vapor, por se tratar de um teste de resposta rápida.

A análise de carbono orgânico total - COT independe do estado de oxidação do carbono e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica, quantificando somente o carbono presente na amostra. Na forma indireta de análise a concentração de COT não é obtida diretamente pelo equipamento, a determinação segue a **Equação 9**. (CLEMENTINO; ROLIM NETO; ALENCAR, 2008)

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

Equação 9

Sendo:

TC - carbono total;

IC - carbono inorgânico.

Na determinação de IC e TC o equipamento injeta na amostra um ácido oxidante geralmente HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que reage com os íons carbonatos e bicarbonatos presentes para liberar CO<sub>2</sub>. O gás carbônico liberado representa o carbono inorgânico (IC) presente na amostra. Em seguida outra amostra é retirada e oxidada por persulfatos em conjunto com a radiação ultravioleta ou persulfatos aquecidos para determinação do carbono total. (CLEMENTINO; ROLIM NETO; ALENCAR, 2008)

Para determinação direta a porção inorgânica é determinada seguindo o mesmo método de determinação de CI da forma indireta. Então a amostra é submetida a uma oxidação que pode ser térmica, química ou ainda por ação de uma radiação ultravioleta (UV) liberando todo o carbono presente e através de uma curva de calibração é obtido o valor de COT. (CLEMENTINO; ROLIM NETO; ALENCAR, 2008)

Outra forma de determinação do CT é pela oxidação termocatalítica onde a amostra é submetida a uma temperatura de aproximadamente 680°C. (CLEMENTINO; ROLIM NETO; ALENCAR, 2008)

Na **Tabela 6** são apresentadas algumas técnicas de oxidação química do carbono orgânico total e suas deficiências na relação entre elas.

Tabela 6: Comparação entre técnicas de oxidação química do COT.

<b>Método Químico</b>	<b>Técnica/Reagente</b>	<b>Limitações</b>
Oxidação Química	Cromato	Reagente somente com formas mais facilmente oxidáveis de CO, podendo sofrer interferências por $\text{Cl}^-$ , $\text{Fe}^{+2}$ e $\text{MnO}_2$ .
	Persulfato	Necessidade da ativação por luz UV e/ou aquecimento. Pode sofrer interferências com $\text{Cl}^-$ .
	Luz UV	Matérias particuladas e soluções coloidais não são completamente oxidadas.
Combustão	Seca	Requer temperaturas muito altas (1000-1100 °C).
	Úmida	Requer meio ácido para ativar a reação.

Fonte: (BENEDETTI, 2012)

Além das metodologias apresentadas para a determinação de carbono orgânico é possível utilizar a titulação e a gravimetria como técnicas para detecção e quantificação de carbono orgânico total, porém ambas não possuem sensibilidade suficiente para detecção de baixas concentrações de COT, possibilitando detecções somente em faixas acima de 200µg/L. (BENEDETTI, 2012)

### 3.13. Técnicas De Caracterização Empregadas Para A Caracterização Do Fluido De Corte Mineral Emulsionável

Os parâmetros, viscosidade, densidade e pH, empregados na avaliação da qualidade da emulsão utilizada foram escolhidos por serem os mais adequados para observar a qualidade do fluido no processo de usinagem. (Marcelino, 2013)

#### 3.13.1. Concentração da emulsão

O uso do refratômetro é o meio mais rápido e prático para se determinar a concentração de emulsões e soluções. O princípio do funcionamento do equipamento baseia-se no princípio da refração da luz. Quando a luz passa de um meio para o outro (neste caso, do ar para o líquido), a direção dos raios de luz muda ligeiramente. O índice de mudança da direção dos raios de luz muda é determinado pelo meio que penetram e quanto mais concentrada forem as emulsões, maior será a mudança da direção da luz incidente. (Marcelino, 2013)

#### 3.13.2. Densidade ( $\rho$ )

A densidade (ou massa específica) é definida como sendo o quociente entre a massa e volume ocupado pela substância em análise **Equação 10**:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Equação 10

Onde:

$m$  = Massa (g)

$v$  = Volume (mL) da substância em estudo.

### 3.13.3 Viscosidade

A viscosidade é grandeza física relacionada à força de resistência ao movimento de um fluido. A viscosidade dos fluidos de corte deve ser suficientemente baixa para assegurar fácil circulação pela máquina, para manter um jato de fluxo abundante na área de corte e permitir a rápida decantação dos cavacos e outros resíduos (RUNGE; DUARTE, 1990).

As medidas de viscosidade cinemática são normalmente feitas com baixas taxas de cisalhamento (menores que  $100 \text{ s}^{-1}$ ) (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

### 3.14. pH

O pH (potencial hidrogeniônico) é um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio aquoso ou não aquoso. O pH é definido como o logaritmo negativo da concentração de espécies Equação 11.

$$pH = -\log[H^+]$$

Equação 11

### 3.15. Métodos Cromatográficos (BTEX e HPAS)

De acordo com Fogo (2008) a presença de hidrocarbonetos monoaromáticos como benzeno, etilbenzeno, tolueno e isômeros de xileno, no fluido de corte estão relacionada à grande quantidade de óleos e graxas presentes em sua composição.

Já os HPAS são hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que se originam da queima incompleta de compostos orgânicos. Nos fluidos de corte esses

compostos são formados com a alta temperatura na região de contato peça-ferramenta. (FOGO, 2008)

Para determinação desses compostos foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas.

As medidas foram realizadas em um cromatógrafo da marca Agilent Technologies modelo 7890A e um espectrômetro de massas marca Agilent Technologies modelo 5975C.

Para realização dos ensaios toda a água presente na emulsão foi retirada, para isso as amostras foram secas em estufa por três dias a uma temperatura de 60°C e em seguida adicionou-se a elas um agente secante (sulfato de sódio anidro). Após esse procedimento as amostras isentas de água foram filtradas para retirada do agente secantes e colocadas em vials numa proporção de 1µL de amostra para 1mL de hexano.

A injeção das amostras foi feita utilizando o método splitless a temperatura de 40°C com duração de 27minutos.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, reagentes e equipamentos utilizados na realização dos experimentos são apresentados nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Reagentes utilizados na execução da parte experimental.

Reagentes	Marca	Pureza
<b>Tetraisopropóxido de titânio</b>	Sigma Aldrich	97%
<b>Água deionizada</b>	Proquímicos	P.A
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A
<b>Acetona</b>	Vetec	P.A
<b>Detergente alcalino</b>	Vetec	_____
Ácido Acético glacial	Vetec	_____
Fluído de corte emulsionável	MECAFLUID	S 1100

Fonte: Própria autora

Tabela 8: Materiais e equipamentos usados na realização da etapa experimental.

Materiais e Equipamentos	Marca	Modelo
Mufla	DigiMec	CH-1
Dip-coating	Marconi	MA765
Agitador Magnético	BioSan	CT-103
Difratômetro de Raios-X	Shimadzu	EDX-720
Espectrômetro de massa	Agilent Technologies	5975C
Cromatógrafo a gás	Agilent Technologies	7890A
Lâmpada UV		Potência de 6 watts e emissão em 365nm
Estufa	ThermoScientific	
TOC-V <sub>CPH</sub>	Shimadzu	toc-V <sub>CPH</sub> série: H513045
Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	Hitachi	TM 3000

Fonte: Própria autora

Na Tabela 9 e Tabela 10 estão relacionadas as técnicas de caracterização e os procedimentos experimentais utilizados na caracterização do filme de dióxido de titânio e do fluido de corte.

Tabela 9: Técnicas de caracterização do filme fino utilizado como catalisador

<b>OBJETIVO</b>	<b>TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>EQUIPAMENTO</b>
<b>Caracterização do filme de dióxido de titânio</b>	Difração de raios X	Shimadzu modelo EDX-720
	MEV	Hitachi modelo TM 3000

Fonte: Própria autora

Tabela 10: Técnicas de caracterização do fluido de corte utilizado na catálise

<b>OBJETIVO</b>	<b>TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>
<b>Monitoramento do fluido</b>	Concentração	Refratômetro
	Densidade	Picnômetro
	Viscosidade	Método de Ostwald
	pH	Peagâmetro de bancada
	Condutividade	Condutímetro digital

Fonte: própria autora

As etapas desenvolvidas durante a pesquisa são apresentadas no fluxograma da **Figura 16** do tópico 4.6.

#### **4.1. Preparo da emulsão**

A concentração utilizada neste estudo foi de 6 % v.v<sup>-1</sup> de acordo com as informações do fabricante do óleo emulsionável de base mineral naftênica. O

preparo da emulsão seguiu o método citado por El Baradie (1996) e Runge e Duarte (1990).

Na preparação de emulsão utilizou-se um béquer de 1000mL, no béquer contendo 48mL de fluido concentrado medido com auxílio de uma proveta de 50mL foi acrescentado água, medida em uma proveta de 1000mL, até que o volume de 800mL fosse atingido, essa mistura foi agitada com um bastão de vidro até a obtenção de uma emulsão. A suspensão de concentração 6,0 %v.v<sup>-1</sup> teve sua concentração avaliada empregando um refratômetro manual de bolso, marca ATAGO.

#### **4.2. Síntese do sol de dióxido de titânio**

Para síntese do catalisador de dióxido de titânio foram testadas 4 rotas sol-gel distintas com o intuito de avaliar qual forneceria um filme com boa aderência à lâmina de vidro e que apresentasse uma morfologia adequada a um bom desempenho do catalisador.

A primeira rota foi preparada de acordo com o trabalho adaptado de Aguado e Anderson (1993).

##### *Rota 1*

Em um béquer de 500mL foi adicionado 30 mL de álcool isopropílico, sob agitação magnética foram adicionados 5mL de tetraisopropóxido de titânio com o auxílio de uma pipeta volumétrica gota a gota, utilizando uma pipeta graduada foi adicionado 10 mL de ácido nítrico e 200 mL de solução ácida anteriormente preparada foi adicionada vagarosamente com o auxílio de uma bureta. A mistura foi agitada através de agitação magnética por 48 horas até que se tornasse translúcida.

As rotas 2 e 3 foram propostas com o objetivo de aumentar a porosidade do filme, para isso foi acrescentado polietileno glicol em duas proporções diferentes. Essas rotas foram uma adaptação da metodologia adotada por Segota et. al. (2010).

##### *Rota 2*

Em um béquer de 500mL foram adicionados 30mL de álcool isopropílico e sob agitação magnética foram acrescentados, 5mL de tetraisopropóxido de titânio gota a gota com auxílio de uma pipeta volumétrica, 5mL de ácido nítrico,

2,4g de polietileno glicol e 200mL de uma solução ácida foi gotejada lentamente com auxílio de uma bureta. A solução foi agitada através de agitação magnética por 48 horas até que se tornasse translúcida.

O procedimento experimental da rota 3 foi semelhante a 2, porém foi adicionado uma quantidade maior de PEG.

#### *Rota 3*

Em um béquer de 500mL foram adicionados 30mL de álcool isopropílico sob agitação magnética e foram acrescentados, 5mL de tetraisopropóxido de titânio gota a gota empregando uma pipeta volumétrica, 5mL de ácido nítrico e 4,8g de polietileno glicol, 200 mL de uma solução ácida gotejada utilizando uma bureta. A mistura foi agitada empregando agitação magnética por 48 horas até que se tornasse translúcida.

A rota 4 foi uma adaptação da rota 1, pois desejava-se obter um filme com maior viscosidade facilitando assim sua imobilização no substrato de vidro e a deposição de múltiplas camadas.

#### *Rota 4*

Em um béquer de 250mL foi adicionado 50mL de álcool isopropílico sob agitação magnética em seguida acrescentou-se e 4mL de tetraisopropóxido de titânio com uma pipeta graduada e 1 mL de ácido utilizando uma pipeta graduada. Essa solução foi agitada vigorosamente até que se tornasse translúcida.

### **4.2.1. Viscosidade e Densidade**

Testes de viscosidade e densidade foram realizados para determinar o tempo adequado para deposição dos filmes. A densidade foi aferida utilizando o ensaio de picnometria e para o teste da viscosidade foi utilizado um viscosímetro de Ostwald.

