



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Instituto de Química

Bruno Antonio Trajano Menezes

**Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas
de óxidos de titânio nanoestruturados com incorporação de cério**

Rio de Janeiro

2018

Bruno Antonio Trajano Menezes

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de óxidos de titânio nanoestruturados com incorporação de cério

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.



Orientadora: Juliana Fonseca de Lima

Co-orientador: Lippy Faria Marques

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M543 Menezes, Bruno Antonio Trajano

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de óxidos de titânio nanoestruturados com incorporação de cério. / Bruno Antonio Trajano Menezes. – 2018.

108 f.

Orientador: Juliana Fonseca de Lima

Co-orientador: Lippy Faria Marques

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Fotocatálise - Teses. 2. Titânio – Teses. 3. Óxidos de cério – Teses I. Lima, Juliana Fonseca de II. Marques, Lippy Faria III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.526.5

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Bruno Antonio Trajano Menezes

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de óxidos de titânio nanoestruturados com incorporação de cério

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 26 de Janeiro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra Juliana Fonseca de Lima (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr Lippy Faria Marques (co-orientador)
Instituto de Química - UERJ

Prof^a. Dra Nakédia Maysa Freitas Carvalho
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr Luiz Fernando Brum Malta
Instituto de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que me ensinaram a valorizar o estudo, assim como todo amor e apoio.

Aos meus orientadores, Juliana e Lippy, pela dedicação, paciência e por acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos de mestrado, Raquel e Tatiane, por todo incentivo que me deram, nunca me deixando desistir.

A minha amiga, Cíntia de Cássia, por me ajudar, incentivar por tanto tempo.

Aos meu ex-alunos, Lúcio e Emerson, por todo incentivo e por acreditarem em mim, e que hoje seguem seus caminhos fazendo graduação em química.

Aos meus colegas professores do Colégio Força Máxima, em especial a Paula Rocha, Robertson Almeida, Matheus Louback e Fabrício Rodrigues, que mesmo indiretamente, buscam sempre me ajudar, e torcem para meu crescimento acadêmico.

Ao aluno de iniciação científica, Daniel Esteves, por toda ajuda e dedicação no laboratório.

A professora Nakédia, por disponibilizar seu laboratório para realização do uv-vis.

Ao professor Koiti Araki e o laboratório de Química Supramolecular da USP pelas análises de Raman.

Ao professor Renato Bastos do laboratório Multiusuário de Difração de Raio-X da UFF pelas análises de DRX

Ao professor Osvaldo Serra do laboratório de Terras Raras da USP/Ribeirão Preto pelas análises de MEV e DRS.

A UERJ, por toda oportunidade de crescimento.

RESUMO

MENEZES, B. A. T. *Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de óxidos de titânio nanoestruturados com incorporação de cério*. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Os efeitos malignos dos efluentes industriais tóxicos no meio ambiente têm aumentado consideravelmente nas últimas décadas. Maior atenção tem sido empregada à contaminação das águas, devido à sua importância no controle da vida na Terra e por 70% de sua superfície ser constituída por água. A fotocatalise heterogênea surge como uma boa alternativa na remediação dos males causados pelos efluentes. Óxidos semicondutores e nanoestruturados, como aqueles de cério e titânio são extensivamente estudados devido às suas propriedades optoeletrônicas, além da estabilidade química e térmica. Pequenas mudanças na estrutura e na morfologia de materiais podem acarretar no aperfeiçoamento das propriedades e aumento da eficiência de sistemas. Busca-se a obtenção de sistemas com morfologia e composição finamente controladas, com posterior avaliação das relações entre as características estruturais observadas e as propriedades ópticas e eletrônicas dos sólidos. O objetivo deste trabalho é a obtenção de novos materiais nanoestruturados contendo titânio e cério, com potencial absorvidade na região do UV e/ou UV-Vis com a finalidade de empregá-los na fotocatalise de poluentes. Os óxidos de titânio contendo cério (0,5 – 50%) serão obtidos através da metodologia Sol-Gel com sistema em refluxo; e avaliados quanto suas propriedades estruturais (FTIR, Raman, XRD, BET e TGA), morfológicas (SEM) e ópticas (DRS no UV-Vis); além de realizar um estudo fotocatalítico da degradação de corantes quando submetidos a radiação solar (simulado) e na presença dos óxidos.

Palavras-chave: Cério. Titânio. Semicondutores. Nanomaterias. Fotocatálise. Poluentes.

ABSTRACT

MENEZES, B. A. T. *Synthesis and characterization of cerium-based nanostructured mixed oxides with photocatalytic properties*. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The environmental effects of toxic industrial waste have considerably increased in last decades. Great attention has been employed to water contamination, due to its importance for life in Earth and also, because 70% of Earth's surface is formed by water. Heterogeneous photocatalysis arises as a good alternative in the remediation of damages caused by the effluents. Nanostructured semiconductor oxides, like that formed by cerium and titanium are extensively studied owing to their optoelectronic properties and, chemical and thermal stability. Few changes in the structure and morphology of these materials may refine the properties and increase the efficiency of the systems. Herein, is crucial the obtainment of systems with morphology and composition finely controlled, with subsequent evaluation of the relationship between the observed structural features and optical and electronic properties of solids. The goal of this study is to synthesize new nanomaterials containing titanium and cerium, with potential UV and/or UV-Vis absorptivity in order to apply them in the photocatalysis of pollutants. The titanium oxide containing cerium (0.5 - 50%) will be obtained by Sol-Gel methodology in a reflux system; and characterized concerning their structural (FTIR, Raman, XRD, TGA and BET), morphology (SEM) and optical properties (UV-Vis DRS); furthermore, a photocatalytic study will be performed to evaluate the degradation of dyes in the presence of the oxides and solar radiation (simulated).

Keywords: Cerium. Titanium. Semiconductors. Nanomaterials. Photocatalysis. Pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Localização dos elementos das Terras Raras na Tabela Periódica.....	21
Figura 2-	Variação do raio iônico dos Lantanídeos com o aumento do número atômico.....	23
Figura 3-	Estrutura cúbica do óxido de cério(IV).....	25
Figura 4-	Estrutura hexagonal do óxido de cério(III).....	25
Figura 5-	Demonstração do mecanismo de fotocatalise.....	28
Figura 6-	Estruturas cristalinas dos TiO ₂	30
Figura 7-	a) Estrutura do corante Azul de Metileno. b) Estrutura do Alaranjado de Metila.....	34
Figura 8-	Procedimento experimental para obtenção dos óxidos mistos.....	39
Figura 9-	Sistema para realização dos testes fotocatalíticos.....	40
Figura 10-	Espectro de infravermelho do TiO ₂	44
Figura 11	Espectro de infravermelho dos óxidos mistos não calcinados.....	44
Figura 12-	Espectro de infravermelho do solvente etilenoglicol.....	46
Figura 13-	Espectro de infravermelho do solvente acetilacetona.....	47
Figura 14-	Espectro de infravermelho do precursor de titânio (tetrakisopropóxido de titânio).....	48
Figura 15-	Comparação entre os espectros de infravermelho do etilenoglicol e do TiO ₂ puro.....	49
Figura 16-	Análise termogravimétrica do TiO ₂ sintetizado sem a presença de estabilizante.....	50
Figura 17-	Análise termogravimétrica do TiO ₂ sintetizado na presença de estabilizante acetilacetona.....	50
Figura 18-	Análise termogravimétrica do TiO ₂ :Ce(10%) sintetizado na presença de estabilizante.....	51
Figura 19 -	Espectro de infravermelho dos óxidos calcinados.....	52
Figura 20-	Espectros Raman da fase anatase e rutila.....	53
Figura 21-	Espectros Raman dos óxidos mistos contendo diferentes	

	concentrações de cério.....	54
Figura 22-	Difratograma de Raios-X da fase anatase e rutila.....	55
Figura 23-	Difratograma de Raios-X dos óxidos mistos contendo diferentes quantidades de cério.....	56
Figura 24-	Difratogramas de raios-X refinados para o a) TiO ₂ puro e para o b) TiO ₂ :Ce(10%).....	57
Figura 25-	Tamanho de cristalito por % de cério.....	59
Figura 26-	Imagem de MEV da amostra de TiO ₂	60
Figura 27-	Imagem de MEV da amostra de TiO ₂ + hacac.....	61
Figura 28-	Imagem de MEV da amostra de TiO ₂ :Ce(0,5%) 24 horas...	62
Figura 29-	Imagem de MEV da amostra de TiO ₂ :Ce(1%) 24 horas.....	62
Figura 30-	Imagem MEV da amostra de TiO ₂ :Ce(5%) 24 horas.....	63
Figura 31-	Imagem de MEV da amostra de TiO ₂ :Ce(10%) 24 horas....	63
Figura 32-	Imagem de MEV da amostra de TiO ₂ :Ce(50%) 24 horas....	64
Figura 33-	Isoterma de adsorção de TiO ₂	67
Figura 34-	Isoterma de adsorção de TiO ₂ com 0,5% de cério.....	67
Figura 35-	Isoterma de adsorção de TiO ₂ com 5% de cério.....	68
Figura 36-	Isoterma de adsorção de TiO ₂ com 10% de cério.....	68
Figura 37-	Isoterma de adsorção de TiO ₂ com 50% de cério.....	69
Figura 38-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos óxidos mistos.....	70
Figura 39-	Espectro convertido para o cálculo da Energia de band gap.....	72
Figura 40-	Gráfico do TiO ₂ convertido para o cálculo da energia de gap.....	73
Figura 41-	Varição do band gap com o aumento da concentração de cério nos óxidos mistos.....	74
Figura 42-	Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno.....	75
Figura 43-	Espectro de absorção no UV-Vis do alaranjado de metila no pH 2,00.....	76
Figura 44-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ puro. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t=	

	0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação	78
Figura 45-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ +hacac. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	79
Figura 46-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce0,5%. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	80
Figura 47-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce1%. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	80
Figura 48-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce5%. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	81
Figura 49-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce10%. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	82
Figura 50-	Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do azul de metileno (pH= 7,0) sob radiação UV.....	83
Figura 51-	Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce0,5%. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90,120, 180, 210, 240, 270 e	

	300 min e b) cinética de degradação.....	84
Figura 52-	Fotocatálise do alaranjado de metila na presença de TiO ₂ puro. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação	85
Figura 53-	Fotocatálise do alaranjado de metila na presença de TiO ₂ + hacac. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	86
Figura-54	Fotocatálise do alaranjado de metila na presença de TiO ₂ :Ce(0,5%). (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	86
Figura 55-	Fotocatálise do alaranjado de metila na presença de TiO ₂ :Ce(1%). (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	87
Figura 56-	Fotocatálise do alaranjado de metila na presença de TiO ₂ :Ce(5%). (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	88
Figura 57-	Fotocatálise do alaranjado de metila na presença de TiO ₂ :Ce(10%). (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	88
Figura 58-	Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do alaranjado de metila protonado (pH= 2,0) sob radiação UV	89

Figura 59-	Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO ₂ . (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	91
Figura 60-	Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO ₂ + hacac. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	91
Figura 61-	Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce(0,5%) (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	91
Figura 62-	Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce(1%) (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	92
Figura 63-	Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce(5%) (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	93
Figura 64-	Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO ₂ :Ce(10%) (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação.....	93
Figura 65-	Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do azul de metileno (pH= 7,0) sob radiação Visível.....	94

- Figura 66- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de TiO_2 (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação..... 95
- Figura 67- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de TiO_2 + hacac (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação..... 96
- Figura 68- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(0,5\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação..... 98
- Figura 69- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(1\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação..... 97
- Figura 70- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(5\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação..... 97
- Figura 71- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(10\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação..... 98
- Figura 72- Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do alaranjado de metila protonado (pH= 2,0) sob radiação

	Visível.....	99
Figura 73-	Porcentagem de descoloração dos corantes AIM e AzM na presença dos fotocatalisadores TiO ₂ :Ce(x%) após 120 min de exposição à luz UV e Vis.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Coloração dos íons de Terra Raras.....	22
Tabela 2-	Comparação das fases de TiO ₂	31
Tabela 3-	Reagentes.....	36
Tabela 4-	Nome dos materiais e sua composição.....	38
Tabela 5-	Valores de bandas observadas nos materiais.....	45
Tabela 6-	Temperaturas de ebulição dos precursores dos óxidos.....	51
Tabela 7-	Tamanho de cristalito dos materiais.....	58
Tabela 8-	Porcentagem atômica dos elementos obtidas por EDS.....	65
Tabela 9-	Porcentagem atômica do elementos obtidas por XRF.....	65
Tabela 10-	Valores de área superficial BET e diâmetro médio de poro BJH dos óxidos mistos.....	69
Tabela 11-	Tabela com valores de Energia de gap.....	74
Tabela 12-	Porcentagem de degradação do Azul de Metileno após 120 min de irradiação UV na presença dos diferentes fotocatalisadores...	83
Tabela 13-	Porcentagem de degradação do Alaranjado de Metila após 120 min de irradiação UV na presença dos diferentes fotocatalisadores.....	90
Tabela 14-	Porcentagem de degradação do Azul de Metileno após 120 min de irradiação no visível na presença dos diferentes fotocatalisadores.....	95
Tabela 15-	Porcentagem de degradação do Alaranjado de Metila após 120 min de irradiação no visível na presença dos diferentes fotocatalisadores.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIM	Alaranjado de Metila
AzM	Azul de Metileno
BET	Análise de área superficial por isoterma de Brunauer, Emmett e Teller
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
DRX	Difratometria de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
E _g	Energia de <i>band gap</i>
EG	Etilenoglicol
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
hacac	acetilacetona
IR ou IV	Infravermelho
Ln	Lantanídeos
MAUD	Materials analysis using diffraction
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ppm	Parte por milhão
TGA	Análise termogravimétrica
TIP	Tetraisopropóxido de titânio
TR	Terras Raras
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XRF	Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	OBJETIVOS	19
1.1	Objetivo Geral	19
1.2	Objetivo específico	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Terras Raras	20
2.2	Cério	24
2.3	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	26
2.3.1	<u>Fotocatálise Heterogênea</u>	27
2.4	Óxidos mistos aplicados em fotocatalise	29
2.5	Corantes no meio ambiente	32
3	METODOLOGIA	34
3.1	Reagentes	35
3.2	Material/ Vidrarias	35
3.3	Equipamentos	37
3.4	Parte Experimental	37
3.4.1	<u>Preparação do nitrato de cério(III) (0,10 mol L⁻¹)</u>	37
3.4.2	<u>Padronização da solução de Ce(NO₃)₃</u>	37
3.4.3	<u>Síntese dos óxidos mistos de titânio e cério</u>	38
3.4.4	<u>Estudo Fotocatalítico da degradação de corantes</u>	40
3.5	Métodos de Caracterização	41
3.5.1	<u>Espectroscopia de Absorção no UV-Vis (UV-Vis)</u>	41
3.5.2	<u>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman</u>	41
3.5.3	<u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	41
3.5.4	<u>Difratometria de Raios-X (DRX)</u>	42
3.5.5	<u>Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)</u>	42
3.5.6	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)</u>	42
3.5.7	<u>Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF)</u>	43
3.5.8	<u>Análise de Área Superficial (BET)</u>	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1	Avaliação dos materiais obtidos por espectroscopia vibracional e análise térmica.....	43
4.2	Espectroscopia Raman.....	52
4.3	Difratometria de raios-X.....	54
4.4	Microscopia eletrônica de varredura e análise por Espectroscopia por dispersão de Raios-X e Fluorescência de Raios-X.....	59
4.5	Análise de área superficial.....	66
4.6	Análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	70
4.7	Testes Fotocatalíticos.....	75
4.7.1	<u>Testes Fotocatalíticos na presença da lâmpada UV.....</u>	77
4.7.2	<u>Testes Fotocatalíticos na presença da lâmpada com radiação no visível.....</u>	90
	CONCLUSÃO.....	101
	REFERÊNCIAS.....	103

INTRODUÇÃO

Terras raras (TR) são constituídas pelos elementos conhecidos como lantanídeos juntamente com o escândio e o ítrio, onde os lantanídeos por possuírem o orbital 4f semipreenchido se diferenciam dos demais metais da tabela periódica. Apesar de quimicamente semelhantes, apresentam grandes diferenças em relação às propriedades físicas, o que permite a vasta aplicação. As TR como componentes de materiais, em dispositivos ópticos, magnéticos, elétricos, cerâmicos, ou de energia bem como em catalisadores constituem uma importante parte no avanço da civilização (YAHIRO, H.; BABA, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, 1988).

Mesmo o Brasil possuindo umas das maiores reservas de TR do mundo (cerca de 3,5 bilhões de toneladas de minérios), sendo sua maior concentração em Seis Lagos (AM), os minerais contendo TR foram ao longo da história pouco aproveitados no território nacional (SOUSA FILHO, 2013). Os minerais eram usados para dar estabilidade nos navios e vendidos a preço baixo para a Europa; em seguida importados para seu uso nacional. Na forma de óxidos eles geram 5 bilhões de reais por ano no mundo, tendo a China como o país que mais produz e com a maior abundância, onde desde 2010 restringiu a exportação, visto tamanho de sua importância.

Dentre as TR, destacam-se os materiais de cério que são altamente promissores, devido a algumas de suas propriedades. No sistema biológico o cério pode diminuir a pressão sanguínea atuando como agente coagulante, mas sua principal utilização é na indústria metalúrgica, com sua alta afinidade reduz a emissão de poluentes na combustão, elimina impurezas de oxigênio e enxofre e também é usado como metal de sacrifício para evitar corrosão de metais (LIMA, JULIANA FONSECA DE, 2013).

Materiais à base de cério podem atuar, então, em áreas desde fotocatalise até geração de energia elétrica de forma limpa e eficiente. A fotocatalise heterogênea surge como uma boa alternativa na remediação dos males causados pelos efluentes industriais tóxicos, estudos recentes mostram a aplicação do processo na descontaminação ambiental por meio da degradação oxidativa de poluentes (BRITO; MARINHO SILVA, 2012; R. F. P. NOGUEIRA, 1998). Em relação

a estas aplicações, as propriedades de materiais contendo cério podem ainda, contribuir positivamente quando associados a outros compostos.

Os efluentes gerados são, geralmente, formados por compostos tóxicos resistentes aos tratamentos convencionais (R. F. P. NOGUEIRA, 1998). Observa-se, atualmente, a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes, além de serem economicamente viáveis e altamente eficientes.

A descoberta da fotocatalise marcou o início de uma nova era, pois foram necessários vários estudos para conseguir comprovar seus processos fundamentais e ter sua eficiência elevada. Semicondutores como mediadores eficientes e promissores em fotocatalise são bem conhecidos e documentados nos meios científicos, especialmente quando empregados na descontaminação ambiental, por meio da conversão de espécies poluentes em espécies menos agressivas ao meio ambiente (CO_2 , água, sais inorgânicos) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Dentre os sólidos mais utilizados encontra-se o dióxido de titânio (TiO_2), que mesmo apresentando várias formas, somente uma delas é usada nesse processo (que é favorecida estruturalmente), podendo ser dopado com outros metais aumentando sua eficiência.

Para ocorrer a fotocatalise, é necessário que a energia irradiada, maior que o band gap do fotocatalisador, excite um elétron da banda de valência para a banda de condução resultando na formação de um par $(e^-)/(h^+)$. Estas espécies, reduzem e oxidam, respectivamente, espécies químicas na superfície do fotocatalisador; logo eles se recombinaem gerando uma rede de reações químicas (KUWAHARA, Y.; AOYAMA, J.; MIYAKUBO, K.; EGUCHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, 2012; MANESS, P.-C.; SMOLINSKI, S.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; JACOBY, 1999).

A relação direta entre as propriedades catalíticas dos semicondutores com a morfologia, a fase cristalina, área específica, tamanho de partícula e a estrutura eletrônica (energia de gap e o espectro de absorção) acarreta no grande interesse de pesquisadores em estudar diferentes tipos de processamento a fim de otimizar as propriedades requeridas. Dentre as propriedades que mais tem chamado atenção estão os estudos relacionados ao aumento do espectro de absorção dos fotocatalisadores.

