UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

LUCIANA SERRA SOEIRA

**Preparação, caracterização e avaliação da
atividade catalítica de óxidos de lantanóides
incorporados em sílica mesoporosa ordenada
na degradação de compostos orgânicos
poluentes via ozonização catalítica heterogênea**

Versão corrigida da Tese

São Paulo

Data do depósito na SPG:

12/11/2012

LUCIANA SERRA SOEIRA

Preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica de óxidos de lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada na degradação de compostos orgânicos poluentes via ozonização catalítica heterogênea

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutora em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Renato Sanches Freire

Co-orientadora: Profa. Dra. Tereza da Silva Martins

São Paulo

2012

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S681p	<p>Soeira, Luciana Serra</p> <p>Preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica de óxidos de lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada na degradação de compostos orgânicos poluentes via ozonização catalítica heterogênea / Luciana Serra Soeira. -- São Paulo, 2012.</p> <p>134p.</p> <p>Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.</p> <p>Orientador: Freire, Renato Sanches</p> <p>Co-orientador: Martins, Tereza da Silva</p> <p>1. Química ambiental 2. Química de materiais 3. Terras raras I. T. II. Freire, Renato Sanches, orientador III. Martins, Tereza da Silva, co-orientador.</p> <p>540amb CDD</p>
-------	--

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica de óxidos de lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada na degradação de compostos orgânicos poluentes via ozonização catalítica heterogênea”

LUCIANA SERRA SOEIRA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências – Área: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Renato Sanches Freire
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Tereza da Silva Martins
UNIFESP

Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito
IF - USP

Prof. Dr. Celso Molina
UNIFESP

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
28 de novembro de 2012

Aos meus anjos nesta vida,

Beth, Li e Jô (in memoriam)...

Eu nada seria se não fossem vocês...

Amo vocês...

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Renato S. Freire pela oportunidade, orientação, apoio, incentivo e por todos os ensinamentos... sem os quais esta tese não seria possível... quero agradecer ainda por toda atenção, compreensão e pelo ombro amigo... algumas vezes tão necessários... serei sempre grata...

À Profa. Dra. Tereza S. Martins por ter aceitado participar deste trabalho... sem sua valiosa contribuição a estrada percorrida teria, sem dúvida, tido muito mais obstáculos... muito obrigada pelo apoio, incentivo, compreensão e amizade...

Ao Centro de Engenharia e Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, em especial ao Prof. Dr. Claudio Oller e Prof. Dr. Antonio Carlos Teixeira pela disponibilização do espaço e de equipamentos.

Ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP/SP, em especial à Profa. Dra. Marcia C. A. Fantini e ao Antonio Carlos F. Silveira pela ajuda nos experimentos, na interpretação de resultados e pela amizade.

Ao Laboratório de Biologia Celular do Instituto Butantan, em especial à Profa. Dra. Sylvia M. Carneiro e à Simone Jared pela ajuda nos experimentos.

Ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP/SP, em especial ao Alceu Totti pela ajuda nos experimentos.

Ao Laboratório para Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física da USP/SP.

Aos professores e amigos do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental... muito obrigada pela ajuda nas discussões, pela amizade e carinho em todos estes anos de agradável convívio...

Aos amigos de perto e de longe... muito obrigada pelo apoio, carinho, amizade, dedicação e paciência (principalmente nos momentos difíceis e na reta final deste trabalho)... minha vida seria bem menos colorida sem vocês...

Aos amigos Thiago e Jean pelos ensinamentos transmitidos e pela valiosa ajuda neste trabalho...

Ao amigo Bento... simplesmente... muito obrigada!

À minha mãe, ao meu pai (*in memoriam*), ao meu irmão e à toda minha grande, adorável e barulhenta família... obrigada pelo amor, carinho e incentivo diários... em todos os momentos da minha vida...

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À FAPESP e à Capes pelo apoio financeiro.

Quero agradecer ainda a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos vocês: Muito obrigada!

“Nada lhe posso dar que já não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo de imagens, além daquele que há em sua própria alma. Nada lhe posso dar a não ser a oportunidade, o impulso, a chave. Eu o ajudarei a tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo.”

Hermann Hesse

Resumo

Soeira, L. S.; **Preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica de óxidos de lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada na degradação de compostos orgânicos poluentes via ozonização catalítica heterogênea**. 2012. 134p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo

Neste trabalho realizou-se a síntese e caracterização de materiais contendo óxidos de lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada, os quais foram utilizados como catalisadores no processo de ozonização de compostos orgânicos poluentes.

Empregando-se o método de impregnação úmida, realizou-se a incorporação de óxido de cério e óxido de lantânio no suporte mesoporoso, do tipo SBA-15. Utilizaram-se diferentes precursores dos óxidos metálicos, a fim de verificar a influência que a fonte do cátion metálico exerça tanto nas características estruturais, texturais e morfológicas dos materiais quanto na atividade catalítica. A caracterização destes materiais mostrou que em todas as amostras não houve colapso da estrutura ordenada de mesoporos da SBA-15. Porém nos materiais incorporados observou-se a diminuição da área superficial específica e o volume de poro, devido à presença do CeO_2 ou do La_2O_3 tanto na superfície do suporte quanto no interior dos mesoporos. Também foi possível identificar as fases cristalinas destes óxidos após a etapa de incorporação.

Os catalisadores foram empregados na degradação de um azocorante, Preto Remazol B. Para todos os materiais verificou-se que a ozonização catalítica heterogênea proporcionou o aumento da mineralização em relação ao processo de ozonólise. Para os catalisadores que continham CeO_2 , os melhores resultados de mineralização do azocorante foram obtidos para os catalisadores cujos precursores eram complexos metálicos. Para estes materiais obteve-se um incremento de 65% em comparação com a ozonólise, sem que houvesse um grande aumento no consumo de ozônio. Para os materiais que continham La_2O_3 , o catalisador cujo precursor do óxido foi um dos sais inorgânicos utilizados (nitrato de lantânio hidratado) apresentou o melhor teor de mineralização, sendo 72% superior em relação à ozonólise, ao final de 60 minutos.

Os catalisadores contendo óxido de cério incorporado à SBA-15 também foram empregados no processo de ozonização catalítica de mais duas espécies orgânicas de grande relevância ambiental: fenol e ácido salicílico. Para o primeiro, houve um incremento mínimo na remoção da matéria orgânica de 70%, para todos os catalisadores testados, em relação à ozonólise, após 60 minutos. Entretanto, apenas dois deles (SBA-Ce(Gly) e SBA-Ce(Cl)) apresentaram um consumo de ozônio semelhante à ozonólise, o que indica que estes eram os mais eficientes. Na degradação do ácido salicílico a sinergia entre o suporte mesoporoso ordenado de elevada área superficial com o óxido de cério mais uma vez mostrou-se eficiente na mineralização da espécie orgânica, sendo obtidos teores de mineralização superiores a 90% para a ozonização catalítica contra 60% para a ozonólise, ao final de 60 minutos de tratamento.

Palavras-chave: ozonização catalítica heterogênea, materiais híbridos, SBA-15, CeO_2 , La_2O_3 .

Abstract

Soeira, L. S.; **Preparation, characterization and evaluation of the catalytic activity of lanthanide oxides incorporated on ordered mesoporous silica for the degradation of organic pollutants via heterogeneous catalytic ozonation**. 2012. 134p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this work was the synthesis and characterization of materials with lanthanide oxides incorporated in ordered mesoporous silica, which were used as catalysts on the ozonation of organic pollutants.

The incorporation of cerium and lanthanum oxides on the mesoporous support, SBA-15 type, was made by wet impregnation method. Different metal oxides precursors were used in order to investigate the influence in structural, textural and morphological characteristics of the materials and in catalytic activity. No collapse in the ordered mesopores structure of SBA-15 was observed after lanthanide oxides incorporation. However the hybrid compounds presented lower specific surface area and pore volume. It was observed the presence of CeO_2 and La_2O_3 in the external support surface and in the interior of the mesopores. It was also possible to identify crystalline phases of these oxides after the incorporation step.

The catalysts were employed on the degradation of an azo dye, Remazol Black B. For all samples it was found that the heterogeneous catalytic ozonation provided an increase in the mineralization levels of this organic species compared with the results of the ozonolysis. For the CeO_2 -based materials, the best results were achieved for the catalysts whose precursors were the metal complexes. For these materials the mineralization of the Remazol Black B was, at least, 65% superior to ozonolysis alone, without a great increase in the consumption of ozone. For the La_2O_3 -based materials, the best result was obtained for the catalyst which oxide precursor was one of the inorganic salt (lanthanum nitrate hydrate). The mineralization was 72% higher than the ozonolysis alone after 60 minutes of treatment.

The catalysts containing cerium oxide incorporated into the SBA-15 were also employed in the catalytic ozonation of two other organic species of great environmental importance: phenol and salicylic acid. For the first, there was a minimal increase in the removal of the organic matter when compared with ozonolysis alone. However, only two of them (SBA-Ce(Gly) e SBA-Ce(Cl)) showed a consumption of ozone similar to ozonolysis, indicating that these were the most efficient. In salicylic acid degradation, the mineralization achieved was greater than 90% for the catalytic ozonation versus 60% for the ozonolysis alone, after 60 minutes of treatment.

Keywords: heterogeneous catalytic ozonation, hybrid materials, SBA-15, CeO_2 , La_2O_3 .

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.	19
Figura 2. Representação esquemática do sistema empregado nos tratamentos via ozonização, com e sem catalisador.	47
Figura 3. Estruturas químicas: (a) Preto Remazol B; (b) fenol; (c) ácido salicílico.	51
Figura 4. XRD das amostras de CeO_2 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. Fase cristalina cúbica referente ao CeO_2	60
Figura 5. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. Difratogramas obtidos no equipamento da Rigaku.	63
Figura 6. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-Ce(Nit). Difratogramas obtidos no equipamento Nanostar.	63
Figura 7. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de CeO_2 , SBA-15 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.	66
Figura 8. Distribuição de volume de poro (BJH, curvas de adsorção de N_2) das amostras de SBA-15 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.	67
Figura 9. Micrografias SEM referentes à SBA-15 pura.	71
Figura 10. Micrografias SEM das amostras: (a) SBA-Ce(Leu), (b) SBA-Ce(Gly), (c) SBA-Ce(Arg), (d) SBA-Ce(Cl) e (e) SBA-Ce(Nit).	72
Figura 11. Micrografias TEM das amostras: (a) SBA-15, (b) SBA-Ce(Leu), (c) SBA-Ce(Gly), (d) SBA-Ce(Arg), (e) SBA-Ce(Cl) e (f) SBA-Ce(Nit).	74
Figura 12. Micrografia TEM da amostra SBA-Ce(Leu).	75
Figura 13. XRD das amostras de La_2O_3 , LaOCl e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. Fase cristalina tetragonal referente ao LaOCl ; Fase cristalina hexagonal referente ao La_2O_3	79
Figura 14. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. Difratogramas obtidos no equipamento da Rigaku.	82
Figura 15. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-La(Nit). Difratogramas obtidos no equipamento Nanostar.	82
Figura 16. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de LaOCl , La_2O_3 , SBA-15 e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.	85
Figura 17. Distribuição de volume de poro (BJH, curvas de adsorção de N_2) das amostras de SBA-15 e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.	86
Figura 18. Micrografias SEM das amostras: (a) SBA-15, (b) SBA-La(Leu), (c) SBA-La(Gly), (d) SBA-La(Arg), (e) SBA-La(Cl) e (f) SBA-La(Nit).	90
Figura 19. Micrografias TEM das amostras: (a) SBA-15, (b) SBA-La(Leu), (c) SBA-La(Gly), (d) SBA-La(Arg), (e) SBA-La(Cl) e (f) SBA-La(Nit).	92

Figura 20. Micrografia TEM da amostra SBA-La(Gly).	93
Figura 21. Micrografia TEM da amostra SBA-La(Arg).	94
Figura 22. Variação da concentração de ozônio em meio aquoso em função do tempo. Condições experimentais: água deionizada, pH = 3,0; vazão _{O₂/O₃} = 30 L h ⁻¹ ; potencial aplicado = 6 kV.	97
Figura 23. Degradação do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [PR] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	99
Figura 24. Equilíbrio tautomérico da molécula de Preto Remazol B.	100
Figura 25. Mineralização do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [PR] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	101
Figura 26. Mineralização do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [PR] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	105
Figura 27. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [PR] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	108
Figura 28. Mineralização do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [PR] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	110
Figura 29. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [PR] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	113
Figura 30. Degradação do fenol em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [Ph] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	115
Figura 31. Esquema demonstrando os subprodutos das etapas iniciais da oxidação do fenol utilizando-se ozônio (reação direta).	116
Figura 32. Mineralização do fenol em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [Ph] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	116
Figura 33. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [Ph] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	119
Figura 34. Degradação do ácido salicílico em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa _{catalisador} = 100 mg L ⁻¹ ; [AS] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.	121
Figura 35. Etapas iniciais do mecanismo de oxidação do ácido salicílico (reação direta)..	122

Figura 36. Mineralização do ácido salicílico em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [AS]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm..... 123

Figura 37. Etapa inicial do mecanismo de oxidação do ácido salicílico (reação indireta). . 124

Figura 38. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [AS]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm. 125

Lista de Tabelas

Tabela 1. Porcentagem molar de Ce nas amostras de SBA-Ce.	58
Tabela 2. Parâmetro estérico e volume específico aparente dos diferentes aminoácidos presentes nos complexos de cério (Bull; Breese, 1974; Charton, 1981).	59
Tabela 3. Distâncias interplanares e parâmetros de rede das amostras SBA-15 e SBA-Ce.	64
Tabela 4. Propriedades texturais das amostras sintetizadas (CeO ₂ , SBA-15 e SBA-Ce).....	69
Tabela 5. Porcentagem molar de La nas amostras de SBA-La.	77
Tabela 6. Distâncias interplanares e parâmetros de rede das amostras SBA-15 e SBA-La.	83
Tabela 7. Propriedades texturais das amostras sintetizadas (LaOCl, La ₂ O ₃ , SBA-15 e SBA-La).	88

Sumário

I. INTRODUÇÃO	16
I.1. OZONIZAÇÃO	18
<i>I.1.1. Ozonização catalítica heterogênea</i>	21
I.2. COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES	32
II. OBJETIVOS	38
III. MATERIAIS E MÉTODOS	40
III.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES	41
<i>III.1.1. Óxido/oxocloreto de lantanóides</i>	41
<i>III.1.2. Sílica mesoporosa ordenada</i>	41
<i>III.1.3. Preparação dos catalisadores Ln-SBA-15</i>	42
III.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
<i>III.2.1. Determinação da composição química dos catalisadores</i>	43
<i>III.2.1.1. Espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)</i>	43
<i>III.2.1.2. Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)</i>	43
<i>III.2.1.3. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDXRFS (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry)</i>	44
<i>III.2.2. Difração de raios X, XRD (X-ray Diffraction)</i>	44
<i>III.2.3. Espalhamento de raios X a baixo ângulo, SAXS (Small-angle X-ray Scattering)</i>	44
<i>III.2.4. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, NAI (Nitrogen Adsorption Isotherms)</i>	45
<i>III.2.5. Microscopia eletrônica de varredura, SEM (Scanning Electron Microscopy)</i>	46
<i>III.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão, TEM (Transmission Electron Microscopy)</i>	46
III.3. SISTEMA DE OZONIZAÇÃO	47
III.4. TRANSFERÊNCIA DE MASSA	49
III.5. SUBSTÂNCIAS ALVO	50

III.6. CONTROLE ANALÍTICO.....	51
<i>III.6.1. Determinação da degradação do Preto Remazol B</i>	52
<i>III.6.2. Determinação da degradação do fenol</i>	52
<i>III.6.3. Determinação da degradação do ácido salicílico</i>	52
<i>III.6.4. Determinação da mineralização</i>	53
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
IV.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
<i>IV.1.1. Óxido de cério incorporado em SBA-15.....</i>	57
<i>IV.1.1.1. Teor de cério nos catalisadores Ce-SBA.....</i>	57
<i>IV.1.1.2. Estudos estruturais: nível atômico.....</i>	59
<i>IV.1.1.3. Estudos estruturais: ordenamento dos mesoporos.....</i>	62
<i>IV.1.1.4. Estudos texturais.....</i>	68
<i>IV.1.1.5. Estudos morfológicos</i>	70
<i>IV.1.2. Óxido de lantânio incorporado em SBA-15.....</i>	76
<i>IV.1.2.1. Teor de lantânio nos catalisadores La-SBA.....</i>	76
<i>IV.1.2.2. Estudos estruturais: nível atômico.....</i>	78
<i>IV.1.2.3. Estudos estruturais: ordenamento dos mesoporos.....</i>	81
<i>IV.1.2.4. Estudos texturais.....</i>	87
<i>IV.1.2.5. Estudos morfológicos</i>	89
IV.2. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES VIA OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA	95
<i>IV.2.1. Transferência de massa</i>	96
<i>IV.2.2. Atividade catalítica de materiais contendo óxido de lantanóides na degradação do Preto Remazol B</i>	98
<i>IV.2.2.1. Óxidos de cério (CeO₂) e lantânio (La₂O₃ e LaOCl).....</i>	99
<i>IV.2.2.2. Materiais contendo óxido de cério</i>	104
<i>IV.2.2.3. Materiais contendo óxido de lantânio</i>	109
<i>IV.2.3. Atividade catalítica de materiais contendo óxido de cério na degradação do fenol</i>	114

<i>IV.2.4. Atividade catalítica de materiais contendo óxido de cério na degradação do ácido salicílico</i>	<i>120</i>
V. CONCLUSÕES	127
VI. REFERÊNCIAS	131
VII. SÚMULA CURRICULAR	143

I. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico, consolidado a partir da Revolução Industrial (século XVIII), os processos industriais sofreram uma importante evolução, tornando-se essenciais na sociedade moderna. Consequentemente, ocorreu o surgimento de inúmeros produtos, muitos dos quais, rapidamente, se tornaram itens de primeira necessidade, proporcionando à atividade industrial um caráter essencial na sociedade moderna (Freire et al., 2000).

Neste contexto, a ciência de materiais tem experimentado um crescimento exponencial nas últimas décadas, uma vez que encontra aplicação em diversos ramos, estando presente em setores que vão desde a saúde até o industrial. Uma gama de materiais, tais como semicondutores, biomateriais e catalisadores, tem sido desenvolvida nas últimas décadas. O emprego dos mesmos ocorre nas mais diversas áreas, como, por exemplo, displays, energia renovável e o desenvolvimento de tecnologias de memória, de armazenamento de dados, ópticas e fotônicas. Progressos em tecnologias de remediação ambiental também têm sido possíveis graças aos avanços na ciência de materiais (Hewer, 2010; Karn; Kuiken; Otto, 2009).

Assim, um nicho na área ambiental reside no desenvolvimento de materiais com propriedades químicas e físicas específicas, para tanto, utilizam-se técnicas de síntese que permitam o controle de parâmetros, como, por exemplo, composição química, tamanho e forma das partículas (Hewer, 2010). A associação destes materiais com processos de degradação e/ou que aumentem a biodegradabilidade de espécies orgânicas poluentes em meio aquoso tem recebido grande atenção, uma vez que muitos desses compostos são recalcitrantes aos processos convencionais de tratamento, acabando por contaminar os corpos d'água (Benatti;

Tavares; Guedes, 2006; García-Molina et al., 2005; Oturan et al., 2000; Pereira; Freire, 2005).

Uma alternativa que tem se mostrado bastante eficiente na remoção de uma grande quantidade de espécies orgânicas poluentes é o desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas específicas e sua aplicação como catalisadores em processos oxidativos avançados (POA), tais como fotocatalise heterogênea e ozonização (Araña et al., 2010; Faria; Órfão; Pereira, 2008; Suárez et al., 2011; Sui; Liu; Sheng, 2011).

Os POA são caracterizados por reações de oxidação química promovidas pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o qual possui alta reatividade e baixa seletividade. Devido ao potencial padrão de redução desta espécie radicalar ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), inúmeras substâncias orgânicas podem ser mineralizadas (oxidação da matéria orgânica à CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos) em tempos relativamente curtos (Freire et al., 2000; Gimeno et al., 2005; Melo et al., 2009; Ntampeglitis et al., 2006).

I.1. Ozonização

O ozônio (O_3) vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX. Duas características do O_3 o habilitam para este tipo de aplicação: a) é um forte agente oxidante ($E^0 = 2,1 \text{ V}$); b) não é uma fonte intrínseca de poluição, uma vez que seu produto preferencial de degradação é o oxigênio (Gottschalk; Saupe; Libra, 2000; Manahan, 2000).

Existem dois mecanismos distintos de reação para o ozônio: a) reação direta, a qual corresponde ao ataque direto do O_3 molecular a um composto orgânico; b) reação indireta, ou seja, a oxidação das espécies se dá pela ação do radical hidroxila, gerado a partir da decomposição do ozônio (Matheswaran et al., 2007). No

primeiro mecanismo, devido às estruturas de ressonância do O_3 (Figura 1), o mesmo pode se comportar tanto como um reagente eletrofílico quanto como um reagente nucleofílico. O ataque eletrofílico do ozônio molecular ocorre em moléculas que tenham ligações carbono-carbono insaturadas, grupos amina ou sulfeto. Nos casos em que a clivagem ocorre em regiões da molécula que contenham duplas ou triplas ligações carbono-nitrogênio ou grupos carbonila, o ataque do O_3 é nucleofílico (Riebel et al., 1960).

Figura 1. Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.

Porém, em geral, a reação direta, embora seja eficiente na remoção de inúmeras substâncias, alcança valores baixos de mineralização para algumas classes de compostos orgânicos, tais como aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos, especialmente em meio ácido (Freire; Kunz; Durán, 2000; Matheswaran et al., 2007; Wu; Kuo; Chang, 2007).

Como a reação indireta é mais eficiente na remoção de compostos orgânicos poluentes, atualmente o emprego do ozônio como um processo oxidativo avançado vem ganhando atenção pois vem se mostrando um eficiente processo na degradação de diversas espécies orgânicas poluentes. Uma das maneiras de se gerar radicais hidroxila pelo processo de ozonização é a utilização de meio alcalino, pois o ânion hidroxila (OH^-) é o principal desencadeador da decomposição do ozônio, levando a uma série de reações radicalares que geram radicais hidroxila (Gottschalk; Saupe; Libra, 2000; Mao; Smith, 1995; Staehelin; Hoigné, 1985). Apesar do mecanismo de formação de $\text{OH}^\bullet$ em meio aquoso ser bastante complexo, ele

pode ser representado de maneira simplificada (Equações 1-4) (Beltrán, 2004; Gottschalk; Saupe; Libra, 2000).

Outra maneira de se aumentar a eficiência da ozonização é o emprego de metais como catalisadores da reação de decomposição do ozônio. A principal vantagem da ozonização catalítica é o aumento da mineralização no final do processo de tratamento. No processo catalítico, em geral, observa-se que as substâncias refratárias ao ataque do ozônio molecular são oxidadas rapidamente quando há um catalisador metálico presente no meio reacional, levando, assim, a melhores teores de mineralização do que apenas o processo de ozonização (Carbajo et al., 2006; Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

A ozonização catalítica pode ocorrer por duas vias, homogênea e heterogênea. Na primeira, o processo inicial de decomposição do ozônio ocorre devido à presença de íons metálicos no meio reacional, enquanto na segunda o catalisador pode ser tanto um óxido metálico quanto um metal ou óxido metálico suportado, em geral, em outro óxido ou em carvão ativado (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Matheswaran et al., 2007).

Apesar de apresentar resultados promissores na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (Andreozzi et al., 1992; Piera et al., 2000; Pines; Reckhow, 2002), a ozonização catalítica homogênea possui um ponto questionável: o emprego

direto de íons metálicos em solução aquosa, o que pode ser uma medida pouco ortodoxa para ser utilizada no tratamento de água, pois muitos destes íons possuem elevada toxicidade para muitos organismos. Em decorrência disto, tem-se a necessidade de remoção destes íons do efluente tratado, antes que o mesmo seja descartado nos corpos receptores, exigindo, assim, etapas laboriosas para que os metais em solução sejam removidos/recuperados ao final da etapa de degradação (Mahmoud; Freire, 2007). Estudos envolvendo a ozonização catalítica heterogênea (Beltrán; Rivas; Montero-De-Espinosa, 2003b; Farré et al., 2005) têm ganhado espaço, pois mantem os benefícios da utilização de metais (reduzidos ou como óxidos) como catalisadores no processo de ozonização, porém com a etapa de remoção sendo menos laboriosa. Outra vantagem é a possibilidade de modelagem dos catalisadores durante o processo de síntese, ou seja, podem-se alterar tanto as características estruturais, texturais e morfológicas quanto as propriedades físico-químicas dos mesmos.

1.1.1. Ozonização catalítica heterogênea

A ozonização catalítica heterogênea foi definida por Gracia e colaboradores (Gracia et al., 2000) como um “tipo de oxidação avançada que combina o ozônio com as capacidades adsorptivas e oxidativas de óxidos metálicos empregados como catalisadores no processo, a fim de aumentar a mineralização de compostos orgânicos dissolvidos, a temperatura ambiente”. Este processo é interessante do ponto de vista tecnológico uma vez que aumenta tanto a dissolução quanto a decomposição do ozônio no meio aquoso, levando à geração de espécies radicalares, dentre elas o radical hidroxila. Como consequência, há o aumento no teor de mineralização de muitos compostos orgânicos recalcitrantes (inclusive ao

processo de ozonólise), como, por exemplo, aldeídos e ácidos carboxílicos, formados na ozonização de espécies orgânicas mais complexas, tal como o fenol (Beltrán; Rivas; Montero-De-Espinosa, 2003a; Decoret et al., 1984).