#### **4.2.1.1. Densidade**

Para análise da densidade do sol-gel sintetizado foi utilizado um picnômetro de 10mL conforme o procedimento a seguir:

a) Pesou-se o picnômetro vazio e seco, sendo obtida a massa  $m_1$ . Tomando-se todos os cuidados exigidos pela técnica. Em seguida lavou-se bem o picnômetro na troca de amostras, usando na última etapa da lavagem a amostra da pesagem seguinte para fazer ambiente. Completou-se o volume do picnômetro com a amostra e anotou-se a massa  $m_2$ . Realizou-se este procedimento em triplicata.

b) Com a média das massas,  $m_2$ , calculou-se a densidade da amostra por meio da **Equação 12**.

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{v}$$

Equação 12

#### 4.2.1.2. Viscosidade

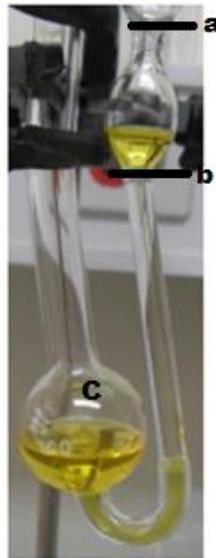
A viscosidade cinemática do sol-gel produzido foi determinada utilizando o método de Ostwald conforme o procedimento a seguir:

Em um béquer de 100 mL adicionou-se aproximadamente 20 mL de sol-gel preenchendo até a metade do bulbo C, indicado na Figura 11.

Prendeu-se o viscosímetro com uma garra e com um pipetador, elevou-se o líquido até o bulbo A. Deixou-se o líquido escoar e quando o menisco atingiu a marca a acionou-se o cronômetro. O cronômetro foi parado quando o menisco atingiu a marca b. Realizou-se esta medida em triplicata. Com o valor médio foi realizado a comparação com o tempo de escoamento da água deionizada.

Dados: viscosidade da água a 25°C é de 0,891cP.

Figura 11: Representação viscosímetro de Ostwald.



Fonte: VIANA, 2011 - adaptada

#### 4.3. Deposição do filme TiO<sub>2</sub> catalisador

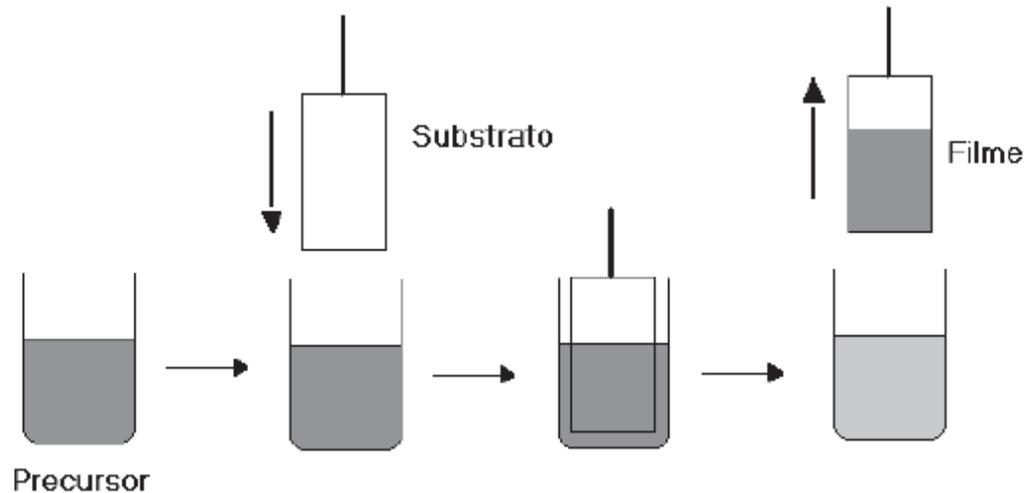
Os filmes foram depositados em lâminas de microscópio previamente lavadas com detergente alcalino, álcool isopropílico e acetona e secas em estufa a 60°C por 60 minutos.

A deposição foi realizada utilizando um equipamento de *dipcoater*, modelo MA-765, da marca Marconi, a condição experimental empregada foi um ciclo de descida de 47 segundos, imersão por 3 segundos totalizando 1 minuto e 59 segundos, **Figura 12**.

Em seguida as lâminas foram secas a 60°C em uma estufa por 30 minutos. O processo descrito acima foi repetido 4 vezes para que ao final da deposição fossem depositadas 4 camadas do filme.

Os filmes obtidos e secos a 60°C foram tratados termicamente a 450°C por uma mufla durante 1 hora. Foram propostas duas rotas de tratamento térmico, uma consistia em aquecer os filmes depositados em uma taxa de aquecimento de 1°/min e uma rampa isotérmica de 1 minuto por patamar, a segunda rota consistia em aquecer a amostra sob uma taxa de aquecimento de 40°/min.

Figura 12: Esquema do processo de deposição utilizando a técnica de dipcoating.



Fonte: NASSAR *et. al*, 2003.

#### 4.4. Caracterização do filme de óxido de titânio

Após a deposição dos filmes estes foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Engenharia de Materiais, no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

##### 4.4.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi empregada na avaliação das fases presentes no filme tratado termicamente.

Não foi necessário nenhum preparo das amostras para análise, uma vez que elas se encontravam depositadas sobre uma lâmina de vidro. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de Raios X marca Shimadzu modelo EDX-720 do laboratório de caracterização de materiais do departamento de engenharia de materiais do CEFET-MG.

Os parâmetros usados para a caracterização por difração foram: radiação  $K\alpha$  do cobre, amplitude de varredura  $2\theta$  entre  $15^\circ$  e  $80^\circ$ , velocidade de varredura de  $4^\circ/\text{minuto}^{-1}$ .

#### **4.4.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

Com o objetivo de verificar a homogeneidade morfológica do filme foi feita a análise por microscopia eletrônica de varredura das lâminas preparadas, as análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Engenharia de Materiais, no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica utilizando um equipamento em auto vácuo e um feixe de elétrons secundários. Foi feita a metalização das lâminas.

As micrografias foram obtidas com ampliações de 250 a 3000 vezes.

#### **4.5. Caracterização do fluido de corte**

A qualidade da emulsão preparada foi determinada empregando-se os parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), refratometria, densidade e viscosidade.

##### **4.5.1. Concentração do fluido de corte**

A concentração da emulsão preparada foi avaliada empregando um refratômetro manual de bolso, marca ATAGO. A faixa de medição do aparelho é de 0 a 33% Brix. Este equipamento é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Equipamento para monitoramento da concentração do fluido de corte-refratômetro.

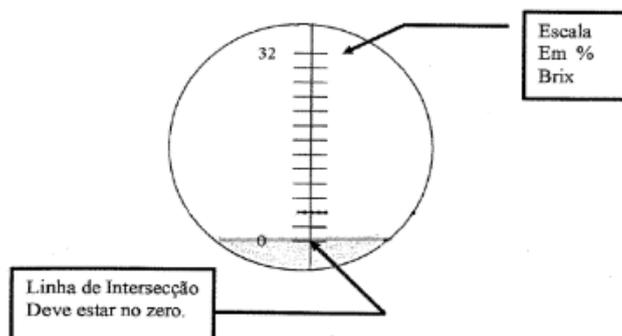


Fonte: manual ATAGO.

Antes de usar um refratômetro convém sempre verificar os resultados encontrados em relação a uma emulsão de concentração conhecida. Na ocular do refratômetro vê-se um círculo com uma escala central vertical calibrada.

Colocando-se água pura no refratômetro, a escala permanece totalmente clara. Usando-se emulsões ou soluções, a escala será dividida, num determinado ponto, com área clara e escura. A interseção indica a concentração da emulsão/solução conforme a Figura 14.

Figura 14: Calibração do zero no refratômetro manual.



Fonte: Manual ATAGO.

### Calibração do equipamento

Antes de realizar a leitura da concentração da amostra foi feita a calibração do equipamento. Para se obter o ajuste do zero no refratômetro foi utilizada água corrente. A interseção deve-se dar da interseção da parte escura com a parte clara na posição de 0% Brix. Uma representação esquemática do que se observa na ocular do refratômetro durante o ajuste do zero é mostrado na Figura 14

Antes de medir a concentração, verificou-se se o valor da leitura no refratômetro ajusta-se a concentração da emulsão.

Para se determinar o fator de correção, foi adotado o seguinte procedimento:

Em um balão volumétrico de 100 mL foi adicionado 6,0 mL de fluido de corte e completado o volume com água da rede. Após a homogeneização da emulsão, retirou-se uma pequena alíquota da emulsão que foi colocada no refratômetro e determinou-se a concentração correspondente.

#### 4.5.2. Densidade

Para análise da densidade foi utilizado a picnômetria adotando o mesmo procedimento utilizado na determinação da densidade do sol-gel conforme técnica utilizada no processo sol-gel.

#### 4.5.3. Viscosidade

Para determinação da viscosidade cinemática foi empregado o método de Ostwald conforme o procedimento a seguir:

Em um béquer de 100 mL foi adicionado aproximadamente 20 mL de fluido de corte preenchendo até a metade do bulbo C, indicado na Figura 13.

Prendeu-se o viscosímetro com uma garra e o mergulhou em um béquer de 2L contendo água a 40°C, conforme Figura 15. Deixou-se o sistema atingir o equilíbrio térmico e iniciou-se a medida.

Com um pipetador, elevar o líquido até o bulbo A e deixou-se o líquido escoar e quando o menisco atingir a marca a acionar o cronômetro. Parou-se o cronômetro quando o menisco atingir a marca b.

Realizou-se esta medida em triplicata. Com o valor médio foi realizado a comparação do tempo de escoamento da água deionizada.

Dados: viscosidade da água a 40°C é de 0,653cP.

Figura 15: Sistema montado para manter a temperatura a 40°C.



Fonte: própria autora.

#### **4.5.4. pH**

O valor de pH foi medido utilizando-se um peagâmetro de bancada da Digimed modelo DM-20.

Antes de realizar a leitura foi feito a calibração do equipamento para a faixa de pH (7-10), utilizando primeiro um padrão 7 e depois um padrão 10, uma vez que segundo o fabricante o fluído de corte possui pH básico.

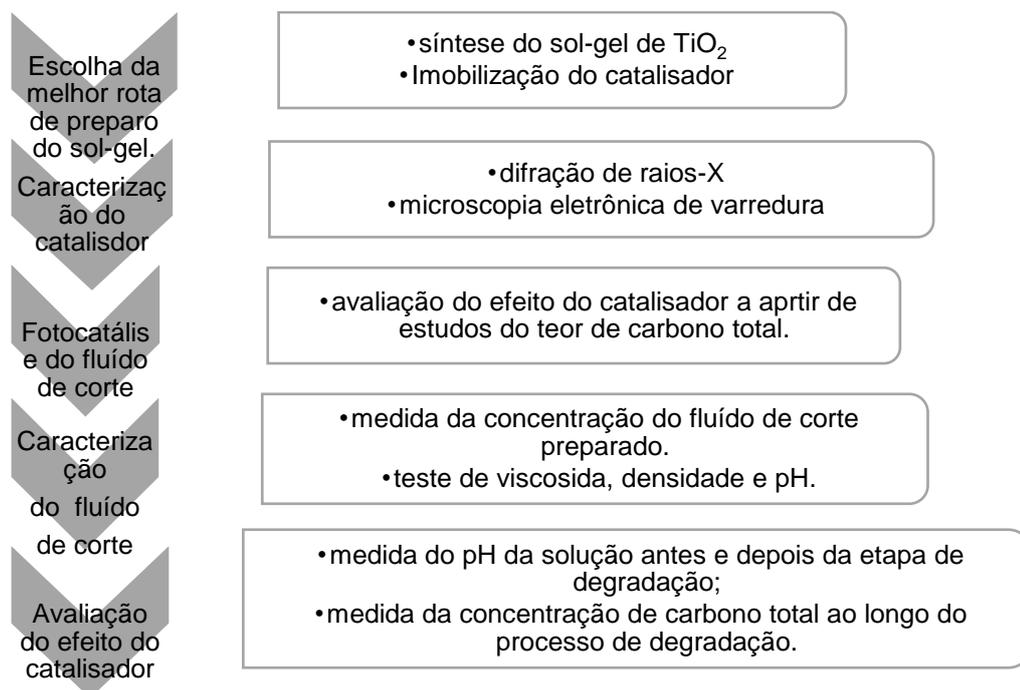
##### Medida do pH da amostra

Em um béquer de 100 mL foi adicionado 50 mL de amostra e mergulhou-se o eletrodo na amostra. Esperou-se um tempo de 30 segundos para estabilização da leitura e realizou-se a leitura do pH.