N. Yan e colaboradores sintetizaram nanopartículas de titânia dopadas com cério através do método sol-gel e demonstraram que tais materiais são eficientes na fotodegradação do azul de metileno(YAN *et al.*, 2012). Já J. Xie e co-autores sintetizaram microesferas de TiO_2 dopadas com cério monodisperso através do processo solvotermal usando ureia como inibidor da hidrólise e confirmaram a boa atividade fotocatalítica na luz visível e aplicabilidade dos materiais em tratamento de água.(XIE *et al.*, 2010) Em ambos trabalhos, os autores que a mostraram que a presença do cério é fundamental para o aprimoramento dos processos fotocatalíticos.

J. Fang et. al. mostraram que a diminuição da concentração de vacâncias de oxigênio, a interface Ti-O-Ce e a diminuição do tamanho de cristalito médio do TiO_2 anatase agem para inibir a transformação de fase anatase da titânia. Com o aumento crescente das quantidades de CeO_2 , os clusters de CeO_2 crescem continuamente e formam nanocristais cúbicos CeO_2 .(FANG, JUN *et al.*, 2007)

Portanto o presente trabalho visa a obtenção de novos materiais nanoestruturados contendo titânio e cério, ampliando a faixa de absorção da radiação solar e diminuindo a taxa de recombinação das espécies e^-/h^+ , com intuito de empregá-los na fotocatalise de corantes.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo Geral

Síntese, aperfeiçoamento e caracterização de óxidos mistos de titânio e cério com potencial aplicação ambiental para degradação de poluentes. Busca-se a obtenção de sistemas com morfologia e composição finamente controladas que apresentem band gap adequado para atuação na fotocatalise por aproveitamento de luz solar, com posterior avaliação das relações entre as características estruturais observadas e as propriedades ópticas e eletrônicas dos sólidos.

1.2 Objetivo específico

- Sintetizar nanopartículas de óxidos de titânio contendo cério (0,5 – 50%) através da metodologia Sol-Gel com sistema em refluxo;
- Avaliar o efeito do estabilizante orgânico, acetilacetona, na síntese dos óxidos mistos e na aplicação final do material;
- Caracterizar os materiais quanto suas propriedades estruturais (FTIR, Raman, DRX, BET e TGA), morfológicas (MEV) e ópticas (DRS no UV-Vis);
- Estudar a atividade fotocatalítica através da avaliação da degradação de corantes (azul de metileno e/ou alaranjado de metila) quando submetidos à radiação solar e na presença dos materiais preparados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

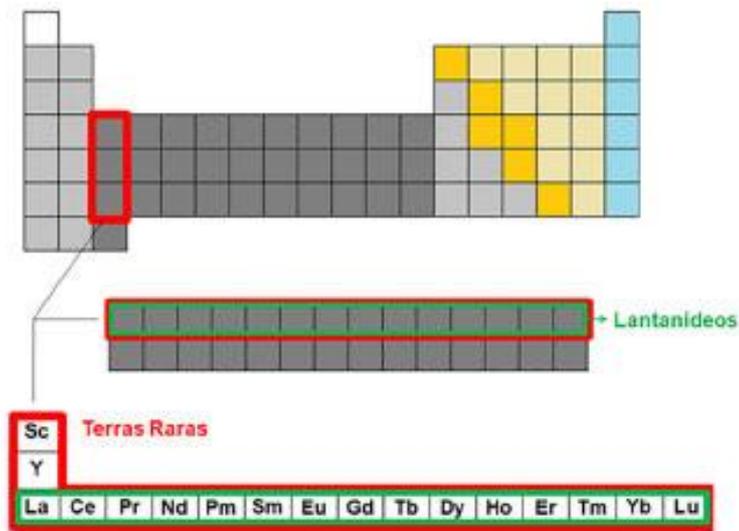
2.1 Terras Raras

O nome Terras Raras(TR) vem de sua origem, o termo “terras” é pelo fato deles serem encontrados na forma de óxidos, e “raras” por causa de sua separação complexa; apesar do nome, eles possuem grande abundância, no caso do cério que é encontrado em maior ocorrência, consegue ser encontrado em quantidades maior do que o zinco;já o túlio o de menor ocorrência dentre as TRs, é encontrado em maior quantidade que a prata(SOUSA FILHO, 2013).

O primeiro elemento dentre as TRs a ser isolado puro foi o ítrio, através de um mineral chamado gadolinita em 1794 pelo finlandês Johan Gadolin, em seguida o cério da cerita em 1803, e por fim o lutécio em 1907(SAEZ, 1998).

Esse grupo é formado pelos lantanídeos (Ln)que são os elementos do Lantânio (Z= 57), Cério (Z= 58), Praseodímio (Z= 59), Neodímio (Z= 60), Promécio (Z= 61), Samário (Z= 62), Európio (Z= 63), Gadolínio (Z= 64), Térbio (Z = 65), Disprósio (Z= 66), Hólmio (Z= 67), Érbio (Z= 68), Túlio (Z= 69), Itérbio (Z= 70)ao Lutécio (Z= 71), juntamente com o escândio (Z= 21) e ítrio (Z= 39). Os elementos das Terras Raras encontram-se destacados na Figura 1.

Figura 1- Localização dos elementos das Terras Raras na Tabela Periódica.



Fonte: Sousa Filho, 2013.

Com a organização da Tabela Periódica de Mendeleiev, foi proposto em 1905 classificar, à parte, a série dos lantanídeos na Tabela Periódica, a proposta só foi aceita depois que Bohr previu em seu modelo atômico o orbital $4f$ dos átomos, onde os elementos Ln ficaram conhecidos por apresentarem em sua configuração eletrônica este orbital semipreenchido ou preenchido.

Os Lantanídeos possuem configuração eletrônica $[Xe] 6s^2 4f^n 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para lantânio, cério, gadolínio, lutécio e $x=0$ para os outros, com isso eles possuem, na maior parte, o estado de oxidação +3, perdendo os 3 elétrons mais energéticos, mas também podem gerar estados de oxidação +2 e +4 perdendo elétrons no orbital $4f$, uma vez que este é menos penetrável do que o orbital s e p mais externo (SOUSA FILHO, 2013).

A coloração dos íons no estado trivalente, Tabela 1, acontece devido as transições $f-f$, as quais são de baixa intensidade de acordo com a regra de Laporte, onde a transição de estados energéticos de mesma paridade é proibida, provando que a transição $f-f$ é proibida (GUPTA, C .K.; KRISHNAMURTHY, 2004).

Tabela 1-Coloração dos íons de Terra Raras.

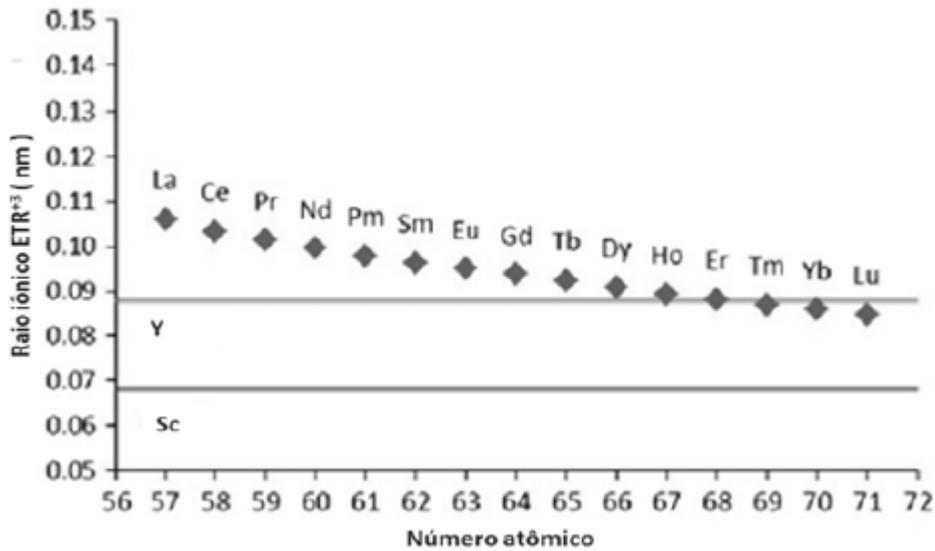
Terra Rara³⁺	Cor	Terra Rara³⁺	Cor
La	Incolor	Lu	Incolor
Ce	Incolor	Yb	Incolor
Pr	Verde	Tm	Verde
Nd	Lilás	Er	Lilás
Pm	Rosa/Amarelo	Ho	Rosa/Amarelo
Sm	Amarelo	Dy	Amarelo
Eu	Vermelho	Tb	Vermelho
Gd	Incolor		

Fonte:Abrão, 1994.

Devido ao fato dos lantanídeos possuírem elétrons no orbital mais energético $4f$ e este se encontrando em níveis abaixo de sua camada de valência, sua blindagem é fraca, fazendo com que estes elementos sejam parecidos, dificultando sua separação. Além disso, ao longo do período, ao aumentar o número atômico, o orbital $4f$ torna-se preenchido e, com isso sua carga nuclear efetiva aumenta, fazendo com que o raio atômico ou iônico diminua de forma progressiva e gradual, essa característica é conhecida como contração lantanídica (Figura 2), e por consequência disso a basicidade deles diminuem (LIMA, JULIANA FONSECA DE, 2013; MARTINS *et al.*, 2005).

Terras Raras são classificadas como ácidos duros de Pearson, logo se ligam preferencialmente a bases duras como oxigênio, flúor e moderadamente ao nitrogênio que são átomos doadores (MARTINS *et al.*, 2005).

Figura 2- Variação do raio iônico dos Lantanídeos com o aumento do número atômico.



Fonte: Jordens, A.; Cheng, Y. P.; Waters, 2013.

Os lantanídeos na forma de seus íons possuem raios grandes, logo conseguem formar complexos com muitos ligantes, possuindo números de coordenação altos. Devido à baixa participação dos orbitais 4f na ligação, sua geometria é determinada pelos fatores estéricos, diferente dos metais do bloco d, de maneira a minimizar as repulsões entre os ligantes (SOUSA FILHO, 2013; SOUSA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

Por essas diferenças de propriedades, as Terras Raras constituíram materiais curiosos durante boa parte da história, durante a Segunda Guerra Mundial, os únicos metais desse bloco separados, no período, de seus minérios eram o Cério e o Európio. Após o projeto Manhattan, outras TRs passaram a ser separadas (SOUSA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

Esses elementos possuem uma grande importância econômica, devido suas aplicações e suas propriedades, e tem despertado interesses de várias áreas da ciência, como: hidrologia, geoquímica e geologia (LAVEUF; CORNU, 2009). Na indústria, eles começaram a ser utilizados no desenvolvimento de lâmpadas, e conforme o tempo foi passando, outros tipos de materiais foram sendo criados; atualmente destaca-se a aplicação em dispositivos eletrônicos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

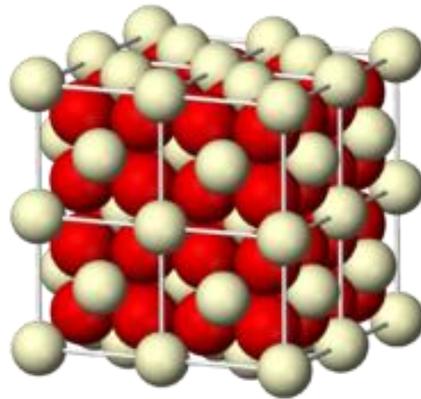
2.2 Cério

O Cério é o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre, com valores próximos a 60ppm. Possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, e seu estado de oxidação mais comum é o +3, tendo a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^1$, assim como observado para os demais lantanídeos. As propriedades ópticas advêm, principalmente, deste estado de oxidação, pois no Ce(III) ocorrem transições eletrônicas entre orbitais $4f$ e $5d$. Um fator que diferencia o Ce dos demais lantanídeos é o fato dele também ser encontrado na forma +4, possuindo a configuração eletrônica $[\text{Xe}]$, configurando uma estabilidade eletrônica semelhante a de um gás nobre. A influência de sua alta carga com seu tamanho reduzido, faz com que ele seja hidrolisado mais facilmente, tornando-o levemente ácido. (LIMA, JULIANA FONSECA DE, 2013; MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007)

O Cério é muito conhecido pela sua propriedade de óxido-redução, possui um potencial de redução (E^0) = 1,6 V; onde sua semi-reação é mostrada na equação 1, na forma de Ce(IV) consegue ser reduzido facilmente por ácidos orgânicos e peróxidos. (CAPDEVILA-CORTADA *et al.*, 2016) Na forma de óxidos, o mais comum é o CeO_2 que possui estrutura cúbica (Figura 3) e estabilidade maior do que o Ce_2O_3 que possui estrutura hexagonal (Figura 4).

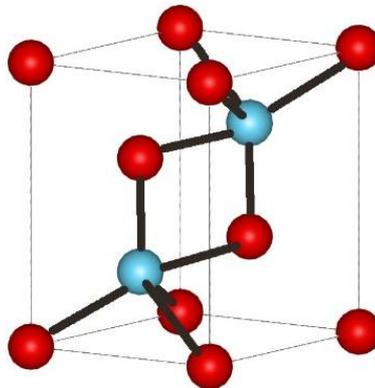


Figura 3: Estrutura cúbica do óxido de cério(IV)



Fonte: A. Fujishim, X. Zhang, D. Tryk, 2008.

Figura 4-Estrutura hexagonal do óxido de cério(III)



Fonte: A. Fujishim, X. Zhang, D. Tryk, 2008.

O óxido de cério(IV), apresenta uma band gap de 2,94 eV, isso faz com que ele se torne capaz de absorver luz visível, e com seu orbital f , a sua interação com moléculas orgânicas aumenta, aumentando sua propriedade fotocatalítica(DE HOLANDA, 2014).

Compostos de cério destacam-se por suas propriedades tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, e ainda, partículas de materiais

de cério com tamanho muito reduzido exibem alta capacidade de absorção na região do ultravioleta, baixo índice de refração o que confere transparência à luz visível, alta estabilidade em elevadas temperaturas, alta dureza e reatividade como catalisador(ABREU, 2008; D'ALESIO, 2013).

Vários métodos são usados na síntese de compostos de cério, como a: precipitação, microemulsão, mecanoquímica, decomposição térmica, sol-gel, solvotermal e hidrotermal(CHEN *et al.*, 2010). Dependendo da técnica utilizada, o tipo de produto, rendimento, pureza, tamanho de partícula e estado de oxidação será completamente diferente(MUCCILLO *et al.*, 2005).

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Durante as últimas décadas, a emissão de efluentes industriais no meio ambiente tem aumentado gradativamente. Os resíduos possuem poluentes tóxicos e são resistentes a tratamento convencionais, como coagulação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica, entre outros(SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2006).

Nas etapas de tratamento físico, as substâncias não são degradadas e se transferem para uma nova fase, ocorrendo a perda de atividade do adsorvente, fazendo com que o processo não seja viável economicamente.(FREIRE *et al.*, 2000).

O tratamento bioquímico surgiu para a remediação das águas, o mais utilizado é através de lagoas, pois são eficientes e de baixo custo, realizada pela oxidação bacteriológica e redução fotossintética das algas. No entanto, problemas associados a perdas de substrato tóxicos e contaminação de lençóis freáticos são bastante críticos para utilização desse processo(ALUKO; SRIDHAR, 2005; ORUPĂMLD, 2000).

A maior aplicabilidade vem do tratamento químico, os maiores processos são os de precipitação e a incineração, o primeiro assim como no tratamento físico, ocorre somente mudanças de fases, não eliminando completamente o problema ambiental, enquanto a incineração, leva a formação de produtos que podem ser mais tóxicos que o próprio efluente e possui um custo alto.(FREIRE *et al.*, 2000).

Os processos oxidativos avançados utilizam oxidantes fortes, promovendo a rápida degradação dos compostos, transformando-os em CO₂, água e ânions inorgânicos(MATTHEW A. TARR, 2003)

Esses processos possuem inúmeras vantagens, pois são limpos e de baixa seletividade, classificados como homogêneo e heterogêneo. As principais frentes de tratamento são substâncias com determinado grau de toxicidade como os fármacos, corantes e pesticidas(KUNZ *et al.*, 2002; VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008).

Eles se caracterizam pela reação de oxidação-redução das espécies envolvidas, onde o redutor perde elétrons para uma espécie oxidante. Os radicais hidroxil é o oxidante mais utilizado por ser um oxidante muito forte, onde em processos de baixas seletividades eles se tornam poderosos na remoção de contaminantes. Os estudos dos processos avançados começaram em 1886, quando Meritens utilizou ozônio como desinfetante, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em 1972 em suspensão de TiO₂.(DE ARAÚJO *et al.*, 2016)

Em 1974, foi apresentado um trabalho utilizando ozônio e luz UV para remoção de compostos de cianetos, entre 1985 e 1990, com o crescimento das preocupações ambientais, esse método começou a utilizado na remoção de contaminantes orgânicos, e em 1998 foi publicado um handbook sobre processos oxidativos avançados.

2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

Durante a crise do petróleo na década de 70, vários trabalhos utilizando células eletroquímicas foram publicados para estimular fontes alternativas de energia, o primeiro trabalho, relatava a decomposição da água em células eletroquímica utilizando TiO₂ como eletrodo, marcando o início da era da fotocatalise.

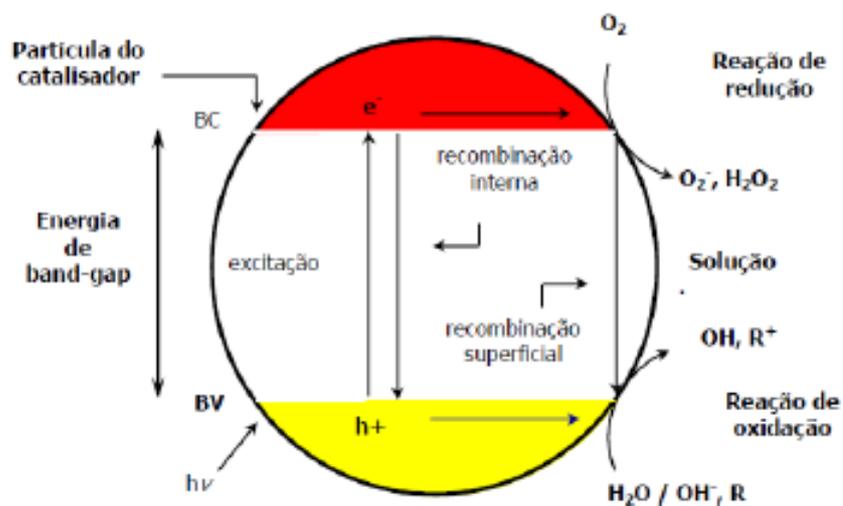
A fotocatalise tem sido usado com bastante otimismo na degradação de materiais orgânicos, poluentes e a longo prazo deve substituir métodos tradicionais, uma de suas vantagens é evitar transferência de poluentes entre a fase aquosa e sólida, fazendo com que não se torne uma outra fonte de poluição(BRANCHER; SANITÁRIA, 2008).

Por causa da presença de semicondutores, a fotocatalise heterogênea se diferencia da homogênea, sendo usada mais de uma fase no estado sólido, e atuam

como sensibilizadores na oxidação e redução através da luz, tendo o oxigênio como uma grande importância nesse processo, dependendo de sua concentração a eficiência aumenta(TERAN, 2014).

Segundo a teoria do orbital molecular para descrição de sólidos, a região onde os elétrons não possuem movimentos é chamada de banda de valência (BV), e onde eles possuem movimentos livres é a banda de condução (BC); o band gap é a energia de separação dessas bandas, portanto, é a energia necessária para transferir um elétron de uma banda para a outra, como pode ser visto na Figura 5. O fotocatalisador precisa absorver a energia mínima para provocar essa transição eletrônica e com isso desencadear reações químicas de oxirredução(GONZADA, 2005; TERAN, 2014).

Figura 5: Demonstração do mecanismo de fotocatalise.



Fonte: Paula; Oliveira; Saron, 2014.

Um bom catalisador heterogêneo precisa ter elevada área específica, partículas na forma esférica sem conter poros e ser insolúvel em água. A fotocatalise pode ser dividida em duas categorias, a indireta e a direta(LEONARDO, 2012).