Os principais catalisadores para o processo de ozonização catalítica heterogênea são óxidos metálicos, como, por exemplo, MnO_2 , CeO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 , e metais ou óxidos metálicos suportados, tais como $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu/TiO_2 , Ru/CeO_2 , V-O/sílica gel, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 /carvão ativado (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Soeira; Freire, 2009).

Farré e colaboradores (Farré et al., 2005) estudaram a eficiência da ozonização catalítica homogênea (foto-Fenton/ O_3) e heterogênea (TiO_2 -fotocatálise/ O_3) de alguns pesticidas, dentre eles alachlor, atrazina, diuron e pentaclorofenol. Comparando-se os resultados dos processos envolvendo os processos catalíticos, os autores observaram que os melhores teores de mineralização foram obtidos quando se utilizou a catálise heterogênea.

A ozonização catalítica heterogênea envolve reações interfaciais entre três estados físicos: sólido (catalisador), líquido (solução contendo a espécie orgânica, sendo também o meio reacional) e gasoso (ozônio). Assim, a eficiência deste processo está intimamente relacionada com as propriedades superficiais do catalisador. O pH da solução também apresenta um efeito direto na eficiência da ozonização catalítica, pois influencia tanto as propriedades dos sítios ativos da superfície do catalisador quanto a decomposição do ozônio em meio aquoso (Legube; Karpel Vel Leitner, 1999).

Outro ponto importante a ser discutido são as propriedades catalíticas dos materiais relacionadas à acidez e basicidade dos mesmos. Embora grupos hidroxila ($-\text{OH}$) estejam presentes na superfície de todos os óxidos metálicos, a quantidade

de hidroxila na superfície do material e as propriedades do óxido são fortemente dependentes do metal. Os grupos –OH formados na superfície dos óxidos metálicos comportam-se como sítios ácidos de Brönsted. Já os sítios ácidos de Lewis são referentes ao cátion metálico e os sítios básicos de Lewis estão associados à coordenação do cátion metálico com oxigênio insaturado (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Legube; Karpel Vel Leitner, 1999).

Alguns óxidos, tais como, sílica, alumina, titânia e zircônia, são utilizados na ozonização catalítica de duas maneiras, podendo ser empregados tanto como catalisadores quanto como suporte para o metal ou para o óxido metálico que agirá como catalisador do processo. Porém, as propriedades físico-químicas destes óxidos variam entre si. Ao contrário do que ocorre com a sílica, cuja capacidade se restringe à troca iônica, devido à presença de sítios ácidos de Brönsted na superfície da mesma, alumina, titânia e zircônia podem tanto fazer troca iônica quanto troca de ligantes (compostos orgânicos), pois possuem também sítios ácidos de Lewis em suas superfícies. Dessa forma, dependendo do óxido utilizado como suporte e do pH da solução (para o caso de óxidos anfóteros), estes materiais podem atuar como trocadores de cátions ou de ânions (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Nawrocki et al., 1993).

A capacidade de adsorção dos óxidos metálicos frente às espécies orgânicas de interesse também é importante, uma vez que alguns dos mecanismos de reação propostos para o processo de ozonização catalítica heterogênea podem envolver etapas de adsorção tanto do ozônio molecular ou da(s) espécie(s) orgânica(s) presente(s) no meio reacional quanto de ambos na superfície do catalisador. Entretanto, alta capacidade adsortiva não significa elevada eficiência catalítica, pois materiais que possuem alta capacidade de adsorção não necessariamente são bons

catalisadores e/ou bons suportes de catalisadores para este processo, uma vez que pode ocorrer o bloqueio permanente de sítios ativos da superfície do óxido metálico, diminuindo, assim, a atividade catalítica (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

Um material com elevada capacidade de adsorção que vem se destacando nos últimos tempos tanto como catalisador quanto como suporte no processo de ozonização é o carvão ativado. Faria e colaboradores (Faria; Órfão; Pereira, 2009) investigaram a eficiência catalítica de um compósito de óxido de cério (CeO_2) e carvão ativado na ozonização catalítica heterogênea de três compostos aromáticos, dentre eles o ácido benzenossulfônico. Os autores verificaram que o emprego deste catalisador levou à remoção de cerca de 100% do carbono orgânico total, em 2 horas de tratamento. A eficiência catalítica do compósito foi atribuída à sinergia entre óxido de cério e carvão ativado, uma vez que neste material tem-se tanto os benefícios das reações superficiais, que ocorrem na presença do suporte, como o aumento da dissolução do ozônio, quanto reações envolvendo o radical hidroxila, o qual é gerado pela decomposição catalítica do O_3 tanto na superfície do carvão ativado quanto, principalmente, na superfície do CeO_2 , devido à presença do par redox Ce(IV)/Ce(III) .

Kaptijn (Kaptijn, 1997) demonstrou que o emprego de carvão ativado como catalisador no processo de ozonização requer baixa quantidade de ozônio e é pouco afetado pela presença de compostos sequestrantes de radicais presentes no meio reacional. O autor verificou ainda que este processo é eficiente em condições ácidas, na qual não há formação de radicais hidroxila sem a presença de um catalisador. Este estudo sugere que não apenas a formação do radical hidroxila eleva a oxidação da matéria orgânica, uma vez que outras espécies ativas, tal como o oxigênio atômico, gerado na superfície do catalisador, podem também levar ao

aumento da mineralização de espécies orgânicas via ozonização catalítica. Rivas e colaboradores (Rivas et al., 2006) sugeriram o mesmo esquema para justificar o aumento no teor de mineralização do ácido pirúvico, empregando-se perovskita como catalisador no processo de ozonização. Assim, a presença tanto do ozônio molecular quanto do oxigênio atômico na interface catalisador/solução mostra-se um fator importante para o aumento da eficiência da ozonização (Lin; Kawai; Nakajima, 2002).

A formação de oxigênio atômico, a partir de O_3 , na superfície tanto do carvão ativado quanto da perovskita é similar ao mecanismo de decomposição do ozônio na superfície de TiO_2 relatado por Bulanin e colaboradores (Bulanin; Lavalley; Tsyganenko, 1995). Alternativamente, a redução do ozônio na superfície destes materiais leva à formação de íons hidroxila, os quais, como discutido anteriormente, podem iniciar a decomposição do O_3 em fase aquosa a espécies mais oxidantes, como os radicais hidroxila, levando a um aumento no teor de mineralização de diversas substâncias orgânicas (Rivera-Utrilla; Sánchez-Polo, 2002).

Vários estudos têm demonstrado que as propriedades superficiais tanto do carvão ativado quanto de alguns óxidos, tal como a perovskita e o dióxido de titânio, favorecem a produção de espécies radicalares oxidantes a partir do ozônio molecular, as quais aumentam a eficiência da ozonização. As Equações 5-7 demonstram a decomposição do O_3 na superfície do catalisador, em meio ácido ($2,0 \leq pH \leq 6,0$) (Beltrán et al., 2002).

sendo *Sup* a superfície do catalisador.

A relação entre as propriedades superficiais dos materiais com a eficiência dos mesmos como catalisadores no processo de ozonização está intimamente relacionada tanto com o pH do meio reacional quanto com a natureza do material. Este último depende muito da metodologia de síntese, pela qual é possível modelar diversas características do material, tais como a área superficial específica, porosidade, sítios ácidos de Lewis, dentre outros, os quais influenciam o mecanismo de reação ozônio/espécie orgânica (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Legube; Karpel Vel Leitner, 1999).

A natureza do catalisador e sua capacidade de adsorção são dois fatores muito importantes para a eficiência do processo, pois influenciam diretamente no tipo de interação predominante que haverá entre o ozônio e o composto poluente com a superfície do material. Kasprzyk-Hordern e colaboradores (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003) elucidaram três hipóteses sobre este sistema heterogêneo:

- a) quimissorção do ozônio molecular na superfície do catalisador, levando à formação de oxigênio atômico, o qual reage com espécies orgânicas não adsorvidas;
- b) quimissorção de moléculas orgânicas na superfície do catalisador, as quais reagem com o O_3 não adsorvido;
- c) quimissorção de ambos, ozônio e compostos orgânicos, e a subsequente interação entre estas espécies.

Considerando-se estas três hipóteses, bem como o tipo de catalisador, dois mecanismos principais de reação foram propostos (Cooper; Burch, 1999a; Legube; Karpel Vel Leitner, 1999; Nawrocki; Kasprzyk-Hordern, 2010). O primeiro deles é

baseado na utilização de um metal ou óxido metálico que desempenhe uma dupla função: aumente a dissolução do ozônio em meio aquoso e inicie sua decomposição (Cooper; Burch, 1999a). Para que a reação catalítica ocorra, tanto o ozônio quanto a espécie orgânica devem ser transportadas para a superfície do catalisador. Logo após a adsorção do O_3 , ocorre sua conversão a oxigênio atômico (Ni; Chen, 2001) e radicais hidroxila (Ma; Graham, 1999). Neste mecanismo, a espécie $O_2^{\cdot-}$ transfere um elétron para o ozônio molecular formando a espécie $O_3^{\cdot-}$, a qual inicia uma cadeia de reações que levam à geração de $\cdot OH$. Estes radicais promovem uma série de reações radicalares, as quais podem ocorrer tanto na interface catalisador/meio aquoso quanto no seio da solução. Conforme a oxidação dos compostos orgânicos ocorre, a afinidade dos produtos de oxidação com a superfície do catalisador diminui, levando a dessorção dos produtos finais (Cooper; Burch, 1999a).

O segundo mecanismo é baseado no emprego de catalisadores suportados, ou seja, um metal ou um óxido metálico suportado em outro óxido ou em carvão ativado, por exemplo. Primeiramente, o ozônio molecular adsorvido na superfície do catalisador é reduzido, havendo formação de radicais hidroxila e oxidação do metal/óxido metálico. Em seguida, a molécula orgânica adsorve no sítio oxidado do material e, por uma reação de transferência de elétrons, a mesma é oxidada, formando uma espécie radicalar, e o sítio catalítico restaurado ao seu estado reduzido. A espécie orgânica radicalar facilmente dessorve do catalisador, sendo posteriormente oxidada pelo $\cdot OH$ ou pelo O_3 tanto no seio da solução quanto, mais provavelmente, na região da dupla camada elétrica (Legube; Karpel Vel Leitner, 1999; Nawrocki; Kasprzyk-Hordern, 2010).

Nos catalisadores suportados, a eficiência da ozonização catalítica está intimamente relacionada com a interação entre o metal reduzido ou o óxido metálico

com o suporte, especialmente porque dela depende a adsorção e a difusão das espécies orgânicas para a superfície do sólido. Consequentemente, a natureza de ambos, bem como as propriedades físico-químicas e catalíticas do material híbrido, é determinante para um processo heterogêneo como a ozonização catalítica (Legube; Karpel Vel Leitner, 1999; Lin; Kawai; Nakajima, 2002).

Inúmeros catalisadores podem ser empregados no processo de ozonização, suportados ou não. Ultimamente, óxidos metálicos nanoestruturados (Jung; Choi, 2006; Jung et al., 2007; Yang et al., 2007), minerais naturais (Dong, Y. et al., 2007; Dong, Y. M. et al., 2007) e materiais micro e mesoporos, como alumina (Yang et al., 2009) e sílica (Cooper; Burch, 1999b; Martins et al., 2010), têm se destacado tanto como catalisadores quanto como suportes para os metais/óxidos metálicos que apresentam atividade catalítica frente ao ozônio.

Nos catalisadores suportados, como reportado por Karpel Vel Leitner e colaboradores (Karpel Vel Leitner et al., 2000), o método de síntese utilizado tem influência direta na atividade catalítica. A interação entre metal/óxido metálico e suporte depende dos grupos funcionais presentes na superfície do último, a qual pode estar relacionada com a acessibilidade dos sítios ativos do sólido, influenciando a interação do mesmo com a molécula de ozônio e, consequentemente, a eficiência da ozonização catalítica.

Dentre os materiais mais utilizados como suporte para este tipo de aplicação, as sílicas mesoporosas ordenadas (Huang et al., 2011; Martins et al., 2010; Rosal et al., 2010; Rosal et al., 2011; Sui; Liu; Sheng, 2011), vem ganhando destaque, devido à área superficial elevada (superior a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e ao grande tamanho de poro (em geral, de 2 a 10 nm). Estas características proporcionam um aumento nos sítios ativos dos catalisadores, pois a primeira permite haver uma alta concentração de

sítios ativos por massa do material e a segunda facilita a transferência de massa, tornando-os mais reativos em relação ao ozônio (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Taguchi; Schüth, 2005). O tamanho de poro destes materiais também permite o acesso de espécies orgânicas, tal como substâncias poluentes, ao interior dos mesoporos, os quais funcionam como nanoreatores (Trong On et al., 2001).

Outra grande vantagem destes materiais são as muitas possibilidades de modificação superficial, as quais levam a obtenção de sólidos com características distintas uns dos outros e com inúmeras possibilidades de aplicação. As modificações nestas sílicas podem ser utilizadas para: liberar sítios ativos, incorporar espécies cataliticamente ativas na superfície e alterar as características texturais, dentre outras possibilidades (Taguchi; Schüth, 2005). A liberação de sítios ativos na parede do material, pode ser conseguida com um tratamento térmico a 200°C sob vácuo, o qual leva a um aumento dos grupos silanóis na superfície da sílica mesoporosa ordenada (Jarupatrakorn; Tilley, 2002). A incorporação de espécies com atividade catalítica, metais ou óxidos metálicos, pode ocorrer, por exemplo, pela deposição na superfície da sílica. Dessa maneira, obtêm-se materiais cuja elevada área superficial permite uma maior quantidade de sítios ativos por grama de catalisador. Além disso, materiais que possuem mesoporos ordenados com estreita distribuição de tamanho de poros são, em geral, ideais para a estabilização de nanopartículas de metais ou óxidos metálicos, sendo, em muitos casos, obtidos materiais com alta dispersão dos mesmos sobre a superfície (interna e externa) do suporte (Taguchi; Schüth, 2005).

As sílicas mesoporosas ordenadas não são comumente empregadas como catalisadores na ozonização, pois, em geral, a sua utilização não promove o

aumento no teor de mineralização de compostos orgânicos. Entretanto são utilizadas como suporte para sólidos que apresentem atividade catalítica neste processo. Neste caso, pode haver tanto a incorporação de sítios ativos nas paredes da sílica quanto a deposição de espécies ativas em sua superfície, externa e interna (dentro dos poros). (Taguchi; Schüth, 2005). Para metais e óxidos metálicos incorporados em sílicas mesoporosas ordenadas, a elevada área superficial e a alta concentração de grupos hidroxila na superfície destas sílicas mesoporosas permitem que ocorra, em geral, uma boa dispersão dos mesmos na superfície do suporte (Trong On et al., 2001). Dessa maneira, o material obtido associa atividade catalítica com uma estrutura de mesoporos ordenada, elevada área superficial, poros bem definidos e relativamente grandes.

Martins e colaboradores (Martins et al., 2010) investigaram o emprego de óxido de ferro (Fe_2O_3) suportado em sílica mesoporosa ordenada (FDU-1, cúbica como gaiola) na degradação de um azocorante (Preto Remazol B) via ozonização catalítica. Os autores observaram que o sistema que apresentou o maior aumento na remoção do carbono orgânico total em relação à ozonólise foi Fe-FDU/ O_3 . Este incremento foi atribuído à sinergia entre as propriedades catalíticas do metal, ou seja, sua capacidade de aumentar a decomposição do ozônio em espécies com alto poder oxidante (como o $\cdot\text{OH}$), com a alta área superficial do suporte ($740 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Uma sílica mesoposa ordenada que vem despertando interesse devido a algumas de suas características, tais como área superficial ($700\text{-}900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), poros largos (6-30 nm) e espessura de parede (3-7 nm), é a SBA-15, a qual possui uma estrutura de mesoporos bidimensional hexagonal ($P6mm$) (Zhao; Huo et al., 1998). A espessura de parede da SBA-15 faz com que esta sílica tenha uma estabilidade

térmica e hidrotérmica maior do que de outras sílicas mesoporosas ordenadas, como, por exemplo, a MCM-41 (hexagonal) (Taguchi; Schüth, 2005).

Rosal e colaboradores (Rosal et al., 2010) estudaram a degradação de atrazina via ozonização catalítica utilizando-se MnOx/SBA-15 como catalisador. Os autores observaram um incremento na remoção do herbicida em relação à ozonólise, o qual foi atribuído ao aumento na cinética de decomposição do ozônio na superfície do catalisador, levando à formação de radicais hidroxila. Mais uma vez, a melhora na eficiência no processo de ozonização foi atribuída à sinergia obtida com a associação da elevada área superficial da SBA-15 com a interação do ozônio com o óxido de manganês.

Uma classe de óxidos que vem ganhando atenção no seu emprego como catalisadores no processo de ozonização são os lantanóides, sendo o cério o mais comum dentre eles para este tipo de aplicação (Dai et al., 2007). Dentre os lantanóides, o lantânio e o cério possuem diferenças em relação aos demais. O lantânio é o único que não possui nenhum elétron *f* no seu estado fundamental, sendo o que apresenta maior basicidade ao longo da série (Sato et al., 2009); já o cério além de apresentar o estado de oxidação (III), também é encontrado, suficientemente estável em solução aquosa, no estado de oxidação (IV) (Adachi; Imanaka, 1998). Os compostos de cério possuem ainda outras características, tais como, alta mobilidade de oxigênio em sua rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, as quais os tornam interessantes para a aplicação em diversas vertentes tecnológicas, por exemplo, baterias recarregáveis e células combustíveis (Martins; Hower; Freire, 2007). Os óxidos de lantânio e de cério são utilizados, por exemplo, no tratamento de emissões

gasosas, de efluentes, de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (Martins; Isolani, 2005).

Nos últimos anos, alguns trabalhos têm reportado o uso do óxido de cério (CeO_2) como catalisador no processo de ozonização catalítica heterogênea (Faria; Órfão; Pereira, 2008; Li et al., 2009; Orge et al., 2011; Pinheiro Da Silva et al., 2010). Gonçalves e colaboradores (Gonçalves et al., 2012) investigaram a eficiência catalítica de materiais híbridos de óxido de cério e carvão ativado, com quantidades variáveis do cátion metálico, no processo de ozonização frente ao ácido oxálico e à anilina. Os materiais híbridos apresentaram melhores resultados de remoção de ambas as espécies orgânicas quando comparados com os resultados obtidos quando se empregou apenas o carvão ativado como catalisador, sendo este aumento atribuído ao sinergismo entre o CeO_2 e o suporte. Os autores verificaram ainda que a eficiência catalítica depende da quantidade de Ce(III) presente na superfície do material, bem como da área superficial específica e do diâmetro médio das partículas de óxido de cério.

A versatilidade de aplicação da ozonização catalítica heterogênea não se limita à possibilidade de utilização de diversos materiais, com características distintas, como catalisadores. Este processo pode ainda ser aplicado na degradação de uma gama de substâncias orgânicas poluentes recalcitrantes a outros processos de tratamento.

1.2. Compostos orgânicos poluentes

Existem diversas classes de compostos orgânicos poluentes, as quais podem ser destacadas devido a alguns fatores, tais como, bioacumulação, a qual pode levar a biomagnificação, elevada toxicidade e persistência ambiental. Dentre estas

classes estão os corantes, compostos fenólicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, organoclorados e nitroaromáticos (Holliger et al., 1997; Mahmoud; Freire, 2007; Ternes, 1998; Zazo et al., 2005).

Os corantes têm sido muito utilizados em aplicações fotoquímicas e nas indústrias de revestimento, fotográfica e têxtil, sendo que a demanda por corantes tem aumentado muito desde o descobrimento das fibras sintéticas (Domínguez; Beltrán; Rodríguez, 2005). A coloração intensa, proveniente das etapas de tingimento e lavagem, assim como a grande variedade de estruturas e propriedades químicas dos corantes são algumas das principais características de um efluente têxtil. Estima-se que entre 10 e 15% dos corantes são perdidos durante estes processos (Faria; Órfão; Pereira, 2009; Pereira; Freire, 2006; Reife; Freeman, 1996). O descarte de efluentes altamente coloridos contendo corantes sintéticos pode ser muito prejudicial para os corpos d'água, uma vez que os corantes absorvem a radiação solar, diminuindo a intensidade de luz absorvida pelas plantas aquáticas e pelo fitoplâncton, reduzindo tanto a fotossíntese quanto a oxigenação do meio aquático (Perkowski; Ledakowicz, 2002).

Cerca de metade dos corantes têxteis utilizados nos dias de hoje, são azocorantes, cuja característica é a presença do grupo azo ($-N=N-$) (Arslan; Balcioglu, 2001; Kunz et al., 2002). Estes corantes são estáveis fotoquimicamente, xenobióticos, não biodegradáveis, e alguns de seus produtos de degradação, tais como aminas aromáticas, podem apresentar toxicidade elevada. Estas características fazem com que estes compostos não sejam totalmente degradados ou apresentem baixo teor de remoção quando submetidos aos tratamentos biológicos convencionais, sendo incapazes de satisfazer os padrões de cor dos efluentes tratados (Arslan; Balcioglu, 2001; Domínguez; Beltrán; Rodríguez, 2005;

Faria; Órfão; Pereira, 2009; Pereira; Freire, 2006; Vandevivere; Bianchi; Verstraete, 1998). Assim, devido aos limites cada vez mais rigorosos de descarga de efluentes tratados nos corpos d'água, tecnologias de tratamento mais eficazes devem ser desenvolvidas para a descoloração e remoção da toxicidade dos efluentes têxteis.

Os compostos fenólicos constituem uma classe de substâncias orgânicas poluentes de interesse ambiental, uma vez que são encontrados em uma grande variedade de efluentes industriais, tais como, de derivados de petróleo, papel e celulose, fármacos, produção de plásticos, corantes, tintas e antioxidantes (Araña et al., 2010; Araña et al., 2007; Baird, 2002). Isto se deve ao fato destes compostos serem empregados tanto como matéria-prima para a obtenção de diversos produtos quanto por serem gerados como intermediários em processos industriais em que haja oxidação de espécies aromáticas de alto peso molecular (Ding; Aki; Abraham, 1995).

A toxicidade destes compostos, bem como de seus produtos de oxidação (catecol, hidroquinona, resorcinol, *p*-benzoquinona e diversos ácidos orgânicos de cadeia curta), em ambientes aquáticos é bem estabelecida na literatura (Guerra, 2001; Mijangos; Varona; Villota, 2006; Zazo et al., 2005). A presença destes contaminantes, em níveis de mg L^{-1} , afeta significativamente as propriedades organolépticas da água, sendo que muitos deles, como, por exemplo, cloro- e nitrofenóis, influenciam as propriedades organolépticas de peixes e crustáceos em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Guerra, 2001). Outro problema relacionado à presença de compostos fenólicos em corpos d'água está associado à formação de clorofenóis e policlorofenóis na etapa de cloração da água potável, uma vez que estas espécies são carcinogênicas (Colarieti; Toscano; Greco Jr., 2002; Gennaro et al., 1997).

Dentre as substâncias fenólicas, o fenol é uma das mais utilizadas, principalmente devido à sua ação biocida, a qual, em contrapartida, pode reduzir a eficiência de sua biodegradação, inibindo processos biológicos de tratamento convencionalmente aplicados a efluentes e, desta forma, caracterizando-o como um composto poluente recalcitrante (Ding; Aki; Abraham, 1995). Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos para o tratamento de efluentes que contenham fenol, bem como para a sua remoção de ambientes aquáticos contaminados, reduzindo inclusive a toxicidade destes efluentes.

Outro grupo de substâncias que vêm ganhando destaque no cenário mundial nas últimas décadas são os fármacos e os produtos de higiene pessoal, uma vez que se tornaram artigos de primeira necessidade, sendo que seu elevado consumo levou à contaminação dos recursos hídricos (Bila; Dezotti, 2003; Daughton; Ternes, 1999; Halling-Sørensen et al., 1998). Estes produtos são descartados nos corpos d'água de maneira contínua por diferentes rotas, sendo as principais delas o lançamento de efluentes industriais e, sobretudo, de esgotos domésticos (tratados e não tratados). Considerando-se a principal rota de entrada destes compostos no ambiente aquático, primeiramente, as espécies bioativas são metabolizadas no organismo humano, sendo, em seguida, excretadas tanto na forma do fármaco inalterado quanto de seus metabólitos; entretanto, ambos podem sofrer transformações nas estações de tratamento de esgoto (Daughton; Ternes, 1999).

Em diversas cidades do mundo, o monitoramento contínuo dos esgotos recebidos pelas estações de tratamento de esgotos e os lançados nos corpos d'água após o tratamento têm mostrado a presença de fármacos (e seus metabólitos) e de princípios ativos de produtos de higiene pessoal em concentrações nas faixas de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , demonstrando que muitos destes compostos são

recalcitrantes ao tratamento biológico (Ghiselli, 2006; Jones; Voulvoulis; Lester, 2005; Ternes, 1998). Nos ambientes aquáticos, apesar de aparentemente baixas, estas faixas de concentração são bastante relevantes, uma vez que muitos destes compostos podem ser bioacumulados, sendo sua liberação contínua nociva aos organismos aquáticos e terrestres em qualquer nível da hierarquia biológica (Fent; Weston; Caminada, 2006).

