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

THIAGO LEWIS REIS HEWER

**Preparação, modificação, caracterização e
aplicação de catalisadores visando a degradação
de compostos orgânicos poluentes por
processos oxidativos avançados**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
19/10/2010

THIAGO LEWIS REIS HEWER

**Preparação, modificação, caracterização e aplicação
de catalisadores visando a degradação de compostos
orgânicos poluentes por processos oxidativos
avançados**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Química
Inorgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Renato Sanches Freire

São Paulo
2010

Thiago Lewis Reis Hwer

Preparação, modificação, caracterização e aplicação de catalisadores visando a degradação de compostos orgânicos poluentes por processos oxidativos avançados

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de /Doutor em Química Inorgânica*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Aos meus pais,
Iraci, Ricardo e Louis, pelo apoio em todos os
momentos de minha vida. Aos meus irmãos,
Luiza, João e Antônio. A todos vocês,
obrigado por reservarem um espaço em
suas vidas para mim... Amo todos
vocês.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Renato pela oportunidade dada para meu ingresso no meio científico, pela orientação segura, incentivo e apoio no decorrer deste trabalho.....muito obrigado... ainda mais pela amizade.

Aos Professores e colegas do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA), pela ajuda nas discussões e convivência ao longo desses anos.

Aos Professores Giancarlo E.S. Brito (IF-USP), Marcia C. A. Fantini (IF-USP) e Tereza S. Marins (UNIFESP) pelo apoio instrumental e ensinamentos transmitidos.

Aos amigos Eduardo, Sussumu, Celso, Edson e Melchior, pelo convívio durante todos estes anos.

Ao Dr. Benigno Sanchez do CIEMAT-PSA (Madri-Espanha) pelo estágio realizado

Ao amigo Fernando pela grande ajuda na preparação desse trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, São Paulo), em especial ao Jefferson Bettini pela ajuda nos experimentos.

Ao CEPEMA e ao CESQ-LSCP/Poli-USP pelo apoio experimental.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	v
Abstract.....	vi
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	14
3. Materiais e Métodos	15
3.1. Reagentes e solventes	15
3.2. Preparação dos óxidos de TiO_2 e CeO_2	15
3.2.1. Preparação dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 pelo método de precipitação.....	15
3.2.2. Obtenção do TiO_2 puro e dopado com óxido de cério pelo método sol-gel.....	16
3.3. Preparação das esferas híbridas de carbono e CeO_2 pelo método hidrotermal	17
3.3.1. Preparação das esferas de carbono puro.....	17
3.3.2. Preparação das esferas híbridas de carbono e CeO_2	18
3.4. Preparação dos fotocatalisadores híbridos de SiMgO_x e TiO_2	18
3.4.1. Preparação das placas de SiMgO_x	18
3.4.2. Preparação das placas híbridas de SiMgO_x e TiO_2 por <i>slip-casting</i>	19
3.4.3. Preparação das placas híbridas de SiMgO_x e TiO_2 por extrusão	19
3.5. Calcinação dos óxidos	20
3.6. Técnicas de Caracterização	20
3.6.1. Análise termogravimétrica (TG).....	20
3.6.2. Refletância Difusa.....	20
3.6.3. Espectro de absorção no UV-Vis.....	21
3.6.4. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	21
3.6.5. Difração de raios X	21
3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	22
3.6.7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM).....	22
3.6.8. Isotermas de sorção de nitrogênio.....	23
3.7. Sistemas de degradação	24
3.7.1. Sistemas de degradação para o processo de fotocatalise heterogênea em meio aquoso	24
3.7.2. Sistema de degradação utilizado no processo de ozonização	26
3.7.3. Fotoreator plano utilizado no processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de ar contaminado com organoclorado	27
3.7.4. Sistema empregado no processo de fotocatalise heterogênea no tratamento e ar contaminado com tricloroetileno utilizando a luz solar.....	28
3.8. Poluentes modelos utilizados nos processos oxidativos avançados em ar e em meio aquoso	30
3.8.1. Fenol	30
3.8.2. Ácido salicílico	31

3.8.3. Determinação da taxa de mineralização dos poluentes orgânicos em meio aquoso	32
3.8.4. Avaliação de ar contaminado com tricloroetileno	33
4. Resultados e Discussão	35
4.1. Óxidos mistos a base de TiO_2 e CeO_2 no processo de fotocatalise heterogênea na degradação de fenol	35
4.1.1. Caracterização estrutural dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2	36
4.1.2 Espectro de absorção na região do UV-Vis	42
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	43
4.1.4 Teste fotocatalítico do TiO_2 puro e dos óxidos mistos	47
4.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução	49
4.2. Óxidos de TiO_2 dopados com CeO_2 no processo de fotocatalise heterogênea na degradação de fenol	62
4.2.1. Adsorção de N_2	63
4.2.2. Difração de raios X	79
4.2.3. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura	91
4.2.4. Espectro de absorção na região do UV-Vis	96
4.2.5. Teste fotocatalítico do TiO_2 puro e dopado com cério	98
4.3. Materiais híbridos de TiO_2 e SiMgO_x utilizados como fotocatalisadores na degradação de tricloroetileno em ar	104
4.3.1. Caracterização dos fotocatalisadores híbridos de TiO_2 - SiMgO_x	105
4.3.2. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais híbridos na degradação de TCE em ar	112
4.4. Comportamento do material híbrido TiO_2 - SiMgO_x na degradação de ar contaminado com TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea com luz solar	120
4.4.1. Avaliação dos fotocatalisadores híbridos TiO_2 - SiMgO_x na degradação de TCE no reator solar CPC	121
4.4.2. Influência do vapor de água no processo de fotocatalise heterogênea	130
4.5. Esferas híbridas de carbono e CeO_2 e seu emprego na ozonização catalítica de ácido salicílico	133
4.5.1. Preparação das esferas de carbono	134
4.5.2. Preparação e caracterização das esferas híbridas de carbono e CeO_2	139
4.5.3. Avaliação da atividade catalítica das esferas híbridas de carbono/ CeO_2	147
5. Conclusões	152
6. Referências Bibliográficas	156

Resumo

Hewer, T.L.R. **Preparação, modificação, caracterização e aplicação de catalisadores visando a degradação de compostos orgânicos poluentes por processos oxidativos avançados**. 2010. 162p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho focou-se na preparação de materiais com aplicação em processos de tratamento de compostos orgânicos poluentes. Especificamente, buscou-se correlacionar as propriedades físicas e químicas dos materiais com as suas respostas catalíticas nos processos de fotocatalise heterogênea e de ozonização.

Empregando-se o método de precipitação, preparou-se óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 em diferentes proporções. A caracterização destes materiais mostrou uma correlação entre a formação de partículas anisotrópicas, com morfologia do tipo bastão, e a capacidade de degradação de fenol pelo processo de fotocatalise heterogênea. Em particular, obteve-se 70% de degradação de fenol para o material com 20% CeO_2 . A interação entre o TiO_2 e CeO_2 também foi estudada em materiais preparados pelo método sol-gel. A presença do CeO_2 retardou a transformação do polimorfo anatásio para rutilo, bem como manteve a estrutura de poros quando os materiais foram calcinados a 650 °C. Esta maior estabilidade possui relação com as propriedades fotocatalíticas dos materiais calcinados. Degradou-se 77% de fenol com o fotocatalisador 0,5% CeO_2 .

Fotocatalisadores híbridos de SiMgO_x e TiO_2 foram preparados pela deposição de diferentes quantidades de TiO_2 em placas de sepiolitas por *slip-casting*. Avaliou-se os materiais híbridos na degradação de ar contaminado com tricloroetileno (TCE) pelo processo de fotocatalise heterogênea. Observou-se uma dependência entre a espessura da camada de TiO_2 e a taxa de degradação e mineralização do TCE, obtendo-se até 100% de degradação do TCE. Os materiais híbridos também tiveram suas propriedades catalíticas avaliadas na fotodegradação de TCE utilizando radiação solar. A combinação das propriedades de adsorção da sepiolita e fotocatalíticas do TiO_2 possibilitaram 100% de degradação do TCE via incidência de radiação solar.

O estudo de materiais híbridos também foi realizado com a preparação de esferas híbridas de carbono e CeO_2 . Este novo material foi preparado em uma única etapa, pelo método hidrotermal, sem a necessidade de emprego de solventes orgânicos. As esferas híbridas foram aplicadas na degradação de solução aquosa de ácido salicílico pelo processo de ozonização. As esferas eram, possivelmente, formadas por um core de carbono com nanopartículas de CeO_2 dispersas em sua superfície hidrofílica. O efeito sinérgico entre a estrutura de carbono e o CeO_2 resultou em um aumento de 25% na mineralização da solução de ácido salicílico pelo processo de ozonização.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, ozonização, materiais híbridos, TiO_2 , CeO_2 .

Abstract

Hewer, T.L.R. **Preparation, modification, characterization and application of catalysts aiming the degradation of organic pollutant compounds by advanced oxidation processes**. 2010. 162p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This study was focused on the preparation of materials applied to the treatment of organic pollutant compounds. The main idea was to correlate the physical and chemical properties of these materials with their catalytic responses in heterogeneous photocatalysis and ozonation processes.

Using the precipitation method, TiO_2 and CeO_2 mixed oxides were prepared in different proportions. The characterization of these materials showed a correlation between the formation of anisotropic rod-like particles and the capacity of degradation of phenol by a heterogeneous photocatalysis process. It was activated 70% of phenol degradation using the material with 20% CeO_2 . The interaction between TiO_2 and CeO_2 was also studied in materials prepared by the sol-gel method. The presence of CeO_2 retarded the transition from anatase to rutile polymorphic, as well as maintained the porous structure when the materials were calcinated at 650 °C. This major stability is related to the photocatalytic properties of the calcinated materials. For instance, 77% of the phenol was degraded using the 0.5% CeO_2 photocatalyst.

Hybrid photocatalysts composed by SiMgO_x and TiO_2 were prepared by depositing different amounts of TiO_2 on sepiolite plates by slip-casting method. The performances of hybrid materials were evaluated by the degradation of contaminated air with trichloroethylene (TCE) using the heterogeneous photocatalysis process. A correlation between the thickness of the TiO_2 layer and the degradation and mineralization rates of TCE was observed, obtaining up to 100% degradation of the TCE. Also, the catalytic properties of the hybrid materials were evaluated by TCE photodegradation using solar radiation. A combination of the adsorption properties of the sepiolite and the photocatalytic properties of TiO_2 allowed up to 100% of TCE degradation under incidence of solar radiation.

The study of hybrid materials was also carried out with the preparation of carbon and CeO_2 hybrid spheres. This novel material was prepared in one-pot step, using the hydrothermal method, without organic solvents. The hybrid spheres were used in the degradation of aqueous solution of salicylic acid by the ozonation process. The spheres were possibly formed by a core containing carbon with CeO_2 nanoparticles dispersed on their hydrophilic surface. The synergetic effect between the carbon structure and the CeO_2 resulted in an increase of 25% in the salicylic acid solution mineralization.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, ozonation, hybrid materials, TiO_2 , CeO_2 .

1. Introdução

Temas como meio ambiente e energia são grandes desafios do século XXI. Durante a última década, os avanços na ciência dos materiais levaram a grandes progressos em tecnologias de remediação ambiental e de energias renováveis, tais como oxidação fotocatalítica, processos de adsorção/separação de poluentes, biocombustíveis, células solares e a combustível. O desenvolvimento de materiais com propriedades químicas e físicas específicas pode tornar essas tecnologias economicamente mais viáveis. A aplicação de técnicas de preparação de materiais que permitem o controle de parâmetros como tamanho e forma de partículas, composição química, interfaces e interações entre os constituintes dos materiais, podem levar a um avanço no entendimento da relação estrutura-eficiência dos materiais.

Dentre os diversos tipos de materiais que podem ser atualmente preparados, aqueles empregados em processos de degradação de compostos orgânicos poluentes em meio aquoso e em ar têm recebido grande atenção. O desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas específicas pode auxiliar no aperfeiçoamento de processos oxidativos avançados (POA), como a fotocatalise heterogênea e a ozonização, empregados na depuração de uma grande quantidade de compostos orgânicos poluentes.

A fotocatalise heterogênea tem como característica principal a geração de radicais a partir da oxidação e redução de moléculas como H_2O e O_2 , respectivamente^{1,2}. A etapa de geração de radicais envolve a excitação eletrônica de um semicondutor (SC) por meio da absorção de radiação. Desta forma, para a fotoexcitação de um elétron da banda de valência (bv) para a banda de condução

(*bc*) do semicondutor, os fótons da radiação absorvida devem possuir e transferir energia suficiente para que o elétron transponha o *bandgap* (diferença energética entre a *bv* e *bc*) do semicondutor. Nestas circunstâncias, a formação de uma vacância h^+_{bv} e um elétron excitado e^-_{bc} ¹⁻⁴. O par h^+/e^- representa um sítio oxidativo-redutivo formado nas partículas dos semicondutores que, interagindo com moléculas de H_2O , OH^- e O_2 adsorvidas em sua superfície, podem gerar espécies radicalares, como descrito nas equações (1-4) a seguir^{4,3}.

Os radicais gerados no processo de fotocatalise heterogênea estão entre os principais responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos poluentes, de acordo com a equação (5), onde *M* representa a matéria orgânica.

Entretanto, a produção de radicais ocorre na superfície das partículas dos catalisadores e, assim, o par h^+/e^- necessita deslocar-se do *bulk* para a superfície da partícula do fotocatalisador. Nesta etapa de propagação, ocorrem reações de recombinação, ou seja, a neutralização dos sítios redox, seguida de liberação de calor, o que é prejudicial tanto à geração de radicais, quanto à degradação de poluentes orgânicos, equação (6)^{4,5}.

O semicondutor mais empregado no processo de fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio (TiO_2) devido, principalmente, à sua estrutura de bandas eletrônicas e estabilidade fotoquímica e química frente a diversas espécies químicas². Entretanto, a sua aplicação no processo de fotocatalise é possível, apenas, empregando-se radiação ultravioleta (UV) para a sua excitação eletrônica. Assim, sua utilização como fotocatalisador cria algumas dificuldades operacionais para a aplicação tecnológica do processo de fotocatalise heterogênea em grande escala, tais como a necessidade do emprego de fontes artificiais de radiação UV, e consequentemente, a elaboração de reatores para o emprego do processo de degradação; bem como os altos custos energéticos demandados pelo processo⁶.

Para minimizar as limitações impostas pelo emprego do TiO_2 como fotocatalisador, algumas estratégias podem ser exploradas para tornar a fotocatalise heterogênea mais vantajosa. Neste contexto, a diminuição na ocorrência das reações de recombinação entre o par h^+/e^- nas partículas de TiO_2 pode aumentar a formação de radicais¹, favorecendo assim a degradação do poluente alvo. Outra alternativa é diminuir a energia de *bandgap* do TiO_2 , a fim de promover a excitação eletrônica do semicondutor com radiações de comprimentos de ondas maiores, na região do visível. Assim, a degradação de compostos de interesse ambiental por fotocatalise heterogênea seria possível simplesmente empregando-se radiação solar, com significativa diminuição dos custos do processo. Estes efeitos benéficos à eficiência fotocatalítica do TiO_2 podem ser obtidos por meio de diferentes estratégias, tais como: modificação superficial do semicondutor com metais de transição; dopagem do TiO_2 com elementos lantanóides; e preparação de óxidos mistos^{7,8,9}.

O emprego de óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ como catalisadores no processo de fotocatalise heterogênea pode facilitar a utilização de radiação visível para a geração de radicais e, conseqüentemente, a degradação de compostos poluentes com o emprego de luz natural. A síntese e a aplicação fotocatalítica de óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 foram estudadas por Pavasupree e col.¹⁰, que utilizaram o método de sol-gel assistido por surfactante para a síntese desses materiais. As proporções dos óxidos estudadas foram 90% TiO_2 -10% CeO_2 , 75% TiO_2 -25% CeO_2 , 50% TiO_2 -50% CeO_2 e 25% TiO_2 -75% CeO_2 . A característica mais relevante destes fotocatalisadores foi a grande capacidade de absorção de radiação em comprimentos de ondas maiores que os seus óxidos precursores. O efeito mais pronunciado foi observado para o óxido misto 50% TiO_2 -50% CeO_2 , que apresentou grande absorção para comprimentos de onda em torno de 460 nm. Esta capacidade de absorção de radiação em comprimentos de ondas maiores foi correlacionada com sua atividade catalítica na foto-oxidação do íon de I^- em comprimentos de ondas maiores que 400 nm. A eficiência da oxidação do íon I^- a I_3^- pelo fotocatalisador 50% TiO_2 -50% CeO_2 foi de duas a três vezes superior àquela obtida com CeO_2 puro, o TiO_2 não apresentou nenhuma resposta catalítica, pois a radiação empregada não permitiu a sua fotoativação e, conseqüentemente, as reações responsáveis pela geração dos radicais não ocorreram.

Óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ também foram empregados na degradação de azul de metileno pelo processo de fotocatalise heterogênea com radiação na região do visível. Neste caso, também se evidenciou que os catalisadores de óxidos mistos possuem melhores atividades fotocatalíticas que seus precursores puros¹¹. Isto se deve, dentre outras propriedades, à formação de uma heterojunção nas interfaces do TiO_2 e CeO_2 , via ligações de Ti-O-Ce , na qual é possível a excitação eletrônica

com radiações menos energéticas. Nessas heterojunções, os pares h^+/e^- podem ser transportados tanto para o TiO_2 quanto para o CeO_2 , e prosseguirem as reações de geração de radicais. Este tipo de abordagem também é utilizado para outros semicondutores, como o $CdSe-TiO_2$ ¹² e $CdS-TiO_2$ ¹³.

O aumento da atividade fotocatalítica dos semicondutores há muito representa um desafio para a comunidade científica. Um dos maiores problemas a serem enfrentados é a competição entre as transferências de pares h^+/e^- para as moléculas adsorvidas na superfície dos fotocatalisadores e as reações de recombinação que inativam esses mesmos pares. As reações de recombinação tendem a acontecer na interface entre as partículas primárias e nos defeitos cristalinos presentes nas partículas dos semicondutores, como vacâncias de átomos, degraus, etc. Uma das estratégias para contornar tais obstáculos é a utilização de monocristais que possuam faces expostas altamente reativas e com baixa densidade de defeitos cristalinos^{14,15}. Entretanto, a obtenção de monocristais com orientações cristalográficas específicas não é uma tarefa simples, uma vez que a estrutura de superfície e a energia livre do cristal possuem uma relação direta com sua orientação cristalográfica¹⁶. Assim, em condições de equilíbrio, para que um monocristal possua um determinado formato, com faces específicas expostas, é necessário que a sua energia de superfície total seja minimizada.

Lu e col.¹⁷ obtiveram um monocristal de TiO_2 anatásio com alta pureza e com uma grande porcentagem (aproximadamente 47%) da face (001) exposta utilizando tratamento hidrotermal e ácido fluorídrico como agente de controle da morfologia do monocristal. Em um trabalho subsequente¹⁸, os autores avaliaram a atividade fotocatalítica dos monocristais de TiO_2 e compararam com o TiO_2 P25 (Degussa). Avaliando a produção das espécies radicalares, os autores concluíram que os

monocristais apresentaram fotorreatividade cerca de cinco vezes superior ao do TiO₂ P25.

Ohtani e col.¹⁹ prepararam partículas monocristalinas dodecaédricas de TiO₂ anatásio, com tamanhos variando entre 50 e 250 nm. Utilizando o método de fase gasosa a partir do cloreto de titânio (TiCl₄), obtiveram partículas com predominância da face (001). Apesar dos dodecaedros possuírem menor área superficial específica em comparação ao TiO₂ P25 (9,4, contra 48 m²g⁻¹ deste último), a atividade fotocatalítica dessas partículas foi superior à do TiO₂ P25. Os autores propuseram que a baixa densidade de defeitos cristalinos nos dodecaedros foi reponsável pela maior capacidade de produção de H₂, a partir de uma solução aquosa de metanol, bem como maior capacidade de oxidação do ácido acético no processo de fotocatalise heterogênea, sempre em comparação ao TiO₂ P25.

Zhang e col.²⁰ obtiveram monocristais micrométricos com aproximadamente 80% da superfície composta pela face (001). Para a preparação desse fotocatalisador, os autores empregaram o tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas, reduzindo, desta forma, o tempo de síntese e aumentando a porcentagem da face (001). Além do emprego de micro-ondas, utilizou-se o líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio como agente de controle da morfologia dos monocristais, que possuíam estabilidade térmica em temperaturas elevadas, tipicamente de 800 °C. A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada na degradação de 4-clorofenol em solução aquosa sob a incidência de radiação UV. Os monocristais degradaram 80% do 4-clorofenol inicial em 2 horas de fotocatalise, enquanto que o TiO₂ P25 reduziu apenas 40% da concentração inicial do poluente. A capacidade de geração de peróxido de hidrogênio e de radicais peróxido a partir

de moléculas de água adsorvidas na face (001) foi, de acordo com os autores, responsável pela grande atividade fotocatalítica dos monocristais produzidos^{21,22,23}.

Assim como em meio aquoso, a fotocatalise heterogênea pode ser empregada na descontaminação de ar contaminado com poluentes orgânicos. Ademais, a fotocatalise em fase gasosa apresenta algumas vantagens na degradação de poluentes orgânicos em comparação com o meio aquoso, devido à maior penetração da radiação UV, a maior eficiência do transporte de massa e a possibilidade do emprego de fotocatalisadores imobilizados, dentre outros fatores²⁴.

Diversos trabalhos da literatura mostram a viabilidade do emprego do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de ar contaminado com compostos orgânicos voláteis (COV). Jo e col.²⁵ avaliaram a aplicação do TiO₂ na degradação fotocatalítica de cinco COV: benzeno, etilbenzeno e *o*-, *m*- e *p*-xilenos. O processo de fotocatalise heterogênea degradou 100% dos COV. Posteriormente, Jo e col.²⁶ estudaram a degradação de COV clorados, como tricloroetileno (TCE) e percloroetileno. Os autores reportaram uma degradação próxima de 100% para todos os compostos clorados.

Entretanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores imobilizados é crucial para aplicações em larga escala, evitando etapas de filtração e lixiviação do material ativo junto aos produtos da fotodegradação²⁷. Por esta razão, a produção de fotocatalisadores imobilizados recebe grande atenção da comunidade científica atual^{28,29}. Diferentes materiais podem ser utilizados como suportes para os fotocatalisadores, como vidro, plástico, fibras, etc^{30,31}. Uma das abordagens mais interessantes é a preparação de materiais híbridos, nos quais as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas são combinadas em um único material, induzindo a um

sinergismo para a degradação de compostos orgânicos poluentes³². A fisiossorção dos poluentes sobre a parte adsorvente do fotocatalisador, e sua subsequente difusão para os sítios fotocatalíticos, pode aumentar a eficiência fotocatalítica dos materiais híbridos em comparação aos fotocatalisadores tradicionais. Adsorventes com elevada área superficial como esferas de sílica³³, argilas pilarizadas³⁴, materiais mesoporosos³⁵ e carvão ativado³⁶ são materiais usualmente estudados.

As interações entre o adsorvente e o poluente podem ser controladas para permitir a difusão do poluente para a interface entre o adsorvente e o material fotocatalítico. Assim, os materiais possuem interações diferentes com os poluentes em função de sua composição, o que se reflete em diferentes respostas fotocatalíticas para os materiais híbridos. A sepiolita, por exemplo, é um silicato de magnésio natural que possui uma estrutura fibrosa com elevada área superficial, porosidade e capacidade de reter uma grande quantidade de moléculas de água em sua estrutura. Este adsorvente pode ser utilizado em um grande número de aplicações^{37,38}. Apesar desta grande capacidade de adsorção de água, o papel que a sepiolita desempenha na difusão de espécies de oxigênio não é muito bem compreendido³⁹.

Em contrapartida, a difusão de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) gerados a partir do TiO_2 excitado, no ar e em fase sólida, já foi reportada para filmes de TiO_2 sobre suportes convencionais⁴⁰. A fotodegradação remota de monocamadas de cadeias alifáticas ancoradas em superfícies inertes de silicone, e localizadas a 20 μm de distância dos microdomínios de TiO_2 , foi também descrita, demonstrando a habilidade de difusão de espécies de oxigênio sobre uma superfície de TiO_2 ⁴¹. Suarez e col.⁴² prepararam fotocatalisadores híbridos de $\text{TiO}_2\text{-SiMgO}_x$, que foram testados na degradação de TCE. O TiO_2 foi usado de duas formas diferentes: 1) o

silicato e a titânia foram misturados e extrudados juntos; e 2) uma chapa de sepiolita foi previamente preparada por extrusão e recoberta com um filme espesso de TiO_2 . Os materiais, assim obtidos, foram chamados de *incorporado* e *recoberto*, respectivamente. A estrutura do material incorporado, aparentemente, favoreceu a mineralização do TCE, uma vez que espécies fotocataliticamente geradas nas nanopartículas de TiO_2 podem migrar através da interface adsorvente-fotocatalisador para, finalmente, reagirem com os grupos $-\text{OH}$ superficiais e as moléculas de água adsorvidas sobre o silicato. Nas amostras recobertas, todavia, a migração através do filme espesso de TiO_2 foi supostamente dificultada.

Sabe-se que, para altos valores de umidade relativa, o vapor de água compete com os poluentes pelos sítios de adsorção do TiO_2 , levando à diminuição na eficiência no processo fotocatalítico^{43,44,45,46}. Lee e col.⁴⁷ desenvolveram um material híbrido a partir da imobilização de dióxido de titânio sobre carvão ativado e, assim, diminuíram a competição entre moléculas de água e o poluente pelos sítios ativos do TiO_2 . Com esta estratégia, os autores puderam aumentar a eficiência fotocatalítica da degradação de tolueno e benzeno pelo processo de fotocatalise heterogênea.

Além da fotocatalise heterogênea, existem outros processos com grande potencial para aplicação na descontaminação de efluentes industriais. A molécula de ozônio possui um elevado potencial padrão de redução ($E^0 = 2,07 \text{ V}$) e, devido a esta característica, tem sido empregada na degradação de compostos orgânicos poluentes em meio aquoso⁴⁸. O processo de ozonização é classificado como um POA, uma vez que possui a capacidade de gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em meio aquoso. Nessas condições, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (^-OH), já que a reação entre O_3 e ^-OH induz uma série de

reações radicalares que levam a formação de radicais hidroxila. O mecanismo de formação de radicais hidroxila em meio aquoso é bastante complexo e pode, de uma maneira simplificada, ser representado pelas seguintes equações (7-10) a seguir⁴⁹.

A utilização de catalisadores pode intensificar a geração de espécies radicalares no meio reacional e, conseqüentemente, tornar o processo de ozonização mais eficiente⁵⁰. A catálise envolvida neste processo pode ser homogênea ou heterogênea⁵¹ e, devido à maior facilidade na recuperação do catalisador, o processo heterogêneo de ozonização catalítica torna-se mais interessante do ponto de vista tecnológico. Na ozonização catalítica heterogênea, óxidos de metais de transição, como TiO_2 ⁵², MnO_2 ⁵³, CeO_2 ⁵⁴ e Fe_2O_3 ⁵⁵, podem ser empregados como catalisadores, mas também metais e óxidos metálicos suportados em óxidos de metais de transição, como $Ru-CeO_2$ ⁵⁶, $TiO_2-Al_2O_3$ ⁵⁷ e $Fe_2O_3-Al_2O_3$.

