UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Preparação de Catalisadores à Base de SBA-15-Ce/Ti – Aplicação na Fotodegradação de Compostos Orgânicos Poluentes

OURO BRANCO

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Preparação de Catalisadores à Base de SBA-15-Ce/Ti – Aplicação na Fotodegradação de Compostos Orgânicos Poluentes

VITOR ARAÚJO DE SOUZA FRANCO

Dissertação apresentada ao programa de Pósgraduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Sistemas e Processos Industriais.

Orientador: Professor Dr. Eduardo Prado Baston

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca da UFSJ

Franco, Vitor Araújo de F825p Preparação de catalisadores à base de SBA-15-Ce/Ti: aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos poluentes. [manuscrito] / Vitor Araújo de Souza Franco. - 2016. 65 f. : il.

Orientador: Eduardo Prado Baston.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São João del-Rei. Mestrado em Engenharia Química.

Referências: f. 59-63.

1. Fotocatálise 2. Dióxido de titânio 3. SBA-15 4. Dióxido de cério 5. Peneira molecular 6. Alaranjado de metila 7. Azul de metileno I. Baston, Eduardo Prado (Orientador) II. Universidade Federal de São João del-Rei. III. Mestrado em Engenharia Química IV. Título

CDU 66.097.3

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VITOR ARAÚJO DE SOUZA FRANCO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 31 DE MARÇO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston Orientador, PPGEQ/UFSJ

unho G. Z

Prof Dr. Marcelo da Silva Batista PPGEQ/UFSJ

Viana Ferreira **CEFET-MG**

Agradecimentos

À UFSJ, pela oportunidade de cursar o mestrado em Engenharia Química e pelo aporte financeiro durante todo o mestrado.

Ao professor, Eduardo Baston, pelas suas contribuições durante o mestrado.

À professora Roberta Viana, pela amizade e profissionalismo e pelas contribuições com o trabalho.

Ao professor, Max Passos, pela amizade e pela ajuda com realizações de análises.

A amiga, Taiane Guedes, pelo fornecimento do isopropóxido de titânio para preparação dos catalisadores.

Ao professor, Antonio Schiavon, pela disponibilidade na realização de algumas análises.

Às colegas de mestrado, pelas experiências compartilhadas e pelas conversas descontraídas nos corredores.

Aos amigos da UFSJ, pelo companheirismo. Em especial aos técnicos de laboratório – José Luiz, Flaviana e Telma – pelo apoio.

À funcionária do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFSJ – Cinthya Cristina - pela atenção e contribuições durante o mestrado.

À Aline, minha esposa e amiga, por ser sempre companheira, acreditar em mime me apoiar durante todo tempo, e especialmente por me fazer feliz e me ajudar a ser uma pessoa melhor a cada dia.

À minha família, pais e irmãos, por terem sempre me dado força e me mostrado as direções da vida, mesmo que a distância.

A Deus, que está olhando por mim e me iluminando, sempre ajudando a tomar as decisões mais sensatas e me dando sabedoria para contornar os obstáculos da vida..

Resumo

Diante da busca de novas tecnologias para tratamento de efluentes a fim de otimizar e/ou substituir os tratamentos convencionais, a fotocatálise tem mostrado ser um processo capaz de suprir essas necessidades. No presente trabalho, catalisadores de TiO₂ suportado em uma matriz de SBA-15 dopada com diferentes teores de CeO₂ foram sintetizados e avaliados na fotodegradação do alaranjado de metila e do azul de metileno. Os suportes foram sintetizados pelo método sol-gel empregando TEOS, Pluronic e nitrato de cério em meio ácido, com proporções de cério iguais a: 1,5 %, 1,0 % e 0,5 % em massa. Os suportes e catalisadores foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios X, fluorescência de raios X, adsorção/dessorção de nitrogênio e reflectância difusa. As análises de fluorescência de raios X do suporte mostrama presença do cério em quantidades próximas às esperadas, 1,2 %, 1,1 % e 0,5 %. A análise de DRX em baixo ângulo confirmou a presença da SBA-15 e análises em alto ângulo dos suportes indicaram a presença do CeO₂ ligado a superfície da SBA-15 em forma de nanoclusters ou introduzido diretamente a rede do suporte. Para os catalisadores, a DRX em alto ângulo mostrou presença única dos picos referentes à fase anatase do TiO₂. Na análise de reflectância difusa dos suportes foi observada a presença do grupo "Si-OH" na superfície dos materiais. Os espectros de absorção sugerem presença do CeO₂ inserido à estrutura da SBA-15 e também indicam a presença de nanoclusters de CeO₂ ligados à superfície da sílica. Para os catalisadores, a análise de reflectância apresentou a presença de grandes aglomerados da fase anatase e que a energia de ativação dos catalisadores é da ordem de 3,31-3,35 eV. As análises de adsorção/desorção de N₂ mostram que os suportes possuem alta área superficial específica (acima de 380 m².g⁻¹) e diâmetro médio de poro na faixa de 5 nm e, após a impregnação da fase ativa, os valores de área superficial e de diâmetro de poro diminuiram devido ao bloqueio parcial dos poros. Os testes de degradação foram realizados em batelada, em uma câmara escura, e irradiados com luz ultravioleta. Os resultados mostraram boa atividade dos catalisadores, sendo que a adição do CeO₂ à estrutura, mesmo em baixas proporções, teve grande influência no resultados: com o aumento de CeO₂ a atividade dos catalisadores aumentou significativamente, indicando a existência de uma proporção ótima entre os óxidos de titânio e cério. Os catalisadores mais ativos na fotodegradação do alaranjado de metila e do azul de metileno foram a SBA-15-Ti e a SBA-15-1,5Ce/Ti, respectivamente.

Abstract

Photocatalysis have been showing an interesting process in order to optimize or replace the conventional wastewater treatments. In this study, TiO₂ catalysts supported on SBA-15 doped with different contents of CeO₂ were synthesized and evaluated in the photodegradation of methyl orange and methylene blue. The supports were synthesized by the sol-gel method using TEOS, Pluronic and cerium nitrate in acid medium, with cerium loading of 1.5 wt.%, 1.0 wt.% and 0.5 wt.%. The supports and catalysts were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, nitrogen adsorption/desorption and diffuse reflectance. The fluorescence analysis showed the presence of cerium close to the expected 1.2 %, 1.1 % and 0.5 %. At low angle XRD analysis confirmed the SBA-15 structure. This analysis indicates, at high angle, the presence of the CeO₂ nanoclusters distributed over the support surface or directly introduced into the framework and the supported TiO₂ catalysts showed only the presence of anatase phase. Diffuse reflectance spectra of the supports indicate the presence of Si-OH on the surface and presence of large clusters of TiO₂ anatase phase. The absorption spectra indicates the presence of CeO_2 into the SBA15 framework and as nanoclusters bounded on the silica surface. The Band Gap, or activation energy, of the catalysts was found about 3.31-3.35 eV. The N2 adsorption/desorption showed that the supports presented high surface area (above 380 m².g⁻¹) and mesopores (pore diameter around 5 nm), however, after the TiO2 impregnation a decreasing of the surface area (S_{BET}) and pore diameter (D_{BJH}) were observed, due to partial pores blockage and the surface density increasing. The degradation of methyl orange and methylene blue were performed in a batch system with UVA light irradiation. The results showed that the catalysts presents good photoactivity and the cerium loading displayed, even in low levels, very important results: the catalysts activities increase with CeO₂ increasing, indicating an optimum proportion between Ce/Ti. The catalysts that showed better activities to methyl orange and methylene blue photodegradation were SBA-15-Ti and SBA-15-1,5Ce/Ti, respectively.

Sumário

Resumoi
Abstractii
Sumárioiii
Sumário de Figurasv
Lista de siglasvi
1. Introdução1
2 Revisão Bibliográfica
2.1 - Tratamento de Efluentes
2.2 - Processos Oxidativos Avançados
2.3 - Fotoquímica7
2.4 - Fotocatálise Heterogênea9
2.5 - Fatores que influenciam a fotocatálise heterogênea12
2.5.1- pH13
2.5.2- Temperatura
2.5.3- Concentração do substrato14
2.5.4 - Concentração do Catalisador14
2.5.5 - Comprimento de onda15
2.6 - Suportes para a fase ativa16
2.6.1- Peneira molecular Mesoporosa – SBA-15
2.7 - Dióxido de Cério - CeO ₂ 21
3 Objetivos
4 Materiais e Métodos
4.1 - Preparação das Amostras24
4.1.1 - Síntese dos suportes
4.1.2 - Síntese do Catalisador
4.2 - Caracterização das Amostras
4.2.1 – Análise Termogravimétrica (TG/DTA)27
4.2.2 - Fluorescência de Raios X
4.2.3 - Adsorção/Dessorção de N227
4.2.4 - Difração de raios X

4.2.5 - Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível e	
Infravermelho Próximo	28
4.3- Testes Catalíticos	29
5 Resultados e Discussão	32
5.1 - Caracterização dos Suportes e Catalisadores	32
5.1.1 - Análise Termogravimétrica	32
5.1.2 - Fluorescência de Raios X	36
5.1.3 - Adsorção/Dessorção de N2	37
5.1.4 - Difração de Raios X	39
5.1.5 - Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível e	
Infravermelho Próximo	42
5.2- Avaliação Catalítica e de Adsorção	47
5.2.1 - Alarajando de Metila, 5,00 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ por 24 h.	47
5.2.2 - Alarajando de Metila, 2,5 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ por 12 h.	48
5.2.3 - Azul de Metileno, 5,0 x 10^{-5} mol.L ⁻¹ por 12 h.	51
5.2.4- Azul de Metileno, 1,0 x 10^{-4} mol.L ⁻¹ por 12 h.	53
6 Conclusão	57
7 Referências Bibliográficas	59
Anexo I	64
Anexo II	65

Sumário de Figuras

Figura 1: Estruturas cristalinas do rutilo e anatase (BRANDÃO, 2008).	10
Figura 2: Mecanismo de ação fotocatalítica (FERREIRA, 2005).	11
Figura 3: Variação da atividade catalítica com a temperatura (HEWER, 2010).	13
Figura 4: Relação entre a taxa de remoção e a concentração inicial do substrato (HEWER,	
2010).	14
Figura 5: Relação entre a concentração do catalisador e a taxa de reação (HEWER, 2010).	15
Figura 6: Dependência da velocidade de reação com o comprimento de onda (HEWER,	
2010).	15
Figura 7: Estrutura hexagonal da MCM-41 e da SBA-15 (GRECCO, 2012).	19
Figura 8: Estrutura do isopropoxido de titânio (Sigma Aldrich).	20
Figura 9: Diagrama de síntese dos suportes.	25
Figura 10: Diagrama de blocos da impregnação da fase ativa.	26
Figura 11: (a) Dimensões da câmara reacional, em cm. (b) Montagem experimental.	29
Figura 12: Análises de TG e DTA dos suportes: SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e	
SBA-15-0,5Ce.	32
Figura 13: Análises de TG/DTA dos catalisadores: SBA-15-Ti, SBA-15-1,5Ce/Ti, SBA-15	5-
1,0Ce/Ti e SBA-15-0,5Ce/Ti.	34
Figura 14: Difratograma em alto ângulo dos catalisadores: SBA-15-Ti, SBA-15-0,5Ce/Ti,	
SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-1,5Ce/Ti.	41
Figura 24: Espectro de absorção do azul de metileno (MELGOSA, 2009).	52
Figura 26: Testes de fotoatividade na degradação do azul de metileno.	54
Figura 27: Moléculas dos corantes utilizados (Adaptado MERCK MILIPORE, 2016).	55

Lista de siglas

 λ : Comprimento de onda, 12 ΔG : Variação da Energia de Gibbis, 6 [Cat]: Concentração de catalisador., 30 [Co]: Concentração de Corante, 30 BC: Banda de condução, 9 BV: Banda de Valência, 9 c: velocidade da luz = $2,998 \times 108 \text{ (m/s)}, 12$ CAP: Campus alto paraopeba., 28 CDTN: Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear., 29 CEFET-MG: Centro Federal de Ensino Tecnológico de Minas Gerais., 27 Dab: Coeficiente Difusivo, 5 D_{bjh}: Diâmetro médio de poros calculado pelo método BJH, 37 DBO: Demanda bioquímica de oxigênio, 4 DQO: Demanda química de oxigênio, 4 DRX: Difração de raios X, 25 DTA: Análise termodiferencial., 32 E°: Potencial de Redução, 5 ebv⁻: Sítio Ativo negativo (elétron excitado), 9 Eg: Band Gap, 9 eV: Elétrons Volts, 22 FRX: Fluorescência de raios X, 25 H: Constante de Planck = 4,136 c 10-15 (eV/s), 12 h_v : energia de ativação TiO2 =3,2 (eV), 12 H:: Radical Hidrogênio, 8 h_{bc}⁺: Sítio ativo de carga positiva (vacância), 9 k: Constante de velocidade, 20 M41S: Familia de materiais mesoporosos de alta área superficial, 18 MCM-41: Suporte de sílica mesoporoso de estrutura de poros hexagonal 2D, 18 OH: Radical hidroxila, 5 PEG: Polietilenoglicol, 24

pH: Potêncial Hidrogeniônico, 4

POA: Processo Oxidativo Avançado, 6

-r_a: Velocidade de reação, 20

SBA 15: Suporte de Sílica mesoporoso de estrutura de poros hexagonal 3D, 18

SBA15-0,5Ce: Suporte com porcentágem mássica de Ce = 40, 26

SBA15-0,5Ce/Ti: Catasador com razão molar Si/Ce = 40 impregnado com Titânia, 27

SBA15-1,0Ce: Suporte com porcentagem mássica de Ce = 1,0,26

SBA15-1,0Ce/Ti: Catalisador com razão molar Si/Ce = 30 impregnado com Titânia, 27

SBA15-1,5Ce: Suporte com porcentágem massica de Ce = 1,5, 26

SBA15-1,5Ce/Ti: Catalisador com razão molar Si/Ce = 20 impregnado com Titânia, 27

SBA15-Ti: Catalisador de silica pura impregnado com Titânia, 27

S_{BET}: Área superficial calculada pelo método BET, 37

SiO₂: Sílica, 20

Si-OH: Grupos silanois, 19

TG: Termogravimetria, 32

TG/DTA: Análise termogravimétrica e sua derivada., 25

Ti(OR)₄: Isopropóxido de titânio., 20

TiO₂: Dióxido de titâncio ou Titânia, 7

UFSJ: Universidade Federal de São João Del Rei, 28

UV-A: Luz ultravioleta entra 320 - 400 nm, 30

UV-VIS-NIR: Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo, 29

wt.%: Porcentagem em massa, 24

1. Introdução

No Brasil, as últimas décadas têm sido marcadas por uma forte tentativa de conscientização da população sobre os danos causados ao meio ambiente pela atividade humana desenfreada, seja ela nos seus domicílios ou no ambiente industrial. Essas atividades geram resíduos sólidos, líquidos e gasosos, chamados de efluentes, que descartados no meio ambiente, sem tratamento prévio, podem contaminar os solos, a atmosfera e os reservatórios d'água (MOZETO; JARDIM, 2002).