Na direta pode ser aplicado o processo de Langmuir-hinshewood, que consiste na adsorção da molécula pelo catalisador, formando um estado excitado, e

com isso ele pode reagir para degradar seu próprio material, após isso, restaurando o catalisador e formando substância mais simples, ou também pode receber um elétron da banda de valência e ser neutralizado. No processo de Eley-Rideal essa adsorção não ocorre, acontece uma interação na superfície do catalisador produzindo sítios ativos. No processo indireto, ocorre a formação de radicais, e a degradação ocorre pelo fato desse radicais possuírem alto potencial de oxidação ($E^0 = 2,8V$)(LEONARDO, 2012).

A morfologia do material e sua capacidade de adsorção é um dos fatores que contribuem para uma alta eficiência da fotocatalise, juntamente com sua área superficial(SURI *et al.*, 1993).

2.4 Óxidos mistos aplicados em fotocatalise

Óxidos metálicos mistos apresentam papel fundamental em diversas aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades ácido-base e redox(GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAN, 2012). São utilizados em capacitores e componentes magnéticos para dispositivos eletrônicos,(IZYUMSKAYA, N.; ALIVOV, Y.; MORKOC, 2009)aplicados à elevadas temperaturas em células a combustível e na produção de materiais para armazenamento de energia.(SKINNER, 2001) Na catálise, a maioria das aplicações industriais envolvem óxidos metálicos como fase ativa, promotor ou suporte catalítico.(FERNANDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, 2004; PENA, M. A.; FIERRO, 2001)Alguns óxidos são ainda utilizados em fotocatalise para tratamento de água, como pigmentos em tintas, absorvedores de luz UV em protetores solar e aditivos em alimentos(LIMA, J. F.; MARTINS, R. F.; SERRA, 2009).

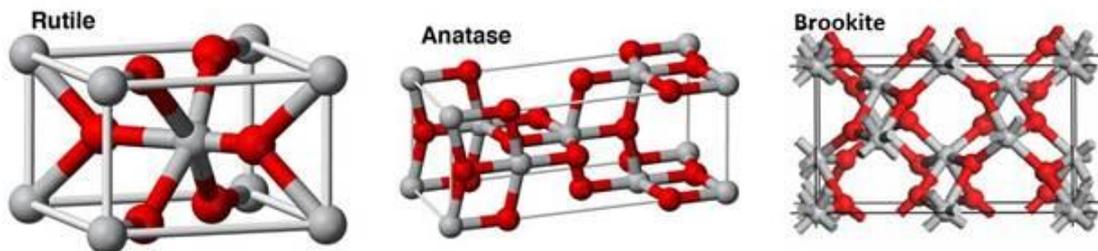
Óxidos mistos contêm dois ou mais cátions metálicos e podem ser binários, ternários, quaternários e assim por diante, dependendo do número de cátions metálicos diferentes presentes no meio, podem ser ainda cristalinos ou amorfos. Se os óxidos são cristalinos, a estrutura do cristal pode determinar a composição do óxido. Por exemplo, perovskitas têm a fórmula geral ABO_3 , scheelitas ABO_4 , espinelas AB_2O_4 , e palmeritas $A_3B_2O_8$; misturas de óxidos simples, por dopagem ou não, também são exemplos(GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAN,

2012).Dentre os óxidos mais usuais para aplicação em fotocatalise destacam-se os óxidos de titânio e cério.

O titânio é um metal de alta reatividade, com alta afinidade com oxigênio, é o nono elemento mais abundante da Terra, usualmente é aplicado na forma de óxido, onde sua primeira utilização foi em 1929 nas indústrias de tintas.

O TiO_2 pode ser observado em três formas cristalinas, anatase, rutilo e broquita, somente as duas primeiras apresentam bom desempenho na aplicação do óxido usado na fotocatalise, e eles se diferenciam pela distorção estrutural, gerando densidades e estruturas eletrônicas diferentes. Neles o titânio fica rodeado por seis átomos de oxigênio levando à uma estrutura octaédrica(Figura 6)(ABREU, 2008).

Figura 6- Estruturas cristalinas dos TiO_2



Fonte: Pena, 2015.

A anatase apresenta maior atividade fotocatalítica, por possui um band gap maior(3,23 eV) e possui uma taxa de recombinação menor do que a da rutila(D'ALELIO, 2013), apesar de ser menos estável termodinamicamente do que o rutilo, é favorecida em baixas temperaturas (<600°C). NaTabela 2 podemos verificar algumas características das diferentes fases do óxido de titânio(ABREU, 2008; GONZADA, 2005).

Tabela 2- Comparação das fases de TiO₂

	Rutilo	Anatase	Broquite
Massa molecular	79.890	79.890	79.890
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Band Gap (eV)	3.05	3.26	-
Densidade (kg/m³)	4240	3830	4170
Grupo espacial	D _{4h} ¹⁴ – P4 ₂ /mmm	D _{4h} ¹⁹ – I4 ₁ /amd	D _{2h} ¹⁵ – Pbca
Constantes de rede (Å)			
A	4.584	3.782	5.436
B	4.584	3.782	9.166
C	2.953	9.502	5.135
Índice de refração			
n_g	2,9467	2.5688	2.809
n_p	2.6506	2.6584	2.677
Raio Atômico (nm)		Raio Iônico (nm)	
O	0.066 (covalente)	O (2-)	0.14
Ti	0.146 (metálico)	Ti (4+)	0.064

Fonte:Abreu, 2008.

Um das táticas empregadas para aumentar a atividade fotoquímica do TiO₂ é a inserção de elementos dopantes que melhorem sua propriedade eletrônica, tais dopantes podem ser íons metálicos substituintes de Ti⁴⁺ na rede do óxido, ou espécies aniônicas substituindo parcialmente oxigênios da rede. O cério destaca-se como uma alternativa de dopante na matriz do TiO₂, sendo conhecido por sua propriedade redox de fácil reversibilidade entre seus estados de oxidação no estado sólido por meio da migração de oxigênio. A dopagem do TiO₂ com Ce diminui a taxa de recombinação das cargas, além de possibilitar a diminuição do band gap aprimorando, portanto, a atividade fotocatalítica (FANG, RUN; CHENG; XU, 2010).

Geralmente as propriedades físicas provêm da estrutura do cristal desses materiais, portanto a habilidade de controlar a síntese desses óxidos puros ou dopados levando à obtenção de fases cristalinas homogêneas é de extrema importância. Fases de óxidos contendo vários elementos são desejados em muitas aplicações nas quais propriedades como, eletrônica, magnética ou catalítica podem ser alteradas pela substituição parcial de um elemento por outro para se obter soluções sólidas (em que a estrutura do cristal permaneça inalterada ao longo de

toda a gama de composições) ou pela adição de dopantes que podem conferir propriedades favoráveis. Existem vários métodos de preparação de óxidos mistos, dentre eles Sol-Gel, solvotermal, micro-ondas, co-precipitação, impregnação húmida e outros.(MANESS, P.-C.; SMOLINSKI, S.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; JACOBY, 1999; YAHIRO, H.; BABA, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, 1988).

2.5 Corantes no meio ambiente

Atualmente, os corantes mais utilizados são das indústrias, dentre esses corantes, os de grupo azo necessitam de uma atenção especial, pois suas degradações podem gerar substâncias cancerígenas, e aproximadamente 15% de toda produção de corantes no mundo não é aproveitada durante sua fixação. A classe mais utilizada são os básicos, pela sua fácil formação de íons em solução aquosa.(SOARES, 2005)

Os corantes usados nas indústrias apresentam pequena taxa de degradação, e possuem alto nível de toxicidade e com isso são extremamente perigosos(KHELIFI, E., AYED, L., BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., HAMDY, 2009). Os mais poluentes são os corantes provenientes das indústrias têxteis, em termos de volume de poluentes(LOPEZ, M.J., GUIADO, M.C., VARGAS-GARCIA, ESTRELLA, F.S. , MORENO, 2006).

A classificação dos corantes é feita de acordo com sua estrutura ou da forma que ela é incorporada nos materiais, os tipos mais comuns são os: reativos, diretos ou substantivo, os ácidos, azóicos, tina, entre outros(GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, 2000).

Quando se fala de processos de degradação, esses corantes são feitos para serem resistentes à luz ultravioleta, principalmente o grupo dos reativos. Quando em sistemas aquáticos, os corantes dificultam a fotossíntese das plantas diminuindo a quantidade de oxigênio, o que acaba sendo um grande desafio para pesquisadores(NILSSON, I., MOLLER, A., MATIASSON, B., RUBINDAMAYUGI, M.S.T., WELANDER, 2006).

Com sua alta solubilidade em água, eles são considerados um grande problema ambiental, sua produção anual é de cerca de 800.000 ton/ano, e cerca de 10-15% contamina o meio ambiente(GANODERMAIERI, G., CENNAMO, G.,

SANNIA, 2005; MEEHAN, C., BANAT, IM., MCMULLAN, G., NIGAM, P., AMYTH, F., MARCHANT, 2006). Um dos países mais proeminentes no setor têxtil é o Brasil, porém não existe uma fiscalização nos efluentes gerados nesse setor (REVANKAR, M. S.; LELE, 2007).

Alguns processos já foram propostos para degradação, porém são economicamente inviáveis e possuem rendimentos baixos (BECHTOLD, T., TURCANU, A., SCHRORR, 2006), as atuais pesquisas buscam maior eficiência em degradação com materiais de baixo custo e sem deixar resíduos.

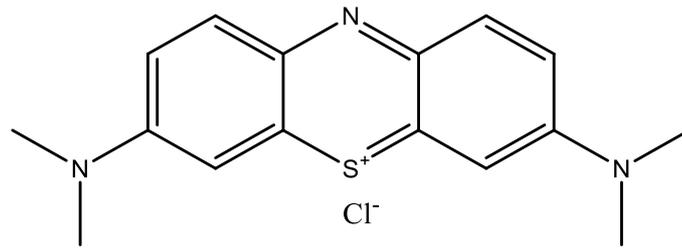
Um dos corantes produzidos industrialmente é o azul de metileno (AzM) demonstrado na Figura 7a, por ser um corante catiônico possui grandes aplicações. Por mais que sua toxicidade não seja alta comparada aos metais pesados, longa exposição a ele pode causar danos à saúde, como: dor de cabeça, aumento do batimento cardíaco, vômitos, entre outros (NOSSOL *et al.*, 2016). O tratamento mais utilizado para evitar contaminação por azul de metileno é o de adsorção, sendo o carvão ativado o material mais utilizado para este fim (K. G. BHATTACHARYYA, 2006).

Outro corante catiônico produzido nas indústrias é o alaranjado de metila (AIM) (Figura 7b), ele faz parte do grupo azo, altamente solúvel em água, sua aplicação é em: impressão, fabricação de papel, indústrias de alimentos (FAN *et al.*, 2009; MITTAL *et al.*, 2007).

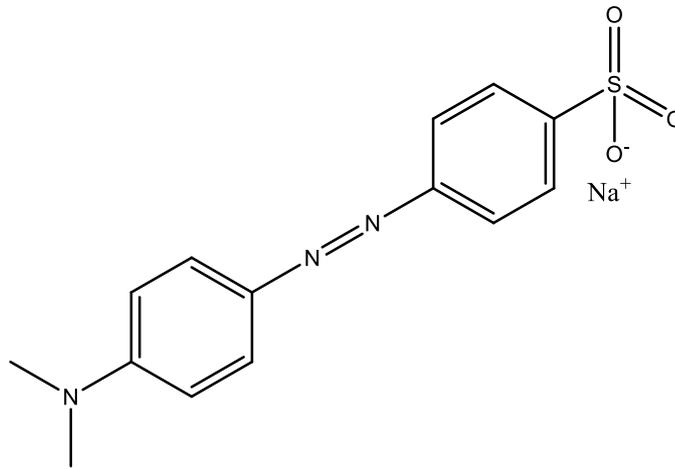
Nos seres humanos, o corante possui vários efeitos prejudiciais, como irritação em contato com os olhos e pelo, e por inalação pode causar problemas no estômago (PARIDA *et al.*, 2008), onde os microrganismos intestinais metabolizam a molécula do corante e produzem aminas aromáticas (MITTAL *et al.*, 2007).

Sua estrutura aromática, os torna pouco biodegradáveis, o que faz com que processos biológicos sejam inviáveis para remoção deles (FANG, RUN; CHENG; XU, 2010). A fotocatalise tem apresentado resultados relevantes na remoção desses efluentes, com a irradiação de semicondutores, os radicais hidroxilas gerados, são bastantes reativos, apresentam baixa seletividade, aumentando o rendimento da fotodegradação no tratamento de águas que estejam contaminadas com poluentes orgânicos (AL-QARADAWI; SALMAN, 2002).

Figura 7-a) Estrutura do corante Azul de Metileno. b) Estrutura do Alaranjado de Metila



a)



b)

Fonte: O autor, 2018.

3. METODOLOGIA

O processo *sol-gel* (C. J. BRINKER, 1990) para a preparação de pós, monólitos e filmes finos é baseado na reação de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos e não-alcóxidos (dispersões coloidais formadas a partir de sais inorgânicos ou orgânicos). A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a propriedade química mais notável destes compostos e de interesse direto no processo *sol-gel*. A dificuldade de armazenagem e de manipulação, dos reagentes alcóxidos compromete sua utilização em larga escala e, portanto, tem levado à produção de óxidos cerâmicos utilizando reagentes não-alcóxidos. Os reagentes não-alcóxidos mais usados são sais inorgânicos como nitratos e cloretos,

ou sais orgânicos como acetilacetatos e acetatos.(GUGLIEMI, M. ; CARTURAN, 1988)

O processo *sol-gel* quando comparado com outros métodos convencionais se mostra um método potencial alternativo na obtenção de materiais com propriedades singulares produzidos a baixas temperaturas. Uma característica importante do processo *sol-gel* é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades planejadas.

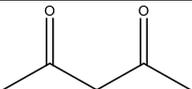
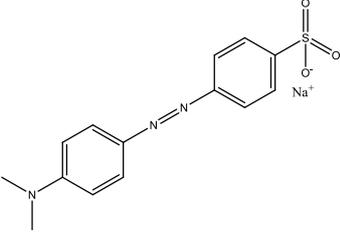
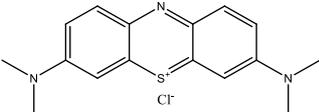
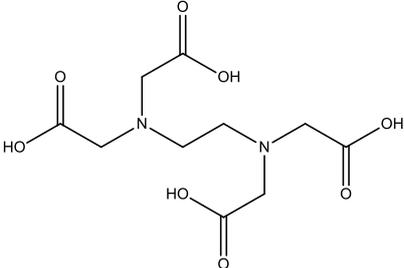
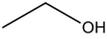
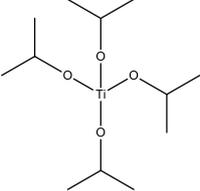
3.1 Reagentes

Na Tabela 3 encontram-se os reagentes necessários para a síntese e caracterizações dos materiais descritos desenvolvidos neste trabalho.

3.2 Material/ Vidrarias:

- Condensador
- Balão de 2 bocas (50mL)
- Óleo de Silicone
- Termômetro
- Mangueiras
- Sílica
- Ponteiros de plástico

Tabela 3-Reagentes

Nome	Fórmula	Procedência	Pureza
Acetilacetona		ALDRICH	99,5%
Ácido Nítrico	HNO_3	VETEC	64% PA
Alaranjado de Metila		VETEC	-
Azul de metileno		MERCK	-
EDTA		ALDRICH	99,5%
Etanol		ALDRICH	93,8%
Etilenoglicol		ALDRICH	99,5%
Indicador Xylenol Orange	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}$	ALDRICH	-
Hidróxido de amônio	NH_4OH	VETEC	30%
Óxido de cério (IV)	CeO_2	INB	90%
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	VETEC	100 volumes (30%)
Tetraisopropóxido de titânio(IV)		ALDRICH	97%

Fonte: O autor, 2018.

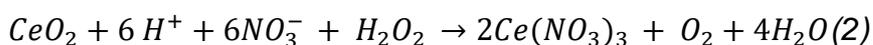
3.3 Equipamentos

- Balança analítica (Marte AL 500)
- Bomba de ar (Boyu U-2800)
- Chapa de aquecimento com agitador (Fisatom 753^a)
- Estufa (Delta DL-SE)
- Lâmpada vapor de mercúrio (OSRAM 250W)
- Lâmpada halógena (OSRAM 300W)
- Mufla (EDG)
- Micropipetador 100 - 1000 μ L (Peguepet)
- pHmetro (Metrohm pH lab 827)

3.4 Parte Experimental

3.4.1 Preparação do nitrato de cério(III) (0,10 mol L⁻¹)

Para preparar a solução de nitrato de cério, foi necessário reduzir o cério na forma de CeO₂ usando HNO₃ e peróxido de hidrogênio (Equação 1). Para preparar uma solução de 0,10 mol/L do sal, foi pesado cerca de 1,721g de óxido e colocou-se para reagir com 1,80 mL do ácido e gotas de peróxido para auxiliar na redução do metal em agitação e alta temperatura (~100 °C) até a solubilização completa do óxido e formação de uma solução incolor.



Ao final da reação, para elevar o pH, o solvente foi evaporado lentamente e foi sendo completado com água até ajustar o pH para 3.

3.4.2 Padronização da solução de Ce(NO₃)₃

Foi empregado a titulação complexométrica, utilizou-se uma solução 0,01 mol/L de EDTA, como titulante, o pH da solução de nitrato de cério foi ajustado para 5,8 onde foi medido com o auxílio de um pHmetro calibrado com soluções padrão de

pH 4 e 7, e em seguida foi adicionado uma solução tampão $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ (pH = 5,8) que foi previamente preparado e o indicador Xylenol Orange. As titulações foram realizadas em triplicata para comparações, foi determinado que a concentração final da solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ era de 0,073 mol/L.

3.4.3 Síntese dos óxidos mistos de titânio e cério

Para o preparo do TiO_2 utilizamos o precursor de titânio, o isopropóxido de titânio(IV). Uma solução de 25,0 mL de concentração 0,20 mol/L de Ti^{4+} , foi preparada pesando 1,8211 g de isopropóxido de titânio, o equivalente a 1,48 mL da solução; o restante foi completado com etilenoglicol. O preparo do óxido foi feito utilizando o método *sol-gel*, o sistema ficou em refluxo em tempos variados de acordo com o descrito na Tabela 4.

O estabilizante orgânico, acetilacetona, foi introduzido ao sistema em quantidades pequenas com a finalidade de estabilizar o *sol*, sendo adicionado a cada 10 minutos 40 μL até completar um volume total de 400 μL .

Para preparar os óxidos mistos, foram selecionadas previamente as concentrações de Ti e Ce de acordo com a Tabela 4.

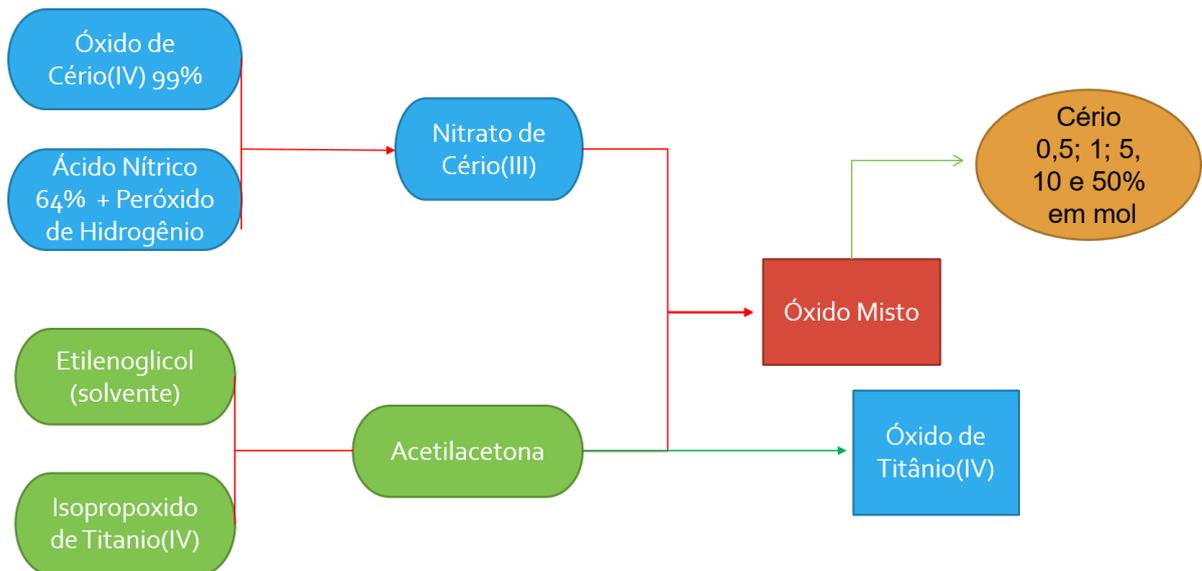
Tabela 4- Nome dos materiais e sua composição

Amostra	Ti(%)	Ce(%)	Tempo (h)
TiO_2	100	0	24
TiO_2 + hacac	100 (*estabilizante)	0	24
$\text{TiO}_2:\text{Ce}(0,5)$	99,5	0,5	24
$\text{TiO}_2:\text{Ce}(1)$	99	1	24
$\text{TiO}_2:\text{Ce}(5)$	95	5	24
$\text{TiO}_2:\text{Ce}(10)$	90	10	24
$\text{TiO}_2:\text{Ce}(50)$	50	50	24

Fonte: O autor, 2018.