Alvarez e col.⁵⁸ estudaram o emprego de *pellets* de carvão ativado como catalisador no processo de ozonização de ácido gálico, de modo a realizar uma comparação entre o processo de ozonólise e ozonização catalítica. Os maiores benefícios do processo de ozonização catalisado foram a degradação mais rápida do ácido gálico, com maior taxa de mineralização e menor consumo de ozônio.

Assim como na fotocatálise heterogênea, os materiais híbridos também têm suas propriedades catalíticas exploradas no processo de ozonização. Li e col.⁵⁹

prepararam CeO_2 suportado em carvão ativado e, combinando a capacidade de adsorção do carvão ativado com as propriedades catalíticas do CeO_2 , avaliaram a eficiência do material híbrido na degradação de solução aquosa de dimetilftalato. Na presença do material carvão ativado/ CeO_2 , a mineralização do poluente foi aproximadamente 68%, em 60 minutos de processo de ozonização. Já no processo de ozonização empregando somente carvão ativado, a mineralização dos compostos orgânicos foi 48%, enquanto que para o processo de ozonólise, com participação de moléculas de ozônio (sem catalisador), a mineralização foi de apenas 22%, para o mesmo tempo de tratamento.

Os processos oxidativos avançados, como a fotocatalise heterogênea e a ozonização são, preferencialmente, aplicados na degradação de compostos orgânicos poluentes recalcitrantes aos processos tradicionais de tratamento de poluentes orgânicos^{60,61}. Uma das principais causas da baixa eficiência dos micro-organismos para a degradação de alguns compostos poluentes é a baixa biodegradabilidade que estes compostos orgânicos possuem.

Os compostos fenólicos são encontrados nos efluentes de uma grande variedade de indústrias, sendo originados nos processos de produção de plásticos, corantes, tintas, antioxidantes, derivados de petróleo e papel e celulose^{62,63,64}. Variações desses compostos, como nitrofenóis e clorofenóis, também são geradas nestes processos de produção, e geralmente apresentam toxicidade superior à de seus precursores⁶⁵. Mesmo em pequenas quantidades, concentrações inferiores a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, estes compostos alteram as propriedades organolépticas de águas e peixes. Além disso, a facilidade de penetração na pele e nas membranas celulares pode levar a efeitos hepatotóxicos e mutagênicos, além de afetar as velocidades das reações biocatalisadas em processos como a fotossíntese e a respiração^{66,67}.

Outra classe de compostos poluentes que recebe grande atenção atualmente são os compostos orgânicos voláteis, que possuem reconhecida influência na qualidade do ar em ambientes fechados⁶⁸. Esses poluentes são emitidos por diferentes fontes, como reações de combustão, equipamentos de escritório, materiais de construção e até mesmo em cozinhas. Ademais, alguns deles possuem toxicidade elevada, sendo considerados carcinogênicos, mutagênicos e ou teratogênicos⁶⁹. Os COV podem ser subdivididos em diversas subclasses de compostos orgânicos, com destaque para os hidrocarbonetos aromáticos, aldeídos, terpenos, alcenos, alcoóis, siloxanos, cetonas, éteres e organoclorados, entre outros⁷⁰. Dentre os organoclorados, o tricloroetileno (TCE) é um dos mais importantes, sendo amplamente utilizado como solvente para a remoção de graxas de peças metálicas e lentes, na lavagem a seco de roupas (*dry cleaning*) e, também, como componente de pesticidas, resinas, tintas e vernizes⁷¹. Sabe-se que a exposição ocupacional ao TCE pode causar uma variedade de danos à saúde, que incluem perda de sensibilidade cutânea, danos hepáticos, danos neurológicos, dermatites e irritações da pele⁷².

Apesar de artigos de primeira necessidade para a longevidade e o bem estar humano, os fármacos também ocupam uma situação de destaque atualmente no cenário mundial, a contaminação de águas naturais^{73,74}. A partir do monitoramento contínuo dos efluentes lançados nas estações de tratamento de esgoto, em algumas cidades do mundo, nota-se a presença desta classe de compostos em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Apesar de aparentemente baixas, as implicações das concentrações desses compostos nos ambientes aquáticos são relevantes, já que os mesmos são desenhados para serem resistentes a diversas condições, com o fim de cumprirem seu propósitos terapêuticos e, assim,

inviabilizam a sua degradação pelos processos de tratamento convencionais. Desta forma, a sua liberação contínua pode ser nociva aos organismos terrestres e aquáticos em qualquer nível da hierarquia biológica⁷⁵. Em contato contínuo com antibióticos em concentrações traço, por exemplo, bactérias podem ter seu material genético alterado, tornando-se resistentes a essas substâncias⁷⁶, o que vem causando problemas à população, como o agravamento das infecções hospitalares.

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi preparar novos materiais para o emprego em processos oxidativos avançados (POA). Utilizando diferentes métodos de preparação, buscou-se correlacionar as propriedades estruturais e morfologias dos materiais com as suas atividades catalíticas. Especificamente, buscaram-se os seguintes objetivos:

- Preparar os seguintes materiais
 - Fotocatalisadores combinados à base de TiO_2 e CeO_2 , obtidos por métodos de precipitação (óxidos mistos) e sol-gel (TiO_2 dopado);
 - Materiais híbridos $\text{SiMgO}_x/\text{TiO}_2$, obtidos por *slip-casting* e por extrusão;
 - Esferas híbridas de carbono/ CeO_2 , obtidas pelo método hidrotermal.
- Caracterizar os materiais, a fim de obter informações estruturais e morfológicas dos catalisadores preparados, utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção UV-Vis, espectroscopia de infravermelho, isothermas de sorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.
- Aplicar os materiais em processos oxidativos avançados, buscando correlacionar morfologia e propriedade estrutural com atividade catalítica na degradação de compostos orgânicos poluentes modelos, como fenol, ácido salicílico e tricloroetileno, por processos como ozonização e fotocatalise heterogênea nos meios aquoso e gasoso.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e solventes

Ácido salicílico (PA, Vetec), 4-amino-antipirina (PA, Vetec), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, Aldrich), fenol (PA, Vetec), glicose anidra (99%, Carlo Erba), HNO_3 (PA, Vetec), tetraisopropóxido de titânio IV (98%, Acros), NH_4OH (PA, Vtec), persulfato de potássio (PA, Merck).

O silicato de magnésio utilizado para a preparação das placas de SiMgO_x foi fornecido pela empresa Tolsa SA. O TiO_2 comercial (G5), com pureza superior a 98%, foi fornecido por Millennium Inorganic Chemicals. O cilindro de tricloroetileno/nitrogênio, concentração de tricloroetileno de 500 ppm_v, utilizado nos experimentos de fotocatalise foi adquirido da Air Liquide.

Os solventes de grau PA isopropanol, *n*-butanol e etanol foram comprados da Vetec. Para a preparação de todas as soluções aquosas utilizou-se água deionizada (Millipore Elix 10), ultrapurificada por um sistema MilliQ (Millipore) até resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹.

3.2. Preparação dos óxidos de TiO_2 e CeO_2

3.2.1. Preparação dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 pelo método de precipitação

Inicialmente solubilizou-se determinada quantidade de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de álcool isopropílico. Em seguida, adicionou-se 5,7 mL de tetraisopropóxido de titânio IV e manteve-se o sistema sob agitação durante 10 minutos. Posteriormente,

em um erlenmeyer contendo 100 mL de H_2O e 20 mL de NH_4OH ($\text{pH} = 10$) sob agitação constante, gotejou-se lentamente a solução alcoólica contendo íons Ce^{3+} e Ti^{4+} . Ao final da adição, o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 24 horas à temperatura ambiente. Após este período, o precipitado resultante foi filtrado e lavado com 20 mL de H_2O . A lavagem do precipitado seguiu-se com a sua redispersão em H_2O e agitação por 20 minutos. Novamente, o precipitado foi filtrado e lavado, sucessivamente, com 20 mL de etanol, 20 mL de isopropanol e, finalmente, com 20 mL de *n*-butanol. O precipitado final foi filtrado e seco em estufa a 80 °C.

A quantidade de cloreto de cério utilizada na preparação dos óxidos mistos foi calculada para que o material final tivesse as seguintes proporções, em porcentagem molar: 10% CeO_2 -90% TiO_2 , 20% CeO_2 -80% TiO_2 , 30% CeO_2 -70% TiO_2 , 40% CeO_2 -60% TiO_2 e 50% CeO_2 -50% TiO_2 . Tanto o óxido de titânio quanto o óxido de cério puros também foram preparados por precipitação, seguindo o mesmo procedimento acima descrito.

3.2.2. Obtenção do TiO_2 puro e dopado com óxido de cério pelo método sol-gel

Em um balão reacional de 250 mL, adicionou-se 100 mL de H_2O e 1,5 mL de HNO_3 (65% V/V), mantendo o sistema a 50 °C. Posteriormente, sob agitação vigorosa, adicionou-se lentamente 16,5 mL de tetraisopropóxido de titânio IV. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação vigorosa a 50 °C por aproximadamente 12 horas, obtendo-se um sol de TiO_2 , que foi transferido para uma placa de Petri e seco em estufa a 80 °C. O xerogel resultante foi macerado em um almofariz de ágata.

Para a dopagem do TiO_2 , utilizou-se o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor para o óxido de cério. Em 250 mL de água deionizada, contendo 1,5 mL de HNO_3 (65% V/V), solubilizou-se uma quantidade apropriada de nitrato de cério. Posteriormente, adicionou-se lentamente 16,5 mL de tetraisopropóxido de titânio. As etapas seguintes da preparação ocorreram de forma idênticas às do TiO_2 puro. As quantidades de nitrato de cério utilizadas foram calculadas a fim de que os materiais obtidos tivessem as seguintes proporções molares finais (% molar, com relação ao titânio): 0,5% CeO_2 , 1% CeO_2 , 2,5% CeO_2 e 5% CeO_2 .

3.3. Preparação das esferas híbridas de carbono e CeO_2 pelo método hidrotermal

3.3.1. Preparação das esferas de carbono puro

Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de glicose na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, adicionou-se 80 mL dessa solução para uma autoclave de Teflon[®] com volume total de 100 mL, que foi transferida para uma estufa, mantida a 160°C por diferentes intervalos de tempo: 4, 8, 13,5 e 16 horas. Após estas etapas, obteve-se soluções coloidais das esferas, as quais foram dialisadas contra água pura, controlando-se o pH em valores de 2,5 até 3,5 (fim da diálise). Após a diálise, as esferas foram separadas por centrifugação e, posteriormente, secas a 70°C em estufa por 12 horas.

3.3.2. Preparação das esferas híbridas de carbono e CeO_2

Misturou-se 10 mL de uma solução aquosa contendo $3,5 \cdot 10^{-3}$ mols de íons Ce^{3+} com 70 mL de uma solução aquosa de glicose $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e manteve-se o sistema sob agitação por 20 minutos. Desta forma, obteve-se uma proporção molar glicose: Ce^{3+} igual a 10 (EsfCe10). A solução final foi transferida para uma autoclave de Teflon[®] com volume total de 100 mL, que foi mantida em uma estufa a 160°C por 13,5 horas. Finalmente, o precipitado foi separado por filtração e lavado três vezes com 20 mL de água. O composto híbrido de carbono e cério foi seco em estufa a 80°C por 12 horas. O mesmo procedimento foi adotado para a obtenção do composto híbrido com proporções molares glicose/ Ce^{3+} de 15 e 20 (denominados EsfCe15 e EsfCe20, respectivamente).

3.4. Preparação dos fotocatalisadores híbridos de SiMgO_x e TiO_2

3.4.1. Preparação das placas de SiMgO_x

A composição do silicato de magnésio em termos de óxidos metálicos era a seguinte (porcentagens de massa, segundo o fabricante): 59,50% de SiO_2 , 17,55% de MgO , 6,26% de Al_2O_3 , 2,36% de CaO , 1,84% Fe_2O_3 , 1,73% de K_2O e 0,53% de Na_2O . O silicato de magnésio em pó foi misturado com água até que a massa obtivesse a plasticidade ideal. As placas foram preparadas com um molde especificamente projetado para a confecção das mesmas, e foram mantidas a temperatura ambiente, para secagem, por sete dias e, posteriormente, a 110°C por 24 horas, sendo finalmente calcinadas a 800°C por 4 horas. As placas de sepiolita

prontas apresentaram as seguintes dimensões: 8 cm de comprimento, 2,9 cm de largura e 0,25 cm de espessura (área de 23,2 cm²).

3.4.2. Preparação das placas híbridas de SiMgO_x e TiO₂ por *slip-casting*

O TiO₂ comercial G5 foi escolhido para a deposição sobre as placas de sepiolita. Para tanto, dispersou-se 7,5 g de TiO₂ em 250 mL de água, e ajustou-se o pH da suspensão para 2, adicionando-se solução aquosa de HNO₃ 1 mol L⁻¹. Para melhorar a dispersão das partículas de TiO₂ em meio aquoso, a suspensão foi tratada no ultrassom por um período de 2 horas. As placas de sepiolita foram imersas na suspensão de TiO₂ pela técnica de *slip-casting*, a uma velocidade constante de 3 mm s⁻¹. Quatro amostras foram preparadas, variando-se o número de deposições de uma a quatro. As amostras foram secas em estufa após cada deposição, mantendo-se a temperatura em 100 °C por 1 hora. A superfície recoberta do suporte (placas de sepiolita) foi de aproximadamente 20 cm². Os fotocatalisadores híbridos de sepiolita e TiO₂ foram denominados SiTi-X, onde X indica o número de camadas depositadas de TiO₂.

3.4.3. Preparação das placas híbridas de SiMgO_x e TiO₂ por extrusão

As placas de sepiolita/TiO₂ também foram preparadas por extrusão de uma mistura física do dióxido de titânio e SiMgO_x. O processo de preparação seguiu-se de maneira similar ao apontado no item 3.4.1, porém, adicionando-se uma quantidade conhecida de TiO₂ à mistura de silicato de magnésio e água. Entretanto, nesse caso, as placas de SiMgO_x /TiO₂ foram calcinadas a 500 °C por 4 horas. As

placas preparadas por extrusão possuíam as mesmas dimensões das obtidas no item 3.4.1.

3.5. Calcinação dos óxidos

Para a calcinação dos óxidos foi utilizada uma mufla de marca EDG, modelo FC-2, com controlador de temperatura EDG3P-S, que permite até três rotinas de aquecimento, com temperatura máxima de 1.200 °C e velocidade de aquecimento de até 30 °C min⁻¹.

3.6. Técnicas de Caracterização

3.6.1. Análise termogravimétrica (TG)

Os experimentos foram realizados empregando uma termobalança (Shimadzu TGA-50), onde cerca de 1,5 mg das amostras foram acondicionadas num cadinho de platina. A razão de aquecimento empregada foi de 10 °C min⁻¹, com varredura de temperatura entre 25 e 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹.

3.6.2. Refletância Difusa

Para a obtenção dos espectros eletrônicos de reflectância difusa UV-Vis das matrizes sólidas utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 com dispositivo de esfera integradora. Para o registro dos espectros de reflectância foi empregado, no porta amostra, aproximadamente 0,1 g de amostra diluída em 1,5 g

de BaSO₄. O sulfato de bário foi utilizado como referência na obtenção dos espectros.

3.6.3. Espectro de absorção no UV-Vis.

Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro LAMBDA 950 UV-Vis-NIR, o espectro foi coletado para intervalos de comprimento de onda entre 300 e 2500 nm, com passos de 10 nm.

3.6.4. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para as amostras sólidas foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, coletados entre 400 e 4000 cm⁻¹, cada espectro foi obtido após 20 acumulações, com resolução de 1 cm⁻¹.

3.6.5. Difração de raios X

Os difratogramas foram registrados em um difratômetro Rigaku-Multiflex, do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física (USP-SP), empregando o método de pó. O raio X foi gerado por um tubo de cobre empregando a radiação K α (λ = 0,15418 nm). As condições de medida foram tensão de 40 kV e corrente de 30 mA com ângulo 2 θ variando de 20 a 90°, com tempo de contagem de 5 segundos a cada passo de 0,05°.

Os diâmetros médios dos cristalitos do TiO₂ para os polimorfos anatásio e rutilo foram calculados utilizando-se a equação de Scherrer, equação (11).

$$D_{hkl} = K\lambda/(\beta_{hkl}\cos\theta) \quad (11)$$

O diâmetro médio de partículas (D_{hkl}) foi calculado para o anatásio na reflexão do plano (101) e para o rutilo a reflexão do plano (110), onde λ é o comprimento de onda dos raios X (CuK α , $\lambda = 0,15418$ nm), K é a constante relacionada com a morfologia da partícula (assumida esférica, $K=0,9$), β_{hkl} é a largura do pico a meia-altura (em radianos) e θ é a metade do ângulo do pico de difração (2θ)⁷⁷.

3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol SEM-FEG, modelo FSM 7401F. As amostras foram dispersas em isopropanol ou água e sonicadas por 10 minutos. Posteriormente, depositou-se aproximadamente 50 μ L da suspensão sobre fita de carbono ou cobre. Após a evaporação do solvente seguiu-se a análise no microscópio.

3.6.7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)

As imagens em alta resolução foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL TEM, modelo 3010, com voltagem de aceleração em 300 kV e resolução pontual de 0,17 nm. As medidas foram realizadas nos Laboratório de Microscopia do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, São Paulo). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e tratadas no ultrassom por 10 minutos. Após a decantação, 50 μ L foram depositados em uma grade de cobre de 300 mesh, contendo um filme de carbono (*holey carbon*).

3.6.8. Isotermas de sorção de nitrogênio

As isotermas de sorção de nitrogênio dos materiais foram obtidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura do nitrogênio líquido, num equipamento Quantacrome 100E. A área superficial específica dos materiais foi determinada empregando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,3 empregando a equação (12)⁷⁸, onde W é a massa adsorvida (g), P/P_0 é a pressão relativa do adsorbato, W_m é a massa da monocamada adsorvida (g) e C é a constante de BET.

$$\frac{1}{W[(P/P_0) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (12)$$

De acordo com a Equação 12, os coeficientes angular (s) e linear (i) da curva obtida por meio do gráfico $\frac{1}{W[(P/P_0) - 1]} VS \frac{P}{P_0}$ podem ser expressos pelas equações 13 e 14 a seguir.

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (13)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (14)$$

A massa da monocamada adsorvida (W_m) é então determinada pela equação 15.

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (15)$$

E a área superficial total pode ser obtida da equação 16, onde $\bar{N}$ é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_x é a área da seção transversal do adsorbato (para o N_2 , $A_x = 14,2 \text{ \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$) e $\bar{M}$ é a massa molecular do adsorbato (para o N_2 , $28,01 \text{ g mol}^{-1}$).

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (16)$$

A área superficial específica pode ser determinada dividindo-se S_t pela massa da amostra.

O método de integração numérico de Barret, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado para determinar o volume de poro (V_{poro}) e raios de poro (r_{poro})⁷⁹ para as isotermas de tipo IV (de acordo com a classificação da IUPAC). Os valores foram determinados com o software NOVWin 2.0 (Quantachrome Instruments).

3.7. Sistemas de degradação

3.7.1. Sistemas de degradação para o processo de fotocatalise heterogênea em meio aquoso

Neste sistema, os fotocatalisadores a base de TiO_2 e CeO_2 , preparados por sol-gel e precipitação, tiveram suas propriedades catalíticas avaliadas no processo de fotocatalise heterogênea. Como poluente modelo, empregou-se uma solução aquosa de fenol com concentração de 100 mg L^{-1} . Para a execução destes experimentos, empregou-se um reator do tipo batelada com capacidade para 400 mL de solução. Na Figura 1, a configuração do reator é destacada.

Figura 1: Esquema do reator empregado no processo de fotocatalise heterogênea de soluções aquosas.

O reator possuía dimensões de 20 cm de altura por 7 cm de diâmetro interno. A temperatura do sistema foi controlada por um banho termostático, mantendo-se a temperatura da solução contida dentro do reator por volta de 20 °C. O sistema também contou com agitação magnética, com a finalidade de promover uma melhor dispersão das partículas do catalisador, bem como entrada para o borbulhamento de gases, especificamente o O_2 , com uma vazão de 15 L h^{-1} . O sistema também contou com uma camisa interna (Pyrex) para a proteção da fonte de radiação.

3.7.1.1. Fonte de radiação UV-Vis.

Como fonte de emissão de radiação, utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W de potência (Phillips) com o bulbo externo removido. Esse tipo de lâmpada possui um espectro de emissão que compreende radiações entre 200 e 700 nm (Figura 2).

Figura 2: Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com o bulbo externo removido.

Empregou-se uma camisa de Pyrex (Figura 1) como filtro de corte para radiações em comprimento de onda menor ou igual a 350 nm. Assim, obteve-se um sistema de degradação que operava com radiações em uma faixa estreita do ultravioleta (a partir de 350 nm) e radiações na região do visível.

3.7.2. Sistema de degradação utilizado no processo de ozonização

No sistema de geração de ozônio utilizou-se um gerador de ozônio da marca Multivácuo (MV 06), baseado no método de descarga por efeito corona, onde se empregou o oxigênio 99,99% como gás de alimentação do sistema. A vazão da mistura gasosa foi controlada por controladores eletrônicos de fluxo de massa (MFC Brooker).

Todos os experimentos de ozonização catalítica foram realizados em um reator de escala laboratorial (500 mL) com agitação magnética (800 rpm), sendo

utilizados 350 mL de solução 100 mg L⁻¹ de ácido salicílico (AS) e 35,0 mg de catalisador por experimento. O catalisador foi adicionado ao reator e mantido em contato com a solução de AS por 15 minutos antes do início de cada experimento. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente (24 ± 2 °C) e o pH das soluções foi ajustado para $3,0 \pm 0,5$. O ozônio foi produzido *in situ* a partir de oxigênio puro (99,99%), com fluxo de gás contínuo (30 L h⁻¹) a temperatura e pressão ambientes.

O ozônio foi determinado espectrofotometricamente a 258 nm, utilizando-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu (MultiSpec 1501). A mistura contendo oxigênio e ozônio, após sair do reator, passava através de uma célula de fluxo com caminho óptico de 1 cm, por meio da qual era determinada a absorbância em tempo real. Esta metodologia foi aplicada em todas as determinações de concentração de ozônio.

3.7.3. Fotoreator plano utilizado no processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de ar contaminado com organoclorado

O fotoreator plano possuía dimensões externas de 120 mm x 50 mm x 10 mm (comprimento x largura x espessura) confeccionado em aço, exceto em uma das faces, a qual era composta de uma janela de vidro Pyrex de 27 cm² de área. Através desta janela ocorreu a iluminação do fotocatalisador com duas lâmpadas fluorescentes UVA (Philips TL-8W05), com máximo de emissão em 365 nm e com intensidade luminosa de 4,4 mW cm⁻². Na Figura 3, pode-se observar a representação do reator.

Figura 3: Esquema do fotoreator plano empregado na degradação de tricloroetileno empregando radiação UVA artificial. Diferentes perspectivas.

Assim, como descrito a seguir no item 3.7.4, o fotoreator plano funciona em fluxo contínuo de gás. Este reator foi utilizado na avaliação dos fotocatalisadores híbridos $\text{SiMgO}_x\text{-TiO}_2$ preparados por “slip-casting”.

3.7.4. Sistema empregado no processo de fotocatalise heterogênea no tratamento e ar contaminado com tricloroetileno utilizando a luz solar

O processo de fotocatalise heterogênea utilizando a radiação solar como fonte de excitação do catalisador foi realizado em um reator do tipo concentrador parabólico composto (CPC) de alumínio anodizado. Na Figura 4, tem-se o reator

CPC. O reator operado em fluxo contínuo de gás consiste em dois CPC, dois tubos cilíndricos de Pyrex (comprimento de 160 cm, diâmetro externo de 32 mm e diâmetro interno de 29 mm) localizados no foco do concentrador. Um dos tubos estava vazio para a detecção de reações puramente fotoquímicas (controle) e outro continha as placas de $\text{SiMgO}_x\text{-TiO}_2$. Um dos reatores foi preenchido com 14 placas retangulares do fotocatalisador, com dimensões individuais de 2,9 cm de altura, 2,5 cm de base e espessura de 0,35 cm, as quais foram fixadas com grades de Teflon no centro do reator, mantendo-se um ângulo de 45° entre as placas, de modo a favorecer a difusão do poluente. As placas de $\text{SiMgO}_x\text{-TiO}_2$ ocuparam um volume total de 35 cm^3 e apenas $\frac{1}{4}$ do comprimento do reator. A massa total de TiO_2 contida nas placas foi de aproximadamente 38,2 g.

Figura 4: Imagem do reator CPC. A: Tubo de Pyrex vazio; B: Tubo de Pyrex contendo as placas do fotocatalisador híbrido $\text{SiMg}_x\text{-TiO}_2$.

O reator solar foi instalado no CIEMAT (Madri, Espanha – latitude 40°27', longitude 3°44'). Desta forma, para um melhor aproveitamento da radiação solar, ambos os reatores foram posicionados em uma plataforma fixa com inclinação de 40° e orientada para o Sul. Monitorou-se a intensidade da radiação UV no interior do reator com um sensor de UV de GaAsP, um fotodiodo com pico máximo de sensibilidade em 370 nm. Um sensor de umidade (Honeywell, série HIH-4000) e um termopar (T-type) acompanharam a umidade relativa e temperatura no interior do reator, respectivamente.

3.8. Poluentes modelos utilizados nos processos oxidativos avançados em ar e em meio aquoso

3.8.1. Fenol

Solução aquosa de fenol foi empregada como poluente a fim de avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos de TiO_2 puro e dopado com CeO_2 preparados por sol-gel, bem como no processo de fotocatalise heterogênea utilizando os óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por precipitação.

A concentração inicial da solução aquosa de fenol foi de 100 mg L^{-1} e as variações na sua concentração foram medidas em intervalos de tempo fixos no decorrer do processo de degradação e mineralização por fotocatalise heterogênea. Na Figura 5 é mostrada a fórmula estrutural do fenol.

Figura 5: Fórmula estrutural do fenol

3.8.1.1. Redução na concentração inicial de fenol

A quantificação da degradação de fenol, ou seja, a redução na concentração inicial das soluções de fenol foi avaliada espectrofotometricamente, utilizando a metodologia 5530D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition)*⁸⁰, que consiste na reação do fenol com 4-amino-antipirina em pH 10, na presença de persulfato de potássio. Nestas condições, forma-se um complexo com amino-antipirina, cuja intensidade de coloração é proporcional à concentração dos compostos fenólicos reativos à 4-amino-antipirina e pode ser medida pela intensidade da sua banda de absorção em 510 nm.

3.8.2. Ácido salicílico

No processo de ozonização catalítica com as esferas híbridas de carbono utilizou-se uma solução aquosa de ácido salicílico como poluente modelo. A concentração inicial da solução aquosa de ácido salicílico foi 100 mg L⁻¹ para todos os experimentos de ozonização. Na Figura 6 mostra-se a fórmula estrutural do ácido salicílico.

Figura 6: Fórmula estrutural do ácido salicílico.

