

APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE TiO_2 DOPADOS COM FERRO NA DEGRADAÇÃO DE n-DECANO NA FASE GASOSA

C. Rodrigues-Silva^{1,3}, S.M. Miranda¹, M. Dezotti³, A.M.T. Silva², V.J.P. Vilar¹

¹LSRE - Laboratory of Separation and Reaction Engineering, Associate Laboratory

²LCM - Laboratory of Catalysis and Material

LSRE/LCM, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal

³Programa de Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, P.O. Box 68502, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mails para contato: vilar@fe.up.pt e/ou caio@fe.up.pt

RESUMO – n-Decano, um hidrocarboneto recalcitrante, foi reportado em trabalhos anteriores como um dos principais compostos orgânicos voláteis (COVs) detetados no ar interior de diferentes unidades constituintes de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) fechada. Neste trabalho foi avaliada a eficiência do fotocatalisador TiO_2 dopado com ferro na proporção molar de 0,01 (Fe/Ti), imobilizado em monólitos de acetato celulose (MAC) e aplicado em um reator tubular sob irradiação solar, na degradação de n-decano na fase gás. Os catalisadores foram preparados usando o processo de sol-gel. A dopagem do TiO_2 com ferro foi escolhida pois favorece o aumento das bandas de absorção da luz na região do visível, e, dessa forma, promove a formação de um maior número de espécies oxidantes. O reator foi concebido para o tratamento de um fluxo contínuo de ar. A eficiência do processo fotocatalítico foi avaliada para diferentes condições operacionais: vazão de gás ($Q = 75 - 150 \text{ mL min}^{-1}$), concentração do COV ($C_{n\text{-decano}} = 112 - 225 \text{ ppm}$) e da irradiância solar simulada ($I = 18,9 - 38,4 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$). Os resultados obtidos demonstraram que a fotólise isoladamente não teve efeito na degradação do n-decano, havendo, porém, uma degradação de aproximadamente 90% do n-decano quando empregado o catalisador no reator irradiado por luz UV-visível.

Palavras-chave: Descontaminação de ar; fotocatalise; processos oxidativos avançados; compostos orgânicos voláteis.

1. INTRODUÇÃO

A concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs) em ambientes fechados tem sido reportada como sendo até dez vezes maior do que em ambientes ao ar livre (Ohura *et al.*, 2009). Elevadas concentrações de COVs são emitidas para o ambiente durante o processo de tratamento de efluentes em estações de tratamento de esgotos (ETEs), principalmente como resultado dos processos de aeração e agitação mecânica, bem como das diferentes etapas no tratamento do lodo. Teixeira *et al.*

(2013) avaliaram a qualidade do ar em uma estação de tratamento de águas residuais em Portugal, verificando que, nos diversos pontos de coleta e análise, a concentração dos COVs totais foi de aproximadamente $1720 \mu\text{g m}^{-3}$, tendo nesse estudo destacado ainda que a concentração de n-decano atingiu valores de $400 \mu\text{g m}^{-3}$. n-decano tem sido inclusive detectado em edifícios residenciais e casas, em concentrações em torno de $32 \mu\text{g m}^{-3}$ na Finlândia (Järnström *et al.*, 2006), e de aproximadamente $70 \mu\text{g m}^{-3}$ durante o inverno na França (Mickaël *et al.*, de 2014). As informações toxicológicas do n-decano ainda são limitadas. Kjærgaard *et al.* (1989) verificaram que a concentração elevada de n-decano em ambiente fechado pode provocar efeitos adversos para a saúde humana, tais como irritação das membranas, mucosas, indisposição e fadiga.

Processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente estudados e aplicados no tratamento de águas e ar, devido a sua eficácia em oxidar compostos orgânicos persistentes até a sua total mineralização em CO_2 e H_2O . Dentre os POAs, a oxidação fotocatalítica (PCO) tem sido reportada na literatura como um processo promissor para o tratamento de poluentes orgânicos na fase gasosa (Lopes *et al.*, 2012; Monteiro *et al.*, 2014).

A degradação de COVs por PCO é um método tão atrativo e eficaz quanto outras técnicas convencionais, como por exemplo a adsorção em carvão ativado, uma vez que os semicondutores fotocatalíticos são baratos e capazes de mineralizar o poluente, ao invés de simplesmente transferirem de fase. Dentre os semicondutores, o TiO_2 tem sido largamente empregado devido a sua atividade fotocatalítica elevada, estabilidade química, baixo custo e baixo impacto ambiental.