Os óxidos mistos forma preparados como descrito anteriormente, no entanto adicionou-se quantidades desejadas de nitrato de cério (0,073 mol/L) antes da adição de estabilizante, abaixo segue o fluxograma demonstrando o processo de síntese, Figura 8.

Figura 8-Procedimento experimental para obtenção dos óxidos mistos.



Fonte: O autor, 2018.

Nas sínteses, o volume de Ti foi constante para todas as amostras mantendo sempre 25,0 mL, somente o volume de cério foi variado para aumentar sua quantidade, no qual foi utilizado 0,34 mL para o 0,5%, 0,68 mL para o 1%, 3,34 mL para o 5%, 6,68 mL para o de 10%. A proporção estequiométrica para determinar a porcentagem de cada metal foi baseada no número de mols das espécies.

Para eliminar toda matéria orgânica presente, detectada por espectroscopia na região do infravermelho e discutida no item 5, todas as amostras foram calcinadas em uma temperatura de 400 °C durante 4 horas, o rendimento das sínteses foram de ~70 a 80%.

3.4.4 Estudo Fotocatalítico da degradação de corantes

Nesta etapa foram utilizados os corantes azul de metileno e alaranjado de metileno para os testes de fotocatalise, as concentrações dos corantes para o teste foram de 5,00 mg/L no pH 7,00 e 10,00 mg/L no pH 2,00 respectivamente. Para os testes, foi elaborado um aparato (Figura 9) contendo uma lâmpada de vapor de Hg sem revestimento (250W) com emissão na região ultravioleta e uma lâmpada halógena (300W) com emissão no visível, um agitador e bomba de ar. Os primeiros testes foram feitos somente com as soluções de corantes, para determinar se haveria degradação sem a presença de catalisador.

Figura 9- Sistema para realização dos testes fotocatalíticos.



Fonte: O autor, 2018.

Para podermos comparar com os óxidos mistos, a fotocatalise feita utilizando o TiO_2 puro, o qual será usada como referência, pois o óxido já possui propriedades fotocatalíticas.

Para começar o experimento, a amostra com o catalisador foi deixada sobre agitação no escuro para total adsorção durante 30 minutos, logo em seguida 2,00 mL de amostra foi retirada e a lâmpada ligada, o tempo total de teste foi de

120 minutos, as alíquotas de 2,00 mL foram retiradas nos tempos 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos, as alíquotas foram submetidas à espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis com a finalidade de acompanhar a curva de degradação.

3.5 Métodos de Caracterização

3.5.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis (UV-Vis)

Os espectros de absorção da degradação dos corantes foram obtidos no UV-Vis na região de 200 a 800 nm, em Espectrofotômetro (Modelo HP8453 (HP)) inserido no *Departamento de Química Geral e Inorgânica do IQ - UERJ*.

3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman

As determinações dos grupos funcionais das amostras tão bem como a conclusão da caracterização estrutural foram realizadas através das espectroscopias de infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Frontier situado no IQ-UERJ.

Os espectros Raman foram realizados em colaboração com o Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da Universidade de São Paulo coordenado pelo professor Koiti Araki. Os espectros foram coletados no espectrofotômetro Witec Alpha 300 R com laser Nd:YAG de 532 nm e 7 mW cm⁻².

3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica muito útil para a caracterização de materiais inorgânicos, pois possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, de decomposição e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, etc. As curvas foram obtidas no instrumento TA Instruments, modelo Q50 V6.4 Build 193 do IQ - UERJ.

3.5.4 Difratometria de Raios-X (DRX)

A caracterização estrutural dos compostos foi realizada através da difração de raios-X do pó. As análises foram realizadas em colaboração com o Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X – LDRX-UFF, coordenado pelo professor Renato Bastos Guimarães. Os parâmetros de cela unitária e tamanho de cristalitos foram calculados a partir dos difratogramas empregando o software MAUD® para os refinamentos e Equação de Scherrer (Item 5.3).

3.5.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de absorção dos sólidos foram obtidos por reflectância difusa, além do perfil de absorção os resultados provenientes da técnica permitiram o cálculo da energia de gap dos sólidos sintetizados e ainda, confirmar a presença do cério nos mesmos. Os espectros foram coletados no Espectrômetro de reflectância difusa DH-2000-Ball Ocean Optics, do Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química – FFCLRP/USP (Professor responsável: Osvaldo Antonio Serra)

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

Através da MEV é possível analisar a forma e tamanho médio das partículas, e EDS para análise qualitativa das amostras. Usualmente as amostras são dispersas em solventes voláteis e suspensas com o auxílio de ultrassom. Quando necessário, as amostras são metalizadas com uma fina camada de ouro para obtenção de imagens adequadas. As imagens foram obtidas no Microscópio Zeiss, EVO 50 acoplado com sistema de energia dispersiva do Departamento de Química (FFCLRP - USP).

3.5.7 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF)

A microanálise multielementar quantitativa foi realizada com intuito de confirmar as proporções de cério e titânio nos óxidos nanoestruturados. As análises foram realizadas no S2 PICOFOX - Bruker em colaboração com o Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da Universidade de São Paulo coordenado pelo professor Koiti Araki.

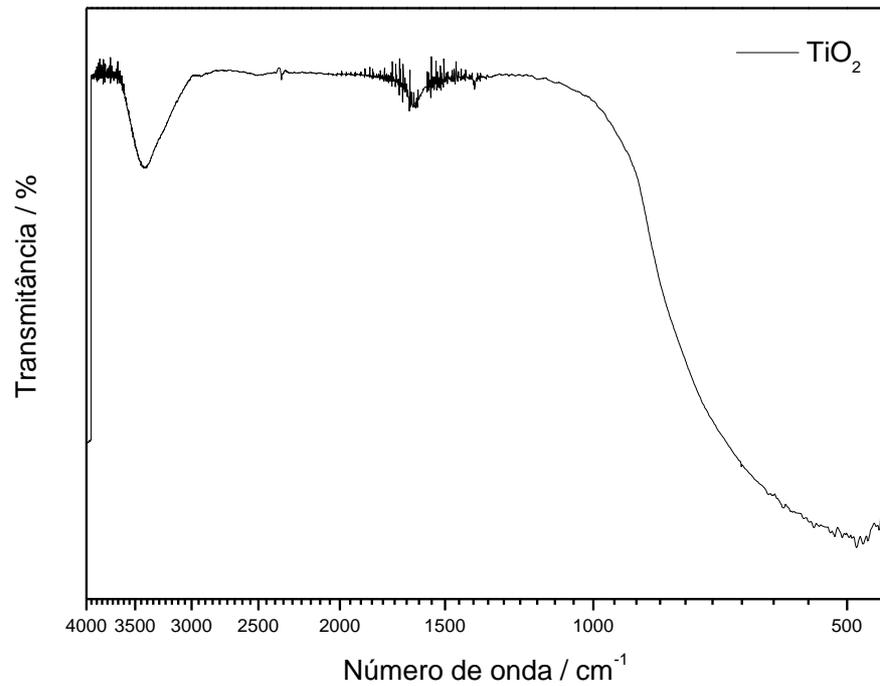
3.5.8 Análise de Área Superficial (BET)

As análises de área superficial e volume de poro foram determinadas pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) e adsorção de N₂ respectivamente. As medidas foram realizadas no porosímetro ASAP do IQ – UERJ.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

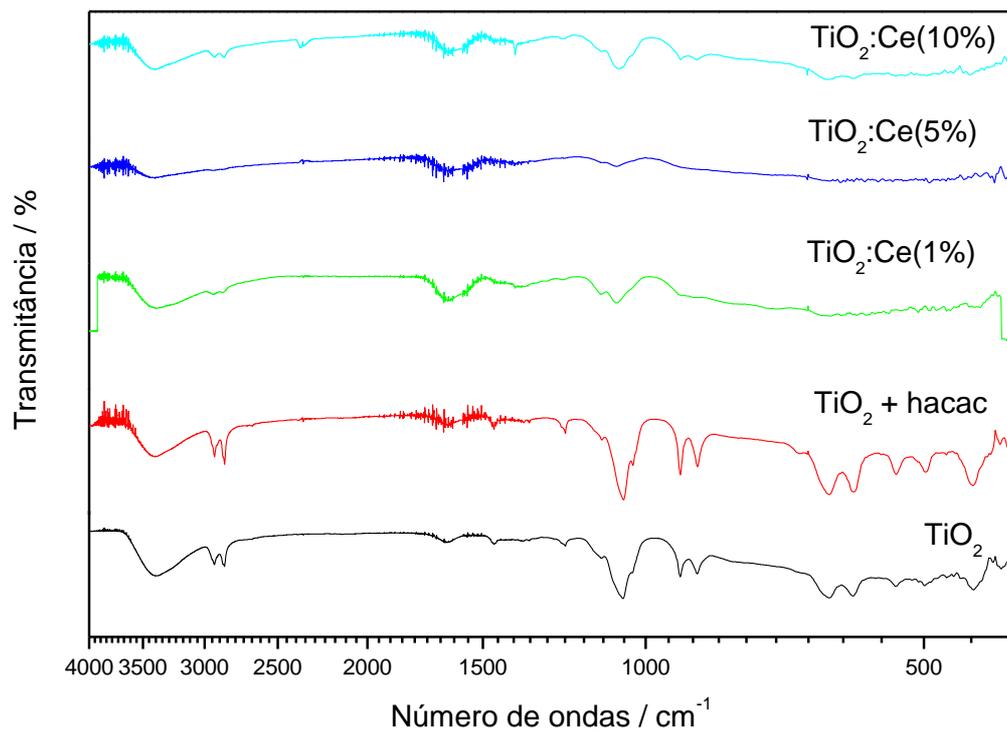
4.1 Avaliação dos materiais obtidos por espectroscopia vibracional e análise térmica

O espectro de infravermelho esperado para os óxidos de titânio é observado na Figura 10, porém ao analisar os espectros vibracionais de alguns materiais ao final das sínteses e sem qualquer tipo de tratamento térmico, Figura 11, percebeu-se que as bandas não indicavam a formação de óxidos de titânio e/ou cério puros, e que essas bandas poderiam ser referentes aos solventes e estabilizante empregados na síntese e que permaneceram no sólido final. A Tabela 5 resume as principais bandas observadas em todas as amostras e suas vibrações.

Figura 10- Espectro de infravermelho TiO_2 

Fonte: O autor, 2018.

Figura 11- Espectro de infravermelho dos óxidos mistos não calcinados



Fonte: O autor, 2018.

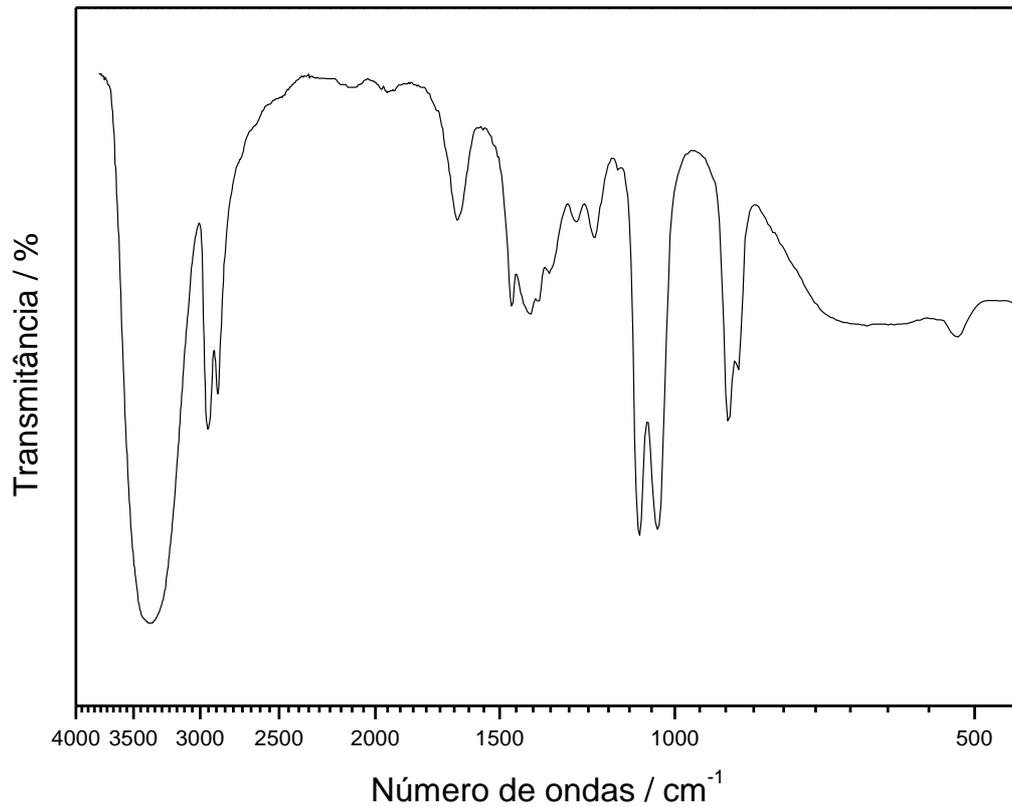
Tabela 5. Valores de bandas observadas nos materiais

Bandas Observadas	Número de ondas (cm ⁻¹)
OH –Estiramento	3300
NO ₃ –Estiramento	1400
OH–Estiramento	1560
C-H - Torção	900

Fonte: O autor, 2018.

Os espectros do solvente, estabilizante e precursor de titânio encontram-se descritos a seguir. De acordo com a Figura 12 abaixo, tem-se a faixa de absorção de infravermelho do etilenoglicol, percebemos as bandas referentes aos estiramentos e deformações OH e COH em aproximadamente 3370 e 1400 cm⁻¹ respectivamente, além de bandas características do estiramento CH da cadeia alifática em 2995 e 2880 cm⁻¹. Nota-se ainda a presença de bandas referentes às vibrações dos grupos CH₂ (1460 cm⁻¹), CO (1080 cm⁻¹) e CC (1042 cm⁻¹)(BUCKLEY; GIGUÈRE, 1967; KRISHNAN, 1966)

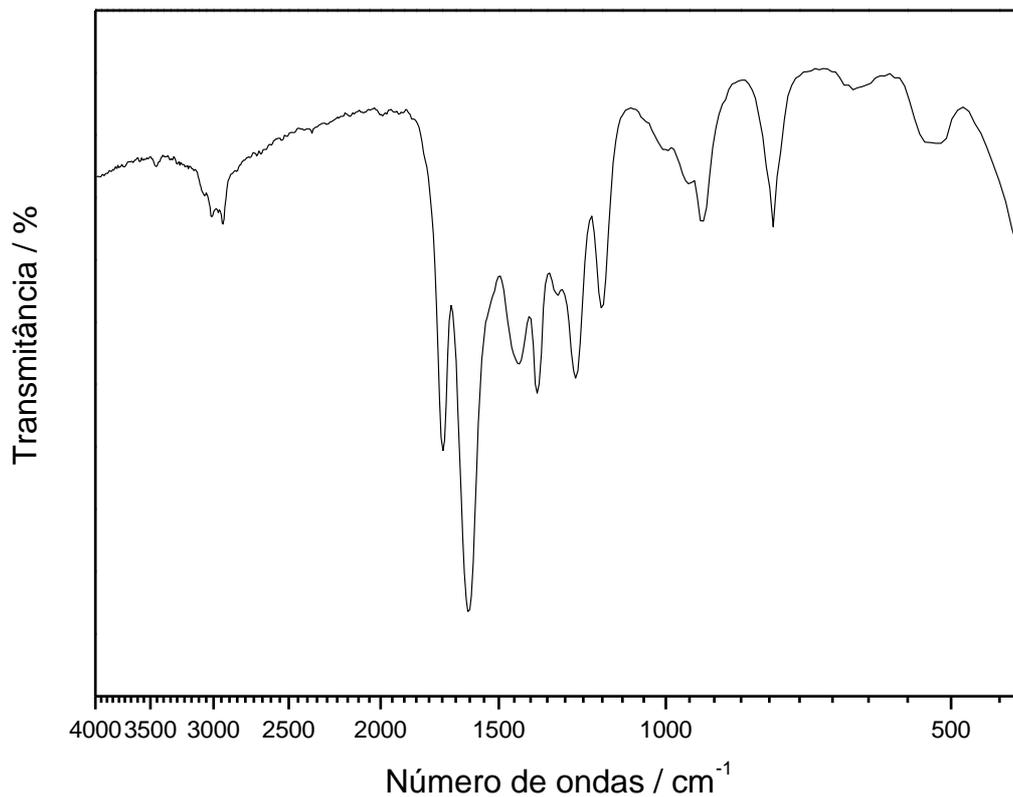
Figura 12- Espectro de infravermelho do solvente etilenoglicol.



Fonte: O autor, 2018.

Na Figura 13 abaixo vemos que para a acetilacetona temos vibrações fortes e características da forma cetônica e do tautômero enólico, localizadas respectivamente em 1718 e 1614 cm^{-1} , além das bandas atribuídas às vibrações das metilas (CH_3) de sua molécula (região de $1200 - 1450$ cm^{-1})(TAYYARI; MILANI-NEJAD, 2000).

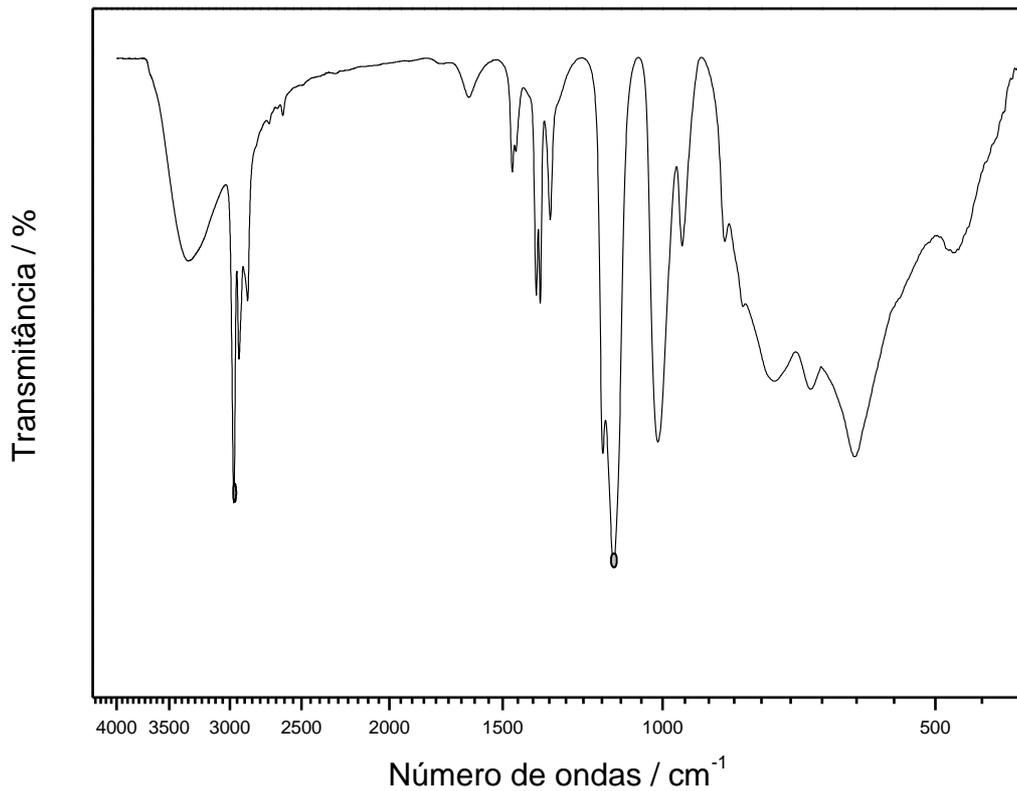
Figura 13-Espectro de infravermelho do solvente acetilacetona.