3.8.3. Determinação da taxa de mineralização dos poluentes orgânicos em meio aquoso

A análise do teor de mineralização, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica, foi avaliada por meio da medida da concentração de carbono orgânico total (COT), seguindo o método padrão 5310B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*⁸⁰. A técnica é baseada na oxidação da matéria orgânica pela introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de aproximadamente 680 °C, empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio. Desta forma, a água é vaporizada e o carbono do analito é transformado em CO₂, sendo posteriormente quantificado em um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico, por sua vez, é medido utilizando-se uma câmara de reação contendo ácido fosfórico, que permite a sua transformação em CO₂, que é quantificado da mesma forma anteriormente descrita. A quantidade de carbono orgânico total é então deduzida da diferença entre o carbono total e o inorgânico inicialmente presente na amostra. Para todos os experimentos foi utilizado um analisador de COT Shimadzu, modelo TOC-5000A.

3.8.4. Avaliação de ar contaminado com tricloroetileno

Em ambos os reatores, CPC e reator plano, o poluente modelo utilizado para os testes fotocatalíticos foi o tricloroetileno (TCE). Como citado anteriormente, a degradação do ar contaminado com TCE foi realizada em fluxo contínuo. A mistura de TCE e ar foi preparada usando um cilindro de TCE/N₂ (Air Liquide, 500 ppm_v) e ar comprimido, livre de água e CO₂, permitindo obter a concentração desejada do poluente no ar. A velocidade de fluxo em cada linha de gás foi regulada por controladores eletrônicos de fluxo de massa (MFC Brooker). Na Figura 7 pode-se observar um esquema do sistema de degradação que compreende os reatores e o sistema de detecção.

Figura 7: Esquema do arranjo experimental utilizado no tratamento de ar contaminado com TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea.

Este arranjo experimental foi utilizado tanto no reator plano/radiação artificial quanto nos reatores CPC/radiação solar. Nos experimentos realizados em presença de vapor de água, a concentração desejada de H₂O (umidade relativa) foi obtida forçando a passagem de um fluxo de ar através de um frasco saturador preenchido com água e mantido a temperatura de 25 °C.

A composição do gás foi continuamente monitorada usando um espectrômetro de FTIR (Nicolet 5700), com cela de gás de múltiplas reflexões, temperatura controlada e caminho óptico de 2 m. Em condições típicas de trabalho, a cela foi mantida a 110 °C e 64 espectros foram acumulados, com resolução de 2 cm^{-1} . Na Figura 8 tem-se a fórmula estrutural do tricloroetileno.

Figura 8: Fórmula estrutural do tricloroetileno.

A concentração de tricloroetileno foi determinada integrando-se os picos do espectro de infravermelho compreendidos entre 965 e 903 cm^{-1} . Os demais intermediários de reação foram determinados de maneira similar; entretanto, em regiões específicas do espectro de FTIR (Tabela 1).

Tabela 1: Regiões de integração do espectro de FTIR, para os diferentes intermediários de reação de degradação do TCE via processo fotocatalítico.

	DCAC (CHCl₂COCl)	Fosgênio (COCl₂)	CO	CO₂	HCl	H₂O
Região do espectro de IR (cm⁻¹)	1.114-1.037	1.873-1.780	2.231-2.027	2.435-2.233	2.885-2.662	4.000-3.780

4. Resultados e Discussão

4.1. Óxidos mistos a base de TiO_2 e CeO_2 no processo de fotocatalise heterogênea na degradação de fenol

Apesar do TiO_2 ser o material mais empregado no processo de fotocatalise heterogênea, existe um esforço na comunidade científica para aprimorar suas propriedades catalíticas na degradação de compostos orgânicos poluentes. As estratégias adotadas para a modificação do dióxido de titânio dependem do tipo de resposta pretendida para o fotocatalisador. Neste sentido, pode-se diminuir a ocorrência das reações de recombinação entre o par h^+/e^- ; aumentar o espectro de absorção, deslocando-o para a região do visível; aumentar a área superficial disponível para as reações fotocatalíticas; tornar a superfície do material mais reativa, privilegiando determinadas direções de crescimento das partículas e, conseqüentemente, produzindo partículas anisotrópicas com melhores respostas catalíticas; dentre outras possibilidades⁸¹. Tendo em vista esta diversidade de possibilidades, buscou-se nesta etapa do trabalho avaliar a interação de dois materiais com reconhecidas propriedades fotocatalíticas: TiO_2 e o CeO_2 . A preparação de óxidos mistos visou, a partir de um efeito sinérgico, aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea. Assim, para a obtenção dos materiais utilizou-se um método de preparação que permitisse a formação de dois óxidos simultaneamente, como apontado no item 3.2.1. Os fotocatalisadores foram preparados em diferentes proporções: 100% TiO_2 , 90% TiO_2 -10% CeO_2 , 80% TiO_2 -20% CeO_2 , 60% TiO_2 -40% CeO_2 , 50% TiO_2 -50% CeO_2 . No restante do texto, tais materiais serão denominados de: TiO_2 , 10% CeO_2 , 20% CeO_2 , 30% CeO_2 , 40% CeO_2 e 50% CeO_2 , respectivamente. Posteriormente, os óxidos mistos foram

caracterizados e submetidos ao teste fotocatalítico de degradação de fenol em solução aquosa.

4.1.1. Caracterização estrutural dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2

Após a preparação dos materiais, como descrito no item 3.2.1, os óxidos foram submetidos a uma análise termogravimétrica. A Figura 9 apresenta o perfil de perda de massa em função da temperatura para o TiO_2 puro e 50% CeO_2 .

Figura 9: Análise termogravimétrica do 50% CeO_2 (A) e TiO_2 (B). Perda de massa: linha sólida; primeira derivada da curva termogravimétrica: linha pontilhada.

Nota-se que, em ambos os materiais, ocorre um evento de perda de massa compreendido entre 25 e 100 °C – de acordo com a primeira derivada da curva TG, esse evento ocorre aproximadamente em 90 °C, possivelmente, está relacionado com a perda de moléculas de água adsorvidas nos materiais. Observou-se uma perda de massa de 52% para o TiO_2 puro e de 15% para o material contendo 50% de CeO_2 . Além disso, um segundo evento de perda de massa, compreendido entre 200 e 600 °C, foi observado, majoritariamente para o material contendo cério. Este é um intervalo de temperatura no qual ocorre a decomposição de resíduos orgânicos e de cloretos oriundos dos precursores empregados na preparação dos óxidos. A perda de massa relacionada a este evento foi de aproximadamente 5% da massa inicial. Importante destacar que, apesar de não apresentados aqui, os perfis de perda de massa dos outros óxidos de titânio e cério foram similares àquele do 50% CeO_2 .

A fim de prevenir que resíduos orgânicos estivessem presentes na superfície dos fotocatalisadores, adotou-se uma rotina de calcinação dos materiais baseada na sua análise termogravimétrica. Após a calcinação a 650 °C, os materiais foram caracterizados por difração de raios X. A Figura 10 apresenta os difratogramas do TiO_2 puro e dos óxidos mistos calcinados a 650 °C por 1 hora. Verifica-se que o TiO_2 puro contém uma mistura de polimorfos, a indexação dos picos do difratograma mostrou que coexistem na amostra anatásio, brookita e rutilo. Possivelmente, o anatásio é o alótropo presente em maior quantidade. A identificação dos picos no difratograma da amostra 10% CeO_2 também mostra a ausência do alótropo brookita, em detrimento de anatásio e o rutilo, este último representado por um pequeno pico.

Figura 10: Difractogramas das amostras de óxidos mistos preparadas por precipitação e calcinadas a 650 °C. * Picos de difração do CeO₂; # picos de difração do rutilo; ° picos de difração da brookita. (A): TiO₂, (B): 10% CeO₂, (C): 20% CeO₂, (D): 30% CeO₂, (E): 40% CeO₂, (F): 40% CeO₂.

Ademais, foi possível comprovar a presença de cério na amostra, a partir da indexação de picos referentes à estrutura cristalina do CeO₂ cúbico. Desta forma, coexistem no material 10% CeO₂ dois polimorfos do TiO₂ (anatásio e rutilo) e o CeO₂

na forma cúbica. Constata-se ainda que os picos de difração são estreitos, indicativo de que o material possui boa cristalinidade. A partir da amostra 20% CeO₂, nenhum pico de difração referente ao rutilo foi observado. Apenas o polimorfo anatásio do TiO₂ pôde ser indexado nas diferentes amostras. Nota-se que o óxido de cério IV, na forma cúbica, também está presente nas amostras 20% CeO₂, 40% CeO₂ e 50% CeO₂. Com o aumento na quantidade de cério, as intensidades dos picos de difração do CeO₂ aumentam, com a consequente diminuição dos picos do TiO₂. Interessante notar que, apesar de ambos os óxidos estarem presentes nas amostras, nenhum indício de interconexão entre os mesmos foi observado. Esperava-se que houvesse a formação de estruturas do tipo titanato de cério na interface das partículas de TiO₂ e CeO₂. Por outro lado, constatou-se que partículas de CeO₂ e TiO₂ coexistem nas amostras de óxidos mistos preparadas por precipitação.

Obtidas as informações estruturais básicas dos materiais, procedeu-se com a sua caracterização superficial por isotermas de sorção de nitrogênio, a fim de avaliar a área superficial e a porosidade dos óxidos. Na Figura 11, são apresentadas as isotermas geradas pelos diferentes óxidos.

A IUPAC possui uma classificação para as formas das isotermas de adsorção que representam a maioria dos materiais em um sistema no qual as interações sólido/gás são exclusivamente de natureza física^{82,83}. Segundo essa classificação, as isotermas de adsorção de nitrogênio dos óxidos preparados no presente trabalho são do tipo II, perfil característico de materiais não porosos ou com macroporos (poros com diâmetro maior que 50 nm).

Figura 11: Isotherma de sorção de nitrogênio dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 preparados por precipitação e calcinados a 650°C .

A partir de suas isotermas de adsorção, pode-se avaliar a área superficial específica dos materiais empregando o método de BET. Na Tabela 2, são apresentados os valores de área superficial do TiO_2 puro e dos óxidos mistos preparados por precipitação.

Tabela 2: Área superficial específica dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 , preparados por precipitação e calcinados a 650 °C. Área superficial específica calculada pelo método de BET.

Material	TiO_2	10% CeO_2	20% CeO_2	30% CeO_2	40% CeO_2	50% CeO_2
Área superficial específica (m^2g^{-1})	16	33	26	30	28	37

Os materiais contendo óxido de cério apresentaram maiores valores de área superficial, sendo a área superficial da amostra 10% CeO_2 cerca de duas vezes maior que a do TiO_2 . De maneira geral, os fotocatalisadores preparados por precipitação apresentam áreas superficiais baixas, o material 50% CeO_2 apresentou a maior área superficial específica: $37 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

O aumento na quantidade de CeO_2 nos óxidos de mistos não foi acompanhado por incremento significativo nos valores de área superficial dos materiais. Dentre eles, o menor valor de área superficial foi observado para o fotocatalisador 20% CeO_2 , aproximadamente 30% inferior ao do óxido 50% CeO_2 . Apesar das quantidades significativas de óxido de cério nos materiais mistos, os mesmos não apresentaram diferenças nos perfis das isotermas em comparação ao TiO_2 puro, indicando que a presença do óxido de cério não criou nenhuma porosidade adicional nos materiais.

4.1.2 Espectro de absorção na região do UV-Vis

O espectro de absorção de radiação no visível e no ultravioleta é uma maneira indireta de avaliar o comprimento de onda das radiações capazes de excitar estes materiais, cuja atividade fotocatalítica decorre de suas propriedades semicondutoras. A Figura 12 traz os espectros de absorção UV-Vis por refletância difusa dos óxidos mistos e do TiO_2 puro.

Figura 12: Refletância difusa do TiO_2 e CeO_2 puros e dos seus respectivos óxidos mistos.

Percorrendo-se o espectro, constata-se que o TiO_2 sofre excitação eletrônica em comprimentos de onda menores que 390 nm, o que é condizente com os trabalhos reportados na literatura⁸⁴. Já no caso do CeO_2 puro, as radiações são absorvidas a partir de 450 nm. Os espectros dos óxidos mistos posicionam-se de

maneira intermediária aos espectros de TiO_2 e CeO_2 puros. Comparando-se com o TiO_2 puro, observa-se que ocorreu um deslocamento para comprimentos de onda maiores. Desta forma, é possível realizar a excitação eletrônica dos materiais com radiações de comprimento de onda maior, ou seja, menos energéticas, o que representa a diminuição do seu *bandgap*. Isso pode ser macroscopicamente observado através das cores dos óxidos mistos, levemente amarelos, ao contrário dos óxidos de titânio, de cor branca.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da partícula influencia a eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea. Esta característica pode relacionar-se a diversos fatores, como o tamanho da partícula e a sua geometria, que, por sua vez, pode decorrer do crescimento preferencial em direções cristalográficas mais reativas. Assim, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, analisou-se a morfologia dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 , como apresentado na Figura 13.

Uma primeira análise das micrografias dos fotocatalisadores aponta que os aglomerados das partículas dos materiais são similares. Na Figura 13A, que representa o TiO_2 puro, as duas regiões em destaque mostram que os aglomerados de dióxido de titânio são formados por grandes agregados de partículas. Este tipo de agregado não é observado nos demais materiais contendo óxido de cério. A característica morfológica dos materiais corrobora com seus valores de área superficial, uma vez que em consequência dos maiores agregados presentes nas amostras de TiO_2 puro, este material apresentou a menor área superficial específica entre os fotocatalisadores. Uma análise mais atenciosa das micrografias revela que a amostra 20% CeO_2 é formada por partículas alongadas, similares a bastões.

Figura 13: Micrografias dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 preparados por precipitação e calcinados a 650°C . A: TiO_2 puro; B: 10% CeO_2 ; C: 20% CeO_2 ; D: 30% CeO_2 ; E: 40% CeO_2 ; F: 50% CeO_2 . Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

As regiões em destaque na Figura 13C são formadas por aglomerados destas partículas com estrutura anisotrópica. Para esta magnificação, os materiais 10% CeO_2 , 30% CeO_2 , 40% CeO_2 e 50% CeO_2 , têm seus aglomerados formados por partículas isotrópicas, Figura 13B,D,E e F. Para melhor avaliar a formação desses bastões na amostra 20% CeO_2 e investigar a presença dessa morfologia nas demais amostras, foram produzidas imagens com maiores magnificações. Assim, a Figura 14 traz micrografias mais detalhadas do TiO_2 puro e dos óxidos mistos.

Figura 14: Micrografias dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 preparados por precipitação e calcinados a 650 °C. A: TiO_2 puro; B: 10% CeO_2 ; C: 20% CeO_2 ; D: 30% CeO_2 . Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Nas regiões circuladas da Figura 14C estão em destaque as partículas alongadas que compõem o material 20% CeO₂. De maneira geral, estes bastões possuem um comprimento entre 250 e 300 nm. Na obtenção destas imagens optou-se pelo detector de elétrons secundários para privilegiar informações sobre a topografia da amostra. Porém, quando as imagens foram formadas com o detector de elétrons retroespalhados, não foi possível observar regiões de heterogeneidade na amostra, ou seja, observar regiões com predominância de um dos óxidos constituintes do material. Também verifica-se que a amostra 10% CeO₂ contém aglomerados formados por bastões, entretanto com largura e comprimento inferiores aos observados para a amostra 20% CeO₂. Ademais, não se observou a formação de partículas anisotrópicas para o TiO₂ puro e para os materiais 30%, 40% e 50%; as micrografias desses dois últimos não são apresentadas.

Assim, observando-se a formação de partículas anisotrópicas apenas nos fotocatalisadores 10% CeO₂ e 20% CeO₂, buscou-se verificar a existência de uma correlação entre a morfologia das partículas e suas propriedades fotocatalíticas. Desta forma, os diferentes materiais preparados por precipitação foram submetidos ao teste fotocatalítico na degradação de uma solução aquosa de fenol. Inicialmente, a atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada no processo de fotocatalise heterogênea empregando-se radiações na região do visível, com comprimentos de onda maiores que 400 nm. Entretanto, apesar dos espectros de absorção dos óxidos mistos estarem deslocados para a região do visível, a utilização de uma lâmpada nessa região (superactínica TL 05, Philips) não produziu diferenças significativas entre a eficiência do processo de fotocatalise pelo TiO₂ puro e pelos óxidos mistos. Desta forma, os diferentes fotocatalisadores tiveram suas eficiências avaliadas conforme as condições apontadas no item 3.6.1, usando como fonte de radiação

uma lâmpada de vapor de mercúrio alta pressão de 125 W de potência (Phillips) com uma faixa de emissão que inclui o UV.

4.1.4 Teste fotocatalítico do TiO_2 puro e dos óxidos mistos

Na Figura 15 é apresentado o desempenho dos diferentes óxidos mistos na degradação de fenol pelo processo de fotocatalise heterogênea. Como controle do processo, realizou-se o tratamento da solução de fenol empregando apenas a radiação UV, na ausência de catalisador. Em cinco horas de tratamento, o processo puramente fotoquímico reduziu a concentração de fenol em modestos 8%.

Figura 15: Eficiência fotocatalítica dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 , preparados por precipitação e calcinados a 650 °C, na degradação de uma solução aquosa de fenol. Quantidade de catalisador: 0,5 mg L^{-1} , $[\text{Fenol}]_0$: 100 mg L^{-1} .

O TiO_2 puro reduziu em 50% a concentração inicial de fenol em cinco horas tratamento. Os fotocatalisadores 20% CeO_2 e 10 % CeO_2 apresentaram as melhores respostas fotocatalíticas, dentre todos os materiais utilizados. Em comparação ao TiO_2 puro, o processo de fotocatalise foi, respectivamente, 40% e 22% mais eficiente quando empregados os óxidos mistos 20% CeO_2 e 10% CeO_2 . Os fotocatalisadores contendo maiores quantidades de óxido de cério apresentam as piores respostas fotocatalíticas, sendo as eficiências desses materiais inferiores às do TiO_2 puro. Ao final das cinco horas de tratamento fotocatalítico da solução de fenol, avaliou-se a mineralização dos compostos orgânicos por análise de COT. Na Tabela 3 estão reunidos os valores de mineralização para o processo de fotocatalise heterogênea pelos diferentes óxidos mistos.

Tabela 3: Dados relativos ao processo de fotocatalise heterogênea empregando os óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 preparados por precipitação de calcinados a 650 °C. *mineralização para cinco horas do processo de fotocatalise.

	TiO_2	10% CeO_2	20% CeO_2	30% CeO_2	40% CeO_2	50% CeO_2
Mineralização (%)*	20	26	31	18	10	7
Constante aparente de velocidade (min^{-1})	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-4}$

Nota-se que os valores de mineralização para o processo de fotocatalise empregando os diferentes óxidos obedece à mesma tendência observada anteriormente para a redução na concentração de fenol. Os melhores resultados de mineralização foram obtidos para os fotocatalisadores 20% CeO_2 e 10% CeO_2 . Novamente, as amostras contendo maiores quantidades de cério passam a ser deletérias ao processo de fotocatalise. Importante destacar que todos os óxidos mistos possuem áreas superficiais superiores a do TiO_2 puro. Entretanto, os

fotocatalisadores 30% CeO₂, 40% CeO₂ e 50% CeO₂ possuem menor atividade fotocatalítica em comparação ao mesmo. Como este é um processo heterogêneo, na interface líquido/sólido, esperava-se que catalisadores com maior área superficial específica tivessem, proporcionalmente, uma maior quantidade de sítios catalíticos disponíveis. Entretanto, como evidenciado para este grupo de resultados, não foi observada uma relação direta entre atividade fotocatalítica e área superficial. Desta forma, a qualidade e o arranjo da superfície disponível na interface desempenha um papel fundamental na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea.

Como observado nos difratogramas anteriores, os óxidos mistos e o TiO₂ puro possuem o anatásio como polimorfo dominante do TiO₂ na composição de suas estruturas cristalinas. A presença do óxido de cério é benéfica ao processo de fotocatalise heterogênea até uma composição de 20% de CeO₂. Como as amostras 10% CeO₂ e 20% CeO₂ foram justamente aquelas que apresentaram formação de partículas com crescimento anisotrópico, provavelmente, as partículas com morfologia do tipo bastão possuem alguma característica estrutural que lhes confer maior atividade fotocatalítica. A fim de correlacionar esta morfologia com o desempenho fotocatalítico, a interface TiO₂ e CeO₂ das amostras de óxidos mistos foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

4.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

Na Figura 16 estão reunidas as micrografias dos diferentes fotocatalisadores obtidas por HR-TEM. Nota-se claramente a presença dos bastões formados na amostra 20% CeO₂, corroborando com as imagens exploratórias obtidas por SEM.

Figura 16: Micrografias do TiO_2 puro e dos óxidos mistos preparados por precipitação e calcinados a 650°C . A: TiO_2 ; B: 10% CeO_2 ; C: 20% CeO_2 ; D: 30% CeO_2 ; E: 40% CeO_2 ; F: 50% CeO_2 . Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Nas imagens obtidas via microscópio de transmissão, observa-se nítidamente que o fotocatalisador 10% CeO_2 também contém partículas do tipo bastão. Entretanto, os bastões formados nessa amostra possuem menores dimensões daqueles observados para 20% CeO_2 . Para o material 10% CeO_2 , as partículas anisotrópicas possuem entre 100 e 170 nm de diâmetro e os bastões encontram-se interconectados na forma de um emaranhado. Como apontado anteriormente pelas micrografias obtidas por SEM, tanto o TiO_2 puro quanto os outros óxidos mistos são formados por partículas com crescimento isotrópico. Apesar de nas micrografias apenas algumas regiões estarem visíveis, foram exploradas diversas regiões do porta-amostras contendo os fotocatalisadores, a fim de aumentar a amostragem para cada fotocatalisador. Além desses materiais, as partículas do CeO_2 puro também foram analisadas por HR-TEM. Na Figura 17 estão reunidas algumas imagens obtidas a partir do óxido de cério IV preparado por precipitação e calcinado a 650 °C.

Figura 17: Micrografias do CeO_2 puro preparado por precipitação e calcinado a 650 °C. A: CeO_2 em menor magnificação; B: CeO_2 em maior magnificação, tipicamente 600.000 vezes. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Nota-se que os aglomerados de CeO_2 são formados por cristalitos com diâmetro compreendido entre 15 e 20 nm. As suas partículas primárias possuíam morfologia retangular, sem sinal da formação de bastões – que apenas foi observada nas amostras de óxidos mistos. Logo, isenta a possibilidade de bastões nas partículas de CeO_2 ou de TiO_2 puros, seguiu-se com uma análise mais detalhada dos bastões formados nas amostras 20% CeO_2 e 10% CeO_2 .

Como discutido anteriormente, os difratogramas das amostras não apresentaram nenhum indício da formação de estrutura cristalina diferente daquelas provenientes dos óxidos de titânio e cérios puros individualmente, do tipo titanato de cério e correlatos. Contudo, ao se avaliar o fotocatalisador 20% CeO_2 em altas magnificações, tipicamente 600.000-800.000 vezes, notou-se que os bastões são formados por conjuntos de partículas primárias. Na Figura 18 é apresentada a região de um bastão da amostra 20% CeO_2 .

Figura 18: Micrografias obtidas por HR-TEM da amostra 20% CeO_2 -80% TiO_2 obtida por precipitação e calcinada a 650 °C. A: Interface de partículas primárias; B: Ampliação da região entre partículas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Na região em destaque na Figura 18A, nota-se que as partículas primárias não são aglomerados que coincidentemente formaram bastões. Na verdade, elas estão interconectadas, e sua disposição ao longo do bastão não é aleatória: os cristalitos possuem praticamente a mesma orientação cristalográfica, como claramente observado na Figura 18B no contorno de baixo ângulo. Essa morfologia anisotrópica do óxido misto 20% CeO₂ é resultado de um processo conhecido como acoplamento orientado (*oriented attachment*)⁸⁵. Em termos sucintos, este processo é regido por uma união ordenada das partículas primárias dos óxidos. Em consequência dessa ordenação, as partículas resultantes apresentam uma direção cristalográfica preferencial para seu crescimento. Assim, nesta direção de crescimento, a conexão entre as partículas primárias ocorre entre ângulo formado planos cristalográficos que possuem maior reatividade. Em outras palavras, todas as partículas interconectadas acabam por expor sempre um mesmo plano cristalográfico. Desta forma, além do crescimento em uma determinada direção, a superfície também expõe sempre a mesma terminação atômica de determinado plano cristalográfico. Para verificar esta hipótese, o 20% CeO₂ foi analisado pelo método do campo escuro.

Na Figura 19 observam-se as micrografias HR-TEM obtidas pelo método do campo escuro, formadas apenas pelos elétrons espalhados pelo espécime, que são removidos quando o microscópio é operado em modo normal⁸⁶. Como resultado, o contraste presente na amostra é devido unicamente da orientação cristalográfica das partículas presentes na amostra, de onde pode-se avaliar a extensão do mecanismo de acoplamento orientado na formação dos bastões formados na amostra 20% CeO₂. Na Figura 19A temos um bastão observado no modo normal no microscópio

de transmissão. Já na Figura 19B, vemos a imagem do mesmo bastão gerada no campo escuro.

Figura 19: Micrografias do material 20% CeO₂-80%TiO₂ preparado por precipitação e calcinado a 650 °C. A: Imagem gerada pelo método do campo claro; B: Imagem da mesma região de A gerada pelo método do campo escuro; C e D: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, no método do campo escuro.

Notam-se regiões brilhantes ao longo de todo o bastão, oriundas de partículas primárias alinhadas em uma mesma direção cristalográfica. A Figura 19C, mesmo sendo obtida em outra região do fotocatalisador, apresenta o mesmo padrão ao longo de toda a partícula. Comportamento semelhante foi observado na Figura 19D. Porém, pode-se notar um outro efeito, a formação de franjas de Moiré, resultado,

dentre outros motivos, da sobreposição de partículas que possuem planos cristalográficos idênticos⁸⁶. Estes resultados corroboram com a hipótese de que os bastões presentes nas amostras 20% CeO₂ e 10% CeO₂ são formados por partículas primárias conectadas ordenadamente ao longo de uma mesma direção cristalográfica. A amostra 10% CeO₂ também foi examinada para confirmar se os seus bastões formam-se de maneira similar ao observado para a 20% CeO₂. A Figura 20 apresenta a imagem obtida para uma região da amostra 10% CeO₂.

Figura 20: Micrografias da amostra 10% CeO₂ preparada por precipitação e calcinada a 650 C. A: duas partículas primárias conectadas; B: Ampliação da região destacada em A. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Na Figura 20A, da amostra 10% CeO₂, notam-se duas partículas primárias anexadas uma a outra, ao final de um bastão formado. A região destacada foi ampliada para uma melhor observação de interface das duas partículas, como mostra a Figura 20B. A região em destaque com um retângulo destaca a interface entre duas partículas, onde se nota que elas estão realmente interligadas, e não apenas coincidentemente sobrepostas. As duas setas indicam a possível orientação

obedecida pelos cristalitos ao se ligarem na formação dos bastões. As linhas claras e escuras são formadas pelo contraste entre os átomos que compõem a superfície das partículas primárias. A regularidade na distribuição destes átomos mostra que o material é cristalino. Ainda buscou-se determinar a direção que partículas primárias dos óxidos obedecem ao se interligarem. Para tanto, optou-se por realizar uma análise por difração de elétrons nas regiões dos bastões onde, claramente, se pode observar o alinhamento dos cristalitos (técnica também conhecida como nanodifração). A Figura 21 traz a imagem de duas partículas primárias da amostra 10% CeO_2 , em acoplamento orientado.