No entanto a gap de energia (*Band-gap*) (E_{BG}) do TiO_2 , de aproximadamente 3,2 eV, faz com que esse semicondutor seja foto-ativado apenas sob radiação ultravioleta ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$), a qual corresponde a 5% do espectro solar. Significativos esforços têm sido feitos nas últimas décadas para desenvolver fotocatalisadores capazes de absorver a luz visível, abundante na radiação solar, para sua foto-ativação. As estratégias para deslocar a absorção para a região do visível e obter melhor aproveitamento da luz solar por semicondutores fotocatalíticos incluem a dopagem do TiO_2 com espécies metálicas ou não-metálicas.

Dentre os dopantes metálicos o ferro tem sido empregado devido à semelhança entre os raios dos íons Ti^{4+} (0,604 Å) e do Fe^{3+} (0,645 Å). Durante o processo de dopagem, íons de ferro podem ser incorporados na estrutura do TiO_2 , em posição intersticiais ou em dopagem por substituição, ou seja, ocupando sítios do titânio na rede do TiO_2 . Sun *et al.* (2012) destacaram em seu estudo que a dopagem de TiO_2 com ferro pode, além de aumentar o espectro de absorção, melhorar a estrutura e morfologia do catalisador, diminuindo a probabilidade de recombinação de cargas.

A aplicação de PCO para mineralização de COVs é um desafio e depende de vários fatores

como, por exemplo, desenho do reator, vazão, humidade, concentração do poluente e o catalisador utilizado.

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de catalisadores dopados com ferro, na proporção molar de 0,01 (Fe/Ti) imobilizados em monólitos de acetato celulose (MAC) e aplicados em um reator tubular, de fluxo contínuo, sob radiação solar simulada. Visando assemelhar o experimento à exposição humana mais comum, esse COV foi selecionado como poluente alvo de estudo, com a finalidade de avaliar a eficiência dos catalisadores preparados. Foram avaliadas a influência da vazão do fluxo de gás ($75\text{--}150\text{ mL min}^{-1}$), da concentração do COV ($C_{\text{n-decano}} = 110\text{--}220\text{ ppm}$) e da fonte de radiação (solar simulada - $I = 18,9\text{--}38,4\text{ W}_{\text{UV}}\text{ m}^{-2}$).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores dopados com ferro foi realizada pelo método sol-gel, seguindo dois métodos diferentes reportados na literatura:

- (1) A partir do precursor tetra-isopropóxido de titânio (TIT: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%, Aldrich) como descrito por Miranda *et al.* (2014): 74 mL de TIT foram gotejados em uma solução de HNO_3 (900:6.5 v/v respectivamente para H_2O e HNO_3) contendo a proporção molar (Fe/Ti) desejada do precursor de ferro, sob forte agitação por três dias até completa peptização. A solução final foi purificada por diálise e o pH ajustado para 3. Durante todo o procedimento a solução foi mantida sob temperatura ambiente.
- (2) A partir do precursor tetra-n-butóxido de titânio (TNT: $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$, 97%, Aldrich) como descrito por Sun *et al.* (2014): 20 mL de TNT foram adicionados lentamente em 80 mL de etanol. Após agitar vigorosamente por 5 min a solução foi gotejada em uma solução de 80 mL de etanol, 6 mL de H_2O e 8 mL de ácido acético, já contendo a proporção molar (Fe/Ti) desejada do precursor de ferro. A solução resultante foi mantida sob agitação por 2 h, seguida de repouso por 48 h.

2.2 Preparo dos filmes

Antes do uso, os MAC foram lavados em solução de detergente aniônica, enxaguados com água destilada e secos em estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Os filmes de TiO_2 foram preparados pelo método já consolidado de “dip-coating” usando um Dip-Coater RDC21-K (Bungard Elektronik GmbH & Co.

KG., Windeck, Germany) na velocidade de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$ para emersão e mergulho. Para cada MAC foram aplicadas nove camadas, como previamente definido em nosso estudo prévio (Lopes *et al.*, 2013). A cada camada depositada, os MAC foram secos por 30 min em estufa a 50°C .