Fonte: O autor, 2018.

Por fim, avaliou-se o espectro de infravermelho do alcóxido precursor de titânio (Figura 14). O espectro do tetraisopropóxido de titânio é visualmente mais complexo que os demais apresentados, isto devido à presença de quatro grupos isopropóxido na molécula de TIP, a possibilidade de acoplamento em longo alcance dos modos de alongamento C-O e C-C de cada grupo. Frequências importantes na região de 2865 – 2980 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétricas e assimétricas do CH_3 , na região de 1125 a 1365 referentes às vibrações (OPr^i), enquanto de 1010 – 950 cm^{-1} descrevem vibrações (CO)Ti. Abaixo de 750 cm^{-1} , são observadas vibrações do tipo Ti-O (MORAN *et al.*, 1998; VASCONCELOS *et al.*, 2011).

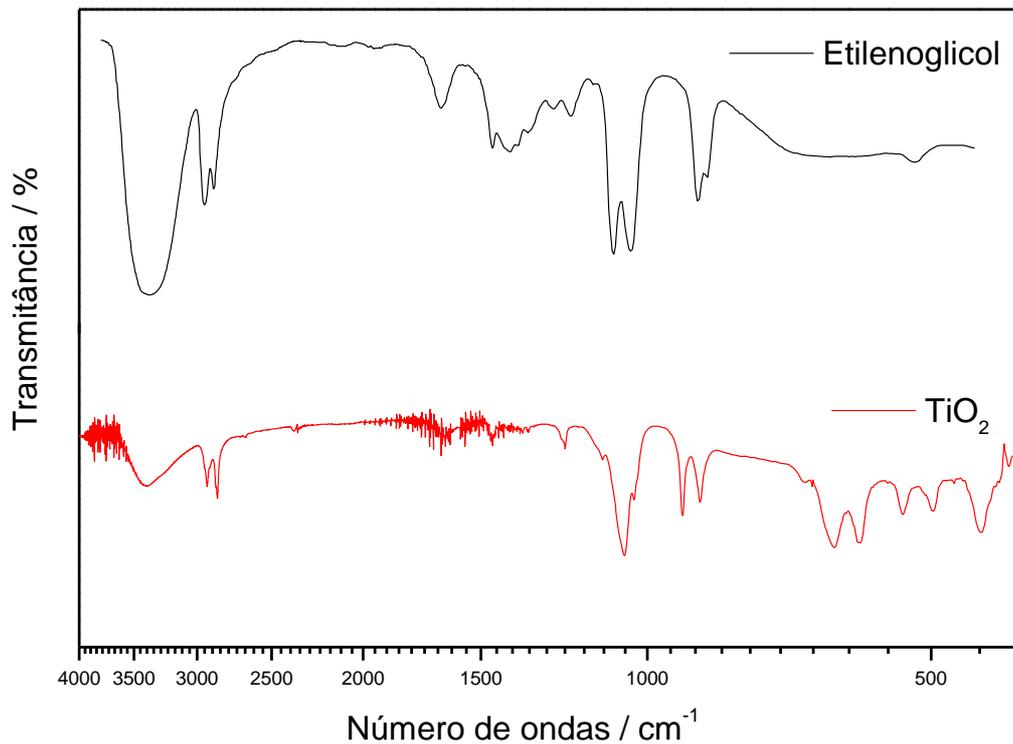
Figura 14- Espectro de infravermelho do precursor de titânio (tetraisopropóxido de titânio).



Fonte: O autor, 2018.

Ao analisar os espectros de alguns materiais, percebeu-se que algumas bandas características referentes aos solventes e precursores permaneceram. Essas bandas seriam referentes às hidroxilas do álcool, ou à carbonila cetônica e grupos C-H, ou ainda poderiam ser atribuídas ao grupo N-O do sal precursor. Na Figura 15, ao comparar os espectros do TiO_2 com o etilenoglicol, foi percebido que as bandas do solvente empregado foram predominantes após a síntese dos óxido.

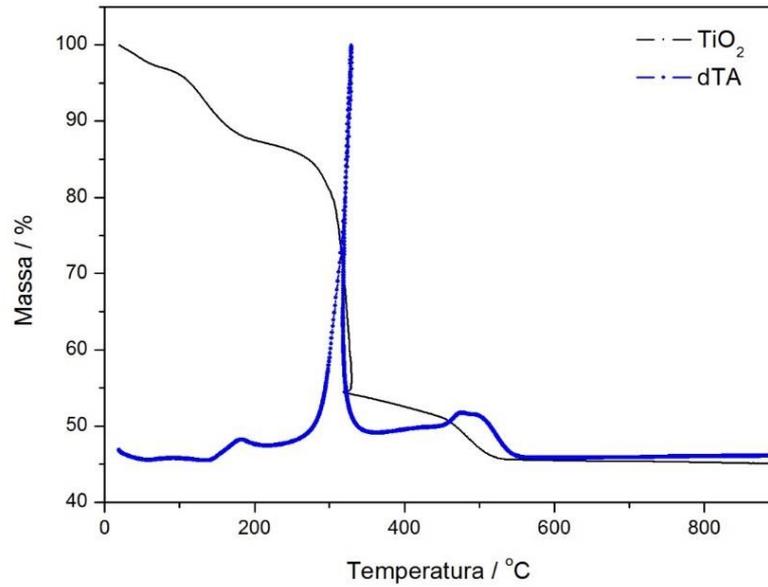
Figura 15-Comparação entre os espectros de infravermelho do etilenoglicol e do TiO_2 puro



Fonte: O autor, 2018.

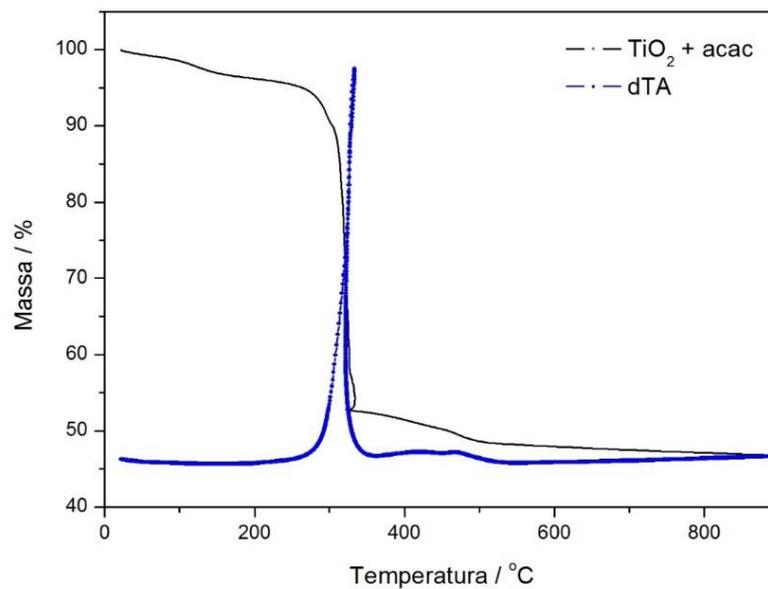
Como vimos nos espectros de IV, precisamos eliminar toda matéria orgânica para garantir a formação da fase desejada. Antes de qualquer tipo de tratamento térmico, algumas amostras [TiO_2 , TiO_2 +hacac e TiO_2 :Ce(10%)] foram submetidas à análise termogravimétrica com intuito de verificar as temperaturas de trabalho. Pelas curvas de TGA, representadas nas Figuras 16, 17 e 18, percebe-se que o óxido não pode ser calcinado a temperaturas elevadas, pois pode haver mudança de fase do titânio anatase para rutila em aproximadamente 500 a 600 °C, fato indesejado para aplicar os materiais como fotocatalisadores. Vemos também que toda água foi eliminada em aproximadamente 150 °C, no TiO_2 a perda de matéria orgânica ocorreu em 328,3 °C, no TiO_2 + hacac ocorreu em 333,3 °C e o TiO_2 :Ce(10%) ocorreu em 313,7 °C, então a partir de aproximadamente 350 °C não temos a presença de nenhuma matéria orgânica na amostra e podemos perceber, suportado pela espectroscopia no infravermelho, que a massa de matéria orgânica diminui consideravelmente ao ir aumentando a dopagem de cério.

Figura 16-Análise termogravimétrica do TiO_2 sintetizado sem a presença de estabilizante.



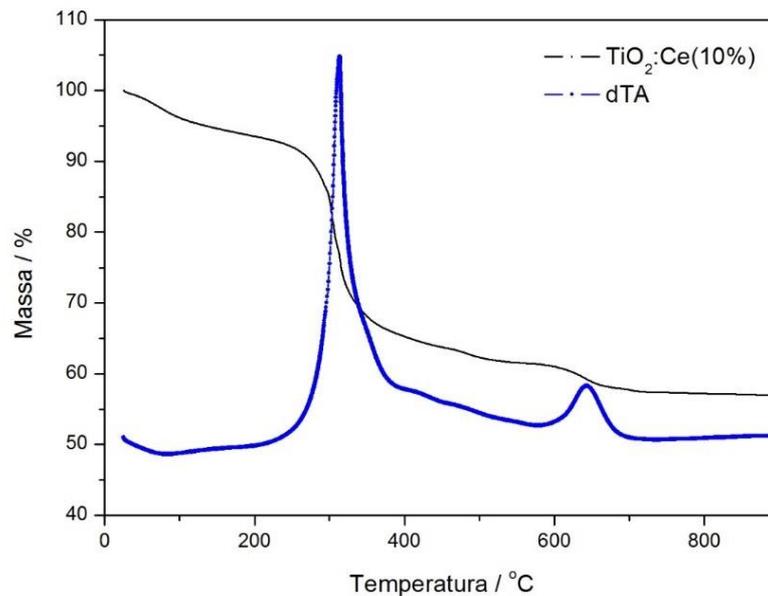
Fonte: O autor, 2018.

Figura 17-Análise termogravimétrica do TiO_2 sintetizado na presença de estabilizante acetilacetona.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 18-Análise termogravimétrica do $\text{TiO}_2:\text{Ce}(10\%)$ sintetizado na presença de estabilizante.



Fonte: O autor, 2018.

Após analisar as curvas de TG e as temperaturas de ebulição dos reagentes empregados na síntese (Tabela 6), optou-se por calcinar as amostras a 400 °C por um período de 4 h com o intuito de remover os interferentes orgânicos e evitar a mudança de fase dos óxidos.

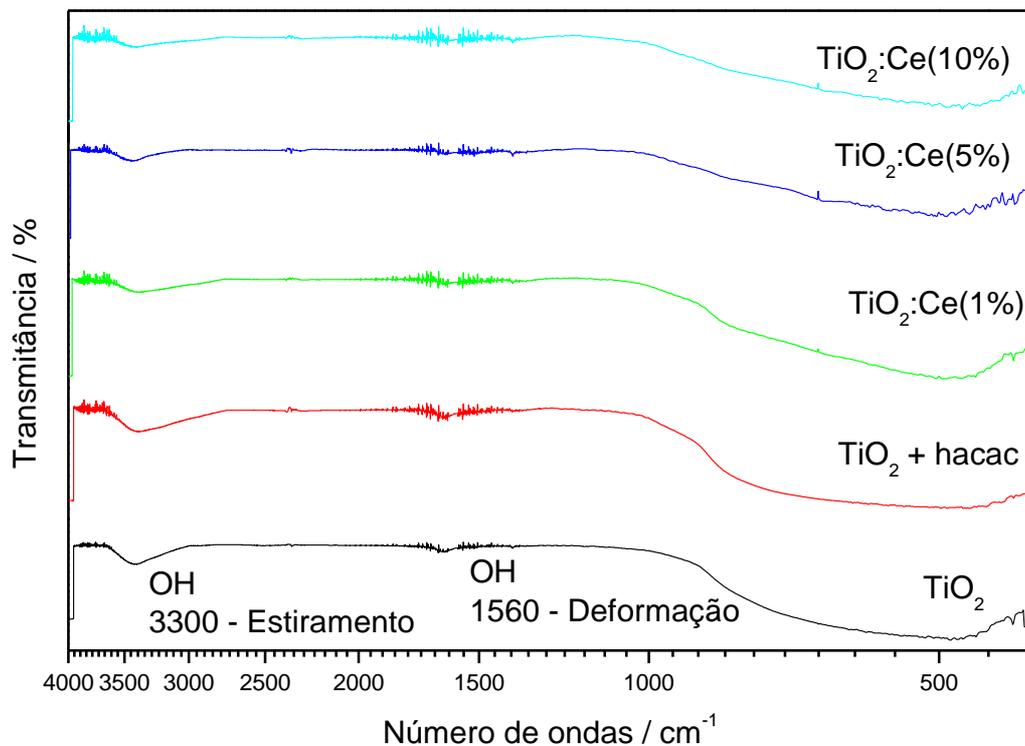
Tabela 6. Temperaturas de ebulição dos precursores dos óxidos.

Reagente	Ponto de ebulição (°C)
Acetilacetona	140
Etilenoglicol	197,3
Isopropóxido de Titânio	232

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, 2007

Após a calcinação dos materiais, novos espectros de IV foram coletados. De acordo com os espectros das amostras calcinadas, podemos perceber o desaparecimento total das bandas referentes aos compostos orgânicos empregados na síntese, restando apenas as bandas referentes a -OH atribuídas às águas de hidratação e superficial (região de 1560 cm^{-1} e 3300 cm^{-1}) e a banda larga na região abaixo de 900 cm^{-1} que indica formação do óxido (Ti-O ou Ce-O), como mostra a Figura 19.

Figura 19-Espectro de infravermelho dos óxidos calcinados.



Fonte: O autor, 2018.

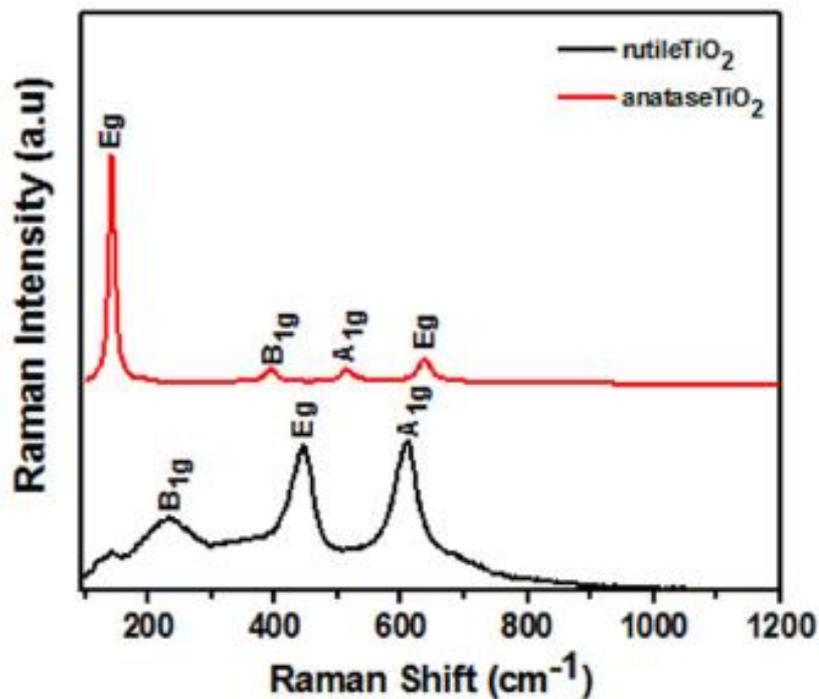
4.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 20, vemos que os picos da titânia na fase anatase e rutila são distintas, na fase rutila podemos observar apenas três picos, enquanto na fase anatase observamos quatro picos. Desta maneira, espectros Raman serão utilizados para auxiliar na identificação das fases dos óxidos sintetizados.

Os espectros Raman na Figura 21, mostram que os picos são referentes ao óxido de titânio na fase anatase(FONSECA DE LIMA *et al.*, 2015)devido à presença dos modos vibracionais E_g , B_{1g} e o A_{1g} , típicos do grupo de ponto D_{2d} que representa a anatase. Os resultados de difração de raios-X, apresentados no próximo tópico, complementarão os dados obtidos por espectroscopia vibracional Raman.

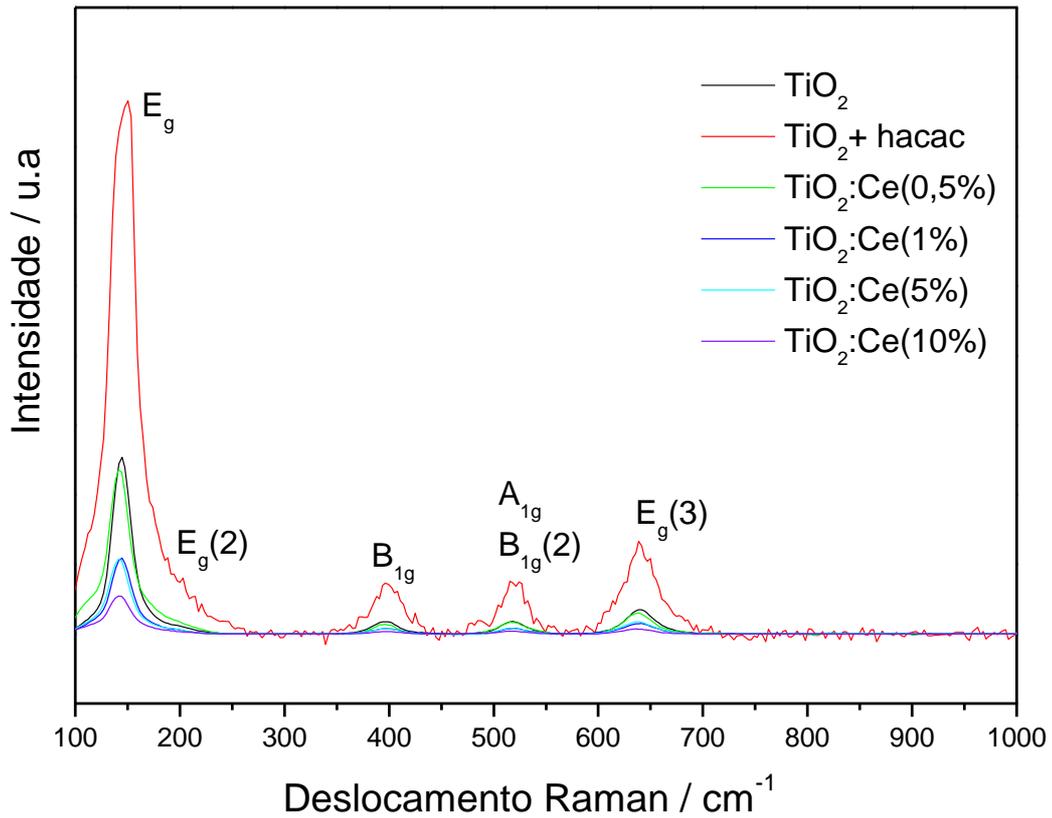
Observa-se, ainda, que o perfil das curvas não foram alterados conforme foi aumentando o teor de cério, o que indica que o material não sofreu alteração na sua rede cristalina. Notou-se, contudo, uma diminuição drástica na intensidade dos picos e um pequeno deslocamento do pico E_g para números de onda menores, o que pode indicar aumento no tamanho das nanopartículas(IIDA *et al.*, 1998).

Figura 20. Espectros Raman da fase anatase e rutila



Fonte: SHAIKH *et al.*, 2016

Figura 21-Espectros Raman dos óxidos mistos contendo diferentes concentrações de cério.



Fonte: O autor, 2018.