Figura 21: Micrografia da amostra 10% CeO_2 preparada por precipitação e calcinada a 650 °C. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Duas regiões nas partículas primárias foram selecionadas para a análise por difração de elétrons. Verificou-se que as duas partículas em questão são, a partir da extremidade, cristalitos do CeO_2 e do TiO_2 , respectivamente. Assim, os bastões

formados nos óxidos mistos contêm partículas de TiO_2 e CeO_2 . O resultado da difração de elétrons foi comparado com os padrões de difração dos diferentes polimorfos do TiO_2 . Constatou-se, assim, que essas partículas primárias são formadas por TiO_2 anatásio e CeO_2 cúbico, respectivamente. Através de uma comparação com padrões de difração, os *spots* (pontos brilhantes) presentes nas imagens foram indexados (atribuição dos planos cristalográficos) e, conseqüentemente, foi determinada a direção de crescimento dos bastões. Na Figura 22, observa-se uma ampliação na região observada na Figura 21.

Figura 22: Acoplamento orientado entre partículas de TiO_2 e CeO_2 . Micrografia obtida da amostra 10% CeO_2 preparada por precipitação e calcinada a 650 °C. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Com a indexação da difração de elétrons, verificou-se que as partículas de TiO_2 conectam-se com as de CeO_2 pela direção $[101]$ enquanto que as partículas de CeO_2 conectam-se pela direção $[022]$. Neste caso, em especial, foram feitas imagens das duas últimas partículas primárias que compõem o bastão. Na Figura 23, observam-se quatro partículas primárias componentes de um dos bastões da amostra 10% CeO_2 .

Figura 23: Micrografia da amostra 10% CeO_2 preparada por precipitação e calcinada a 650 °C. Partículas primárias de TiO_2 e CeO_2 em acoplamento orientado na formação dos bastões. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Nesta micrografia observam-se três partículas primárias de TiO_2 e uma de CeO_2 alinhadas ao longo de uma direção cristalográfica específica. Neste caso tem-se, ao longo do bastão, a seguinte sequência de partículas: TiO_2 - TiO_2 - CeO_2 - TiO_2 . Importante destacar que, nesta partícula anisotrópica, há a interface entre dois cristalitos de TiO_2 ; a direção de crescimento entre duas partículas primárias do dióxido de titânio é $[101]$, a mesma anteriormente observada para a interface TiO_2 - CeO_2 . Seguindo a sequência de cristalitos, a partir da interface TiO_2 - CeO_2 , o cristalito de CeO_2 orientou-se na direção $[022]$. Após este último, tem-se outro cristalito de TiO_2 com direção $[101]$. Na Figura 24, observa-se mais claramente a direção de crescimento. Desta forma, os bastões presentes nas amostras 20% CeO_2 e 10% CeO_2 são constituídos por cristalitos do TiO_2 e CeO_2 , formados pelo mecanismo de acoplamento orientado nas direções $[101]$ e $[022]$ para o TiO_2 e CeO_2 , respectivamente.

A formação de partículas anisotrópicas com morfologia do tipo bastão é também observada na literatura para o dióxido de titânio. Banfield e col.⁸⁷ foram os primeiros a observarem a formação de partículas anisotrópicas de TiO_2 pelo mecanismo de acoplamento orientado, as partículas foram preparadas pelo método sol-gel e submetidas a tratamento hidrotermal. Os autores observaram que os cristalitos de TiO_2 cresceram ao longo das direções $[101]$ e $[001]$ em diferentes condições experimentais, seguindo um mecanismo de conexão de cristalitos pelas regiões onde as superfícies são mais reativas, tipicamente regiões formadas pelo planos cristalográficos $[112]$.

Figura 24: Micrografia do cristalito de TiO_2 presente em uma partícula anisotrópica formada no óxido misto 10% CeO_2 . Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Ribeiro e col.⁸⁸ estudaram o crescimento anisotrópico de nanobastões de rutilo, formados pela decomposição de complexos de titanioperóxido por tratamento hidrotermal. Os autores concluíram que a morfologia anisotrópica dos bastões de rutilo foram resultado de crescimento por mecanismo de acoplamento orientado ao longo da direção [001]. Outro trabalho que mostrou o crescimento anisotrópico do TiO_2 foi produzido por Chun e col.⁸⁹, no qual os autores observaram o crescimento de partículas alongadas de TiO_2 anatásio. As partículas, de 40 nm de comprimento de 4 nm de diâmetro, cresceram seletivamente ao longo da direção [001]. Alimohammadi e col.⁹⁰ estudaram a agregação de nanocristais de TiO_2 empregando

simulações de dinâmica molecular (sem solvente explícito), concluindo que os nanocristais de anatásio tendem a se agregar espontaneamente no encontro das faces (101) e (001) e, mais raramente, da (112). Penn e col.⁹¹, trabalhando em condições de tratamento hidrotermal, sugerem que a agregação entre cristalitos ocorre preferencialmente pela face (112) do anatásio, que possui maior reatividade. O mecanismo de *oriented attachment* serve para reduzir a energia de superfície total das partículas, com a agregação dos cristalitos⁸⁷.

Poucos trabalhos mostram a formação de partículas anisotrópicas por óxidos de elementos distintos. Ribeiro e col.⁹² observaram a formação de heteroestruturas para $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ pelo mecanismo de acoplamento orientado. Para tanto, os autores empregaram o método hidrotermal na obtenção dos materiais e, com imagens obtidas *in situ* (HR-TEM), verificaram a rotação das partículas primárias em direção de uma colisão orientada entre os cristalitos. Os cristalitos de TiO_2 rutilo alinharam-se com o SnO_2 , cassiterita, pelas direções [110] e [110], respectivamente. Estes resultados sustentaram a hipótese da formação de heteroestruturas $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ pelo mecanismo de acoplamento orientado.

É importante notar que em todos os trabalhos apontados acima, que apresentam partículas com morfologia anisotrópicas formadas via mecanismos de acoplamento orientado, incluíram uma etapa de tratamento hidrotermal em seus métodos de preparação. Entretanto, no presente trabalho o tratamento hidrotermal não foi empregado em nenhuma etapa do procedimento experimental para a obtenção dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 . Como a formação de partículas anisotrópicas por acoplamento orientado envolve a orientação dos cristalitos em uma direção específica de crescimento, a superfície destas partículas é possivelmente composta por um plano cristalográfico privilegiado, que se repete em

função da agregação orientada das partículas primárias. Assim, do ponto de vista catalítico, caso a agregação dos cristalitos, em uma orientação preferencial, resulte na exposição de planos cristalográficos mais ativos, a superfície destas partículas anisotrópicas pode levar à formação de superfícies mais eficientes do ponto de vista catalítico.

Ao correlacionar a atividade fotocatalítica dos óxidos mistos de TiO_2 e CeO_2 com a morfologia das partículas, notou-se que o processo de fotocatalise heterogênea foi mais eficiente na degradação de fenol quando empregados os fotocatalisadores 10% CeO_2 e 20 % CeO_2 , o que sugere que essa atividade fotocatalítica está relacionada com a formação das partículas com morfologia anisotrópica nesses materiais. A superfície dos bastões, com planos cristalográficos privilegiados, pode ser mais propícia para a adsorção de moléculas de água e do poluente. Assim, pode-se intensificar a produção de espécies radicalares, bem como a interação das moléculas de fenol com as vacâncias h^+ fotogeradas na superfície do catalisador. Em combinação, esses dois efeitos podem levar a um aumento na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea. Importante destacar que, na literatura, os trabalhos pautados na preparação de materiais baseados na interação entre TiO_2 e CeO_2 não direcionaram os estudos para a possibilidade de formação de partículas anisotrópicas^{93,94,95,96}, terreno no qual o presente trabalho parece lançar novas luzes.

4.2. Óxidos de TiO_2 dopados com CeO_2 no processo de fotocatalise heterogênea na degradação de fenol

A interação entre os óxidos de titânio e cério, nos óxidos mistos obtidos por precipitação, permitiu observar efeitos interessantes do ponto de vista estrutural e

morfológico. Assim, estudou-se novamente a união entre estes dois óxidos, porém agora utilizando um método diferente de preparação dos fotocatalisadores: o método sol-gel. Desta forma, preparou-se o TiO_2 puro, como material de referência, e o TiO_2 dopado com diferentes quantidades de CeO_2 , mais especificamente: 0,5%, 1%, 2,5% e 5% (porcentagem molar). Pode-se assim avaliar a influência de pequenas quantidades de óxido de cério na matriz de titânio e suas implicações nas características estruturais, morfológicas e, por fim, nas propriedades fotocatalíticas dos materiais, sempre em comparação ao TiO_2 puro. Para tanto, após a obtenção dos materiais, avaliaram-se suas propriedades fotocatalíticas na degradação de solução aquosa de fenol pelo processo de fotocatalise heterogênea.

4.2.1. Adsorção de N_2

A textura dos materiais sintetizados por sol-gel, TiO_2 dopados com CeO_2 , foi avaliada por isotermas de sorção de N_2 . A partir das isotermas, pôde-se avaliar porosidade, distribuição de tamanho de poros, forma de poro, bem como determinar a área superficial específica dos materiais. Conforme já mencionado, estes parâmetros possuem grande importância em sistemas de catálise heterogênea que envolvam, por exemplo, uma interface sólido/líquido, uma vez que a superfície envolvida desempenha um papel preponderante na eficiência global do processo de fotodegradação. As características de um determinado material influenciam a forma de sua isoterma de adsorção e dessorção. Assim, o perfil destas curvas pode ser correlacionado com a textura do material. Na Figura 25, observam-se as isotermas de adsorção e de dessorção do TiO_2 puro calcinado a 400 °C. De acordo com a classificação da IUPAC, a sua isoterma de adsorção é do tipo IV. Este perfil é característico de sólidos contendo mesoporos, com raios compreendidos entre 2 e 50 nm. A isoterma de adsorção é construída medindo-se a quantidade de N_2

adsorvida no sólido para valores crescentes de pressão até atingir a sua saturação ($P/P_0 = 1$). Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Quando essas isotermas não são coincidentes, observa-se a formação de histerese na isoterma de dessorção, que resulta da diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação do gás nos poros do sólido – sua forma é principalmente determinada pela geometria desses poros^{82,97}.

Figura 25: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 para o TiO_2 puro preparado por sol-gel e calcinado a $400^\circ C$.

Como acontece com as isotermas de adsorção, o perfil da histerese, como ferramenta para definir a forma dos poros⁸², possui uma classificação estabelecida pela IUPAC. Desta forma, a histerese observada na isoterma de sorção do TiO_2 puro calcinado a $400^\circ C$ é classificada como sendo do tipo H2, característica de materiais mesoporosos com geometria cilíndrica ou do tipo “frasco tinteiro”, onde o diâmetro interno do poro é maior que o diâmetro de sua entrada. As isotermas de sorção do

TiO₂ puro e dopado com diferentes quantidades de CeO₂, ambos calcinados a 400 °C, estão agrupadas na Figura 26. O TiO₂ dopado com CeO₂ possui uma estrutura de poros semelhante a apresentada pelo TiO₂ puro. Assim, os materiais contendo cério produzem isotermas de adsorção do tipo IV e histereses do tipo H2. O perfil das isotermas de sorção dos materiais contendo cério é similar a isoterma do TiO₂ puro, notando-se, entretanto, que essas isotermas se encontram deslocadas para valores maiores de volume de N₂ adsorvido. Para valores de pressão parcial de N₂ $P/P_0 = 0,3$, o volume de gás adsorvido no TiO₂ puro foi de 32 cm³g⁻¹. Já para o TiO₂ dopado com 5% de CeO₂, por exemplo, para a mesma pressão parcial, o volume de nitrogênio adsorvido foi de 46 cm³g⁻¹. O deslocamento para valores maiores de volume adsorvido é indício que o TiO₂ dopado com 5% de CeO₂ possui maior área superficial específica e/ou maior quantidade de poros.

O deslocamento da isoterma de sorção para volumes maiores de nitrogênio foi observado para todas as amostras contendo cério na matriz de TiO₂. Observando-se o perfil das isotermas, nota-se que a histerese ocorre no mesmo intervalo de pressão parcial de nitrogênio, $0,4 \leq P/P_0 \leq 0,7$, para todos os materiais.

Figura 26: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de CeO_2 , preparados por sol-gel e calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir da forma das isotermas de adsorção, em associação com o formato da histerese, estes materiais podem ser classificados como mesoporosos. E como as características individuais das histereses são também semelhantes, espera-se que esses materiais possuam poros com geometria e dimensões igualmente similares, independentemente da quantidade de cério utilizada na dopagem do TiO_2 . Tendo em vista que as amostras são mesoporosas, empregou-se o método BJH para o cálculo das dimensões dos poros, utilizando-se o ramo da dessorção das isotermas de sorção dos materiais. Os resultados obtidos para os diferentes materiais sintetizados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Influência da presença e da quantidade de cério na textura do TiO_2 . Amostras preparadas por sol-gel e calcinadas a 400 °C.

	Raio de poro* (nm)	V_{total} de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)**	Área sup. esp. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)***
TiO_2	1,6	0,09	102
0,5 % CeO_2	1,7	0,12	121
1 % CeO_2	1,7	0,12	131
2,5 % CeO_2	1,8	0,11	137
5 % CeO_2	1,7	0,11	143

* Obtido do ramo da dessorção; ** V_{total} : volume total de poro, calculado pelo método BJH; *** Área superficial específica, calculada pelo método de BET.

Independentemente da quantidade de cério, o diâmetro médio dos poros presentes nos materiais não sofreu alterações, os poros apresentaram um raio médio de 1,7 nm. A dopagem do TiO_2 também influenciou a área superficial específica dos materiais, calculada pelo método BET⁹⁸. Observa-se uma relação direta entre a quantidade de cério utilizada e a área superficial do material. Obteve-se até um valor aproximadamente 40% superior ao TiO_2 puro. Apesar da recomendação de utilizar o ramo da dessorção para o cálculo do raio de poro da maioria dos materiais porosos, no caso dos materiais contendo uma distribuição não regular de raios de poro, a utilização do ramo da adsorção conduz a um conjunto de dados mais representativo da distribuição de raios de poros⁹⁹. No caso do óxido de titânio puro e dopado com CeO_2 , as histereses observadas em suas isotermas de sorção, do tipo H2, caracterizam poros com geometria não regular, do tipo frasco tinteiro, e com uma ampla distribuição de tamanhos. Desta forma, para uma caracterização mais criteriosa dos poros presentes nestas amostras, realizou-se uma comparação entre os resultados obtidos no ramo da adsorção com aqueles

obtidos no ramo da dessorção. Na Figura 27, são apresentados os resultados obtidos para as diferentes amostras.

Figura 27: Comparação da distribuição de raio de poros utilizando a isoterma de adsorção (Ads) e dessorção (Des) para o TiO₂ puro e dopado com CeO₂ calcinados a 400 °C. Distribuição gerada pelo método BJH.

Nota-se uma discordância entre os resultados gerados pelos diferentes ramos da isoterma de sorção dos materiais. A distribuição de raios dos poros presentes nas amostras, quando calculada pelo ramo da dessorção, é estreita, produzindo um valor de raio médio de poros em torno de 1,7 nm, para todas as amostras. Porém, para o ramo da adsorção, observa-se que a distribuição dos raios de poros é relativamente larga, variando entre 1 e 3,5 nm, independentemente da quantidade de cério. Ademais, o interior dos poros possui diâmetros variados, como observado pela distribuição larga de raios de poros, enquanto sua entrada, um gargalo, possui um diâmetro médio de aproximadamente 3,4 nm, para todas as amostras, como demonstrado na Tabela 5. Importante destacar que todas as amostras possuem o mesmo perfil de distribuição de raios de poro, o que corrobora com os padrões de histerese apresentados pelas isotermas de sorção. Portanto, supõe-se que o TiO_2 puro e dopado com cério são materiais mesoporosos, com geometria de poros do tipo frasco tinteiro.

Tabela 5: Característica de poros do TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de cério. Diâmetro e volume total de poros calculados pelo método BJH, para os ramos de adsorção (Ads) e dessorção (Des).

	d_{méd} de poro (Ads) (nm)	d_{méd} de poro (Des) (nm)	V_(Ads) poro (cm³nm⁻¹g⁻¹)	V_(Des) poro (cm³nm⁻¹g⁻¹)
TiO₂	4,4	3,2	0,098	0,10
0,5% CeO₂	3,9	3,4	0,12	0,13
1% CeO₂	3,9	3,4	0,11	0,12
2,5% CeO₂	4,6	3,6	0,11	0,13
5% CeO₂	4,2	3,4	0,11	0,13

Notadamente, alguns parâmetros de textura do TiO_2 são alterados na presença do cério, principalmente a área superficial. Analisando-se os dados relativos a raio de poros e volume total de poros, pode-se estabelecer uma correlação com as variações observadas nas áreas superficiais específicas dos materiais. Apesar do claro aumento na área superficial em função da presença de cério na matriz de TiO_2 , os parâmetros de raio de poros não apresentam alterações tão significativas. Porém, para o volume total de poro, que remete à quantidade de poros presentes no material, nota-se que a presença do cério leva a valores maiores do que os observados para o TiO_2 puro, independentemente do ramo escolhido para o cálculo. Possivelmente, a maior quantidade de poros presentes na amostra aumenta o número de sítios disponíveis para a dessorção de moléculas de N_2 e, conseqüentemente, a área superficial específica do material.

Para uma avaliação mais objetiva do efeito do cério na estrutura de poros do TiO_2 , as amostras foram sinterizadas em uma temperatura superior aos 400 °C inicialmente utilizados, especificamente, calcinou-se os materiais a 650 °C. Na Figura 28, nota-se uma mudança no perfil das isotermas de sorção dos materiais, o que se correlaciona com uma mudança na textura dos óxidos de titânio puro e dopados com cério. Dentro do grupo das amostras calcinadas a 650 °C, nota-se que as isotermas de sorção dos materiais dopados com cério possuem perfis distintos do TiO_2 puro. A isoterma de adsorção do TiO_2 puro calcinado a 650 °C possui uma classificação diferente daquela observada para o material calcinado a 400 °C, passando de um perfil de tipo IV (material mesoporoso) para tipo II (materiais não porosos ou macroporosos). Com efeito, também observa-se na Figura 28 a ausência de histerese na sua isoterma de sorção, ou seja, o material não possui poros na

região de mesoporos, o que confirma a sua classificação com um perfil de tipo II e justifica a sua baixa área superficial.

Figura 28: Efeito do cério no perfil das isotermas de sorção de N_2 do TiO_2 puro e dopado com cério. Amostras preparadas por sol-gel e calcinadas a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analogamente, o aumento da temperatura de calcinação altera o perfil das isotermas de sorção do TiO_2 dopado com cério. A classificação das isotermas de adsorção não sofre alterações, mantendo-se como do tipo IV. No entanto, a histerese observada nas amostras calcinadas a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ modifica-se. Na Figura 29 é evidenciado o efeito da temperatura nas isotermas de sorção das amostras.

Figura 29: Efeito da temperatura no perfil das isotermas de sorção do TiO_2 puro e dopado com 0,5% de CeO_2 .

Ao contrário do observado para o TiO_2 puro, em que o aumento da temperatura de calcinação extinguiu os mesoporos da amostra, a presença do cério contribuiu para conservar os mesoporos, independentemente da sua quantidade nos materiais. As amostras contendo cério apresentaram uma conversão dos perfis de suas isotermas, passando de histereses do tipo H2 para o tipo H1 mediante o aumento da temperatura de calcinação. As histereses do tipo H1 são características de materiais contendo mesoporos com geometria cilíndrica bem definida ou aglomerados compactos formados por partículas de morfologia esférica (esferas relativamente uniformes). Considerando que suas isotermas do tipo H1 (poros cilíndricos) espera-se que a distribuição de tamanho dos poros para ambos os ramos da isoterma de sorção apresentem resultados similares, ou seja, o interior e a entrada dos poros devem apresentar o mesmo diâmetro. Assim, realizou-se a análise de distribuição de raios de poros para as amostras de TiO_2 dopadas com

cério, já que o TiO_2 puro calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ não apresentou porosidade. Na Figura 30 são apresentados os dados comparativos entre os materiais.

Figura 30: Distribuição de raios de poros para as amostras de TiO_2 dopadas com 0,5 e 5% de CeO_2 calcinadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Análise pelo método BJH.

Observa-se que para ambas as amostras, inclusive para as outras amostras contendo cério (não apresentadas), ocorre uma diferença notória entre os valores calculados a partir dos ramos de dessorção e adsorção. A distribuição de raios de poros oriunda do ramo da adsorção está deslocada para valores maiores em relação à distribuição obtida do ramo da dessorção. Nota-se que, novamente, a entrada dos poros possui um raio inferior ao raio interno dos mesmos poros. Esta constatação leva-nos a classificar a histerese presente nas amostras contendo cério como sendo do tipo H2 (geometria dos poros do tipo frasco tinteiro), não alterada pelo aumento

da temperatura de calcinação dos materiais. Entretanto, ocorre um aumento nas dimensões dos poros presentes nas amostras, em comparação aos valores anteriormente observados para as amostras calcinadas a 400 °C. Na Figura 31 observa-se a diferença entre o diâmetro de poros na sua entrada e em seu interior.

Figura 31: Raio médio de poro obtido pelo ramo da adsorção e dessorção para o TiO_2 dopado com CeO_2 . Amostras calcinadas a 650 °C. Método BJH.

Observa-se uma diferença entre o raio da entrada e do interior dos poros, para todas as amostras, indo de aproximadamente 2,9 nm, para as amostras contendo 0,5% de cério, até 1,9 nm, para as amostras contendo 5% de cério. Nesse caso, a quantidade de cério modifica as propriedades texturais das amostras. Analisando-se os valores obtidos para o ramo da dessorção, tem-se que o aumento na quantidade de cério diminui o diâmetro médio dos poros, passando de 14 nm

para 6 nm nas amostras contendo 0,5 e 5% de CeO_2 , respectivamente. Esta tendência é também observada para os valores obtidos do outro ramo da isoterma de sorção dos materiais. O incremento na temperatura de calcinação acarreta aumento do raio médio de poro do fotocatalisador contendo 5% de CeO_2 , passando de 1,7 para 3,2 nm em relação às temperaturas de calcinação de 400 e 650 °C, respectivamente. Comparativamente, para o material contendo 5% de CeO_2 o raio cresce de 1,7 para 7,2 nm, aumento de quatro vezes no raio de poro para a amostra calcinada a 400 °C. De um modo geral, o aumento na temperatura de calcinação causou alterações na textura dos materiais, independentemente da quantidade de cério presente nas amostras. Na Tabela 6, são apresentados alguns parâmetros de textura oriundos de análises das isotermas de sorção dos materiais.

Tabela 6: Parâmetros de textura do TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de cério. Materiais calcinados a 650 °C.

	Raio de poro (Ads)	Raio de poro (Des)	V_{total} de poro (Des)	Área sup. esp.
	(nm)*	(nm)*	($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)*	($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)**
TiO_2	-----	-----	-----	5
0,5% CeO_2	10,1	7,2	0,09	27
1% CeO_2	6,9	4,2	0,10	34
2,5% CeO_2	5,2	3,5	0,11	43
5% CeO_2	5,1	3,2	0,13	81

* Parâmetros obtidos pelo método BJH; ** área superficial específica calcula a partir do método BET.

Nota-se que, apesar do aumento do raio médio de poros para as amostras calcinadas a 650 °C, a área superficial dos materiais diminui quando comparada com os mesmos materiais calcinados a 400 °C. A maior diminuição na área superficial específica foi observada para o TiO_2 puro, cuja área inicial de $102 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ passou a 5

m^2g^{-1} em função do aumento da temperatura de calcinação, essa ausência de poros no material resulta possivelmente na diminuição drástica da área superficial específica. Para o caso do 0,5% CeO_2 , a área superficial específica passou de $121 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto o 5% CeO_2 experimentou uma mudança de $143 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $81 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ com o aumento da temperatura. Todos os materiais contendo cério tiveram uma diminuição de sua área superficial específica, não acompanhada pelo TiO_2 puro. Contudo, nota-se que a estrutura de mesoporos foi conservada. Obviamente ocorreu uma alteração na característica dos poros dos materiais, principalmente em relação às suas dimensões. Porém, a manutenção dos mesoporos promovida pelo cério determina uma maior resistência do material ao efeito da temperatura nas mudanças texturais, em comparação ao TiO_2 puro. Ademais, o aumento na temperatura de calcinação pode resultar em uma transformação de polimorfos dos materiais, correlações que serão investigadas mais adiante, no item 4.2.2.

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras contendo cério, a quantidade deste lantanóide modifica a textura dos materiais, sendo possível correlacionar os parâmetros de textura do material com a quantidade de cério presente na sua matriz de TiO_2 . A Figura 32 relaciona a área superficial e o diâmetro médio de poro com a quantidade de óxido de cério para os materiais calcinados a 650°C . Primeiramente, o TiO_2 puro não contém mesoporos e, conseqüentemente, sua área superficial é menor se comparada as das amostras contendo cério. Optou-se, nesta etapa, por realizar as comparações utilizando os valores de diâmetro de poros obtidos pelo método BJH no ramo da dessorção das isothermas dos materiais. Entretanto, as mesmas conclusões podem ser obtidas para os valores gerados do ramo da adsorção. Atendo-se ao grupo das amostras contendo cério, observa-se

que o aumento na quantidade do CeO_2 na matriz de TiO_2 promove diminuição no diâmetro médio dos mesoporos presentes nas amostras – uma grande diferença de valores é observada entre 0,5% CeO_2 e 1% CeO_2 , onde o diâmetro de poro passa de 14 para 8 nm.

Figura 32: Correlação entre área superficial específica e diâmetro médio de poro das amostras de TiO_2 puro e contendo CeO_2 , calcinadas a 650 °C.

Observa-se uma tendência de queda dos diâmetros de poro com o aumento da quantidade de cério. Todavia, as diferenças nos diâmetros médios dos mesoporos são menores e há aumento na área superficial dos materiais. Isto em princípio, é contraditório, visto que, intuitivamente, um material contendo poros com diâmetros maiores deveria disponibilizar maior área para a adsorção de moléculas de nitrogênio, o que se converteria em um aumento na área superficial específica,

ou seja, em uma relação direta entre diâmetro de poro e área superficial específica. Entretanto, analisando-se o volume total de poros presentes nas amostras, nota-se uma relação inversa. Na Figura 33 faz-se uma correlação entre o volume total de poro e o diâmetro médio de poro.

Figura 33: Correlação entre volume total de poros e diâmetro de poros para as amostras de TiO_2 dopadas com CeO_2 . Amostras calcinadas a 650°C . Parâmetros obtidos pelo método BJH.