Dois conjuntos de MAC-TiO₂/Fe foram preparados com aproximadamente 180 mg do catalisador preparado imobilizado na superfície do MAC: (a) MAC-TiO₂/Fe²⁺, preparados a partir da suspensão de TiO₂ dopados com Fe²⁺ a partir do precursor FeSO₄.7H₂O, na proporção molar 0,01 Fe/Ti; (b) MAC-TiO₂/Fe³⁺ preparados a partir da suspensão de TiO₂ dopados com Fe³⁺, a partir do precursor Fe(NO₃)₃.9H₂O, na proporção molar 0,01 Fe/Ti.

2.3 Sistema operacional

A PCO do n-decano foi realizada em um sistema operacional similar ao descrito por Lopes *et al.*, 2013. O sistema consiste em três controladores de vazão de fluxo de ar contínuo (MFC, El-Flow, Bronkhorst High-Tech B.V.) e permite a geração do fluxo de ar húmido e contaminado ao passar pelos frascos Wouff (Normax, Lda), um contendo água destilada e outro com o n-decano, 94% de pureza. O foto-reator (0,220 L e 16 cm) consiste em dois cilindros concêntricos, um externo de borossilicato (Schott-Rorhglas GmbH; $\varnothing_{\text{externo}} = 5,00 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{interno}} = 4,64 \text{ cm}$) e um interno de quartzo ($\varnothing_{\text{externo}} = 2,00 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{interno}} = 1,64 \text{ cm}$). Os vãos entre os dois cilindros foram preenchidos com os MAC preparados. Nas extremidades dos cilindros (entrada e saída) foram acopladas tampas com 4 furos equidistantes para favorecer uma boa distribuição do fluxo de gás. Além disso, é importante relatar que finas camadas de lã de vidro (10 mm) foram adicionadas próximas as tampas de entrada e saída do reator, para evitar a entrada e saída de material particulado.

Um simulador de luz solar (Atlas, modelo Suntest XLS+) equipado com uma lâmpada de xénon foi utilizado para poder simular o espectro de distribuição global de radiação solar entre os comprimentos de onda UV e visível entre 300-800 nm. A radiação solar simulada foi variada entre 250 e 500 W m^{-2} , o que corresponde respectivamente à radiação UV na superfície do catalisador entre 18.9 e $38.4 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$. A radiação UV incidente na superfície do catalisador foi medida com um radiômetro UV (CUV 5, Kipp & Zonen B.V.) alocado na mesma altura e posição que o reator dentro do simulador solar. Com o intuito de maximizar o aproveitamento da radiação solar, o foto-reator foi instalado sobre um coletor parabólico composto (CPC) com refletores em alumínio anodizado, favorecendo o aproveitamento da radiação solar direta e difusa de forma uniforme.

2.3 Método analítico

A degradação do n-decano foi monitorada por um cromatógrafo gasoso (MGC Fast GC, Dani

Instruments S.p.A.), com uma válvula de amostragem acoplada, que permite o armazenamento da amostra colhida ao longo de cada corrida para futura análise em um detector FID. Uma coluna capilar de sílica fundida (Sigma-Aldrich, Supelco – 20 m x 0.18 mm x 1.00 μm) foi utilizada como coluna analítica. Para a detecção do n-decano foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: 50 $^{\circ}\text{C}$ por 1,0 min, seguida de uma rampa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 160 $^{\circ}\text{C}$, temperatura que foi mantida por 1 min. O gás hélio (2,0 mL min^{-1}) foi utilizado como gás arraste. O volume injetado foi de 403 μL .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar os ensaios de PCO do n-decano foi assegurado que a concentração do poluente no fluxo de ar estava estabilizada mantendo o fotoreactor revestido com papel de alumínio. Seguidamente essa proteção foi removida, iniciando a irradiação do catalisador e consequente reação fotocatalítica. A eficiência dos filmes de TiO_2 dopados com Fe^{2+} e Fe^{3+} sintetizados e imobilizados no MAC foi avaliada em diferentes condições experimentais, variando a concentração do $C_{\text{n-decano}}$ inicial (110 - 225 ppm), a vazão do fluxo de ar ($Q = 75 - 150 \text{ mL min}^{-2}$) e a influência da irradiância (18,9 – 38,4 $\text{W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1. Destaca-se que a fotólise isoladamente não resultou na degradação do n-decano, independentemente da irradiância aplicada (18,9 – 38,4 $\text{W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$). Além disso, salvo a exceção da condição experimental $C_{\text{n-decano}} = 100 \text{ ppm}$, $Q = 75 \text{ mL min}^{-1}$ e reator preenchido com o MAC- $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$, em todas as demais condições experimentais avaliadas observou-se que quanto maior a irradiância no reator, maior a degradação do COV. Os ensaios foram realizados num período de aproximadamente 6 horas ininterruptas, sendo aproximadamente 2 horas para o sistema atingir a estabilidade da concentração do COV no fluxo de ar e 4 horas de reação. Nesse período não se observou perda de massa ou inativação dos catalisadores preparados e suportados no MAC.