Neste grupo, o ácido salicílico pode ser destacado, pois é o principal metabólito de um dos analgésicos mais consumidos no mundo, o ácido acetilsalicílico (Henschel et al., 1997; Otero; Zabkova; Rodrigues, 2005). Vários salicilatos são utilizados comercialmente, tais como os salicilatos de sódio e de magnésio, podendo ser encontrados em muitos medicamentos de balcão e também aqueles cuja prescrição médica se faz necessária (Otero; Grande; Rodrigues, 2004). Entretanto, estas não são as únicas fontes de ácido salicílico, uma vez que o mesmo pode ser encontrado em muitas formulações tanto de cosméticos quanto de medicamentos, pois este ácido carboxílico é eficiente na remoção de verrugas, no tratamento de infecções cutâneas causadas por fungos e no tratamento tópico de acne, além de favorecer a regeneração celular, sendo um dos componentes dos cremes anti-idade. Esta espécie é ainda utilizada como conservante de alimentos e na proteção de plantas contra insetos e agentes patológicos (Daughton; Ternes, 1999; Goi; Veressinina; Trapido, 2008).

Além de ser encontrado em efluentes de diversos processos industriais, o ácido salicílico está presente nas chamadas águas residuais cinzas, ou seja, aquelas provenientes de residências, escolas, hotéis, complexos comerciais, bem como de indústrias, devido à contribuição de banheiros e bidês (Eriksson et al., 2003). Esta espécie não é totalmente removida nas estações de tratamento de

esgoto, sendo encontrada em águas superficiais e subterrâneas (Parisheva; Nusheva, 2007). Somado a isto se tem a grande variedade de fontes de ácido salicílico, sendo necessário o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes/purificação de água.

Outro ponto que torna o ácido salicílico uma espécie relevante a ser avaliada como um composto modelo no processo de ozonização está relacionado ao fato de ácidos orgânicos serem tanto subprodutos quanto produtos finais em processos oxidativos (Gottschalk; Saupe; Libra, 2000). Como dito anteriormente, estas espécies são, muitas vezes, recalcitrantes à ozonólise, assim, torna-se importante avaliar o incremento no teor de mineralização de um ácido orgânico.

II. OBJETIVOS

Tendo em vista o que foi discutido anteriormente, o principal objetivo deste trabalho foi a avaliação da eficiência de diferentes materiais utilizados como catalisadores no processo de ozonização catalítica heterogênea. Para tanto, investigaram-se tanto a síntese e caracterização de óxidos de lantanóides incorporados em sílica mesoporosa ordenada quanto a eficiência catalítica destes materiais no processo de ozonização catalítica heterogênea, visando à degradação/mineralização de compostos orgânicos poluentes.

Como metas específicas, neste trabalho prepararam-se materiais contendo óxido de cério ou óxido de lantânio, puros e imobilizados em sílica mesoporosa ordenada, do tipo SBA-15. Para tanto, realizou-se as seguintes etapas:

- i. síntese do suporte mesoporoso ordenado (SBA-15);
- ii. imobilização dos óxidos de lantanóide em SBA-15;
- iii. caracterização dos catalisadores obtidos, a fim de avaliar suas características texturais, estruturais e morfológicas.

Ainda como objetivos específicos deste trabalho avaliaram-se:

- i. o potencial de degradação de diferentes compostos orgânicos (Preto Remazol B, fenol e ácido salicílico) pelo processo de ozonização catalítica heterogênea aplicando-se os diferentes materiais sintetizados. Neste item foram estudados a diminuição da concentração das espécies químicas de interesse, o teor de mineralização e o consumo de ozônio (quando pertinente);
- ii. a influência do precursor do óxido de lantanóide na atividade catalítica dos catalisadores sintetizados.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Síntese dos catalisadores

III.1.1. Óxido/oxocloreto de lantanóides

O óxido de cério (CeO_2) e o oxocloreto de lantânio (LaOCl) foram obtidos a partir da calcinação dos respectivos cloretos ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a 600°C , em atmosfera dinâmica de ar, com razão de aquecimento de 2°C min^{-1} e mantidos nesta temperatura por 120 minutos. Após a calcinação, o sólido obtido foi resfriado a temperatura ambiente e mantido em dessecador.

A temperatura de calcinação para os sais de lantanóide foi determinada baseada em curvas termogravimétricas, TG/DTG (Termogravimetric (TG) e Differential Termogravimetric (DTG); equipamento Shimadzu, modelo TGA-50). Os resultados obtidos indicaram a formação de óxido/oxocloreto a 600°C .

III.1.2. Sílica mesoporosa ordenada

A sílica mesoporosa ordenada, do tipo SBA-15, foi obtida por meio do método descrito por Zhao e colaboradores (Zhao; Huo et al., 1998). Neste procedimento, basicamente o direcionador de estrutura (Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, poli(óxido etileno)-poli(óxido propileno)-poli(óxido etileno)) foi solubilizado em uma solução aquosa de ácido clorídrico (2 mol L^{-1}), seguida pela adição da fonte de sílica (tetraetilortossilicato (TEOS)) e agitação por 24 horas. O material obtido foi tratado hidrotermicamente em um frasco digestor de 100 mL, a 100°C por 48 horas. A mistura final foi filtrada e o sólido obtido foi lavado por várias vezes com água ultra-pura (Milli-Q) até a remoção dos íons cloreto, para tanto, fez-se o teste qualitativo com nitrato de prata em meio ácido. O material foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e mantido em dessecador sob vácuo. Em seguida, o sólido foi calcinado sob atmosfera dinâmica de N_2 , com razão de aquecimento de 2°C min^{-1} até atingir

540°C, sendo mantido nesta temperatura, sob atmosfera de ar, por 240 minutos. Após a calcinação, a sílica mesoporosa ordenada obtida foi mantida em dessecador.

III.1.3. Preparação dos catalisadores Ln-SBA-15

O cério e o lantânio foram incorporados em SBA-15 via impregnação úmida. Para tanto, foram utilizados como precursores dois sais dos respectivos lantanóides: cloreto ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e nitrato ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); bem como três complexos: $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Martins et al., 2006), $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Martins et al., 2002), $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Martins et al., 2003), nos quais, Ln = cério ou lantânio; pic = ânion picrato; Leu, Gly, Arg são os respectivos aminoácidos: leucina, glicina e arginina.

Primeiramente, a SBA-15 foi ativada a 200°C, por 2 horas e resfriada em dessecador sob vácuo. Em seguida, a sílica foi suspensa em tolueno e adicionou-se o precursor do lantanóide solubilizado em acetona (5% em mol do Ln em relação à SBA-15). O sistema foi deixado sob agitação magnética (600 rpm) por 96 horas. Após este período, o sólido suspenso foi separado por filtração, lavado com tolueno, seco e calcinado a 600°C, utilizando-se razão de aquecimento de 2°C min^{-1} , sendo mantido nesta temperatura, por 120 minutos, com atmosfera dinâmica de ar durante todo o processo. Após a calcinação, o sólido obtido foi armazenado em dessecador.

Conforme descrito no item III.1.1, a temperatura de calcinação para os catalisadores com lantanóides (cério e lantânio) incorporados em SBA-15 foi determinada por análise termogravimétrica.

A escolha da porcentagem molar do lantanóide a ser incorporada foi baseada em estudos anteriores (Martins et al., 2010), os quais demonstraram que houve atividade catalítica do material preparado utilizando-se esta relação molar.

III.2. Caracterização dos catalisadores

III.2.1. Determinação da composição química dos catalisadores

A fim de se determinar a composição química dos catalisadores, contendo 5% do íon lantanóide, três técnicas distintas foram empregadas: espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford, espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado e espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva.

III.2.1.1. Espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório para Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física da USP/SP (LANFI-IFUSP). Utilizou-se um feixe de He^+ com energia de 2,2 MeV, carga de 20 μC , corrente de 40 nA, com ângulo de detecção de 170°. Os resultados obtidos foram analisados de acordo com a rotina SIMNRA (Mayer, 1991), obtendo-se as densidades atômicas (átomos cm^{-2}) de: silício, cério e lantânio.

III.2.1.2. Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)

As medidas de ICP-AES foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP/SP, utilizando-se um equipamento Spectro, modelo Spectro Arcos SOP - FHS12. A abertura das amostras foi realizada utilizando-se HNO_3 e HF (em cadinho de platina), com aquecimento a 110°C durante 2 horas, sendo o volume final de amostra de 50 mL.

III.2.1.3. Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDXRFS (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry)

As medidas de fluorescência de raios X por energia dispersiva foram realizadas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP/SP (LQSN-IQUSP), utilizando-se um equipamento Shimadzu, modelo EDX-720. As análises foram realizadas empregando-se diretamente o material sólido sobre mylar, com lâmpada de ródio, operando a 50 kV.

III.2.2. Difração de raios X, XRD (X-ray Diffraction)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku-Multiflex, do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP/SP (LCr-IFUSP), empregando o método de Woodward (método do pó). Os difratogramas de raios X dos catalisadores foram coletados em geometria $\theta/2\theta$ na faixa de 10° a 60° , com passos de $0,05^\circ$ em 2θ por um período de 2 segundos (amostras de óxido de lantanóide) e de 5 segundos (amostras de óxido metálico incorporadas em SBA-15) para cada ângulo, operando a 40 kW, 30 mA e utilizando uma radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$).

III.2.3. Espalhamento de raios X a baixo ângulo, SAXS (Small-angle X-ray Scattering)

Os difratogramas de raios X a baixo ângulo foram obtidos em um gerador de raios X de ânodo rotatório Rigaku (LCr-IFUSP), operando a 50 kW, 200 mA e utilizando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). As distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração. A faixa de vetores de onda utilizada foi $0,008 \text{ \AA}^{-1} < q < 35 \text{ \AA}^{-1}$. A detecção foi feita por

2 horas em um detector de placa de imagem (*image plate*) para registrar o vetor de espalhamento $((4\pi \sin\theta)/\lambda)$, sendo “q” metade do ângulo de espalhamento. A geometria da linha e o foco do sistema foram obtidos por colimação em fenda. O espalhamento do suporte da amostra foi subtraído da medida de intensidade total. As amostras foram acondicionadas dentro de um tubo de quartzo de 1,5 mm de espessura.

Alguns difratogramas de raios X a baixo ângulo também foram obtidos no equipamento Nanostar da Bruker (LCr-IFUSP) com tubo convencional de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), geometria de espelhos Göbel, detector bidimensional, com distância entre amostras e detector de 64,8 cm ($0,2 \leq q \leq 3,5 \text{ nm}^{-1}$) e operando a 40 kW e 30 mA. A intensidade foi normalizada pelo fator de transmissão e o tempo da medida (2 horas).

Independentemente do equipamento utilizado, as distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração usando a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$).

III.2.4. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , NAI (Nitrogen Adsorption Isotherms)

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores foram realizadas no laboratório do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental do Instituto de Química da USP/SP (GPQVA-IQUSP). Para tanto, utilizou-se um analisador de área superficial e tamanho de poro, a fim de se obter área superficial específica, tamanho, volume e distribuição de poros destes materiais. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas a 77 K, em um intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,995, utilizando N_2 com pureza de 99,998%.

As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram avaliadas usando o método de BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938) utilizando medidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,3. A distribuição do tamanho de poros e os raios destes poros foram calculados pelo método BJH (Barrett; Joyner; Halenda, 1951) da curva de adsorção de N_2 . Todas as determinações de superfície dos catalisadores foram realizadas em um equipamento da Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e e os valores foram obtidos empregando-se o software NOVWin 2.0 (Quantachrome Instruments).

III.2.5. Microscopia eletrônica de varredura, SEM (Scanning Electron Microscopy)

As micrografias SEM dos materiais foram obtidas em um *Field Emission Scanning Electrons Microscope* (JEOL, JSM 7401F), na Central Analítica do Instituto de Química da USP/SP, operando a 2,0 kV e 10 mA com detector LEI. Os catalisadores foram suspensos em água ultra-pura (Milli-Q) e depositados sobre fita de carbono ultra lisa (aderida ao porta-amostra de cobre). As amostras foram secas em estufa, a 70°C, por 12 horas, e resfriadas a vácuo em dessecador contendo pentóxido de fósforo.

III.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão, TEM (Transmission Electron Microscopy)

As micrografias TEM dos catalisadores foram obtidas em um equipamento Zeiss, modelo LEO 906E, operando a 100 Hz e 10,0 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório de Biologia Celular do Instituto Butantan (São Paulo). Os

materiais foram suspensos em álcool isopropílico e depositados em uma grade de cobre recoberta com carbono.

III.3. Sistema de ozonização

Na Figura 2 encontra-se esquematizado o sistema montado para realização dos experimentos de ozonização, dividido nos seguintes módulos: sistema de admissão de gás, gerador de ozônio, leitor de fluxo, reator, espectrofotômetro e sistema de degradação de ozônio (composto por solução de KI, carvão ativado e exaustão).

Figura 2. Representação esquemática do sistema empregado nos tratamentos via ozonização, com e sem catalisador.

Para alimentação do gerador de ozônio (Figura 2, 1) utilizou-se um cilindro de oxigênio de alta pressão com 99,99% de pureza, com vazão de gás contínua (Figura 2, 2) (30 L h^{-1} , a temperatura e pressão ambiente). Após ter a vazão ajustada, o oxigênio passava por uma coluna de sílica (Figura 2, 3) para reduzir o teor de umidade antes de o gás entrar no gerador de ozônio.

Para a geração de ozônio *in situ* foi utilizado um gerador de ozônio (Figura 2, 5) da marca Multivácuo (MV 06), baseado no método de descarga por efeito corona,

sendo empregado oxigênio puro como gás de alimentação do sistema. A potência aplicada no gerador de O_3 foi de 6 kV. A vazão da mistura gasosa (O_2/O_3) foi controlada por um sistema de válvulas agulha. O reator (Figura 2, 6), no qual as espécies alvo interagiam com o O_3 , era de escala laboratorial, com capacidade para 500 mL de solução sintética da substância alvo. Este reator foi confeccionado em formato tubular, com uma razão altura/diâmetro interno de aproximadamente dez (40 x 4 cm), ou seja, o reator era mais comprido do que largo visando aumentar o tempo de contato entre ozônio e a solução a ser degradada. A entrada do gás foi feita pela parte inferior do reator, passando por uma placa porosa de vidro sinterizado, a fim de melhorar a transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Todas as conexões do sistema eram de polietileno ou silicone devido à resistência destes materiais frente ao ozônio.

O ozônio foi determinado espectrofotometricamente (Figura 2, 7), no comprimento de onda de 254 nm, utilizando-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu (Multi Spec-1501). A mistura gasosa contendo oxigênio e ozônio, após sair do reator, passava através de uma célula de fluxo, com 1,0 cm de caminho óptico, localizada no interior do espectrofotômetro, sendo então determinada a absorbância. A concentração de ozônio foi estabelecida empregando-se a Lei de Beer ($A = \epsilon b C_{O_3}$), com absortividade molar (ϵ) igual a $3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Gottschalk; Saupe; Libra, 2000). As análises dos dados foram realizadas utilizando-se o software Shimadzu Hyper-UV (versão 1.50).

O ozônio residual do sistema foi destruído pela passagem do gás por um frasco lavador contendo iodeto de potássio (Figura 2, 8) e depois por um frasco contendo carvão ativo (Figura 2, 9) para garantir que não houvesse liberação de

ozônio para o meio externo. O sistema de ozonização foi montado no interior de uma capela.

Em todos os experimentos, utilizou-se 350 mL de solução aquosa da substância alvo e, para experimentos de ozonização catalítica, 35,0 mg de catalisador ($100 \text{ mg}_{\text{sólido}} \text{ L}^{-1}_{\text{solução}}$), tanto puro quanto suportado. O catalisador foi adicionado ao reator e mantido em contato com a solução a ser tratada por 15 minutos antes do início de cada experimento catalítico.

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (22°C), com agitação magnética (800 rpm). Todos os experimentos de ozonização catalítica foram realizados em meio ácido, com pH inicial igual a $3,0 \pm 0,1$, não sendo reajustado durante o experimento. Este valor de pH foi escolhido devido ao fato do ozônio apresentar uma menor velocidade de decomposição neste pH (Kunz et al., 1999).

III.4. Transferência de massa

A fim de se obter a concentração de ozônio na fase líquida (água deionizada acidificada com H_2SO_4 , pH = 3,0) as alíquotas foram analisadas, imediatamente após a coleta, em um espectrofotômetro, sendo o comprimento de onda igual a 254 nm e o caminho óptico de 1,0 cm. Como a concentração de ozônio em solução é diretamente proporcional à absorbância, a mesma foi determinada utilizando-se a Lei de Beer ($A = \epsilon b C_{\text{O}_3}$), com $\epsilon = 3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Gottschalk; Saupe; Libra, 2000). Com os dados obtidos foi possível fazer um gráfico de concentração de ozônio em função do tempo. A análise dos dados foi realizada utilizando-se o software OriginPro8, com ajuste Sigmoidal, empregando-se o modelo SWeibull2, o qual fornece diretamente o valor do coeficiente de transferência de massa ($K_L a$). Para se

determinar o K_La , é necessário calcular o balanço de massa na fase limitante (líquida) (Kunz et al., 1999). A Equação 8 descreve este balanço e estabelece as relações entre as concentrações de ozônio em solução em função do tempo.

$$\frac{dC_L}{dt} = K_La(C_L^{sat} - C_L) - K_d C_L \quad \text{Eq. 8}$$

sendo C_L^{sat} a concentração de saturação de ozônio no líquido em mg L^{-1} , nas condições de operação (temperatura e pressão parcial de O_3), C_L a concentração de ozônio na solução em mg L^{-1} , K_d a constante de decomposição de O_3 em min^{-1} e t o tempo de ozonização em minutos.

Sob condições hidrodinâmicas, com pH e temperatura constantes, o K_La pode ser obtido pela Equação 9.

$$\frac{C_L^* - C_L}{C_L - C_{L_0}} = e^{t K_La} \quad \text{Eq. 9}$$

sendo C_L^* a concentração de ozônio (em equilíbrio) na solução em mg L^{-1} , C_{L_0} a concentração inicial de O_3 em mg L^{-1} (Mahmoud, 2006).

III.5. Substâncias alvo

Soluções sintéticas de Preto Remazol B, fenol e ácido salicílico foram utilizadas neste trabalho com o intuito de avaliar a eficiência na degradação/mineralização destas substâncias poluentes. As estruturas químicas destas substâncias orgânicas são mostradas na Figura 3.

Figura 3. Estruturas químicas: (a) Preto Remazol B; (b) fenol; (c) ácido salicílico.

Soluções estoque foram preparadas com concentrações iguais a: 5.000 mg L⁻¹ de Preto Remazol B (MM = 991,8 g mol⁻¹), 10.000 mg L⁻¹ de fenol (MM = 94,11 g mol⁻¹) e 1.000 mg L⁻¹ de ácido salicílico (MM = 138,12 g mol⁻¹). Diluições a partir destas soluções estoque foram realizadas a fim de obter uma concentração final de 100 mg L⁻¹ da substância desejada. Para o Preto Remazol B esta concentração corresponde a 31,5 mg L⁻¹ de carbono em solução, ou seja, esta é a concentração total de carbono que se tinha no início do processo de ozonização. Para o fenol e para o ácido salicílico a quantidade inicial de carbono foi de 76,5 mg L⁻¹ e 60,9 mg L⁻¹, respectivamente.

III.6. Controle analítico

A redução nos parâmetros de avaliação (degradação e mineralização) foi realizada através da comparação das soluções das substâncias alvo sem nenhum tratamento prévio e após diferentes tempos de tratamento. Para a apresentação dos resultados os mesmos foram normalizados.

III.6.1. Determinação da degradação do Preto Remazol B

Para o acompanhamento da degradação do azocorante utilizou-se um espectrofotômetro Femto (modelo 700S), com o comprimento de onda fixo, sendo todas as medidas realizadas utilizando-se uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. A análise se baseou na absorção da radiação visível pelo grupo cromóforo ($-N=N-$) na região de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}} = 600 \text{ nm}$). Realizou-se o acompanhamento da diminuição da intensidade desta banda de absorção no decorrer do tempo de tratamento.

III.6.2. Determinação da degradação do fenol

Para avaliar a degradação do fenol utilizou-se o método 5530 C do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha/Awwa/Wpcf, 2003). Este método baseia-se na reação dos compostos fenólicos com 4-amino-antipirina, pH $10,0 \pm 0,2$, em presença de persulfato de potássio, formando um complexo de coloração avermelhada, cuja absorbância é diretamente proporcional à concentração dos compostos fenólicos presentes na amostra. O comprimento de onda utilizado foi o de máxima absorção do complexo formado ($\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$). Para as medidas de absorbância utilizou-se um espectrofotômetro Femto (modelo 700S), com comprimento de onda fixo ($\lambda_{\text{máx}}$), empregando-se uma cubeta de quartzo, com 1,0 cm de caminho óptico, para todas as medidas.

III.6.3. Determinação da degradação do ácido salicílico

Acompanhou-se a degradação do ácido salicílico através de Espectrofotometria UV-Vis. O comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}} = 297 \text{ nm}$) do ácido salicílico foi obtido a partir de uma varredura espectral no intervalo

200 a 800 nm, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV-2550). Para o acompanhamento da diminuição da intensidade desta banda de absorção, utilizou-se um espectrofotômetro Femto (modelo 700S), com o comprimento de onda fixo ($\lambda_{\text{máx}}$). Todas as medidas foram realizadas em cubeta de quartzo, com 1,0 cm de caminho óptico.

III.6.4. Determinação da mineralização

Carbono orgânico total (COT) é o parâmetro de maior relevância para se quantificar a matéria orgânica em amostras de água e efluentes aquosos, uma vez que se obtém a quantidade total de carbono. O COT de uma amostra de água pode ser composto de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico volátil (VOC) (referido também como carbono orgânico purgável, COP), carbono orgânico suspenso (COS) (também chamado de carbono orgânico particulado, COPd) e carbono orgânico não-purgável (CONP) (Oppenländer, 2003).

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

Avaliou-se a mineralização, em função do tempo de tratamento das substâncias alvo, ou seja, a oxidação da matéria orgânica a CO_2 , água e ácidos inorgânicos, pela medida da concentração de carbono orgânico dissolvido, seguindo o método padrão 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha/Awwa/Wpcf, 2003). Este método baseia-se na oxidação da matéria orgânica, sendo realizadas duas determinações diretas: carbono total (CT) e

carbono inorgânico (CI); o COT é uma medida indireta, sendo calculado através da Equação 10.

$$COT = CT - CI \quad \text{Eq. 10}$$

Determina-se o CT pela introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de, aproximadamente, 670°C, empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio, dessa forma, a água é vaporizada e o carbono do analito é transformado em CO₂, sendo posteriormente quantificado por um analisador de infravermelho não dispersivo. Já o CI é medido utilizando-se uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, e, assim, é transformado em CO₂, que é quantificado da mesma maneira que o CT.

Todas as determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de COT da Shimadzu, modelo TOC - 5000A. As medidas foram realizadas no Centro de Engenharia e Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP/SP (LSCP-CESQ, EPUSP-SP).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos materiais sintetizados constitui uma etapa importante, pois o desempenho dos mesmos como catalisadores em um processo catalítico heterogêneo está intimamente relacionado às suas propriedades. Assim, fatores como cristalinidade, área superficial e morfologia, dentre outros, influenciam diretamente a eficiência catalítica destes materiais, pois, como o processo de ozonização catalítica heterogênea envolve reações interfaciais sólido/líquido/gás, as regiões de interface da superfície do material desempenham um papel importante na eficiência do processo de degradação (Legube; Karpel Vel Leitner, 1999).

Variações na etapa de síntese, como tempo de reação, precursores e meio reacional, podem levar a alterações nas propriedades morfológicas, estruturais, texturais e físico-químicas dos materiais obtidos. Bem como, a disponibilidade de sítios ativos nestes materiais, ou seja, regiões do material responsáveis pela atividade catalítica (por exemplo, sítios ácidos de Lewis presentes na superfície), também sofre variação, sendo esta de grande importância na etapa de avaliação catalítica (Eimer et al., 2006; Hewer, 2010). Assim, alguns trabalhos (Eimer et al., 2006; Laha et al., 2002; Orge et al., 2009) demonstram a correlação existente entre as características dos catalisadores com sua eficiência catalítica, sendo necessário haver um controle sintético a fim de modular suas propriedades.

Nesta seção serão apresentados os resultados de composição química, cristalinidade, ordenação estrutural dos mesoporos, tamanho e volume de poros, área superficial específica e morfologia. Para tanto, foram empregadas diferentes técnicas de caracterização para todos os materiais (RBS, ICP-AES, EDXRFS, XRD, SAXS, NAI, SEM e TEM), de acordo com o parâmetro a ser avaliado.

IV.1.1. Óxido de cério incorporado em SBA-15

As técnicas de caracterização foram empregadas tanto para o óxido puro (obtido pela calcinação do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) quanto para o CeO_2 incorporado à SBA-15. Estes materiais incorporados foram obtidos a partir de diferentes precursores do óxido de cério, como descrito no item III.1.3. Sais e complexos de cério foram empregados como fonte do cátion metálico a fim de se verificar se haveria influência dos mesmos nas propriedades estruturais, texturais e morfológicas das amostras SBA-Ce.