Assim como a área superficial específica, são observados maiores valores de volume total de poros para as amostras que contêm maiores quantidades de cério. Desta forma, dado que o volume de poros tem uma correlação direta com a área superficial dos materiais, vem que os materiais contendo poros com dimensões inferiores possuem uma maior quantidade de poros presentes nas amostras, o que se reflete nas maiores áreas superficiais dos mesmos. Portanto, o cério, quando presente na matriz do TiO_2 , induz à conservação da estrutura de poros, mesmo após

calcinações a 650 °C. Logo, o aumento da temperatura de calcinação se reflete na alteração de parâmetros como área superficial, dimensão de poros e volume de poros dos materiais dopados, porém com as mesmas características mesoporosas, devidamente “tamponadas” pelo cério. Concomitantemente, o TiO_2 puro sofre uma drástica transição, apresentando-se mesoporoso a 400 °C e macroporoso a 650 °C.

Os poros presentes em materiais preparados por sol-gel, quando na ausência de templates, são normalmente formados pelos espaços vazios existentes entre as nanopartículas dos respectivos óxidos que os originam. Assim, um aumento na temperatura de calcinação desses materiais geralmente ocasiona o crescimento das partículas e, conseqüentemente, altera as dimensões dos poros. As diferenças de texturas em função da temperatura de calcinação mostram que o cério possivelmente inibe o crescimento das partículas, já que a presença do cério parece preservar a estrutura de mesoporos. Se os poros são, enfim, formados dos interstícios entre as nanopartículas, então o cério está, provavelmente, retardando o processo de crescimento das mesmas. Já no caso do TiO_2 puro, ao contrário, as mudanças na área superficial, volume de poros e raio de poros foram causadas pelo crescimento das partículas de óxido de titânio, nesse caso não inibidas pela presença de cério.

4.2.2. Difração de raios X

Nesta etapa foi analisada a estrutura cristalina do TiO_2 puro e dopado com CeO_2 por difração de raios X, em que se pôde avaliar a influência do cério, na estrutura do TiO_2 , nas temperaturas de calcinação de 400 °C e 650 °C. Na Figura 34 é apresentado o difratograma do TiO_2 puro. Comparando-se o difratograma dessa amostra com as fichas cristalográficas do óxido de titânio padrão (que acompanha o

equipamento), nota-se que os polimorfos anatásio e brookita coexistem na amostra calcinada a 400 °C. Assim, foram indexados os picos mais representativos para cada um dos polimorfos.

Figura 34: Difratoograma do TiO_2 puro calcinado a 400 °C preparado por sol-gel. A: Indexação para o polimorfo anatásio; B: Indexação para o polimorfo brookita.

A difração mais intensa do TiO_2 puro encontra-se em $2\theta=25,25^\circ$. Entretanto, de acordo com as fichas cristalográficas, o intervalo $24 \leq 2\theta \leq 26$ pode ser atribuído tanto a cristallitos (101) do anatásio, como (120) e (111) da brookita. O pico presente nesta região do difratograma pode ser atribuído à contribuição desses dois polimorfos. Esta dificuldade de indexação é recorrente, salvo para o pico de difração em $2\theta=30,7^\circ$, que é característico do plano (121) da brookita. Apesar desta duplicidade nas atribuições, tanto o anatásio quanto a brookita encontram-se presentes nas amostras e nenhuma difração característica da estrutura cristalina do rutilo foi observada. Com a identificação dos polimorfos presentes, realizou-se uma análise dos difratogramas referentes as amostras de óxido de titânio dopado com cério, como mostrado na Figura 35.

Figura 35: Difratoograma das amostras de TiO₂ puro e dopado com cério preparadas por sol-gel e calcinado a 400 °C.

Nota-se que o perfil dos difratogramas das amostras contendo cério é similar ao observado para o óxido de titânio puro. Novamente, o plano (121) da brookita é claramente notado nas amostras contendo cério. Desta forma, em acordo com a discussão anterior, os mesmos polimorfos do TiO_2 estão presentes nas amostras de TiO_2 preparadas na presença de cério. Após uma comparação dos difratogramas com diferentes fichas cristalográficas referentes ao CeO_2 e a outros materiais, como os titanatos de cério, não se verificou a presença de picos relacionados ao óxido de cério e, deste modo, nenhuma informação cristalográfica sobre o dopante foi obtida nas amostras calcinadas a 400 °C. Possivelmente, as baixas quantidades de dopante na matriz do óxido de titânio não puderam ser detectadas por difração de raios X^{100} . Logo, para a calcinação realizada a 400 °C, as amostras de TiO_2 puro e dopada com diferentes quantidades de cério apresentam uma mesma mistura de polimorfos do TiO_2 , e a presença do cério não implicou em nenhuma mudança na estrutura cristalina do óxido de titânio.

Como apontado na seção anterior, os materiais foram calcinados a 650 °C visando verificar o efeito da temperatura de calcinação na sua estrutura cristalina. Na Figura 36 é apresentado o difratograma do TiO_2 puro calcinado a 650 °C. Nota-se que o perfil de difração é distinto daquele observado para a amostra calcinada a 400 °C. Visualmente, a largura a meia-altura dos picos de difração é mais estreita, indício de material com alta cristalinidade¹⁰⁰. A indexação dos picos dos difratogramas revelou que o único polimorfo presente no TiO_2 puro calcinado a 650 °C é o rutilo. Nota-se uma boa correlação entre os picos de difração da amostra e as reflexões dos planos cristalográficos do rutilo, como no caso de $2\theta=27,55^\circ$, que possui boa correlação com o plano (110) do padrão de difração deste polimorfo do TiO_2 . Assim, com o aumento da temperatura de calcinação não se verifica a

presença dos polimorfos anatásio e brookita na amostra, já que, quando o TiO_2 é calcinado em temperaturas que disponibilizam altas energias ao sistema, ocorre a conversão dos polimorfos metaestáveis, anatásio e brookita, à estrutura cristalina mais estável termodinamicamente, a do polimorfo rutilo¹⁰¹. Correlacionando as informações obtidas pelas isotermas de sorção de N_2 com a difração de raios X dos materiais, nota-se que a transição dos polimorfos do TiO_2 foi acompanhada da eliminação dos poros anteriormente presentes na amostra calcinada a 400 °C, o que leva a uma diminuição da área superficial específica do TiO_2 puro calcinado a 650 °C.

Figura 36: Difratoograma do TiO_2 puro calcinado a 650 °C preparado por sol-gel. Indexação para o polimorfo rutilo.

A partir da literatura, sabe-se que a transição anatásio-rutilo inicia-se com a nucleação do rutilo nas partículas de anatásio e, posteriormente, o núcleo de rutilo avança através de toda a partícula do anatásio. Assim, a transição do polimorfo metaestável para estável sofre influência do grau de empacotamento e do tamanho de suas partículas, uma vez que partículas com dimensões reduzidas tendem a apresentar um maior número de defeitos de superfície, que abrigam um maior número de sítios de nucleação, o que contribui para a transição de fase no TiO_2 ¹⁰². Na Figura 37 estão dispostos os difratogramas do TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de óxido cério calcinados a 650 °C.

Como apontado anteriormente, nenhum pico de difração referente ao CeO_2 foi observado quando as amostras foram calcinadas a 650 °C. Diferente do observado para as amostras calcinadas a 400 °C, as amostras de TiO_2 dopadas com cério apresentam uma composição de polimorfos diferentes daquela do óxido de titânio puro calcinado a 650 °C, uma mistura de anatásio, brookita e rutilo. Os picos mais representativos dos polimorfos anatásio e brookita encontram-se nas regiões $2\theta \approx 25,5^\circ$ e $2\theta \approx 30,9^\circ$, respectivamente. A presença do rutilo é comprovada pela difração na direção [110], em $2\theta \approx 27,5^\circ$. À medida que aumenta a quantidade de cério nas amostras, nota-se uma diminuição da intensidade do pico em $2\theta \approx 27,5^\circ$ em relação ao pico em $2\theta \approx 25,5^\circ$, efeito bem nítido comparando-se as diferentes amostras.

Figura 37: Difrátogramas do TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de cério preparados por sol-gel e calcinados a 650°C .

A intensidade dos picos de difração, dentre outras coisas, é proporcional às direções de crescimento e, desta forma, à quantidade do polimorfo presente na amostra. Importante destacar que, apesar de terem sido calcinadas na mesma temperatura (650 °C), a presença do cério na matriz de TiO_2 altera a composição dos polimorfos presentes no óxido de titânio puro e dopado. E, sabendo-se que a transição anatásio-rutilo é influenciada por fatores como impurezas presentes no anatásio, condição de preparação, precursores empregados, dopantes e, também, pela morfologia das partículas¹⁰³, vem que a presença do cério alterou as características dessas transições de fase entre os polimorfos metaestáveis (anatásio/brookita) e o mais estável (rutilo). Neste sentido, Banfield e col.¹⁰⁴ observaram que a nucleação do rutilo se inicia na interface de duas partículas de anatásio, seguida de crescimento através desta. A formação das partículas de rutilo, portanto, ocorre com a formação de um núcleo que cresce a partir do “pescoço” formado entre duas partículas de anatásio, por difusão da superfície das mesmas para o seu interior.

Tendo em vista que este fenômeno ocorre na interface entre as partículas de anatásio, realizou-se um cálculo do tamanho de cristalito para as amostras de TiO_2 puro e dopadas com cério, calcinadas a 400 e 650 °C. Na Figura 38 estão dispostos os valores obtidos para os planos (101) e (110) do anatásio e rutilo, respectivamente.

Figura 38: Efeito do cério no tamanho de cristalito do TiO_2 puro e dopado, preparados por sol-gel e calcinados a 400 °C e 650 °C. Tamanho de cristalito calculado a partir da equação de Scherrer. O ponto em $x=0$, que representa o TiO_2 puro, não foi calculado para a direção (101) do anatásio na temperatura de calcinação de 650 °C (rutilo puro).

Nota-se que não há alteração significativa nos tamanhos de cristalitos em função da quantidade de cério nas amostras calcinadas a 400 °C. Ocorre uma ligeira diminuição no tamanho das partículas de anatásio para os materiais contendo cério, o cristalito de anatásio do TiO_2 5% CeO_2 é aproximadamente 4 nm menor que o do óxido de titânio puro. Com o aumento na temperatura de calcinação para 650 °C, nota-se nitidamente um aumento no diâmetro das partículas de anatásio, especificamente para o caso do TiO_2 1% CeO_2 , com um aumento de 12 para 20 nm, quando aumenta-se a temperatura de 400 para 650 °C.

De maneira geral, para os materiais em que os polimorfos anatásio e rutilo coexistem, os cristalitos do rutilo são maiores que os do anatásio, sendo a diferença

de diâmetro de aproximadamente 10 nm para todas as amostras. Quando esta comparação é realizada entre os materiais calcinados nas duas temperaturas, os cristalitos de rutilo são cerca de 3 vezes maiores que os do anatásio. A partir dos valores de tamanho de cristalito para os materiais calcinados a 400 °C e 650 °C, é nítida a diferença de tamanho das partículas do anatásio e rutilo presentes na mesma amostra. Este é um indicativo de que as partículas de rutilo crescem rapidamente para dimensões maiores durante a transição dos polimorfos. A transformação anatásio-rutilo envolve a contração da estrutura de oxigênios ao redor do titânio e um movimento cooperativo dos íons para o rearranjo da rede cristalina do material. Não é simples encontrar uma relação conclusiva entre transformação anatásio-rutilo e crescimento dos cristalitos. Entretanto, sabe-se que a transformação de fases cristalinas e o comportamento de sinterização, assim como o aumento da densidade dos materiais, estão inter-relacionados^{105,106}.

O efeito da quantidade de cério é mais visível nas amostras calcinadas a 650 °C, tanto em cristalitos de anatásio quanto de rutilo. As partículas de rutilo possuem diâmetro de cerca de 50 nm para o TiO_2 puro e de, aproximadamente, 35 nm para o TiO_2 0,5% CeO_2 . Essa diminuição de tamanho é mais acentuada para as amostras 5% CeO_2 , que possuem partículas primárias de 28 nm, diminuição de aproximadamente 15 nm e 20 nm em comparação aos cristalitos do TiO_2 puro, nas duas temperaturas de calcinação. Nota-se então uma relação inversamente proporcional entre o tamanho dos cristalitos de rutilo e a quantidade de cério, ou seja, à medida que aumenta a quantidade de cério diminui-se o tamanho das partículas de rutilo. Efeito similar, porém menos intenso, é observado para os cristalitos de anatásio das amostras calcinadas a 650 °C.

Como já discutido, existem indícios na literatura que a transformação do anatásio para rutilo no dióxido de titânio inicia-se na interface entre duas partículas de anatásio. Desta forma, a presença do óxido de cério na matriz de TiO_2 interfere nesta região de interface. Estes dois elementos possuem raios iônicos muito diferentes – 0,68 Å e 1,02 Å para o Ti^{4+} e Ce^{4+} , respectivamente¹⁰⁷. Essa diferença dificulta a substituição do Ti^{4+} pelo Ce^{4+} para formar soluções sólidas e, assim, o óxido de cério tende a segregar-se à superfície das partículas de TiO_2 , formando ligações Ti-O-Ce entre as partículas de TiO_2 e CeO_2 . Alguns trabalhos da literatura também observam este comportamento para diferentes elementos lantanóides, incluindo o cério, empregados como dopantes em matrizes de TiO_2 ^{108,109,110}.

Esta dispersão de partículas de óxido de cério ao redor do TiO_2 pode correlacionar-se com os diferentes efeitos observados nas propriedades texturais e estruturais destes materiais. Observou-se que a presença do cério retarda a transformação de anatásio para rutilo, assim como diminui os diâmetros de seus cristalitos em relação ao TiO_2 puro, independentemente da temperatura de calcinação. Possivelmente, as ligações Ti-O-Ce diminuem a quantidade de espécies Ti-O na superfície das partículas de óxido de titânio, o que leva a uma estabilização dos domínios de TiO_2 , com a inibição da agregação das partículas, prevenção do seu crescimento e retardamento da transformação anatásio-rutilo que, por sua vez, é acompanhada por mudanças na textura dos materiais.

Ao contrário do TiO_2 puro, que apresenta diminuição drástica na área superficial específica e supressão dos mesoporos com a formação completa do anatásio para rutilo mediante mudança na temperatura de calcinação, a presença do óxido de cério na superfície das partículas de TiO_2 interfere ativamente no processo de agregação das partículas do óxido de titânio, diminuindo a taxa de transformação

anatásio-rutilo, com claros efeitos na textura dos materiais, preservando a estrutura de mesoporos e atenuando a diminuição na área superficial específica dos materiais devido ao aumento da temperatura de calcinação.

4.2.3. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura

A observação dos materiais por microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar a morfologia das partículas que compõem os materiais de TiO_2 puro e dopados com CeO_2 . Assim, investigou-se a influência da temperatura de calcinação e da quantidade do dopante na morfologia das partículas. A Figura 39 traz micrografias do TiO_2 puro calcinado a 400 °C em visão panorâmica (Figura 39A) e magnificada (Figura 39B), onde se nota a presença dos aglomerados de partículas de TiO_2 formados no momento da deposição da amostra no substrato para a realização das imagens.

Figura 39: Micrografias do TiO_2 puro preparado por sol-gel e calcinado a 400 °C. A: Ampliação de 2.500 vezes; B: Ampliação de 30.000 vezes. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Imagens com maiores magnificações revelam que os agregados são formados por partículas com morfologia cúbica. Interessante ressaltar que a presença de cubos foi notada em todas as regiões da amostra, ou seja, a preparação do TiO_2 por sol-gel, mesmo após a calcinação, gerou partículas com morfologia controlada. As arestas destes cubos de TiO_2 possuem comprimentos

entre 100 e 140 nm. Na Figura 40 veem-se as micrografias das amostras de TiO_2 dopadas com cério e calcinadas a 400 °C.

Figura 40: Micrografias do TiO_2 dopado com diferentes quantidades de cério e calcinadas a 400 °C. A: TiO_2 0,5% CeO_2 ; B: TiO_2 1% CeO_2 ; C: TiO_2 2,5% CeO_2 ; D: TiO_2 5% CeO_2 . Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Utilizando as mesmas condições empregadas para a obtenção das imagens do TiO_2 puro, pôde-se avaliar o efeito do cério na morfologia das partículas. Verifica-se que a presença do cério, independentemente da quantidade, manteve a morfologia observada para o óxido de titânio puro. Os aglomerados são formados por partículas com morfologia cúbica e possuem dimensões similares as do TiO_2 puro. As imagens foram obtidas utilizando a detecção de elétrons secundários, com a qual se pode avaliar somente a morfologia das partículas. A detecção por elétrons retroespalhados não forneceu nenhuma informação sobre diferenças de composição

nas amostras. Assim, não foi possível avaliar a segregação das partículas de CeO_2 e TiO_2 por imagens de SEM, pelo menos dentro dos limites de magnificação alcançados. Para uma melhora na magnificação, seria necessário recobrir este conjunto de amostras com materiais condutores, como ouro ou carbono, opção inviável para o presente trabalho, uma vez que a utilização deste artifício pode mascarar detalhes importantes da amostra.

Possivelmente, as partículas com morfologia cúbica observadas em todas as amostras são formadas por agregados de partículas de dimensões inferiores, partículas primárias e cristalitos. Os efeitos da presença do cério na matriz de TiO_2 , tanto na estrutura cristalina quanto na textura dos materiais, ocorrem em uma escala de tamanho inferior à observada por SEM neste conjunto de amostras. A Figura 41 traz uma representação pictórica das escalas de tamanhos sondadas por SEM, isotermas de adsorção de gases e difração de raios X para o conjunto de dados apresentados neste trabalho.

Figura 41: Representação da escala de dimensões observadas por diferentes técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. D_{MEV} : Microscopia de Eletrônica de Varredura; D_{BET} : Isotermas de adsorção de gases; D_{DRX} : Difração de raios X. Imagem adaptada de Baiju e col.¹¹¹

O efeito do aumento da temperatura de calcinação também foi avaliado por SEM. Na Figura 42 são apresentadas as micrografias do TiO_2 puro e dopado com 5% de CeO_2 .

Figura 42: Micrografias do TiO_2 puro e dopado com 5 % de cério. Amostras calcinadas a 650 °C. A e B: TiO_2 puro; C e D: TiO_2 dopado com 5% de CeO_2 . Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Com o aumento na temperatura de calcinação, nota-se um aumento nas dimensões dos agregados de partículas, principalmente para o TiO_2 puro. Uma parte das partículas ainda possui a morfologia cúbica que, entretanto, é descaracterizada em algumas regiões, em detrimento da formação de agregados com maiores dimensões. O aumento do diâmetro das partículas ocorre tanto para o TiO_2 puro

quanto para o TiO_2 dopado com 5% de cério. Este efeito da temperatura sobre a morfologia e as dimensões dos agregados também foi observado nas amostras contendo outras quantidades de cério, porém não apresentadas aqui. Como apontado anteriormente, o aumento da temperatura de calcinação implica em um aumento do tamanho dos agregados formados pelas partículas de dióxido de titânio. Este comportamento corrobora com a hipótese de coalescência das partículas em função do aumento da temperatura de calcinação.

4.2.4. Espectro de absorção na região do UV-Vis

Como os óxidos de titânio e cério serão empregados como fotocatalisadores, é importante conhecer o espectro de absorção de radiação destes materiais. Para tanto, os mesmos foram analisados por espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível. Na Figura 43 pode-se avaliar os espectros de absorção para o TiO_2 puro e dopado com diferentes quantidades de cério calcinados a 400 °C.

Figura 43: Refletância difusa das amostras de TiO_2 puro e dopado com cério, preparadas por sol-gel e calcinadas a 400 °C.

Nota-se uma mudança significativa no perfil de absorção de radiação das amostras que contêm cério em comparação ao TiO_2 puro. Os materiais dopados com cério possuem um espectro de absorção deslocado para a região do visível em comparação ao óxido de titânio puro. É importante destacar que os espectros de absorção de radiação das amostras calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ são similares aos observados para os materiais calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$. A maior capacidade de absorção de radiações na região do visível está intimamente relacionada com a presença do óxido de cério na matriz de TiO_2 . Apesar da impossibilidade de detectar a presença de céria (CeO_2 formado por mistura de Ce III e Ce IV) nas amostras por difração de raios X, uma análise visual das amostras fornece indícios da presença desse óxido de cério. Na Figura 44 pode-se observar a coloração das amostras em função da presença do cério.

Figura 44: Imagens das amostras de TiO_2 dopadas com cério preparadas por sol-gel e calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Visualmente, as amostras dopadas com cério possuem uma coloração amarela, claro indício da formação de partículas de CeO_2 . À medida que se aumenta a quantidade de cério na preparação dos materiais, a tonalidade amarela torna-se mais intensa, o que se torna ainda mais visível após a calcinação dos materiais. Assim, é possível que a formação de nanopartículas de cério segregadas na superfície das partículas do TiO_2 , ocorra durante a calcinação. A coloração amarela do CeO_2 indica uma maior absorção de radiações na região do visível para as amostras dopadas.

4.2.5. Teste fotocatalítico do TiO_2 puro e dopado com cério

Após a caracterização dos fotocatalisadores, os mesmos foram submetidos ao teste catalítico e, na Figura 45, são apresentados os resultados de degradação do fenol pelo processo de fotocatalise heterogênea utilizando os materiais calcinados a 400 °C.

Figura 45: Efeito da quantidade de cério na degradação fotocatalítica do fenol. Materiais preparados por sol-gel e calcinados a 400 °C. $[\text{fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; Quantidade_{cat}: 1 mg mL^{-1} .

Comparando-se o desempenho dos fotocatalisadores, nota-se que o aumento na quantidade de cério nas amostras de TiO_2 é acompanhado de uma diminuição progressiva da degradação de fenol pelo processo de fotocatalise. O TiO_2 puro apresentou a melhor resposta frente a oxidação do fenol, apresentando uma redução de aproximadamente 100% na concentração inicial do poluente em 8 horas de tratamento. Dentre os materiais contendo cério, o TiO_2 com 1% CeO_2 degradou cerca de 68% do fenol no mesmo intervalo de tempo. Comparativamente, o TiO_2 foi 44% mais eficiente que o fotocatalisador contendo 1% CeO_2 . Aumentando-se a concentração de cério para 5%, tem-se uma atividade catalítica quatro vezes inferior à do dióxido de titânio puro e aproximadamente duas vezes mais baixa que à do TiO_2 1% CeO_2 .

Apesar da área superficial dos materiais aumentar em função da dopagem com cério, observou-se atividade catalítica inferior para os semicondutores contendo o dopante. Como observado pelas imagens obtidas por SEM, a morfologia das partículas é preservada, mesmo após a inserção do cério. De forma análoga, a geometria e as dimensões dos poros não foram alteradas, bem como a composição de polimorfos, o que não permite atribuir a diminuição das propriedades catalíticas às diferentes proporções de formas alotrópicas do TiO_2 presentes nos materiais.

Na Figura 46 são apresentados os resultados de mineralização do fenol para o TiO_2 puro e dopado com cério, calcinados a 400 °C. De maneira semelhante ao comportamento observado para os resultados de degradação de fenol, a quantidade de matéria orgânica mineralizada diminui em função do aumento na quantidade de cério na matriz de TiO_2 .

Figura 46: Efeito da quantidade de CeO₂ na matriz de TiO₂ na mineralização de fenol. Materiais preparados por sol-gel e calcinados a 400 °C. [fenol]₀ = 100 mg L⁻¹; Quantidade_{cat}: 1mg mL⁻¹.

Obteve-se 100% de mineralização do fenol utilizando o dióxido de titânio puro como fotocatalisador, enquanto que, para o catalisador 0,5% CeO₂, houve oxidação completa de apenas 48% do composto orgânico inicial, em um mesmo período de 8 horas. De maneira geral, a taxa de degradação de um composto orgânico num processo de fotocatalise heterogênea é diretamente proporcional à sua mineralização. Ao relacionar os resultados obtidos para os fotocatalisadores neste estudo, nota-se que esta relação é confirmada, o TiO₂ puro possui a melhor resposta fotocatalítica tanto para a degradação quanto a mineralização do fenol. Assim, para os materiais calcinados a 400 °C, a presença do cério foi deletéria ao processo de fotocatalise heterogênea.

Posteriormente, avaliou-se a atividade fotocatalítica dos materiais calcinados a 650 °C. Na Figura 47, observa-se a atividade fotocatalítica dos materiais calcinados a 650 °C na degradação de fenol.

Figura 47: Efeito da quantidade de CeO₂ na degradação fotocatalítica do fenol. Materiais preparados por sol-gel e calcinados a 650 °C. [fenol]₀ = 100 mg L⁻¹; Quantidade_{cat}: 1 mg mL⁻¹.

Com o aumento da temperatura de calcinação, a atividade fotocatalítica do TiO₂ puro diminui e, assim, ele degradou cerca de 40 % do fenol, uma redução de aproximadamente 60% no desempenho catalítico em comparação ao TiO₂ calcinado a 400 °C. Esta queda na atividade fotocatalítica deve-se a dois fatores principais: a drástica diminuição da área superficial específica e a predominância do rutilo como único polimorfo presente no material calcinado a 650 °C. Em sistemas heterogêneos, a área superficial disponível para as reações é de fundamental importância no rendimento do processo e, desta forma, a sua diminuição, de 102 para 5 m²g⁻¹,

neste caso, tem grande impacto na diminuição da atividade catalítica do material calcinado a temperaturas mais elevadas. Além disso, dentre os polimorfos do TiO_2 , o rutilo é, reconhecidamente, aquele que possui menor atividade fotocatalítica¹⁰¹. Assim, a sua predominância na estrutura cristalina da matriz de óxido de titânio (Figura 36) colabora decisivamente para a diminuição da sua eficiência fotocatalítica. Os materiais contendo 0,5% e 1% de cério, nessa situação, apresentam melhores taxas de degradação do que o TiO_2 puro, com máximos de degradação de fenol de 80 e 62%, respectivamente, em 8 horas de processo. Na Figura 48 são ainda apresentados os resultados de mineralização da solução de fenol dos fotocatalisadores calcinados a 650 °C.

Figura 48: Efeito da quantidade de CeO_2 mineralização do fenol. Materiais preparados por sol-gel e calcinados a 650 °C. $[\text{fenol}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Quantidade}_{\text{cat.}} = 1 \text{ mg mL}^{-1}$.

O fotocatalisador 0,5% CeO₂ mineralizou aproximadamente 80% de toda a matéria orgânica inicial, já o 1% CeO₂ oxidou completamente cerca de 50% da matéria orgânica em solução. Já os materiais 2,5 e 5% CeO₂ mineralizaram apenas 25% do fenol. Desta forma, em comparação ao TiO₂ puro, apenas os materiais 0,5% e 1% CeO₂ apresentam melhor desempenho fotocatalítico na degradação/mineralização de fenol, quando calcinados a 650 °C.

Como discutido anteriormente, a presença do CeO₂ evita a transição para o polimorfo mais estável (rutilo), e ocorre uma predominância do anatásio nestes materiais. Como consequência, estes materiais possuem maiores valores de área superficial específica. Estes dois fatores, portanto, contribuem para a melhor eficiência fotocatalítica dos óxidos dopados 0,5 e 1% CeO₂, em comparação com o TiO₂ puro. Já os fotocatalisadores 2,5 e 5% CeO₂, apesar de apresentarem características texturais e composição de polimorfos semelhantes aos materiais 0,5 e 1% CeO₂, apresentaram um desempenho fotocatalítico inferior. É possível que, nestes materiais, ocorra um maior recobrimento do TiO₂ pelas nanopartículas de CeO₂, segregadas em sua superfície. Como resultado, ocorre uma diminuição da disponibilidade de sítios catalíticos do TiO₂ para a geração de espécies radicalares para o processo de fotocatalise. Assim, até certo ponto, a dopagem do TiO₂ com CeO₂ pode ser benéfica, uma vez que podem ser obtidos materiais com maior estabilidade térmica.