Historicamente os fatores fundamentais de fixação do homem em uma determinada região estão ligados à abundância de três fatores essências: alimento, ar e água. Essa é a principal explicação para o fato das primeiras grandes populações terem se desenvolvido próximos a algum curso d'água. O ser humano tem necessidade de água de boa qualidade tanto para proteção da saúde, como para desenvolvimento econômico (SAAE, 2015).

Desde 2014, a atenção para esse bem natural, a água, vem sendo redobrada devido à escassez de chuvas e a possibilidade de falta de abastecimento no Brasil. O verão de 2014, na região sudeste, foi o mais quente desde 1943, a temperatura média foi de 31,3 °C, 3 °C acima dos valores normais. Em dezembro de 2013, choveu 72 % abaixo do normal. Em janeiro e fevereiro do ano seguinte choveu, em média 66 % e 64 % menos do que o esperado, respectivamente. Este foi o período de estiagem de chuva mais intenso desde 1930 (BBC, 2015).

Ainda de acordo com a BBC (2015), a pior marca registrada havia sido em 1953, quando choveu 63 % menos que o esperado. Mas, naquela época, havia 10 vezes menos pessoas vivendo na região da grande São Paulo do que atualmente, que possui aproximadamente 20 milhões de habitantes.

Segundo dados da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (Copasa - principal empresa de tratamento de água de Minas Gerais) para que não haja racionamento de água, a população deveria economizar, até o final de 2015, 30 % no consumo de água. No entanto, no primeiro trimestre menos da metade dessa meta foi alcançada (COPASA, 2015). Os níveis do sistema Paraopeba, responsável pelo de abastecimento da região metropolitana de Belo Horizonte-MG, atualizados para abril de 2015 são mostrados na Tabela 1.

	05/maio	06/maio	07/maio
Sistema Paraopeba	38,8 %	38,9 %	38,9 %
Rio Manso	51,9 %	52,0 %	51,9 %
Serra Azul	15,8 %	15,8 %	15,9 %
Vargem das Flores	40,4 %	40,8 %	41,1 %

Tabela 1: Nível de alguns reservatórios de Minas Gerais (COPASA,2015).

Portanto, deve-se ter uma atenção especial com o tratamento dos efluentes gerados por atividades antrópicas visando à manutenção dos corpos d'água e, assim, evitar um possível colapso de nossa sociedade devido à falta de água para consumo e atividades industriais.

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos em tratamento de efluentes buscando atingir requerimentos de custo e eficiência. Dentre os processos utilizados para o tratamento de efluentes, os "Processos Oxidativos Avançados" (POA's) vêm recebendo grande destaque, principalmente o de fotocatálise heterogênea. Este processo consiste em induzir reações redox na superfície de um semicondutor, chamados de catalisadores, como por exemplo: TiO₂, CdS, CeO₂, ZnO, Fe₂O₃, dentre outros. As principais vantagens destes tipos de reações são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser degradados, não seletividade das reações, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a luz solar pode ser empregado como ativador de alguns catalisadores. (SURI *et al.*, 1993 *apud* FERREIRA, 2005).

O TiO₂ tem a capacidade de atuar como oxidante ou redutor. Este fato confere a este semicondutor a capacidade de oxidar moléculas orgânicas ou reduzir metais dissolvidos na água como Ni, Cd, Pb, etc (FERREIRA, 2005). O óxido de Cério (CeO₂) assim como o TiO₂ é um semicondutor. No entanto, este pode ser ativado por radiações eletromagnéticas de menor energia, próximos à região do visível. Este fato torna o óxido de cério economicamente interessante visto que se podem evitar gastos energéticos aproveitando parte da luz solar (MARTINS, 2007).

Catalisadores podem ser utilizados puros (mássicos) ou suportados em compostos específicos de forma a complementar as características da fase ativa. As características químicas e físicas tanto da fase ativa como do suporte serão abordadas nos tópicos a seguir.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 - Tratamento de Efluentes.

Estima-se que no Brasil 60 % das internações hospitalares estejam relacionadas às deficiências no saneamento básico. Alguns estudos mostram que 90 % dessas doenças sejam, de alguma forma, relacionada à má qualidade da água consumida pela população. (BERNARDO L. D; DANTAS A. D. B., 2005).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), nos anos de 1989 e 1990 mais de 75 % dos resíduos sólidos gerados no Brasil eram descartados inadequadamente no meio ambiente, 51 % da água utilizada é proveniente de rios, 30 % de lagos, lagoas e o restante de poços subterrâneos. Sendo que apenas 77 % da água consumida pela população era tratada.

Pesquisas da Associação Brasileira de Entidades do Meio Ambiente (ABEMA) mostram que até o ano 2000 aproximadamente 80 % dos esgotos do país não recebiam qualquer tipo de tratamento, contribuindo seriamente para a poluição de corpos de água potável (ABEMA,2000).

De todo o volume de água do planeta, 95 % está nos oceanos e mares e apenas 5 % é água doce. Desses últimos 5 %, 4,7 % estão sob forma de geleiras sendo somente 0,3 % diretamente aproveitável, com predominância de águas subterrâneas. No Brasil, encontram-se 8 % do total de água doce, diretamente aproveitável, do mundo, sendo que 80 % está localizada na região amazônica, onde se encontram apenas 5 % da população.

Em 2001, o Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento (SNIS) realizou um diagnóstico dos serviços de água e esgoto e constatou que apenas 25,6 % dos esgotos são tratados no Brasil. Esses dados mostram como existe um grande descaso nas políticas públicas com relação ao tratamento de efluentes (BERNARDO, 2005).

Do ponto de vista tecnológico, todo tipo de água, independente de sua fonte e da sua qualidade, teoricamente pode ser transformada em água potável, porém, os custos envolvidos, qualidade de manutenção e operação dos sistemas de tratamento podem inviabilizar o projeto (SPERLING, 1996).

A tecnologia de tratamento de efluentes está diretamente ligada a reações biológicas. Estes processos buscam reproduzir os efeitos naturais que ocorrem em um corpo d'água qualquer. É constatado que em ambientes aquáticos ocorre uma série de reações redox com a participação de diversos elementos redox-sensíveis, como o C, H, O, N, S, Fe e Mn. A grande maioria dessas reações é mediada diretamente ou indiretamente por microorganismos (MOZETO, 2002). Na natureza, a matéria orgânica presente no leito d'água é convertida (oxidada) em produtos "mineralizados" inertes por mecanismos puramente naturais, chamados de autodepuração, que ocorrem por via aeróbia ou anaeróbia. Em uma estação de tratamento de esgotos os mesmos processos ocorrem, porém com a introdução de tecnologia, o que permite um controle dos parâmetros operacionais de forma a otimizar esses fenômenos (SPERLING, 1996).

Processos aeróbicos utilizam o oxigênio dissolvido no meio com aceptor de elétrons transformando a matéria orgânica em CO₂ e H₂O, já o anaeróbio emprega, por exemplo, algumas formas de carbono, enxofre e/ou nitrogênio como aceptores de elétrons, oxidando a matéria orgânica, majoritariamentea CO₂ e CH₄ (SPERLING, 1996). Dentro da química ambiental, CO₂, H₂O e CH₄ são considerados minerais, por isso é dito que a matéria orgânica foi mineralizada e como consequência ocorre a redução da DBO (Demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio).

Por se referir a formas de tratamento de efluentes baseadas em microrganismos vivos, o sucesso da remoção da matéria orgânica está ligado à manutenção da vida dentro dos reatores. Portanto, o controle das variáveis de processo deve ser bem realizado, sendo que variações bruscas de temperatura e pH podem, em poucos minutos, inativar as bactérias presentes no lodo (fase ativa, composta por células e partículas sólidas) do reator (HEWER, 2010). Ainda, de acordo com Hewer (2010), compostos com elevada toxidade (como por exemplo, organoclorados, fenóis e outros) não podem ser tradados por meios convencionais, já que eles provocam a diminuição da população dos microrganismos e/ou modificação de seus metabolismos, o que culmina em impedir a remoção da matéria orgânica. Sendo assim, novas tecnologias vêm sendo testadas para substituição destes processos convencionais, quando as características do efluente e/ou os custos com controles operacionais se tornarem limitantes para o processo. Dentre estes novos estudos os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm tendo destaque.

2.2- Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados surgiram por volta de 1970 como uma tecnologia alternativa para oxidação de compostos orgânicos resistentes aos tratamentos convencionais. Estes processos são baseados na formação do radical hidroxila (OH), sendo que a produção desta espécie química pode ser via luminosa, química, térmica ou utilizando outra forma de energia (XIAO, 2015).

Radicais são compostos formados pela quebra homogênea de uma ligação química (homólise), ou seja, durante a quebra da ligação, cada átomo fica com um elétron. Se durante o rompimento da ligação um dos átomos ficar com o par de elétrons ligantes, diz-se que essa quebra ocorreu de forma heterogênea (heterólise) e, como consequência, formam-se ânions. As reações abaixo representam a homólise e a heterólise do ácido clorídrico.

HCl
$$\longrightarrow$$
 H⁺ + Cl⁻
8 elétrons na última camada
HCl $\xrightarrow{>200 \circ C}$ H⁻ + Cl⁻
1 elétron 7 elétrons na última camada
(2.2)

Uma gama de processos oxidativos avançados tem como principal reagente o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Este reagente se torna muito eficiente neste tipo de tecnologia devido à facilidade em se quebrar a ligação "O-O" e consequentemente formar dois radicais hidroxila. Isso pode ser exemplificado pelo baixo valor da variação da Energia de Gibbis (Δ G) para a homólise desta ligação, mostrado na Tabela 2 (CLAYDEN, 2001).

A grande maioria dos radicais são altamente reativos, pois eles possuem um elétron desemparelhado. Estes elétrons são, normalmente, muito instáveis. Isso significa que radicais usualmente possuem um tempo de meia vida curto, ou seja, duram pouco tempo antes de iniciarem uma cadeia de reações, além de não possuírem seletividade (CLAYDEN, 2001). Ou seja, reagem com quase todos os tipos de compostos, orgânicos ou inorgânicos.

Outra característica que justifica o interesse dos pesquisadores nos radicais hidroxilas é o seu elevado potencial de redução ($E^{\circ} = 2,8$ V). Esta propriedade confere ao 'OH uma elevada cinética para reações de oxidação, principalmente para compostos orgânicos. Observa-se constantes de velocidade entre 10^6 e 10^{10} L.mol⁻¹s⁻¹ que são da mesma ordem de grandeza da sua difusividade em meio aquoso ($D_{AB} = 7x10^9$ L.mol⁻¹.s⁻¹) (LEGRINE,1993). Essa proximidade entre as duas constantes confere instantaneidade às reações, o que é uma vantagem considerável frente aos processos convencionais de tratamentos de efluentes, em que reações microbiológicas requerem elevados tempos de reação.

Ligação	ΔG para X-Y \rightarrow X' + Y
X-Y	kJ.mol ⁻¹
H-OH	498
H ₃ C-H	435
H ₃ C-OH	383
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	298
CH ₃ -Br	293
OH-OH	213

Tabela 2: Energia de Gibbis para formação de radicais (CLAYDEN, 2001).

Processos oxidativos avançados podem ser classificados de acordo com sua forma de reação em Homogêneo ou Heterogêneo:

- POAs Homogêneos: Neste tipo de processo, as reações ocorrem por todo o meio de reacional. O reagente precursor do radical hidroxila está na mesma fase que o efluente, ou seja, se o efluente é líquido o catalisador também será líquido;
- POAs Heterogêneos: Processos em que o precursor se encontra em fase sólida diferentemente do efluente que pode ser líquido ou gasoso. Neste caso, a reação de geração do OH ocorre na superfície do sólido.

Segundo Claydem (2001) reações radicalares ocorrem por três mecanismos básicos:

1° Transferência de elétrons: Onde um radical transfere seu elétron desemparelhado para uma molécula de elétrons emparelhados, tendo como produtos ânions ou moléculas neutras;

- 2° Abstração de Hidrogênio: O radical abstrai um hidrogênio em compostos orgânicos com consequente formação de uma molécula neutra e outro radical;
- 3° Adição Eletrofílica: O radical é incorporado à cadeia carbônica resultando em um novo radical.

Os três mecanismos propostos anteriormente podem ser descritos segundo as seguintes equações:

ΟH·	+	M ⁿ →	$OH_{aq}^{-} +$	M^{n-1}	(Transferência Eletrônica)	(2.3)
OH [.]	+	R-H →	H_2O +	R·	(Abstração de Hidrogênio)	(2.4)
ΟH·	+ R	$R_2C=CR_2$ \longrightarrow	$\cdot R_2C = C(O$	H)R ₂	(Adição Eletrofílica)	(2.5)

Onde "M" é um ion inorgânico e "R" é uma cadeia carbônica qualquer.

Em meios onde estão presentes compostos orgânicos e inorgânicos, as reações por "abstração de hidrogênio" e "adição eletrofílica" ocorrem de forma preferencial devido à alta energia de ativação requerida nas reações de "transferência eletrônica" (HEWER, 2006).

Quando a produção de radicais hidroxilas é proporcionada pela incidência de luz e posterior absorção de fótons pelos catalisadores o processo é chamado de fotocatálise.

2.3- Fotoquímica.

A fotoquímica ou fotocatálise se origina em meados de 1970, quando um trabalho de Fujishima e Honda (1970) mostrou a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água pela irradiação de uma suspensão de TiO₂. Poucos anos depois, Pruden e Ollis (1973) foram os primeiros a comprovar a capacidade de mineralização de compostos orgânicos (Clorofórmio e Tricloroetileno) pela irradiação de uma suspensão de TiO₂. Desde então vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de promover a descontaminação de efluentes utilizando a fotocatálise (NOGUEIRA, 1998).

Segundo a Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA,1998), a fotocatálise pode ser classificada da seguinte forma:

• Ultravioleta em vácuo (UVV): Este processo consiste na fotólise da água utilizando luz ultravioleta, com comprimento de onda menor que 190 nm, sob a

ação de vácuo para produção de OH e hidrogênio radical (H[•]). A descontaminação tem se mostrado eficaz em efluentes aquosos e gasosos com alta umidade.

- Ultravioleta/Processos oxidativos: Normalmente envolvem a formação de radical hidroxila pela irradiação de compostos oxidantes comuns como o peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) e ozônio (UV/O₃). Esses processos já estão disponíveis comercialmente há alguns anos, inclusive existem variações desses sistemas, como por exemplo, UV/H₂O₂/O₃ ou UV/H₂O₂/catalisador.
- Foto-Feton: Caracterizado pela decomposição do H₂O₂ utilizando íons ferrosos ou férricos sob condições ácidas e irradiação de luz. A taxa de remoção de compostos orgânicos em sistemas Fe(II)/H₂O₂ e Fe(III)/H₂O₂ são aumentadas consideravelmente pela incidência de radiação na região do ultra violeta próximo e visível. Estes processos já são conhecidos há anos e por isso já existem versões comerciais disponíveis no mercado há algum tempo.
- Processos oxidativos sensibilizados: Estes processos são divididos em duas • classes "corantes-sensibilizado" e "semicondutores sensibilizado". Nos processos corante-sensibilizados a energia proveniente de um fóton é absorvida pelas moléculas de corante, onde são excitadas a um estado eletrônico de energeticamente mais alto. O corante excitado, então, transfere uma parte dessa energia a outras moléculas provocando uma sequência de reações químicas. Quando o oxigênio dissolvido recebe essa energia ele é convertido em duas moléculas de oxigênio elementar ($O_2 \rightarrow O + O$). Oxigênio, na sua forma simples, é um poderoso oxidante ($E^{\circ} = 2,42 \text{ eV}$). Já, em processos de semicondutores-sensibilizados, os semicondutores são utilizados para degradar contaminantes via reações redox, induzidas pela incidência de luz. Essas reações envolvem a formação de um elétron excitado na banda de condução (e_{bv}) e uma vacância na banda de valência (h_{bc}) . Neste processo, a disponibilidade de OH é aumentada pela adição de oxidantes como H₂O₂ e O₃. Este processo é comumente chamado de Fotocatálise Heterogênea.