Para facilitar a identificação destes materiais ao longo do texto, os mesmos foram nomeados de acordo com o precursor do óxido de cério. Assim sendo, para os dois sais tem-se: SBA-Ce(Cl) (Cl = cloreto de cério hidratado) e SBA-Ce(Nit) (Nit = nitrato de cério hidratado); e para os três complexos, que diferem entre si devido ao aminoácido (ligante), tem-se: (SBA-Ce(Leu) (Leu = leucina), SBA-Ce(Gly) (Gly = glicina) e SBA-Ce(Arg) (Arg = arginina).

IV.1.1.1. Teor de cério nos catalisadores Ce-SBA

A quantidade de cério efetivamente incorporado na SBA-15 pode estar diretamente relacionada com a eficiência catalítica do material. Determinou-se a porcentagem molar de cério nas amostras de SBA-Ce, cujo valor nominal do íon cério incorporado foi de 5% em mol. Os resultados podem ser observados na Tabela 1. Observou-se que, para todos os materiais, a porcentagem de cério efetivamente incorporada foi inferior ao valor nominal utilizado na etapa de incorporação dos íons cério na SBA-15. No método utilizado para a incorporação do óxido de cério em SBA-15 (impregnação úmida) tem-se uma etapa de filtração, seguida de lavagem do material sintetizado, o que pode levar à lixiviação de parte do precursor,

sobretudo o que está interagindo com os grupos silanóis presentes na superfície do suporte.

Tabela 1. Porcentagem molar de Ce nas amostras de SBA-Ce.

Amostra	%[Ce]
SBA-Ce(Leu) [*]	0,7
SBA-Ce(Gly) [*]	1,4
SBA-Ce(Arg) [*]	1,0
SBA-Ce(Cl) [*]	2,0
SBA-Ce(Nit) ^{**}	2,5

Resultados obtidos por: ^{*}RBS; ^{**}ICP-AES.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 1, observou-se que, quando se utilizou os precursores inorgânicos (SBA-Ce(Cl) e SBA-Ce(Nit)), obteve-se a incorporação de uma quantidade maior de cério (2,0 e 2,5% em mol, respectivamente) foi efetivamente incorporada à SBA-15, sendo que, para o segundo, houve uma incorporação efetiva de 50% do valor nominal de cério. Uma hipótese para o nitrato de cério ter proporcionado uma maior incorporação do CeO₂, é o fato do mesmo possuir maior solubilidade no meio orgânico (tolueno/acetona) utilizado para a incorporação, o que provavelmente favoreceu o contato entre o cério e a superfície/mesoporos da SBA-15 (Lide (Ed.), 1992-1993).

Em relação aos complexos, esperava-se que a incorporação do cátion metálico estivesse relacionada ao volume espacial dos grupos ligantes do complexo. Assim, verificou-se que a quantidade de cério efetivamente incorporada foi inversamente proporcional tanto em relação ao volume específico aparente (Bull;

Breese, 1974) quanto ao parâmetro estérico (Charton, 1981) (efeito da cadeia lateral) do aminoácido (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetro estérico e volume específico aparente dos diferentes aminoácidos presentes nos complexos de cério (Bull; Breese, 1974; Charton, 1981).

Aminoácido	Parâmetro estérico	Volume específico aparente
Leucina	0,98	0,842
Glicina	0,00	0,592
Arginina	0,68	0,728

Além disso, a análise dos espectros de RBS demonstraram que todas as amostras são compostas por uma única camada, exceção feita à SBA-Ce(Gly). Nesta amostra, observou-se a presença de duas camadas, sendo que ambas possuem composição similar, ou seja, são formadas por quantidades muito similares de silício e cério, porém a primeira delas é muito menos espessa do que a segunda.

IV.1.1.2. Estudos estruturais: nível atômico

Utilizando-se da difração de raios X a alto ângulo foi possível inferir sobre a cristalinidade do óxido de cério incorporado à SBA-15. Como a sílica mesoporosa ordenada utilizada como suporte é amorfa, esperava-se que nas amostras SBA-Ce fosse possível identificar picos de difração referentes à fase cristalina do CeO_2 , bem como verificar se a intensidade destes picos pode ser relacionada com os diferentes precursores utilizados (Bond, 1987). Dessa forma, difratogramas contendo picos de difração cuja largura a meia-altura é estreita são um indício de materiais com alta cristalinidade (Clegg, 2005).

Os difratogramas de raios X (Figura 4) das amostras SBA-Ce mostram que os materiais obtidos com os diferentes precursores de cério (sais inorgânicos e complexos metálicos) são pouco cristalinos, quando comparados com o óxido de cério puro. Todas as amostras apresentaram as reflexões características da estrutura tipo fluorita (grupo espacial $Fm3m$) do CeO_2 , com exceção da amostra de SBA-Ce(Leu), possivelmente devido a pequena quantidade do óxido de cério presente no material. A identificação da fase cristalina cúbica foi obtida por comparação dos difratogramas de raios X das diferentes amostras sintetizadas com o difratograma de referência do banco de dados do ICDD/JCPDS (*International Center for Diffraction Data/Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Assim sendo, na Figura 4, é possível também observar a indicação da fase cristalina, de acordo com a ficha cristalográfica do óxido de cério, bem como a indexação dos planos cristalográficos (hkl) referentes às reflexões mais intensas.

Figura 4. XRD das amostras de CeO_2 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. | Fase cristalina cúbica referente ao CeO_2 .

Na Figura 4, observou-se que as quatro reflexões mais intensas características da fase cúbica do CeO_2 estão presentes em todas as amostras, com exceção para SBA-Ce(Leu), como já mencionado. No difratograma desta amostra, observou-se apenas uma banda com $2\theta^\circ$ em torno de 25, a qual é correspondente a parede amorfa da sílica utilizada como suporte (SBA-15). Também foi possível verificar que nas demais amostras de SBA-Ce houve um alargamento dos picos de difração referentes ao CeO_2 , o qual pode ser atribuído tanto a um arranjo menos ordenado do que o óxido puro quanto a baixa quantidade do referido óxido incorporado à SBA-15 (Clegg, 2005).

Para as amostras de SBA-15 incorporadas com óxido de cério, observou-se que a intensidade destas reflexões decresce na seguinte ordem: SBA-Ce(Cl) > SBA-Ce(Nit) > SBA-Ce(Arg) > SBA-Ce(Gly). Dessa forma, pode-se inferir que, dentre as amostras de SBA-15 incorporadas com o óxido de cério, as que apresentaram maior cristalinidade foram aquelas cujo precursor do íon lantanóide foi um sal inorgânico. Entretanto, apesar da quantidade do cátion metálico efetivamente incorporado ter sido maior na amostra SBA-Ce(Nit), o emprego do cloreto de cério(III) como precursor levou a obtenção de um material com cristalinidade um pouco maior. Assim, pode ser possível que o uso deste sal como precursor do cátion metálico tenha levado a formação de domínios mais bem estruturados sob a superfície do suporte, diminuindo assim a formação de agregados de CeO_2 .

Em relação às amostras SBA-Ce(aminoácidos), as intensidades das reflexões características do CeO_2 são inversamente proporcionais à hidrofobicidade do aminoácido (Bull; Breese, 1974; Nozaki; Tanford, 1971). Assim, apesar do complexo contendo glicina ter proporcionado uma maior quantidade de cério efetivamente incorporado, o complexo contendo arginina, o mais hidrofílico dos aminoácidos

utilizados, proporcionou maior cristalinidade ao CeO_2 . O complexo metálico contendo arginina pode ter levado a formação de domínios de óxido de cério mais bem distribuídos no suporte, uma vez que este aminoácido possui maior afinidade pelos grupos silanóis da superfície da SBA-15.

IV.1.1.3. Estudos estruturais: ordenamento dos mesoporos

O estudo estrutural das amostras SBA-Ce é muito importante, pois a atividade catalítica de um material está intimamente ligada à sua estrutura, sobretudo no caso de sólidos porosos, uma vez que manter a integridade dos poros ao final da síntese é de fundamental importância. Desta forma, a fim de verificar se tanto a SBA-15 quanto as amostras de SBA-Ce estavam bem estruturadas, ou seja, se apresentavam mesoporos ordenados, utilizaram-se duas técnicas distintas (SAXS e NAI), as quais forneceram informações complementares quanto à estruturação dos materiais.

Primeiramente, empregou-se a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo, a qual possibilita a avaliação do ordenamento dos poros. Os SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-Ce são apresentados nas Figuras 5 e 6. Em todos os difratogramas foi possível observar as três reflexões de Bragg, (100), (110) e (200), características da estrutura mesoporosa bidimensional hexagonal ($P6mm$) da SBA-15 (Zhao; Feng et al., 1998).

Figura 5. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. Difratomogramas obtidos no equipamento da Rigaku.

Figura 6. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-Ce(Nit). Difratomogramas obtidos no equipamento Nanostar.

O SAXS da amostra SBA-Ce(Nit) apresenta picos mais bem definidos (Figura 6) em relação ao das demais amostras (Figura 5), uma vez que a obtenção destes dados foi realizada em um equipamento Nanostar, o qual possui melhor performance (como, por exemplo, alta intensidade do feixe de raios X incidente) do que o equipamento da Rigaku. Porém, independente do equipamento utilizado, todas as amostras (SBA-15 pura e SBA-Ce) apresentaram as três reflexões características de uma estrutura hexagonal bidimensional. Ambos levaram a resultados semelhantes para as distâncias interplanares e parâmetros de rede, considerando-se as três reflexões principais. Os resultados obtidos tanto para a SBA-15 quanto para as amostras SBA-Ce são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Distâncias interplanares e parâmetros de rede das amostras SBA-15 e SBA-Ce.

Amostra	$*d_{(hkl)}$, nm			$**a_{(hkl)}$, nm		
	(100)	(110)	(200)	(100)	(110)	(200)
SBA-15	10,9 [*]	6,07 [*]	5,21 [*]	12,6 [*]	12,1 [*]	12,0 [*]
	10,3 ^{**}	5,88 ^{**}	5,11 ^{**}	11,8 ^{**}	11,8 ^{**}	11,8 ^{**}
SBA-Ce(Leu)[*]	10,5	5,91	5,09	12,1	11,8	11,8
SBA-Ce(Gly)[*]	10,5	5,91	5,06	12,1	11,8	11,7
SBA-Ce(Arg)[*]	10,2	5,89	4,95	11,8	11,8	11,4
SBA-Ce(Cl)[*]	10,4	5,91	5,01	12,0	11,8	11,6
SBA-Ce(Nit)^{**}	10,1	5,74	4,97	11,7	11,5	11,5

* $d_{(hkl)}$: distância interplanar da reflexão (hkl).

** $a_{(hkl)}$: parâmetro de rede da reflexão (hkl).

Resultados obtidos por: ^{*}Rigaku; ^{**}Nanostar.

Analisando-se os dados obtidos por SAXS (Figuras 5 e 6 e Tabela 3) dos materiais (SBA-Ce) preparados com os diferentes precursores do cátion metálico, observa-se que os mesmos continuam estruturados, sem alterações significativas nos parâmetros de rede, quando comparados aos parâmetros de rede obtidos para a SBA-15 pura. Este resultado demonstra que não houve colapso da estrutura mesoporosa ordenada do suporte em decorrência da incorporação do CeO_2 . O pequeno decréscimo nas distâncias interplanares e nos parâmetros de rede das amostras SBA-Ce já era esperado em virtude do encolhimento da estrutura decorrente do segundo processo de calcinação. Assim sendo, conclui-se que a etapa de incorporação e posterior obtenção do óxido de cério, incluindo a etapa de calcinação a 600°C , não afetou a estrutura mesoporosa dos catalisadores.

As propriedades estruturais destes materiais também foram avaliadas por adsorção/dessorção de N_2 . Esta é uma importante análise para os materiais em questão, pois a partir das isotermas e da forma da histerese é possível inferir sobre a geometria dos mesoporos (Lowell; Shields, 1991).

O perfil das isotermas de sorção de N_2 das amostras de CeO_2 , SBA-15 e SBA-Ce foi analisado (Figura 7), uma vez que, em virtude da histerese desta isoterma, é possível verificar a presença de poros nestes materiais. No caso do tipo de histerese observado na Figura 7, ela é resultado da condensação capilar que ocorre dentro dos mesoporos do material. Porém, apesar de indicar o tipo e o formato do poro, a presença de histerese não, necessariamente, implica que os poros destes materiais sejam ordenados (Sing et al., 1985). Esta informação foi obtida utilizando-se SAXS.

Figura 7. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de CeO_2 , SBA-15 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.

Analisando-se o perfil das isothermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 7), pode-se observar que a amostra do óxido de cério puro apresentou apenas uma pequena histerese, do tipo H3, relacionada aos macroporos do material (poros com diâmetro maior que 50 nm), referentes às fendas das partículas agregadas de CeO_2 (Lowell; Shields, 1991). As amostras de SBA-15 e SBA-Ce apresentaram o mesmo perfil, assemelhando-se com isothermas do tipo IV (Lowell; Shields, 1991), indicando, assim, que estas amostras apresentam a mesma estruturação. Além disso, este tipo de histerese é característico de materiais que contenham mesoporosos, ou seja, possuem, de acordo com a classificação da IUPAC, diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm (Zdravkov et al., 2007). A histerese obtida para estes materiais é do tipo H1, a qual, em geral, está associada a materiais com estrutura regular e estreita distribuição de poros, bem como indica que os poros possuem o formato de tubos cilíndricos (Lowell; Shields, 1991). Este formato de poro é característico da estrutura

da sílica mesoporosa ordenada utilizada como suporte, ou seja, da SBA-15 (Sing et al., 1985; Zhao; Feng et al., 1998).

Este resultado também demonstra que não houve alteração/colapso estrutural do suporte com a incorporação do óxido de cério, corroborando com os dados de SAXS. A diminuição no volume de N_2 adsorvido é um indicativo da presença de CeO_2 inserido nos mesoporos, uma vez que este óxido pode ter sido incorporado tanto na superfície da SBA-15 quanto na parede interna dos mesoporos.

A fim de se obter a distribuição de tamanho de poro das amostras (SBA-15 e SBA-Ce) empregou-se o método BJH na curva de adsorção de N_2 . Os resultados são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Distribuição de volume de poro (BJH, curvas de adsorção de N_2) das amostras de SBA-15 e SBA-Ce, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.

A partir das distribuições de tamanho de poros obtidas (Figura 8), observou-se que o suporte (SBA-15) apresenta uma distribuição de tamanho de poros bem estreita (entre 7,5 e 11,5 nm), como era esperado para um material mesoporoso

com poros ordenados (Zdravkov et al., 2007). As amostras nas quais se incorporou o cátion metálico na SBA-15 (SBA-Ce) também apresentaram uma boa distribuição de tamanho de poro, novamente demonstrando que a estrutura não sofreu colapso durante a segunda calcinação da amostra (para a obtenção do óxido de cério). Todavia, observa-se uma diminuição do tamanho dos poros, quando comparada ao tamanho de poro da SBA-15, devido ao encolhimento dos mesoporos decorrente do processo de calcinação do precursor metálico inserido nesta matriz. Este resultado, mais uma vez, corrobora com os dados obtidos por SAXS, os quais mostraram estas amostras muito bem organizadas após a etapa de incorporação.

IV.1.1.4. Estudos texturais

A área superficial específica dos materiais foi obtida a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 empregando-se o método BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938; Lowell; Shields, 1991), o diâmetro médio e o volume de poro foram obtidos pelo método BJH (Barrett; Joyner; Halenda, 1951) da curva de adsorção de N_2 . Os resultados de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poro, bem como espessura da parede do suporte, SBA-15, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades texturais das amostras sintetizadas (CeO₂, SBA-15 e SBA-Ce).

Amostra	BET, m ² g ⁻¹	* <i>d</i> _{poro} , nm	** <i>V</i> _{poro} , cm ³ g ⁻¹	*** <i>E</i> _{parede} , nm
CeO ₂	29	---	---	---
SBA-15	842	9,2	0,996	3,4
SBA-Ce(Leu)	694	8,4	0,897	3,6
SBA-Ce(Gly)	652	9,0	0,787	3,1
SBA-Ce(Arg)	578	7,8	0,664	4,0
SBA-Ce(Cl)	557	8,2	0,668	3,8
SBA-15-Ce(Nit)	654	8,7	0,789	3,0

* *d*_{poro}: diâmetro médio de poro obtido pelo método BJH da curva de adsorção de N₂.

** *V*_{poro}: volume de poro obtido pelo método BJH da curva de adsorção de N₂.

*** *E*_{parede}: espessura da parede do material, obtida através da diferença entre o parâmetro de rede obtido para a reflexão mais intensa do difratograma de SAXS, (100), e o diâmetro médio de poro.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 4, observou-se que a SBA-Ce(Arg) e SBA-Ce(Cl) foram as amostras que apresentaram a maior diminuição da área superficial em relação à sílica pura. Nestes materiais, o aumento da espessura da parede e consequente diminuição do volume dos poros, sugere que a incorporação do óxido metálico ocorreu de maneira eficiente dentro dos poros do suporte. Dentre os precursores inorgânicos do cátion metálico, o cloreto por ser menor e mais eletronegativo do que o nitrato, permeou mais eficientemente para o interior dos mesoporos. Já em relação aos complexos metálicos, o que era composto pelo aminoácido com a cadeia lateral mais polar, ou seja, a arginina levou a uma maior incorporação dentro dos poros da SBA-15. Assim, pode-se inferir que a interação destes precursores (cloreto e complexo com arginina) com a parede hidrofílica do suporte (SBA-15) seria mais efetiva, facilitando assim a incorporação do óxido de cério no interior dos mesoporos. As amostras SBA-Ce(Gly) e SBA-

Ce(Nit) apresentaram o maior diâmetro médio de poro, em relação aos demais materiais incorporados com o óxido de cério, e as menores espessuras de parede, sendo menor inclusive do que a do suporte puro. Este resultado associado com a área superficial específica destes materiais, sugere que a incorporação do CeO_2 ocorreu mais na superfície externa do suporte do que no interior dos mesoporos.

O diâmetro médio de poro das amostras varia de 7,8 a 9,2 nm, confirmando que estes materiais, tanto a SBA-15 pura quanto as amostras SBA-Ce, possuem poros que podem ser classificados como mesoporos, pois seus diâmetros médios estão dentro da faixa correspondente a este tipo de poro (2 a 50 nm) (Zdravkov et al., 2007). Além disso, esta estreita distribuição de tamanho de poros demonstra que o sistema de mesoporos é bem homogêneo. Assim, pode-se inferir que a estrutura bidimensional hexagonal da SBA-15 não sofreu colapso após a etapa de incorporação do óxido de cério.

IV.1.1.5. Estudos morfológicos

A fim de se conhecer a morfologia dos materiais sintetizados, bem como visualizar tanto o ordenamento quanto os mesoporos do suporte, empregou-se duas técnicas complementares para a obtenção das imagens destes materiais: microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM).

Primeiramente realizaram-se medidas de microscopia eletrônica de varredura. Apesar da SBA-15 não ser um material condutor, foi possível obter-se boas aproximações para o suporte puro. Na Figura 9, podem-se observar micrografias referentes à SBA-15 pura.

Figura 9. Micrografias SEM referentes à SBA-15 pura.

Na Figura 9a, verificou-se que a sílica pura obtida é um material homogêneo, o qual se encontra aglomerado, sendo composto por unidades micrométricas interligadas entre si, as quais possuem organização longitudinal. Já na Figura 9b, é

possível observar que a sílica utilizada como suporte era um material poroso, sendo que estes poros possuíam um ordenamento regular (ranhuras horizontais presentes nas partículas). Além disso, verificou-se também a estrutura hexagonal das unidades monoméricas características desta sílica mesoporosa ordenada (Zhao; Huo et al., 1998), SBA-15. As micrografias SEM referentes às amostras dos materiais incorporados (SBA-Ce) são apresentadas na Figura 10.

Figura 10. Micrografias SEM das amostras: (a) SBA-Ce(Leu), (b) SBA-Ce(Gly), (c) SBA-Ce(Arg), (d) SBA-Ce(Cl) e (e) SBA-Ce(Nit).

Independentemente do precursor utilizado, a incorporação de CeO_2 não levou a alterações nas propriedades estruturais do suporte mesoporoso ordenado, houve apenas a separação das unidades micrométricas de sílica, como pode ser observado em todas as imagens apresentadas na Figura 10(a-e). Porém, a influência do precursor do cátion metálico está diretamente relacionada à maneira como o óxido de cério se depositou na superfície da SBA-15. Observando-se a micrografia da SBA-Ce(Gly) (Figura 10b), observa-se claramente duas estruturas distintas: a SBA-15 e o aglomerado de CeO_2 na superfície do suporte. Esta observação corrobora com o resultado obtido por RBS, o qual demonstrou que este material era composto por duas camadas distintas. Além disso, esta micrografia também justifica o pequeno decréscimo na intensidade do pico de difração referente à reflexão (100) e na área superficial, em relação à SBA-15 pura, sendo um indício de pequena quantidade de CeO_2 dentro dos mesoporos. Possivelmente a maior parte do óxido de cério encontra-se na forma de aglomerados na superfície externa da SBA-15. O emprego do cloreto de cério como precursor do lantanóide propiciou melhor formação dos domínios de CeO_2 , bem como uma melhor distribuição deste óxido na superfície do suporte (Figura 10d), justificando, assim, a maior cristalinidade apresentada no difratograma de raios X (Figura 4).

Utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão foi possível visualizar com maior nitidez o ordenamento dos mesoporos tanto da SBA-15 pura quanto das amostras de SBA-Ce, bem como a presença do óxido de cério incorporado nestas últimas (Figura 11).

Figura 11. Micrografias TEM das amostras: (a) SBA-15, (b) SBA-Ce(Leu), (c) SBA-Ce(Gly), (d) SBA-Ce(Arg), (e) SBA-Ce(Cl) e (f) SBA-Ce(Nit).

Na Figura 11a, é possível observar o ordenamento dos mesoporos da SBA-15, a qual é responsável pela formação das linhas observadas na imagem. As micrografias obtidas para as amostras SBA-Ce (Figura 11b-f) demonstram, mais uma vez, que não houve colapso da estrutura mesoporosa ordenada do suporte

após a etapa de incorporação do CeO_2 , sendo possível observar o ordenamento dos mesoporos em todas as amostras SBA-Ce. A influência do precursor do cátion metálico na maneira como a camada de óxido (manchas escuras nas imagens) se depositou sobre a sílica, formando aglomerados na SBA-Ce(Gly) e estando mais disperso nas demais amostras de SBA-Ce, foi novamente evidenciada. Nas micrografias TEM não foi possível observar a estrutura tridimensional dos nanocubos de óxido de cério presentes, principalmente, na amostra SBA-Ce(Cl), os quais foram visualizados com clareza nas micrografias SEM.

Empregando-se a microscopia eletrônica de transmissão, observaram-se tanto os mesoporos da SBA-15 quanto a estrutura na qual os mesmos estão organizados (Figura 12).

Figura 12. Micrografia TEM da amostra SBA-Ce(Leu).

Em todas as amostras, SBA-15 e SBA-Ce, verificou-se pelas micrografias TEM não apenas o ordenamento dos poros do suporte, como também os mesoporos

arranjados hexagonalmente no espaço como uma colmeia, os quais foram destacados na Figura 12. Estes mesoporos possuem dimensões nanométricas, sendo o diâmetro de poro de cerca de 9,0 nm, corroborando assim com os resultados obtidos por isoterma de adsorção de N₂ (Tabela 4). Assim sendo, foi possível demonstrar visualmente que não houve colapso da estrutura mesoporosa ordenada da sílica utilizada como suporte, apesar da incorporação do óxido de cério requerer uma etapa adicional de calcinação, em uma temperatura superior àquela utilizada na etapa de calcinação para a obtenção da SBA-15.

IV.1.2. Óxido de lantânio incorporado em SBA-15

Nesta etapa do trabalho, compararam-se o oxocloreto/óxido de lantânio puros (obtido pela calcinação do LaCl₃.7H₂O e comercial, respectivamente) com os materiais contendo La₂O₃ incorporado à SBA-15 (SBA-La). Como descrito no item III.1.3, foram empregados diferentes precursores do cátion metálico para a obtenção dos catalisadores contendo óxido de lantânio, a fim de avaliar a influência da fonte deste lantanóide nas propriedades texturais, morfológicas e estruturais das amostras SBA-La. Novamente, a nomenclatura seguiu o mesmo padrão para os materiais contendo óxido de cério: SBA-La(Leu), precursor: complexo com leucina; SBA-La(Gly), precursor: complexo com glicina; SBA-La(Arg) precursor: complexo com arginina; SBA-La(Cl), precursor: cloreto de lantânio; e SBA-La(Nit), precursor: nitrato de lantânio.

IV.1.2.1. Teor de lantânio nos catalisadores La-SBA

Assim como para as amostras incorporadas com cério, a quantidade de lantânio nos materiais SBA-La pode influenciar as propriedades catalíticas destes

materiais. A porcentagem de lantânio nas amostras de SBA-La, cujo valor nominal do lantanóide, na etapa de incorporação, foi de 5% em mol, é apresentada na Tabela 5. Assim como ocorreu na incorporação do CeO_2 , em todas as amostras, a quantidade de lantânio efetivamente incorporada à SBA-15 foi inferior ao valor nominal, pois pode ter ocorrido a lixiviação de parte do precursor na etapa de filtração/lavagem do material preparado.