Tabela 1 - Condições experimentais e resultados experimentais no estado estacionário

Q^a mL min^{-1}	$C_{\text{n-dec, inicial}}$ (ppm)	I^b ($\text{W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$)	% degradação	
			$\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$
150	110	38,4	82,1	43,9
150	110	29,1	77,3	31,9
150	110	18,9	54,4	18,5
75	110	38,4	90,9	41,4
75	110	29,1	89,4	38,0
75	110	18,9	89,4	25,2
150	225	38,4	40,4	22,6
150	225	29,1	31,2	17,0
150	225	18,9	21,3	9,6

^a $T = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$

Um dos principais desafios para o projeto de sistemas de tratamentos de fluxo de ar contaminado com COVs está relacionado com a necessidade do desenvolvimento de sistemas que sejam capazes de purificar o fluxo de ar, por menor que seja o tempo de residência do poluente no reator. A exemplo do reator utilizado no desenvolvimento desse trabalho, o qual possui um volume efetivo de 218 mL, o tempo de contato entre o MAC com os filmes dos catalisadores dopados com ferro foi de 2,90 e 1,45 min, respectivamente para os caudais de 75 e 150 mL min⁻¹. Com 2,9 min de residência, o sistema proposto foi eficiente em degradar até 90,9% do *n*-decano ($Q = 75$ mL min⁻¹, $C_{n\text{-decano}} = 110$ ppm, $I = 38,4$ W_{UV} m⁻², MAC-TiO₂/Fe²⁺). Na Figura 1 é apresentado o estudo da influência da vazão quando fixada a concentração de *n*-decano em 110 ppm e variando a radiação UV entre 18,9 - 38,4 W_{UV} m⁻².

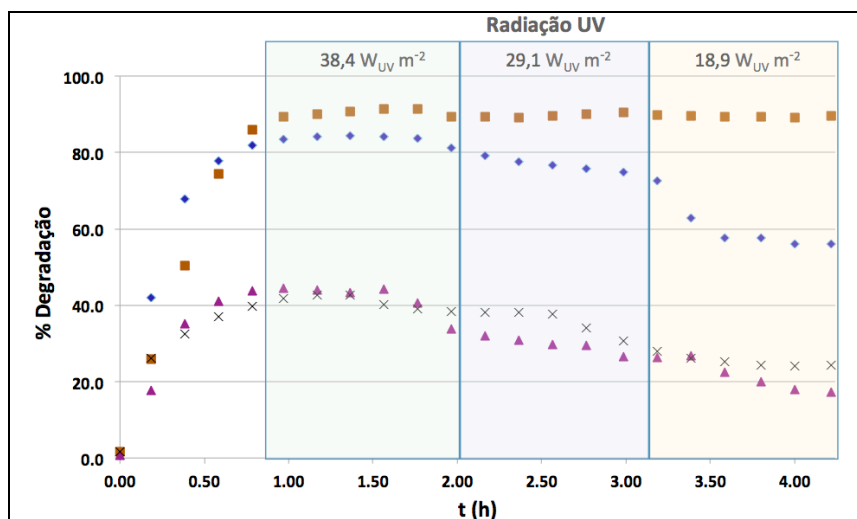


Figura 1: PCO do *n*-decano empregando os catalisadores dopados TiO₂/Fe²⁺ e TiO₂/Fe³⁺. $C_{n\text{-decano}} \text{ inicial} = 110$ ppm, $Q = 75 - 150$ mL min⁻¹ e $I = 38,4 - 18,9$ W_{UV} m⁻² (patamares destacados no gráfico). ■ TiO₂/Fe²⁺ e $Q = 75$ mL min⁻¹, ◆ TiO₂/Fe²⁺ e $Q = 150$ mL min⁻¹, × TiO₂/Fe²⁺ e $Q = 75$ mL min⁻¹, ▲ TiO₂/Fe³⁺ e $Q = 150$ mL min⁻¹