2.4 - Fotocatálise Heterogênea.

A base da fotoquímica está na formação de sítios oxidativos (h_{bv}^+) e redutores (e_{bc}^-) na superfície do catalisador que, para serem capazes de gerar esses sítios, devem ser semicondutores, conforme dito anteriormente (BRANDÃO, 2008).

Semicondutores são sólidos que possuem condutividade intermediária entre materiais condutores e isolantes. Eles são caracterizados por duas bandas energéticas; a banda ou camada de valência (BV) de baixa energia, e a banda de condução (BC) que possui alto valor energético. A energia que separa a banda de condução da banda de valência é chamada Band Gap (Eg). Esses valores energéticos são quantizados e específicos para cada material (EPA,1998).

Os principais materiais utilizados nos estudos de fotocatálise heterogênea são: CdS, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO e TiO₂. Dentre eles o Dióxido de Titânio ou Titânia (TiO₂) tem se mostrado uma boa alternativa frente aos outros compostos (HEWER, 2010).

Ainda segundo Hewer (2010), as características que atraem a atenção dos pesquisadores para a titânia são: estabilidade química, biológica, estabilidade fotocatalítica, baixo custo e fácil produção. Na prática, essas qualidades significam que este composto não apresenta riscos ao ambiente e à saúde humana, além de ser inerte a uma vasta gama de compostos químicos, ou seja, ele pode ser aplicado em diferentes tipos de efluentes sem sofrer reação química. Por ser estável fotocataliticamente ele não é degradado quando exposto a irradiações no comprimento do visível ou ultravioleta, ele sofre apenas excitação eletrônica sem perder suas características básicas.

O TiO₂ pode se apresentar na natureza em três fases polimorfas: brookita, rutilo e anatase. Sendo que a diferença básica entre estas fases é sua célula primária. Como a brookita é estável apenas em condições muito específicas de temperatura e pressão, as fases rutilo e anatase são as mais comunmente encontradas. As estruturas das fases rutilo e anatase estão apresentadas na Figura 1 (BRANDÃO, 2008).

A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente e a sua transição a partir da fase anatase é esperada em temperaturas na faixa de 800 °C. Essa temperatura pode variar devido à concentração de defeitos no *"bulk"* e na superfície, tamanho de partícula e pressão (BRANDÃO, 2008).

Conforme mostrado na Figura 1, o dióxido de titânio é formado por íons Ti⁴⁺ circundados por seis átomos de O²⁻ agrupados em geometria octaédrica. Ambos polimorfos

possuem simetria tetragonal sendo que, na fase rutilo, a célula unitária é composta por um octaedro e na fase anatase existem dois octaedros por estrutura cristalina (BRANDÃO, 2008).

Essa variação na estrutura das fases cristalográficas é causada por distorções no octaedro da fase anatase, causando um alongamento de sua célula unitária e consequentemente uma menor densidade, 3,830 g.cm⁻³ contra 4,240 g.cm⁻³ para a fase rutilo (BRANDÃO, 2008).

Existe um consenso no meio científico que a fase anatase é mais ativa fotoquimicamente que a fase rutilo, no entanto, não há um consenso sobre sua explicação. Em estudos recentes com filmes de TiO₂ foi mostrado que possivelmente essa diferença de atividade está relacionada a maior capacidade da fase anatase em transportar elétrons excitados do interior do sólido até sua superfície, o que pode estar ligado à orientação das partículas e a transferências de cargas de forma anisotrópica (LUTTREL *et al.*, 2014). Segundo LUTTREL *et al.* (2014), a fase rutilo possui um "*band gap*" mais alto que a fase anatase (Eg = 3,2 eV) e por isso o TiO₂ na fase anatase é o composto fotocatalítico mais usado na degradação de poluentes orgânicos em todo mundo.



Figura 1: Estruturas cristalinas do rutilo e anatase (BRANDÃO, 2008).

Segundo a EPA (1998) o mecanismo proposto para a ação fotocatalítica de TiO₂ pode ser resumido na Figura 2.

Quando o TiO₂ absorve um fóton de energia igual a 3,2 eV, o elétron alocado na banda de valência (BV) é excitado para a banda de condução (BC) gerando um elétron excitado e uma vacância na camada de valência. Essa vacância exerce a função de uma carga positiva, então esse é o chamado "par elétron-vacância" (e_{bc} -/ h_{bv} ⁺), citado anteriormente, que age como um par redox. A partir do momento que o TiO₂ se encontra excitado uma sequência de reações radicalares podem ocorrer, sendo que o ponto de partida ocorre quando existe em solução uma base de lewis (doador de elétrons) ou um ácido de lewis (aceptor de elétrons). Visto que, que o primeiro irá reagir com o sítio h_{bv}^+ e o segundo com o sítio e_{bc}^- (FERREIRA, 2005).



Figura 2: Mecanismo de ação fotocatalítica (FERREIRA, 2005).

Toda a cadeia de reações que ocorrem a partir da irradiação do TiO_2 são mostradas nas equações 2.6 a 2.13. Deve-se atentar para a quantidade de produtos radicalares intermediários que são formados (HEWER, 2010).

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$
 (2.6)

$$O_2 + H^+ \to HO_2$$
 (2.7)

 $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{2.8}$

 $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + HO \tag{2.9}$

$$H_2O_2 + O_2^{-} \rightarrow OH^{-} + HO^{-} + O_2$$
(2.10)

$$H_2O_2 + h^+ \rightarrow H^+ + HO \tag{2.11}$$

$$OH + h^+ \to HO \tag{2.12}$$

$$e^- + h^+ \rightarrow Calor$$
 (2.13)

A Equação 2.13 mostra a possível recombinação do par elétrons-vacância com liberação de calor e retorno do catalisador ao seu estado mais estável. Essa reação deve ser evitada (através do excesso de oxigênio dissolvido), pois dessa forma a reação 2.6 sempre ocorrerá iniciando as reações em cadeia.

O comprimento de onda (λ) necessário para a excitação de um elétron da titânia é de 387 nm conforme a fórmula abaixo, o que corresponde ao comprimento de onda ultravioleta próximo ou UV-A (FERREIRA, 2005).

$$\lambda = \frac{\mathbf{h} \cdot \mathbf{c}}{\mathbf{h}_{\mathrm{v}}} \tag{2.14}$$

$$\begin{split} \lambda &: \text{comprimento de onda (nm)} \\ \text{H} : \text{Constante de Planck} = 4,136 \text{ c } 10^{-15} \text{ (eV.s}^{-1}) \\ \text{c} : \text{velocidade da luz} = 2,998 \text{ x } 10^8 \text{ (m.s}^{-1}) \\ \text{h}_{\nu} : \text{energia de ativação TiO2} = 3,2 \text{ (eV)} \end{split}$$

Portanto, algumas variáveis de reação devem ser controladas de forma a se obter a melhor eficência fotocatalítica.

2.5 - Fatores que influenciam a fotocatálise heterogênea.

Em geral, os processos fotocatalíticos heterogêneos devem ocorrer de forma controlada. As variáveis de controle como: pH, temperatura, concentração de substrato, concentração de catalisador e o comprimento de onda da luz incidente devem ser bem monitorados e controlados, pois eles afetam diretamente a eficiência do processo de remoção de matéria orgânica (HEWER, 2006).

2.5.1- pH.

O pH, em alguns casos, é o principal fator de influencia sobre a taxa de degradação do substrato (WANG, 1991 *apud* FERREIRA, 2005), pois ele gera alterações na interface semicondutores/líquido acarretando variações no potencial redox, além de em alguns casos ele alterar quimicamente o composto a ser degradado.

2.5.2- Temperatura

Sistemas fotocatalíticos apresentam energia de ativação baixa, na faixa de alguns kJ.mol⁻¹, em temperaturas entre 20 °C e 80 °C, portanto, ele funciona bem em temperatura ambiente, não havendo necessidade de aquecimento. (HERRMANN, 1999 *apud* FERREIRA, 2005).

Para temperaturas entre -40 °C e 0 °C a energia de ativação para a dessorção dos produtos cresce muito. Dessa forma, a atividade catalítica é desfavorecida. Por outro lado, para temperaturas acima de 80 °C a adsorção dos reagentes se torna desfavorável, acarretando em redução da atividade (HEWER, 2010), como apresentado na Figura 3.



Figura 3: Variação da atividade catalítica com a temperatura (HEWER, 2010).

2.5.3- Concentração do substrato

Em fotocatálise heterogênea, a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração do substrato até certo ponto onde a taxa de degradação não é mais afetada, ou seja, a reação passa a ser de ordem zero em relação à concentração inicial do poluente (FERREIRA, 2005).

A literatura sugere que em meios concentrados o catalisador pode saturar, ou seja, ter seus sítios completamente recobertos pelo substrato. Outro ponto a ser observado é que os compostos orgânicos presentes no meio podem competir com o catalisador na interação com a radiação incidente (HEWER, 2010). O gráfico da Figura 4 representa este efeito.



Figura 4: Relação entre a taxa de remoção e a concentração inicial do substrato (HEWER, 2010).

2.5.4 - Concentração do Catalisador

A velocidade de reação costuma ser diretamente proporcional à concentração de catalisador, pois quanto maior a quantidade de catalisador no meio, maior número de sítios ativos é gerada pela incidência da luz. No entanto, a partir de certo limite ocorre o efeito de espalhamento da luz ao contrário da absorção. Uma grande quantidade de material particulado em suspensão irá impedir a penetração da luz no interior do reator, diminuindo assim, a taxa de remoção. O perfil do gráfico de taxa de "remoção X concentração" do catalisador está apresentado na Figura 5.



Figura 5: Relação entre a concentração do catalisador e a taxa de reação (HEWER, 2010).

2.5.5 - Comprimento de onda.

A velocidade de reação depende diretamente do espectro e absorção do catalisador, onde o ponto de inflexão da curva corresponde ao valor do band gap (Eg) do catalisador. O comprimento de onda e o valor de "Eg" se correlacionam através da Equação 2.14. É necessário que outros compostos em solução absorvam em comprimentos de onda diferente do catalisador para se obter o máximo de eficiência (Figura 6).



Figura 6: Dependência da velocidade de reação com o comprimento de onda (HEWER, 2010).

2.6- Suportes para a fase ativa

Catalisadores podem ser mássicos ou suportados, mássicos são aqueles em que toda sua massa é composta de substâncias ativas (fases ativas), como por exemplo, o TiO₂ utilizados por Fujishima e Honda (1970), e Pruden e Ollis (1973).

Catalisadores suportados são aqueles onde a fase ativa está dispersa em um suporte. Um exemplo para esse sistema pode ser apresentado pelo processo de craqueamento da Nafta através do catalisador de platina suportada em alumina (FIGUEIREDO, 1987 *apud* BARROCO, 2009).

A utilização de catalisadores suportados, além de se apresentar como uma solução econômica, diminuindo sua quantidade e, portanto, do custo do metal ativo, se apresenta como uma interessante alternativa para se aumentar a relação atividade por massa de fase ativa através da melhoria da dispersão e, interação metal-suporte. Os suportes são de grande importância para a introdução das fases metálicas ativas, devendo proporcionar ao catalisador as seguintes características: (a) melhorar as propriedades mecânicas; (b) contribuir na dissipação de calor gerado durante a reação; (c) aumentar a resistência ao envenenamento; (d) prevenir a sinterização, (e) dispersar as fases ativas. Portanto, a otimização ou a síntese de novos suportes e catalisadores é de grande interesse na catálise, sendo o principal objetivo a obtenção de materiais com propriedades específicas para cada tipo de reação.

Segundo Carvalho (2014), as principais características a serem observadas em um suporte são:

- Características químicas: estas são baseadas na composição química (pH, carga da superfície, natureza hidrofílica ou hidrofóbica, efeito redutor e a presença de ions metálicos)
- Características mecânica e térmica: que referem ao comportamento em altas temperaturas, resistência à compressão, tamanho de partícula, diâmetro de poro, área superficial, abrasividade, velocidade de sedimentação e etc.
- Características morfológicas: associadas à porosidade do material, podendo ser poroso ou não, distribuição de poros, ou estruturados em forma de gel.

Alta estabilidade térmica e mecânica, e alta área superficial são as características mais comuns entre os suportes. Já que, suportes com alta área superficial garantem uma distribuição mais uniforme da fase ativa no meio, o que é muito importante no caso de fases ativas de alto custo. As resistências mecânicas e térmicas dos suportes também garantem uma maior estabilidade dos catalisadores, evitando a sinterização pela ação da temperatura e possíveis perdas por quebra dos materiais. Os suportes também auxiliam na seletividade dos catalisadores, como, por exemplo, quando peneiras moleculares são utilizadas. Existem relatos na literatura em que as interações entre os suportes e a fase ativa resultem em atividades catalíticas superiores a aquelas apresentadas pela fase ativa pura (BARROCO, 2009).

Os compostos a base de sílica e alumína são os mais utilizados, pois apresentam baixo custo, são encontrados em diversas faixas de tamanho de partícula, diâmetro e distribuição de poros. Outro ponto a favor destes materiais é que a química de superfície é bem conhecida (MARQUES, 1998). Dentre os óxidos mais estudados destacam–se SiO₂, MgO, ZrO₂, TiO₂, CeO₂ e alguns óxidos mistos (DAHAR et al., 2003). Alguns desses óxidos como ZrO₂ (MAITY et al., 2000), TiO₂ (DATYE et al., 1996) e CeO₂ (GULKOVÁ e VÍT, 1995) mostraram efeitos excelentes na atividade de catalisadores em diversas reações. Por outro lado, a baixa área superficial, estabilidade térmica limitada e propriedades mecânicas inadequadas para o processo não tem permitido a sua exploração industrial.

Com o objetivo de superar essas deficiências, óxidos mistos desses materiais ou com γ -Al₂O₃ tem sido usado como suporte de maneira a aproveitar as vantagens e características de cada um dos sistemas, tais como: SiO₂-Al₂O₃ (DHAR et al., 1994), ZrO₂-Al₂O₃, TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂, TiO₂-SiO₂, SiO₂-CeO₂, Al₂O₃-CeO₂ (HANPRASOPWATTANA et al., 1998 apud DHAR et al., 2003 e GULKOVÁ e VÍT, 1995). Dentre os inúmeros suportes óxidos, a céria (CeO₂) tem se mostrado eficiente como suporte para catalisadores em inúmeras reações devido a sua alta estabilidade em uma ampla faixa de temperatura, mobilidade de oxigênio, diminuição na formação de coque, caráter ácido-base, propriedade redox e melhor interação metal-suporte.