Tabela 5. Porcentagem molar de La nas amostras de SBA-La.

Amostra	%[La]
SBA-La(Leu) [*]	1,1
SBA-La(Gly) [*]	1,9
SBA-La(Arg) [*]	1,0
SBA-La(Cl) [*]	1,4
SBA-La(Nit) ^{**}	1,1

Resultados obtidos por: ^{*}RBS; ^{**}EDXRFS.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 5, é possível verificar que houve pouca diferença na quantidade do lantânio efetivamente incorporada quando se utilizou os diferentes precursores do cátion metálico, sendo que o complexo que continha glicina e o cloreto de lantânio hidratado levaram a maior porcentagem de lantânio no material final. No primeiro, observou-se que a incorporação efetiva quase dobrou em relação à maioria das amostras, entretanto em nenhuma amostra a quantidade final de lantânio foi superior a 38% do valor nominal utilizado.

Considerando-se a influência do aminoácido nos três complexos utilizados como precursores do La_2O_3 , mais uma vez, a quantidade de lantanóide efetivamente

incorporada sofreu influência da estrutura espacial do precursor utilizado, ou seja, da cadeia lateral do aminoácido (efeito estérico (Charton, 1981)). O aminoácido de menor cadeia lateral, a glicina, proporcionou o material com a maior quantidade de lantânio incorporada ao suporte mesoporoso (SBA-15).

IV.1.2.2. Estudos estruturais: nível atômico

A fim de se verificar se houve a formação de óxido de lantânio cristalino nas amostras SBA-La, bem como determinar a fase cristalina deste óxido, utilizou-se a difração de raios X. O emprego desta técnica permite determinar a fase cristalina destes materiais, comparando-se as medidas das distâncias interplanares com as intensidades dos picos do difratograma com fichas cristalográficas indexadas (Padilha; Ambrósio F^o, 1985). Para efeito de comparação com o óxido de lantânio sintetizado e as amostras SBA-La, utilizou-se uma amostra comercial deste La_2O_3 (Sardi, 95% de pureza).

Os difratogramas de raios X (Figura 13) mostram que as amostras SBA-La apresentaram certo grau de cristalinidade, com reflexões características da estrutura hexagonal referente ao La_2O_3 , exceção feita à amostra SBA-La(Nit). A identificação tanto da fase cristalina hexagonal (grupo espacial $P6/mmc$) do La_2O_3 , para a amostra comercial e para as amostras incorporadas à SBA-15, quanto da fase cristalina tetragonal (grupo espacial $P4/nmm$) do LaOCl e da amostra SBA-Ce(Cl), foi obtida por comparação dos difratogramas de raios X das diferentes amostras sintetizadas com o difratograma de referência do banco de dados do ICDD/JCPDS (*International Center for Diffraction Data/Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). A indicação da fase cristalina de acordo com a respectiva ficha

cristalográfica, juntamente com as indexações dos planos cristalográficos (hkl) das reflexões mais intensas, são também apresentadas na Figura 13.

Figura 13. XRD das amostras de La_2O_3 , LaOCl e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. | Fase cristalina tetragonal referente ao LaOCl ; ■ Fase cristalina hexagonal referente ao La_2O_3 .

Analisando-se o difratograma de raios X do óxido de lantânio obtido pela calcinação do cloreto de lantânio hidratado (Figura 13), observou-se que o mesmo continha cloro em sua estrutura cristalina, estando na forma de oxocloreto de lantânio (LaOCl), sendo possível observar as reflexões mais intensas características da fase tetragonal deste oxocloreto. Este resultado está condizente com a literatura (Lee, 1999), uma vez que dentre os lantanóides, apenas o CeO_2 é obtido pela calcinação do respectivo cloreto hidratado; para os demais elementos ocorre a formação do respectivo oxocloreto.

Em relação às amostras de La_2O_3 comercial e o óxido de lantânio incorporado à SBA-15, empregando diferentes precursores do cátion metálico, observaram-se as reflexões mais intensas características da fase hexagonal do La_2O_3 (Figura 13),

exceção feita à amostra SBA-La(Nit). No difratograma desta amostra, observou-se que a mesma é amorfa, uma vez que foi possível observar apenas um pico com $2\theta^\circ$ em torno de 25, a qual correspondente a parede amorfa da SBA-15. Em relação à amostra SBA-La(Cl), observou-se a obtenção de uma mistura de La_2O_3 e LaOCl , indicando a presença de cloreto no material pré-calcinado, sendo este resultado coerente com o obtido pela calcinação direta do cloreto de lantânio hidratado, o qual levou a formação do oxocloreto de lantânio.

O deslocamento nos picos de difração da amostra comercial de La_2O_3 em relação à ficha cristalográfica pode ser atribuído à presença de tensões uniformes na rede cristalina, sob o ponto de vista macroscópico (Clegg, 2005). Além disso, por não ser uma amostra de alta pureza, observam-se outros picos de difração, os quais podem ser atribuídos às impurezas presentes no óxido de lantânio comercial utilizado. Em relação às amostras SBA-La, o deslocamento e o alargamento nos picos de difração podem ser atribuídos ao pequeno tamanho médio dos cristalitos (Clegg, 2005).

Para as amostras de SBA-15 incorporadas com óxido de lantânio, a intensidade das principais reflexões decresce na seguinte ordem: SBA-La(Cl) > SBA-La(Arg) > SBA-La(Gly) > SBA-La(Leu) > SBA-La(Nit). Dentre estas amostras, a que possuía o menor contra-íon no precursor do íon cério levou à obtenção de uma amostra com maior cristalinidade. Em relação aos três complexos metálicos utilizados como precursores do lantânio, a polaridade da cadeia lateral do aminoácido (Nelson; Cox, 2002) presente no complexo apresentou uma influência direta na cristalinidade do La_2O_3 incorporado à SBA-15. Assim, o complexo que continha arginina, o mais polar entre os aminoácidos estudados (Nelson; Cox, 2002), levou a obtenção de uma amostra cujas reflexões características do La_2O_3 foram um

pouco mais intensas do que as obtidas para SBA-La(Gly) e SBA-La(Leu). Assim, pode-se inferir que a intensidade da reflexão observada no difratograma de XRD foi inversamente proporcional ao tamanho do contra-íon e/ou polaridade da molécula ligante do complexo precursor do óxido metálico.

IV.1.2.3. Estudos estruturais: ordenamento dos mesoporos

A avaliação estrutural das amostras SBA-La foi a mesma adotada para os catalisadores contendo óxido de cério incorporado à SBA-15. Novamente duas técnicas distintas (SAXS e NAI), porém complementares, foram empregadas a fim de verificar se as amostras, após a etapa de incorporação do óxido de lantânio, mantiveram o ordenamento característica do suporte mesoporo ordenado.

Primeiramente, empregou-se a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Os difratogramas obtidos por SAXS são apresentados nas Figuras 14 e 15. Assim como para as amostras de SBA-Ce, em todos os difratogramas foi possível observar as três reflexões características da sílica (SBA-15), ou seja, as reflexões características de uma estrutura bidimensional hexagonal: (100), (110) e (200).

Figura 14. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico. Difratomogramas obtidos no equipamento da Rigaku.

Figura 15. SAXS das amostras de SBA-15 e SBA-La(Nit). Difratomogramas obtidos no equipamento Nanostar.

Mais uma vez observou-se picos mais bem definidos para a amostra SBA-La(Nit) (Figura 15) em relação às demais amostras SBA-La (Figura 14), devido ao difratograma da primeira ter sido realizada no equipamento Nanostar. Também para as amostras SBA-La, apesar da mudança no equipamento utilizado, em todas as amostras observou-se as três reflexões características da estrutura hexagonal da SBA-15. Na Tabela 6, são apresentado os valores das distâncias interplanares e dos parâmetros de rede para as três reflexões características da SBA-15.

Tabela 6. Distâncias interplanares e parâmetros de rede das amostras SBA-15 e SBA-La.

Amostra	$*d_{(hkl)}$, nm			$**a_{(hkl)}$, nm		
	(100)	(110)	(200)	(100)	(110)	(200)
SBA-15	10,9 [*]	6,07 [*]	5,21 [*]	12,6 [*]	12,1 [*]	12,0 [*]
	10,3 ^{**}	5,88 ^{**}	5,11 ^{**}	11,8 ^{**}	11,8 ^{**}	11,8 ^{**}
SBA-La(Leu)[*]	10,4	5,82	5,02	12,1	11,7	11,6
SBA-La(Gly)[*]	10,6	6,02	5,14	12,2	12,1	11,9
SBA-La(Arg)[*]	10,2	5,73	4,94	11,7	11,5	11,4
SBA-La(Cl)[*]	10,6	5,93	5,06	12,2	11,9	11,7
SBA-La(Nit)^{**}	9,82	5,73	4,96	11,3	11,5	11,5

^{*} $d_{(hkl)}$: distância interplanar da reflexão (hkl).

^{**} $a_{(hkl)}$: parâmetro de rede da reflexão (hkl).

Resultados obtidos por: ^{*}Rigaku; ^{**}Nanostar.

Independentemente do equipamento utilizado, os resultados obtidos para a distância interplanar e para o parâmetro de rede das amostras SBA-La são muito similares aos resultados da SBA-15 pura, considerando as três reflexões: (100), (110) e (200). Assim, os resultados de SAXS para todas as amostras (SBA-15 e

SBA-La) serão comparados desconsiderando-se o fato de terem sido obtidos em equipamentos distintos.

Os resultados obtidos por SAXS (Figuras 14 e 15 e Tabela 6) para os materiais (SBA-La) preparados com os diferentes precursores do óxido de lantanóide, demonstram que o suporte permaneceu estruturado, ou seja, não houve colapso da estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 após o processo de incorporação do óxido metálico, o qual incluiu uma segunda etapa de calcinação, a 600°C, temperatura superior a da obtenção da SBA-15 (540°C). Além disso, pode-se confirmar que a estrutura das amostras com o óxido de lantânio incorporado é semelhante à do suporte puro. Embora tenha havido um pequeno decréscimo nos parâmetros de rede das amostras SBA-La em relação à SBA-15, este encolhimento, como dito anteriormente, é decorrente do segundo processo de calcinação.

Dando continuidade aos estudos estruturais das amostras SBA-15 e SBA-La, bem como a fim de se conhecer a porosidade tanto do LaOCl quanto do La₂O₃, obteve-se isotermas de sorção de N₂ e os perfis das mesmas, considerando-se a adsorção e a dessorção do gás, foram analisadas (Figura 16).

Figura 16. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de LaOCl, La_2O_3 , SBA-15 e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.

Analisando-se a Figura 16, ou seja, o perfil das isothermas de adsorção/dessorção de N_2 , é possível verificar que tanto o LaOCl quanto o La_2O_3 são materiais não porosos. Entretanto, principalmente para a amostra do óxido de lantânio puro, foi possível observar uma pequena histerese, que assim como para o óxido de cério puro, pode ser classificada como sendo do tipo H3, a qual está relacionada com as fendas das partículas agregadas destes óxidos (Lowell; Shields, 1991). As amostras SBA-15 e SBA-La apresentaram o mesmo perfil, o qual as caracteriza como isothermas do tipo IV (Lowell; Shields, 1991), ou seja, possuem poros com tamanho médio entre 2-50 nm, os quais são classificados como mesoporos (Sing et al., 1985). Além disso, o perfil das isothermas demonstra que os materiais apresentam a mesma estruturação, confirmando que não houve alteração, tampouco desestruturação, do suporte com a incorporação do La_2O_3 , dados estes que corroboram com os obtidos por SAXS. Mais uma vez, observou-se a presença

de histerese tanto na sílica pura quando nos materiais incorporados. O tipo de histerese obtido, H1, indica que os materiais possuem ordenação e que os poros tem formato cilíndrico (Lowell; Shields, 1991) característico da estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 (Zhao; Feng et al., 1998). A incorporação do óxido de lantânio, tanto na superfície quanto nos mesoporos do suporte é a principal causa da diminuição no volume de N_2 adsorvido.

Com o intuito de confirmar a presença de poros e obter-se a distribuição de tamanho de poro das amostras (SBA-15 e SBA-La), utilizou-se o método BJH na curva de adsorção de N_2 (Figura 17).

Figura 17. Distribuição de volume de poro (BJH, curvas de adsorção de N_2) das amostras de SBA-15 e SBA-La, obtidas a partir dos diferentes precursores do cátion metálico.

Como discutido para a incorporação de CeO_2 em SBA-15, a distribuição de tamanho de poro do suporte (Figura 17), por ser bastante estreita (7,5-11,5 nm), caracteriza uma estrutura mesoporosa ordenado (Zdravkov et al., 2007). Como as amostras de SBA-La apresentaram uma boa distribuição de tamanho de poro, tem-

se a confirmação de que a estrutura não sofreu colapso durante a segunda calcinação, após a etapa de incorporação do íon lantânio. A diminuição no diâmetro de poro se deve a dois fatores principais: 1) alojamento do La_2O_3 no interior dos mesoporos; 2) encolhimento da estrutura (SBA-15) devido à segunda calcinação. Os resultados estruturais, correspondentes à ordenação do mesoporos, corroboram entre si, uma vez que todos demonstram que o suporte permaneceu muito bem estruturado após a etapa de incorporação do óxido de lantânio.

IV.1.2.4. Estudos texturais

Mais uma vez a avaliação das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , empregando-se o método BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938; Lowell; Shields, 1991), levou a obtenção dos dados de área superficial específica das amostras: LaOCl , La_2O_3 , SBA-15 e SBA-La. Os resultados de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poro, bem como espessura da parede do suporte são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades texturais das amostras sintetizadas (LaOCl, La₂O₃, SBA-15 e SBA-La).

Amostra	BET, m ² g ⁻¹	*d _{poro} , nm	**V _{poro} , cm ³ g ⁻¹	***E _{parede} , nm
LaOCl	9,0	---	---	---
La ₂ O ₃	7,0	---	---	---
SBA-15	842	9,2	0,996	3,4
SBA-La(Leu)	498	8,2	0,761	3,9
SBA-La(Gly)	533	8,7	0,727	3,5
SBA-La(Arg)	502	7,7	0,672	4,0
SBA-La(Cl)	596	8,2	0,746	4,0
SBA-La(Nit)	621	9,0	0,801	2,3

* d_{poro}: diâmetro médio de poro obtido pelo método BJH da curva de adsorção de N₂.

** V_{poro}: volume de poro obtido pelo método BJH da curva de adsorção de N₂.

*** E_{parede}: espessura da parede do material, obtida através da diferença entre o parâmetro de rede obtido para a reflexão mais intensa do difratograma de SAXS, (100), e o diâmetro médio de poro.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 7, verificou-se que as amostras SBA-La(Leu), SBA-La(Arg), SBA-La(Gly) e SBA-La(Cl) foram os materiais que apresentaram maior diminuição na área superficial específica, em relação à sílica pura. Nestas amostras, esta redução é uma consequência da diminuição do diâmetro médio dos poros e, sobretudo, do volume de poro. Porém houve aumento da espessura da parede pra SBA-La(Leu), SBA-La(Arg) e SBA-La(Cl), indicando que o La₂O₃ foi incorporado preferencialmente no interior dos mesoporos da SBA-15. Em relação à SBA-La(Gly), a diminuição do diâmetro do poro e o aumento da espessura da parede sofreram pouca alteração em relação à SBA-15, sugerindo que nesta amostra a incorporação do La₂O₃ se deu preferencialmente na superfície externa do

suporte. Já a amostra SBA-La(Nit) foi a que apresentou a menor redução tanto na área superficial quanto no volume de poro, porém apresentou a menor espessura de parede. Este resultado indica que a menor redução no volume de poro e, consequentemente, na área superficial específica, provavelmente está relacionada à diminuição da espessura da parede do suporte e não à menor quantidade de lantânio efetivamente incorporado, uma vez que esta quantidade foi muito similar para as amostras SBA-La(Nit), SBA-La(Leu) e SBA-La(Arg).

Considerando-se os valores de área superficial específica, tanto o LaOCl quanto o La₂O₃ possuem área superficial baixa (9,0 e 7,0 m² g⁻¹, respectivamente), sendo este resultado compatível com os obtidos pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 16), as quais indicaram a presença de macroporos provenientes das fendas das partículas agregadas destes óxidos. Em relação às amostras SBA-15 e SBA-La, os resultados de diâmetro médio de poro (Tabela 7) confirmaram que os poros destes materiais (entre 7,0-10,0 nm) podem ser classificados como mesoporos (Zdravkov et al., 2007). Assim, pode-se concluir que a utilização da impregnação úmida como metodologia de incorporação para o La₂O₃ conservou as propriedades estruturais do suporte, ou seja, não houve colapso da estrutura mesoporosa ordenada do suporte.

IV.1.2.5. Estudos morfológicos

Nesta etapa foi realizada a caracterização superficial das amostras SBA-La através de duas técnicas de microscopia eletrônica, SEM e TEM. A primeira técnica utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias SEM referentes à SBA-15 foram discutidas no item IV.1.1.5 (Figura 9), assim, neste item, uma delas será novamente apresentada apenas para efeito da comparação morfológica com as

amostras SBA-La. As micrografias das amostras SBA-La são apresentadas na Figura 18.

Figura 18. Micrografias SEM das amostras: (a) SBA-15, (b) SBA-La(Leu), (c) SBA-La(Gly), (d) SBA-La(Arg), (e) SBA-La(Cl) e (f) SBA-La(Nit).

A incorporação de um óxido metálico, La_2O_3 , não provocou alterações nas propriedades estruturais do suporte, havendo apenas separação das unidades

micrométricas de sílica. Entretanto, o precursor influenciou a interação entre o cátion/completo e a superfície do suporte. Como consequência, observou-se que o óxido de lantânio foi incorporado de maneira distinta para cada um dos precursores utilizados, sendo a amostra SBA-La(Gly) (Figura 18c) a que mais apresentou o óxido na superfície do suporte. Este resultado está em concordância com o resultado obtido através de RBS (Tabela 5). Além disso, na amostra SBA-La(Cl) (Figura 18e), o La_2O_3 apresentou melhor formação de domínios, mesma tendência observada para a amostra SBA-Ce(Cl). Dessa maneira, tem-se um indício de que o emprego de cloretos como precursores dos lantanóides propiciam uma melhor distribuição do óxido na superfície do suporte e também a melhor formação de domínios de Ln_xO_y do que os obtidos a partir de complexos metálicos. Em contrapartida, a amostra SBA-La(Nit) foi a que mais apresentou aglomerados de La_2O_3 na superfície do suporte, sendo que este resultado corrobora com as propriedades físicas deste material, obtidas por isoterma de adsorção de NAI (Tabela 7).

A fim de se observar tanto os mesoporos quanto o ordenamento dos mesmos nas amostras SBA-15 e SBA-La, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão. Por esta técnica também foi possível verificar, uma vez mais, a presença do óxido de lantânio incorporado ao suporte mesoporoso ordenado. As micrografias destas amostras podem ser visualizadas na Figura 19.

Figura 19. Micrografias TEM das amostras: (a) SBA-15, (b) SBA-La(Leu), (c) SBA-La(Gly), (d) SBA-La(Arg), (e) SBA-La(Cl) e (f) SBA-La(Nit).

As imagens obtidas para as amostras SBA-La (Figura 19b-f), corroboram com os resultados obtidos por SAXS e NAI, uma vez que se observou que a estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 não colapsou após a etapa de incorporação do óxido de lantânio. As linhas observadas nas micrografias são os poros do suporte perfeitamente organizados e estão presentes em todas as amostras. Aumentando-

se a ampliação, além dos mesoporos ordenados (linhas), também é possível visualizar os próprios mesoporosos, os quais podem ser mais bem observados na região em destaque na Figura 20, referente à amostra SBA-La(Gly).

Figura 20. Micrografia TEM da amostra SBA-La(Gly).

Além dos mesoporos e de sua organização, também é possível observar, em todas as amostras (Figura 19b-f), os domínios (manchas escuras) referentes ao La_2O_3 , embora, em geral, não seja possível distinguir se este óxido está na superfície ou no interior dos mesoporos. Entretanto, em algumas amostras SBA-La, como na região em destaque na Figura 21, foi possível observar o óxido de lantânio no interior dos mesoporos da SBA-15.

Figura 21. Micrografia TEM da amostra SBA-La(Arg).

O preenchimento dos mesoporos do suporte com o óxido de lantânio foi observado tanto na amostra SBA-La(Arg), região em destaque na Figura 21, quanto nas amostras SBA-La(Leu) e SBA-La(Nit). Nas amostras SBA-La(Gly) e SBA-La(Cl), o La_2O_3 formou domínios maiores, sendo preferencialmente observado na superfície da SBA-15 (Figura 19c,e). Já na amostra SBA-La(Leu), observou-se ainda uma distribuição mais homogênea do óxido de lantânio tanto na superfície quanto nos mesoporos da SBA-15 (Figura 19b). Estas observações estão de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas anteriormente.

Nesta etapa do trabalho verificou-se que todos os catalisadores SBA-Ln mantiveram a estrutura de mesoporos hexagonal bidimensional do suporte utilizado. Também foi possível observar que o precursor do óxido de lantanóide influenciou tanto na quantidade do cátion metálico (cério ou lantânio) efetivamente incorporado

à SBA-15 quanto em algumas características do material final, como cristalinidade, diâmetro médio de poro e área superficial.

IV.2. Atividade catalítica dos catalisadores via ozonização catalítica heterogênea

Após a etapa de caracterização dos materiais contendo óxidos de lantanóides incorporados à SBA-15, os mesmos foram submetidos a testes catalíticos, sendo utilizados como catalisadores no processo de ozonização catalítica heterogênea. Alguns estudos demonstram o aumento na eficiência no processo de ozonização quando são utilizados materiais com óxido de cério incorporados em matrizes de alta área superficial, tal como carvão ativado e sílica mesoporosa ordenada, na degradação de compostos orgânicos (Faria; Órfão; Pereira, 2009; Faria; Órfão; Pereira, 2008; Orge; Órfão; Pereira, 2011; Timofeeva et al., 2007).

Neste item fez-se tanto a determinação do coeficiente de transferência de massa, a fim de se avaliar o reator utilizado, quanto à avaliação da atividade catalítica dos materiais na degradação de espécies orgânicas via ozonização catalítica heterogênea. Os óxidos (CeO_2 , La_2O_3), o oxocloreto (LaOCl), as amostras SBA-Ce e as SBA-La foram empregadas na degradação do azocorante Preto Remazol B. As amostras SBA-Ce também foram empregadas como catalisadores no processo de ozonização para a degradação de duas outras moléculas: fenol e ácido salicílico. Quando pertinente, serão utilizadas informações referentes à caracterização destes materiais para se justificar os resultados de degradação/mineralização obtidos.

IV.2.1. Transferência de massa

A transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida pode limitar a aplicação deste gás na oxidação de espécies orgânicas poluentes, uma vez que o ozônio gasoso precisa superar a resistência difusional imposta pela zona de interface gás-líquido (Kunz et al., 1999). Alguns modelos têm sido propostos para descrever esta transferência entre os meios gasoso e líquido (Kunz et al., 1999), sendo, em geral, postulado que a concentração em ambas as fases é homogênea, com exceção de uma zona delgada em torno da interface gás/líquido (Gottschalk; Saupe; Libra, 2000). O principal parâmetro que pode ser utilizado para caracterizar a eficiência do processo de ozonização é o coeficiente de transferência de massa ($K_L a$) que, de maneira simplificada, pode ser entendido como sendo relações entre as concentrações de ozônio em solução em função do tempo de tratamento (Alvares; Diaper; Parsons, 2001).

Assim, para caracterizar o sistema de ozonização utilizado, calculou-se o coeficiente de transferência de massa. Na Figura 22, têm-se os valores de concentração de ozônio dissolvido em função do tempo de exposição do mesmo em meio aquoso acidificado, o meio ácido é necessário para eliminar as interferências de autodecomposição do O_3 (Kunz et al., 1999).

Figura 22. Variação da concentração de ozônio em meio aquoso em função do tempo. Condições experimentais: água deionizada, $pH = 3,0$; vazão $_{O_2/O_3} = 30\ L\ h^{-1}$; potencial aplicado = 6 kV.

Pode-se verificar que o comportamento da concentração de ozônio dissolvido em meio aquoso segue um comportamento exponencial. Pelo ajuste do modelo SWeibull2 (Equação 9, item III.4) nos dados obtidos experimentalmente para a concentração de O_3 em função do tempo, obteve-se o valor de $K_L a$ é igual a $0,00787\ s^{-1}$ ($0,472\ min^{-1}$). Assim, este valor representa uma melhor transferência de massa quando comparada a reatores com diferentes arquiteturas e/ou dimensões (Alvares; Diaper; Parsons, 2001). Kunz e colaboradores (Kunz et al., 1999) obtiveram um coeficiente de transferência de massa igual a $0,197\ min^{-1}$ para um reator tubular com diâmetro interno de 4,6 cm, altura de 30,0 cm e capacidade para 500 mL de solução.