4.3. Materiais híbridos de TiO_2 e SiMgO_x utilizados como fotocatalisadores na degradação de tricloroetileno em ar

Atualmente, a fotocatalise heterogênea é uma técnica bem estabelecida para a depuração de poluentes, tanto em meio líquido como em gasoso. Normalmente, suspensões de TiO_2 são preferidas a materiais suportados, uma vez que suspensões apresentam melhores taxas de degradação dos poluentes. Entretanto, a imobilização dos fotocatalisadores evita a necessidade do emprego de etapas de separação, o que torna o processo mais interessante do ponto de vista tecnológico. Ademais, pode-se suportar o fotocatalisador em materiais com capacidade de adsorver moléculas de água e/ou compostos orgânicos poluentes em sua estrutura, agregando outras funcionalidades ao suporte. Tendo em vista esta possibilidade, prepararam-se placas de sepiolita (SiMgO_x) recobertas com TiO_2 , de acordo com o item 3.4.2, buscando compreender o papel do silicato como material ativo no processo de fotocatalise heterogênea em fase gasosa.

As placas de sepiolita foram recobertas com diferentes camadas de TiO_2 , variando quantidade de deposições (de uma a quatro) e, portanto, a espessura da camada de TiO_2 . Pode-se assim modular a distância entre a superfície exposta (externa), onde o processo de fotocatalise ocorre, e a interface que contém os grupos $-\text{OH}$ do silicato. Para avaliar a eficiência deste fotocatalisador híbrido, utilizou-se ar contaminado com TCE.

4.3.1. Caracterização dos fotocatalisadores híbridos de $\text{TiO}_2\text{-SiMgO}_x$

As principais características dos fotocatalisadores híbridos baseados em sepiolita recoberta com TiO_2 estão agrupadas na Tabela 7. A quantidade de TiO_2 impregnada na sepiolita manteve-se entre 0,32 e 0,75% (% em massa), quando recobriu-se com uma e quatro camadas de óxido de titânio, respectivamente. O método utilizado na deposição possibilitou a formação de um filme semitransparente e homogêneo de TiO_2 em toda a superfície da sepiolita. Na Figura 49, uma imagem da placa de sepiolita utilizada como suporte antes e após a deposição de quatro camadas de óxido de titânio, mostra a homogeneidade conseguida por este método de deposição.

Tabela 7: Características do fotocatalisador híbrido $\text{TiO}_2\text{-SiMgO}_x$.

	Número de camadas	Quantidade de TiO_2 (% em massa)	$\text{TiO}_2/\text{área}^*$ (mg cm^{-2})	Espessura da camada de TiO_2 (μm)
SiMgO_x	-----	-----	0	-----
Si/Ti-1	1	0,32	1,1	1,0
Si/Ti-2	2	0,55	1,9	3,8
Si/Ti-3	3	0,66	2,4	6,6
Si/Ti-4	4	0,75	2,6	10
TiO_2 G5 (puro)	-----	100	-----	-----

* Considerando a área da superfície das placas de sepiolita como sendo 21 cm^2 .

O TiO_2 G5, calcinado a 500°C , possui área superficial específica de $152 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (método BET) e tamanho médio de cristalito de 16 nm (difração de raios X). A sepiolita selecionada para este estudo, que foi tratada a 800°C , possui uma

estrutura macromesoporosa com volume total de poros de $0,52 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 40 nm^{112} .

Figura 49: Imagem de microscopia ótica da placa de silicato de magnésio (sepiolita) calcinado a 800°C e do material híbrido SiMgO_x recoberto por quatro camadas de TiO_2 (Si/Ti-4).

Esta estrutura, na qual os macroporos foram gerados pelo empacotamento das fibras de sepiolita, permite a fixação das partículas de TiO_2 em sua superfície. A área superficial das placas de sepiolita, quando calcinadas a 500°C , é maior que aquela do material calcinado a 800°C , $126 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ contra $68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, a atividade fotocatalítica do material híbrido utilizando a sepiolita calcinada a 800°C é superior ao adsorvente tratado em temperaturas menores, para as mesmas quantidades de TiO_2 impregnadas. A maior porosidade do suporte tratado em temperatura mais baixa possibilita uma maior incorporação do TiO_2 dentro da estrutura e, assim, as partículas de dióxido de titânio tornam-se inacessíveis à incidência da radiação UV, com diminuição da atividade fotocatalítica – dessa forma, optou-se pelo tratamento a 800°C . Devido à baixa quantidade de TiO_2 utilizada, nenhuma mudança significativa nas propriedades texturais do suporte

foi observada com o aumento do número de camadas de TiO_2 . Na Figura 50, observa-se a variação da quantidade de dióxido de titânio após deposições consecutivas, bem como as médias das quantidades depositadas nos materiais Si/Ti-X. Observou-se um decréscimo progressivo da quantidade de titânio após cada deposição. Durante a primeira deposição, por exemplo, obteve-se aproximadamente 0,27% em massa de TiO_2 , mas apenas 0,15% fixou-se na sepolita após a terceira deposição.

Figura 50: Variação da quantidade de TiO_2 depositada sobre o substrato em relação ao número de camadas. As barras escuras representam os valores das médias aritméticas das respectivas medidas.

Estes dados sugerem que a estrutura porosa do adsorvente foi progressivamente preenchida com partículas de titânia. Com efeito, quando depositadas mais de quatro camadas (espessura total acima de 10 μm), observou-se a formação flocos de TiO_2 , com pouca aderência ao substrato.

Para a escolha da temperatura adequada à calcinação dos materiais híbridos preparados, amostras de TiO_2 G-5 foram calcinadas a 350 °C, 500 °C e 800 °C e caracterizadas por difração de raios X. Na Figura 51 são apresentados os difratogramas do TiO_2 G-5 puro calcinado nessas três temperaturas.

Figura 51: Difratogramas do TiO_2 G-5 calcinados em diferentes temperaturas.

O anatásio foi o único polimorfo encontrado nas amostras, independentemente da temperatura de calcinação empregada. Como esperado, a elevação da temperatura de calcinação de 350 °C para 800 °C provocou um aumento do tamanho dos cristalitos, de 11 para 47 nm. A temperatura selecionada para a calcinação final dos materiais híbridos, portanto, foi 500 °C, uma vez que se obtém uma área superficial relativamente alta e um tamanho de cristalito de 16 nm, o que facilita a imobilização do TiO_2 sobre o suporte poroso. Posteriormente,

buscou-se analisar a espessura da camada de TiO_2 sobre a sepiolita utilizando imagens obtidas por SEM. Na Figura 52 é apresentada a micrografia da amostra preparada com quatro camadas de dióxido de titânio, mostrando a interface sepiolita/ TiO_2 e o seu mapeamento químico por EDS.

Figura 52: A: Micrografia da seção de corte da estrutura do tipo sanduíche obtida por microscopia eletrônica de varredura; B: Mapeamento químico do titânio na superfície da sepiolita por EDS.

Devido à natureza cerâmica do suporte, a camada de TiO_2 pode ser danificada durante o processo de polimento na preparação da amostra para análise por SEM. Desta forma, uma estrutura do tipo sanduíche, formada por duas peças da amostra coladas por resina, foi utilizada para manter as camadas de TiO_2 sobre a superfície das placas de sepiolita durante o preparo da amostra. Com a resina seca, uma das faces da amostra foi polida para a análise. Assim, na Figura 52A, observa-se uma seção de corte longitudinal, de onde se pode distinguir os diferentes constituintes do compósito: silicato, camada de TiO_2 , resina (região escura central), camada de TiO_2 e, novamente, o silicato de magnésio. O segmento de reta róseo, acrescentado paralelamente à seção de corte, identifica a região quimicamente mapeada por EDS, em torno de 90 μm . A linha vermelha, por sua vez, representa o resultado do mapeamento para titânio nessa mesma região. O perfil da linha mostra que as regiões ricas em titânio encontram-se centradas em 35 e 70 μm , com camadas de espessura média de 10 μm . Como apontado acima, para obter a espessura média das camadas de TiO_2 para cada amostra, foram utilizadas aproximadamente 20 regiões. Os resultados, apresentados na Tabela 7, mostram uma variação da espessura das camadas de 1 até 10 μm , para uma e quatro camadas de TiO_2 , respectivamente. Para além da deposição de quatro camadas de TiO_2 , a estrutura fibrosa do silicato de magnésio não é mais observada na superfície externa das placas dos materiais híbridos.

Na Figura 53, estão retratados os espectros de refletância difusa obtidos por espectroscopia UV-Vis-NIR para a sepiolita, TiO_2 puro e os fotocatalisadores Si/Ti-X. Foram detectadas bandas em 1400 nm, 1910 nm e 2300 nm para a sepiolita. A estrutura de silicatos, tal como o quartzo, não possui padrões de absorção relevantes na região UV-Vis-NIR¹¹³. Assim, as bandas observadas em 1400 e 1900

nm podem ser atribuídas a contribuições vibracionais das moléculas de água presentes na estrutura do silicato de magnésio, por exemplo à combinação do estiramento axial do -O-H e das deformações angulares H-O-H (banda em 1900 nm)¹¹⁴.

Figura 53: Espectro de UV-Vis-NIR dos fotocatalisadores híbridos e de seus componentes individuais, sepiolita e TiO_2 . TiO_2 G-5 puro (cinza), SiMgO_x (preto), Si/Ti-1 (rosa), Si/Ti-2 (verde), Si/Ti-3 (azul), Si/Ti-4 (vermelho).

A estrutura da sepiolita é formada por canais entre os domínios de silício e magnésio, em cordenações tetraédricas e octaédricas, respectivamente – o que permite a incorporação de quantidades significativas de água em seus canais, daí as bandas de absorção observadas. Com menor intensidade, bandas vibracionais da água também aparecem em 1400 e 2300 nm. A banda de absorção em 14000 nm é típica do primeiro harmônico do estiramento -O-H. Entretanto, a banda em 2300 nm

é uma combinação de deformações angulares e axiais das ligações Mg-OH e do Al-OH, esta última em menor proporção. Assim, os materiais híbridos de sepiolita e TiO_2 podem reter água na estrutura de silicato de magnésio. Duas bandas na região do visível, em 430 e 500 nm, são observadas tanto na sepiolita pura, quanto no Si/Ti-X e são, provavelmente, oriundas de átomos de ferro presentes como contaminantes nos silicatos de magnésio. Na região entre 300 e 500 nm, nota-se um decréscimo agudo da refletância para o TiO_2 puro e para os materiais híbridos, sem dúvida associado à intensa excitação eletrônica das partículas de titânio.

4.3.2. Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais híbridos na degradação de TCE em ar

Primeiramente, estudou-se a influência da quantidade de TiO_2 na degradação de TCE em ar para diversos fluxos de gás. Na Figura 54 avaliou-se a degradação do TCE em função do fluxo total de gás.

Figura 54: Degradação fotocatalítica de TCE para os diferentes catalisadores em função do fluxo total de gás. $[\text{TCE}]_0 = 90 \text{ ppm}_v$.

A diminuição do tempo de contato entre o poluente e o fotocatalisador, evidentemente, causa um decréscimo na quantidade do poluente removida. Para todas as amostras, exceto Si/Ti-1, os resultados obtidos para um fluxo de 300 mL min⁻¹ mostraram 90% de degradação do TCE inicial. Como esperado, para altos fluxos de gás, os materiais com maior quantidade de TiO₂ apresentaram maior velocidade de degradação. Para 500 mL min⁻¹ de fluxo, a velocidade de reação dos materiais Si/Ti-1, Si/Ti-2 e Si/Ti-3 foi de $0,58 \times 10^{-3}$, $1,13 \times 10^{-3}$ e $1,49 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mols}^{-1}\text{cm}^{-2}$, respectivamente (padronizando a área do suporte em 22,5 cm² para todos os fotocatalisadores).

Uma grande influência da quantidade de TiO₂ sobre a atividade fotocatalítica foi observada para amostras contendo baixas concentrações de dióxido de titânio. Assim, um aumento da quantidade de TiO₂ de 0,32% para 0,55% em massa resultou em um aumento de 40% na degradação do TCE. Por outro lado, foi observado um pequeno efeito da quantidade de TiO₂ para os materiais Si/Ti-3 e Si/Ti-4. De fato, essas amostras possuem um desempenho similar, sendo os fotocatalisadores mais ativos de toda a série. A deposição de quatro camadas de TiO₂ está próxima da quantidade máxima que permite um uso eficiente da radiação UV. A título de comparação, Sánchez e col.¹¹⁵ testaram um material preparado com quatro deposições de TiO₂, obtido por sol-gel sobre uma placa de borosilicato, em condições similares. Para uma concentração inicial de TCE de 90 ppm_v, obteve-se 35% de degradação do poluente para um fluxo gasoso de 300 mL min⁻¹, e apenas 8% em 700 mL min⁻¹. Apesar das diferenças estruturais entre estes dois materiais, como área superficial, tamanho de partículas e quantidade de TiO₂; o desempenho fotocatalítico superior do material híbrido demonstra que a combinação das

propriedades de adsorção e fotocatalíticas em um único material é vantajosa para o processo de fotocatalise heterogênea.

Alguns produtos da degradação fotocatalítica do TCE também foram acompanhados neste estudo. Na Figura 55 são apresentados os resultados obtidos para os diferentes materiais em função do fluxo de gás com concentração inicial de TCE de 90 ppm_v. Ocorre um decréscimo na quantidade de CO₂ e COCl₂ formados à medida que se diminui o tempo de contato com o catalisador. Porém, ocorre um ligeiro aumento na formação de DCAC (CHCl₂COCl), exceto para o Si/Ti-1, com o qual a formação do DCAC praticamente não ocorre (Figura 55B).

Figura 55: Concentração dos produtos para os diferentes fotocatalisadores em função do fluxo de gás inicial. A: CO₂; e B: COCl₂ (símbolos cheios) e DCAC (símbolos vazios).

De acordo com Blake e col.¹¹⁶, o DCAC e COCl_2 são formados em reações consecutivas. Assim, longos tempos de residência dentro do reator favorecem a conversão de DCAC para COCl_2 , o que pode ser causa das maiores quantidades de COCl_2 em fluxos de 300 mL min^{-1} . Importante notar a dependência entre a formação de COCl_2 e a quantidade de TiO_2 , já que materiais com maior número de camadas levam à formação de maiores quantidades de COCl_2 .

O cálculo da seletividade da reação para o CO_2 e o COCl_2 deve idealmente incluir todos os produtos da reação. Levando-se em consideração que, no caso deste estudo, os principais produtos de degradação detectados foram o CO_2 e o COCl_2 , podemos equacionar a sua formação, de acordo com as Equações (17) e (18) a seguir¹¹⁶:

e calcular a seletividade da reação para o CO_2 da seguinte forma, equação (19):

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}_2\text{HCl}_3(\text{deg})]^2} \times 100 \quad (19).$$

Na Figura 56, os resultados de seletividade para CO_2 (Figura 56A) e COCl_2 (Figura 56B) são apresentados. A seletividade para o CO_2 decresce na seguinte ordem: Si/Ti-1 >> Si/Ti-2 > Si/Ti-3 > Si/Ti-4, enquanto que a seletividade para COCl_2 segue a tendência oposta. Embora o fotocatalisador Si/Ti-4 tenha apresentado os melhores resultados de degradação de TCE para o menor tempo de residência, ele foi o material com a maior seletividade para COCl_2 . Analisando-se os resultados de seletividade para CO_2 e COCl_2 obtidos em 300 mL min^{-1} , com degradação de

aproximadamente 90% do TCE inicial, pôde-se inferir algumas relações entre atividade fotocatalítica e a estrutura dos materiais.

Com o aumento da quantidade de TiO_2 , ocorre uma diminuição da seletividade para CO_2 . Em contrapartida, ocorre aumento da seletividade para COCl_2 . Isto revela o papel chave que a interface entre o TiO_2 e a sepiolita desempenha na degradação e mineralização do TCE. Menores distâncias entre a superfície externa da camada de TiO_2 , onde o processo fotocatalítico ocorre, e o substrato favorecem a formação de CO_2 .

Blake e col.¹¹⁷ propuseram que a reação de degradação de TCE ocorre através da geração do DCAC como intermediário, processo representado na Equação (20). Assim, o DCAC reage levando à formação de diferentes produtos de reação, dentre os quais o COCl_2 – como apontado na Equação (21).

Na ausência de vapor de água, a reação de mineralização de TCE leva à produção de grandes quantidades de COCl_2 . Mas, de acordo com a Equação (22), o COCl_2 pode sofrer reação de hidrólise na ausência de luz, levando à formação de CO_2 . Blake e col.¹¹⁷ demonstraram a hidrólise completa do COCl_2 a CO_2 em *pellets* de carvão ativado.

Para um tempo de residência dos poluentes no reator inferior a 0,6 segundos (fluxo de gás de 500 mL min^{-1}), dificilmente ocorre adsorção do TCE nos sítios ativos

do fotocatalisador e, conseqüentemente, há um decréscimo na concentração de todos os produtos da reação (DCAC, COCl_2 e CO_2). Tempos de residência superiores a 0,6 segundos permitem que o DCAC adsorvido reaja com o oxigênio para produzir COCl_2 e CO_2 . Os resultados mostrados na Figura 56 indicam que maiores quantidades de TiO_2 levam a um aumento da formação de COCl_2 –a reação com os grupos $-\text{OH}$ presentes na superfície da sepiolita é, provavelmente, desfavorecida.

Contudo, para os materiais nos quais a camada de TiO_2 é menos espessa, como Si/Ti-1 e Si/Ti-2, a migração dos intermediários de reação para o silicato onde ocorre a reação com os grupos $-\text{OH}$ da estrutura da sepiolita, é favorecida, com ganho na seletividade para o CO_2 . Os resultados obtidos nestes estudos sustentam a ideia de que um contato íntimo entre as fibras da sepiolita e a estrutura do TiO_2 aumenta a mineralização do TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 56: Seletividade para CO_2 e COCl_2 na fotodegradação de TCE em função do fluxo de gás inicial e da quantidade de TiO_2 nos fotocatalisadores híbridos. A: Seletividade para CO_2 ; B: Seletividade para COCl_2 .

A Figura 57 apresenta um esquema ilustrativo do processo que ocorre na superfície do fotocatalisador híbrido. Para baixas quantidades de TiO_2 , ou seja, camadas finas de TiO_2 (esquerda), as espécies intermediárias possuem maior facilidade para migrar através da camada e alcançar a interface entre TiO_2 e substrato.

Figura 57: Esquema proposto para a degradação de TCE sobre o fotocatalisador híbrido com camadas de TiO_2 de diferentes espessuras.

Assim, a reação entre os intermediários da fotodegradação e as moléculas de água ou grupos $-\text{OH}$ adsorvidos na estrutura dos silicatos pode aumentar a mineralização do TCE. Por outro lado, quando a espessura da camada de TiO_2 aumenta (direita), apesar da taxa de degradação de TCE ser maior, devido à maior quantidade de TiO_2 , a migração dos intermediários para a interface é dificultada por essa espessura, diminuindo o efeito sinérgico entre a sepiolita e o TiO_2 .

4.4. Comportamento do material híbrido $\text{TiO}_2\text{-SiMgO}_x$ na degradação de ar contaminado com TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea com luz solar

A possibilidade de utilizar luz solar na fotocatalise heterogênea como fonte de excitação para o semicondutor torna esta tecnologia ainda mais atrativa do ponto de vista ambiental. Os estudos iniciais neste campo exploram a aplicabilidade da energia solar no processo de fotocatalise em sistemas aquosos^{118,119}. Ollas e col.¹²⁰ mostraram o potencial dessa tecnologia para a degradação de TCE e clorofórmio em água. Contudo, uma das limitações dos sistemas empregando luz solar é a disponibilidade de radiação limitada a algumas horas por dia. Para contornar esta restrição e aumentar a sua janela de funcionamento, principalmente em se tratando de um sistema contínuo de descontaminação de ar, pode-se empregar materiais adsorventes.

Os fotocatalisadores híbridos são materiais com grande potencial para a preparação de fotocatalisadores suportados para aplicações industriais, devido à combinação de propriedades fotocatalíticas e adsorventes em um mesmo material. Se comparado a um fotocatalisador tradicional puro, em um material híbrido o poluente pode ser retido no adsorvente e, posteriormente, difundir-se até os sítios fotoativos. Esta interação induz um sinergismo capaz de aumentar a eficiência e aplicabilidade de tais materiais no processo de fotocatalise heterogênea. Portanto, nos períodos de ausência de luz solar, o material híbrido funciona como um concentrador do poluente que, na presença da fonte natural de excitação, é então degradado.

O fotocatalisador híbrido $\text{TiO}_2\text{-SiMgO}_x$ teve sua performance avaliada no processo de fotocatalise heterogênea de ar contaminado com o poluente modelo TCE pela luz solar. A série de experimentos foi realizada nos meses de junho a outubro na cidade de Madri, Espanha. A evolução da atividade fotocatalítica com a radiação UV solar foi registrada de forma contínua sob diferentes condições experimentais no reator solar CPC, tais como: fluxo total de gás e concentração do composto orgânico volátil (VOC) e de vapor de água. Esses parâmetros serão correlacionados com a eficiência fotocatalítica e o efeito da intensidade da radiação solar na formação dos produtos de degradação fotocatalítica do TCE.

4.4.1. Avaliação dos fotocatalisadores híbridos $\text{TiO}_2\text{-SiMgO}_x$ na degradação de TCE no reator solar CPC

As placas contendo TiO_2 e SiMgO_x na proporção 1:1, foram preparadas por extrusão, como descrito no item 3.3.4, e calcinadas em mufla a 500 °C. Nenhum outro polimorfo do dióxido de titânio além do anatásio estava presente no fotocatalisador. O material possuía área superficial de $153 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e volume de poro total de $0,62 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, a sua estrutura mesoporosa era constituída por poros de diâmetro médio na ordem de 44 nm. A Figura 58, que representa um típico experimento para avaliar a degradação de TCE, pela fotocatalise com luz solar, mostra a evolução da concentração de reagentes e produtos em função da temperatura e da intensidade da radiação UV durante um período de 24 horas. Esse monitoramento permitiu detectar os processos de adsorção e dessorção atribuídos ao aumento da temperatura em função da intensidade da radiação solar que atinge o reator CPC.

Figura 58: Variação da concentração do TCE, CO₂ e COCl₂ no processo de fotodegradação no reator CPC, ao longo de um dia. i: Concentração do TCE, CO₂ e COCl₂ no reator CPC; ii: Intensidade da radiação UV e da temperatura no reator. Vazão de ar = 2,5 L min⁻¹, [TCE]₀ = 291 ppm_v.

As quatro regiões destacadas na Figura 58 estão relacionadas com algumas etapas que ocorrem no processo de fotocatalise por radiação solar. Quando o fluxo de ar contaminado com TCE é desviado para o reator contendo as placas de fotocatalisadores híbridos, há uma grande diminuição na concentração inicial de TCE. Este primeiro evento ocorre no período noturno, com ausência de radiação UV solar e com temperatura próxima de 0 °C (Madri, outono). Portanto, as moléculas de TCE adsorvem-se nas placas de sepiolita/TiO₂ (região A). Posteriormente, ocorre uma estabilização na concentração de TCE no interior do reator. A concentração estabilizou-se por volta de 270 ppm_v, aproximadamente 20 ppm_v abaixo da concentração inicial, donde nota-se que a capacidade de adsorção da sepiolita é preservada no fotocatalisador híbrido e desempenha um importante papel,

adsorvendo o poluente no período noturno, entre as 21:00 e 08:30 horas do dia seguinte (região B). Com o início do dia, ocorre um aumento na intensidade da radiação solar e da temperatura, acompanhado de um intenso processo de dessorção do TCE das placas de fotocatalisador híbrido (região C). Concomitantemente a essa dessorção, inicia-se uma intensa degradação do TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea, caracterizado pela diminuição abrupta da concentração de TCE (região D). A disponibilidade de fótons para a excitação eletrônica do catalisador é proporcional à eficiência da fotocatalise heterogênea e, desta forma, espera-se uma simetria entre as curvas de intensidade de radiação UV solar incidente na superfície do reator e a curva de concentração de TCE no interior do reator CPC, o que se manifesta em todos os experimentos realizados neste estudo, sendo mostrada na Figura 59.

Figura 59: Correlação entre intensidade de radiação UV e concentração de TCE no reator CPC. Vazão de ar = $2,5 \text{ L min}^{-1}$, $[\text{TCE}]_0 = 291 \text{ ppm}_v$.

A menor concentração de TCE obtida durante o processo de fotocatalise corresponde ao período do dia com a maior intensidade de radiação UV, entre 13:30 e 15:30 horas. A partir das 15:30 horas, assim, inicia-se uma queda na disponibilidade de UV e, concomitantemente, aumento da concentração de TCE no reator, ou seja, com a diminuição de fótons para a excitação eletrônica do catalisador, ocorre diminuição da eficiência do processo de fotocatalise heterogênea. A menor concentração TCE obtida durante a fotodegradação foi de 160 ppm_v, o que representa 45% de degradação do TCE inicial, para uma vazão de 2,5 L min⁻¹ e [TCE]₀ = 291 ppm_v. Este máximo de eficiência do processo fotocatalítico corresponde a uma intensidade de UV de 4,51 mW cm⁻². Após verificar o perfil do processo de fotocatalise heterogênea na degradação do ar contaminado com TCE no reator CPC utilizando a radiação solar como fonte de excitação do catalisador, foram testadas diferentes condições experimentais para avaliar o desempenho do reator CPC. Na Figura 60 pode-se avaliar a eficiência de degradação do TCE em função da concentração inicial do poluente.

Figura 60: Efeito da concentração inicial de TCE na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea com reator CPC. Vazão de ar = 2,5 L min⁻¹.

Com o aumento da concentração do poluente, a taxa de degradação máxima do TCE diminui. Ao utilizar uma vazão constante, o tempo de residência do poluente no interior do reator é o mesmo em todos os experimentos. Porém, com a elevação da concentração de TCE, aumenta também a quantidade de moléculas de poluente disponíveis para o contato com a superfície do catalisador, com subsequente interação nos sítios oxidativos e redutivos, o que tem o mesmo efeito de uma possível mudança na vazão.

Desta forma, tem-se uma degradação de 67% do TCE que passa pelo reator quando a sua concentração inicial foi de 144 ppm_v, e de 14,5%, quando [TCE]₀ foi de 586 ppm_v. Nota-se que a degradação diminui em função da concentração inicial de TCE e, ainda, como a incidência de radiação não é constante ao longo do dia, o efeito da intensidade da radiação também deve ser levado em consideração. Na Figura 61, correlaciona-se a degradação de TCE com a sua concentração inicial e a intensidade de radiação UV.

Figura 61: Variação na degradação de TCE em função da intensidade da radiação UV, até o máximo de intensidade, para diferentes concentrações iniciais de TCE. Vazão de ar = 2,5 L min⁻¹.