Assim, o desempenho dos catalisadores em termos de atividade e seletividade, depende das propriedades do catalisador específico utilizado, tais como: concentração e tipo das espécies ativas, propriedades dos suportes e método de síntese, condições de reação, natureza e concentração dos compostos a serem degradados presentes na carga de alimentação. Para otimizar o desempenho dos catalisadores, esse conjunto de variáveis deve ser levado em consideração. Desta forma, a busca por novos tipos de suportes vêm sendo estratégica visto que, esses materiais quando empregados podem gerar produtos de alto grau de pureza, com o consequente menor impacto ao meio ambiente.

Em relação a outros suportes, estudos recentes apresentam metodologias para síntese de materiais mesoporosos com propriedades texturais otimizadas, assim como a utilização do método sol-gel, a partir da qual se obtém a SBA-15 e outros óxidos com alta área superficial. A metodologia de preparação dos catalisadores, também, é uma ferramenta muito importante e que se deve levar em consideração.

2.6.1 - Peneira molecular Mesoporosa – SBA-15.

Materiais porosos são chamados de peneiras moleculares, pois possuem a capacidade de ser impermeáveis a alguns compostos e permeáveis a outros (seletividade de forma), desde que estes tenham tamanho de partículas menores que seus poros (SENA, 2012).

Segundo a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC) a classificações para os materiais porosos está de acordo com o diâmetro médio de seus poros. Os materiais microporosos (< 2,0 nm), mesoporosos (2 - 50 nm) e macroporosos (> 50 nm). Dentre os microporosos destacam–se as zeólitas que foram as primeiras peneiras moleculares descobertas.

Devido à estreita faixa de diâmetro de poros, os materiais microporosos apresentam limitações de aplicação. Sendo assim, em 1992 cientistas da Mobil Oil Corporation desenvolveram a classe de materiais mesoporosos de altas áreas superficiais chamados de M41S. Dentre estes materiais estão a MCM-48, MCM-50, MCM-41 (GRECCO, RANGEL e GONZALES, 2012). Outro suporte a base de sílica que tem chamado a atenção dos cientistas é a SBA-15, sintetizada por ZHAO (1998), sendo que essa e a MCM-41 apresentam estruturas muito semelhantes e serão discutidos com mais detalhes.

Tanto a MCM-41 quanto a SBA-15 são materiais a base de sílica (SiO_2) que possuem uma estrutura de poros hexagonal bem ordenada. A diferença entre eles é que a primeira possui mesoporos em duas direções (2D), ou seja, cada poro é independente do outro conforme apresentado na Figura 7. Enquanto a última, pode possuir uma estrutura de poros 2D ou 3D, ou seja, além dos mesoporos ela pode possuir microporos (0,5 - 2 nm) que unem os mesoporos entre si, de acordo com o polimero direcionador utilizado na síntese.

A superfície da sílica é rica em grupos silanóis (Si-OH) e, uma das formas de incorporação de óxidos metálicos nestes materiais é pela reação com alcooxidos, sob pH controlado e posterior calcinação. Como, por exemplo, o alcooxido de titânio (AIROLDI e FARIAS, 2004).



Figura 7: Estrutura hexagonal da MCM-41 e da SBA-15 (GRECCO, 2012).

O controle de pH deve ser feito de acordo com o ponto isoelétrico dos materiais envolvidos. Sabendo que, em pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) a superfície se encontra carregada positivamente e em pH acima deste ponto a superfície terá cargas negativas. Dessa forma, o pH deve ser controlado na maneira ideal para que suporte e material a ser impregnado tenham cargas opostas. A Tabela 3 mostra os pontos isoelétricos de alguns materiais

pH (Isoelétrico)
2,0
9,0
4,7
12,0
7,0
5,0

Tabela 3: Pontos isoelétricos de alguns Materiais (AIROLDI e FARIAS, 2004).

Observando a Tabela 3, para a impregnação de TiO_2 em SiO_2 o pH deve ser controlado entre 2 e 5 para que seja garantido atração eletrostática entre os dois materiais.

Segundo Airoldi (2004), o isopropóxido de titânio (Ti(OR)₄) é um alcooxido altamente hidrolisável e a velocidade de formação de partículas se dá segundo a Equação 2.15.

$$-r_a = k[Ti(OR)_4]^*[H_2O]$$
(2.15)

Sendo que o processo de hidrólise e condensação ocorre, respectivamente, por:

$$Ti(OR)_4 + 3 H_2O \rightarrow Ti(OR)(OH)_3 + 3 RHO$$
(2.16)

$$Ti(OR)(OH)_3 \rightarrow TiO_2.xH_2O + (1-x)H_2O + RHO$$
(2.17)

Sendo que "R" é um radical Etil conforme estrutura apresentada na Figura 8.



Figura 8: Estrutura do isopropoxido de titânio (Sigma Aldrich).

Posterior a hidrólise do óxido de titânio, em pH entre 2-5, ele irá reagir com a superfície da SBA-15 da seguinte forma:

$$TiO_2.xH_2O + Si-OH \rightarrow Si-O-Ti (H_2O)_{x-1} + H_2O$$

$$(2.18)$$

$$TiO_2.xH_2O + SiCe-OH \rightarrow SiCeO-Ti (H_2O)_{x-1} + H_2O$$

$$(2.19)$$

As reações 2.18 e 2.19 propõem uma possível reação do titânio com a superfície da SBA-15 dopada com diferentes teores de cério. Esta metodologia de impregnação é denominada de adsorção hidrolítica.

2.7 - Dióxido de Cério - CeO₂

O cério é um elemento químico que faz parte da família dos latanídeos que juntos com o escândio (Sc) e o ítrio (Y) formam o grupo das terras raras. Dentre esses materiais, o Cério é o mais abundante na crosta terrestre, sendo o 26° elemento de maior ocorrência, ele existe na crosta terrestre em concentrações próximas a do Níquel (Ni) e do Cobre (Cu) - 60 ppm - (MARTINS *et al.*, 2007).

Compostos de cério possuem várias aplicações como: eliminador de impurezas em processos metalúrgicos, semicondutores em céluas combustíveis e em catálise. Dentro das aplicações catalíticas o dióxido de cério (CeO₂) se destada devido a sua versatilidade, ele vem sendo aplicado, por exemplo, como eletrólito sólido, material para polimento e aditivo cerâmico (MUCCILLO *et al.*, 2005). Segundo Martins e colaboradores (2007), uma das aplicações do dióxido de cério em processos catalíticos ocorre na depuração de emissões gasosas de veículos automotores onde, catalisadores são posicionados na tubulação de descarga dos gases provenientes da combustão interna nos motores, a fim de degradar hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, devido à toxicidade desses compostos. Nestes sistemas, o CeO₂ possui a função de promotor ou estabilizador das reações, ou seja, o cério tem a função de fornecer oxigênio de sua própria rede quando a mistura está deficiênte em O₂ e, por outro lado, ele pode ter sua superfície reoxidada afim de "absorver" a concentração de oxigênio em excesso no meio reacional (conforme mostrado nas Equações 2.20 a 2.24).

$$CeO_2 + xCO \rightarrow CeO_{2-x} + xCO_2 \tag{2.20}$$

$$CeO_2. + C_xH_y \rightarrow CeO_{2-(2x+0,5y)} + xCO_2 + yH_2O$$

$$(2.21)$$

$$\operatorname{CeO}_2 + \operatorname{xNO} \to \operatorname{CeO}_2 + 0.5 \operatorname{xN}_2$$
 (2.22)

$$CeO_2 \rightarrow CeO_{2-x} + 0.5xO_2$$
 (2.23)

$$CeO_{2-x} + 0,5xO_2 \rightarrow CeO_2 \tag{2.24}$$

Ainda segundo Martins e colaboradores (2007), o dióxido de cério ou céria, assim como a titânia, é um óxido semicondutor e, portanto, pode ser aplicado em fotocatálise heterogênea. Sua energia de ativação ou band gap é da faixa de 2,94 eV, o que possibilita ser ativado com radiações com comprimento de onda na região do visível. Economicamente, essa

pode ser uma característica interessante já que os reatores não precisariam ser iluminados por lâmpadas especiais e, sim por lâmpadas comuns ou mesmo luz solar.

Estudos mostram que óxidos mistos de cério e outros semicondutores, como o TiO_2 , agregam aos catalisadores características que podem aumentar a fotoatividade destes abrindo, assim, uma gama de oportunidade para estudos em fotocatálise heterogênea e oxidação por via úmida e gasosa (HEWER, 2010).

Segundo Hewer (2010), a aplicação de óxidos mistos de titânio e cério, pode facilitar a utilização da radiação visível em fotocatálise, pois um composto contendo 50 % de TiO_2 e 50 % de CeO_2 apresenta uma absorção em comprimento de onda igual a 460 nm. O que industrialmente seria uma grande vantagem visto que existe a possibilidade de um reator trabalhar sob radiação solar, ao contrário de utilizar lâmpadas ultravioletas.

De acordo com a Equação 2.14, a energia necessária para excitar os elétrons do óxido misto, 50% TiO₂-50%CeO₂, é de 2,69 eV. O que mostra que este composto teve seu band gap reduzido em comparação com o TiO₂ puro.

3 Objetivos

Os objetivos do presente projeto são preparar, caracterizar e avaliar catalisadores de TiO_2 suportados em uma matriz à base de sílica mesoporosa (SBA-15) capazes de promover maior desempenho na reação de fotodegradação de compostos orgânicos. Os objetivos específicos são:

- ✓ Preparação dos suportes do tipo SBA-15 e SBA-15-xCe via processo sol-gel, variando, neste último, o teor molar de CeO₂ no suporte (1,5 %, 1,0 % e 0,5 %).
- ✓ Preparar óxidos precursores dos catalisadores incorporados pela impregnação do óxido de titânio (TiO₂);
- ✓ Avaliar o impacto da incorporação de CeO₂ no suporte na dispersão de TiO₂;
- ✓ Caracterizar os suportes e os catalisadores preparados através das técnicas de Análise Termogravimétrica, Difração de Raios X, Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível e, Infravermelho Próximo, Adsorção/Dessorção de N₂, Fluorescência de Raios X.
- ✓ Avaliar os catalisadores na reação de fotodegradação utilizando como compostos modelos o alaranjado de metila e azul de metileno.

4 Materiais e Métodos

Para síntese dos suportes, dos catalisadores e os testes fotocatalíticos foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 4:

Reagente	Especificação	Fornecedor	
(Poli(etilenoglicol)-block-poli(propilenoglicol)-block-	P123	Bast	
poli(etilenoglicol)) (Pluronic)	30 % em massa	Dasi	
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98 %	Aldrich	
Ácido Clorídrico (HCl)	37 %	Aldrich	
Nitrato de cério hexahidratado (CeNO ₃ .6H ₂ O)	99 %	Aldrich	
Isopropóxido de Titânio (Ti(OR)4)	97 %	Aldrich	
Hidróxido de Sódio (NaOH)	P.A	CRQ	
Ácido Nítrico (HNO3)	65 %	VETEC	
Dióxido de Titânio (TiO ₂)	98 %	Dinâmica	
Alaranjado de Metila	P.A/ACS	NEON	
Azul de Metileno	P.A	NEON	

Tabela 4: Reagentes utilizados nas sínteses e nos testes fotocatalíticos.

4.1 - Preparação das Amostras

4.1.1 - Síntese dos suportes.

A SBA-15 dopada com CeO₂ foi preparada segundo o método descrito por Zhao (1998), adaptado para a incorporação da céria à estrutura da SBA-15.

O procedimento consistiu em dissolver o Pluronic em água, com pH controlado em 1,5, com uma solução de HCl (2 mol.L⁻¹) sob agitação por 4 horas à 40 °C. Posteriormente o CeNO₃.6H₂O foi adicionado e a solução resultante foi agitada por 1 hora. Na etapa seguinte, o pH foi controlado em 2 e o TEOS foi adicionado gota a gota permanecendo em agitação a 40 °C por mais 24 horas. Passado o tempo de agitação, adicionou-se a solução em uma
autoclave, que foi levada para uma estufa 100 °C por 24 horas. O gel resultante foi filtrado, lavado com água deionizada e álcool e seco em estufa a 100 °C por 12 horas. Ao final do processo o composto obtido foi calcinado, para a obtenção dos óxidos, a 500 °C por 5 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A Figura 9 aparesenta esse procedimento através de um diagrama de blocos.

A proporção molar utilizada foi a seguinte: $1SiO_2$:**0,016**Pluronic :**0,46**HCl :**123**H₂O. O teor de CeO₂ utilizado foi de 0,5, 1,0 e 1,5 % em massa. Os materiais obtidos foram nomeados da seguinte forma: SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-0,5Ce. Estes foram utilizados como suporte para a impregnação da fase ativa (Titânia) e o material resultante é considerado como sendo o catalisador (SBA-15-Ti, SBA-15-1,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-0,5Ce/Ti).



Figura 9: Diagrama de síntese dos suportes.

Estes materiais foram caracterizados por: Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), Análise Termogravimétrica (TG/DTA), Adsorção/Dessorção de Nitrogênio e Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível.

4.1.2 - Síntese do Catalisador

A impregnação do TiO₂ nos suportes foi planejada segundo o trabalho de Busuioc (2006), de forma a obter os melhores resultados na descoloração do alaranjado de metila. Neste trabalho, os autores propõem uma incorporação rápida e fácil do dióxido de titânio na superfície da sílica, conforme a Figura 10 (que está de acordo com a teoria apresentada no "item 2.6").

A síntese consistiu em hidrolisar 2,0 ml de isopropóxido de titânio em uma solução aquosa de ácido nítrico e em seguida controlou-se o pH entre 2-5. Posteriormente adicionou-se 1,0 g de suporte à solução deixando sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas. Após esta etapa, a solução foi lavada, com a ajuda de uma centrífuga e água destilada, até atingir o pH próximo de 6. O composto obtido passou por uma etapa de secagem a 60 °C por 2 horas e calcinado a 300 °C por 6 horas (10 °C.min⁻¹). A temperatura e o tempo de calcinação foram definidos com o objetivo de evitar a formação da fase rutilo, já que essa possui uma baixa atividade fotocatalítica, conforme dito anteriormente, Figura 10.



Figura 10: Diagrama de blocos da impregnação da fase ativa.

O procedimento descrito acima e apresentado na Figura 10 foi repetido para cada suporte (SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce, SBA-15-0,5Ce), mantendo a proporção de

titânio fixa. Dessa forma os catalisadores obtidos foram denominados de SBA-15-Ti, SBA-15-1,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti, SBA-15-0,5Ce/Ti. Estes materiais foram submetidos às mesmas técnicas de caracterização utilizadas para os suportes.

4.2 - Caracterização das Amostras

4.2.1 – Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

As análises termogravimétricas são de grande utilidade em catálise e em outras áreas da ciência. Esta técnica permite determinar a estabilidade térmica dos materiais, temperaturas de transição de fase, dentre outros. É possível obter informações sobre impurezas contidas no material e a temperatura ideal de calcinação (DENARI, 2012). Estas análises foram obtidas em um equipamento DTG-60H da marca Shimadzu®, no Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) - Campus Sede. A perda de massa e sua derivada foram obtidas em atmosfera de oxidante, com vazão de ar sintético 50,0 mL.min⁻¹, com a temperatura variando de 25 à 1000 °C.