IV.2.2. Atividade catalítica de materiais contendo óxido de lantanóides na degradação do Preto Remazol B

Como discutido anteriormente, os azocorantes são a principal classe de corantes utilizados para o tingimento do algodão tanto no Brasil quanto no restante mundo (Kunz et al., 2002). Como apresentam alta solubilidade em água e baixa biodegradabilidade, não são totalmente removidos por processos de tratamento convencionais (processos biológicos) (Arslan; Balcioglu, 2001). Assim, efluentes contendo estes compostos necessitam de um pré-tratamento, antes de serem submetidos aos tratamentos biológicos convencionais. Neste sentido, o emprego de catalisadores com elevada área superficial e incorporados com óxido de lantanóides na ozonização catalítica heterogênea pode ser uma alternativa interessante para o tratamento deste tipo de efluente. Primeiramente, foram testados os óxidos de cério e lantânio puros obtidos pela calcinação direta do respectivo sal ($\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sendo que para este último foi obtido um oxocloreto (LaOCl). Assim, utilizou-se também o óxido de lantânio comercial (com 95% de pureza) nos testes catalíticos, a fim de se ter uma melhor comparação entre os lantanóides em estudo.

Ainda, visando aumentar a área superficial dos óxidos de cério e de lantânio empregados como catalisadores, utilizou-se um suporte de alta área superficial, uma sílica mesoporosa ordenada (SBA-15), para incorporação dos respectivos óxidos, por impregnação úmida. Assim, dois óxidos de lantanóides (CeO_2 e La_2O_3) incorporados em SBA-15 foram testados como catalisadores no processo de ozonização catalítica heterogênea utilizando-se de Preto Remazol B como molécula alvo.

IV.2.2.1. Óxidos de cério (CeO_2) e lantânio (La_2O_3 e LaOCl)

Em uma primeira avaliação, os óxidos puros (CeO_2 , La_2O_3) e o oxocloreto (LaOCl) foram utilizados como catalisadores no processo de ozonização na degradação do Preto Remazol B. Nos experimentos catalíticos, a degradação desta espécie (percentual oxidado, ou seja, concentração em um tempo t dividido pela concentração inicial da molécula alvo) obtida foi muito semelhante. O mesmo foi observado quando se utilizou a ozonólise (ozonização realizada em pH 3,0, sem adição de catalisador) como forma de tratamento para a solução padrão de Preto Remazol B. Estes resultados são apresentados na Figura 23.

Figura 23. Degradação do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [PR]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 23, observa-se que, em apenas 5 minutos de tratamento, o Preto Remazol B foi totalmente oxidado, sendo o perfil da curva de degradação muito similar, tanto para a ozonólise quanto para a ozonização catalítica, empregando-se os três óxidos como catalisadores. Conforme

esperado (Beltrán, 2004), este resultado demonstra que, sob condições ácidas, a principal rota de reação é o ataque direto do O_3 no grupo cromóforo do azocorante, ou seja, ocorre o ataque nucleofílico do ozônio molecular (Riebel et al., 1960) nas regiões de alta densidade eletrônica do Preto Remazol B, as quais apresentam duplas ligações conjugadas entre átomos de carbono e nitrogênio (Beltrán, 2004; Zhang; Yediler; Liang, 2007), cuja posição em *orto*- em relação aos grupos doadores de elétrons ($-NH_2$ e $-OH$) faz com que esta parte da molécula seja um excelente nucleófilo. As ligações $C=N$ ocorrem nos tautômeros ceto e imino, como pode ser observado na Figura 24 (Matsui et al., 1981; Matsui; Shibata; Takase, 1984).

Figura 24. Equilíbrio tautomérico da molécula de Preto Remazol B.

Assim, segundo alguns autores, dentre eles Riebel e colaboradores (Riebel et al., 1960) e Matsui e colaboradores (Matsui et al., 1981; Matsui; Shibata; Takase, 1984), a cisão da molécula de Preto Remazol B ocorre, preferencialmente, entre os

átomos de carbono e nitrogênio que formam as ligações C=N (regiões em destaque na Figura 24). Como resultado da reação direta entre a molécula de O_3 e o azocorante tem-se a rápida descoloração da solução, independentemente do processo utilizado, ozonólise ou ozonização catalítica heterogênea. Como no presente trabalho, a descoloração da solução de Preto Remazol B ocorreu em menos de 5 minutos de reação, não foi possível utilizar a porcentagem de degradação (C/C_0) como parâmetro de comparação para se determinar tanto a eficiência catalítica destes materiais em relação à ozonólise quanto para se comparar os resultados obtidos utilizando-se os diferentes óxidos como catalisadores, considerando-se 60 minutos de reação.

Assim, os resultados referentes ao teor de mineralização do Preto Remazol B serão utilizados como parâmetro de comparação entre a ozonólise e a ozonização catalítica heterogênea, considerando-se os diferentes catalisadores avaliados. Este parâmetro analítico foi o que sofreu maior influência em relação ao emprego de catalisadores no processo de ozonização, como pode ser observado na Figura 25.

Figura 25. Mineralização do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [PR]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Analisando-se os resultados de mineralização obtidos (Figura 25) é possível observar que os três óxidos de lantanóide empregados como catalisadores (CeO_2 , LaOCl e La_2O_3) levaram a um aumento superior a 25% na redução do carbono orgânico dissolvido, em 40 minutos de tratamento, em relação à ozonólise. Considerando-se os perfis de mineralização obtidos para o Preto Remazol B, verificou-se que o LaOCl alcançou um desempenho catalítico ligeiramente superior tanto ao La_2O_3 quanto ao CeO_2 . Nos primeiros 30 minutos de tratamento, os óxidos de lantânio foram cerca de 25% mais eficientes do que o óxido de cério. Porém ao final do tempo de tratamento, todos atingiram teores de mineralização elevados (60% para o CeO_2 , 65% para o LaOCl e 58% para o La_2O_3).

O aumento no teor de remoção de COD observado na Figura 25, ou seja, um incremento de cerca de 30% quando se utilizou óxidos metálicos como catalisadores no processo de ozonização, pode ser atribuído a dois fatores principais. Ambos se devem à presença de um sistema heterogêneo contendo uma fase sólida: 1) aumento da dissolução do O_3 , o qual é favorecido pela presença da superfície heterogênea; 2) geração de radical hidroxila, responsável pela oxidação das espécies recalcitrantes ao O_3 , uma vez que o óxido de lantanóide age como iniciador da reação de decomposição do ozônio (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

Como a ozonização catalítica heterogênea envolve três fases (gasosa, líquida e sólida) o processo de geração de radical $\cdot\text{OH}$ depende do transporte do O_3 gasoso, através da solução, para a superfície do catalisador, na qual ocorre a adsorção desta espécie. Em seguida, ocorre a decomposição do ozônio, dando início a uma cadeia de reações radicalares, que levam a formação do radical hidroxila. Estes radicais, por serem altamente reativos e pouco seletivos, proporcionam uma oxidação muito mais eficiente das espécies orgânicas presentes no meio reacional

do que a molécula de ozônio sozinha. O radical $\cdot\text{OH}$ é gerado continuamente no sistema enquanto houver a transferência do O_3 dissolvido para a superfície ativa do catalisador. A reação de oxidação das espécies orgânicas presentes no meio reacional, promovida pelo radical hidroxila, pode ocorrer tanto na interface solução/catalisador quanto no seio da solução (Ernst; Lurot; Schrotter, 2004; Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

A melhora no processo de ozonização empregando-se óxidos puros como catalisadores também foi observada por Faria e colaboradores (Faria et al., 2009). Os autores reportaram o aumento na remoção do ácido sulfanílico, em pH 3,0, empregando-se óxidos de cobalto e manganês. O emprego de ambos os óxidos como catalisadores no processo de ozonização do ácido sulfanílico, levou a um aumento na remoção de carbono orgânico total em relação à ozonólise, após 4 horas de tratamento, sendo obtidos teores de mineralização de 80% para o Mn_3O_4 e 85% Co_3O_4 . Os autores sugerem que a existência de estados de oxidação multivalente (II e III) na superfície dos referidos óxidos catalisam a decomposição do ozônio, levando a geração de radical hidroxila, principal espécie responsável pelo aumento no teor de mineralização.

Domínguez e colaboradores (Domínguez; Beltrán; Rodríguez, 2005) compararam diferentes processos oxidativos avançados para a degradação/mineralização de um azocorante (Vermelho Ácido 88), dentre eles a ozonólise e a ozonização catalítica heterogênea empregando-se dióxido de titânio como catalisador. Os autores verificaram que o emprego do catalisador levou a uma maior descoloração da solução padrão de corante do que a ozonólise, 99% e 77%, respectivamente, em 15 minutos de tratamento. A remoção de carbono orgânico total também foi maior para a ozonização catalítica heterogênea, 45% e 10%,

respectivamente, ao final de 1 hora de reação. Os autores atribuíram este incremento tanto para a remoção da cor quanto para a mineralização do Vermelho Ácido 88 a reação que ocorre na superfície do catalisador (Equação 12) entre as espécies adsorvidas no TiO_2 , uma vez que tanto o ozônio (Equações 5 e 6) quanto o azocorante (Equação 11) adsorvem em sua superfície.

sendo *Sup* os centros ativos da superfície do catalisador, *O* o oxigênio atômico (produto da decomposição do O_3 a O_2 e O), *P* o composto poluente, neste caso o azorocante Vermelho Ácido 88, e P_{ox} a espécie oxidada, a qual desorve da superfície do catalisador. Mais uma vez a ozonização catalítica proporcionou resultados de remoção mais eficientes do que a ozonólise.

Assim, pode-se considerar que o emprego de óxidos de lantanóides como catalisadores no processo de ozonização favorece a mineralização de substâncias químicas que sejam recalcitrantes e/ou apresentem baixos teores de oxidação quando submetidas ao processo de ozonólise. Dessa forma, os óxidos de cério e de lantânio foram incorporados a um suporte de elevada área superficial, a fim de se verificar se tanto o aumento da superfície de contato do sólido quanto a presença de nanopartículas dos referidos óxidos contribuíam ainda mais para o aumento da eficiência catalítica destes materiais.

IV.2.2.2. Materiais contendo óxido de cério

Dentre os catalisadores contendo óxido de lantanóide incorporado em sílica mesoporosa ordenada, do tipo SBA-15, os materiais sintetizados a partir de

impregnação úmida do óxido de cério foram os primeiros a serem testados na ozonização catalítica para a degradação de Preto Remazol B. Para efeito de comparação, além das amostras SBA-Ce também foram empregados como catalisadores o óxido de cério e a SBA-15 puros, bem como foi realizado apenas a ozonólise (degradação por O_3 em pH 3,0 sem o emprego de catalisador).

Os resultados de degradação para a solução padrão de Preto Remazol B apresentaram o mesmo perfil observado quando se utilizou os óxidos de lantanóides como catalisadores (item IV.2.2.1), havendo completa oxidação em apenas 5 minutos de tratamento. Assim, primeiramente utilizaram-se os resultados de mineralização da substância alvo como comparação da eficiência catalítica dos referidos materiais (Figura 26).

Figura 26. Mineralização do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [PR]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Considerando-se os resultados de mineralização (Figura 26), verificou-se que o suporte sozinho (ou seja, apenas a SBA-15 pura) apresentou pouca influência no

processo de ozonização catalítica, pois o incremento no valor de mineralização foi de apenas 10% ao final do tratamento, em comparação com a ozonólise. Verificou-se que os catalisadores CeO_2 , SBA-Ce(Cl) e SBA-Ce(Nit) apresentaram um aumento máximo na ordem de 20% na redução de COD, quando comparados com o processo de ozonólise, após 60 minutos de tratamento. Já os catalisadores cujos precursores do íon metálico foram os complexos de picratos com os aminoácidos (leucina, glicina e arginina), embora não tenham apresentado uma diferença significativa entre eles, proporcionaram um incremento superior a 65% na remoção de COD, ao final do processo de ozonização.

Apesar das diferenças na eficiência catalítica obtidas para os diferentes catalisadores contendo óxido de cério (CeO_2 puro e SBA-Ce), todos levaram a um incremento na remoção do carbono orgânico dissolvido (COD). Embora a espécie predominante no CeO_2 seja o Ce(IV), sabe-se que as vacâncias de oxigênio entre Ce(III) e Ce(IV) coexistem na superfície do óxido. Este fenômeno pode ser explicado devido ao balanço energético entre a entalpia molar de formação da estrutura tipo fluorita do CeO_2 e o potencial de redução do par Ce(III)/Ce(IV) (Adachi; Imanaka, 1998). Dessa forma, a redução de COD pode ser atribuída à oxidação do cátion metálico, uma vez que a etapa inicial de decomposição da molécula de O_3 leva à oxidação do Ce(III) a Ce(IV) e consequente a geração do ânion radical $\text{O}_3^{\cdot-}$, o qual leva à formação do radical $\text{HO}^{\cdot}$ (Faria; Órfão; Pereira, 2008; Naydenov; Stoyanova; Mehandjiev, 1995). A espécie ativa na conversão do ozônio a radical hidroxila é o Ce(III) presente na superfície do óxido, assim pode-se inferir que a geometria espacial do precursor do cátion metálico tenha influenciado a incorporação do cério, levando à formação de sítios catalíticos mais acessíveis para a geração de radicais hidroxila (Faria; Órfão; Pereira, 2008; Soeira; Freire, 2009). Assim, estes sítios

estariam mais disponíveis para a catálise nos materiais SBA-Ce(aminoácido), sendo os responsáveis diretos pelo grande incremento nos valores de mineralização obtidos para estes catalisadores em comparação ao processo de ozonólise.

Huang e colaboradores (Huang et al., 2011) também estudaram o efeito catalítico de um óxido metálico (óxido de ferro(III)) incorporado em SBA-15 (Fe/SAB-15) na ozonização de uma espécie orgânica poluente (dimetil ftalato), em meio ácido (pH = 5,7). Os autores verificaram que, em 60 minutos de tratamento, ocorreu uma remoção de 35% de carbono orgânico total quando se empregou a ozonização catalítica heterogênea utilizando-se Fe/SBA-15 como catalisador, porcentagem esta superior tanto à ozonólise (10%) quanto à ozonização empregando-se apenas ou a SBA-15 (15%) ou o Fe_2O_3 (16%) como catalisadores. Segundo os autores, no valor de pH utilizado, a superfície desprotonada do ferro incorporado à SBA-15 reage com o O_3 , dando início a uma série de reações radicalares, as quais levam à geração de radicais hidroxila, principal espécie responsável pela degradação do dimetil ftalato. Assim, o aumento na remoção do COT foi atribuído ao aumento da decomposição do ozônio, proporcionado pelo catalisador Fe/SBA-15.

Como discutido anteriormente (Figura 26), a diferença nos resultados de remoção de carbono orgânico dissolvido para as amostras SBA-Ce(aminoácido) não foram significativas. Assim, para uma melhor avaliação destes catalisadores, calculou-se a quantidade de ozônio consumido durante o processo de ozonização do Preto Remazol B. Na Figura 27, podem-se observar os valores de consumo de ozônio tanto para os três catalisadores, cujo precursor do cátion metálico foram complexos contendo aminoácidos como grupos ligantes, quanto para o processo de ozonólise. A fim de se ter um controle do processo de ozonização, realizou-se a medida de consumo de O_3 em meio contendo apenas água acidificada (pH = 3,0);

obteve-se como resposta que a concentração de ozônio manteve-se constante (18 g m^{-3}) durante o tempo de reação, ou seja, 60 minutos, sendo este o mesmo valor obtido.

Figura 27. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: $\text{pH} = 3,0$; $\text{massa}_{\text{catalisador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{PR}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Para os três catalisadores SBA-Ce(aminoácido) observou-se um aumento linear no consumo de O_3 (Figura 27) em função do tempo de tratamento. O mesmo comportamento foi observado para a ozonólise, porém a inclinação da reta é bem menor, indicando que o consumo de ozônio ocorre de maneira mais lenta. Comparando-se os resultados obtidos para consumo de O_3 (Figura 27) com as porcentagens molar de Ce efetivamente incorporado nestas amostras (Tabela 1), tem-se que a SBA-Ce(Arg) apesar de não ser a amostra que continha o maior teor de cério levou a teores de mineralização semelhantes às demais amostras de SBA-Ce(aminoácido) com um menor consumo de ozônio. Nesta amostra, o óxido de cério está distribuído de maneira mais homogênea na superfície da SBA-15 (Figura 10),

sendo mais provável que nesta amostra tanto sítios contendo Ce(III) quanto sítios ácidos presentes na superfície das partículas de CeO_2 estejam mais disponíveis para a catálise, uma vez que a interação do ozônio com estes sítios leva à geração do radical hidroxila, principal espécie responsável pela mineralização do azocorante (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

Alguns estudos (Hewer, 2010; Rosal et al., 2010) demonstram que a eficiência catalítica está relacionada tanto com o teor de mineralização quanto com o consumo de ozônio no processo de ozonização. Quanto menor for o aumento no consumo de O_3 ao longo do tempo de reação em relação à ozonólise e maior for o teor de remoção de carbono orgânico, tem-se que mais eficiente é o catalisador, ou seja, quanto maior for o valor da relação remoção de COD/consumo de O_3 , mais matéria orgânica é oxidada por mol de ozônio produzido.

Assim, considerando tanto o teor de mineralização quanto o consumo de ozônio, o material SBA-Ce(Arg) pode ser considerado o mais eficiente dentre o CeO_2 puro e os cinco materiais contendo óxido de cério imobilizado em SBA-15 para o emprego como catalisador no processo de ozonização catalítica heterogênea frente ao Preto Remazol B.

IV.2.2.3. Materiais contendo óxido de lantânio

Após os testes catalíticos com as amostras à base de óxido de cério (SBA-Ce), os materiais que continham óxido de lantânio incorporados à SBA-15 (SBA-La) foram testados na ozonização catalítica para a degradação de Preto Remazol B. Novamente empregou-se como catalisadores o óxido de lantânio comercial e a SBA-15 puros, bem como apenas a ozonólise a fim de se comparar os resultados com os obtidos para as amostras SBA-La.

Estes materiais foram sintetizados pelo método de impregnação úmida, e, assim como para o óxido de cério, foram utilizadas cinco diferentes fontes de lantânio. Dessa forma, dois precursores foram sais ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e os demais foram três complexos. Estes complexos eram compostos pelo cátion metálico, pelo ânion picrato e por um aminoácido: leucina - $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Leu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; glicina - $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; arginina - $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Arg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Novamente, também como observado para os materiais SBA-Ce, os resultados de degradação, obtidos quando se empregou as amostras SBA-La como catalisadores no processo de ozonização de uma solução padrão do azocorante Preto Remazol B, apresentaram o mesmo perfil de quando se utilizou os óxidos de lantanóides (CeO_2 , LaOCl e La_2O_3) (item IV.2.2.1), havendo completa descoloração da solução padrão da molécula alvo em menos de 5 minutos de tratamento. Os resultados de redução de COD, ou seja, de mineralização, são apresentados na Figura 28.

Figura 28. Mineralização do Preto Remazol B em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [PR]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Considerando-se os resultados de mineralização do azocorante Preto Remazol B (Figura 28) é possível verificar que apenas a presença do suporte já levou a um incremento de cerca de 10% na eficiência do processo. A presença da superfície heterogênea, além de aumentar a dissolução do O_3 em meio aquoso, age como iniciador para a reação de decomposição do ozônio (Charton, 1981). O La_2O_3 apresentou um resultado de mineralização muito semelhante ao do catalisador SBA-La(Cl), cujos resultados foram cerca de 30% superiores ao obtido para o ozonólise. Já os resultados de catálise obtidos para os materiais SBA-La(aminoácido) foram, muito semelhantes aos obtidos para a SBA-15 pura, sendo, no máximo, 17% (SBA-La(Gly)) superior à ozonólise ao final dos 60 minutos de reação. Assim, nos materiais cujos precursores foram os complexos metálicos contendo aminoácidos como grupos ligantes, a amostra SBA-La(Gly), na qual se obteve a maior porcentagem molar de lantânio incorporado à SBA-15 (Tabela 5), proporcionou a maior remoção de carbono orgânico dissolvido.

Entretanto, considerando-se todos os catalisadores contendo óxido de lantânio incorporado em SBA-15, a SBA-La(Nit) foi a que apresentou maior influência na ozonização catalítica, havendo um incremento de 72% em relação à ozonólise, em 60 minutos de tratamento. Este material foi o que apresentou a menor alteração das propriedades texturais em relação à SBA-15 pura (Tabela 7). Além disso, esta foi a amostra na qual o óxido de lantânio estava disperso de maneira mais homogênea na superfície do suporte (Figura 18), sendo que este óxido também foi observado dentro dos mesoporos da sílica. Estes fatores levaram a obtenção de um material com atividade catalítica muito elevada, havendo uma boa interação entre o suporte mesoporoso ordenado de elevada área superficial e o óxido metálico.

Como observado por Luz Jr. e colaboradores (Luz Jr., G. et al., 2010; Luz Jr., G. E. et al., 2010) a incorporação de lantanóides confere acidez à SBA-15, uma vez que os óxidos desses metais apresentam sítios ácidos de Lewis (Manoilova et al., 2004). Diversos estudos (Andreozzi et al., 2000; Xiong; Graham, 1992) demonstram que as propriedades estruturais únicas da molécula de ozônio, devido às suas estruturas de ressonância (Figura 1), possibilitam que o átomo de oxigênio com maior densidade eletrônica apresente uma elevada basicidade, resultando em uma grande afinidade entre o O_3 e os sítios ácidos de Lewis da superfície do óxido metálico. Embora, como discutido anteriormente (item IV.2.2.1), um dos mecanismos de reação que ocorre no processo de ozonização catalítica seja a reação direta do ozônio molecular, o emprego de óxidos metálicos que contenham sítios ácidos de Lewis, tais como os materiais contendo CeO_2 e La_2O_3 incorporado em SBA-15, levam a geração de espécies radicalares, as quais aumentam a eficiência da degradação/mineralização de espécies orgânicas presentes no meio reacional (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003).

Como já discutido, um dos mecanismos propostos (Rivas et al., 2006) para a ozonização heterogênea para catalisadores que contenham cério ou lantânio é a adsorção da molécula de O_3 nos sítios ácidos de Lewis e sua posterior decomposição, levando a formação de oxigênio atômico (Equações 5 e 6), o qual permanece ligado à superfície do óxido metálico, sendo este uma das principais espécies oxidantes ativas presentes no meio reacional (Beltrán; Rivas; Montero-De-Espinosa, 2002). As espécies orgânicas presentes no meio reagem com o oxigênio atômico e, dessa forma, são oxidadas a espécies menos complexas.

Carbajo e colaboradores (Carbajo et al., 2007) também avaliaram a atividade catalítica de um óxido que contém lantânio em sua estrutura, a perovskita

($\text{LaTi}_{0,15}\text{Cu}_{0,85}\text{O}_3$), como catalisador no processo de ozonização de uma mistura de compostos fenólicos (tirosol e ácidos siríngico e gálico). A ozonização catalítica heterogênea foi mais eficiente do que a ozonólise para a remoção de COT (95% e 60%, respectivamente), após 6 horas de tratamento. Os autores atribuíram a menor eficiência da ozonólise ao acúmulo de substâncias recalcitrantes ao ozônio molecular, tais como, os ácidos pirúvico, malônico e oxálico, no meio reacional. Em contrapartida, o aumento na remoção de COT observado quando se utilizou catalisador foi atribuído a reações na superfície da perovskita.

Para a amostra SBA-La(Nit), a qual apresentou o melhor resultado de remoção de carbono orgânico dissolvido, avaliou-se o consumo de ozônio em relação à ozonólise. Os resultados são apresentados na Figura 29.

Figura 29. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [PR]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Analisando-se a Figura 29, é possível verificar que o consumo de ozônio aumentou 64% quando se utilizou SBA-La(Nit) como catalisador em relação à

ozonólise, ao final do tempo de reação. Entretanto, houve um incremento de 72% no teor de mineralização do azocorante, indicando que a conversão do O_3 a espécies mais oxidantes e o consequente aumento na oxidação da matéria orgânica ocorreu de maneira mais eficiente na ozonização catalítica heterogênea empregando-se este material como catalisador. Para todas as outras amostras SBA-La, o consumo de ozônio foi similar ou superior ao obtido para a SBA-La(Nit).

Assim, verificou-se que o óxido de lantânio é um catalisador promissor para o processo de ozonização, uma vez que para todas as amostras testadas (La_2O_3 e SBA-La) houve um incremento no teor de mineralização do Preto Remazol B, em relação à ozonólise. Dentre eles, o SBA-La(Nit) apresentou a maior eficiência para a remoção do carbono orgânico dissolvido.

IV.2.3. Atividade catalítica de materiais contendo óxido de cério na degradação do fenol

Os compostos fenólicos estão presentes em uma grande diversidade de efluentes industriais, tal como produção de plásticos, corantes, tintas, papel e celulose e derivados de petróleo, fazendo com que seja de grande interesse ambiental (Araña et al., 2010; Araña et al., 2007). Dessa maneira, seis materiais foram empregados como catalisadores no processo de ozonização catalítica: SBA-15, CeO_2 , SBA-Ce(Leu), SBA-Ce(Gly), SBA-Ce(Arg) e SBA-Ce(Cl), utilizando-se o fenol (Ph) como molécula alvo.

Assim como observado para o ozonização catalítica heterogênea utilizando-se o Preto Remazol B como molécula alvo, tanto nos experimentos utilizando-se os catalisadores quanto no de ozonólise a curva de degradação obtida foi muito semelhante (Figura 30).