#### **4.6. Obtenção e caracterização do catalisador de dióxido de titânio**

As etapas de obtenção e caracterização do catalisador e do fluído de corte são apresentados no fluxograma da Figura 16.

Figura 16: Fluxograma das etapas de obtenção e caracterização do catalisador e caracterização do fluido de corte.



Fonte: própria autora.

A primeira etapa dos trabalhos experimentais teve início com a escolha da melhor rota de síntese do sol-gel seguida pelo recobrimento de lâminas de vidro e posterior tratamento térmico para imobilização do dióxido de titânio como filme fino. Esses filmes foram estudados quanto às suas características estruturais e morfológicas. Para isso foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Preparado o catalisador iniciou-se a seguir o preparo e a caracterização da amostra de fluido de corte. A etapa final consistiu na avaliação do efeito do catalisador sobre a amostra.

#### 4.6.1. Câmara de UV

Foi construída uma câmara de UV, onde as amostras de fluido de corte foram mantidas sobre ação da radiação ultravioleta.

A câmara consistiu-se em uma caixa de madeira recoberta internamente por papel alumínio, de forma que a radiação fique confinada dentro da câmara e não seja absorvida pela caixa de madeira.

Neste experimento foi empregada uma lâmpada UV modelo BOIT-LUB 01, potência de 6watts e emissão em 365nm como pode ser visto na Figura 17. A temperatura interna do reator foi monitorada empregando-se um termopar.

Figura 17: Reator com câmara Ultra Violeta – UV.



Fonte: própria autora.

#### 4.6.2. Sistema Operacional

O sistema operacional é composto por uma câmara de radiação ultravioleta (UV-C) e quatro sistemas de referência. Estes sistemas são compostos de 4 béqueres cada um com 80mL de amostra (fluido de corte), sendo 3 com catalisador e um sem o catalisador. O objetivo do procedimento experimental adotado foi, avaliar a diferença entre o tempo de degradação da amostra de fluido de corte com a incidência da radiação ultravioleta na presença do catalisador em relação à concentração inicial da amostra pura que ficou isenta da ação da radiação ultravioleta e de qualquer tipo de radiação do meio ambiente e do efeito do catalisador.

a) Sistema 1 – Em um béquer foram adicionados 80,0mL da emulsão do fluído de corte emulsionável com teor de 6% v.v<sup>-1</sup>. Este sistema foi deixado no ambiente externo ao reator recoberto com papel alumínio evitando assim que o mesmo recebesse a radiação solar indireta.

b) Sistemas 2, 3 e 4 – Em um béquer foram adicionados 80,0mL da emulsão do fluído de corte emulsionável com teor de 6% v.v<sup>-1</sup>. Este sistema foi acondicionado dentro da câmara UV sendo colocado dentro de cada béquer uma lâmina contendo o catalisador de TiO<sub>2</sub>.

A Tabela 11 mostra como foram organizadas as amostras para realização do experimento.

Tabela 11: Método de organização do experimento.

Sistemas	Radiação UV	Catalisador
1	Ausente	Ausente
2	Sim	Sim
3	Sim	Sim
4	Sim	Sim

Fonte: própria autora.

A eficiência do catalisador foi avaliada mediante coleta de alíquotas das amostras em intervalos de tempo fixos e medidas do teor de carbono total empregando a técnica de teor total (TC), em cada uma delas.

As alíquotas foram coletas ao longo de doze dias, sendo que as coletas iniciaram no segundo dia de permanência do sistema sob a radiação ultravioleta. Foi feito um controle do volume evaporado através da medição em proveta da quantidade evaporada e a sucessiva reposição com água destilada.

Os ensaios de avaliação de desempenho do filme fino de dióxido de titânio foram sumarizados de acordo com o modelo apresentado na **Figura 18**.

Figura 18: Modelo adotado para estudo do desempenho do catalisador



Fonte: própria autora.

#### 4.6.3. Teor de carbono total

Para determinação do teor de carbono total presente nas amostras foi realizado empregando um equipamento de TOC modelo TOC-V<sub>CPH</sub> marca Shimadzu. Inicialmente foi feita a calibração do equipamento e uma curva de calibração com bftalato de potássio nos teores de 0 a 1100 ppm foi gerada. Em seguida as amostras de fluido de corte foram diluídas em um fator de cem (100) vezes, foram pipetadas alíquotas de 0,5mL da emulsão e diluída em um balão volumétrico de 50mL. A mistura foi filtrada utilizando uma membrana filtrante e fez-se a leitura das mesmas no equipamento TOC-Vcph.

## 5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 5.1. Caracterizações físico-químicas da emulsão

Na Tabela 12 são apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos para a emulsão preparada e que será usada na avaliação do desempenho do fotocatalisador frente à radiação ultravioleta.

Tabela 12: Caracterização físico-química do fluido de corte emulsionável antes do processo de retífica em um período de seis meses.

Análise	Antes do processo de retificação
Teor da emulsão (% v v <sup>-1</sup> )	6,0
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	(1,0366 ± 0,0003)
Viscosidade a 40°C (cP)	(1,02 ± 0,02)
pH (a 25 °C)	(9,00 ± 0,01)

Fonte: própria autora

Segundo dados do fornecedor Petronas Lubrificantes S.A. a viscosidade a 40°C é de 10,68 a 17,8 cP para o produto puro, já o pH a 5% é de 8,5 a 10,5 e a densidade a 25°C de 0,89 a 0,92g/cm<sup>3</sup>.

Observa-se um pH de caráter básico para a emulsão preparada sendo portanto segundo Runge e Duarte (1990) uma emulsão adequada para o uso no processo de usinagem, para valores de pH abaixo de 8,7 deve-se adicionar biocidas afim de controlar o grau de contaminação biológica da emulsão e também ajustar o pH.

Pode-se observar que os valores de densidade e viscosidade medidos e os apresentados pelo fornecedor não estão em concordância com os resultados apresentados, isso ocorre pelo fato do fluido analisado já se encontrar diluído, portanto sua densidade e viscosidade se aproximam ao da água à temperatura de 40°C que são respectivamente 0,653g.cm<sup>-3</sup> e 0,992cP. Na literatura é retratado que emulsões de fluido de corte com baixa viscosidade e densidade são mais adequados ao tratamento fotocatalítico, uma vez que a radiação ultravioleta ou a visível consegue penetrar com maior facilidade no meio. (PAZ, 2012)

O pH da solução também exerce um efeito sobre o processo de fotocatalise, uma vez que o mesmo está relacionado diretamente com o efeito de adsorção da substância a ser degradada na superfície do catalisador. (SANTOS, 2001)

Pode-se afirmar, portanto que os parâmetros físico-químicos do fluido de corte beneficiam o processo de fotocatalise.

## 5.2. Caracterizações do catalisador

Neste trabalho foram avaliadas quatro diferentes rotas para a produção do sol-gel com dióxido de titânio. O objetivo dessa etapa de testes foi de determinar qual rota seria a mais adequada a deposição do filme fino ao substrato de vidro, neste caso avaliar qual rota formaria soluções que apresentassem melhor aderência durante o processo de deposição. Além disso, estudou-se também o efeito do número de camadas de filme depositadas, pois os filmes muito finos não apresentam linhas de difração quando se emprega a técnica de difração de raios X.

A densidade e a viscosidade de todas as amostras produzidas foram determinadas e são apresentadas na **Tabela 13**.

Tabela 13: Viscosidade e Densidade do sol-gel de cada rota testada.

Amostras	Viscosidade (cP)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Rota 1	1,20 (±0.01)	0,9881 (±0,0054)
Rota 2	1,51 (±0.01)	0.9811 (±0,0002)
Rota 3	1,24 (±0.01)	0.9898 (±0,0001)
Rota 4	2,05 (±0.10)	0.800 (±0,002)

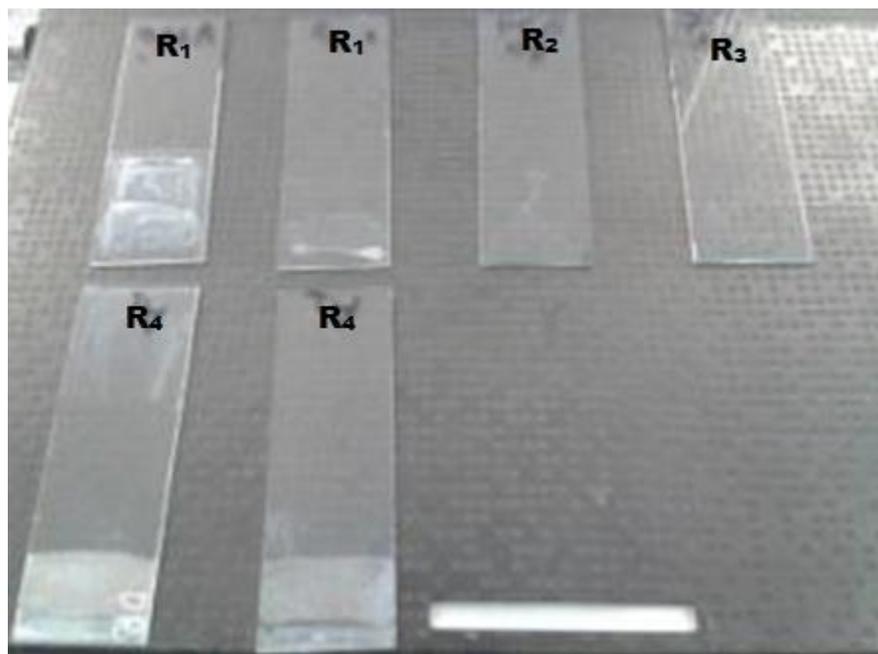
Fonte: própria autora.

É possível observar que a rota 4 foi a que apresentou os melhores resultados, pois segundo a literatura o filme com boa aderência ao substrato de vidro deverá apresentar uma viscosidade do sol-gel entre 2cP e 10cP, ou seja, viscosidade maior que a da água a 23°C.

Avaliando as rotas estudadas todas apresentaram desvios menores que 0,5% para os valores de viscosidade e densidade, demonstrando que houve uma boa reprodutibilidade dos experimentos.

A Figura 19 é uma imagem de todas as rotas testadas, é visível nas lâminas referentes às rotas 1,2 e 3 que houve pouco recobrimento do filme sobre a superfície e que durante o processo de deposição do sol-gel sobre as lâminas de vidro ele não aderiria a superfície.

Figura 19: Filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por dipcoating, representação das 4 rotas utilizadas na ordem em que se encontram na tabela. Sendo  $A_1$  e  $A_2$  amostras das rotas empregadas como catalisador.



$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  referem-se respectivamente às rotas de confecção do sol-gel. Fonte: própria autora.

Após análise dos resultados apresentados acima, a rota que apresentou os melhores resultados em relação a uniformidade da superfície recoberta foi a rota 4. Em seguida foram depositadas 1, 2, 3,4 e 5 camadas do filme de dióxido de titânio preparado pela rota 4 empregando a técnica de dipcoating e as mesmas foram ensaiadas pela técnica de difração de raios X. A amostra recoberta com 4 camadas foi a primeira que apresentou linhas de difração compatíveis com filmes de dióxido de titânio na fase anatásio, e desta forma foi necessário depositar 4 camadas de filme sobre o substrato de vidro para a etapa de avaliação da fotocatalise heterogênea.

Os resultados referentes à caracterização dos filmes de dióxido de titânio depositados são apresentados e discutidos através das técnicas de difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 5.3. Caracterização do filme de dióxido de titânio depositado

#### 5.3.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 20 representa o difratograma do filme fino de dióxido de titânio, produzido pela rota 4, depositado sobre substrato de vidro e tratado termicamente à temperatura de 450°C empregando as rotas de aquecimento com e sem rampa.

Figura 20: Difratogramas amostra de TiO<sub>2</sub> com os picos das fases cristalinas encontradas.