4.2.2 - Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica que utiliza a emissão de radiação característica de cada elemento químico para quantificação dos mesmos em uma amostra. A análise de composição química foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais (Demat) do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) em Belo Horizonte-MG. O equipamento utilizado foi um EDX-720 da Shimadzu®, sob atmosfera de ar e colimador de 10 mm.

4.2.3 - Adsorção/Dessorção de N2

A técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio permite o cálculo de área superficial, assim como fornece informações sobre diâmetro e volume de poros de um material (ALLEN,1981). As medidas de área superficial e volume de poros dos suportes foram realizadas nodepartamento de Engenharia Química da UFSJ- Campus Alto Paraopeba (CAP). O equipamento utilizado foi um NOVA 1000e da Quantachrome Intruments®. As amostras dos suportes (SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-0,5Ce) foram degaseificadas a 300 °C por 2 horas.

Para os catalisadores (SBA-15-Ti, SBA-15-1,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-0,5Ce/Ti), as medidas área superficial e diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento NOVA 2200e da QuantacromeIntruments® no Demat-CEFET-MG em Belo Horizonte –MG. As amostras foram tratadas a 300 °C por 2 horas.

Tanto para os suportes quanto para os catalisadores, a medida de área superficial foi obtida pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e o diâmetro de poros por BJH (Barret, Joyner e Halenda).

4.2.4 - Difração de raios X

Esta análise consiste na interação entre os raios X e a matéria para determinar as características cristalográficas do material. Os diferentes compostos interagem de forma diferente com os raios X, formando difratogramas únicos, auxiliando na determinação estrutural da amostra em questão (TEIXEIRA, 2014). Os difratogramas foram obtidos no departamento de Engenharia Química da UFSJ - Campus Alto Paraopeba em um equipamento da Rigaku®, modelo MiniFlex 600, com tubo de cobre e filtro de níquel operando com radiação CuKα.

Os suportes foram analisados tanto em baixo ângulo quanto em alto ângulo, varredura de 0,80 a 5,00 °(2 θ) e de 10 à 80 °(2 θ), respectivamente, ao passo de 1 °(2 θ).min⁻¹. Os catalisadores foram analisados apenas em alto ângulo, utilizando o mesmo passo da análise do suporte.

4.2.5 - Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível e Infravermelho Próximo

A técnica de reflectância difusa é um tipo de análise espectral que pode ser realizada na região do ultravioleta (200 - 400 nm), visível (400 - 800nm) e infravermelho próximo

(800-2500 nm) (CARIOCA *et al.*, 2011). No presente trabalho, esta técnica foi realizada com o objetivo de avaliar o Band Gap dos catalisadores obtidos, para definição do comprimento de onda necessário para irradiação das amostras, e também obter informações estruturais dos compostos. Esta análise foi realizada no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) em um equipamento UV 3600 da Shimadzu®, utilizando uma esfera de reflectância de 60 mm revestida com sulfato de bário. A varredura foi feita de λ igual a 220 a 2500 nm, o que corresponde a região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR), ao passo de 10 nm.s⁻¹.

4.3- Testes Catalíticos

Os testes de fotoatividade foram realizados na UFSJ-CAP em uma câmara escura de fabricação própria. A câmara foi projetada para suportar um agitador magnético e o frasco de reação em batelada (Figura 11). A câmara foi confeccionada em madeira reciclada e possui cinco posições possíveis para lâmpadas, com acionamento externo, de forma que as cinco lâmpadas podem ser ligadas simultaneamente, caso seja necessário. O Frasco reacional utilizado possui uma camisa para circulação de água de refrigeração, para controle da temperatura do meio. Para manutenção da temperatura foi utilizado um banho termostatizado da marca SOLAB Científica® modelo SL 152/10.



Figura 11: (a) Dimensões da câmara reacional, em cm. (b) Montagem experimental.

Os experimentos foram realizados para duas concentrações diferentes de alaranjado de metila e uma de azul de metileno. As condições experimentais são mostradas na Tabela 5 (HEWER, 2006; BUSUIOC *et al.*, 2006; PURGAZHENTHIRAN *et al.*, 2013).

Conforme mostrado na Tabela 5, a lâmpada para realização do experimento deve emitir no comprimento de onda de 375 nm, que está dentro da região do UV-A (320-400 nm) no espectro eletromagnético. Para realização dos testes foram escolhidas lâmpadas de luz negra da marca OSRAM® com potência de 45 W.

Со	[Co] (mol.L ⁻¹)	[Cat] (g.L ⁻¹)	Tempo de Reação (h)	Volume de Solução (mL)	λ (nm)	Temperatura (°C)	рН
Alaranjado Metila	5,00 x 10 ⁻⁵	1,00	24,00	50,0	*375	25,0	5-6
Alaranjado Metila	2,50 x 10 ⁻⁵	1,00	12,00	50,0	*375	25,0	5-6
Azul Metileno	5,00 x 10 ⁻⁵	1,00	12,00	50,0	*375	25,0	6-7
Azul Metileno	1,00 x 10 ⁻⁴	1,00	12,00	50,0	*375	25,0	6-7

Tabela 5: Condições de reação para os testes realizados.

* O Comprimento de onda foi definido pela análise de reflectância difusa (item 4.2.4)

Co = Corante. [Co] = Concentração do corante. [Cat] = Concentração do catalisador.

A avaliação foi iniciada com a solução de corante e o catalisador sob agitação, sem a presença de luz. Este procedimento foi realizado para que os processos de adsorção e dessorção do corante na superfície do catalisador entrem em regime permanente (YANJUAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013). Portanto, chamamos a primeira hora do experimento de "Período Escuro", nessa hora apenas o efeito de adsorção é responsável pela redução na concentração do corante.

A partir de então, três lâmpadas foram ligadas para se iniciar a reação de fotocatálise para a descoloração dos corantes. As amostras foram coletadas a cada 1 hora, centrifugadas, filtradas e levadas para análise em um espectrofotômetro previamente ajustado para comprimento de onda igual a 463 nm (ponto de absorção máxima do alaranjado de metila) ou 665 nm (ponto de absorção máxima do azul de metileno) (PUGAZHENTHIRAN *et al.*, 2010). O cálculo de concentração do corante foi feito a partir de interpolação em uma curva de calibração.

O procedimento descrito acima foi repetido para todos os catalisadores sintetizados e para o TiO₂ puro. Outros dois testes, secundários, foram realizados para avaliação dos processos envolvidos na degradação dos corantes.

Os suportes SBA-15 e SBA-15-1,5Ce foram testados por 12 horas com o alaranjado de metila ($[Co] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). O objetivo desta avaliação foi investigar se a descoloração está ocorrendo apenas pela atividade dos catalisadores ou se existem outros mecanismos atuantes (apresentado no Anexo I).

Os catalisadores SBA-15-Ti e SBA-15-1,5Ce/Ti foram testados por 72 horas (com alaranjado de metila, $[Co] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) com o objetivo de avaliar a capacidade total de remoção do corante (apresentada no Anexo II).

Conforme discutido no "item 2.4" e apresentado nas Equações "2.6" a "2.13", o mecanismo de reação proposto para formação de radicais hidroxilas, em sistemas fotocatalíticos, é iniciado pela doação de um elétron excitado do catalisador para o oxigênio dissolvido em solução. Dessa forma, todos os procedimentos foram realizados, desde o primeiro minuto, sob borbulhamento de ar a uma vazão de 6 - 7 L.min⁻¹,com o objetivo de manter o meio reacional sempre saturado com "O₂".

5 Resultados e Discussão

5.1 - Caracterização dos Suportes e Catalisadores

5.1.1 – Análise Termogravimétrica

Os suportes obtidos, SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-0,5Ce, foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTA). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12.

A Figura 12 mostra que a TG, assim como a DTA apresentam o mesmo perfil para todos os suportes. Notam-se dois grandes eventos de perda de massa, um endotérmico, com pico em torno de 60 °C e outro exotérmico com pico em torno de 200 °C. Nota-se, também, um terceiro evento endotérmico com máximo em temperaturas entre 700-800 °C que ocorre com baixa perda de massa. Na Tabela 6 são mostrados os dados das análises de TG/DTA dos suportes.



Figura 12: Análises de TG e DTA dos suportes: SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-0,5Ce.

O primeiro evento é endotérmico e ocorre em baixas temperaturas (até 136,9 °C), o que indica ser um evento de perda de umidade, já que a evaporação é endotérmica e a água não está ligada quimicamente a estrutura do material. Portanto, não seriam necessárias grandes quantidades de energia para retirá-la da estrutura (DENARI, 2012). O segundo evento pode ser atribuído à perda da matéria orgânica proveniente do TEOS e do Pluronic, utilizados na síntese, restando como resíduo apenas os óxidos SiO₂ e CeO₂. Segundo Denari (2012), a queima de matéria orgânica é um evento exotérmico e ocorre em temperaturas intermediárias, acima de 100 °C alguns compostos orgânicos já sofrem combustão. O terceiro evento, segundo Kuceba (2012), pode estar relacionando a condensação dos grupos silanois presentes na superfície da estrutura da SBA-15, percebe-se que o pico do terceiro evento é descolcado para valores de temperatura mais altos quando o cério é introduzido ao suporte. Esse fato indica que, provavelmente, o cério estabiliza as ligações Si-OH, necessitando de mais energia para rompê-las (KUCEBA, 2012).

		SBA-15	SBA-15 1,5Ce	SBA-15 1,0Ce	SBA-15 0,5Ce
	Т _і (°С)	25,0	34,8	25,0	33,07
0	Pico (°C)	59,2	56,9	59,4	59,6
ent	T _f (°C)	136,9	119,4	127,4	131,1
ы С С	M _i (mg)	5,45100	5,76798	6,55160	5,28130
-	M _f (mg)	4,83906	5,52003	5,95790	4,91188
	Perda (%)	11,23	4,30	9,06	6,99
	Т _і (°С)	136,9	119,4	127,4	131,1
0	Pico (°C)	203,6	200,5	205,6	208,2
ent	T _f (°C)	415,32	399,2	403,8	382,8
ь С С	M _i (mg)	4,83906	5,52003	5,95790	5,28130
5	M _f (mg)	3,83570	3,59151	4,52195	3,87230
	Perda (%)	20,73	34,94	24,10	26,68
	Т _і (°С)	415,32	399,2	403,8	402,13
9	Pico (°C)	703,7	733,2	767,2	728,19
3° Event	T _f (°C)	1000	1000	1000	1000
	M _i (mg)	3,84721	3,59270	4,51504	3,83770
	M _f (mg)	3,65690	3,34456	4,2513	3,57677
	Perda (%)	4,95	6,91	5,84	6,80

Tabela 6: Resumo dos dados da TG/DTA dos suportes.

 T_i = Temperatura inicial. T_f = Temperatura Final. M_i = Massa inicial do evento. M_f = Massa final do evento. Pico = Temperatura de maior velocidade de perda de massa. Perda = Variação de massa naquele evento

Pela análise da Figura 12 e da Tabela 6, percebe-se que os catalisadores não apresentam perda de massa significante, acima de aproximadamente 400 °C, e que os mesmos são estáveis termicamente até 1000 °C. Dessa forma, a calcinação dos suportes deve ocorrer a temperaturas superiores a 400 °C (a temperatura de calcinação foi de 500 °C, conforme mostrado no item 2).

Assim como os suportes, os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica (TG/DTA). Todas as amostras apresentaram perda de massa ocorrendo em duas etapas: a primeira ocorre de forma endotérmica com máximo em temperaturas próximas de 70°C, a segunda possui temperatura final variando de 450 a 598 °C. A partir desse ponto o catalisador apresenta perda de massa desprezível, podendo ser considerado estável termicamente (Figura 13).



Figura 13: Análises de TG/DTA dos catalisadores: SBA-15-Ti, SBA-15-1,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-0,5Ce/Ti.

No entanto, essa estabilidade diz respeito apenas à perda de massa, já que a DTA mostra um evento exotérmico, sem perda significativa de massa, em temperaturas próximas de 800 °C. Conforme discutido no "item 2.4" o TiO₂ possui uma fase termodinamicamente estável (rutilo, que possui baixa atividade fotocatalítica) que é formada nesta faixa de temperatura. Portanto, esta transição de fase é a possível justificativa para este terceiro evento. No entanto, também é possível perceber que o pico de transição de fase da fase anatase para rutilo é deslocado para temperaturas mais altas com a introdução do óxido de cério à estrutura. A literatura relata que o cério pode substituir o titânio na sua estrutura cristalina e consequentemente estabilizá-lo termicamente, dessa forma a transição de fase passa a ocorrer em temperaturas mais altas (CARMO, 2008).

A Tabela 7 mostra detalhadamente as faixas de temperatura e a perda de massa de cada evento. Assim como no suporte, o primeiro evento pode ser atribuído à água adsorvida na superfície (umidade) e o segundo atribuído a perda de resíduos orgânicos provenientes da síntese.

		SBA-15- Ti	SBA-15 1,5Ce/Ti	SBA-15 1,0Ce/Ti	SBA-15 0,5Ce/Ti
	Т _і (°С)	22,0	37,3	22,2	29,8
0	Pico (°C)	67,4	77,8	73,5	69,4
ento	Т _f (°С)	140,1	157	158,9	145,4
°.	M _i (mg)	6,56020	7,2334	7,15780	6,71330
-	M _f (mg)	5,55810	5,9261	6,17881	5,4116
	Perda (%)	15,28	18,07	13,68	19,39
	Т _і (°С)	140,1	157	158,9	145,4
0	Pico (°C)	-	-	-	-
ento	Т _f (°С)	463,3	472,0	450,0	598,8
。 Eve	M _i (mg)	6,5602	7,2334	6,17881	5,41160
7	M _f (mg)	5,33365	5,5865	5,7138	4,65093
	Perda (%)	18,70	22,77	7,53	14,06
Evento	Т _і (°С)	325,5	399,8	302,9	300,9
	Pico (°C)	759,8	798,3	810,9	789,89
ŝ	Т _f (°С)	1000	1000	1000	1000

Tabela 7: Detalhamento dos resultados de TG/DTA para os catalisadores.

 T_i = Temperatura inicial. T_f = Temperatura Final. M_i = Massa inicial do evento. M_f = Massa final do evento. Pico = Temperatura de maior velocidade de perda de massa. Perda = Variação de massa naquele evento Através da análise dos resultados (Tabela 7), pode-se concluir que a calcinação deve ser realizada com temperatura até 300 °C, por um período de tempo mais longo, para garantir a eliminação de qualquer resíduo orgânico proveniente da síntese e também prevenir a formação da fase rutilo. Dessa forma, a calcinação foi realizada a 300 °C por 6 horas (conforme citado no item 3.1.2).

5.1.2 - Fluorescência de Raios X

Os resultados das análises químicas, em porcentagem mássica, estão apresentados na Tabela 8.