4.3 Difractometria de raios-X

Através da Figura 22, vemos que a formação da fase anatase se diferencia da fase rutila. A formação dos óxidos foi comprovada por difração de raios-X, a Figura 23 mostra os difratogramas para sete amostras, o óxido de titânio puro, com estabilizante (TiO₂ + hacac) e das amostras contendo 0,5 a 50% de cério (TiO₂:Ce(0,5%), TiO₂:Ce(1%), TiO₂:Ce(5%), TiO₂:Ce(10%) e TiO₂:Ce(50%), respectivamente). Todas as amostras com a exceção do 50% apresentam fase

anatase, de estrutura tetragonal e com grupo espacial $I4_1/amd$ em concordância com o padrão de difração PDF 2-406(WEISER; MILLIGAN, 1933).

A adição de uma baixa quantidade de cério não altera a estrutura do material, a troca do íon Ti^{4+} que possui raio iônico de 0,064 nm pelos íons Ce^{3+} ou Ce^{4+} que possuem raios de 0,118 e 0,102 nm respectivamente é inviável, no entanto com o aumento da concentração o esperado era observar a formação de novas fases. Como vimos pelo DRX, a adição de cério não alterou a estrutura da anatase, a partir do óxido de 5% começou à formação de óxido de cério, como pode ser confirmado pelo aparecimento de pequenos picos referentes à esta fase, que se apresenta numa estrutura cúbica e com grupo espacial $Fm-3m$ de acordo com o padrão de difração PDF 1-800.(HANAWALT; RINN; FREVEL, 1938)

Observa-se que com a adição de cério os picos de difração se tornam mais largos o que indica a diminuição do tamanho das partículas, além da possibilidade de formação de material com baixa cristalinidade. Ao alcançar a concentração equivalente das espécies de Ti e Ce, não é possível detectar formação de qualquer fase referente aos óxidos de titânio e/ou cério, mas sim a perda da cristalinidade da amostra indicada pela formação de uma fase completamente amorfa.

Figura 22-Difratograma de Raios-X da fase anatase e rutila

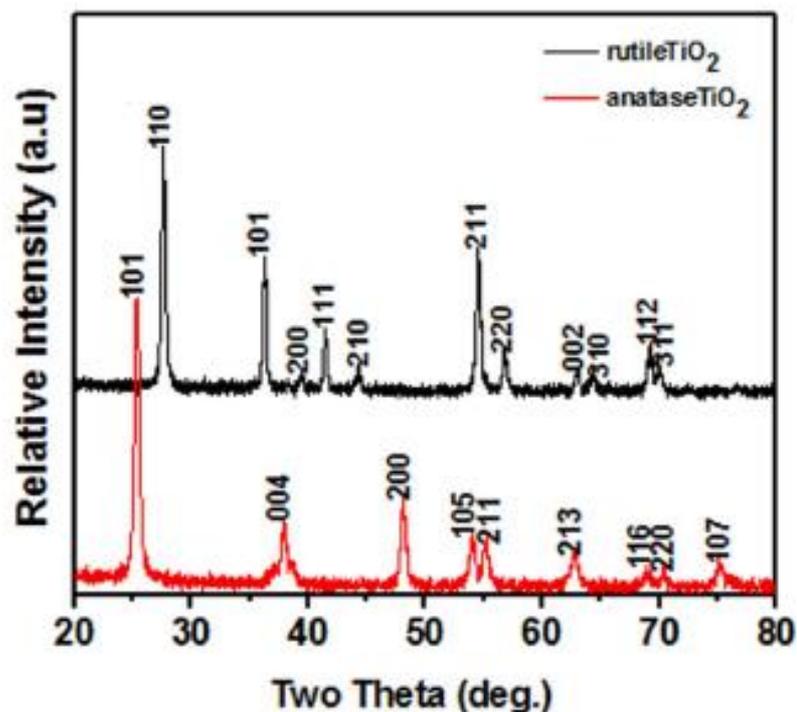
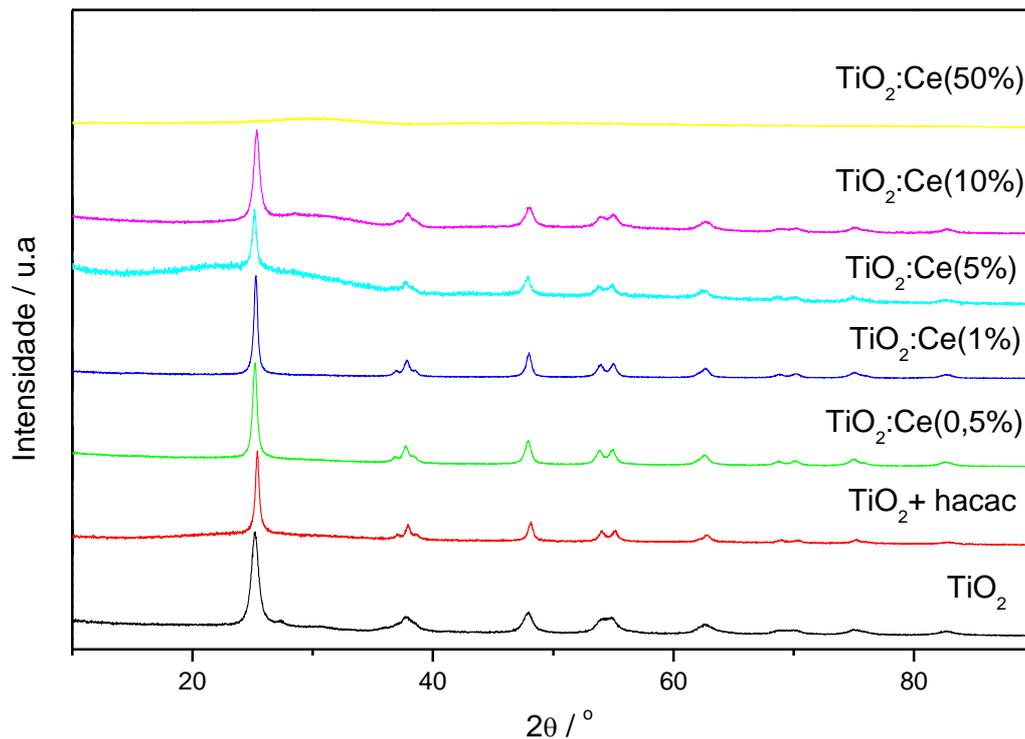


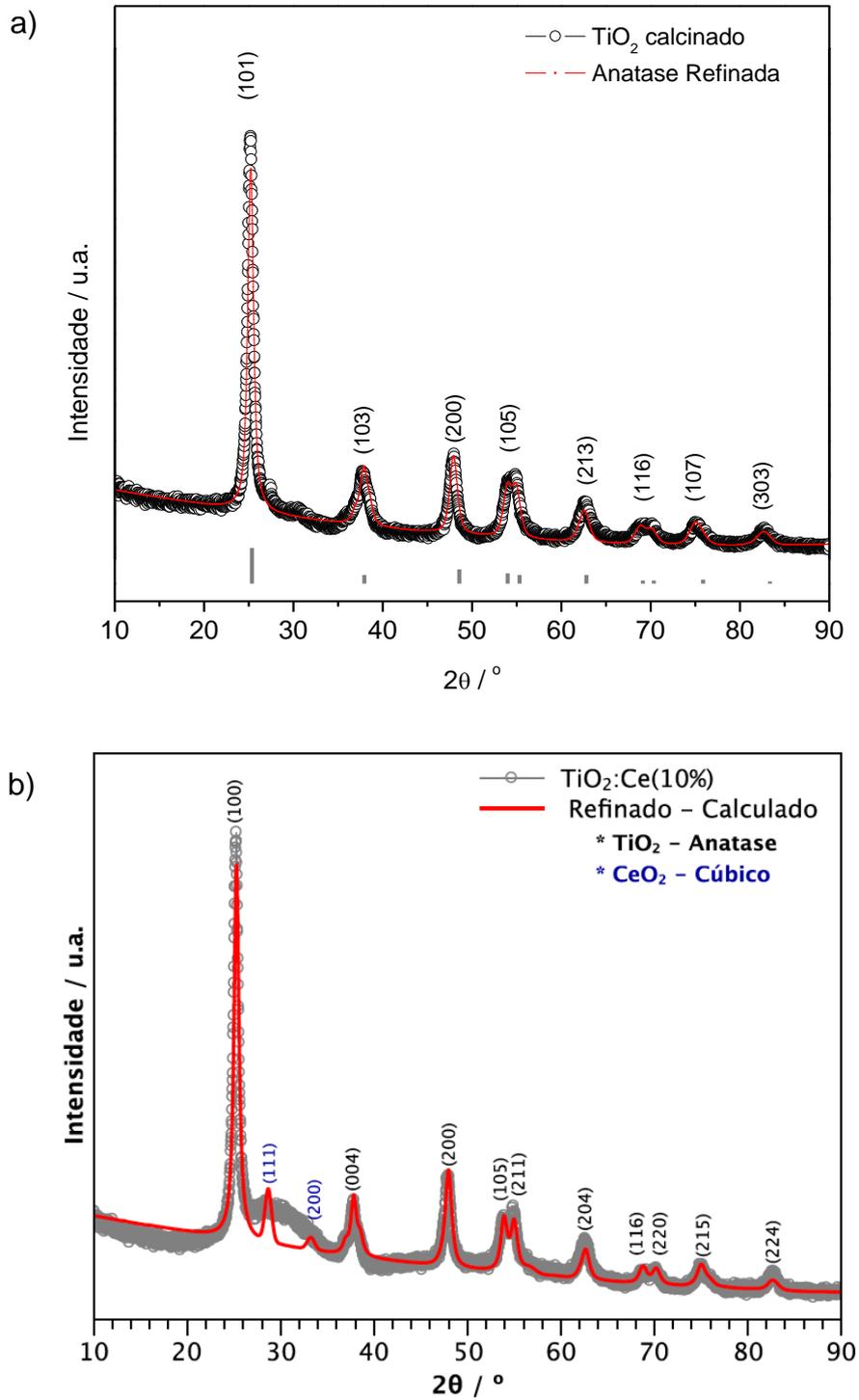
Figura 23-Difratograma de Raios-X dos óxidos mistos contendo diferentes quantidades de cério.



Fonte: O autor, 2018.

Os dados de difração de raios X do TiO₂ e do óxido contendo 10% de cério calcinado foram refinados com auxílio do software MAUD[®], baseado nas fichas de CIF 7206075 e 5000223, Figura 24. O refinamento permitiu comprovar a excelente relação do material sintetizado com a fase anatase e ainda o aparecimento da fase cúbica do CeO₂ a medida que cério é adicionado à titânia. Além disso, nos auxiliou na determinação dos parâmetros cristalinos e nos tamanhos de cristalitos dos óxidos.

Figura 24-Difratogramas de raios-X refinados para o a) TiO_2 puro e para o b) $\text{TiO}_2:\text{Ce}(10\%)$.



Fonte: O autor, 2018.

Para determinar o tamanho de cristalito, foi utilizado a fórmula de Scherrer demonstrada na equação 3, onde B é o valor do tamanho do cristalito, K é a constante de Scherrer, pela morfologia do material foi utilizado o valor de 0,94, λ é o comprimento da radiação, β é o ângulo em radianos e θ é a posição em radianos dos pontos máximos de intensidade.

$$B = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Os tamanhos de cristalito dos óxidos mistos encontram-se descritos na Tabela 7 e Figura 25. Nota-se a não linearidade do tamanho de cristalito com o aumento da concentração de cério, observa-se inicialmente que o emprego do estabilizante acetilacetona influencia no tamanho do cristalito, causando expansão da cela unitária e conseqüentemente acarretando. A medida que cério(III) é adicionado ao material, o tamanho de cristalito aumenta consideravelmente, alcançando seu maior tamanho para a amostra TiO₂:Ce(1%), a partir deste ponto a adição de cério leva a contração da rede indicado pela diminuição no tamanho de cristalito.

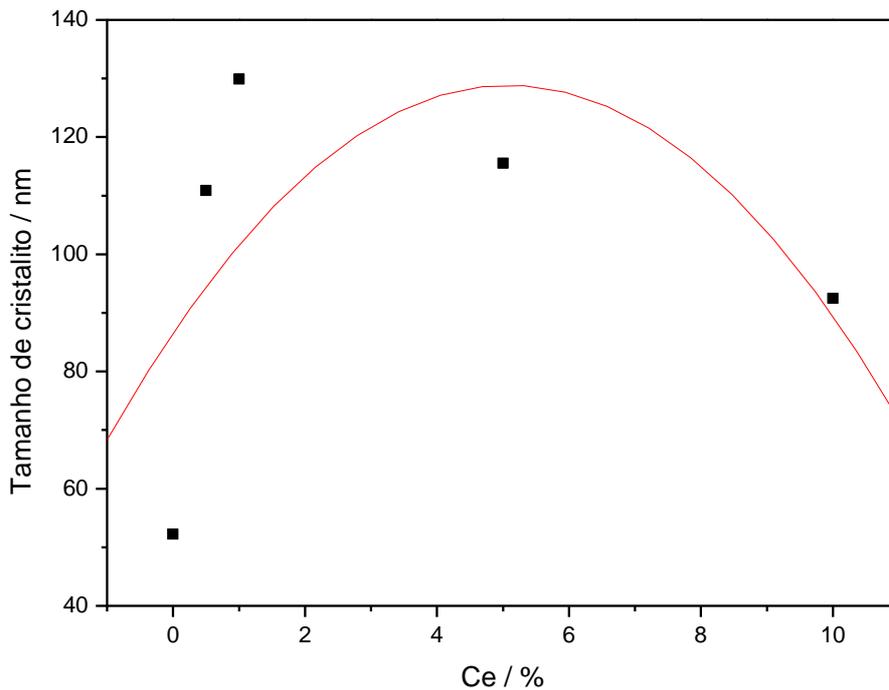
Tabela 7. Tamanho de cristalito dos materiais

Material	Tamanho de cristalito(nm)
TiO ₂	52,21
TiO ₂ + hacac	65,32
TiO ₂ :Ce(0,5%)	110,85
TiO ₂ :Ce(1%)	129,92
TiO ₂ :Ce(5%)	115,56
TiO ₂ :Ce(10%)	92,47

Fonte: O autor, 2018.

Podemos perceber que o estado de oxidação do cério pode ter influenciado no tamanho do cristalito, onde a partir do material de 5% ao invés de incorporar Ce^{3+} na estrutura da anatase, podemos ter também o Ce^{4+} , conforme indicado por DRX, o que faz com que a repulsão na estrutura seja maior, diminuindo seu tamanho.

Figura 25-Tamanho de cristalito por % de cério



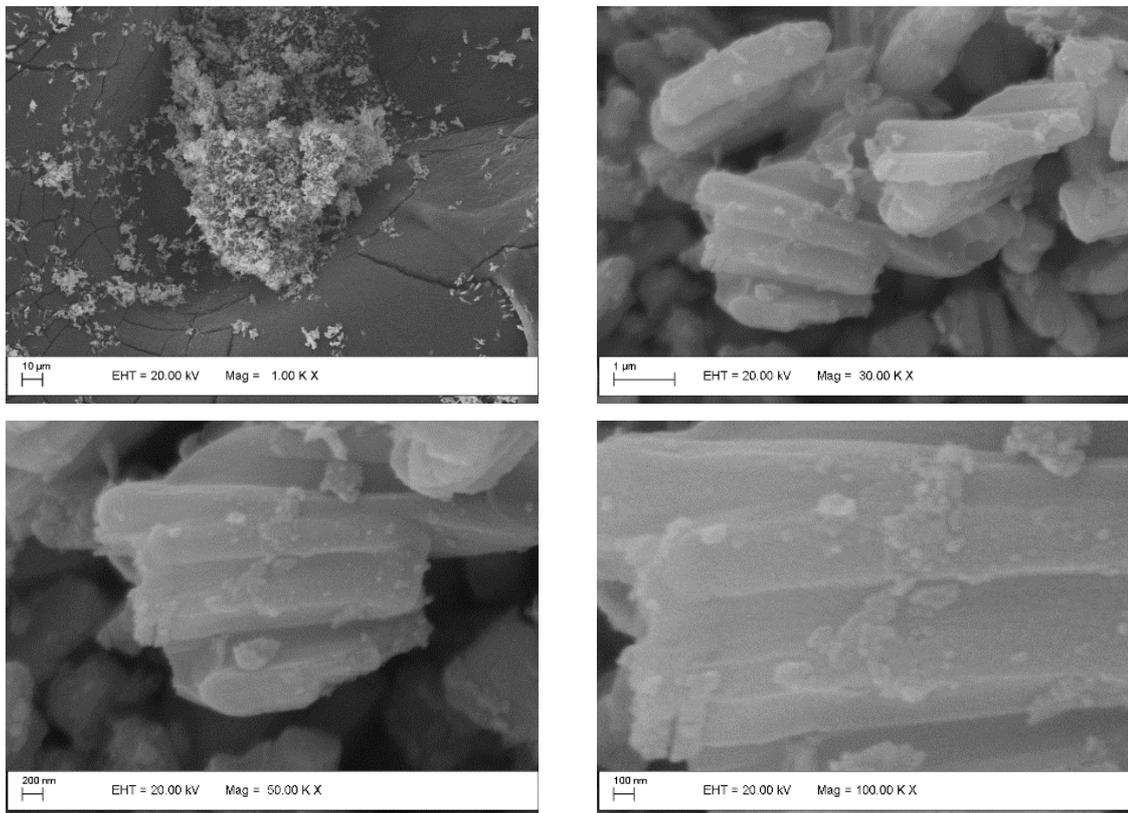
Fonte: O autor, 2018.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise por Espectroscopia por dispersão de Raios-X e Fluorescência de Raios-X

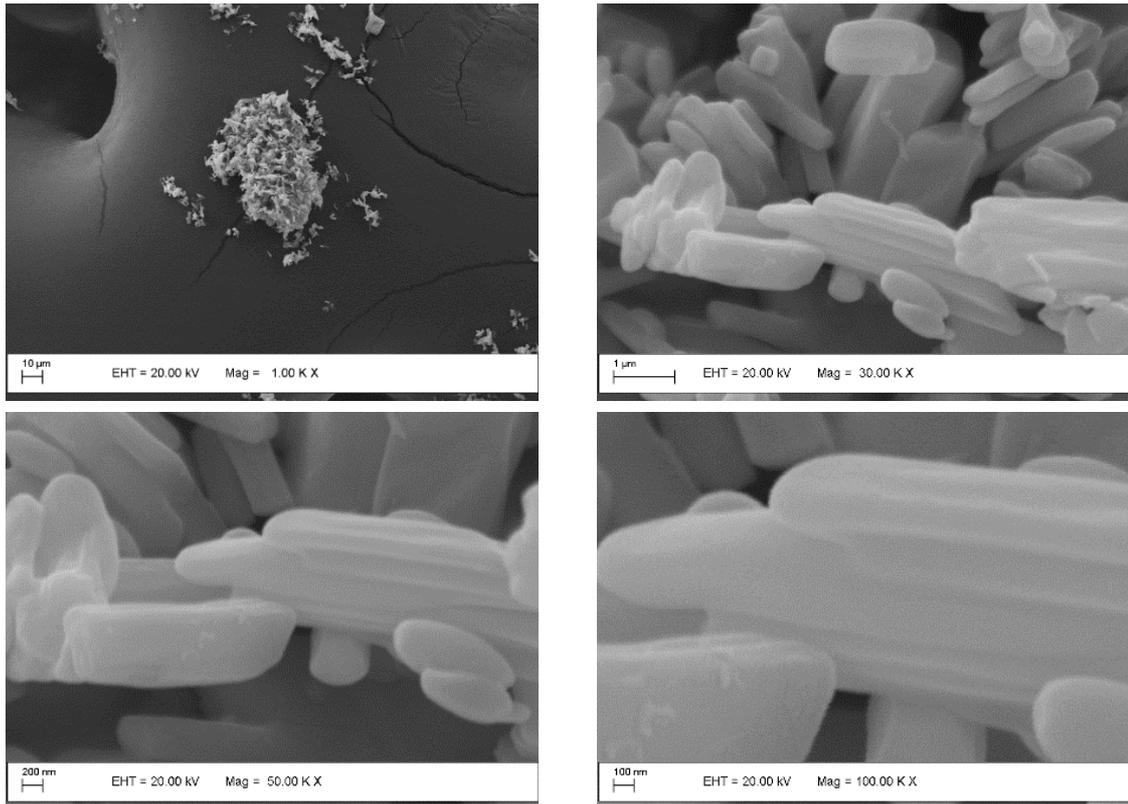
Através do MEV podemos observar a morfologia dos materiais, o equipamento permite a obtenção de imagens com aparência tridimensional e com elevada resolução da superfície. Após incidir na amostra, o feixe primário gera sinais diferentes que são, por sua vez, captados por detectores diferentes. O utilizado para o registro de imagens é proveniente dos elétrons retroespalhados. Na primeira imagem temos o óxido de titânio puro, Figura 26, onde vemos que ele apresenta a

formação de bastões com cerca de 2 nm e ainda a formação de pequenos aglomerados na superfície destes bastões. Os aglomerados possuem aspecto esférico e apresentam tamanho de aproximadamente ~30 - 50 nm. No segundo material, Figura 27, observa-se que ao adicionar o estabilizante temos uma superfície mais lisa e ainda, um aumento do tamanho de partícula (bastões).