Para este grupo de dados, o máximo de incidência de radiação UV ocorreu para o experimento com 581 ppm_v de TCE. E nesse caso, mesmo com o máximo de incidência de radiação na superfície do reator, obteve-se a menor degradação de TCE. Desta forma, o processo de fotocatalise heterogênea, além do fluxo de fótons que efetivamente atinge as partículas do catalisador, também depende do número de sítios disponíveis para a degradação do poluente. Tendo em vista que a oxidação completa do TCE a CO₂ e H₂O ocorre em mais de uma etapa, os intermediários da reação são possivelmente produzidos em proporções diferentes, em função da concentração inicial de TCE. Na Figura 62 avaliou-se a seletividade do processo na geração de CO₂ e COCl₂ em função da concentração inicial de TCE.

Figura 62: Efeito da concentração inicial de TCE na seletividade do processo de fotocatalise heterogênea utilizando o reator CPC. Vazão de ar = 2,5 L min⁻¹.

Como dito anteriormente, a mineralização do TCE leva à produção de CO_2 , sendo o COCl_2 um dos principais intermediários produzidos nesta reação. A avaliação dos valores de seletividade de uma determinada reação mostra qual produto tem maior tendência de formação. A quantidade de catalisador é constante, e no período em que se realizaram os experimentos a intensidade de radiação UV ao longo do dia é similar e, portanto, a quantidade de pares h^+/e^- gerados pelo fotocatalisador é a mesma em todas as condições. Assim, têm-se condições apropriadas para avaliar a seletividade da reação de oxidação fotocatalítica do TCE.

Nota-se, independentemente da concentração inicial, que a reação de oxidação fotocatalítica do TCE é mais seletiva para a formação do CO_2 . Sendo assim, mesmo para uma condição de baixa degradação de TCE, em altas concentrações iniciais do poluente, o sistema tem uma tendência a mineralizar completamente o TCE. Entretanto, com o aumento da sua concentração inicial, a seletividade para o CO_2 diminui e mantém-se praticamente constante a partir da $[\text{TCE}]_0 = 291 \text{ ppm}_v$. Comportamento similar é observado para a seletividade da reação para o COCl_2 . Entretanto, para $[\text{TCE}]_0 = 130 \text{ ppm}_v$ e 144 ppm_v , a relação entre a seletividade para CO_2 e COCl_2 ($\text{Sel}_{\text{CO}_2}/\text{Sel}_{\text{COCl}_2}$) é maior do que a observada para concentrações iniciais maiores de TCE. Como a quantidade de sítios oxidativos e redutivos produzidos na fotoexcitação do catalisador é constante, para menores concentrações de TCE haverá, proporcionalmente, mais sítios catalíticos disponíveis para as diversas etapas de oxidação que levam a mineralização do poluente.

Dado que se trabalhou com um reator de fluxo contínuo utilizando a radiação solar, foi necessário estudar a influência da vazão de ar contaminado na eficiência do reator CPC. Para tanto, fixou-se a concentração inicial de TCE em 130 ppm_v e variou-se a vazão de ar empregada no reator e, similarmente ao procedimento já

realizado, comparou-se a eficiência do processo fotocatalítico na degradação do TCE. Entretanto, para minimizar o efeito da radiação solar, os valores de degradação de TCE foram obtidos no período do dia em que a intensidade de UV era igual a $5,3 \text{ mW cm}^{-2}$. Na Figura 63, são apresentados os valores de máxima degradação do TCE em função da vazão de ar. Para vazões de 1 L min^{-1} e 2 L min^{-1} , a degradação do TCE foi de aproximadamente 100 e 90%, respectivamente. Com o aumento da vazão de ar contaminado no reator CPC, ocorreu uma diminuição da degradação máxima do C_2HCl_3 para até 34% de degradação (vazão de 4 L min^{-1}). Nessa situação, o tempo de residência das moléculas de TCE dentro do reator diminui e, conseqüentemente, a sua interação com a superfície do catalisador é reduzida. O tempo de residência varia de 2,1 s, para uma vazão de 1 L min^{-1} , até 0,5 s, para uma vazão de 4 L min^{-1} . Desta forma, para vazão maior que 2 L min^{-1} , nem todas as moléculas que entram no reator interagem com a superfície do fotocatalisador.

Figura 63: Efeito do fluxo total do ar contaminado na degradação máxima de TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea no reator CPC. $[\text{TCE}]_0 = 130 \text{ ppm}_V$; Intensidade da radiação UV = $5,3 \text{ mW cm}^{-2}$.

Como esperado, maiores valores de degradação foram obtidos para tempos de residência mais altos. A Figura 64 apresenta a degradação de TCE em função da intensidade de radiação UV, para a $[TCE]_0 = 130 \text{ ppm}_v$ e vazões de ar de 2,5 e 4 L min^{-1} . Para a vazão de 2,5 L min^{-1} , o máximo de degradação do TCE foi 85%, para um pico de radiação UV de 6,1 mW cm^{-2} . Já para a vazão de 4 L min^{-1} de um fluxo, observou-se degradação de 37% do TCE, com intensidade de UV de 5,3 mW cm^{-2} . Comparando-se os resultados obtidos para 5,3 mW cm^{-2} (linha pontilhada), o emprego de uma vazão de 2,5 L min^{-1} promove degradação de praticamente o dobro do TCE em comparação ao mesmo processo com vazão de 4 L min^{-1} .

Figura 64: Conversão de TCE para diferentes vazões de ar, em função da intensidade de radiação UV. $[TCE]_0 = 130 \text{ ppm}_v$.

Em um trabalho recente, Coronado e col.¹²¹ estudaram o emprego do reator CPC na degradação de TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea com luz solar. No referido trabalho, o TiO_2 foi imobilizado em anéis de Rasching, que preencheram o interior do reator. Esse tipo de configuração promove grande turbulência no interior do reator, diferentemente das configurações estudadas no presente trabalho. A fim de possibilitar que o máximo de radiação solar atingisse a superfície das placas opacas do fotocatalisador, apenas 17% do volume do reator foi preenchido com as mesmas. Assim, uma importante fração do corpo do reator esteve vazia e, portanto, o contato entre o catalisador e o ar contaminado foi menor do que no trabalho supracitado, com a possibilidade da ocorrência de linhas de fluxo preferenciais ao longo do reator. Outra diferença importante entre essas configurações é que, neste caso, tanto o processo de adsorção, quanto o de fotocatalise ocorreram simultaneamente no fotocatalisador híbrido, enquanto que no primeiro caso, devido a baixa quantidade de TiO_2 imobilizada nos anéis de Rasching, a adsorção do TCE foi praticamente nula. De fato, os fotocatalisadores híbridos podem aumentar a autonomia da degradação de poluentes no ar.

4.4.2. Influência do vapor de água no processo de fotocatalise heterogênea

A influência da concentração de vapor de água na degradação do TCE e na seletividade para CO_2 também foi avaliada. Na Figura 65, vê-se a resposta do processo de fotocatalise na degradação de TCE com o reator CPC na presença de diferentes concentrações de vapor de água.

Figura 65: Efeito da umidade relativa no processo de fotocatalise heterogênea empregando o reator CPC com luz solar. $[TCE]_0 = 135 \text{ ppm}_V$; Vazão de ar = $2,5 \text{ L min}^{-1}$.

A porcentagem de degradação de TCE para os experimentos contendo 4,8 e 28% de umidade relativa é superior à obtida no experimento em ausência de água. Para os experimentos contendo 4,8 e 2,8% de umidade relativa, obteve-se a completa degradação do TCE. Já com umidade relativa de 28%, essa degradação diminuiu para 87%, enquanto que o experimento realizado em ausência de água degradou 67% da concentração inicial de TCE. Porém, com o aumento da umidade relativa para valores acima de 46%, a degradação de TCE é inferior à obtida na ausência de H_2O , fruto da competição entre as moléculas de água e de TCE pelos mesmos sítios ativos do TiO_2 . Alguns trabalhos da literatura indicam que a presença de pequenas quantidades de vapor de água reduzem a produção de $COCl_2$ ^{122,123}.

Os experimentos conduzidos com até 4,8% de umidade relativa apresentaram um aumento discreto na seletividade para o CO_2 , em comparação ao experimento conduzido na ausência de vapor de água. Em consequência, ocorre uma diminuição na seletividade para o COCl_2 . Entretanto, quantidades relevantes de COCl_2 foram detectadas, o que está de acordo com os resultados obtidos por Lo e col.¹²⁴. Esses autores também detectaram quantidades importantes de COCl_2 em condições de alta umidade relativa, ao contrário do observado neste estudo para valores iguais ou superiores a 4,8%. A sobreposição entre os sinais de infravermelho de COCl_2 e H_2O pode ser responsável pelos valores obtidos nestas condições. Ademais, o sinal de água também pode sobrepor-se às bandas do CO, DCAC e CO_2 e, portanto, mesmo subtraindo estes sinais, podem-se obter resultados pouco precisos. Além disso, a alta umidade relativa aumenta a possibilidade de hidrólise direta do COCl_2 , como mostrado anteriormente na Equação (23).

Tendo em vista as diferentes condições experimentais abordadas neste estudo, a combinação de TiO_2 e SiMgO_x em placas cerâmicas porosas operando em um reator CPC com radiação solar mostrou-se eficiente para o tratamento de grandes volumes e altas concentrações de poluentes em meio contínuo. Este sistema é de fácil manipulação e utiliza energia renovável, tornando-se um grande atrativo para aplicações ambientais. A combinação de um adsorvente e um fotocatalisador em um único material amplia a janela de condições de operação do sistema. Para baixas intensidades de radiação a propriedade adsorvente do material híbrido domina o processo, e quantidades significativas de TCE podem ser adsorvidas no interior do reator, para alimentar posteriormente o processo diurno de fotocatalise heterogênea. Sob o regime de radiação solar, a função fotocatalítica é restabelecida e, assim, ocorre a eliminação dos COV, bem como dos seus

intermediários de reação. Ainda que apenas 17% do volume total do reator tenha sido usado, resultados satisfatórios foram obtidos. A modificação do fluxo total de gás de 1 para 4 L min⁻¹, mantendo-se constante a concentração inicial de TCE em 130 ppm_v, indicou que o fotocatalisador foi capaz de tratar 1 L min⁻¹ das 12:00 até as 19:00 horas (Madri, Espanha), com valores de radiação UV abaixo de 3,8 mW cm⁻², obtendo-se taxas de degradação do TCE próximas a 100 %.

4.5. Esferas híbridas de carbono e CeO₂ e seu emprego na ozonização catalítica de ácido salicílico

Em um sistema de catálise heterogênea, algumas características dos catalisadores possuem influência direta na eficiência do sistema. Pode-se citar, nesse sentido, a morfologia e o tamanho das partículas do catalisador, a interação catalisador/suporte, bem como suas propriedades superficiais (disponibilidade de sítios catalíticos). Desta forma, métodos de preparação que possibilitam controlar algumas destas características permitem maior controle do processo de catálise heterogênea. A obtenção de materiais com morfologia controlada, como bastões, cubos, fios e esferas, geralmente envolve a utilização de métodos de preparação dispendiosos, com diversas etapas, e a utilização de solventes orgânicos. É então de grande interesse a preparação de catalisadores com morfologia controlada, suportados ou não, através de procedimentos experimentais simples, que preferencialmente não envolvam a utilização de solventes orgânicos.

A síntese de esferas de carbono a partir de glicose pode ser uma alternativa promissora para a obtenção de catalisadores com morfologia controlada^{125,126} sob os paradigmas das reações verdes. Assim, buscou-se a obtenção de esferas de

carbono contendo partículas de CeO_2 em sua superfície em um método *one-pot*, sem a utilização de solventes orgânicos. Posteriormente, as propriedades catalíticas dos materiais foram avaliadas na degradação de ácido salicílico em meio aquoso pelo processo de ozonização catalítica.

4.5.1. Preparação das esferas de carbono

Buscou-se avaliar um método de preparação que levasse a formação de partículas carbono-esféricas e permitisse modular o tamanho médio das mesmas. Para tanto, como apontado no item 3.3.1, foi utilizada uma abordagem simples, envolvendo tratamento hidrotérmico por 8 horas de uma solução aquosa de glicose $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ao final dessas 8 horas observou-se uma mudança visual no aspecto da solução inicial. Na Figura 66 observa-se que, após a etapa hidrotérmica, a solução passa a ter uma coloração amarelada.

Figura 66: Efeito do tratamento térmico sobre uma solução de glicose de concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A: Solução de glicose após 8 horas de tratamento hidrotérmico a 160°C ; B: Solução de glicose antes do tratamento hidrotérmico.

Para verificar se o método de preparação levou de fato à formação de esferas de carbono, realizou-se uma análise do produto da síntese hidrotermal por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 67 nota-se que o método de preparação utilizado levou à formação de uma grande quantidade de partículas com morfologia esférica.

Figura 67: Micrografias das esferas de carbono obtidas a partir do tratamento hidrotermal de solução de glicose. A: Imagem panorâmica; B: Imagem com maior magnificação; $[glicose]_0 = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; Temperatura: 160°C ; Tempo: 8 horas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Apesar do preparo simples, as etapas que levam a formação das esferas de carbono a partir de uma solução de glicose não são completamente conhecidas. Várias reações químicas da glicose podem ocorrer sob condições hidrotérmicas e, conseqüentemente, os produtos formados são uma mistura complexa de compostos orgânicos^{127,128}. Entretanto, algumas etapas estão supostamente envolvidas na formação das esferas de carbono. O esquema da Figura 68 representa algumas dessas etapas.

Figura 68: Esquema representando algumas das etapas envolvidas na formação e crescimento das esferas de carbono. Na última etapa, o cerne carbonizado e a superfície hidrofílica formada pela desidratação são representados por anéis aromáticos e polissacarídeos, respectivamente. Figura adaptada de Sun e col.¹²⁹

Inicialmente ocorre a interação de duas moléculas de glicose através dos grupos hidroxilas (-OH) e, em seguida, ocorre a sua desidratação, com a formação de uma ligação glicosídica. Com as reações de desidratação entre as moléculas de glicose ocorrendo sequencialmente, tem-se a polimerização da glicose e formação de polissacarídeos. Na última etapa, ocorre a nucleação das esferas como resultado do processo de carbonização, resultado possivelmente de reações de desidratação intermolecular dos polisacarídeos lineares e/ou ramificados ou de outras macromoléculas formadas nas etapas iniciais da desidratação. O núcleo resultante cresce uniforme e isotropicamente pela difusão de solutos para a superfície das partículas, até que seu tamanho final seja alcançado. Levando-se em consideração as possíveis etapas envolvidas na formação das esferas, o diâmetro final destas partículas pode ser modulado variando-se alguns parâmetros do método de preparação como a concentração inicial da solução de glicose, o tempo e a

temperatura do tratamento hidrotérmico, que possuem efeito direto no tamanho e na quantidade das esferas de carbono.

Para este estudo, optou-se por variar apenas o tempo no qual a solução de glicose foi submetida ao tratamento hidrotermal. Para tanto, a concentração inicial da solução de glicose foi mantida constante, a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a temperatura do tratamento hidrotermal foi de 160°C . Assim, submeteu-se a solução de glicose ao tratamento hidrotérmico por 2, 4, 8, 13,5 e 16 horas. Desta forma, pôde-se avaliar a influência do tempo no diâmetro médio das esferas de carbono.

Para um período de 2 horas não se observou formação de esferas de carbono, nem mesmo mudança na coloração da solução. Entretanto, a partir de 4 horas, observa-se claramente a formação das esferas de carbono e, com o aumento do tempo de exposição à temperatura e pressão elevadas, observou-se alteração significativa nas dimensões das esferas de carbono. Na Figura 69 podem-se observar as micrografias das esferas de carbono formadas em diferentes intervalos de tempo.

Figura 69: Micrografias das esferas de carbono preparadas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. $[glicose]_0$: $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; temperatura 160°C . A: 4 horas; B: 8 horas; C: 13,5 horas; D: 16 horas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Com quatro horas de tratamento, obteve-se esferas com diâmetro médio de aproximadamente 85 nm. Já em 16 horas de tratamento, ocorreu um aumento no seu diâmetro para 450 nm. Para os períodos de 8 e 13,5 horas de tratamento, o diâmetro médio das partículas foi de 160 e 420 nm, respectivamente. Nota-se que as esferas obtidas com 13,5 e 16 horas de tratamento possuem um diâmetro médio muito próximo. Assim, para a concentração da solução de glicose inicial de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 160°C , períodos de tratamento hidrotérmico maiores que 13,5 horas não afetam significativamente as dimensões das esferas de carbono.

Como observado por SEM, com um método de preparação simples foi possível obter partículas com morfologia esférica com a possibilidade de modulação do diâmetro mediante alteração do tempo de tratamento hidrotérmico. Desta forma,

seguiu-se o estudo para a preparação das esferas de carbono híbridas, contendo óxido de cério.

4.5.2. Preparação e caracterização das esferas híbridas de carbono e CeO₂

Para a preparação das esferas de carbono e CeO₂, realizou-se o mesmo procedimento adotado anteriormente com uma pequena modificação, como descrito no item 3.3.2. Diferentemente do observado na preparação das esferas de carbono, ao final do tratamento hidrotérmal notou-se a formação de uma grande quantidade de um precipitado preto no fundo do vaso de reação, indício de que os íons cério III interferem na formação das esferas de carbono. Inicialmente, a influência do Ce³⁺ foi avaliada com respeito à morfologia dos produtos de síntese por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 70, as micrografias mostram a morfologia das partículas formadas após o tratamento hidrotérmico da solução de glicose e cério.

Constatou-se que ocorreu a formação de esferas de carbono para todas as proporções de cério utilizadas. Como mostrado anteriormente, as esferas de carbono puras, preparadas nas mesmas condições de tratamento hidrotérmico, possuem um diâmetro médio de 420 nm. Entretanto, as esferas produzidas na presença dos íons cério são significativamente maiores. Independentemente das proporções iniciais entre cério e glicose, as esferas de carbono possuem um diâmetro médio de aproximadamente 5,5 µm, ou seja, as esferas preparadas a partir da solução de glicose e Ce³⁺ são 12 vezes maiores que as esferas de carbono puras.

Figura 70: Micrografias das esferas de carbono preparadas com diferentes proporções de cério. A: Esfera pura; B: EsfCe20; C: EsfCe15; D: EsfCe10. $[glicose]_0$: $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; Tratamento hidrotérmico a 160°C por 13,5 horas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Possivelmente, a carbonização dos polímeros de glicose para a formação de estruturas aromáticas de carbono é catalisada pela oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} . Há na literatura trabalhos que observam o efeito catalítico de metais de transição na formação de esferas de carbono a partir da glicose. Yu e col.¹³⁰ observaram o efeito catalítico dos íons de prata (Ag^+) na carbonização de polímeros de glicose para formação de materiais híbridos metal/carbono. Titirici e col.¹³¹ também observaram o efeito catalítico de diferentes íons de metais de transição na formação de esferas de carbono de uma solução de glicose.

Além do grande aumento das dimensões das esferas em função da presença de cério, as micrografias revelam outra característica interessante das esferas de carbono: na Figura 70B nota-se claramente que as esferas possuem um interior denso e não se pode afirmar se esta estrutura de carbono possui organização de longo alcance pela análise por microscopia eletrônica de varredura, ou seja, se a esfera é constituída por alguma estrutura alotrópica do carbono como grafite ou grafeno. Desta forma, as esferas foram também caracterizadas por difração de raios X. Assim, a Figura 71 apresenta o difratograma da esfera de carbono preparada com a proporção 15:1 (EsfCe15).

Figura 71: Difratograma da esfera híbrida carbono/ CeO_2 (EsfCe15). Material seco a 80 °C; $[\text{glicose}]_0$: 0,5 mol L^{-1} ; tempo de tratamento hidrotérmico: 13,5 horas a 160 °C.

Observando-se o perfil de difração da esfera de carbono na proporção 1:15, constata-se a presença de picos de difração relacionados a formação de estruturas cristalinas organizadas na estrutura das esferas. Confrontando-se o difratograma com fichas cristalográficas do óxido de cério, tem-se que os picos de difração podem

ser atribuídos como sendo do CeO_2 cúbico. Provavelmente, o halo de difração presente no difratograma compreendido no intervalo $10 < 2\theta < 30$ é proveniente de uma estrutura de carbono com caráter amorfo. Assim, o óxido de cério IV está presente nas esferas de carbono formando uma estrutura híbrida de carbono e óxido de cério IV, para o material preparado com a proporção 15:1 (EsfCe15). Na Figura 72 podem-se também comparar os difratogramas dos materiais híbridos com o da esfera de carbono pura.

Figura 72: Difratogramas da esfera pura e híbrida preparadas com diferentes proporções iniciais de glicose e Ce^{3+} . A: Esfera pura de carbono; B: Esferas híbridas de Carbono/ CeO_2 . Material seco a 80 °C; $[\text{glicose}]_0$: 0,5 mol L^{-1} ; tempo de tratamento hidrotérmico: 13,5 horas a 160 °C.

Na Figura 72A, observa-se que o halo presente nos difratogramas das diferentes esferas provém de uma estrutura amorfa de carbono. Já na Figura 72B, os picos de difração referentes ao óxido de cério IV também são observados nas esferas híbridas preparadas nas proporções iniciais de 10:1 e 20:1 entre glicose e Ce^{3+} (EsfCe10 e EsfCe20), respectivamente.

Importante destacar que não foi necessário recorrer a uma etapa de calcinação posterior ao tratamento hidrotérmico para a formação de domínios cristalinos de CeO_2 nas esferas híbridas. Através do mapeamento de composição atômica realizado por EDS (*energy dispersive X-ray spectroscopy*), pode-se inferir a distribuição do CeO_2 no material híbrido. A Figura 73 apresenta um mapeamento de composição atômica para a amostra EsfCe15.

A distribuição de pontos na Figura 73A representa as regiões da Figura 73B onde estão presentes as maiores concentrações de átomos de cério. Neste material híbrido, o CeO_2 não se encontra acumulado em regiões específicas das esferas. Ao contrário, a representação por pontos na Figura 73A mostra partículas de óxido de cério homogeneamente distribuídas por toda a região mapeada. Entretanto, não podemos estimar o tamanho desses domínios de CeO_2 , ao menos com essa técnica, já que não se verificou a formação de grandes aglomerados que pudessem ser medidos.

Figura 73: Mapa de concentração de átomos por EDS da esfera híbrida de carbono/CeO₂ EsfCe15. Tempo de aquisição: 3 horas. A: Os pontos representam os átomos de cério na amostra; B: Região utilizada para a análise por EDS. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Desta forma, obteve-se um material híbrido com distribuição homogênea de nanopartículas cristalinas de CeO_2 ao longo das esferas de carbono, empregando-se um método de preparação de etapa única, que não utilizou solventes orgânicos e/ou *templates*. Apesar de, inicialmente, as quantidades de íons cério e glicose serem conhecidas, não se pode determinar precisamente a composição das esferas híbridas de carbono e cério.

Para esse fim, submeteu-se os materiais à análise termogravimétrica, já que a perda de massa para todos os materiais orgânicos ocorre até 600 °C, independentemente da quantidade inicial de íons Ce^{3+} . Ao final da análise, o material restante é unicamente composto de CeO_2 e, desta forma, pode-se estimar as proporções entre as estruturas de carbono e CeO_2 . Logo, as proporções em massa de CeO_2 nas esferas híbridas foram de 67%, 64% e 62% para as amostras EsfCe10, EsfCe15 e EsfCe20, respectivamente. A quantidade de CeO_2 presente nas esferas é praticamente a mesma, independentemente, da quantidade inicial de íons de cério utilizados na síntese.

A glicose empregada como precursor das esferas de carbono possui uma grande quantidade de grupos funcionais em sua estrutura, como os grupos hidroxila e hemiacetal (aldeído ciclizado). Entretanto, a desidratação e aromatização (carbonização) são processos que diminuem a quantidade de grupos funcionais presentes em uma molécula¹²⁸. Na Figura 74 a análise de FTIR foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes nas esferas híbridas após o tratamento hidrotérmico. As bandas em 1710 e 1620 cm^{-1} devem-se a deformações axiais das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$, respectivamente; o que sugere a ocorrência de aromatização da glicose durante o tratamento hidrotérmico. As bandas presentes no intervalo de 1000-1300 cm^{-1} incluem vibrações de deformação axial do $\text{C}-\text{OH}$ e deformação

angular do -OH provenientes de grupos hidroxilas residuais na superfície. Os resíduos parcialmente desidratados, nos quais os grupos -OH ou -CHO estão covalentemente ligados na estrutura de carbono, podem aumentar a hidrofiliidade e estabilidade das microesferas em um sistema aquoso.

Figura 74: Espectro de FTIR das esferas híbridas de carbono/CeO₂. Material seco a 80 °C; [glicose]₀: 0,5 mol L⁻¹.

Assim, acredita-se que as esferas híbridas são formadas por um interior denso de material carbonizado com cadeias de moléculas de glicose parcialmente desidratadas na sua superfície hidrofílica, sugerindo que nesta interface superfície/cerne se encontrariam as partículas de CeO₂. A Figura 75 ilustra como a interface dessas esferas híbridas de carbono e CeO₂ estaria organizada.

Figura 75: Esquema representando a configuração possível da interface de uma esfera híbrida de carbono/ CeO_2 . Esquema adaptado de Titirici e col.¹³¹

Assim, observando-se que o método de preparação adotado neste trabalho levou à formação de materiais com morfologia controlada e com características que satisfazem a nossa hipótese inicial, submeteram-se os híbridos de carbono e cério a uma avaliação de suas propriedades catalíticas.

4.5.3. Avaliação da atividade catalítica das esferas híbridas de carbono/ CeO_2

O desempenho catalítico das esferas de carbono/ CeO_2 foi avaliado na mineralização da solução de AS pelo processo de ozonização. Independentemente da proporção inicial de glicose e cério, a presença das esferas híbridas no processo de ozonização gerou um aumento na mineralização do AS. A EsfCe20 apresentou o

maior poder catalítico, produzindo aproximadamente 80% de mineralização do AS em 1 hora de tratamento, enquanto os demais catalisadores EsfCe15 e EsfCe10, mineralizaram 74% do composto modelo.

Figura 76: Avaliação do potencial catalítico das esferas de carbono e CeO_2 na mineralização do ácido salicílico pelo processo de ozonização. $[\text{AS}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Massa}_{\text{cat}} = 35 \text{ mg}$; $V_{\text{solução}} = 350 \text{ mL}$; $\text{pH} = 3$.

A ozonização catalítica com a EsfCe20 foi 25% mais eficiente na mineralização, em comparação com o processo de ozonólise. O processo de degradação utilizando as esferas de carbono puro apresentou a menor taxa de mineralização do AS, cerca de 10%. Tendo em vista a baixa mineralização do AS em comparação ao processo de ozonólise, supõe-se que ocorre a adsorção seguida do desproporcionamento do ozônio na estrutura carbonácea das esferas. Para uma melhor avaliação deste efeito calculou-se a quantidade de ozônio consumido no processo de ozonização do AS. Na Figura 77 são apresentados os valores de

consumo de O_3 para as diferentes condições do processo. Notadamente, o maior consumo de ozônio ocorre no processo em que as esferas de carbono puro foram empregadas como catalisador. Em 60 minutos de processo, tem-se um consumo de 485 g de ozônio por m^3 de ozônio produzido no sistema com as esferas de carbono puro, enquanto que na ozonólise consumiu-se apenas 180 g m^{-3} de O_3 .