Pelos dados apresentados pode-se observar que a céria foi incorporada ao suporte, com pequena variação do valor calculado, sendo que para o suporte SBA-15-1,0Ce houve uma variação maior em ralação ao valor esperado, 1,254 % contra 1,5 %, respectivamente. Essa variação ocoreu provavelmente devido a erro na pesagem dos reagentes. Percebe-se, também, que a calcinação foi eficiente já que o carbono não foi detectado, indicando que ele não está presente ou que está em concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento. O que indica que praticamente 100 % do material orgânico proveniente da síntese foi transformado em CO_2 e H₂O durante a calcinação.

Tabela 8: Composição química dos suportes (% em massa) obtida por Fluorescência de Raios X.

Suportes	SiO ₂ (%)	CeO ₂ (%)	Outros (%)
SBA-15	97,836	-	2,164
SBA-15-1,5Ce	98,596	1,254	0,149
SBA-15-1,0Ce	97,485	1,060	1,455
SBA-15-0,5Ce	97,571	0,544	2,185

*Os valores de porcentagem mostrados são mássicos.

A análise química dos catalisadores mostrou que a temperatura de calcinação e o tempo escolhido foram adequados já que, assim como nos suportes, não foi detectado carbono nas amostras. A fluorescência, também, indica que a impregnação por adição hidrolítica, proposta por Ariold (2004) e Busuioc (2006), é um método bastante eficiente, já que grandes

quantidades de Ti foram adicionadas ao suporte, conforme mostrado na Tabela 9. No entanto, a Tabela 9 mostra que apenas para o catalisador SBA-15 1,0Ce-Ti foi identificado o elemento Ce. Essa análise leva a duas hipóteses: a primeira é que devido a incorporação de grandes quantidades de TiO₂ o cério que já estava em baixas proporções no suporte, agora está em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento e a segunda é que o cério possa ter sido lixiviado durante a incorporação do titânio ao suporte.

Suporte	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	CeO ₂ (%)	Outros	_
SBA-15-Ti	72,508	27,163	-	0,329	
SBA-15-1,5Ce/Ti	55,135	44,304	-	0,561	
SBA-15-1,0Ce/Ti	58,735	40,382	0,359	0,524	
SBA-15-0,5Ce/Ti	61,187	38,375	-	0,438	

Tabela 9: Análise química dos catalisadores (% em massa) - Fluorescência de raios X.

*Os valores de porcentágem mostrados são mássicos.

Também é possível perceber que a quantidade de titânia incorporada aos suportes reduz com o aumento de cério. Segundo Carmo (2008), o cério substitui o titânio em sua rede cristalina e por consequência esse sofre estabilização térmica e modificação de suas propriedades elétricas. Essas modificações ocorridas podem interferir na impregnação do TiO_2 à superfície da SBA-15.

Para avaliar as hipóteses levantadas, as análises de adsorção de N₂, difração de raios X e reflectância difusa foram realizadas.

5.1.3-Adsorção/Dessorção de N2

A área superficial foi calculada pelo método BET (S_{BET}) e, o diâmetro médio de poros pelo método BJH (D_{bjh}), os quais estão apresentados na Tabela 10. Pela análise da mesma, pode-se observar que os suportes formados possuem uma estrutura mesoporosa de alta área superficial e diâmetro de poros, conforme esperado. Pode-se observar que mesmo após a adição de CeO₂ não há grande diminuição da área, somente para o suporte SBA-15-1,0Ce. Verifica-se, também, que o diâmetro de poros diminui quando a área decresce, o que é condizente com dados da literatura.

É importante ressaltar que as sínteses de cada suporte foram realizadas separadamente e, portanto, as divergências nos valores de área superficial podem ter ocorrido devido a possíveis erros e desvios experimentais.

$S_{BET}(m^2g^{-1})$	D _{bjh} (nm)
488,1	5,8
490,9	6,2
349,7	4,3
419,2	5,8
	S BET (m²g⁻¹) 488,1 490,9 349,7 419,2

Tabela 10: Análise de fisiossorção de N₂, área superficial e diâmetro medio de poros dos suportes.

A Tabela 11 mostra os valores de área superficial e diâmetro médio de poro para os catalisadores. É possível perceber uma redução em ambos os parâmetros analisados S_{BET} e D_{bjh} . A redução da área superficial, em relação ao suporte das amostras, variou de 21 % para a amostra sem CeO₂ até 63 % para a amostra com 1,0 % de cério. Já a redução no diâmetro médio de poros foi próxima de 40 % para todas as amostras, o que levou o catalisador SBA-15-1,0Ce-Ti a diâmetros médio de poros inferiores a 2 nm. Esta redução era esperada já que a titânia foi incorporada à superfície do suporte, aumentando a concentração da superfície, podendo, também, haver um bloqueio parcial dos poros.

BET	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	D _{bjh} (nm)
SBA-15-Ti	266,6	4,6
SBA-15 1,5Ce-Ti	286,0	3,3
SBA-15 1,0Ce-Ti	185,3	1,6
SBA-15 0,5Ce-Ti	268,9	4,4

Tabela 11: Análise de área superficial e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

5.1.4- Difração de Raios X

As análises de Fluorescência de raios X e de Adsorção de Nitrogênio indicam que os suportes possuem estrutura mesoporosa formada por SiO_2 e CeO₂. No entanto, é necessário confirmar que essa estrutura seja uma estrutura hexagonal 2D ou 3D, que é característica da SBA-15.

Os difratogramas em alto ângulo (Figura 14) mostram uma banda larga entre 20 e 30 ° (2 θ), característica de sílica amorfa, o que está de acordo com o esperado, já que a SBA-15 não apresenta uma estrutura cristalina (FILHA, 2011). No entanto, o CeO₂ é cristalino e a Figura 14 não apresenta nenhum pico característico da céria (MUCCILLO *et al.*, 2005), o que indica três possibilidades: seu baixo teor, o cério pode estar incluso na estrutura da sílica ou em escala de angstrons até poucos nanômetros, ligados à superfície do suporte. Os picos caractéristicos da céria ocorrem nos seguintes angulos (°2 θ): 28,6, 33,1, 47,5, 56,3, 76,7. (ICDD n° 34-0394).



Figura 14: Difratogramas de Raios X em alto ângulo dos suportes SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-0,5Ce.

A análise de difração de raios X em baixo ângulo (Figura 15) possibilita confirmar a presença da SBA-15, já que esta apresenta um pico característico em torno de 20 igual a 0,85 (FILHA, 2011). De acordo com a Figura 15 e, em conjunto com as análises de adsorção de nitrogênio e fluorescência de raios X, pode-se afirmar que o composto formado é a SBA-15, já que os difratogramas de todos os suportes apresentam o pico característico da mesma (< 1,0 °, 1,55 ° e 1,8 ° (20)).



Figura 15: Difratogramas dos suportes em baixo ângulo dos suportes: SBA-15, SBA-15-1,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-0,5Ce.

A Figura 16 apresenta os dados de difração de Raios X dos catalisadores. A análise de DRX mostra uma perfeita concordância dos picos obtidos com a ficha cristalográfica (ICDD) n° 01-0562 da anatase.

Diferentemente dos difratogramas dos suportes (Figura 14), foi possível verificar a presença dos picos referentes ao óxido de titânio, mostrando que o TiO₂ está bastante cristalino. Os difratogramas mostram, também, que a intensidade dos picos reduz com o aumento do teor de CeO₂ nas amostras. Essa redução de intensidade pode estar relacionada com redução na cristalinidade dos aglomerados de titânea na superfície das amostras. Indicando que, o aumento do teor de Ce nas amostras auxilia para melhor dispersão do TiO₂

na superfície do suporte formando cristais menores. O tamanho dos cristalitos foi calculado segundo a equação de Scherrer (Equação 5.1), considerando que as partículas são aproximadamentes esféricas, e os resultados obtidos foram: 5,2 nm, 2,51 nm, 2,35 nm e 2,30 nm para SBA-15-Ti, SBA-15-0,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-1,5Ce/Ti, respectivamente.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos(\theta)}$$
(5.1)

Onde:

D = Diâmetro dos cristalitos

K = 0,94, para esferas

 λ = Comprimento de onda do raios – X (0,1545 nm)

 β = Largura a meia atura do pico de difração (°2 θ)

 $\Theta = \hat{A}$ ngulo de difração.



Figura 14: Difratograma em alto ângulo dos catalisadores: SBA-15-Ti, SBA-15-0,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-1,5Ce/Ti.

Estes resultados indicam que, provavelmente, o óxido de cério continua presente nas amostras de cataliadores mesmo não tendo aparecido nas análises de fluorecência de raios X (WANG *et al.*, 2012).

5.1.5- Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível e Infravermelho Próximo

As análises de reflectância difusa foram realizadas (Figura 17) com o objetivo de avaliar a possível atividade fotocatalítica do suporte e de entender a distribuição do CeO₂ na SBA-15.

Assim como o TiO₂, o CeO₂ possui atividade fotocatalítica, o Band Gap da céria é de 2,94 eV, o que possibilita a sua ativação (formação do par elétron-vacância) em comprimentos de onda na região do visível ($\lambda = 422$ nm, de acordo com a Equação 2.14) (MARTINS *et al.*, 2007).

Analisando o espectro da Figura 17, observamos três bandas de absorção (1400-1500 nm, 1800-1900 nm e 2000-2200 nm). Essas três bandas são atribuídas à vibração da ligação entre um metal e uma hidroxila (M-OH), indicando que a superfície do suporte possui grupos silanóis (Si-OH) (IGE/UNICAMP, 2015). Outro ponto observado é que na região do visível os suportes refletem praticamente 100 % da luz, o que indica que nenhuma excitação eletrônica ocorre, ou seja, não há absorção de fótons para a formação do par elétron-vacância quando irradiados por luz visível. Através desta figura é possível observar, também, bandas de absorção na região do ultravioleta (200 - 400 nm), porém, pouco intensas. A absorção é por volta de 20 % da luz irradiada, o que representa baixo número de sítios ativos formados. Dessa forma, espera-se que os suportes não tenham atividade fotocatalítica satisfatória.

Segundo Iglesias (2008) o espectro de absorção na região do ultravioleta nos fornece mais informações do que só a energia do Band Gap. Portanto, para uma análise mais precisa converteram-se os dados de reflectância em absorbância, utilizando a Equação 4.1 (CARIOCA *et al.*, 2011).

$$A = Log\left(\frac{1}{R}\right) \tag{4.1}$$

Onde "A" é a absorbância e "R" o valor de reflectância.

42



Figura 17: Reflectância difusa dos suportes SBA-15, SBA-15-0,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-1,5Ce, realizada no UV-VIS-NIR.

Esse espectro está representado na Figura 18, onde é possível observar, para todos os suportes, uma banda larga entre 250-340 nm, que é atribuída à transferência de carga do oxigênio para metal (O \rightarrow M) em clusters em escala nanométrica (ou *nanoclusters*) (BERUBÉ *et al.*, 2010). De acordo com Dai (2006), quando um espectro de absorção apresenta um pico centrado em 265 nm podemos inferir que Ce (III) está presente na amostra, já que este pico é atribuído à transferência de carga do O²⁻ \rightarrow Ce³⁺. No entanto, picos em comprimentos de onda até 300 nm é atribuída à transferência de carga do O²⁻ \rightarrow Ce⁴⁺. Dessa forma, a Figura 15 indica a presença de Ce(III) na amostra.

É possível observar, também, a existência de uma banda abaixo de 240 nm que é atribuída à transferência de carga O \rightarrow M em estruturas tetraédricas (MO_x), que é a forma estrutural em que o SiO₂ se apresenta (BERUBÉ *et al.*, 2015). Da Figura 18, é possível notar que a intensidade desta banda varia com a introdução do cério nos suportes. Dessa forma, podemos inferir que possivelmente o CeO₂ está incluso na rede da SBA-15 (BERUBÉ *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2012; DAI *et al.*, 2006).



Figura 18: Espectros de absorvância na região do UV dos suportes SBA-15, SBA-15-0,5Ce, SBA-15-1,0Ce e SBA-15-1,5Ce,.

Pela análise dos resultados apresentados acima (Figura 18) pode-se observar que o suporte mesoporoso de SBA-15 dopado com CeO₂ foi sintetizado com sucesso. Também concluímos que possivelmente a céria está presente no suporte de duas formas: como *nanoclusters* ligados à superfície da sílica e inclusos na rede tetraédrica da SBA-15, o que explica o não aparecimento dos picos relativos à céria nos difratogramas de raios X em alto ângulo.

Os resultados da análise de Reflectância Difusa para os catalisadores estão apresentados na Figura 19. Devido à confirmação da presença da titânia em grandes proporções nos catalisadores esperava-se que este fato refletisse nos resultados da reflectância difusa. Esta deveria apresentar uma grande absorção na região do UV, com ponto de inflexão na região de 380 nm (comprimento de absorção máximo do TiO2) (LUTTREL *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2010).

A Figura 19 apresenta uma diminuição na intensidade das bandas de absorção em 1400 - 1500 nm, 1800 - 1900 nm e 2000 - 2200 nm, indicando a redução na presença de grupos silanóis (Si-OH), quando comparados com os espectros dos suportes (Figura 17) (IGE/UNICAMP, 2015). Essa redução na presença dos grupos silanóis é explicada pelo mecanismo de reação apresentado na Equação 2.18. Esse mecanismo de reação propõe a substituição do "H" do grupamento "Si-OH" pelo óxido de titânio hidrolisado. Após a calcinação parte dos grupos silanóis é substituida por "Si-O-Ti". Assim como os suportes, os catalisadores não apresentam transições eletrônicas na região do visível e apresentam uma diferença de intensidade de absorção em baixos comprimentos de onda. Então, os dados de reflectância foram convertidos em absorbância, utilizando a Equação 4.1, apresentado pela Figura 20.

Os espectros apresentados na Figura 20 mostram, também, a variação de intensidade da banda até 240 nm, que é atribuída à transferência de carga O \rightarrow M de metais inclusos na rede da SBA-15 (BERUBÉ *et al.*, 2015), indicando que o cério continua presente em todas as amostras, mesmo não tendo sido detectado na fluorescência de raios X (DAI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2012). A banda larga entre 250 – 350 nm também está presente indicando *nanoclusters* de metais ligados à superfície da sílica (BERUBÉ *et al.*, 2010).



Figura 19: Espectro de reflectância difusa dos catalisadores SBA-15-Ti, SBA-15-0,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-1,5Ce/Ti, na região do UV-VIS-NIR.

Diferentemente da Figura 18, os espectros dos catalisadores (Figura 20) mostram um alargamento da banda entre 250 e 350 nm para valores próximos de 380 nm, que são atribuídos à transferência de carga O \rightarrow M quando o metal se encontra hexacoordenado (M_yO_x) (BERUBÉ, 2015). Como o Ti na fase anatase se apresenta hexacoordenado e seu "Eg" é igual a 380 nm, pode-se interpretar o alargamento da banda de 250 – 350 nm para valores próximos a 380 nm como um aumento da fase anatase na amostra. Isso é confirmado pela Figura 20 onde o espectro da SBA-15 está mais deslocado que o da SBA-15-0,5Ce/Ti, seguido pela SBA-15-1,0Ce/Ti e por fim da SBA-15-1,5Ce/Ti, sendo esta a sequência decrescente em teor de titânio apresentado pela análise de fluorescência de raios X (Tabela 9).