Figura 26-Imagem de MEV da amostra de TiO₂.



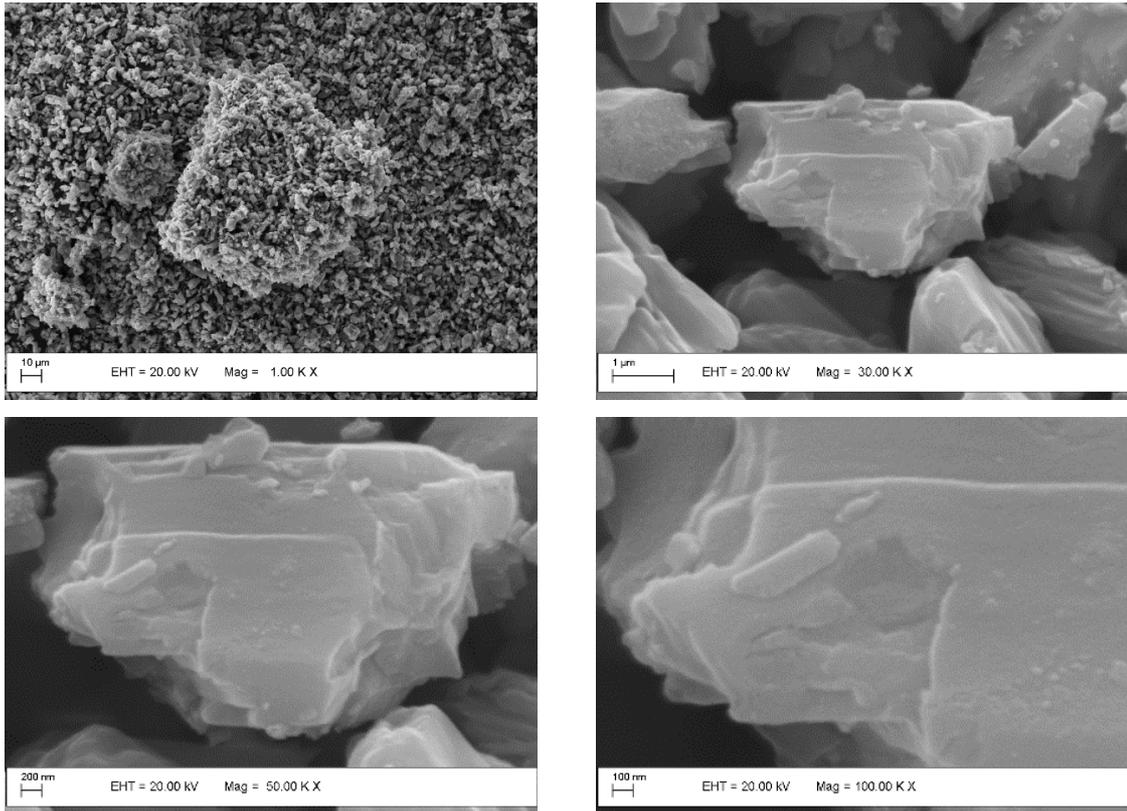
Fonte: O autor, 2018.

Figura 27-Imagem de MEV da amostra de TiO_2 + hacac

Fonte: O autor, 2018.

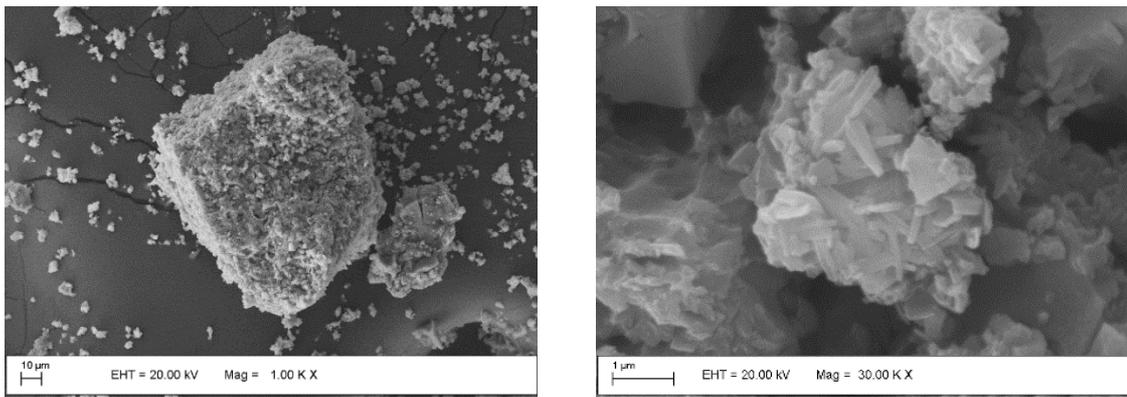
Ao acrescentar cério, Figuras 28 até 32, observa-se alteração na morfologia do material para uma forma não tão bem definida, os bastões regulares perdem suas características. Nota-se ainda, a formação de placas com aspecto mais poroso e que estas são constituídas por nanopartículas com tamanhos variados (<50 nm). As partículas esféricas parecem ficar mais bem definidas com a adição de cério, acredita-se que a presença deste tenha influência significativa na área superficial.

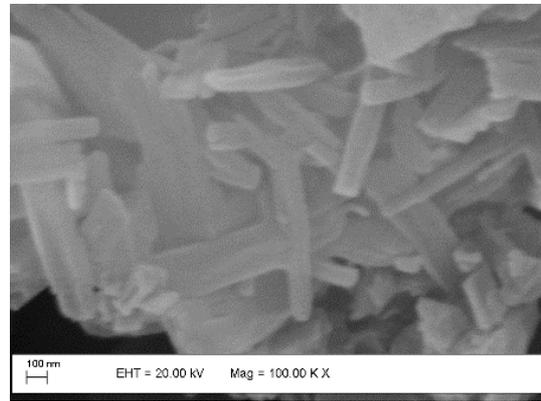
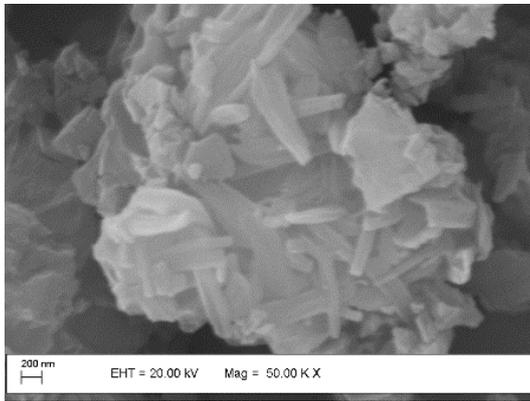
Figura 28-Imagem de MEV da amostra de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(0,5\%)$ 24 horas.



Fonte: O autor, 2018.

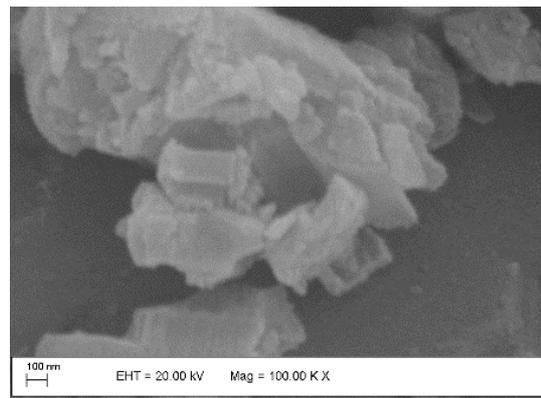
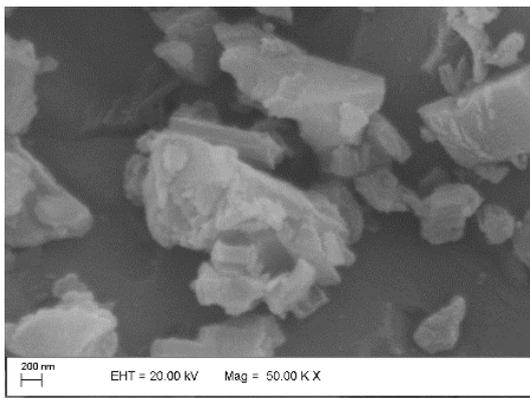
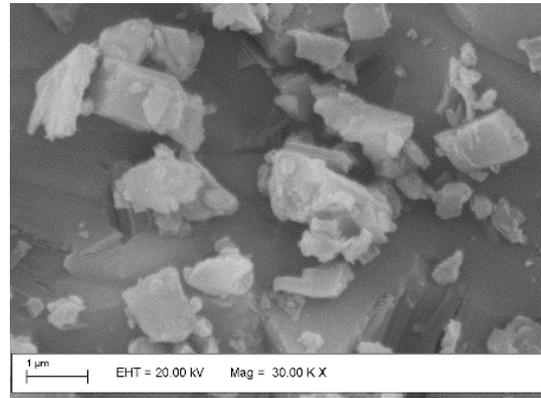
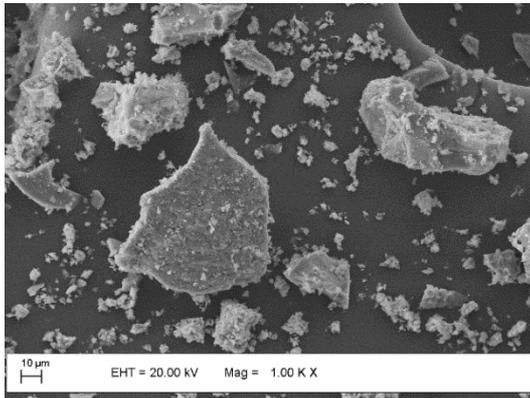
Figura 29-Imagem de MEV da amostra de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(1\%)$ 24 horas.





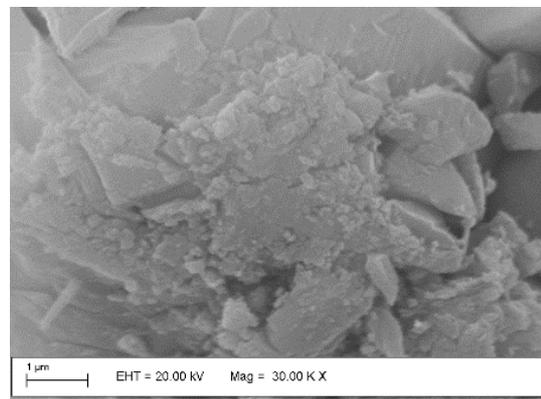
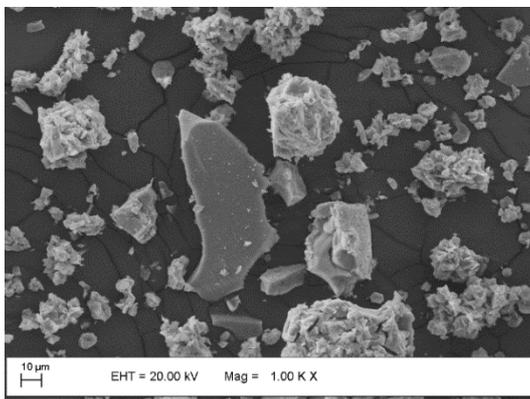
Fonte: O autor, 2018.

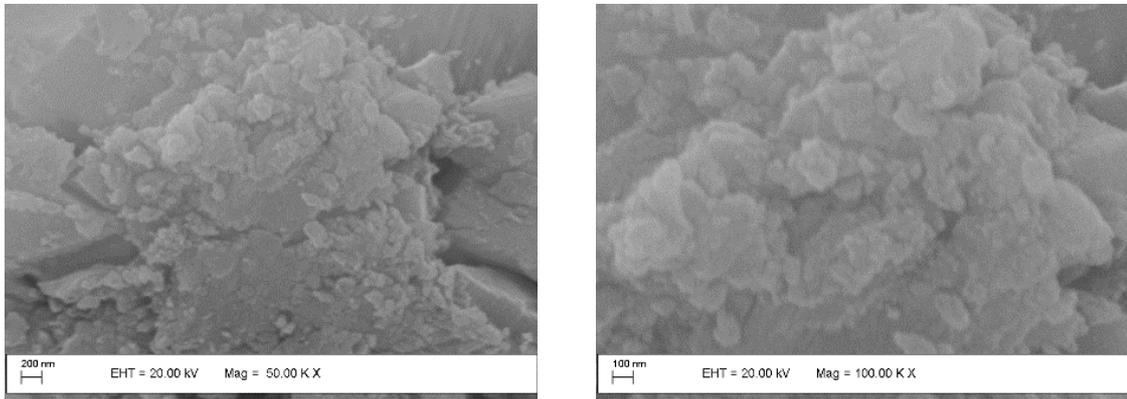
Figura 30- Imagem MEV da amostra de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(5\%)$ 24 horas



Fonte: O autor, 2018.

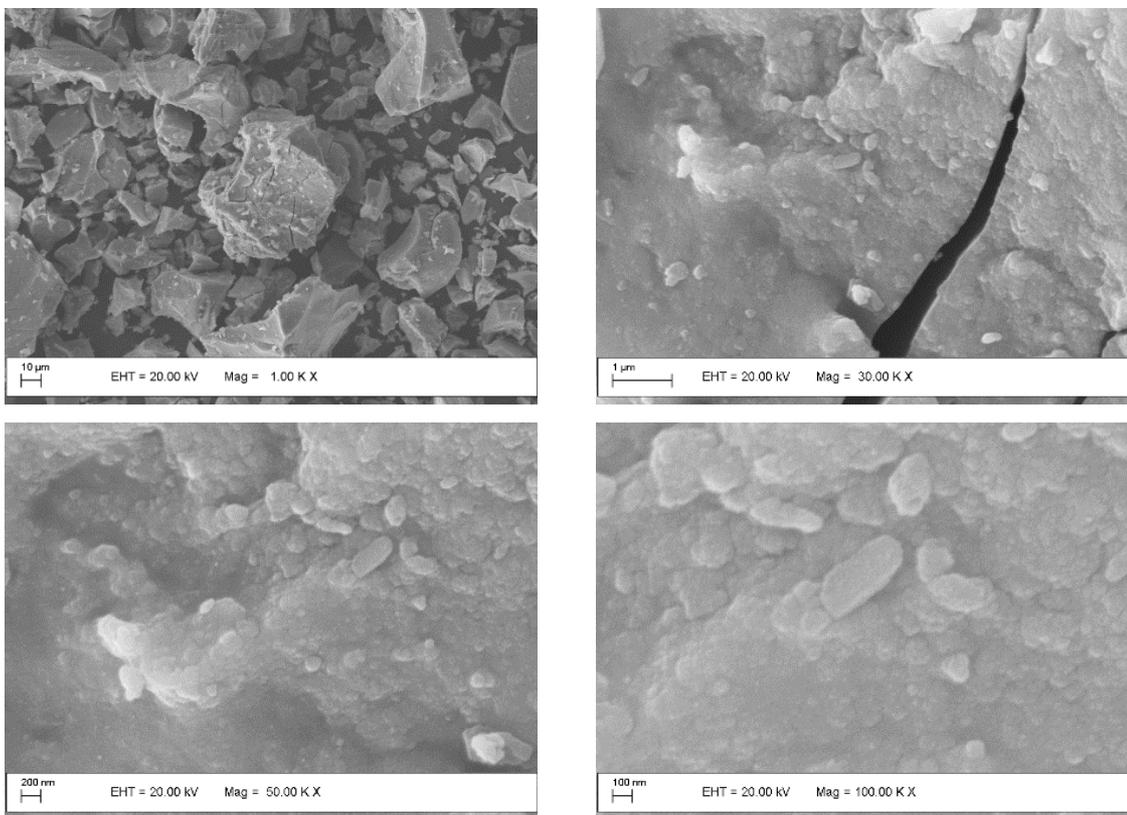
Figura 31- Imagem de MEV da amostra de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(10\%)$ 24 horas





Fonte: O autor, 2018.

Figura 32-Imagem de MEV da amostra de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(50\%)$ 24 horas.



Fonte: O autor, 2018.

As amostras foram submetidas à EDS com intuito de estimar a relação Ti:Ce nos materiais obtidos. Ressalta-se que as medidas foram realizadas em regiões diferentes das amostras, confirmando a homogeneidade das proporções das espécies por todo material. Pela Tabela 8 de porcentagem atômica dos elementos obtidos por EDS, podemos visualizar que a incorporação de cério na fase da titânia foi efetiva seguindo, com pequenos desvios, as concentrações desejadas. Observa-

se, ainda, que os desvios tendem a ser maiores para concentrações de cério mais elevadas, levando a hipótese de uma máxima concentração de cério possível na estrutura da titânia.

Tabela 8. Porcentagem atômica dos elementos obtidas por EDS.

Elemento	Linha	% Atômica – TiO ₂ :Ce(X%)				
		0,5%	1%	5%	10%	50%
Ti	<i>Kα</i>	98,1	99,0	94,1	92,5	66,6
Ce	<i>Lα</i>	1,9	1,0	5,9	7,5	33,4

Fonte: O autor, 2018.

As amostras também foram submetidas à análise por fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF) para determinar a quantidade real de Titânio e Cério nas amostras (Tabela 9) e com intuito de eliminar possíveis desvios observados através do EDS. E com ele podemos perceber que a quantidade obtida se aproxima muito dos valores desejados nas sínteses; a análise não detectou cério na amostra de 0,5% devido a sua quantidade estar abaixo do limite de detecção do equipamento, porém o cério é visto em algumas regiões da amostra como foi detectado pelo EDS.

Tabela 9. Porcentagem atômica dos elementos obtidas por XRF.

Elemento	% Atômica – TiO ₂ :Ce(X%)				
	0,5%	1%	5%	10%	50%
Ti	100	98,25	94,95	92,95	69,64
Ce	0	1,75	5,05	7,05	30,35

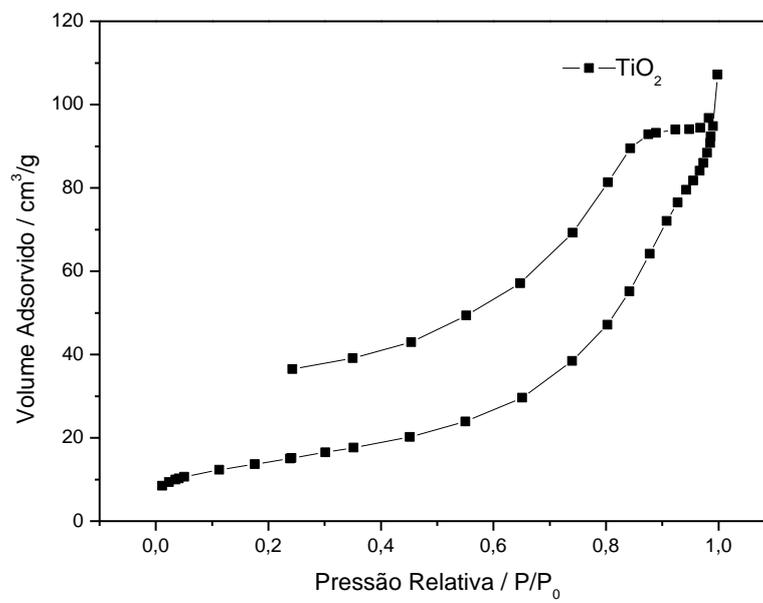
Fonte: O autor, 2018.