Figura 30. Degradação do fenol em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [Ph]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Observando-se a Figura 30, é possível verificar que não houve influência do catalisador na redução da concentração de fenol, uma vez que para todos os experimentos, em menos de 10 minutos de ozonização, a relação C/C_0 atingiu seu mínimo, 9% da concentração inicial de fenol. Muitos trabalhos demonstram que a ozonólise é eficiente para a degradação do fenol, sendo o mecanismo de reação muito bem estabelecido na literatura (Beltrán, 2004; Hoigné; Bader, 1983; Komissarov; Zimin; Khursan, 2006; Yamamoto et al., 1979). Nesta reação, primeiramente ocorre um ataque eletrofílico do ozônio na molécula de fenol nas posições *orto*- ou *para*- (em relação ao grupo hidroxila) do anel benzênico, levando a formação de catecol, hidroquinona e ácido mucônico (Figura 31). Sucessivas reações de substituição eletrofílica e cicloadição ocorrem até a formação de compostos alifáticos saturados, tais como aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos (Beltrán, 2004; Gottschalk; Saupe; Libra, 2000).

Figura 31. Esquema demonstrando os subprodutos das etapas iniciais da oxidação do fenol utilizando-se ozônio (reação direta).

Como a reação direta do ozônio é eficiente nas primeiras etapas de degradação do fenol, não foi possível verificar nem a influência do emprego de catalisadores no processo de ozonização catalítica comparado com a ozonólise, tampouco a diferença da atividade catalítica dos diferentes materiais testados utilizando-se a redução na concentração de fenol ao longo do tempo de tratamento. Dessa maneira, os resultados de remoção do carbono orgânico dissolvido serão utilizados para a avaliação do emprego de catalisadores na oxidação do fenol (Figura 32).

Figura 32. Mineralização do fenol em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [Ph]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Os resultados obtidos (Figura 32) demonstraram que a SBA-15 apresentou um efeito negativo, sendo obtido um teor de mineralização inferior ao da ozonólise. Neste caso em particular, a sílica pode ter aumentado a cinética de conversão de O_3 em O_2 (Equações 5-7). No caso da Equação 7 ser uma reação preferencial, pode haver a diminuição da oxidação do substrato (Lin; Kawai; Nakajima, 2002). Em contrapartida, tanto os catalisadores com óxido de cério incorporado à SBA-15 quanto o CeO_2 puro levaram a incrementos no teor de redução de COD superiores a 70%, quando comparados ao processo de ozonólise, em 60 minutos de tratamento. Este resultado pode indicar que, para este tipo de molécula, o mecanismo principal de reação é radicalar, dependendo pouco da adsorção do substrato na superfície do catalisador (Legube; Karpel Vel Leitner, 1999), considerando-se apenas o resultado ao final do tempo de tratamento. Mais uma vez, o precursor do óxido de cério teve uma influência direta no teor de mineralização do fenol, sobretudo nos primeiros 40 minutos de reação, uma vez que os catalisadores cujos precursores do íon metálico foram os complexos contendo os aminoácidos como grupo ligante (leucina, glicina e arginina) alcançaram o máximo de redução de COD neste intervalo. Entretanto, ao final de 60 minutos de tratamento, todas as amostras SBA-Ce levaram a resultados semelhantes no teor de mineralização, independentemente da quantidade de cério efetivamente incorporada (item IV.1.1.1) e da morfologia destas amostras (item IV.1.1.5).

Como previamente discutido (item IV.2.2.2), no óxido de cério a presença do par redox $Ce(III)/Ce(IV)$ leva à geração do radical hidroxila (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003; Nawrocki et al., 1993). Além da geração de radicais, outro mecanismo que pode ser considerado quando se utiliza materiais contendo óxido de cério como catalisador no processo de ozonização catalítica é a adsorção

simultânea do O_3 (Equações 5 e 6) e da espécie orgânica na superfície do catalisador (Equação 11). Em seguida, ocorre a interação entre as espécies adsorvidas ($O-Sup$ e $P-Sup$) levando a mineralização dos compostos orgânicos presentes no meio reacional (Equação 13) (Rivas et al., 2006).

sendo Sup a superfície do catalisador e P a espécie orgânica, sendo considerada a mineralização total do composto poluente. Assim, quando se empregou tanto o CeO_2 quanto as amostras SBA-Ce como catalisadores no processo de ozonização do fenol, os teores de mineralização foram muito superiores à da ozonólise.

Pinheiro da Silva e colaboradores (Pinheiro Da Silva et al., 2010) também estudaram o emprego de óxido de cério (obtido através de três diferentes precursores) como catalisador no processo de ozonização catalítica heterogênea, utilizando-se fenol como composto modelo. Os autores observaram que o emprego dos catalisadores levou a um incremento superior a 60% no teor de mineralização do fenol. O aumento na remoção de COT, assim como no presente tópico, foi atribuído tanto à geração de radicais hidroxila quanto à adsorção/oxidação do fenol e seus derivados na superfície do catalisador.

Apesar de haver diferença nos teores de mineralização quando se compara os resultados de remoção de COD obtidos para a ozonólise e para a ozonização catalítica heterogênea, o mesmo não ocorre quando se compara o desempenho catalítico dos materiais (CeO_2 e SBA-Ce) empregados como catalisadores. Assim, a fim de melhor avaliar a influência do precursor do cátion metálico na atividade catalítica das amostras SBA-Ce, calculou-se a quantidade de ozônio consumido durante o processo de ozonização do fenol (Figura 33).

Figura 33. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [Ph]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

O resultado de consumo de ozônio obtido para a SBA-15 confirma que este material levou a um aumento no desproporcionamento do ozônio molecular (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003), uma vez que, apesar da remoção do carbono orgânico dissolvido ter sido inferior à obtida para a ozonólise, o consumo de O₃ foi relativamente alto, ou seja, ele estava sendo consumido durante todo o tempo de tratamento sem que este material apresentasse atividade catalítica frente ao fenol e/ou seus subprodutos de oxidação. Em relação tanto ao óxido de cério puro quanto à SBA-Ce(Leu), observou-se que, mesmo levando a bons teores de mineralização, ambos tiveram um grande consumo de ozônio, comparando-se com as demais amostras SBA-Ce. Nas amostras SBA-Ce(aminoácido), embora os resultados de remoção de COD tenham sido muito semelhantes, o consumo de O₃ aumentou à medida em que se diminuiu a quantidade de cério nestas amostras (item IV.1.1.1),

evidenciando assim, tanto o efeito catalítico do CeO_2 quando o efeito negativo da SBA-15 pura.

As amostras que continham as maiores quantidade de cério incorporado ao suporte mesoporoso, SBA-Ce(Gly) e SBA-Ce(Cl) (1,4 e 2,0% em mol, respectivamente), foram os materiais que apresentaram as melhores atividades catalíticas. Além disso, nestes materiais foi possível observar uma grande quantidade de CeO_2 na superfície da sílica (Figura 10). Estes resultados demonstram que o precursor influencia diretamente a atividade catalítica do material. Assim, podem-se considerar estas amostras como os catalisadores mais promissores, pois apresentaram uma alta eficiência, associando o aumento na remoção de COD com o baixo consumo de ozônio.

IV.2.4. Atividade catalítica de materiais contendo óxido de cério na degradação do ácido salicílico

Atualmente, fármacos e cosméticos têm ganhado destaque, não apenas devido aos benefícios que trazem aos seres humanos, mas também devido à contaminação das águas naturais (Bila; Dezotti, 2003; Ternes et al., 2003). O ácido salicílico (AS), por ser um composto utilizado tanto para a manipulação de fármacos e cosméticos quanto como praguicida e por ser o principal metabólito de um analgésico (ácido acetilsalicílico) muito consumido pela população em geral, é uma espécie de grande interesse ambiental (Henschel et al., 1997; Otero; Grande; Rodrigues, 2004). Assim, esta espécie foi utilizada como molécula alvo no processo de ozonização catalítica heterogênea, empregando-se seis catalisadores: SBA-15, CeO_2 , SBA-Ce(Leu), SBA-Ce(Gly), SBA-Ce(Arg) e SBA-Ce(Cl).

Os resultados de degradação obtidos para o ácido salicílico (Figura 34) são muito similares aos obtidos tanto para o Preto Remazol B quanto para o fenol, havendo completa remoção da molécula alvo em menos de 10 minutos de tratamento.

Figura 34. Degradação do ácido salicílico em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [AS]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Mais uma vez as curvas de degradação obtidas tanto para a ozonólise quanto para a ozonização catalítica heterogênea do ácido salicílico (Figura 34) apresentaram resultados muito semelhantes, indicando que não houve influência do catalisador. Este resultado indica que, nos primeiros minutos de reação, o ataque direto do ozônio no composto orgânico é o mecanismo principal de reação (Parisheva; Nusheva, 2007). Assim como ocorre com a molécula de fenol, ocorre o ataque eletrofílico do ozônio na posição *meta*- (em relação ao grupo carboxila), ou seja, nas posições *orto*- e *para*- (em relação ao grupo hidroxila), do anel benzênico

do ácido salicílico, levando à formação dos ácidos 2,3-dihidroxibenzóico e 2,5-dihidroxibenzóico (Figura 35) (Beltrán, 2004).

Figura 35. Etapas iniciais do mecanismo de oxidação do ácido salicílico (reação direta).

Considerando-se a relação C/C_0 , para a degradação do ácido salicílico, não foi possível verificar o efeito dos catalisadores no processo de ozonização catalítica, tampouco se houve alguma influência do aumento da área superficial (promovido pela incorporação do CeO_2 em SBA-15) e do emprego de diferentes precursores de cério (para a obtenção das amostras SBA-Ce). Entretanto, considerando-se os resultados de mineralização (Figura 36) as diferenças entre os catalisadores, sobretudo entre CeO_2 e as amostras SBA-Ce, torna-se evidente.

Figura 36. Mineralização do ácido salicílico em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [AS]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Embora, ao final do tempo de tratamento, a SBA-15 não tenha levado a um incremento no teor de remoção de COD comparando-se à ozonólise, pode-se observar na Figura 36, que a presença do material sólido facilitou a mineralização nos primeiros 30 minutos de reação. A elevada área superficial deste material (842 m² g⁻¹) favorece a adsorção do ozônio, proporcionando um incremento na cinética da reação oxidativa (Cooper; Burch, 1999b). Os resultados de mineralização obtidos para os catalisadores a base de óxido de cério incorporados à SBA-15 (SBA-Ce) foram superiores a 90%, em 60 minutos de tratamento. Uma vez mais os resultados obtidos evidenciam a eficiência catalítica do CeO₂, pois, como discutido anteriormente (item IV.2.2.2), este óxido leva à geração de radicais hidroxila no meio reacional, os quais são responsáveis pelo aumento na eficiência de remoção de COD. Este resultado indica que, nas amostras suportadas, a elevada melhora na mineralização do ácido salicílico se deve à combinação entre o suporte mesoporoso ordenando de elevada área superficial e o óxido de cério.

Assim como para o fenol, dois mecanismos de reação devem ser considerados. O primeiro deles diz respeito à geração de radicais hidroxila na superfície do CeO₂, os quais oxidam a molécula de ácido salicílico a catecol (Figura 37), um dos seus principais produtos de oxidação, sendo as reações subsequentes semelhantes às do fenol (Scheck; Frimmel, 1995). O segundo mecanismo envolve a adsorção do ozônio molecular na superfície do catalisador, levando a formação de oxigênio molecular (liberado para o meio) oxigênio atômico, o qual permanece ligado ao sólido (Equações 5 e 6). Esta espécie reage com o ácido salicílico e/ou seus

produtos de oxidação, favorecendo a mineralização destes compostos (Rivas et al., 2006).

Figura 37. Etapa inicial do mecanismo de oxidação do ácido salicílico (reação indireta).

Ernst e colaboradores (Ernst; Lurot; Schrotter, 2004) demonstraram o efeito catalítico da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) na ozonização de uma série de ácidos orgânicos, dentre eles o ácido salicílico, em meio ácido (pH = 3,3). Em 30 minutos de reação, a remoção de carbono orgânico dissolvido foi de 39% para a ozonólise e de 90% para a ozonização catalítica heterogênea. Este incremento no teor de mineralização foi atribuído à decomposição do ozônio na γ -alumina formando oxigênio atômico, o qual reage com os grupos hidroxila presentes na superfície do catalisador, que ao final de uma cadeia de reações radiculares, gera $\cdot\text{OH}$, que podem oxidar as espécies orgânicas tanto no seio da solução quanto interface solução/catalisador.

Mais uma vez, encontrou-se dificuldade para se comparar a atividade catalítica dos materiais contendo óxido de cério incorporado em SBA-15 (SBA-Ce) no processo de ozonização. Dessa maneira, para que se pudesse verificar a influência do precursor de cério no aumento do teor de mineralização obtido, fez-se a comparação do consumo de ozônio para os diferentes catalisadores durante os 60 minutos de reação (Figura 38).

Figura 38. Consumo de ozônio em função do tempo de tratamento via ozonização catalítica heterogênea, empregando-se: pH = 3,0; massa_{catalisador} = 100 mg L⁻¹; [AS]₀ = 100 mg L⁻¹; volume de solução = 350 mL; velocidade de agitação = 800 rpm.

Analisando-se as Figuras 36 e 38, verificou-se que a SBA-15 não incrementou o teor de mineralização do ácido salicílico, entretanto houve um elevado aumento em relação ao consumo de ozônio comparando-se com a ozonólise. Logo, pode-se dizer, assim como observado para o fenol, quando se empregou a SBA-15 na ozonização do ácido salicílico houve um aumento no desproporcionamento da molécula de ozônio (Kasprzyk-Hordern; Ziólek; Nawrocki, 2003). As amostras SBA-Ce SBA-Ce(Leu) e SBA-Ce(Arg), apresentaram um consumo maior de ozônio do que as amostras SBA-Ce(Gly) e SBA-Ce(Cl), apesar de todas terem apresentado um aumento substancial na remoção do carbono orgânico dissolvido em relação à ozonólise, em 60 minutos de tratamento.

Considerando as moléculas alvo utilizadas, as que possuem estruturas químicas semelhantes, ou seja, fenol e ácido salicílico, pois as amostras SBA-Ce(Gly) e SBA-Ce(Cl) apresentaram resultados semelhantes quanto às relações

mais eficientes de remoção de COD *versus* consumo de ozônio. Nestas amostras a incorporação do cério na SBA-15 foi mais eficiente (item IV.1.1.1) e proporcionou uma distribuição mais homogênea do CeO_2 na superfície do suporte (item IV.1.1.5). Estes resultados confirmam tanto a eficiência catalítica do óxido de cério suportado em um material mesoporoso ordenado quanto a influência do precursor do cátion metálico na atividade catalítica destes materiais.

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram preparados e descritos pela primeira vez novos materiais para serem empregados como catalisadores no processo de ozonização catalítica heterogênea, frente a diferentes classes de compostos orgânicos poluentes. Dois óxidos de lantanóides (CeO_2 e La_2O_3) foram incorporados em sílica mesoporosa ordenada (SBA-15), utilizando-se diferentes precursores dos referidos óxidos: cloreto, nitrato e complexos (picratos).

Não há paralelo na literatura para a aplicação de materiais contendo lantânio (LaOCl , La_2O_3 e SBA-La) como catalisadores no processo de ozonização. O mesmo pode-se dizer sobre a utilização de picratos como precursores de ambos os óxidos utilizados, bem como sobre a avaliação da influência do aminoácido (ligante) tanto nas características destes materiais quanto em sua atividade catalítica.

Dessa maneira, buscou-se correlacionar a influência do precursor nas características estruturais, texturais e morfológicas dos materiais, bem como na atividade catalítica dos mesmos frente ao processo de ozonização.

Verificou-se que o precursor do óxido metálico influencia nas características dos materiais SBA-Ln, dentre elas, a cristalinidade observada para os óxidos de cério e lantânio e a área superficial específica e o volume de poros, bem como a dispersão e a morfologia dos óxidos na superfície do suporte.

Em todas as amostras observou-se que não houve colapso da estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15, o que possibilitou a obtenção de materiais híbridos, nos quais se associou atividade catalítica com elevada área superficial.

Considerando-se os resultados de mineralização do azocorante Preto Remazol B, os melhores resultados catalíticos obtidos foram para os materiais SBA-Ce(aminoácido) e SBA-La(Nit), uma vez que se alcançou resultados de remoção de COD superiores a 80%, ao final de 60 minutos de tratamento. Nestas amostras, os

sítios catalíticos, ou seja, as regiões na superfície do material que continham Ce(III) (SBA-Ce), e sítios ácidos de Lewis (SBA-Ce e SBA-La), estavam mais acessíveis tanto para o ozônio molecular quanto para a molécula do azocorante.

Comparando-se os resultados obtidos tanto para a remoção do carbono orgânico quanto para o consumo de ozônio, observou-se que o emprego da SBA-La(Nit) como catalisador proporcionou o maior teor de mineralização associado ao menor aumento no consumo de ozônio (em relação à ozonólise) dentre todos os materiais utilizados. Estes resultados indicam que, na oxidação do Preto Remazol B, o mecanismo predominante provavelmente envolve a formação de oxigênio atômico na superfície do catalisador. Assim, pode-se concluir que neste material obteve-se o resultado mais promissor considerando o suporte (área superficial específica e volume de poros) e a atividade catalítica do La_2O_3 (sítios ácidos de Lewis).

Tanto para o fenol quanto para o ácido salicílico o emprego dos materiais SBA-Ce levaram a um teor de mineralização superior a 90%, após 60 minutos de ozonização. Para estas espécies orgânicas, a melhor eficiência catalítica foi observada para os materiais SBA-Ce(Cl) e SBA-Ce(Gly), sendo estes os materiais que apresentaram, visualmente, a maior quantidade de óxido de cério na superfície do material. Considerando-se o aumento no consumo de ozônio, verificou-se que, para ambas as espécies, este foi superior ao obtido para a ozonólise. Entretanto, para a oxidação do fenol consumiu-se menos ozônio do que para o ácido salicílico, isto se deve, provavelmente, à presença do grupo carboxila adjacente à hidroxila fenólica deste último.

Os estudos realizados no presente trabalho demonstram que a utilização de óxidos de lantanóides incorporados em um suporte mesoporoso com elevada área

superficial mostraram-se eficientes catalisadores para a mineralização de diferentes espécies orgânicas poluentes via ozonização catalítica heterogênea. A possibilidade de modelagem das características estruturais, texturais e morfológicas dos materiais permite o desenvolvimento de catalisadores versáteis para serem utilizados em um processo de tratamento que vem ganhando cada vez mais espaço. Assim, a partir desta nova perspectiva de aplicação destes óxidos, tem-se uma interessante área de estudos para pesquisa básica e possíveis aplicações tecnológicas.

VI. REFERÊNCIAS

ADACHI, G.-Y.; IMANAKA, N. The Binary Rare Earth Oxides. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 4, p. 1479-1514, 1998.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review. **Environmental Technology**, v. 22, n. 4, p. 409-427, 2001.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; D'AMORE, M. G. The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 917-921, 1992.

ANDREOZZI, R.; LO CASALE, M. S.; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. N-methyl-p-aminophenol (metol) ozonation in aqueous solution: kinetics, mechanism and toxicological characterization of ozonized samples. **Water Research**, v. 34, n. 18, p. 4419-4429, 2000.

APHA/AWWA/WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC 2003.

ARAÑA, J.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; PORTILLO-CARRIZO, D.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; PÉREZ-PEÑA, J.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; NAVÍO, J. A.; MACÍAS, M. Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 346-354, 2010.

ARAÑA, J.; PULIDO MELIÁN, E.; RODRÍGUEZ LÓPEZ, V. M.; PEÑA ALONSO, A.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; PÉREZ PEÑA, J. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds: Part I. Adsorption and FTIR study. **Journal of Hazardous materials**, v. 146, n. 3, p. 520-528, 2007.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. **Coloration Technology**, v. 117, n. 1, p. 38-42, 2001.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2nd ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BELTRÁN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. New York: Lewis Publishers, 2004.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 3, p. 221-231, 2002.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 78, n. 12, p. 1225-1233, 2003a.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 14, p. 3218-3224, 2003b.

- BELTRÁN, F. J.; RIVAS, J.; ÁLVAREZ, P.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. **Ozone: Science & Engineering**, v. 24, n. 4, p. 227-237, 2002.
- BENATTI, C. U. T.; TAVARES, C. L. R. G.; GUEDES, T. A. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 80, n. 1, p. 66-74, 2006.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Pharmaceutical drugs in the environment. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BOND, C. G. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**. 2. New York: Oxford University Press, 1987. 176 p.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n., p. 309-319, 1938.
- BULANIN, K. M.; LAVALLEY, J. C.; TSYGANENKO, A. A. Infrared study of ozone adsorption on TiO₂ (anatase). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 25, p. 10294-10298, 1995.
- BULL, H. B.; BREESE, K. Surface tension of amino acid solutions: A hydrophobicity scale of the amino acid residues. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 161, n. 2, p. 665-670, 1974.
- CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; RIVAS, F. J. Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 3-4, p. 203-210, 2007.
- CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; MEDINA, F.; GIMENO, O.; RIVAS, F. J. Catalytic ozonation of phenolic compounds: The case of gallic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 3-4, p. 177-186, 2006.
- CHARTON, M. Protein folding and the genetic code: An alternative quantitative model. **Journal of Theoretical Biology**, v. 91, n. 1, p. 115-123, 1981.
- CLEGG, W. **Crystal Structure Determination**. New York: Oxford University Press, 2005.
- COLARIETI, M. L.; TOSCANO, G.; GRECO JR., G. Soil-catalyzed polymerization of phenolics in polluted waters. **Water Research**, v. 36, n. 12, p. 3015-3022, 2002.
- COOPER, C.; BURCH, R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. **Water Research**, v. 33, n. 18, p. 3695-3700, 1999a.
- COOPER, C.; BURCH, R. Mesoporous materials for water treatment processes. **Water Research**, v. 33, n. 18, p. 3689-3694, 1999b.
- DAI, Q.; WANG, X.; CHEN, G.; ZHENG, Y.; LU, G. Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, n. 1-3, p. 268-275, 2007.

- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n., p. 907-938, 1999.
- DECORET, C.; ROYER, J.; LEGUBE, B.; DORE, M. Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium. **Environmental Technology Letters**, v. 5, n. 5, p. 207-218, 1984.
- DING, Z.-Y.; AKI, S. N. V. K.; ABRAHAM, M. A. Catalytic supercritical water oxidation: phenol conversion and product selectivity. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 11, p. 2748-2753, 1995.
- DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN, J.; RODRÍGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 389-395, 2005.
- DONG, Y.; HE, K.; ZHAO, B.; YIN, Y.; YIN, L.; ZHANG, A. Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 11, p. 1599-1603, 2007.
- DONG, Y. M.; HE, K.; YIN, L.; ZHANG, A. M. Catalytic degradation of nitrobenzene and aniline in presence of ozone by magnesite from natural mineral. **Catalysis Letters**, v. 119, n. 3-4, p. 222-227, 2007.
- EIMER, G. A.; CASUSCELLI, S. G.; GHIONE, G. E.; CRIVELLO, M. E.; HERRERO, E. R. Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 298, n., p. 232-242, 2006.
- ERIKSSON, E.; AUFFARTH, K.; EILERSEN, A.-M.; HENZE, M.; LEDIN, A. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. **Water SA**, v. 29, n. 2, p. 135-146, 2003.
- ERNST, M.; LUROT, F.; SCHROTTER, J.-C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 1, p. 15-25, 2004.
- FARIA, P. C. C.; MONTEIRO, D. C. M.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. **Chemosphere**, v. 74, n. 6, p. 818-824, 2009.
- FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. Mineralization of substituted aromatic compounds by ozonation catalyzed by cerium oxide and a cerium oxide-activated carbon composite. **Catalysis Letters**, v. 127, n. 1-2, p. 195-203, 2009.
- FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 11-12, p. 2121-2126, 2008.
- FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 341-350, 2009.

- FARRÉ, M. J.; FRANCH, M. I.; MALATO, S.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1127-1133, 2005.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.
- FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. **Environmental Technology**, v. 21, n. 6, p. 717-721, 2000.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. New trends for treatment of industrial effluents containing organochloride species. **Química Nova**, v. 23, n., p. 504-511, 2000.
- GARCÍA-MOLINA, V.; LÓPEZ-ARIAS, M.; FLORCZYK, M.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Wet peroxide oxidation of chlorophenols. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 795-802, 2005.
- GENNARO, M. C.; AIGOTTI, R.; ZERBINATI, O.; PITTAVINO, S. An electrochemical process for the degradation of sulfonate- and phenol-derivatives in industrial effluents. **Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control**, v. 32, n. 3, p. 735-747, 1997.
- GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 09/27/2006. 158 f. (PhD) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, 2006.
- GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J. Phenol and substituted phenols AOPs remediation. **Journal of Hazardous materials**, v. 119, n. 1-3, p. 99-108, 2005.
- GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 1-9, 2008.
- GONÇALVES, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RAMOS-FERNÁNDEZ, E. V.; SERRANO-RUIZ, J. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; PEREIRA, M. F. R. Highly dispersed ceria on activated carbon for the catalyzed ozonation of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113-114, n. 0, p. 308-317, 2012.
- GOTTSCHALK, C.; SAUPE, A.; LIBRA, J. A. **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its application**. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 189 p.
- GRACIA, R.; CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J. L. TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1525-1532, 2000.
- GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1737-1747, 2001.
- HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of

pharmaceutical substances in the environment - A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HENSCHER, K. P.; WENZEL, A.; DIEDRICH, M.; FLIEDNER, A. Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 25, n. 3, p. 220-225, 1997.