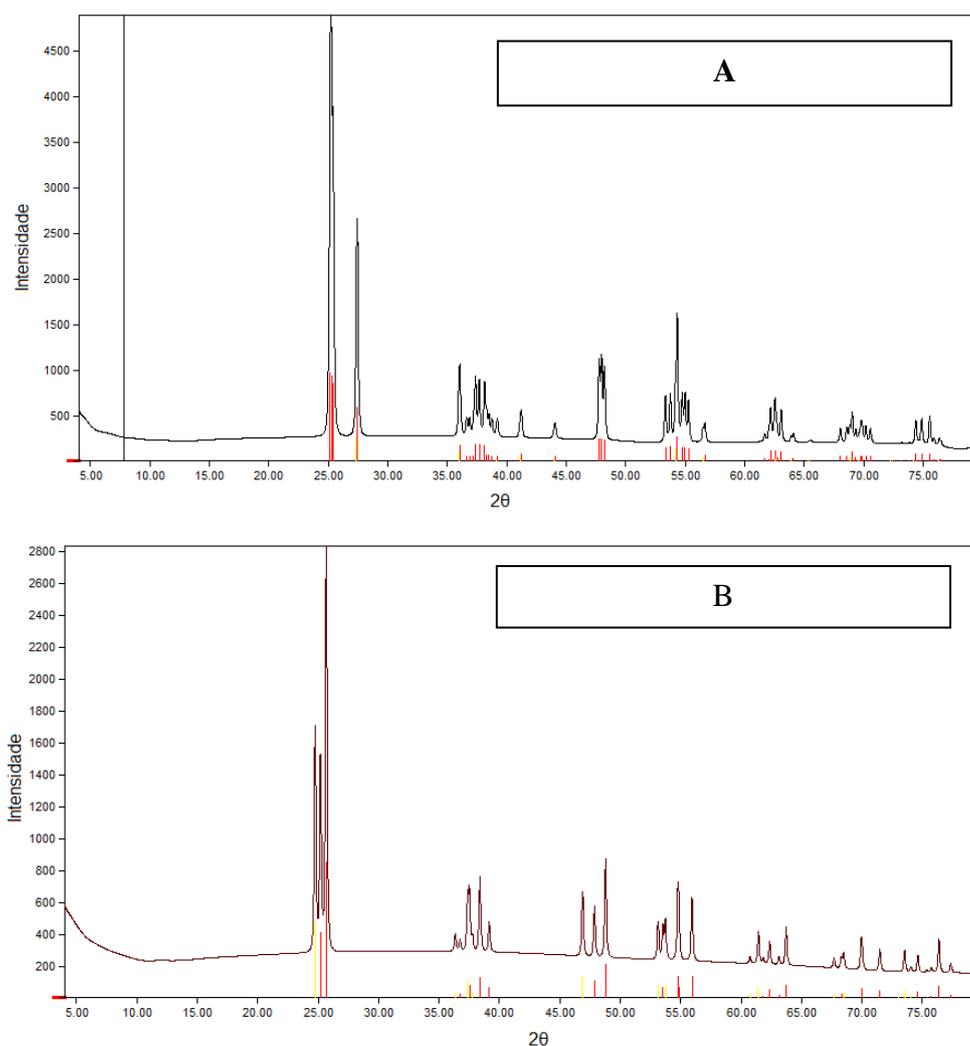


Gráfico A obtido pelo tratamento térmico do sol-gel com rampa de aquecimento, gráfico B obtido pelo tratamento térmico sem rampa de aquecimento. fonte: própria autora

Analisando qualitativamente os difratogramas, apresentados na **Figura 20**, é possível afirmar que o filme de dióxido de titânio obtido pelo tratamento térmico sem rampa, **Figura 20B**, apresenta um grau de cristalinidade menor que o obtido por um programa de aquecimento empregando rampa, **Figura 20A**. Para o difratograma **B** foi possível observar que o filme depositado apresenta uma região amorfa, devido ao alargamento da linha base entre os ângulos de difração de 15 a 40° e picos não indexados em  $2\theta$  igual a 25°, que deveria possuir apenas um pico característico da fase Anatásio. O difratograma **A** quando comparado ao difratograma **B** não apresentou essas características.

De acordo com o programa de identificação de fases cristalográficas, **Match!** (COD- Crystallography Open Database), houve formação predominante da fase anatásio, cujos picos de difração correspondentes estão identificados no difratograma pelas linhas de coloração vermelha. Este resultado comprova a eficiência do tratamento térmico, pois ao tratar o filme a 450°C espera-se a formação predominante da fase Anatásio, fase esta que apresenta atividade fotocatalítica superior a fase Rutilo. Em ambos os filmes depositados foi observado a coexistência de duas fases, sendo elas Anastásio e Rutilo.

Na amostra identificada pelo difratograma **A** foi possível determinar que a quantidade relativa da fase anatásio é de 72,1% e da amostra que foi tratada termicamente sem rampa de aquecimento **Figura 20B**, esse valor reduz para 70,9%. A formação das fases no dióxido de titânio está dessa forma relacionada não apenas com a temperatura de tratamento térmico, mas também com a taxa de aquecimento empregada no processo de conversão do composto amorfo em cristalino. De acordo com Saleiro (2010) a fase mais fotoativa é a anatásio, assim o método de tratamento térmico com rampa de aquecimento foi o escolhido para produção dos filmes finos de dióxido de titânio sobre substrato de vidro.

Feltrin *et. al.* (2013) afirma que a fase anatásio não é estável a altas temperaturas, 800°C, transformando-se irreversivelmente em rutilo. É possível perceber que essa conversão tem início em torno de 400°C, mas se acentua a altas temperaturas, em muitos trabalhos realiza-se a dopagem do filme de dióxido de titânio para retardar o processo de conversão.

Na **Tabela 14** e **Tabela 15** são apresentadas as principais linhas de difração encontradas no difratograma A e sua comparação com a literatura.

Tabela 14: Linhas de difração das fases encontradas no difratograma A e a comparação com os picos encontrados na literatura para a fase anatásio.

$2\theta$ [°]	Intensidade	h	k	l
25,16	1000,0	0	1	1
36,64	61,1	0	1	3
37,39	193,4	0	0	4
38,31	71,4	1	1	2
47,78	252,3	0	2	0
53,34	159,2	0	1	5
54,75	154,1	1	2	1
61,68	26,0	1	2	3
62,19	113,6	0	2	4
68,05	50,8	1	1	6
69,88	52,0	2	2	0
73,21	4,7	0	1	7
74,40	78,4	1	2	5
75,58	21,1	0	3	1
79,73	3,7	0	0	8
81,58	5,2	0	3	3
82,04	37,4	2	2	4
82,61	16,0	1	3	2
92,25	5,3	1	2	7
93,39	17,2	0	3	5
94,53	20,0	2	3	1
97,01	12,8	0	1	9
98,61	8,4	0	2	8

Fonte: Match!

Tabela 15: Principais linhas de difração da literatura em concordância com o difratograma apresentado em B.

Autor	(h k l)	$2\theta$	Intensidade
Page, 2009	0 0 4	37,39	193,4
	1 1 2	38,41	71,4
Z.S. Khalifa et. al, 2010	1 1 2	38,41	71,4
	2 2 0	69,88	52,0
	0 0 4	37,40	196,2
Viana, 2011	1 1 2	38,40	71,4
	1 1 6	53,5	50,8

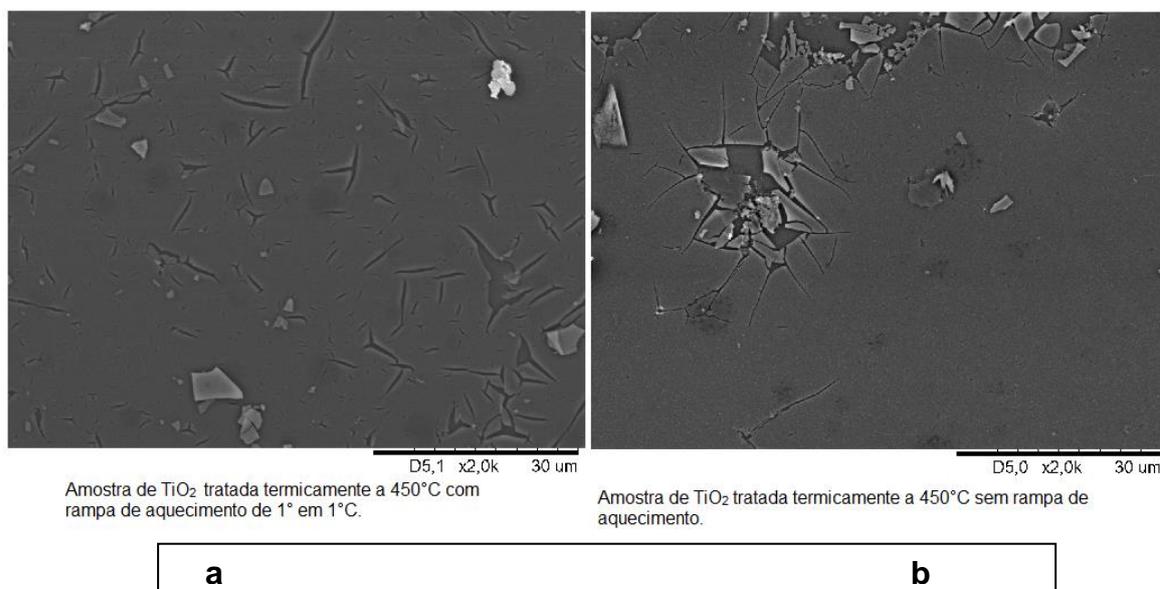
Fonte: Própria autora

Ao se comparar os ângulos de difração obtidos experimentalmente, **Tabela 14**, com os obtidos na literatura, **Tabela 15**, observa-se a concordância entre os resultados, comprovando a formação da fase anatásio após os filmes depositados, sobre substrato de vidro, passarem pelo processo de tratamento térmico.

### 5.3.2. Microscopia eletrônica de Varredura

A **Figura 21 a e b** exibe as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes finos de dióxido de titânio nos aumentos de x3000. Sendo **a** o filme depositado sem rampa de aquecimento e **b** com rampa de aquecimento.

Figura 21: micrografia obtida para o filme de dióxido de titânio depositado sobre substrato de vidro.



Fonte: Laobratório de Microscopia - CEFET-MG

As imagens mostram que o filme depositado é homogêneo, mas ainda apresenta trincas em sua estrutura. Pode-se observar que o filme tratado sem rampa de aquecimento apresenta regiões sem recobrimento, enquanto o que recebeu o tratamento térmico com rampa tem toda sua área recoberta com presença de trincas. As trincas existentes nas superfícies dos filmes depositados são desejadas, pois a área superficial é aumentada pela quantidade de trincas formadas, o aumento da área superficial é um fator

importante no aumento da velocidade das reações fotocatalisadas. Segundo Saleiro (2010) uma alta superfície de contato e uma boa aderência do fotocatalisador ao suporte aumentam a eficiência do processo de degradação no processo fotocatalítico.

Page (2009) encontrou resultados similares em relação às trincas na estrutura do filme. Ele julgou a existência das trincas como algo benéfico ao processo de fotocatalise, desde que estas não estejam avançando para o substrato adjacente, as trincas contribui para uma maior fotoatividade e maior área superficial do catalisador.

Fica evidente, portanto que as trincas nos dois tipos de tratamento são oriundas da suspensão utilizada no processo sol-gel para obtenção do filme fino de dióxido de titânio. Kajitvichyanukula, Ananpattarachai e Pongpom (2005) constataram que as películas de filme fino originadas pelo processo sol-gel exibem superfícies diferentes de acordo com as soluções preparadas. Ele obteve em seus experimentos um filme fino com fissuras ao longo da placa de vidro e percebeu após alguns testes que modificando o volume de solvente usado, no caso o álcool isopropílico, houve mudança no filme formado, que passou a apresentar uma superfície sem trinca.

Outro ponto a ser destacado no trabalho de Kajitvichyanukula, Ananpattarachai e Pongpom (2005) é o efeito de multicamadas na estrutura do filme fino, eles observaram que a deposição de multicamadas melhora a aderência e a homogeneidade do filme fino em condições na qual a espessura do filme não exceda 30nm, espessura máxima relatada nas literaturas, é observado o aumento da espessura para 1 a 3 $\mu$ m no caso de 8 camadas depositadas.