Pelos resultados obtidos através da Figura 20, observa-se que o "Eg" dos catalisadores está em torno de 370 nm. Desta forma, a fonte de irradiação a ser utilizada nos testes catalíticos deve emitir luz na faixa do UV-A do espectro eletromagnético.



Figura 20: Espetro de absorbância na região do UV para os catalisadores SBA-15-Ti, SBA-15-0,5Ce/Ti, SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-1,5Ce/Ti.

5.2- Avaliação Catalítica e de Adsorção.

SBA-15 0,5Ce-Ti

5.2.1 - Alarajando de Metila, 5,00 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ por 24 h.

A avaliação catalítica foi iniciada pela degradação do alaranjado de metila com concentração igual a 5,00 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹, durante 24 h. Os resultados estão apresentados na Tabela 12 e na Figura 21.

A Tabela 12 mostra que durante a primeira hora do experimento (período sem irradiação) todos os catalisadores testados promoveram uma redução da concentração do corante. Segundo Wang (2013), essa redução ocorre pela adsorção do alaranjado de metila na superfície dos catalisadores. Os dados obtidos indicam que a porcentagem de remoção foi, de certa forma, proporcional à área superficial dos compostos. Como é possível observar dessa Tabela, quanto maior for a S_{BET} maior foi quantidade de corante adsorvido.

Catalisador	Remoção na 1° hora (%)	Sbet (m ² .g ⁻¹)	
SBA-15-Ti	9,3 %	266,6	
SBA-15 1,5Ce-Ti	6,9 %	286,0	
SBA-15 1,0Ce-Ti	3,5 %	185,3	

5,7 %

Tabela 12: Comparação entre a descoloração durante o perídodo escuro e a área superficial.

Os resultados apresentados na Figura 21 mostram que todos os catalisadores apresentaram atividade fotocatalítica. No entando, o grau de atividade foi significantemente afetado pela introdução do CeO₂. Observando os resultados percebe-se que o catalisador que possui apenas TiO₂ incorporado a SBA-15 foi o que apresentou maior taxa de descoloração, mesmo quando comparado ao TiO₂ puro (85 % e 41 % de descoloração, respectivamente). Nota-se ainda que: com a introdução de 0,5 % de céria a remoção foi de apenas 20 %, aumentando para 37 % e posteriormente para 53 % com o aumento da porcentagem de CeO₂. Esse fato indica que pode haver uma razão Ce/Ti ótima para se obter máxima descoloração.

268,9



Figura 21: Descoloração do alaranjado de metila por 24 h, $[Co] = 5,00 \times 10-5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Outro ponto importante observado na Figura 21 é que a inclinação das curvas muda ao longo do experimento. No início, ela é menor e, a partir de certo ponto ela aumenta. Esse fato fica mais evidente ao observarmos a curva da SBA-15-Ti, apesar de ocorrer sistematicamente para todos os catalisadores testados. Este evento de mudança de inclinação da curva indica que a velocidade de remoção está aumentando a partir de aproximadamente 720 min de reação, ou seja, aumenta com a redução da concentração do corante, o que está em desacordo com a teoria apresentada no "Item 2.5.3".

Com o objetivo de investigar essa diferença de velocidade de reação dois novos testes foram realizados, porém, com a concentração do alaranjado de metila reduzida pela metade e com outro corante a uma concentração maior, o azul de metileno.

5.2.2- Alarajando de Metila, 2,5 x 10^{-5} mol.L⁻¹ por 12 h.

Este teste foi realizado com o alaranjado de metila a uma concentração de 2,5 x 10^{-5} mol.L⁻¹ durante 12 horas. Os resultados são apresentados na Tabela 13 e na Figura 22.

Catalisador	Remoção na 1° hora (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
SBA-15-Ti	2,2	266,6
SBA-15 1,5Ce-Ti	4,2	286,0
SBA-15 1,0Ce-Ti	0,8	185,3
SBA-15 0,5Ce-Ti	1,7	268,9

Tabela 13: Comparação entre a adsorção no escuro e a área superficial dos catalisadores.

Os valores de adsorção apresentadas na Tabela 13 são mais próximos dos resultados encontrados, na literatura, quando comparados com aqueles mostrados na Tabela 12 (YANJUAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013). Visto que, quanto maior a área superficial do catalisador, maior a porcentagem de descoloração do corante.



Figura 22: Teste de descoloração do alaranjado de metila por 12h. $[Co] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos no teste de descoloração do Alaranjado de Metida por 12 horas, comparou-se os valores obtidos na Figura 22 com os da Figura 21, sendo que nessa última analisou-se os valores de descoloração no ponto correspondente a 720 minutos, ou 12 horas (representado pela linha descontínua na Figura 21). Dessa forma, ambos os testes podem ser analisados no mesmo espaço de tempo. Os resultados obtidos a partir dos testes estão apresentados na Tabela 14.

Observando a Tabela 14 fica claro que, para a concentração de 2,5 x 10^{-5} mol.L⁻¹, a taxa de descoloração do corante foi muito maior com relação ao teste de 5,0 x 10^{-5} mol.L⁻¹.

Catalizadar	$[Co] = 5.0 \text{ x}10^{-5} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$	$[Co] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
Catansador	(% de remoção)	(% de remoção)
SBA-15-Ti	25,0	61,8
SBA-15 1,5Ce-Ti	23,0	60,0
SBA-15 1,0Ce-Ti	16,0	36,5
SBA-15 0,5Ce-Ti	11,0	15,3
TiO ₂	27,0	57,5

Tabela 14: Compararação dos dados de descoloração total para diferentes concentrações do alaranjado de metila durante 12 h.

Conforme discutido anteriormente, (item 2.5.3), a velocidade de reação deve aumentar quanto maior for da concentração do substrato até certo ponto, onde a velocidade de reação se tornaria constante. No entanto, foi possível verificar que nesse experimento está ocorrendo o oposto, ou seja, a velocidade de reação está aumentando com a redução da concentração do substrato. Este comportamento pode ser explicado, conforme discutido no item 2.5.4: caso o substrato absorva em comprimentos de onda igual ao comprimento de onda de ativação do catalisador, poderá ocorrer competição entre ambos e dessa forma a reação poderá ser prejudicada. Observando o espectro de absorção do alaranjado de metila (Figura 23) percebese que esse composto possui uma banda máxima de absorção centrada em 463 nm. No entanto, essa banda se estende de 350 nm até 550 nm, ou seja, o alaranjado de metila compete com os catalisadores pela absorção da radição com comprimento de onda igual a 370-380 nm. Dessa forma, concentrações maiores desse corante absorvem uma maior quantidade de luz, reduzindo a intensidade de radiação disponível para ativação dos catalisadores, culminando em velocidades de reação menores.

Diante do descrito acima, outra avaliação foi realizada com a finalidade de investigar a degradação de um novo composto que não absorva em regiões próximas a 380 nm, com o objetivo de verificar essa competição entre o corante e os catalisadores.



Figura 23: Espectro de absorção do alaranjado de metila (BAIOCCHI, 2001).

5.2.3 - Azul de Metileno, 5,0 x 10^{-5} mol.L⁻¹ por 12 h.

Devido à necessidade apresentada no item anterior, de testar um composto que não absorva luz em comprimentos de onda de 370 a 380 nm, o azul de metileno foi escolhido. A utilização deste corante é justificada primeiramente por se tratar de um composto modelo, assim como o alaranjado de metila, que possui a mesma importância econômica, pois ambos são corantes amplamente utilizados em indústrias texteis e segundo, por sua banda de absorsão estar localizada entre 500 e 700 nm com máximo em 665 nm (CENES *et al.*, 1998; MELGOSA, RAMIREZ e HERNANDES, 2009), cujo espectro de absorção está apresentado na Figura 24.

A partir da Figura 24 pode-se observar que o azul de metileno não absorve significativamente em 370 nm. Dessa forma, optou-se por testar o azul de metileno nas mesmas condições utilizadas para o alaranjado de metila. A Tabela 15 e a Figura 25 apresentam os resultados da avaliação catalítica em concentração de 5,0 $\times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de corante por 12 horas de análise.



Figura 154: Espectro de absorção do azul de metileno (MELGOSA, 2009).

Tabela 15: Comparação entre a adsorção do azul de metileno à 5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹, no escuro, e a área superficial dos catalisadores.

Catalisador	Remoção na 1° hora (%)	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$
SBA-15-Ti	88,3	266,6
SBA-15 1,5Ce-Ti	89,1	286,0
SBA-15 1,0Ce-Ti	88,1	185,3
SBA-15 0,5Ce-Ti	88,7	268,9

Os resultados apresentados na Tabela 15 e na Figura 25 mostram que os catalisadores utilizados apresentam alto índice de adsorção para o azul de metileno (valores acima de 88,0 %) e, por consequência, altos valores de descoloração total (níveis acima de 90 % para todos os catalisadores testados). No entanto, pela inclinação das curvas, percebe-se que a velocidade de remoção devido à fotoatividade, foi baixa. Visto que, após o período escuro, a concentração do corante já se encontrava muito baixa (< 0,7 x 10^{-5} mol.L⁻¹) e, segundo a teoria apresentada no Item 2.5.3, baixas concentrações do substrato refletem em baixas velocidades de reação.

Dessa forma, pode-se notar a necessidade de aumentar a concentração do azul de metileno para que, mesmo após o período escuro, ainda restem quantidades suficientes de corante para que a velocidade de reação possa ser avaliada. Observando os dados (Figura 25) notou-se que praticamente 90 % da massa de corante existente em 50 mL de solução (5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹) foi adsorvido. Tendo em vista esse comportamento, elevou-se a concentração do

azul de metileno para 1,0 x 10^{-4} mol.L⁻¹. Dessa forma, quando as lâmpadas foram ligadas a concentração da solução esteve próxima a 5,0 x 10^{-5} mol.L⁻¹ e assim a velocidade de reação pôde ser comparada a do Alarajando de Metila.



Figura 25: Teste de fotoatividade Azul de Metileno 5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

5.2.4- Azul de Metileno, 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ por 12 h.

Uma solução de azul de metileno com concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada e tratada com os catalisadores por 12 horas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16 e na Figura 26.

As Tabelas 15 e 16, assim como as Tabelas 12 e 13, mostram a relação da adsorção do corante com a superfície do catalisador durante a primeira hora do experimento. Comparando estas tabelas com as outras duas, percebe-se que a adsorção do azul de metileno é consideravelmente maior que a do alaranjado de metila. Enquanto esse valor de adsorção para o alaranjado de metila foi sempre abaixo de 10 %, para o azul de metileno os valores foram sempre superiores a 50 %. Ao observarmos as moléculas dos dois corantes (Figura 27), é possível sugerir a causa dessa diferença de adsorção. A provável explicação está ligada ao

fato do azul de metileno ser um corante catiônico, enquanto o alaranjado de metila é aniônico, ou seja, o primeiro é carregado positivamente enquanto o segundo possui carga negativa. Como os experimentos foram conduzidos em valores de pH acima do ponto isoelétrico da sílica e da titânia (2,0 e 5,0 respectivamente) a superfície dos catalisadores está carregada negativamente (conforme discutido no Item 2.6.1). Logo, existirá uma atração eletrostática muito maior entre os catalisadores (superfície negativa) e o corante catiônico (carga positiva) do que com corantes aniônicos (carga negativa). Essa diferença de carga entre os dois corantes é a provável explicação para a maior adsorção do azul de metileno.

Tabela 16: Comparação entre a adsorção do azul de metileno 1,0 x10⁻⁴ mol.L⁻¹, no escuro, e a área superficial dos catalisadores.

Catalisador	Remoção na 1° hora (%)	Sbet (m ² .g ⁻¹)	_		
SBA-15-Ti	52,3	266,6			
SBA-15 1,5Ce-Ti	62,4	286,0			
SBA-15 1,0Ce-Ti	53,6	185,3			
SBA-15 0,5Ce-Ti	56,8	268,9			



Figura 16: Testes de fotoatividade na degradação do azul de metileno.

A Figura 26 mostra valores de descoloração totais mais altos do que os obtidos nos testes com alaranjado de metila, sendo que para a SBA-15-Ti, SBA-15-1,5Ce/Ti e TiO₂ os valores foram próximos a 90 % de remoção. Para a SBA-15-1,0Ce/Ti e SBA-15-0,5Ce/Ti foram obtidos resultados entre 63 e 64 %.



Figura 17: Moléculas dos corantes utilizados (Adaptado MERCK MILIPORE, 2016).

Devido aos altos valores de adorção do azul de metileno, a simples comparação de descoloração total entre os testes poderia induzir a análises errôneas quanto à atividade fotocatalítica dos compostos e a influência da adição de céria aos mesmos, visto que, em alguns casos, mais de 80 % da redução de concentração do corante ocorreu no período onde não houve irradiação da solução. Portanto, para avaliar apenas o efeito de fotocatálise, os dados de remoção foram analizados (Tabela 17) desconsiderando o período escuro do experimento, ou seja, essa tabela mostra a porcentagem de descoloração considerando o ponto inicial do experimento como o momento em que as lâmpadas foram ligadas. Dessa forma, o efeito de adsorção pode ser desconsiderado e apenas o efeito fotocatalítico pode ser avaliado.

A análise da Tabela 17 mostra que a atividade fotocatalítica dos compostos testados aumenta com a redução da concentração de alaranjado de metila e aumenta com a troca do corante para o azul de metileno (exceto para a SBA-15-1,0Ce/Ti), confirmando, aparentemente, a hipótese levantada no Item 5.3.2. Neste item, sugeriu-se que a velocidade de reação dos catalisadores sintetizados no presente trabalho, na degradação do alaranjado de metila, é prejudicada pela competição dos compostos em solução (catalisador e substrato) pela absorção da luz com comprimento de onda entre 370-380 nm.

Catalisador	*Alaranjado de Metila 5,0 x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ (% de remoção)	Alaranjado de metila 2,5 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ (% de remoção)	Azul de Metileno 5,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ (% de remoção)	Azul de Metileno 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ (% de remoção)
SBA-15-Ti	16,7	60,9	10,2	77,7
SBA-15 1,5Ce-Ti	17,3	57,8	12,0	79,1
SBA-15 1,0Ce-Ti	13,0	36,0	2,1	25,6
SBA-15 0,5Ce-Ti	5,6	13,6	1,6	14,6
TiO ₂	23,5	50,5	9,8	70,7

Tabela 17: Comparação da remoção do corante nos experimentos desconsiderando o período escuro.

* Foi considerado apenas o período de 12 horas, mesmo que o experimento tenha durado 24 horas.

Outro dado importante a ser observado é que, em todos os quatro experimentos, a adição de cério à estrutura obteve o mesmo efeito. A princípio a adição de cério influencia negativamente na atividade fotocatalítica. No entanto, observa-se que a atividade dos catalisadores aumenta quanto maior for a concentração de Céria, sendo que para o azul de metileno o catalisador SBA-15-1,5Ce/Ti foi o mais ativo. Hewer (2010), encontrou resultados semelhantes em seus estudos de óxidos mistos de CeO₂-TiO₂ indicando que, possivelmente, existe uma proporção ótima entre Ce e Ti para maximização da atividade fotocatalítica.