Ao aumentar a taxa de alimentação do fluxo de ar, aumenta-se, concomitantemente, a carga do poluente por unidade de tempo e reduz-se o tempo de residência das moléculas do poluente dentro do fotoreator. Independentemente do catalisador empregado no reator, a eficiência da PCO do *n*-decano diminui proporcionalmente à redução do tempo de residência. Quando aplicada uma vazão de 150 mL min⁻¹, o MAC-TiO₂/Fe²⁺ foi o catalisador mais eficiente, degradando 82,1%, 77,3% e 54,4%, respectivamente para 38,4, 29,1, 18,9 W_{UV} m⁻² de radiação aplicada. Ao reduzir-se a vazão para 75 mL min⁻¹, mais de 89,9% do COV foi degradado (38,4 - 18,9 W_{UV} m⁻²). O mesmo comportamento foi observado para os ensaios com o catalisador MAC-TiO₂/Fe²⁺ (Figura 1).

A influência da concentração inicial do *n*-decano foi avaliada fixando a vazão no fluxo contínuo de ar em 150 mL min⁻¹ e variando a concentração do poluente entre 110 - 225 ppm. Na Figura 2 são

apresentados os valores da concentração do *n*-decano residual no fluxo de ar submetido ao processo PCO, empregando os catalisadores de TiO₂ dopados com Fe²⁺ e Fe³⁺. Observou-se que elevada a concentração do COV de 110 ppm para 225 ppm, resultou em um decréscimo na eficiência da degradação do *n*-decano em aproximadamente 50%, quando empregado no reator tubular o MAC com filmes do catalisador TiO₂-Fe²⁺. Salienta-se que esse mesmo comportamento foi observado independentemente da radiação UV aplicada nos ensaios de degradação.

Ao ser aplicado o catalisador MAC-TiO₂/Fe³⁺, um comportamento similar aos dos experimentos com o catalisador MAC-TiO₂/Fe²⁺ foi observado. Quando a concentração inicial do *n*-decano foi de 110 ppm no fluxo de ar, o MAC preparado com o catalisador TiO₂-Fe²⁺ obteve uma eficiência aproximadamente 50% superior à obtida usando MAC preparado com TiO₂-Fe³⁺ no processo PCO do COV, independente da irradiância aplicada (38,4 W_{UV} m⁻²). Dessa forma, o catalisador dopado com Fe²⁺ demonstrou-se mais eficaz para tratar fluxos de ar com maiores concentrações do poluente do que o catalisador preparado com Fe³⁺.

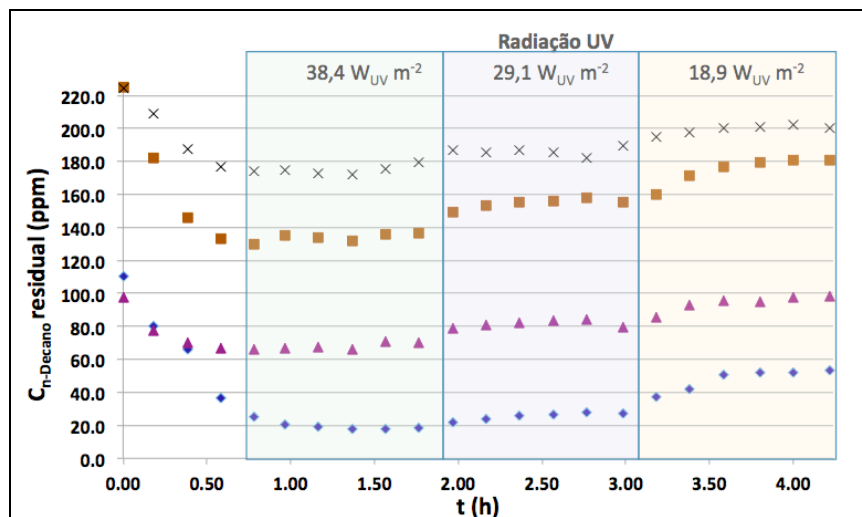


Figura 2: PCO do *n*-decano empregando os catalisadores dopados TiO₂/Fe²⁺ e TiO₂/Fe³⁺. $C_{n\text{-decano}} \text{ inicial} = 110 - 225 \text{ ppm}$, $Q = 150 \text{ mL min}^{-1}$ e $I = 38,4 - 18,9 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ (patamares destacados no gráfico).
TiO₂/Fe²⁺: ■ e ◆; TiO₂/Fe³⁺: × e ▲.