As literaturas citadas reforçam o resultado positivo da confecção do fotocatalisador de dióxido de titânio e as técnicas empregadas, pois novamente as características encontradas contribuem para a eficiência do fotocatalisador que deve possuir boa aderência, homogeneidade e alta área superficial.

#### **5.4. Avaliação da eficiência da fotocatalise**

Para avaliar o efeito do catalisador na degradação da emulsão de fluido de corte emulsionável, foram estudados os aspectos qualitativos e quantitativos do efluente antes e após a etapa de fotodegradação.

Estes parâmetros são importantes na avaliação da eficiência do tratamento fotocatalítico empregado neste trabalho, sendo possível avaliar qual parâmetro é mais sensível à degradação da emulsão.

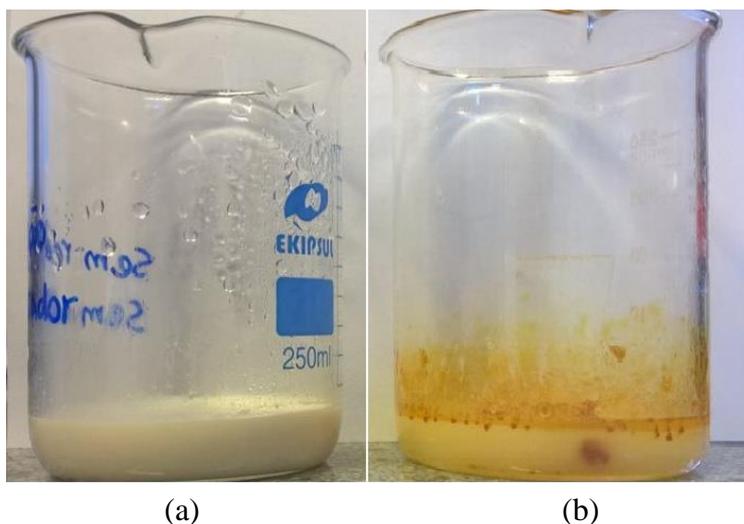
##### **5.4.1. Aspectos qualitativos da emulsão**

Na Figura 22 é possível observar o efeito da fotocatalise heterogênea empregando o dióxido de titânio como catalisador sobre a emulsão de fluido de corte. A

**Figura 22(a)** representa a emulsão preparada para uso no processo de retificação com aspecto leitoso, homogêneo e com uma única coloração, emulsão antes do processo de fotodegradação. A

**Figura 22(b)** representa o sistema exposto a 11 dias de irradiação sob catalisador de dióxido de titânio. Foi observada visualmente uma mudança acentuada no aspecto da emulsão, que já apresenta um aspecto translúcido e é visível a quebra da emulsão com separação da fase oleosa e remoção da cor.

Figura 22: Imagem do fluido de corte antes do processo de degradação fotocatalítica (a) e após a etapa de fotodegradação (b).



Fonte: própria autora

De acordo com Moraes *et. al.* (2004) o tratamento de água contaminada, contendo gasolina e óleo, empregando processo fenton também apresentou essa mudança na coloração da amostra ao longo do processo de fotodegradação. Ele cita que na fotocatalise a solução turva e amarelada se converte ao final do processo em uma solução transparente. Evidenciando assim a efetiva ação do catalisador no processo de remoção dos contaminantes que compõem o sistema aquoso.

Santos (2001) observou que a fotodegradação de corantes empregando o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , é possível remover cem por cento (100%) da coloração do sistema após o processo de degradação. Dessa forma, a remoção da cor é um parâmetro que pode ser apontado como uma evidência visual que indica a eficiência do processo de fotodegradação.

#### **5.4.2. Aspectos quantitativos da emulsão**

Para a determinação quantitativa da eficiência da fotodegradação da emulsão alguns parâmetros devem ser observados tais como a temperatura do meio, pH e concentrações do catalisador e da solução de trabalho. Para avaliação do grau de degradação da solução foi empregado a Técnica de TOC e o valor do potencial hidrogeniônico antes e após o processo de fotocatalise.

#### 5.4.2.1. Temperatura

De acordo com Paz (2014) e Santos (2001) a temperatura ideal de trabalho com catalisador de  $\text{TiO}_2$  está compreendida entre  $20^\circ$  e  $80^\circ\text{C}$ , uma vez que a energia de ativação do sistema é menor para essa faixa, sendo desfavorecida para temperaturas negativas ou acima da temperatura de ebulição da água. O experimento de fotodegradação usando como catalisador o dióxido de titânio foi realizado em um reator UV em uma faixa de temperatura compreendida entre  $25$  a  $27^\circ\text{C}$ , a medida da temperatura no interior do reator foi medida empregando um termômetro digital marca G-Tech .

#### 5.4.2.2. pH

Quanto ao potencial hidrogeniônico do sistema foi observado que houve uma queda considerável no valor do pH durante o processo de fotodegradação, pois a amostra de referência sem ser exposta a ação do catalisador e da radiação ultravioleta manteve o seu pH constante em 9,2 durante um período de 11 dias, já a amostra sob ação do catalisador e irradiada por UV, ao final dos mesmos 11 dias teve esse valor reduzido para 5,1, os resultados observados experimentalmente são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: pH da amostra ao longo do processo de fotodegradação em relação à amostra padrão.

Tempo/dias	pH amostra de referência	pH amostra com catalisador
1	9,2	9,2
11	9,2	5,1

Fonte: própria autora.

Santos (2001) e Paz (2012) consideram que a eficiência de adsorção do catalisador está diretamente relacionada ao valor de pH do sistema, uma vez que este modifica o estado elétrico de sua superfície, alterando sua capacidade de adsorção. Dessa forma dever-se-ia trabalhar em um meio cujo pH não estivesse nem extremamente alcalino (pH acima de 11) e nem muito ácido (pH

abaixo de 4). Sendo que durante toda a avaliação catalítica do catalisador esta faixa de pH foi respeitada.

Quanto ao efeito de diminuição do pH ao longo da fase de degradação Santos (2001) atribui a queda do valor de pH à formação de ácidos minerais ou orgânicos de baixo peso molecular derivados da fotodegradação. Este parâmetro se mostrou muito sensível a variação do grau de degradação da emulsão de fluido de corte, e por isso ele se apresenta como um candidato em potencial para ser empregado como variável resposta para uma possível automatização de um reator de fotodegradação sob radiação UV para tratamento de efluentes líquidos.

#### **5.4.2.3. Área recoberta e número de camadas depositadas do catalisador**

A área recoberta medida do fotocatalisador após o processo de deposição por Dipcoating foi de  $8,74\text{cm}^2(\pm 0,05\text{cm})$ . Moraes (2004) utilizou em seus experimentos um catalisador de área  $0,38\text{m}^2$  ou  $3800\text{cm}^2$  e obteve 100% de remoção de cor e entre 60 e 91% de degradação em 4,5 horas empregando a radiação solar.

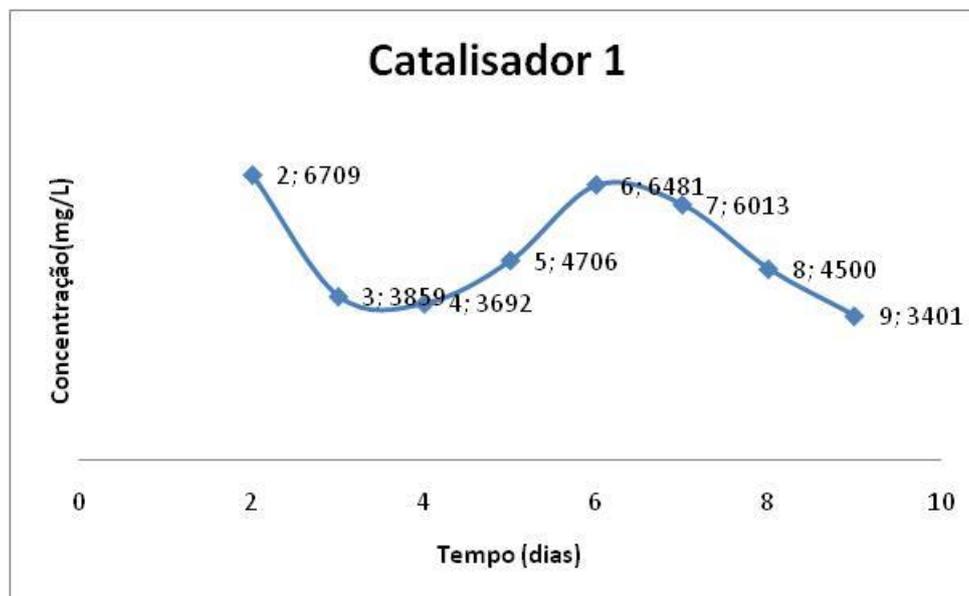
Ao considerar que foi gasto no presente experimento 11 dias para redução de 62% da carga orgânica de uma emulsão de fluido de corte é possível dizer que em um experimento realizado nas condições do trabalho de Moraes (2004), levando em consideração somente a área recoberta seria possível obter o mesmo valor de 62% em 38 minutos de tratamento dentro do reator.

#### **5.5. Estudo cinético da reação de degradação da emulsão**

Para a avaliação do comportamento cinético do processo de fotodegradação da emulsão a 6% do fluido de corte emulsionável foi realizado um estudo preliminar onde acompanhou-se por 12 dias o teor de carbono total em função do tempo de exposição da amostra a radiação ultravioleta dentro do reator. Os dados médios do teor de carbono orgânico, para um experimento

realizado em triplicata, em função do tempo em dias de estão apresentados na **Figura 23**.

Figura 23: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) em dias.



Fonte: própria autora

De acordo com Assenhaimer, Seto e Guardani (2014) *apud* Moraes (2004) durante a etapa de remoção de carbono orgânico total e carbono total da solução é observada um comportamento atípico nas curvas concentração em função do tempo de exposição a radiação ultravioleta, tem-se primeiro um aumento da carga orgânica e depois uma queda contínua da carga poluidora. O comportamento observado na **Figura 23** se assemelha ao descrito anteriormente, onde o teor de carbono total sofre uma redução contínua durante os 3 primeiros dias, entre o 4° e 6° dia o teor sofre um aumento e após o 6° dia de tratamento dentro do reator o teor de carbono total sofre nova redução. Assenhaimer, Seto e Guardani (2014) justificam que este comportamento deve-se ao pH básico da emulsão, neste pH a degradação do efluente emulsificado ocorre de forma mais lenta, havendo primeiro a quebra da emulsão o que reduz o teor de contaminação da matéria orgânica e em seguida o óleo sofre degradação formando compostos orgânicos solúveis, o que eleva novamente a concentração da carga orgânica da mistura. Esse comportamento é visível na curva apresentada na **Figura 23** para o catalisador 1 e se repete para todas as outras duas amostras estudadas.

## 5.6. Determinação do modelo e parâmetros cinéticos da reação de fotodegradação da emulsão.

### 5.6.1. A escolha do modelo cinético

O tratamento dos dados para o estudo cinético utilizando o método isotérmico consistiu no levantamento dos teores de carbono total de cada curva isotérmica, **Tabela 17** e sua representação em um gráfico de teor de carbono em mg/L em função do tempo em dias, **Figura 23**.

Tabela 17: Valores de carbono total determinado empregando a técnica de TOC para as amostras de fluido de corte emulsionável em função do tempo a temperatura de 30°C.

Tempo(dias)	Concentração (mg/L)
2	6709
3	3859
4	3692
5	4706
8	6481
9	6013
10	4500
11	3401

Fonte: própria autora.

Para verificar qual o modelo cinético que melhor explica o mecanismo de fotodegradação de uma emulsão a 6% de um fluido de corte, foram testados os modelos cinéticos listados na **Tabela 18**. Os resultados obtidos no ajuste das curvas cinéticas estão representados nas **Figura 24** a **Figura 26**.