Figura 77: Consumo de ozônio no processo de ozonização do ácido salicílico empregando diferentes espécies como catalisadores. $[AS]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Massa}_{\text{cat}} = 35 \text{ mg}$; $V_{\text{solução}} = 350 \text{ mL}$; $\text{pH} = 3$.

Uma grande quantidade de trabalhos da literatura mostra a formação de complexos de ozônio e carbono na estrutura superficial de materiais carbonáceos, tais como carvão ativado e grafite^{132,133,134,135,136}. Assim, este alto consumo de O_3 e a baixa mineralização do substrato estão possivelmente relacionados com a alta adsorção de moléculas de ozônio na superfície das esferas, onde a profusão de

grupos funcionais, como -C=O e -OH contribui para o consumo das mesmas. Como controle, no reator contendo apenas H_2O e O_3 , efetuou-se uma medida de consumo de ozônio, que se manteve constante em 18 g m^{-3} durante 60 minutos. Outra informação importante que se obtém desses dados é a taxa de consumo de ozônio pelas esferas EsfCe20, que apresentou a melhor resposta catalítica dentre as esferas híbridas. Seu consumo foi menor que aquele das esferas de carbono puro, porém, superior ao da ozonólise. A curva de consumo para a ozonólise possui uma tendência de formação de patamar em 50 minutos, ou seja, a partir deste ponto ocorre um máximo no consumo de ozônio. Porém, para as EsfCe20 o gráfico é uma reta com inclinação constante, similar ao observado para as esferas de carbono puro e, portanto, as esferas híbridas também possuem grande capacidade de adsorção de moléculas de O_3 em sua superfície.

Entretanto, a maior eficiência de mineralização foi obtida para o processo empregando este catalisador, o que denota o potencial catalítico do CeO_2 presente nas estruturas híbridas. A interação de moléculas de ozônio com os sítios ácidos presentes na superfície das partículas de CeO_2 pode levar à geração de espécies radicalares com alto poder oxidante. A geração de espécies radicalares sobre os sítios ácidos e básicos de óxidos de metais de transição no processo de ozonização foi discutida em diversos trabalhos presentes na literatura^{137,138}. Ademais, o óxido de cério possui uma característica muito atrativa para processos catalíticos: a transição entre os estados de oxidação +III para +IV e vice versa, em função das espécies presentes no meio reacional. Assim, o Ce^{+3} presente na superfície das partículas de CeO_2 pode ser oxidado pelas moléculas de O_3 , levando à geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)^{139,140}.

Tendo em vista a caracterização estrutural e o desempenho catalítico destes materiais no processo de ozonização do AS, pode-se sugerir a existência de um efeito sinérgico entre as estruturas de carbono e as partículas de CeO_2 nas esferas híbridas. Por exemplo, a grande adsorção das moléculas de O_3 na estrutura carbonácea disponibiliza uma maior quantidade de ozônio para que as partículas de CeO_2 presentes nas esferas gerem espécies radicalares através dos mecanismos catalíticos acima apontados. Portanto, os radicais gerados cataliticamente podem interagir com as moléculas de ácido salicílico em etapas sucessivas de oxidação, até a sua completa mineralização.

5. Conclusões

Foram preparados novos catalisadores para aplicação em processos oxidativos avançados, como ozonização e fotocatalise heterogênea. Buscou-se, através de diferentes métodos de preparação, modular as suas propriedades – correlacionando morfologia e atividade catalítica. O trabalho dividiu-se em diversas etapas, com a preparação e caracterização de materiais diversos para aplicações em processos de tratamento de compostos orgânicos de interesse ambiental.

Os fotocatalisadores preparados por precipitação, TiO_2 puro e óxidos mistos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, foram caracterizados por difração de raios X, isothermas de sorção de N_2 e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Os materiais 10% CeO_2 e 20% CeO_2 apresentaram a melhor atividade fotocatalítica na degradação da solução aquosa de fenol. A partir dos resultados obtidos na caracterização estrutural e morfológica, pôde-se correlacionar as suas propriedades fotocatalíticas com a formação de partículas anisotrópicas, uma análise mais acurada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução revelou que os bastões presentes nas amostras 10% CeO_2 e 20% CeO_2 são formados por partículas primárias de CeO_2 e TiO_2 arrançadas de forma organizada. O acoplamento orientado das partículas de TiO_2 e CeO_2 em direções cristalográficas específicas dá origem à formação de partículas anisotrópicas, acopladas ao longo da direção [101] no TiO_2 e ao longo da direção [022] no CeO_2 . O resultado desse acoplamento é que a superfície destes materiais possivelmente expõe faces preferenciais mais reativas, sugerindo uma dependência entre a anisotropia no crescimento dos bastões (catalisadores 10% CeO_2 e 20% CeO_2) e a eficiência fotocatalítica.

A interação entre o dióxido de cério e titânio também foi avaliada empregando o método de sol-gel na preparação dos materiais. Em decorrência da presença de mesoporos, os materiais preparados por sol-gel apresentaram valores mais elevados de área superficial específica, em comparação aos materiais preparados por precipitação. A presença do óxido de cério IV na matriz de TiO_2 conferiu maior estabilidade térmica aos fotocatalisadores, inibindo a transformação do polimorfo anatásio para rutilo e prevenindo a erradicação dos mesoporos. Do ponto de vista fotocatalítico, para os materiais calcinados a 400 °C, o TiO_2 puro apresentou o melhor desempenho na degradação e mineralização da solução aquosa de fenol. Em contrapartida, quando calcinados a 650 °C, os materiais contendo até 1% de CeO_2 apresentaram melhor desempenho na decomposição e mineralização de fenol pelo processo de fotocatalise heterogênea. Nesta última condição, deve-se atentar à composição relativa de polimorfos e as respectivas áreas superficiais de cada amostra, que mostraram ter grande influência na atividade fotocatalítica dos materiais preparados por sol-gel.

Outro material híbrido, $\text{SiMgO}_x/\text{TiO}_2$, foi preparado e posteriormente empregado no tratamento de ar contaminado com TCE pelo processo de fotocatalise heterogênea em fase gasosa. Depositaram-se diferentes quantidades de TiO_2 sobre placas de sepiolita por *slip-casting*, a fim de obter um material com propriedades adsorptivas e fotocatalíticas combinadas. Observou-se que a interface entre o silicato de magnésio e o dióxido de titânio desempenha um papel importante na degradação do TCE e na formação dos intermediários de fotodegradação, como o DCAC e o COCl_2 . O aumento da camada de TiO_2 sobre as placas de sepiolita (material Si/Ti-4), provocou intensificação das taxas de degradação do TCE. Entretanto, ocorreu uma menor taxa de mineralização e aumento na formação de COCl_2 e outros

intermediários. Já para os materiais Si/Ti-1 e Si/Ti-2, contendo menores quantidades de TiO_2 , observaram-se taxas inferiores de degradação de TCE, porém, com maior eficiência na sua mineralização.

A fim de tornar o processo de fotocatalise heterogênea mais sustentável do ponto de vista econômico, o material híbrido $\text{SiMgO}_x/\text{TiO}_2$ foi utilizado no tratamento de ar contaminado com TCE empregando-se luz solar. O experimento de degradação foi monitorado ao longo de períodos de 24 horas. A capacidade de adsorver moléculas orgânicas de TCE do SiMgO_x mostrou-se importante nos períodos de ausência de luz solar, de modo que a sepiolita pôde adsorver uma quantidade significativa de TCE durante a noite, restando essas moléculas para a degradação fotocatalítica durante o dia. Os experimentos foram conduzidos para grandes vazões de TCE e a eficiência do processo de fotocatalise mostrou-se satisfatória no período de máxima incidência de radiação solar no reator CPC. Esses resultados apontam na direção do emprego da fotocatalise heterogênea por radiação solar no tratamento de ar contaminado com compostos orgânicos poluentes.

Além do foco nos processos fotocatalíticos, foram preparados catalisadores para utilização no processo de ozonização formados por esferas híbridas de carbono/ CeO_2 pelo método hidrotermal. Importante destacar que estes materiais, com morfologia controlada, foram preparados em uma única etapa e sem a necessidade de utilizar solventes orgânicos. Do ponto de vista estrutural, acredita-se que o material híbrido possui um caroço de carbono e nanopartículas de CeO_2 distribuídas por sua superfície. Em comparação com os seus componentes individuais, esferas de carbono puro e CeO_2 , as esferas híbridas apresentaram melhor desempenho catalítico no processo de ozonização. Observou-se um efeito

sinérgico entre a estrutura de carbono e as nanopartículas de óxido de cério na degradação/mineralização do ácido salicílico.

De maneira geral, as investigações realizadas no presente trabalho mostraram diferentes possibilidades de aplicação dos óxidos de titânio e cério em diversos processos catalíticos com interesse ambiental (fotocatálise heterogênea em solução aquosa e em ar, e ozonização catalítica), aplicados na degradação de poluentes diversos (fenóis, COV organoclorados e fármacos hidrossolúveis). A versatilidade química desses óxidos permitiu modular as suas propriedades catalíticas de modo eficiente – os mesmos foram imobilizados, dispersos, preparados por sol-gel, precipitados e combinados com materiais carbonáceos – com resultados que descortinam novos interesses de pesquisa básica e de aplicações tecnológicas.

6. Referências Bibliográficas

1. Fox, M. A; Dulay M.; Chem. Rev., 83, 341357, 1995.
2. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M., Chem. Rev., 93, 671, 1993.
3. Lawless, D.; Serpone, N.; Meisel, D.; J. Phys. Chem., 95, 5166, 1991.
4. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W, Chem. Rev., 95, 69, 1995.
5. Kamat, P. V., Chem. Rev., 93, 207, 1993.
6. Thompson, T. L.; Yates, J. T.; Chem. Rev., 106, 4428, 2006.
7. Bárdos, E. S.; Czili, H.; Horváth, A., J. Photochem. Photobiol. A, 154, 195, 2003.
8. Dobosz, A.; Sobczynski, A., Water Research, 37, 1489, 2003.
9. Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C.; Labou, D.; Neophytides, S. G.; Falaras, P., Appl. Catal. B, 42, 187, 2003.
10. Pavasupree, S.; Suzukia, Y.; Pivsa-Artb, S.; Yoshikawa, S.; J. Solid State Chem., 178, 128, 2005.
11. Zhao, B. L. X.; Zhang, N.; Zhao, Q.; He, X.; Feng, J.; Surf. Sci., 595, 203, 2005.
12. Ho, W.; Yu, C. J.; J. Mol. Catal., A, 247, 268, 2006.
13. Bessekhoud, Y.; CHaou, N.; Trzpit, M.; Ghazzal, N.; Robert, D.; Weber, J. V.; J. Photochem. Photobiol., A, 183, 218, 2006.
14. Alivov, Y.; Fan, Z. Y.; J.Phys. Chem. C, 113, 12954, 2009.
15. Han, X. G.; Kuang, Q.; Jin, M. S.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S.; J. Am. Chem. Soc., 113, 3152, 2009.
16. Selloni, A.; Nat. Mater.; 7, 613, 2008.
17. Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G.Q.; Nature, 453, 638, 2008.
18. Yang, H. G.; Liu, G.; Qiao, S. Z.; Sun, C. H.; Jin, Y. G.; Smith, S. C.; Zou, J.; Cheng, H.M.; Lu, G.Q.; J. Am. Chem. Soc., 131, 4078, 2009.
19. Amano, F.; Prieto-Mahaney, O. O.; Terada, Y.; Yasumoto, T.; Shibayama, T.; Ohtani, B.; Chem. Mater., 21, 2601, 2009.
20. Zhang, D. Q.; Li, G.S.; Yu, J. C.; Chem. Commun., 4381, 2009.
21. Gong, X. Q.; Selloni, A.; J. Phys. Chem. B, 109, 19560, 2005.

-
22. Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotziger, F. P.; Gratzel, M.; Phys. Rev. Lett., 81, 14, 1998.
 23. Bredow, T.; Jug, K.; J. Phys. Chem., 99, 285, 1995.
 24. Rajeshwar, K.; Chem. Ind., june, 454, 1996.
 25. Jo, W. K.; Park, J. K.; Chun, H. D.; J. Photochem. Photobiol., A, 148, 109, 2002.
 26. Jo, W. K.; Park, K. H.; Chemosphere, 57, 555, 2004.
 27. Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A.; Prog. Solid State Chem., 32, 33, 2002.
 28. Yu, J. C.; Zhang, Z.; Zheng, Z.; Zhao, J.; Chem. Mater., 15, 2280, 2003.
 29. Chen, Y.; Dionysiou, D. D.; Appl. Catal. B, 80, 147, 2008.
 30. Portela, R.; Sánchez, B.; Coronado, J.M.; Candal, R.; Suárez, S.; Catal. Today, 129, 223, 2007.
 31. Herbig, B.; Löbmann, P.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 163, 359, 2004.
 32. Takeda, N.; Torimoto, T.; Sampath, S.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H.; J. Phys. Chem., 99, 9986, 1995.
 33. Zou, L.; Luo, Y.; Hooper, M.; Hu, E.; Chem. Eng. Process., 45, 959, 2006.
 34. Ooka, C.; Yoshida, H.; Suzuki, K.; Hattori, T.; Appl. Catal. A, 260, 47, 2004.
 35. Shchukin, D. G.; Sviridov, D. V.; J. Photochem. Photobiol. C.: Photochem. Rev., 7, 23, 2006.
 36. Gao, Y.; Liu, H.; Mater. Chem. Phys. 92, 604, 2005.
 37. Blanco, J.; Petre, A. L.; Yates, M.; Martín, M. P.; Suárez, S.; Martí, J. A.; Adv. Mater., 18, 1126, 2006.
 38. Arques, A.; Amat, A. M.; Santos-Juanes, L.; Vercher, R. F.; Martín, M.; Miranda, A. J.; Mol. Catal. A, 271, 221, 2007.
 39. Suárez, S.; Yates, M.; Petre, A. L.; Martín, J. A.; Avila, P.; Blanco, J.; Appl. Catal. B, 64, 302, 2006.
 40. Lee, M. C.; Choi, W.; J. Phys. Chem. B, 106, 11818, 2002.
 41. Haick, H.; Paz, Y.; J. Phys. Chem. B, 105, 3045, 2001.
 42. Suárez, S.; Coronado, J. M.; Portela, R.; Martín, J. C.; Yates, M.; Avila, P.; Sanchez, B.; Environ. Sci. Technol., 42, 5892, 2008.
 43. Demeester, K.; Dewulf, J.; Langenhove, H. V.; Environ. Sci. Technol., 37, 489, 2007.

-
44. Lim, T. H.; Kim, S. D.; *Chemosphere*, 54, 305, 2004.
 45. Demeestere, K.; De Visecher, A.; Dewulf, J.; Van Leewen, M.; Van Langenhove, H.; *Appl. Catal., B*, 54, 261, 2004.
 46. Demeestere, K.; Dewulf, J.; Ohno, T.; Herrera Salgado, P.; Van Langenhove, H.; *Appl. Catal., B*, 61, 140, 2005.
 47. Ao, C. H.; Lee, S. C.; *Appl. Catal., B*, 44, 191, 2003.
 48. Beltrán, F. J.; *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publishers, 1ª Ed., 2004.
 49. Gottschalk, C.; Libra, A. J.; Saupe, A.; *Ozonation of water and waste water*, Wiley-Vch: Weinheim, 2000.
 50. Beltrán, F. J.; Rivas, J.; Álvarez, P.; Montero, R.E.; *Ozone Sci. Eng.*, 24, 227, 2002.
 51. Yang, Y.; Quin, Q.; Zhai, X.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 267, 41, 2007.
 52. Zhang, J.; Lee, H.; Cui, L.; Jeong, T.; *J. Ind. Eng. Chem.*, 15, 185, 2009.
 53. Mohammad, A. A.; Muñoz, A. H.; *Desalination*, 207, 179, 2007.
 54. Faria, P. C. C.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R.; *Catal. Lett.*, 127, 195, 2009.
 55. Wang, H. C.; Chang, S. H.; Hung, P. C.; Hwang, J. F.; Chang, M. B.; *Chemosphere*, 71, 388, 2008.
 56. Delanoë, F.; Acedo, B.; Karpel, N.; Legube, B.; *Appl. Catal., B*, 29, 315, 2001.
 57. Beltrán, F. J.; Rivas, F. J.; Montero-de-Espinosa, R.; *Appl. Catal., B*, 47, 101, 2004.
 58. Alvarez, P. M.; Beltrán, F. J.; Masa, F. J.; Podostales, J. P.; *Appl. Catal., B*, 92, 393, 2009.
 59. Li, L.; Ye, W.; Zhang, Q.; Lun, F.; Lu, P.; Li, X.; *J. Hazard. Mat.*, 170, 411, 2009.
 60. Gogate, P. R.; Pandit, A. B., *Adv. Environ. Res.*, 8, 501, 2004.
 61. Gogate, P. R.; Pandit, A. B., *Adv. Environ. Res.*, 8, 553, 2004.
 62. Baird, C.; *Química Ambiental*, 2ª Ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
 63. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; Portillo-Carrizo, D.; Fernandez-Rodríguez, C.; Pérez-Peña, J.; Gonzalez Diaz, O.; Navío, J.A.; Macías, M.; *Appl. Catal., B*, 100, 346, 2010.
 64. Araña, J.; Pulido Melián, E.; Rodríguez López, V. M.; Peña Alonso, A.; Doña Rodríguez, J.M.; Gonzalez Díaz, O.; Pérez Peña, J.; *J. Hazard. Mater.*, 146, 520, 2007.

-
65. Corsolina, S.; Ademollo, N.; Romeo, T.; Greco, S.; Focardi, S.; *Microchem. J.*, 79, 115, 2005.
 66. Lewis, T. E.; Wolfingerb, T. F.; Bartac, M. L.; *Environ. Int.*, 30, 1119, 2004.
 67. Eriksson, J.; Rahm, S.; Green, N.; Bergman, A.; Jacobsson, E.; *Chemosphere*, 54, 117, 2004.
 68. Wang, S.; Ang, H.M.; Tade, M. O.; *Environ. Int.*, 33, 694, 2007.
 69. Alberici, R. M.; Jardim, W. E.; *Appl. Catal., B*, 14, 55, 1997.
 70. Namiesnik, J.; Gorecki, T.; Kozdronzabiegala, B.; Lukasiak, J.; *Build Environ.*, 27, 339, 1992.
 71. Stettinger, H. M.; Gomes, J. R.; Colacioppo, S.; *Ver. Saúde Publ.*, 11, 395, 1977.
 72. Nakagima, T.; Yamanoshita, O.; Kamijima, M.; Kishi, R.; Ichihara, G.; *J. Occup. Health*, 45, 8, 2003.
 73. Bila, D. M.; Dezotti, M.; *Quim. Nova*, 26, 523, 2003.
 74. Halling, B. L.; Nielsen, S. N.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Lutshoff, H. C. H.; Jorgensen, S. E.; *Chemosphere*, 36, 357, 1998.
 75. Tent, K.; Weston, A. A.; Caminada, D.; *Aquat. Toxicol.*, 76, 122, 2006.
 76. Bower, C. K.; Daeschel, M. A.; *Int. Food Microbiol.*, 50, 33, 1999.
 77. Baiju, K.V.; Shukla, S.; Sandhya, K.S.; James, J.; Warriar, G.K.; *J. Phys. Chem. C.*, 111, 7612, 2007.
 78. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Amer. Chem Soc.*, 60, 309, 1938.
 79. Barrettt, E. P.; Joyner, L. C.; Halenda, P. P.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373, 1951.
 80. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20a ed., CDIS: CD-ROM, 1998.
 81. Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; *J. Phys. Chem. C*, 111, 5259, 2007.
 82. Sing, K. S. W; *Pure & Appl.Chem.*, 54, 11, 2201, 1982.
 83. Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Cerâmica*, 39, 259, 11, 1993.
 84. Coronado, J. M.; Maira, A. J.; Martínez-Arias; Conesa, J. C.; Soria, J.; *J. Photochem. Photobiol. A*, 150, 213, 2002.
 85. Sullivan,C.O.; Gunning, R.D.; Sanyal, A.; Barrett, C.A.; Geaney, H.; Laffir, F.R.; Ahmed, S.; Ryan, K. M.; *J. Am.Chem. Soc.*, 131, 12250, 2009.

-
86. D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
 87. Penn, L. R.; Banfield, J. F.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 1549, 199.
 88. Ribeiro, C.; Vila, C.; Stroppa, D. B.; Mastelaro, V. R.; Bettini, J.; Longo, E.; Leite, E.R.; *J. Phys. Chem. C*, 111, 5871, 2007.
 89. Zhu, Y. C.; Ding, C. X.; *Nanostruct. Mater.*, 11, 427, 1999.
 90. Alimohammadi, M.; Fichthorn, K. A.; *Nano Lett.*, 9, 4198, 2009.
 91. Penn, R. L.; Banfield, J. F.; *Am. Mineral.*, 83, 1077, 1998.
 92. Ribeiro, C.; Longo, E.; Leite, E.; *Appl. Phys. Lett.*, 91, 103105-1, 2007.
 93. Verna, A.; Joshi, A. G.; Bakhshi, A. K.; Shivaprasad, S. M.; Agnihotry, S.A.; *Appl. Surf. Sci.*, 252, 5131, 2006.
 94. Trinchì, A.; Li, Y. X.; Włodarski, W.; Kaciulis, S.; Pandolfi, L.; Viticoli, S.; Comini, E.; Sberveglieri, G.; *Sens. Actuators, B*; 95, 145, 2003.
 95. Lin, J.; Yu, J. C.; *J. Photochem. Photobiol.*, A; 116, 63, 1998.
 96. Fang, J.; Xinzhèn, B.; Si, D.; Jiang, Z.; Huang, W.; *Appl. Surf. Sci.*, 253, 8951, 2007.
 97. Lowell, S.; Shields, J. E.; *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, London, 2^a Ed., 57, 1991.
 98. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Soc.*, 60, 309, 1938.
 99. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
 100. Clegg, W.; *Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, 2005.
 101. Dielbold, U.; *Surf. Sci. Rep.*, 48, 53, 2003.
 102. Xia, B.; Huanag, H.; Xie, Y.; *Mat. Sci. Eng. B*, B57, 150, 1999.
 103. Francisco, M. S.; Mastelaro, V. R.; *Chem. Mater.*, 14, 2514, 2002.
 104. Zhang, H.; Banfield, J.F.; *Americam Mineralogist*, 84, 528, 1999.
 105. Kumar, K. N. P.; Keizer, K.; Burggraaf, A. J.; *J. Mater. Chem.*, 3, 1141, 1993.
 106. Kumar, K. N. P.; Keizer, K.; Burggraaf, A. J.; Okubo, T.; Nagamoto, H.; *J. Mater. Chem.*, 3, 1151, 1993.
 107. Slater, J. C.; *J. Chem. Phys.*, 41, 3199, 1964.

-
108. Lin, J.; Yu, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A*, 116,63,1998.
109. Jin, M.; Nagaoka, Y.; Nishi, K.; Agawa, K.; Nagahata, S.; Horikawa, T.; Katoh, M.; Tomida, T.; Hayashi, J.; *Adsorption*, 14, 257, 2008.
110. Tai, C.; Tang, X.; Mo, C.; Quiang, Z.; *J. Solid State Chem.*, 181,913,2008.
111. Baiju, K. V.; Schukla, S.; Sandhya, K. S.; James, J.; Warriar, K. G. K.; *J. Phys. Chem. C*, 111, 7612, 2007.
112. Suárez, S.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Portela, R.; Martin, J. C.; Yates, M.; Avila, P.; Sanchez, B.; *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5892, 2008.
113. Hunt, G. R.; *Geophysics*, 42, 501, 1997.
114. Clark, R. N.; King, T. V. V.; Klejwa, M.; Swayze, G.; Vergo, N.; *J. Geophys. Res.*, 95, 12653, 1990.
115. Sánchez, B.; Coronado, J. M.; Candal, R.; Portela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M. A.; Tompkins, D.; Lee, T.; *Appl. Catal. B*, 66, 295, 2006.
116. Jacoby, W. A.; Nimlos, M. R.; Blake, D. M.; *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1661, 1994.
117. Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Noble, C. A.; Koval, C. A.; *J. Catal.*, 157, 87, 1995.
118. Bauer, R.; *Chemosphere*, 29, 1225, 1994.
119. Krutzler, T.; Fallman, H.; Maletzky, P.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; *Catal. Today*, 54, 321, 199.
120. Ahmed, S.; Ollas, D.; *Solar Energy*, 32, 597, 1984.
121. Coronado, J. M.; Sánchez, B.; Portela, R.; Suárez, S.; *J. Solar Energy Eng.*, 130, 011016, 2008.
122. Amama, P. B.; Itoh, K.; Murabayashi, M.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 176, 165, 2001.
123. Jungfu, F.; Yates, J.T.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 118, 4686, 1996.
124. Ou, H. H.; Lo, A. L.; *J. Harzar. Mater.*, 146, 302, 2007.
125. Yu, J.; Yu, X.; Huang, B.; Zhang, X.; Dai, Y.; *Crystal Growth & Design.*, 9, 1474, 2009.
126. Y. A, Y.; J. Xu, J.; D. Fu, D.; C. Yuan, C.; *Catal. Commun.*, 9, 2574, 2008.
127. Luijksc, G. C. A.; Rantwijk, F.; Bekkum, H.; Antal, M. J.; *Carbohydrate Res.*, 272, 191, 1995.
128. Sakaki, T.; Shibata, M.; Miki, T.; Hayashi, N.; *Bioresour. Technol.*, 58, 197, 1996.

-
129. Sun, X.; Li, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 597, 2004.
 130. Yu, S. H.; Cui, X.; Li, L.; Li, K.; Yu, B.; Antonietti, M.; Colfen, H.; *Adv. Mater.*, 16, 1636, 2004.
 131. Titirici, M. M.; Antonietti, M.; Thomas, A.; *Chem. Mater.*, 18, 3808, 2006.
 132. Serrano, V. G.; Álvarez, P. M.; Joramille, J.; Béltran, F. J.; *Carbon*, 40, 513, 2002.
 133. Mayne, P.; Pavlovsky, N. D.; *Carbon*, 26, 249, 1998.
 134. Mul, G.; Neeft, J.P.A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; *Carbon*, 36, 1269, 1998.
 135. Carbajo, M.; Rivas, F.J.; Beltrán, F.J.; Alvarez, P.; Medina, F.; *Ozone: Sci. Eng.*, 28, 229, 2006.
 136. Li, L.; Ye, W.; Zhang, Q.; Sun, F.; Lu, P.; Li, X.; *J. Hazard. Mater.*, 170, 411, 2009.
 137. Beltrán, F. J.; Rivas, J.; Álvarez, P.; Montero-de-Espinosa, R.; *Ozone Sci. Eng.*, 24, 227, 2002.
 138. Nawrocki, J.; Rigney, M. P.; McCormick, A.; Carr, P. W.; *J. Chromatogr. A*, 657, 229, 1993.
 139. Kasprzyk-Hordern, B.; Ziólek, M.; Nawrocki, J. *Appl. Catal. B*, 46, 639, 2003.
 140. Nawrocki, J.; Rigney, M. P.; McCormick, A.; Carr, P. W.; *J. Chromatogr. A*, 657, 229, 1993.