4. CONCLUSÃO

Comprovou-se uma acentuada degradação do *n*-decano em um reator tubular quando empregados os monólitos de acetato celulose (MAC) impregnados com filmes de TiO₂ dopados com Fe²⁺ e Fe³⁺. A fotólise isoladamente não promoveu a fotodegradação do COV, independentemente da irradiância aplicada ($I = 38,4 - 18,9 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$). O uso do catalisador MAC-TiO₂/Fe²⁺ demonstrou-se

50% mais eficiente do que o catalisador MAC-TiO₂/Fe³⁺, quando comparados os resultados experimentais obtidos na condição que gera resultados de maior eficiência na degradação do *n*-decano ($C_{n\text{-decano}} = 110 \text{ ppm}$; $38,4 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$; $Q = 150 \text{ mL min}^{-1}$). Ambos catalisadores sintetizados pela técnica sol-gel demonstraram-se eficazes na degradação do *n*-decano, atingindo um significativo percentual de degradação em todas as condições experimentais avaliadas.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi essencialmente desenvolvido no âmbito do projeto FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) PTDC/EQU-EQU/100554/2008. Este trabalho também foi apoiado pelo projeto PEst-C/EQB/LA0020/2013, financiado pelo FEDER através do COMPETE - Programa Operacional Fatores de Competitividade, FCT e QREN. A. Silva e V.J.P. Vilar agradecem o apoio financeiro do Programa Investigador FCT 2013 (IF/01501/2013 and IF/00273/2013, respetivamente). C. Rodrigues-Silva agradece a bolsa de pós-doutoramento financiada pelo programa de cooperação Brasil/Portugal CAPES/FCT 308/11 (Processo BEX: 8674/13-2).

REFERÊNCIAS

- LOPES, F. V. S.; MIRANDA, S. M.; MONTEIRO, R. A. R.; MARTINS, S. D. S.; SILVA, A. M. T.; FARIA, J. L.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Perchloroethylene gas-phase degradation over titania-coated transparent monoliths. *Appl. Catal. B: Environ.* v.140–141, 444-456, 2013.
- OHURA, T.; AMAGAI, T.; SHEN, X.; LI, S.; ZHANG, P.; ZHU, L. Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs. *Atmos. Environ.* v.43, 6352-6359, 2009.
- JÄRNSTRÖM H.; SAARELA K.; KALLIOKOSKI P.; PASANEN A. L. Reference values for indoor air pollutant concentrations in new, residential buildings in Finland. *Atmos. Environ.* v.40, 7178-7191, 2006.
- MICKAËL, D.; BRUNO, B.; VALÉRIE, C.; MURIELLE, L.; CÉCILE, P.; JACQUES, R.; SEVERINE, K. Indoor air quality and comfort in seven newly built, energy-efficient houses in France. *Build. and Environ.* v.72, 173-187, 2014.
- LOPES, F. V. S.; MONTEIRO, R. A. R.; SILVA, A. M. T.; SILVA, G. V.; FARIA, J. L.; MENDES, A. M., VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Insights into UV-TiO₂ photocatalytic degradation of PCE for air decontamination systems. *Chem. Eng. J.* v.204–206, 244-257, 2013.
- MONTEIRO, R. A. R.; LOPES, F. V. S., SILVA AMT, ÂNGELO J, SILVA GV, MENDES AM, BOAVENTURA RAR, VILAR VJP (2014): Are TiO₂-based exterior paints useful catalysts for gas-phase photooxidation processes? A case study on *n*-decane abatement for air detoxification. *Appl. Catal. B: Environ.* 147, 988-999
- SUN, S.; DING, J.; BAO, J.; GAO, C.; QI, Z.; YANG, X.; HE, B.; LI, C. Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism. *Appl. Surf. Sci.*, v.258, 5031–5037, 2012.
- MIRANDA, S. M.; LOPES, F. V. S.; RODRIGUES-SILVA, C.; MARTINS, S. D. S.; SILVA, A. M. T.; FARIA, J. L.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Solar Photocatalytic Gas-Phase Degradation of *n*-Decane – A Comparative Study using Cellulose Acetate Monoliths Coated with P25 or Sol-Gel TiO₂ Films. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (aprovado para publicação).