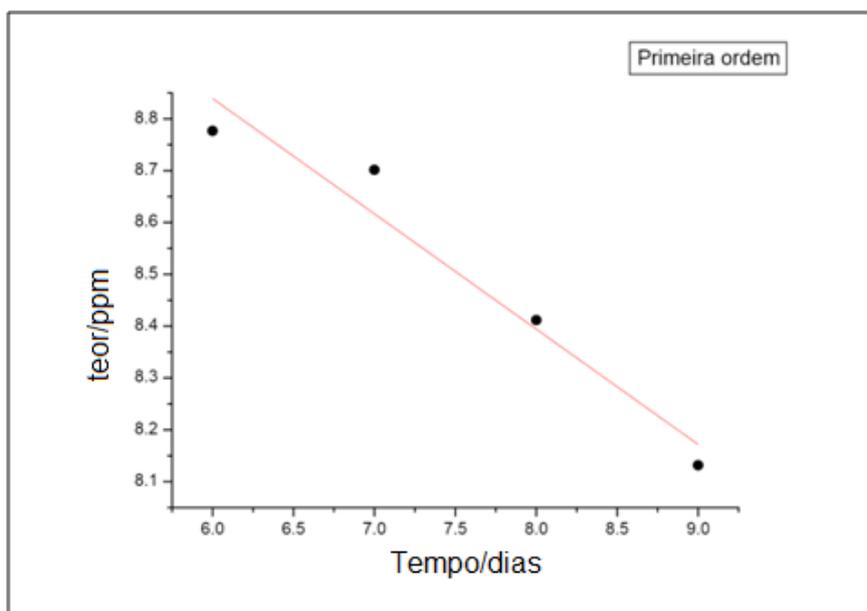
Tabela 18: Equações cinéticas de reações químicas no estado sólido.

Ordem da reação	Equação	Fator determinante para a velocidade do processo
Zero	$C_{final} = -kt + C_{inicial}$	Velocidade da reação química é independente do reagente.

Primeira	$\ln C_{final} = -kt + \ln C_{inicial}$	Velocidade da reação química é proporcional à concentração do reagente.
Segunda	$\frac{1}{C_{final}} = kt + \frac{1}{C_{inicial}}$	Velocidade da reação química é proporcional ao produto de dois reagentes.

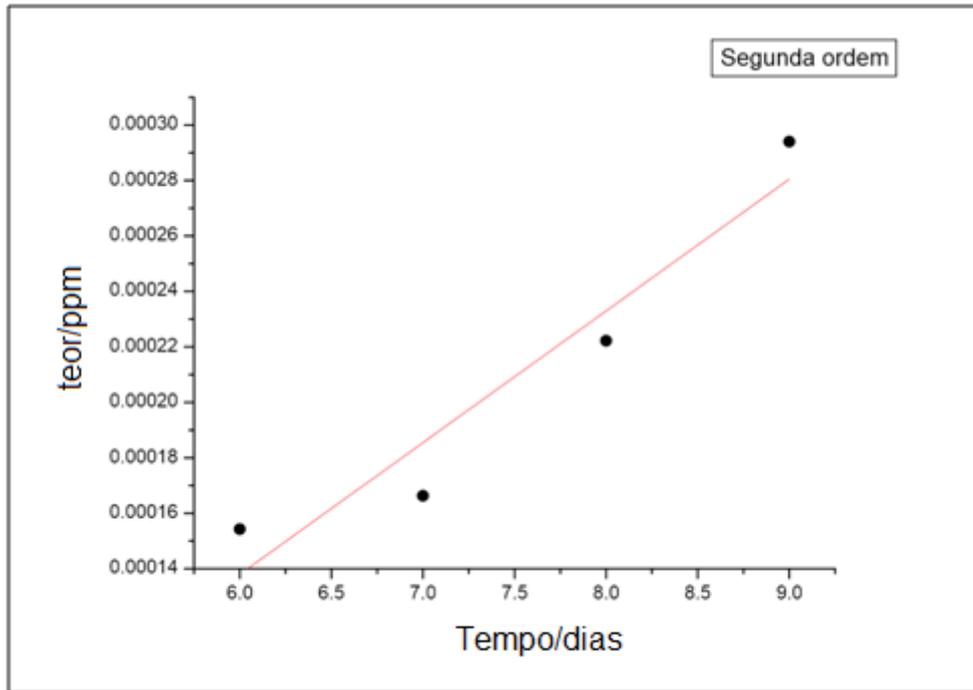
Fonte: (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)

Figura 24: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) para o modelo cinético de primeira ordem para o processo de fotodegradação para o fluido de corte emulsionável.



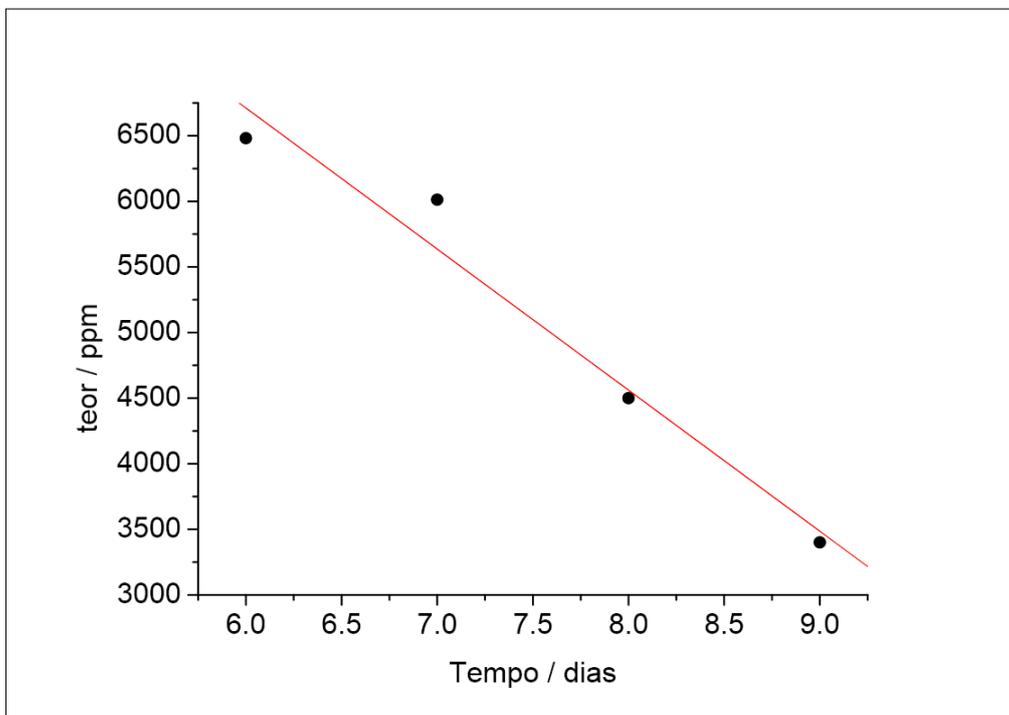
Fonte: própria autora

Figura 25: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) para o modelo cinético de segunda ordem para o processo de fotodegradação para o fluido de corte emulsionável.



Fonte: própria autora

Figura 26: Gráfico da variação do teor de carbono total em função do tempo (t) para o modelo cinético de ordem zero para o processo de fotodegradação para o fluido de corte emulsionável.



Fonte: própria autora

Os coeficientes de correlação linear das curvas de ajuste aos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Coeficientes de correlação linear (r) de acordo com as equações cinéticas de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem para a fotodegradação do fluido de corte emulsionável. Faixa de temperatura 25°C a 30°C.

Modelo	Ordem Zero	Primeira Ordem	Segunda Ordem
r	-0,98	-0,97	-0,96
r <sup>2</sup>	0,96	0,94	0,92

Fonte: própria autora

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 19** o modelo que apresentou o melhor coeficiente de correlação (r) foi o que segue a cinética de ordem zero.

Como a cinética de fotodegradação segue o modelo de ordem zero pode-se afirmar que a velocidade de conversão independe da concentração inicial da emulsão, mas que seja limitada pela área recoberta do catalisador e pela intensidade da radiação ultravioleta empregada. Assim a adsorção do substrato a superfície do filme depositado é um dos fatores que limita a velocidade de conversão, acredita-se que o aumento da área superficial seja um fator importante no aumento da velocidade desta reação.

A equação cinética que melhor se ajustou aos dados experimentais é dada abaixo.

$$C_{final} = -kt + C_{inicial}$$

Equação 13

Os valores de  $C_0$  e k/dias para um ajuste cinético de ordem zero são 13164mg/L e 1075.

## 5.7. Avaliação da taxa de degradação

Após a escolha do modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais é possível avaliar quais os fatores são mais importantes no aumento da velocidade de decomposição da reação de fotodegradação de uma emulsão do fluido de corte no intuito de aumentar a velocidade de conversão e reduzir o tempo reacional.

A solução inicial apresentou uma concentração de 9.037mg/L, após em onze(11) dias dentro de um reator o teor de carbono total caiu para um valor de 3.401mg/L, sendo assim houve uma redução de 62,4% na carga orgânica poluidora. Empregando a equação cinética determinada no item anterior, é possível calcular que em um período de treze (13) dias a concentração atingirá o valor permitido pela legislação que é de 29mg/L, segundo Resolução CONAMA n° 393, de 8 de agosto de 2007, e nesta condição poderia ser descartada.

Quando se compara os resultados experimentais obtidos neste trabalho aos apresentados na literatura os valores são semelhantes.

Teixeira e Jardim (2004) afirmam que muitos estudos apresentam experimentos que obedecem a uma cinética de primeira ordem, porém para altas concentrações do catalisador são observadas cinéticas de ordem zero.

Assenhaimer, Seto e Guardani (2014), utilizou em seus trabalhos uma lâmpada de 250W de potência, e nesta dissertação optamos pelo uso de uma lâmpadas de 6W, Teixeira e Jardim (2004) afirma que esse parâmetro deve ser avaliado cautelosamente, pois ao se aplicar uma potência alta em um pequeno volume de solução em escala laboratorial tem-se a falsa impressão de eficiência, pois a projeção para a escala industrial se tornaria inviável pelo gasto com irradiação. Mais uma vez a presente dissertação tem valores de potência de lâmpada 6W e volume de solução 80mL em concordância afirmando a aplicabilidade do processo.

Optou-se pela utilização de uma lâmpada de potência mais baixa para a redução do consumo energético, tornando o processo mais viável a aplicação em grandes volumes de fluido de corte. Considerando uma tarifa de R\$0,81 centavos por 1KWh estima-se que o consumo energético em 1,87 KW em 13 dias o que corresponderia a um custo de R\$1,50 reais. Sendo esse valor para gasto para tratar 320mL de emulsão.

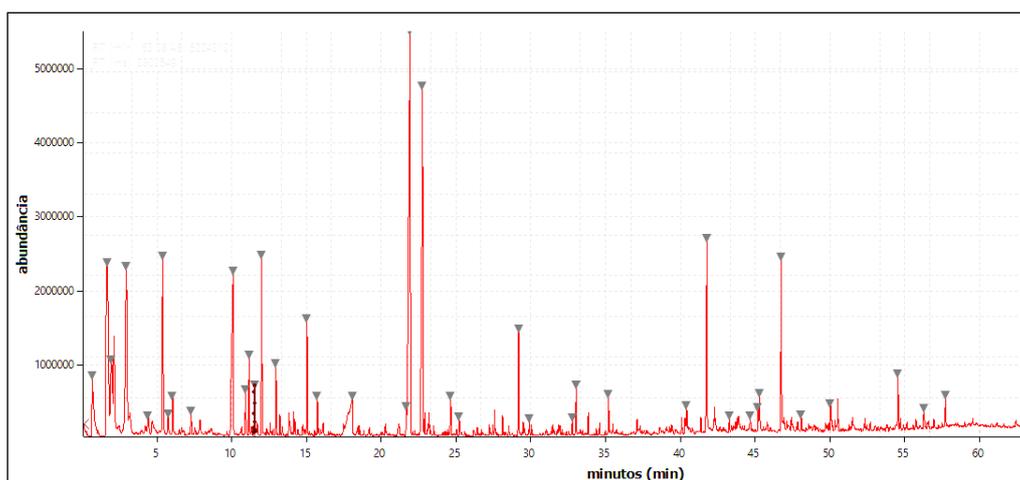
Considerando que a cinética de fotodegradação segue uma cinética de ordem zero, o aumento do teor do fluido emulsionável não afeta a velocidade de conversão, por isso o aumento da velocidade de degradação estará associado ao aumento da área recoberta média de 8,4cm<sup>2</sup>, se dobrarmos a área deveremos reduzir o tempo de degradação a metade, logo ao invés de

treze (13) dias seriam necessários 6,5 dias. Este aumento na velocidade de degradação está associado ao aumento dos sítios disponíveis para a conversão. O que reduziria substancialmente os custos de tratamento.