HEWER, T. L. R. **Preparation, modification, characterization and application of catalysts aiming the degradation of organic pollutant compounds by advanced oxidation processes**. 162 f. (PhD) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. 2. Dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 185-194, 1983.

HOLLIGER, C.; GASPARD, S.; GLOD, G.; HEIJMAN, C.; SCHUMACHER, W.; SCHWARZENBACH, R. P.; VAZQUEZ, F. Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic contaminants. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 20, n. 3-4, p. 517-523, 1997.

HUANG, R.; YAN, H.; LI, L.; DENG, D.; SHU, Y.; ZHANG, Q. Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 264-271, 2011.

JARUPATRAKORN, J.; TILLEY, T. D. Silica-supported, single-site titanium catalysts for olefin epoxidation. A molecular precursor strategy for control of catalyst structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8380-8388, 2002.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 401-427, 2005.

JUNG, H.; CHOI, H. Catalytic decomposition of ozone and *para*-chlorobenzoic acid (*p*CBA) in the presence of nanosized ZnO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 288-294, 2006.

JUNG, H.; PARK, H.; KIM, J.; LEE, J.-H.; HUR, H.-G.; MYUNG, N. V.; CHOI, H. Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 13, p. 4741-4747, 2007.

KAPTIJN, J. P. The ecoclear[®] process. Results from full-scale installations. **Ozone: Science & Engineering**, v. 19, n. 4, p. 297-305, 1997.

KARN, B.; KUIKEN, T.; OTTO, M. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 12, p. 1813-1831, 2009.

KARPEL VEL LEITNER, N.; DELANOE, F.; ACEDO, B.; LEGUBE, B. Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions. **New Journal of Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 229-233, 2000.

- KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.
- KOMISSAROV, V. D.; ZIMIN, Y. S.; KHURSAN, S. L. On the mechanism of phenol ozonolysis. **Kinetics and Catalysis**, v. 47, n. 6, p. 850-854, 2006.
- KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Assembly and optimization of a system for ozone utilization in laboratory scale. **Quimica Nova**, v. 22, n., p. 425-428, 1999.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. New tendencies on textile effluent treatment. **Quimica Nova**, v. 25, n., p. 78-82, 2002.
- LAHA, S. C.; MUKHERJEE, P.; SAINKAR, S. R.; KUMAR, R. Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 2, p. 213-223, 2002.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- LEGUBE, B.; KARPEL VEL LEITNER, N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 61-72, 1999.
- LI, L.; YE, W.; ZHANG, Q.; SUN, F.; LU, P.; LI, X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon. **Journal of Hazardous materials**, v. 170, n. 1, p. 411-416, 2009.
- LIDE (ED.), D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 73th ed. Boca Raton: CRC Press, 1992-1993.
- LIN, J.; KAWAI, A.; NAKAJIMA, T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 2, p. 157-165, 2002.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 2^a Ed. London: Chapman & Hall, 1991.
- LUZ JR., G.; LIMA, S.; MELO, A.; ARAUJO, A.; FERNANDES, V. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 1117-1122, 2010.
- LUZ JR., G. E.; MELO, A. C. R.; LIMA, S. H.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J. Ethanol dehydration over LaSBA-15 nanostructured material. **Quimica Nova**, v. 33, n. 8, p. 1646-1648, 2010.
- MA, J.; GRAHAM, N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 785-793, 1999.
- MAHMOUD, A. **Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B**. 94 f. (Ms.) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment. **Quimica Nova**, v. 30, n., p. 198-205, 2007.

MANAHAN, S. E. **CRC Press LLC**. 7th ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

MANOILOVA, O. V.; PODKOLZIN, S. G.; TOPE, B.; LERCHER, J.; STANGLAND, E. E.; GOUPIL, J.-M.; WECKHUYSSEN, B. M. Surface acidity and basicity of La₂O₃, LaOCl, and LaCl₃ characterized by IR spectroscopy, TPD, and DFT calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15770-15781, 2004.

MAO, H.; SMITH, D. W. Influence of ozone application methods on efficacy of ozone decolorization of pulp mill effluents. **Ozone: Science & Engineering**, v. 17, n. 2, p. 205-236, 1995.

MARTINS, T.; MATOS, J.; VICENTINI, G.; ISOLANI, P. Synthesis, characterization, spectroscopy and thermal analysis of rare earth picrate complexes with L-leucine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86, n. 2, p. 351-357, 2006.

MARTINS, T. S.; ARAÚJO, A. A. S.; ARAÚJO, M. P. B. M.; ISOLANI, P. C.; VICENTINI, G. Synthesis, characterization and thermal analysis of lanthanide picrate complexes with glycine. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1-2, p. 75-79, 2002.

MARTINS, T. S.; ARAÚJO, A. A. S.; DA SILVA, S. M.; MATOS, J. R.; ISOLANI, P. C.; VICENTINI, G. Synthesis, characterization, spectroscopic study and thermal analysis of rare-earth picrate complexes with L-arginine. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 212-216, 2003.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cerium: Catalytic properties, technological and environmental applications. **Quimica Nova**, v. 30, n., p. 2001-2006, 2007.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: Industrial and biological applications. **Quimica Nova**, v. 28, n., p. 111-117, 2005.

MARTINS, T. S.; MAHMOUD, A.; CIDES DA SILVA, L. C.; COSENTINO, I. C.; TABACNIKS, M. H.; MATOS, J. R.; FREIRE, R. S.; FANTINI, M. C. A. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of cubic ordered mesoporous iron-silicon oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 713-719, 2010.

MATHESWARAN, M.; BALAJI, S.; CHUNG, S. J.; MOON, I. S. Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process: A novel approach for organic mineralization. **Catalysis Communications**, v. 8, n., p. 1497-1501, 2007.

MATSUI, M.; KOBAYASHI, K.; MIYAZAKI, H.; SHIBATA, K.; TAKASE, Y. Ozonation of Dyes (III). The products in the ozonation of *p*-aminoazobenzene. **Sen'i Gakkaishi**, v. 37, n. 9, p. T381-T383, 1981.

MATSUI, M.; SHIBATA, K.; TAKASE, Y. Ozonolysis of 1-phenylazo-2-naphthol. **Dyes and Pigments**, v. 5, n. 5, p. 321-328, 1984.

MAYER, M. SIMNRA: a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. **Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry**, v. 475, n., p. 541, 1991.

MELO, S. A. S.; TROVO, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

- MIJANGOS, F.; VARONA, F.; VILLOTA, N. Changes in solution color during phenol oxidation by fenton reagent. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 17, p. 5538-5543, 2006.
- MVULA, E.; VON SONNTAG, C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 1, n. 10, p. 1749-1756, 2003.
- NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 27-42, 2010.
- NAWROCKI, J.; RIGNEY, M.; MCCORMICK, A.; CARR, P. W. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 657, n. 2, p. 229-282, 1993.
- NAYDENOV, A.; STOYANOVA, R.; MEHANDJIEV, D. Ozone decomposition and CO oxidation on CeO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 98, n. 1, p. 9-14, 1995.
- NELSON, D. L.; COX, M. **Lehninger - Princípios de Bioquímica**. 3. São Paulo: Sarvier, 2002.
- NI, C. H.; CHEN, J. N. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 213-220, 2001.
- NOZAKI, Y.; TANFORD, C. Solubility of amino acids and two glycine peptides in aqueous ethanol and dioxane solutions - Establishment of a hydrophobicity scale. **Journal of Biological Chemistry**, v. 246, n. 7, p. 2211-&, 1971.
- NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V.; BONTOZOGLOU, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous materials**, v. 136, n. 1, p. 75-84, 2006.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- ORGE, C. A.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Catalytic ozonation of organic pollutants in the presence of cerium oxide-carbon composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3-4, p. 539-546, 2011.
- ORGE, C. A.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; DUARTE DE FARIAS, A. M.; NETO, R. C. R.; FRAGA, M. A. Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1-2, p. 190-199, 2011.
- ORGE, C. A.; SOUSA, J. P. S.; GONCALVES, F.; FREIRE, C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Development of Novel Mesoporous Carbon Materials for the Catalytic Ozonation of Organic Pollutants. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1-2, p. 1-9, 2009.
- OTERO, M.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. **Reactive and Functional Polymers**, v. 60, n., p. 203-213, 2004.
- OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRIGUES, A. E. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 2, p. 86-95, 2005.

- OTURAN, M. A.; PEIROTEN, J.; CHARTRIN, P.; ACHER, A. J. Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 16, p. 3474-3479, 2000.
- PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO Fº, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. 1st ed. São Paulo: Hemus, 1985.
- PARISHEVA, Z.; NUSHEVA, L. Ozonation of aqueous solutions of salicylic acid. **Environment Protection Engineering**, v. 33, n. 1, p. 143-150, 2007.
- PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Zero-valent iron: A new approach for treatment of waters contaminated with organic pollutants. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.
- PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Azo Dye Degradation by Recycled Waste Zero-Valent Iron Powder. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 832-838, 2006.
- PERKOWSKI, J.; LEDAKOWICZ, S. Decomposition of anthraquinone dye in the aqueous solution by ozone, hydrogen peroxide or UV radiation. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 10, n. 3, p. 72-77, 2002.
- PIERA, E.; CALPE, J. C.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 169-177, 2000.
- PINES, D. S.; RECKHOW, D. A. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 19, p. 4046-4051, 2002.
- PINHEIRO DA SILVA, M.; SOEIRA, L. S.; DAGHASTANLI, K.; MARTINS, T.; CUCCOVIA, I.; FREIRE, R.; ISOLANI, P. CeO₂-catalyzed ozonation of phenol: The role of cerium citrate as precursor of CeO₂. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 3, p. 907-913, 2010.
- REIFE, A.; FREEMAN, H. S. **Environmental chemistry of dyes and pigments**. New York: Wiley, 1996. xvi, 329 p. p.
- RIEBEL, A. H.; ERICKSON, R. E.; ABSHIRE, C. J.; BAILEY, P. S. Ozonation of carbon-nitrogen double bonds. I. Nucleophilic attack of ozone. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 7, p. 1801-1807, 1960.
- RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water: Operating conditions influence and kinetics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 1-2, p. 93-103, 2006.
- RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 4, p. 319-329, 2002.
- ROSAL, R.; GONZALO, M. S.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; GARCÍA-CALVO, E. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnOx/Al₂O₃ and MnOx/SBA-15 in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 806-812, 2010.
- ROSAL, R.; GONZALO, S.; SANTIAGO, J.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; GARCIA-CALVO, E. Kinetics and mechanism of catalytic ozonation of aqueous

- pollutants on metal oxide Catalysts. **Ozone-Science & Engineering**, v. 33, n. 6, p. 434-440, 2011.
- SATO, S.; TAKAHASHI, R.; KOBUNE, M.; GOTOH, H. Basic properties of rare earth oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 356, n. 1, p. 57-63, 2009.
- SCHECK, C. K.; FRIMMEL, F. H. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. **Water Research**, v. 29, n. 10, p. 2346-2352, 1995.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S. Catalytic ozonization: A new approach to the treatment of wastewater. In: BAKKER, S. H. (Ed.). **Ozone Depletion, Chemistry and Impacts**. New York: Nova Science Publishers 2009. cap. 7, p.147-162.
- STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 1206-1213, 1985.
- SUÁREZ, S.; HEWER, T. L. R.; PORTELA, R.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; FREIRE, R. S.; SÁNCHEZ, B. Behaviour of TiO₂-SiMgO_x hybrid composites on the solar photocatalytic degradation of polluted air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 176-182, 2011.
- SUI, M.; LIU, J.; SHENG, L. Mesoporous material supported manganese oxides (MnO_x/MCM-41) catalytic ozonation of nitrobenzene in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 195-203, 2011.
- TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, n. 1, p. 1-45, 2005.
- TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.
- TERNES, T. A.; STUBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1976-1982, 2003.
- TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H.; HWANG, Y. K.; KIM, D. K.; PANCHENKO, V. N.; MELGUNOV, M. S.; CHESALOV, Y. A.; CHANG, J. S. Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 1, p. 1-10, 2007.
- TRONG ON, D.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 299-357, 2001.

- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.
- WU, C.-H.; KUO, C.-Y.; CHANG, C.-L. Decolorization of azo dyes using catalytic ozonation. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 91, n. 1, p. 161-168, 2007.
- XIONG, F.; GRAHAM, N. J. D. Removal of atrazine through ozonation in the presence of humic substances. **Ozone-Science & Engineering**, v. 14, n. 3, p. 263-268, 1992.
- YAMAMOTO, Y.; NIKI, E.; SHIOKAWA, H.; KAMIYA, Y. Ozonation of organic compounds. 2. Ozonation of phenol in water. **Journal of Organic Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 2137-2141, 1979.
- YANG, L.; HU, C.; NIE, Y.; QU, J. Catalytic Ozonation of Selected Pharmaceuticals over Mesoporous Alumina-Supported Manganese Oxide. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 7, p. 2525-2529, 2009.
- YANG, Y.; MA, J.; QIN, Q.; ZHAI, X. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 267, n. 1-2, p. 41-48, 2007.
- ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by fenton's reagent. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, p. 9295-9302, 2005.
- ZDRAVKOV, B. D.; CERMAK, J. J.; SEFARA, M.; JANK, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385-395, 2007.
- ZHANG, F.; YEDILER, A.; LIANG, X. Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation. **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 712-717, 2007.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.

VII. SÚMULA CURRICULAR

Luciana Serra Soeira*Nacionalidade: brasileira***FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Universidade de São Paulo – USP

Doutorado em Química Inorgânica

Cursando (2007-atual)

Universidade de São Paulo – USP

*Mestrado em Química Analítica*Título da dissertação: *“Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos”*

Orientador: Prof. Dr. Renato S. Freire

Ano de obtenção: 2007

Universidade Estadual de Londrina – UEL

*Bacharel e Licenciatura em Química*Título do TCC: *“Proposta de atividades práticas de Química para o Ensino Médio utilizando resíduos sólidos passíveis de reciclagem: Uma abordagem sobre polímeros”*

Orientadora: Profa. Dra. Sonia M. N. Gimenez

2001-2004

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**Docência**

Faculdades Oswaldo Cruz

Disciplina: Química e Educação Ambiental

Bacharelado em Química

Ago./2012 - atual

Faculdades Oswaldo Cruz

Disciplinas: Físico-Química II e Química Inorgânica

Licenciatura em Química

Fev./2012 - atual

SENAC - Jabaquara/SP

Curso livre de Meio Ambiente

Ciclo do Saneamento: tratamento de efluentes

1ºsem./2011

Monitoria acadêmica

Universidade de São Paulo (USP)

Disciplina: Princípios de Análise Química para o curso de Química (Bacharelado)

1ºsem./2009

Universidade de São Paulo (USP)

Disciplina: Química das Águas para o curso de Química Ambiental

1ºsem./2006

Universidade de São Paulo (USP)

Disciplina: Princípios de Análise Química para o curso de Química Ambiental

2ºsem./2005

Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Disciplina: Análise Instrumental para o curso de Química (Bacharelado)

2004

Pesquisa

Universidade de São Paulo – USP

Doutorado (dedicação exclusiva)

Projeto de pesquisa: “*Degradação de compostos orgânicos empregando-se ozonização catalítica heterogênea*”

2007-atual

Universidade de São Paulo – USP

Mestrado (dedicação exclusiva)

Projeto de pesquisa: “*Tratamento de efluentes da indústria de explosivos empregando-se ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos*”

2005-2007

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Iniciação Científica (estágio)

Projeto de pesquisa: “*Propostas de atividades práticas de química para o Ensino Médio utilizando resíduos sólidos passíveis de reciclagem: Uma abordagem sobre polímeros*”

2004

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Iniciação Científica (estágio)

Projeto de pesquisa: “*Isolamento dos constituintes químicos das raízes de Aspidosperma polyneuron*”

2002-2004

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Iniciação Científica (estágio)

Projeto de pesquisa: “*Tratamento de resíduos gerados nas aulas práticas de Química Analítica*”

2002-2003

Participação em Banca Examinadora

Trabalho de Conclusão de Curso

SOEIRA, L. S.; FAEZ, R.; MARTINS, T. S. Participação em banca de Cássio C. Santos Pedroso. Preparação, estudos estruturais e condutividade elétrica de nanocompósitos híbridos: PAni/sílica mesoporosa ordenada. 2011. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal de São Paulo.

Participação em Conselhos

Universidade de São Paulo

Representante dos Discentes de Pós-Graduação na Congregação do Instituto de Química, USP, *campus* Capital.

Gestão 2011

IDIOMAS

- Nível avançado em inglês para leitura, escrita e conversação
- Nível básico em espanhol para leitura, escrita e conversação

CURSOS DE EXTENSÃO

Nanomateriais e Nanotecnologia

Universidade de São Paulo – USP

2008

Biorremediação Ambiental

Servmar Consultoria em Meio Ambiente

2005

Bioensaios de Bancada

Sociedade Brasileira de Química

2004

Química Medicinal

Sociedade Brasileira de Química

2003

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos científicos

1. PINHEIRO DA SILVA, M. F.; SOEIRA, L. S.; DAGHASTANLI, K. R. P.; MARTINS, T. S.; CUCCOVIA, I. M.; FREIRE, R. S.; ISOLANI, P. C.; “CeO₂ catalyzed ozonation of phenol: the role of cerium citrate as precursor of CeO₂”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 102, p. 907-913, 2010.
2. POMINI, A. M.; ZANOLLI FILHO, L. A.; SOEIRA, L. S.; BRAZ FILHO, R.; FERREIRA, D. T.; FACCIONE, M.; “*Synthesis and cytotoxicity of n-benzoyl-s-phenylalaninol against Artemia salina and eight human tumor cell lines*”. *Revista Latinoamericana de Química*, v. 32, p. 87-94, 2004.

Capítulos de livros

1. SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Catalytic Ozonation: a new approach to the treatment of wastewater*”. In: Sem H. Bakker. (Org.). *Ozone Depletion, Chemistry and Impacts*. Nova Iorque: Nova Science Publishers, Inc., 2008, v. único, p. 147-162.

Congressos

1. SOEIRA, L. S.; HANASHIRO, T.; MARTINS, T. S.; FREIRE, R. S.; “*Influência da estratégia de incorporação na atividade catalítica do SBA-15/CeO₂ na ozonização catalítica heterogênea*”. In: VI Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (VI EPOA), 2011.
2. SOEIRA, L. S.; ORTIZ, G. C.; MARTINS, T. S.; FREIRE, R. S.; “*Synthesis, characterization and application of CeO₂-based ordered mesoporous materials in catalytic heterogeneous ozonation process*”. In: Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2011), 2011.
3. ORTIZ, G. C.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; MARTINS, T. S.; “*Degradação de compostos fenólicos via ozonização catalítica: síntese, caracterização e atividade do CeO₂ nanoestruturado*”. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (33ª RASBQ), 2010.
4. SOEIRA, L. S.; MARTINS, T. S.; FREIRE, R. S.; “*Ozonização catalítica de azocorantes via La₂O₃ suportado em SBA-15*”. In: V Encontro Nacional de Química Ambiental (V ENQAmb), 2010.
5. SOEIRA, L. S.; MARTINS, T. S.; FREIRE, R. S.; “*Avaliação da eficiência de óxidos de lantanídeo como catalisadores no processo de ozonização*”. In: V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA), 2009.
6. HEWER, T. L. R.; CHENG, J. R.; CICCOTTI, L.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Uso de esferas de carbono/CeO₂ na ozonização catalítica de ácidos carboxílicos*”. In: V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA), 2009.

7. SOEIRA, L. S.; MARTINS, T. S.; FREIRE, R. S.; “*Emprego de CeO₂ suportado em SBA-15 como catalisador para ozonização catalítica*”. In: V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA), 2009.
8. ORTIZ, G. C.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; MARTINS, T. S.; “*Óxido de cério mesoporoso ordenado para ozonização catalítica*”. In: V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA), 2009.
9. SILVA, M. F. P.; SOEIRA, L. S.; MARTINS, T. S.; FREIRE, R. S.; ISOLANI, P. C.; “*Ozonização de fenol catalisada por CeO₂ sintetizado a partir de diferentes precursores*”. In: V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA), 2009.
10. SILVA, M. F. P.; MARTINS, T. S.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; ISOLANI, P. C.; CARVALHO, F. M.; “*Role of citrate precursor on cerium oxide morphology and its application into the catalytic ozonation process*”. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (VII SBPMat), 2008.
11. SOEIRA, L. S.; SRIUBAS JUNIOR, E.; FREIRE, R. S.; “*Degradação aeróbia do p-nitrofenol por ferro de valência zero*”. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (31ª RASBQ), 2008.
12. SOEIRA, L. S.; SRIUBAS JUNIOR, E.; FREIRE, R. S.; “*Estudo da integração de sistemas de tratamento por ferro de valência zero*”. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (31ª RASBQ), 2008.
13. SRIUBAS JUNIOR, E.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Avaliação de processos oxidativos e redutivos na degradação de 2,4,6-trinitrotolueno utilizando ferro de valência zero*”. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (31ª RASBQ), 2008.
14. SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Influência do meio aeróbio na degradação do p-nitrofenol via sistema Fenton Heterogêneo*”. In: IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (IV EPOA), 2007.
15. SRIUBAS JUNIOR, E.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Degradação do p-nitrofenol utilizando o sistema FVZ/O₂/H₃O⁺: Avaliação da influência do pH da solução*”. In: IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (IV EPOA), 2007.
16. SRIUBAS JUNIOR, E.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Degradação do p-nitrofenol utilizando ferro de valência zero: Avaliação do tamanho de partícula do metal*”. In: IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (IV EPOA), 2007.
17. SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Estudo da degradação de fenol através da reação de Fenton in situ gerada a partir de Fe⁰ⁿ*”. In: III Encontro Nacional de Química Ambiental (III ENQAmb), 2006.
18. SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; “*Degradação de fenol empregando-se o sistema Fe⁰/O₂/H₃O⁺: geração in situ do reagente de Fenton*”. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (29ª RASBQ), 2006.
19. SOEIRA, L. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S.; “*Emprego dos processos de ferro de valência zero e fotocatalise heterogênea na degradação do azocorante Preto Remazol*”. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (29ª RASBQ), 2006.

20. ZANOLLI FILHO, L. A.; MICKE, G. A.; SOEIRA, L. S.; FREIRE, R. S.; TAVARES, M. F. M.; “*Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de espécies resultantes da redução do 4-nitrofenol por Fe^{0n}* ”. In: 13º Encontro Nacional de Química Analítica (13º ENQA), 2005.
21. SOEIRA, L. S.; ZANOLLI FILHO, L. A.; MICKE, G. A.; TAVARES, M. F. M.; FREIRE, R. S.; “*Kinetics evaluation of nitrphenol degradation by zero-valent iron using capillary electrophoresis analysis*”. In: 11º Simpósio Latino-Americano de Eletroforese Capilar e Tecnologia de Microchip (11º LACE), 2005.
22. FERREIRA, D. T.; PINTO, J. P.; SANTOS, T. A.; ZANOLLI FILHO, L. A.; SOEIRA, L. S.; BRAZ FILHO, R.; “*Constituintes farmacologicamente ativos isolados das raízes e das folhas de Aspidosperma polyneuron*”. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (28ª RASBQ), 2005.
23. FERREIRA, D. T.; PINTO, J. P.; SOEIRA, L. S.; ZANOLLI FILHO, L. A.; “*Avaliação tóxica e fitoquímica de Aspidosperma polyneuron*”. In: XXVII Congresso Latino-Americano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (27ª RASBQ), 2004.
24. ALMEIDA, F. A. S.; BARRETO, S. R. G.; BUENO, E. A. S.; LENARDAO, E.; ARAUJO, N. R. S.; LONE, A.; ORIANI, A.; OLIVEIRA, H. G.; BARION, J.; SOEIRA, L. S.; ZANOLLI FILHO, L. A.; RIZZO, W. E.; “*Estudo da sequenciação das atividades experimentais na aprendizagem de conceitos químicos*”. In: XII Encontro de Química da Região Sul, 2004.
25. FERREIRA, D. T.; SOEIRA, L. S.; ZANOLLI FILHO, L. A.; “*Investigação química das raízes de Aspidosperma polyneuron*”. In: XIII Encontro Nacional de Iniciação Científica, 2004.
26. FERREIRA, D. T.; ZANOLLI FILHO, L. A.; SOEIRA, L. S.; “*Investigação química das folhas e dos caules de Aspidosperma polyneuron*”. In: XIII Encontro Nacional de Iniciação Científica, 2004.
27. FERREIRA, D. T.; SILVA JUNIOR, J. V.; SOEIRA, L. S.; ZANOLLI FILHO, L. A.; ISHIKAWA, N. K.; BARBOSA, A. M.; YASSUMOTO, L.; “*Avaliação da atividade antifúngica dos extratos etanólicos de raiz, caule e folhas de Aspidosperma polyneuron*”. In: XI Encontro de Química da Região Sul, 2003.
28. GIMENEZ, S. M. N.; ROCHA, C. G.; SOEIRA, L. S.; MENDES, L. T. N.; ZANOLLI FILHO, L. A.; MUDELAO, M. H.; NOALE, R. Z.; “*Resíduos gerados nas aulas práticas de Química Analítica: proposta de destinação*”. In: Resíduos Laboratoriais no Ensino Médio Diretrizes para o Futuro, 2003.