6 Conclusão.

De acordo com os dados apresentados, é possível afirmar que os suportes e catalisadores com alta área específica e mesoporosos de SBA-15 dopado com concentrações diferentes de cério foram sintetizados com êxito.

Os resultados de DRX permitem concluir que o óxido de cério pode estar presente tanto na rede da SBA-15 quanto impregnado em sua superfície, em escala de angstrons ou poucos nanômetros. Já o TiO₂ está impregnado na superfície do suporte em aglomerados de 2,30 a 5,2 nm de diâmetro, predominantemente na fase anatase. Verifica-se, também, que com o aumento de CeO₂ há melhor dispersão da fase ativa (TiO₂) sobre a superfície do suporte.

A partir dos resultados de espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta visível é possível inferir que os suportes absorvem baixa quantidade de luz na região do UV-VIS. Já os materiais à base de TiO₂, estes apresentam bom potencial para a fotocatálise, já que absorvem praticamente 100 % da radiação UV, sendo que o ponto máximo de absorção está entre 370-375 nm.

Os testes catalíticos indicaram que os catalisadores sintetizados possuem atividade fotocatalítica. Estes mostraram, também, que o composto a ser degradado possui grande influência na eficiência de sua remoção. Os catalisadores avaliados se mostraram uma boa alternativa para remoção do alaranjado de Metila. No entanto, foi observado que ambos competem pela absorção da luz UV com comprimentos de onda na faixa de 370-380 nm, dificultando sua utilização em sistemas com altas concentrações desse composto. Já na remoção do azul de metileno observou-se que a velocidade foi menor para soluções mais diluidas e maior quando a solução estava mais concentrada, chegando a valores acima de 90 % de remoção em 12 horas. Outro fator que influenciou positivamente na remoção do azul de metileno foi a sua capacidade de adsorção à superfície dos catalisadores, sendo que em baixas concentrações mais de 88 % do corante foi adsorvido. Fato que não ocorre com o alaranjado de metila.

A princípio adição do óxido de cério à estrutura destes materiais não apresentou melhora na atividade catalítica, quando comparado com o catalisador a base de TiO₂ suportado em SBA-15 pura. No entanto, o aumento da concentração de céria promoveu um aumento na capacidade de remoção dos corantes. Em concentrações do alaranjado de metila igual a 5,0 x10⁻⁵ mol.L⁻¹ o efeito negativo da adição de Ce foi mais pronunciado e para o azul de metileno com concentração igual a 1,0 x10⁻⁴ mol.L⁻¹ o catalisador com 1,5 % de CeO₂ foi o

que apresentou a maior capacidade de remoção do corante. Os resultados indicam que existe uma proporção ótima entre Ti e Ce para promover o máximo de fotoatividade, além da concentração do corante no meio.

Dessa forma os dados apresentados mostraram que dependendo das condições do meio e do tipo de catalisador pode haver diferença na reação de remoção dos corantes. Nas reações de degradação do alaranjado de metila a ordem de atividade foi: SBA-15-Ti > SBA-15-1,5Ce-Ti > TiO₂> SBA-15-1,0Ce-Ti > SBA-15-0,5Ce-Ti; para a remoção do azul de metileno foi: SBA-15-1,5Ce-Ti > SBA-15-Ti > TiO₂> SBA-15-1,0Ce-Ti > SBA-15-0,5Ce-Ti.

Visto os dados apresentados no presente trabalho, concluimos que os compostos à base de dióxido de titânio suportados em uma matriz de SBA-15 dopada com cério possuem grande potêncial para aplicação em fotocatálise e que a proporção de dióxido de cério influencia significativamente os resultados.

Nas proporções testadas o efeito de melhora de atividade não foi tão pronunciado. No entanto, os resultados aqui obtidos em conjunto com os resultados da literatura indicam que a mistura de óxido de titánio e óxido de cério possui grande potencial para fotodegradação de compostos orgânicos poluentes e que uma proporção ótima entre os dois deve ser encontrada de forma a maximizar sua fotoatividade.

7 Referências Bibliográficas

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, p. 81-88, 2004.

ALLEN, T., **Powder Technology Series. Particle size measurement**. 3° Edição. London New York-Ny. Chapman and Hall Ltda.1981.

BAIOCCHI, C.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, E.; PREVOT, A. B.; PALMISSANO, L.; MARCÌ, G., Characterization of methyl orangeand its photocatalityc degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. **Intarnational Journal of Mass Spectrometry**, v. 214, p. 247-256, 2001.

BARROCO, G. J. P., **Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma de Metano.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia. 2009.

BERNARDO, L. D.; DANTAS A. D. B., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 2° Edição. São Carlos-SP. RiMa Editora, 2005.

BERUBÉ, F.; KLEITZ, F.; KALIANGUINE, S., A comprehensive study of titanium – substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis. Journal of Physical Chemistry, v. 112, p. 14403-14411. 2008

BERUBÉ, F.; NEHAIR, B.; KLEITZ, F.; KALIANGUINE, S., Controlled postgrafing of Titanium chelates for synthesis of Ti-SBA-15 Epoxidation catalysts. **Chemistry of Materials,** v. 22, p. 1988-2000. 2010

BERUBÉ, F.; KHADIAOUI, A.; FLOREK, J.; KALIANGUINE, S.; KLEITZ, F., A generalized method toward high dispersion of transition metals in large pore mesopore metal oxide/silica hybrids. Journal of Colloids and Interface Science, v. 449, p. 102-114. 2015

BRANDÃO, F. D., **Identificaçao, quantificação e defeitos em monocristais de TiO**₂. Dissertação (Mestrado em física) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

BUSUIOC, A. M.; MEYNEN, V. BEYERS, E.;MERTENS, M.; COOL, P.; BILBA, N.; VANSANT, E.F.; Structure Features and photocatalyticbehavior of titania deposited within the pores of SBA-15. **Applied Catalysis**, v. 312, p. 153-164. 2006.

CARIOCA, A. C.; COSTA, G. M.; BARRON, V.; FERREIRA, C. M.; TORRENT, J., Aplicação da espectroscopia de reflectância difusa na quantificação de constituintes de bauxita e minério de ferro. **Revista da Escola de Minas,** v. 64, n. 2, p. 199-204. 2011.

CARMO, A. C. P., Investigação da estabilidade térmica e das propriedades elétricas do TiO₂ em função da dopagem com Ce(SO₄)₂. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grando do Norte, 2008.

CARVALHO, N. B.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. S., Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases. **Química Nova**, p. 1-11. 2014.

CENES, J.; SCHOONHEYDT, R. A., Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspetion. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, p. 214-224. 1998.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. New York-Ny. Oxford University Press. 2001.

Copasa Transparente. Disponível em: <http://www.copasatransparente.com.br/>. Acesso em: 07 de mai de 2015.

Curiosidade sobre a água. Disponível em: http://www.saaeunai.mg.gov.br/portal/wp-content/uploads/2012/03/CURIOSIDADE-SOBRE-A-AGUA.pdf. Acesso em: 07 de mai de 2015.

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 methd. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 268-275. 2006

DATYE, A.K.; SRINIVASAN, S.; ALLARD, L.F.; PEDEN, C.H.F.; BRENNER, J.R.; THOMPSON, L.T.; Oxide Supported MoS_2 Catalysts of Unusual Morphology. Journal of Catalysis, v. 158, p. 205-216. 1996

DHAR, G. M.; MASSOTH, F. E.; SHABTAI, J.; Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst, **Journal of Catalysis**, v. 85, p. 44-52. 1984

DHAR, G. M.; SRINIVAS, B. N.; RANA, M. S.; KUMAR, M.; MAITY, S. K.; Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - a review, **Catalysis Today**, v. 86, p. 45–60. 2003

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO E. T. G., **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de Apoio, Curso Teórioco/Prático. Instituto de Química de São carlos – Universidade de São Paulo. 2012

Expectro de minerais e de depositos baixíticos brasileiros. Disponível em: <www.ige.unicamp.br/espectrobauxita/espectrocopia.html>. Acesso: 03 de set de 2015
FERREIRA, I. V. L., Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Tese (Doutorado em Hidraulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. 2005.

FILHA, V. L. S. A. Sílicas mesoporozas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas- síntese, caracterização e adsorção de cátions. Tese (Doutorada em Química). Universidade Federal da Paraiba, 2011.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, C. T.; GONZALES, E. A.U., Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GULKOVÁ, D.; VIT, Z., Silica-ceria as support for the preparation of NiMo(P) hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts, **Applied Catalysis. A: General,** v. 125, p. 61-70. 1995

HEWER, T. L. R., **Preparação**, modificação, caracteriação e aplicação de catalisadores visando a degradação de compostos orgânicos poluentes por processos oxidativos avançados. Tese (Doutorado em Química)- USP, 2006.

HEWER, T. L. R., **Síntese e modificaçãosuperficial do TiO2 visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Dissertação (Mestrado em Química)- USP, 2006.

IGLESIAS, J.; MELEIRO, J. A.; PARDO J. S., Direct syntesis of organically modified Ti-SBA-15 material. **Molecular Catalysis A:Chemical**, v. 291, p. 75-84. 2008.

KUCEBA, I. M., Thermogravimetry applied to characterization of fly ash-based MCM-41 mesoporous materials. Journal of Thermal Analisys Calorimetry, v. 107, p. 911-921. 2012

LUTTREL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL. **Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films.** Scientific Reports, 4 : 4043. Disponível em : <http://www.nature.com/srep/2014/140210/srep04043/pdf/srep04043.pdf>. Acesso em 03/06/2015.

Maior crise hídrica de São Paulo expõe lentidão do governo e sistema frágil. Disponível em: http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2014/03/140321_seca_saopaulo_rb>. Acesso em: 07 de mai de 2015.

MAITY, S.K; RANA, M. S.; SRINIVAS, B. N.; BEJ, S. K.; DHAR, G. M.; RAO, T. S. R., Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 153, p. 121-127. 2000

MARQUES, M. F. V.; JUNIOR, P. A. C.; GUIMARÃES, M. J. C.; COUTINHO, F. M. B., Catalisadores metalocênicos: apectos gerais e heterogeneização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** Jul/Set. 1998

MARTINS, S. T.; HEWER T. L.R; FREIRE R. S., Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006. 2007

MELGOSA, D.; RAMIREZ, A. H.; HERNANDES, J. M. P., Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. **Photochemical & biological Science,** v. 8, p. 596-599. 2009

MERCKMilipore,Catálogodeprodutos.Disponívelem:https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product>.Acesso em: 20 de fev de 2016.

MOZETO., A. A; JARDIM, W. F., A química Ambiental no Brasil. Química Nova, v. 25, p7-11. 2002.

MUCCILLO, E. N. S.; PORFÍRIO, T. C.; TADOKORO S. K.; REY J. F. Q.; ROCHA R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R., Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica**, v. 51, p. 157-162. 2005.

NOGUEIRA, R. F.P; JARDIN, W. F., A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova,** v. 21, p. 69-72. 1998.

PURGAZHENTHIRAN, N.; RAMKUMAR, S.; KUMAR, P. S.; ANANDAN S., In-situ preparation of heteropolytungstic acid on TiMCM-41 nanoporous framework for photocatalytic degradation of textile dye methyl-orange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, p. 170-176. 2010.

PURGAZHENTHIRAN, N.; SATHISHUKUMAR, P.; MARUTHAMUTHU, P.; ANADAN, S., HPA immobilized on the functionalized Ti-MCM 41 nanochanels photocatalytic degradation of ternary azo dye effluents. **Journal of Porous Materials,** v. 20, p. 489-499. 2013.

SENA, F. C. **Síntese de peneira molecular mesoporosa al-sba-15 por diferentes rotas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Federal Rural do Rio de Janeiro. 2012.

SILVA, S. S.; MAGALHAES, F.; SANSIVIERO, M. T. C., Nanocompositos semicondutóres ZnO/TiO₂. Teste Fotocatalítico. **Química Nova**, v. 33, p. 85-89. 2010

SPERLING, M.V. **Princípios Básicos do Tratamento Bilógico de Águas Residuárias**. Volume 2. SEGRAC Editora. Belo Horizonte 1996. TEIXEIRA, C. E., **Sobre a teoria de difrção de raios X em estruturas tridimensionais**. Dessertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

WANG, X. J.; LI, F.T.; HAO, Y. J.; LIU, S. J.; YANG, M. L., TiO₂/SBA-15 composites prepared using H₂TiO₃ by hydrothermal method an its photocatalytic activity. **Material Letters**, v. 99, p. 83-41. 2013.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H., Organic Pollutant removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1-17. 2015.

YANJUAN, L.; NAN, L.; JINCHUN, T.; XIATIAN, L.; BEIBEI, W.; YUE, C.; DARIU, L.; DIAFAN, Y., TiO₂ supported on rod-like mesoporous silica SBA-15. Preparation, characterization and photocatalytic behavior. **Material Research Bulletin**, v. 46, p. 2317-2322. 2011.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMEILKA, B. F.; STUKY, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactants synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of American Chemical Society**, v. 120, p. 3024-6036. 1998.

Anexo I

Teste Branco.

O teste chamado de "Branco" foi realizado com a SBA-15 e SBA-15-1,5C e, o alaranjado de metila a uma concentração de 2,5 x 10^{-5} mol.L⁻¹, no período de 12 h, com borbulhamento de ar e sob a ação das três lámpadas UV. A concentração do corante foi medida apenas no início e no fim do experimento. A redução da concentração do corante foi de 5,9 % e 7,1 % respectivamente. Esses valores de descoloração foram um pouco mais altos que os obtidos durante a primeira hora do experimento apresentado no Item 5.3.2. Naquele momento, os testes ocorreram com os catalisadores provenientes destes suportes (2,2 % para a SBA-15-Ti e 4,2 % para a SBA-15-1,5Ce/Ti). Essa adsorção, um pouco mais alta, era esperada, visto que os suportes possuem área superficial maior que os seus respectivos catalisadores. No entanto, os valores de adsorção total permaneceram a níveis baixos. Isso corrobora com a hipótese levantada no "Item 5.2.5", em que a análise dos espectros de reflectância difusa indicou que os suportes não apresentariam atividade fotocatalítica satisfatória.

Anexo II

Teste de 72 horas

Foram realizados testes de 72 h com a SBA-15-Ti e a SBA-15-1,5Ce/Ti, estes foram os catalisadores que apresentaram o melhor desempenho. A condição deste experimento foi escolhida por ter se mostrado difícil de ser degradada pelos catalisadores. No qual o alaranjado de metila se encontra a concentração de 5,0 x10⁻⁵ mol.L⁻¹ e, com borbulhamento de ar. Sendo que as lâmpadas foram ligadas após 1 h de agitação, assim como em todos os outros testes. A concentração do corante foi medida apenas no início e no fim do experimento, pois o objetivo era avaliar a capacidade de remoção total do alaranjado de metila. Os resultados obtidos foram de 95,6 % de descoloração para a SBA-15-Ti e 93,8 % para a SBA-15-1,5Ce/Ti. Esses resultados indicam que os catalisadores possuem grande capacidade de remoção já que valores próximos a 100 % foram atingidos. Provavelmente, não foi possível obter 100 % de remoção, porque, a partir de certo ponto, a concentração era baixa reduzindo bastante a velocidade de reação.