### 5.8. Avaliação da composição química do fluido tratado em função da fotocatalise

A **Figura 27** apresenta o cromatograma com a abundância e os tempos de retenção dos compostos presentes no fluido de corte, cuja análise química foi obtida pelo programa OpenChrome. A avaliação química é dada em uma relação percentual da existência do composto quando existe mais de um composto químico possível.

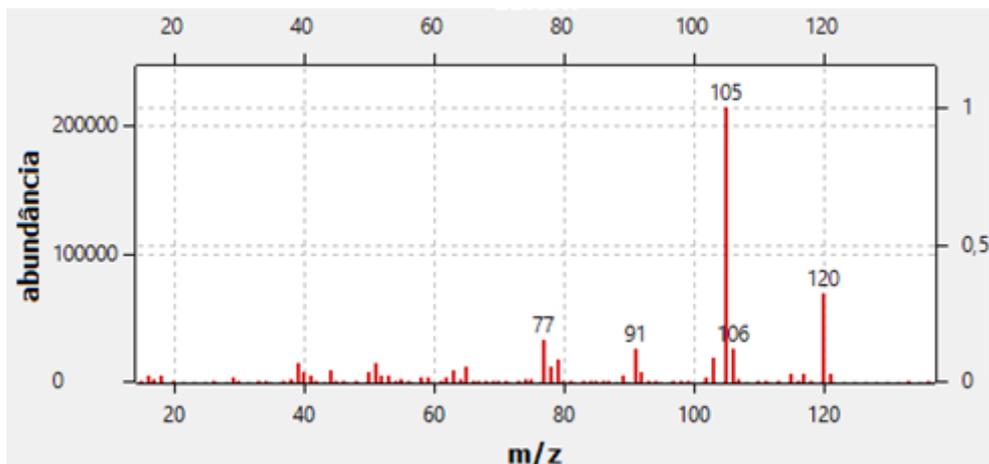
Figura 27: Cromatograma do fluido de corte puro antes da fotodegradação



Fonte: OpenChrom

Fogo (2008) realizou análises de cromatografia gasosa acoplada ao massas em amostras de fluido de corte antes do tratamento por eletroflotação, ao comparar os dados por ela apresentados com os encontrados no presente trabalho observa-se semelhanças o que confirma a presença de BETX. A Figura 28 apresenta o espectro de massas do Isopropilbenzeno identificado utilizando o programa OpenChrom.

Figura 28: Espectro de massas do Isopropilbenzeno presente na amostra de fluido de corte emulsionável antes da fotocatalise.

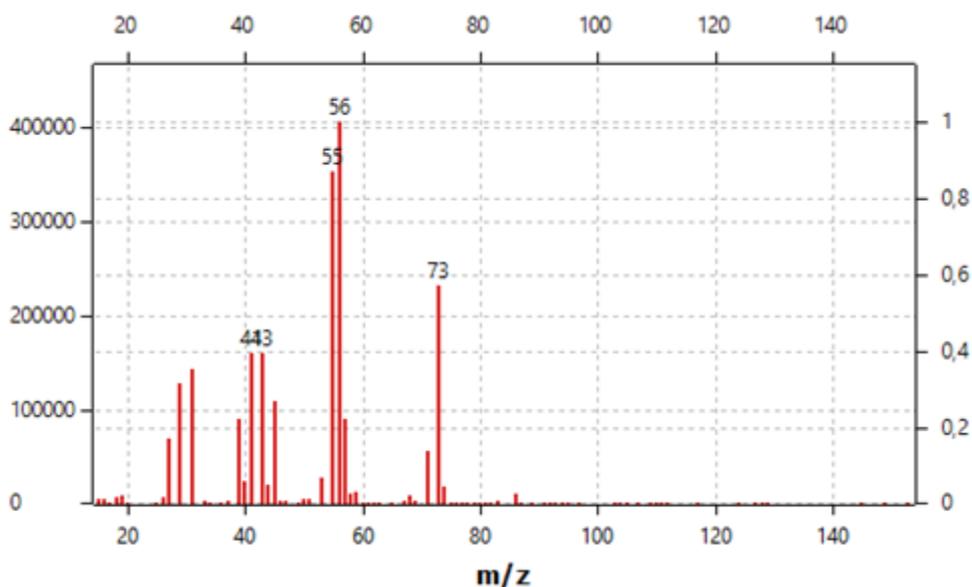


Fonte: própria autora

Fogo (2008) discute a dificuldade de caracterização do óleo lubrificante emulsionável devido à sua complexa composição isso pode ser constatado pelos poucos resultados encontrados na literatura referentes à composição química dos fluídos de corte.

Mas através da identificação dos compostos pelo OpenChrom, que utiliza como base de dados o NIST (National Institute of Standards and Technology), alguns compostos identificados foram pesquisados em bases relacionadas a óleos lubrificantes como o ICIS (site sobre informações de produtos petroquímicos) e sua aplicação em óleos lubrificantes confirmada. Um exemplo é o NeopentylGlycol, Figura 29, composto utilizado em óleos lubrificantes com função de estabilidade térmica e presente no fluido de corte emulsionável utilizado.

Figura 29: Espectro de massas do NeopentylGlycol presente no fluido de corte emulsionável utilizado.



Fonte: Própria Autora

O NeopentylGlycol cuja nomenclatura é 2,2-dimetil-1,3-propanodiol confirma os resultados obtidos na análise de carbono orgânico total quanto a fotodegradação dos compostos orgânicos presentes na emulsão e conseqüentemente a formação de ácidos orgânicos de menor peso molecular. Com base no tempo de retenção fornecido pelo cromatograma outros compostos presentes no óleo lubrificante foram identificados a **Tabela 20** apresenta alguns dos compostos passíveis de identificação pelo tempo de retenção e pico do íon molecular apresentados no espectro de massa.

Tabela 20: Identificação dos compostos orgânicos existentes no fluido de corte emulsionável antes da fotocatalise heterogênea.

Tempo de retenção (RT)	Nome/Classe
6,051	Isômero do acetilcicloexa-1,3-dieno
7,277	
10,931	Isopropilbenzeno
11,163	Isômeros de posição do Isopropilbenzeno
11,538	
12,002	
12,958	
18,083	Ácido benzóico

21,943	Ácido benzo-1,2-dióico
24,642	Isômero do cicloexeniletil cetona
25,223	Benzaldeído
33,033	Grupo dos fitalatos
45,298	

Fonte: própria Autora

O trabalho de identificação dos compostos presentes no fluido de corte é uma etapa importante, pois através dela tem-se conhecimento do potencial poluidor do mesmo a partir da sua composição química e pode-se inferir a sua composição após a etapa de fotocatalise heterogênea.

O esperado ao final da fotocatalise é a completa decomposição dos compostos orgânicos apresentados em água e gás carbônico, porém caso haja uma decomposição incompleta é possível prever os novos compostos formados.

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho buscou-se exatamente unir a síntese de um catalisador a baixo custo e a utilização de uma fonte de energia de baixo consumo para sua ativação, uma lâmpada UV-C de 6W. A etapa de síntese do catalisador via processo sol-gel rota escolhida para produção do filme de dióxido de titânio se mostrou adequada, pois os filmes depositados se mostraram homogêneos e as trincas apresentadas foram apontadas como funcionais ao processo de fotocatalise, pois propiciam o aumento da área superficial do filme depositado.

Das quatro rotas de síntese do filme de dióxido de titânio a mais adequada para a deposição do filme sobre substrato de vidro foi a rota 4 por apresentar boa viscosidade e densidade para deposição pelo método de dipcoating.

Depois de depositado pelo método dipcoating, os filmes foram tratados termicamente para a formação da fase anatásio à temperatura de 450°C, fase mais ativa no processo de fotodegradação. Dos dois métodos propostos o mais adequado foi o método de tratamento empregando a rampa de aquecimento. Pela técnica de difração de raios X, foi possível determinar a quantidade relativa de cada fase nas amostras tratadas termicamente, que para o tratamento térmico realizado com rampa de aquecimento obteve 72,1% da fase anatásio, enquanto para o tratamento aplicado sem o controle da taxa de aquecimento foi de 70,9%.

A microscopia eletrônica de varredura foi consistente na caracterização da distribuição morfológica, na homogeneidade e no aparecimento de trincas sobre a superfície do filme depositado no substrato de vidro.

A atividade fotocatalítica do material foi comprovada através da avaliação da redução da concentração de carbono orgânico total nas amostras tratadas, demonstrando uma reação de ordem zero dependente apenas da concentração do catalisador, em outras palavras da área depositada. A reação de degradação acontece em uma velocidade relativamente alta, pois obteve-se 62,4% de degradação em apenas nove(9) dias utilizando uma radiação ultravioleta de uma lâmpada de baixa potência 6W.

Como o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de ordem zero, a concentração ou o teor mássico da emulsão não afeta a velocidade de fotodegradação do sistema, ela é afetada pela área do filme depositado e pela intensidade da radiação ultravioleta. Assim durante o processo de fotodegradação toda a superfície do catalisador é recoberta pelo substrato, ele ocupa todos os sítios catalíticos disponíveis e a cinética passa a ser dependente dos fenômenos de adsorção e dessorção.

Considerando a curva cinética de ordem zero foi possível avaliar o tempo de irradiação onde é possível reduzir o grau de contaminação acima de 90%. Nas condições experimentais, em doze(12) dias de tratamento a emulsão teria atingido 99,7%, este valor estaria em acordo com as normas ambientais para descarte de efluentes líquidos. Sabendo que a área recoberta poderia acelerar a velocidade de degradação do efluente, dobrando a área recoberta, neste trabalho foi de 8,74 cm<sup>2</sup>, iríamos reduzir o tempo de tratamento a metade.

## **7. TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão de trabalhos futuros pode-se pensar em três vertentes: (a) melhoria da qualidade do filme depositado bem como o aumento da formação da fase anatásio, (b) a avaliação do efeito da área superficial do filme na velocidade de fotodegradação do fluído de corte emulsionável e por último (c) a construção de uma planta piloto para avaliar o efeito da temperatura, intensidade luminosa e circulação do fluido sobre a velocidade de degradação.

Sugere-se também a construção de uma planta piloto com utilização da radiação solar como ativador do processo de catálise.

Deve-se também avaliar a toxicidade da mistura após a etapa de degradação para avaliar o efeito dos novos compostos sobre o meio ambiente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, Gislaine Cristina et. al. **Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> na degradação do fenol.** In: ENCONTRO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS CAMPOS GERAIS, 8., 2013.

ARAÚJO, Adriana B. et al. **Photo degradation of Soluble and Emulsive Cutting Fluids using TiO<sub>2</sub> as Catalyst.** J. Braz. Chem. Soc. Brasil, p. 437-740. abr. 2006.

ARAÚJO, Adriana Barbosa. **DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO FILMES DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADOS COM ÍONS PRATA** Orientador: Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha Araraquara-SP 2006. 2006. 72 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ASSENHAIMER, C; SETO, L. N; R. GUARDANI: **AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO RESÍDUOS DE FLUIDOS DE CORTE POR PROCESSO UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...** . Florianópolis, Sc: Cobeq, 2014. p. 2 - 8.

**BAIN & COMPANY (Rio de Janeiro). Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social.** Potencial de diversificação da indústria química brasileira: **Relatório 3 - Óleos Lubrificantes. 2014. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 11 fev. 2016.**

BRASIL, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 13 maio. 2010.

BRASIL, Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. **Dispõe Sobre O Descarte Contínuo de água de Processo Ou de Produção em Plataformas Marítimas de Petróleo e Gás Natural, e Dá Outras Providências.** Diário Oficial da União, Brasília, 9 ago. 2007.

BENEDETTI, Stella. **AVALIAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NA QUALIDADE DA ÁGUA: APLICAÇÃO NA RADIOFARMÁCIA.** 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BIANCHI, Eduardo Carlos et al. **O IMPACTO DO PROBLEMA AMBIENTAL DO FLUIDO DE CORTE NAS INDÚSTRIAS E NOVAS ALTERNATIVAS PARA SUA UTILIZAÇÃO MAIS RACIONAL NOS PROCESSOS DE**

RETIFICAÇÃO. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, [S.l.], v. 6, n. 1, nov. 2010. ISSN 1980-0827. Disponível em: <[http://www.amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum\\_ambiental/article/view/57/60](http://www.amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/57/60)>. Acesso em: 03 Set. 2015. doi:<http://dx.doi.org/10.17271/1980082761201057>.

BUSINESS, IcisChemical (Org.). **ICIS**. Disponível em: <<http://www.icis.com/>>. Acesso em: 15 set. 2016.

CALADO, Claudinei Rezende. **COMPOSTOS DE COODENAÇÃO DE TUNGSTÊNIO (VI) COM EDTA - ESTUDO CRISTALOGRÁFICO E CINÉTICO E A ESTRUTURA CRISTALINA DE UM COMPOSTO DE COODENAÇÃO DE MOLIBDÊNIO (V) COM EDTA**. 2003. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química Inorgânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

CARRETEIRO R. P.; BELMIRO P. N. **Lubrificantes & lubrificação industrial**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 504 p.

CHENG, Christina; PHIPPS, David; ALKHADDAR, Rafid M. **Treatment of spent metalworking fluids**. *Water Research*, Liverpool, n., p.4051-4063, 19 ago. 2005.

CHETAN; GHOSH, Sudarsan; RAO, P. Venkateswara. Application of sustainable techniques in metal cutting for enhanced machinability: a review. **Journal Of Cleaner Production**. Department Of Mechanical Engineering, Indian Institute Of Technology Delhi, HauzKhas 110016, India, p. 17-34. mar. 2015.

CICCOTTI, Larissa. **Preparação de Catalisadores Magnéticos para Aplicação em Fotocatálise Heterogênea e Ozonização Catalítica Heterogênea de Poluentes Emergentes**. 2014. 210 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <[file:///C:/Users/Amanda Silva/Downloads/TeseCorrigidaLarissaCiccotti \(1\).pdf](file:///C:/Users/Amanda%20Silva/Downloads/TeseCorrigidaLarissaCiccotti%20(1).pdf)>. Acesso em: 29 mar. 2016.

CLEMENTINO, Maria Roseane dos Anjos; ROLIM NETO, Pedro José; ALENCAR, João Rui Barbosa de. **Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica**. *Rev. Bras. Farm.*, v. 1, n. 89, p.74-80, 13 ago. 2007.

DANDOLINI, Décio Luis. **FLUIDOS DE CORTE EM INDÚSTRIAS METAL-MECÂNICAS**. 2001. 189 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

EL BARADIE, M. A. **Cutting Fluids: Part I. Characterization**. *Journal of Materials Processing Technology*, Dublin, n. 56, p. 786-797, 1996.

FELTRIN, J et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, n. 59, p.620-632, 2013.  
FILHO, Ruy Braz da Silva. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de Dióxido de Titânio**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FOGO, Fabiane Capraro. **Avaliação e critérios de eficiência nos processos de tratamento de fluido de corte por Eletroflotação**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

GLENN, T.F. & VANANTUERPEN, F. **Opportunities and market trends in Metalworking fluids**. J.S.of Trib. And Lubrication Engineers, p. 31-34, Aug, 1998.

HOWES, T.D., et al. Environmental aspects of grinding fluids. **CIRP Annals-Manufacturing Technology**, v.40, p.623-630, Aug. 1991.  
IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECANICA (CIDIM 99), 23 a 26 de nov., Santiago, Chile. **Anais...**Santiago, 1999.

JIANG, Zhigang et al. Optimization of machining parameters considering minimum cutting fluid consumption. **Journal Of Cleaner Production**. China, p. 183-191. 2 jun. 2015.

KAJITVICHYANUKULA, Puangrat; ANANPATTARACHAI, Jirapat; PONGPOM, Siriwan. Sol-gel preparation and properties study of TiO<sub>2</sub> thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process. **Science And Technology Of Advanced Materials**. Bangkok, p. 352-358. 14 jul. 2005.

KLOCKE, F.; SCHULZ, A.; GERSCHWILER, K.; REHSE, M. **Clean manufacturing technologies - the competitive edge of tomorrow?**The International Journal of Manufacturing Science & Production, v.1, n.2, p.77-86, 1998.

MAIA, Débora Aline Soares et al. FLUIDOS DE CORTE: NOVAS FORMULAÇÕES E RECUPERABILIDADE. In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas. **Anais...** . Campinas: Pdpetro, 2007. p. 1 - 10.

MARCELINO, Luciana Isabel de Oliveira. **FLUIDO DE CORTE MINERAL EMULSIONÁVEL: FLUIDO DE CORTE MINERAL EMULSIONÁVEL**. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós - Graduação Engenharia de Materiais, Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. S/D. **O problema Ambiental**. Disponível em: [http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/problema\\_ambiental.htm](http://www.ufv.br/poscolheita/aguas/problema_ambiental.htm). Acessado em 5 de abril de 2004.

LISBOA, Fabio Cordeiro de; MORAES, JessycaJordanna Barroso de; HIRASHITA, Massako de Almeida. **FLUIDOS DE CORTE: UMA ABORDAGEM GERAL E NOVAS TENDÊNCIAS**. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 33., 2013, Salvador. **A Gestão dos Processos de Produção e as Parcerias Globais para o Desenvolvimento Sustentável dos Sistemas Produtivos**. Salvador: Enegep, 2013. p. 2 - 16.

MARTINS, Moacir José. **ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO E DESCARTE DO FLUIDO DE CORTE**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica, Sociedade Educacional de Santa Catarina, Joinville, 2008.

M.A.AGUADO; M.A.ANDERSON. **Degradation of formic acid over semiconducting membranes supported on glass: effects of structure and electronic doping**. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, Wisconsin, v. 28, n. 0, p.345-361, 27 mar. 1992.

MORAES, José Ermirio et al. **Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced Water**. *Environmental Science & Technology*. v. 38, n. 13, p.3746-3751, 28 maio 2004.

MOURA, Kleber Figueiredo. **TiO<sub>2</sub> obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

NASSAR, Eduardo J. et al. **FILMES DE TITÂNIO-SILÍCIO PREPARADOS POR “SPIN” E “DIP-COATING”**. *Química Nova*, Franca/Araraquara, v. 5, n. 26, p.674-677, 26 fev. 2003.

NOGUEIRA Raquel F. P. & JARDIM Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. *Química Nova*. Vol. 21, nº 01.69p-72p, 1998  
NOSIPHO, Moloto et al. **Optical and Morphological Properties of ZnO- and TiO<sub>2</sub>-Derived Nanostructures Synthesized via a Microwave-Assisted Hydrothermal Method**. *International Journal of Photo energy*, Johannesburg, p. 1-6. 12 dez. 2011.

NOVASKI, O. E DÖRR, J. **Usinagem sem refrigeração**. *Revista Máquinas e Metais*, Aranda, p. 18-27, 1999.

Oliveira, Elisângela Gomes de Lima. **PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: O PAPEL DO SURFACTANTE NA ACELERAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO**. 2011. 65f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, BA.

PASCHOALINO, Flavia Cristina Sertori. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SALEIRO, G. T. et al. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. *Cerâmica*, Rio de Janeiro, v. -, n. 56, p.162-167, set. 2010. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/262550340>>. Acesso em: 06 set. 2016.

SANTOS, João Luís Marinho dos. **Fotodegradação de Corantes em Suspensão de Dióxido de Titânio**. 2001. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2001.

SEGOTA, Suzana et al. **Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> films**. *CeramicsInternational*, Croacia, v. 37, n. 4, p.1153-1160, dez. 2010.

SILVA NETO, João Trajano da. **Propriedades Ópticas e Estruturais de Filmes Finos de TiO<sub>2</sub> Produzidos pelo Processo Sol-Gel**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação Coordenação do Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

Silva, LeonardoWilliam da, LansarinAzário, Marla. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TIO<sub>2</sub> DOPADOS COM METAIS**. *Porto Alegre: Química Nova*, v. 36, n. 3, 9 out. 2012.

SCHNEIDER, Mariane Viteck et al. **Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO<sub>2</sub>**. *Engenharia Sanitária Ambiental, ToledoPr*, v. 19, n. 1, p.61-66, abr. 2014. Trimestral.

SCHWARZ, Marián et al. **Environmental and Health Aspects of Metalworking Fluid Use**. *Pol. J. Environ. Stud.*, Slovakia, v. 24, n. 1, p.37-45, jan. 20015.

SOARES, Rogério Manhães. **AVALIAÇÃO TÉCNICA, MERCADOLÓGICA E DE TENDÊNCIAS DA UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE BASE VEGETAL**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola de Química, Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SOKOVIĆ, Mirko; MIJANOVIĆ, Krsto. **Ecological aspects of the cutting fluids and its influence on quantifiable parameters of the cutting processes.** Journal of Materials Processing Technology, v. 109, n. 1, p. 181-189, 2001.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos.** Campinas: Unicamp, 2004. 83 p.

TESSARO, Elias Paulo. **Avaliação de Processos oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte.** 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

TOLEDO, Mettler. **Carbono Orgânico Total (TOC):** Informações adicionais sobre produtos. 2016. Disponível em: <[http://www.mt.com/br/pt/home/supportive\\_content/product\\_information\\_faq/THOR\\_TOC\\_FAQ.html](http://www.mt.com/br/pt/home/supportive_content/product_information_faq/THOR_TOC_FAQ.html)>. Acesso em: 05 set. 2016.

KÖNIG, W.; RUMMENHÖLLER, S. **As indústrias estão tendo que orientar ecologicamente seus processos produtivos.** Revista Máquinas e Metais, p. 22-29, abr. 1998.

PAGE, K. **Photocatalytic Thin Films: their characterization and antimicrobial properties.** 2009. 198f. Tese (Doutorado) – Universidade de Londres, Londres. Queiroz, J. L. L., Boehs, L., & Catarina, U. F. d. S. (2001). **Desenvolvimento de um protótipo de software para controle da variável ambiental na utilização do fluido de corte.** Florianópolis, SC.

PASCOALI, Suzy. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO<sub>2</sub> DEPOSITADOS SOBRE CERÂMICA DE REVESTIMENTO VIA MAGNETRON SPUTTERING DC.** 2007. 185 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PAZ, Diego Silva. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO TiO<sub>2</sub> DOPADO COM NITROGÊNIO E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL E IRRADIAÇÃO SOLAR.** 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

PEREIRA, Joana Castello. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM DIFERENTES SUSPENSÕES.** 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010. Disponível em: <[https://run.unl.pt/bitstream/10362/5420/1/Pereira\\_2010.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/5420/1/Pereira_2010.pdf)>. Acesso em: 05 set. 2016.

RUNGE, P. R. F.; DUARTE, G. N. **Lubrificantes nas indústrias. In:Fluidos de corte.** Cotia: Triboncept, 1990. cap.4, p.71-172.

WEINGAERTNER, W. L., SCHROETER, R. B., Teixeira, C. R. **Aspectos ecológicos nos processos de usinagem** - Revisão. VI. In:CONGRESO.

VIANA, Marcelo Machado. **ESTUDO DE FILMES FINOS E MATERIAIS PARTICULADOS DE TiO<sub>2</sub> E DE Ag/TiO<sub>2</sub> PRODUZIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL.** 2011. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

VIANA, Marcelo Machado. **ESTUDO DE FILMES FINOS E MATERIAIS PARTICULADOS DE TiO<sub>2</sub> E DE Ag/TiO<sub>2</sub> PRODUZIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL.** 2011. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

YANG, Hua Gui; ZENG, Hua Chun. **Preparation of Hollow Anatase TiO<sub>2</sub>Nanospheres via Ostwald Ripening.** 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0377782>>. Acesso em: 16 dez. 2014.

YASMINA, Mokhbi et al. **Treatment Heterogeneous Photo catalysis; Factors Influencing the Photo catalytic Degradation by TiO<sub>2</sub>.** *Energy Procedia*, [s.l.], v. 50, p.559-566, 2014.Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.06.068. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1876610214008042?httpAccept=txt/xml>>. Acesso em: 03 set. 2015.

Z.S. Khalifa, , H. Lin, , S. IsmatShah. **Structural and electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition.** *Thin Solid Films*, Volume 518, Issue 19, 30 July 2010, Pages 5457-5462