4.5 Análise de área superficial

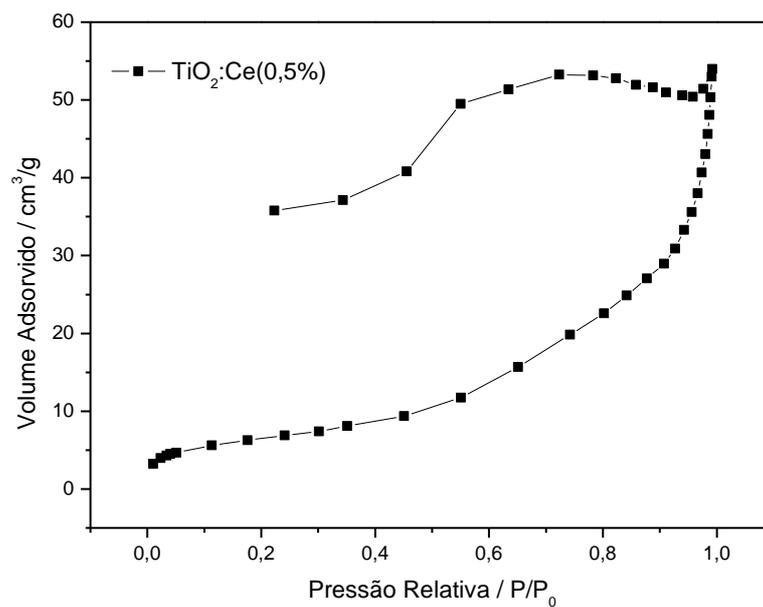
As isotermas de adsorção para os materiais de acordo com a quantidade de cério são mostradas nas Figuras 33 a 37, onde podemos observar um aumento da área específica do material, comparando o óxido puro com os que possuem cério em sua estrutura. No entanto, ao comparar somente os materiais que contém cério, observamos uma diminuição na sua área superficial conforme foi aumentando sua quantidade; no material contendo 50% em mol de cério, temos o maior valor de área superficial específica. Apesar da maior área superficial, o material $\text{TiO}_2:\text{Ce}(50\%)$ não será empregado nos testes de fotocatalise, uma vez que não apresentou formação de qualquer fase cristalina, como confirmado por DRX, conseqüentemente não possui propriedades fotocatalíticas. As propriedades texturais encontram-se na Tabela 10.

As isotermas analisadas são do tipo IV, as quais são características de materiais que apresentam tamanho de poros entre macroporosos e mesoporosos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001), porém apresentam histereses de tipos diferentes. O TiO_2 puro apresentou uma histerese do tipo (H3), e ao ir adicionando o cério, passaram a apresentar as do tipo (H2) até o material contendo 5%; já o material que possui 10% de cério apresentou histerese do tipo (H3), e o material amorfo de 50% apresentou novamente o tipo (H2).

Uma vez que geometria dos poros determina as formas das histereses, os materiais que apresentam o fenômeno do tipo H2 possuem poros com formato cilíndrico não regulares, usualmente comparado com o formato de uma garrafa. Já os materiais que apresentaram histerese do tipo H3, possuem poros em formato de cunha (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

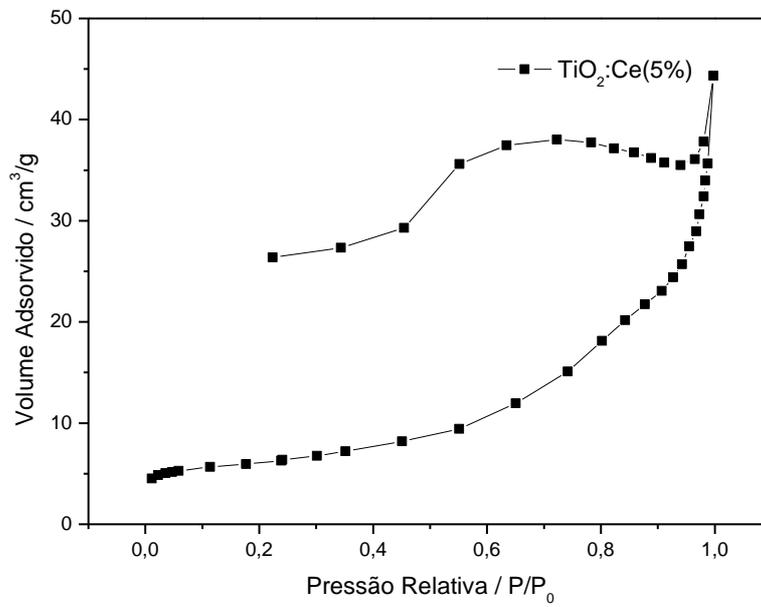
Figura 33. Isoterma de adsorção de TiO_2 

Fonte: O autor, 2018.

Figura 34. Isoterma de adsorção de TiO_2 com 0,5% de cério

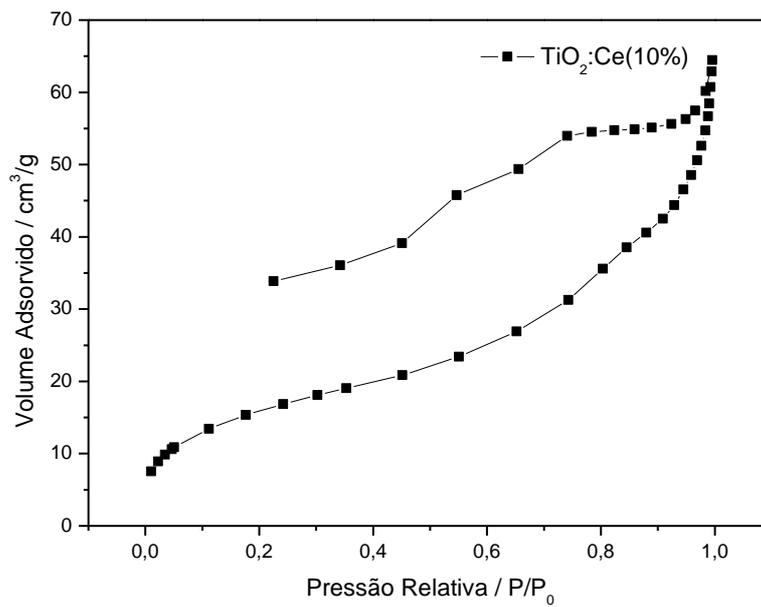
Fonte: O autor, 2018.

Figura 35. Isotherma de adsorção de TiO₂ com 5% de cério

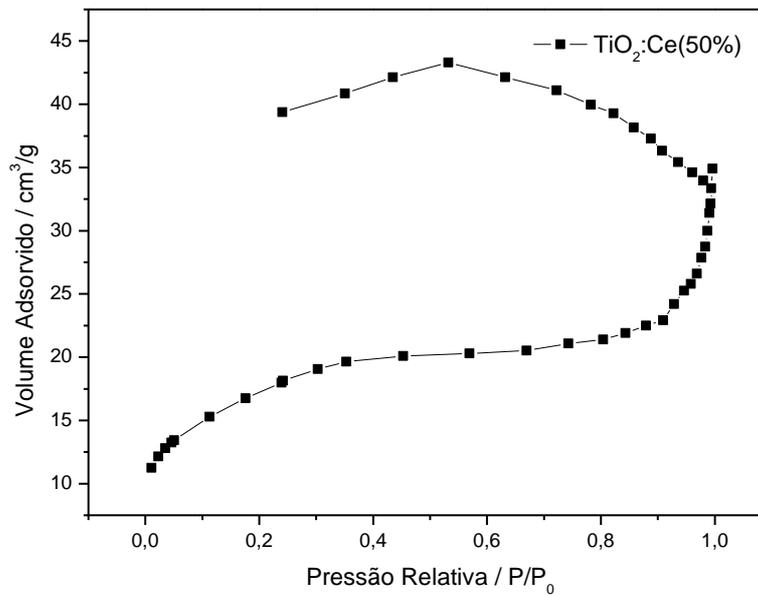


Fonte: O autor, 2018.

Figura 36- Isotherma de adsorção de TiO₂ com 10% de cério



Fonte: O autor, 2018.

Figura 37- Isoterma de adsorção de TiO₂ com 50% de cério.

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 10- Valores de área superficial BET e diâmetro médio de poro BJH dos óxidos mistos.

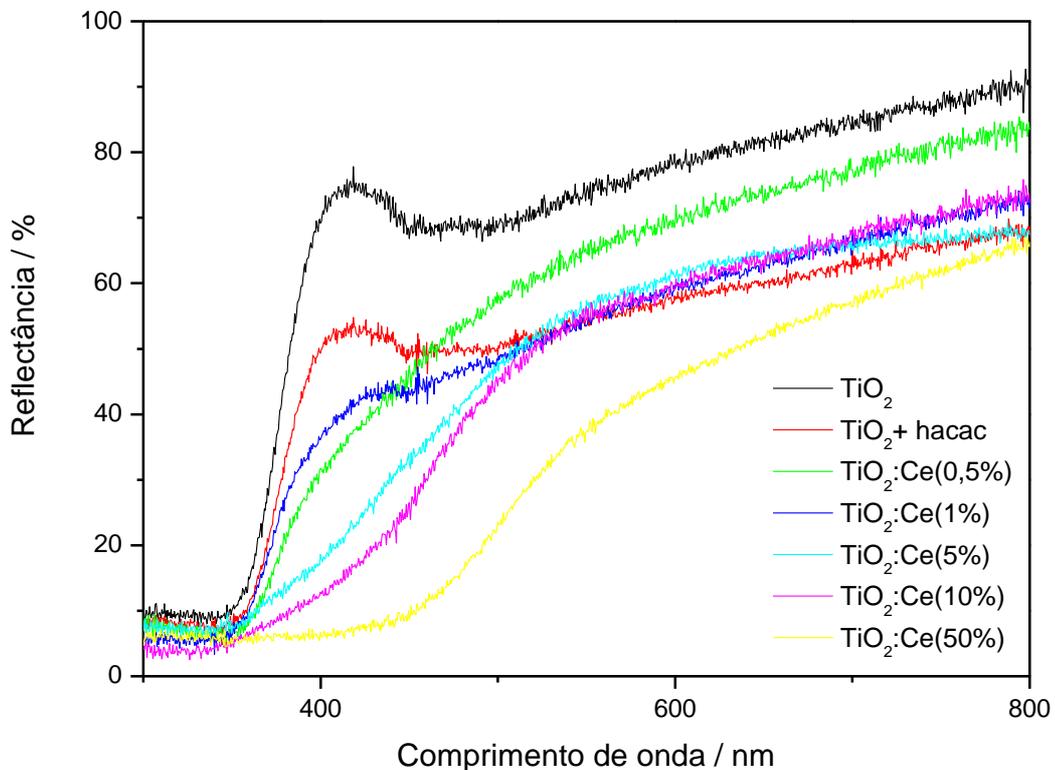
Material	Área superficial(m ² /g)	Diâmetro de poros(nm)
TiO ₂	51,3047	11,13
TiO ₂ + hacac	-	-
TiO ₂ :Ce(0,5%)	23,2334	12,80
TiO ₂ :Ce(1%)	-	-
TiO ₂ :Ce(5%)	20,3469	10,84
TiO ₂ :Ce(10%)	57,2235	6,32
TiO ₂ :Ce(50%)	58,6546	3,31

Fonte: O autor, 2018.

4.6 Análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Ao observarmos os espectros de reflectância difusa das amostras calcinadas, Figura 38, notamos a diferença na faixa de absorção da radiação UV-Vis, a adição de cério leva ao aumento da absorção da radiação visível e conseqüentemente diminui o E_g (Energia de gap) dos materiais. É importante ressaltar que uma baixa reflectância na região UV indica elevada absorção do material. Os resultados confirmam que os materiais são capazes de absorver parte da radiação solar e que a adição de cério resulta em um maior aproveitamento da mesma.

Figura 38- Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos óxidos mistos



Fonte: O autor, 2018.

A energia de band gap precisou ser calculada devida a sua importância nas propriedades de um semicondutor, o que indica a diferença de níveis entre a banda de valência e a de condução. Com a reflectância difusa e o método de Tauc(J. TAUC, R. GRIGOROVICI, 1966), podemos determinar esse valor usando a relação de Tauc, David e Mott.

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Onde h é a constante de planck, ν sendo a frequência de vibração e juntos formando a energia do fóton, E_g é a energia de gap, A é a constante de proporcionalidade e α é o coeficiente de absorção.

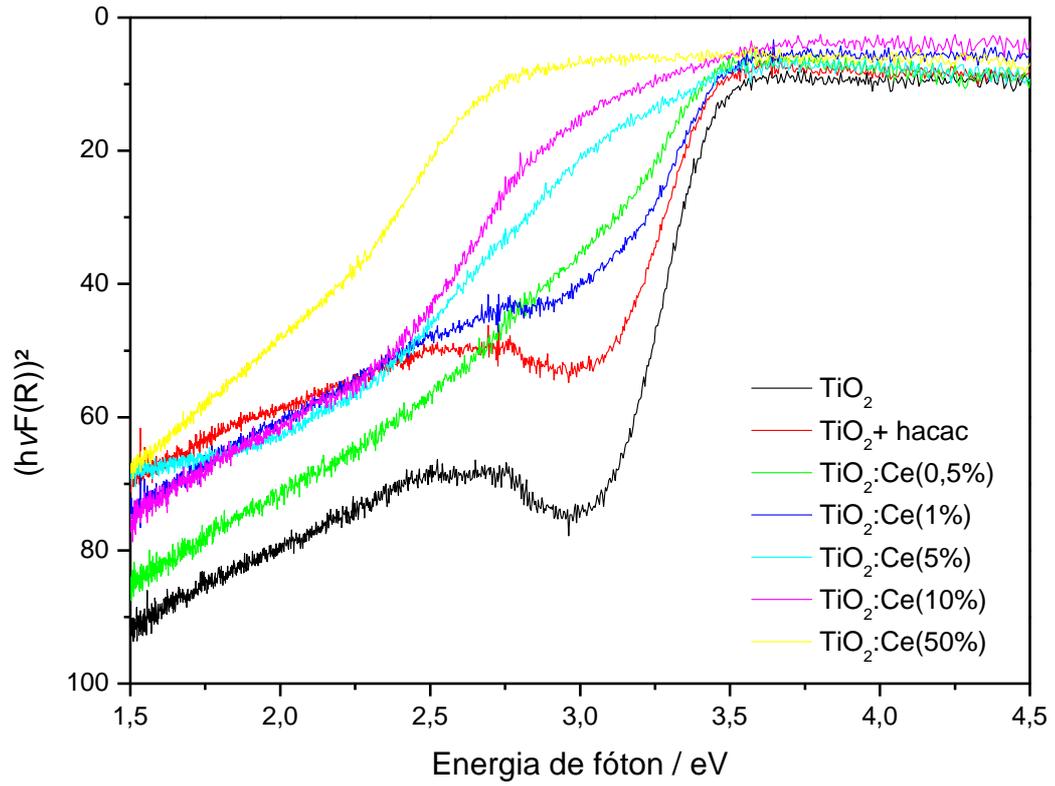
- Para transição permitida direta temos $n= 1/2$
- Para transição proibida direta temos $n= 3/2$
- Para transição permitida indireta temos $n= 2$
- Para transição proibida indireta temos $n= 3$

Com isso podemos converter os eixos do gráfico de reflectância difusa utilizando a função de kubelka-Munk,(J. TAUC, R. GRIGOROVICI, 1966) para obter o Figura 39 onde convertemos o eixo x a unidade que queremos de energia de gap (eV) utilizando a relação abaixo:

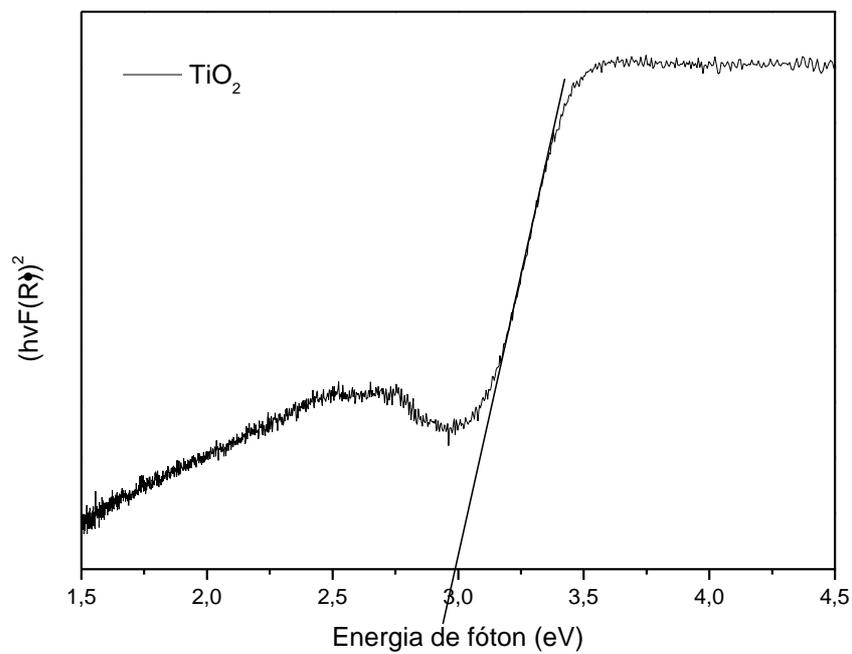
$$h\nu = \frac{1239,7}{\lambda} \quad (5)$$

Para chegar no valor correto de energia de band gap, traçamos uma tangente à curva e determinamos o ponto de intersecção com o eixo x. O valor do E_g do óxido puro foi o mesmo que valores observados na literatura,(FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) de ~2,93 eV. A Figura 40 exemplifica como foi utilizada a técnica, destaca-se que todos os materiais passaram pelo mesmo tratamento para determinação de suas energias de band gap.

Figura 39- Espectro convertido para o cálculo da Energia de band gap.



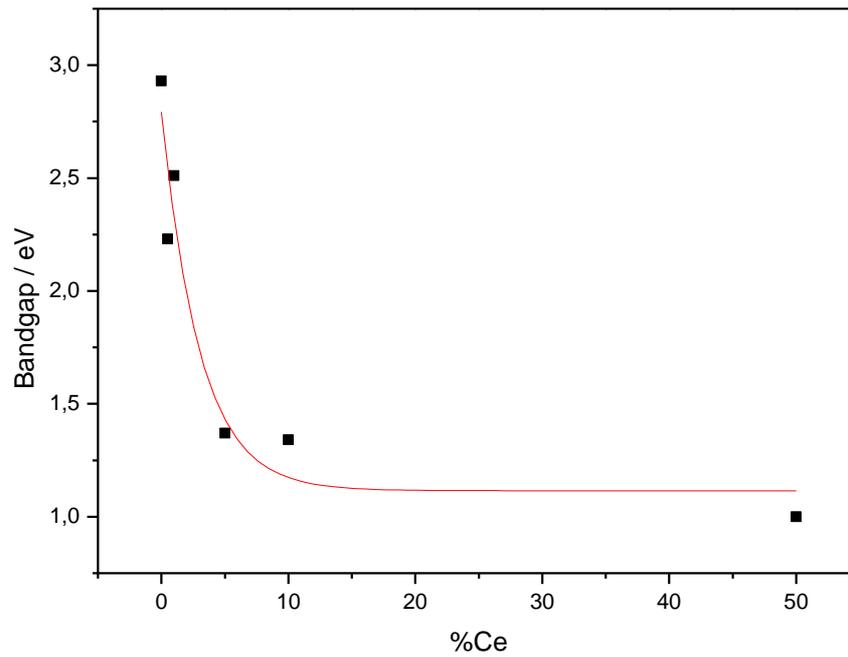
Fonte: O Autor, 2018.

Figura 40- Gráfico do TiO₂ convertido para o cálculo da energia de gap

Fonte: O autor, 2018.

Podemos perceber que ao aumentar a porcentagem de cério no material, o E_g foi diminuindo, conforme apresentado na Figura 41. Os valores de E_g calculados através da equação 5 encontram-se na Tabela 11.

Figura 41- Variação do band gap com o aumento da concentração de cério nos óxidos mistos.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 11- Tabela com valores de Energia de gap

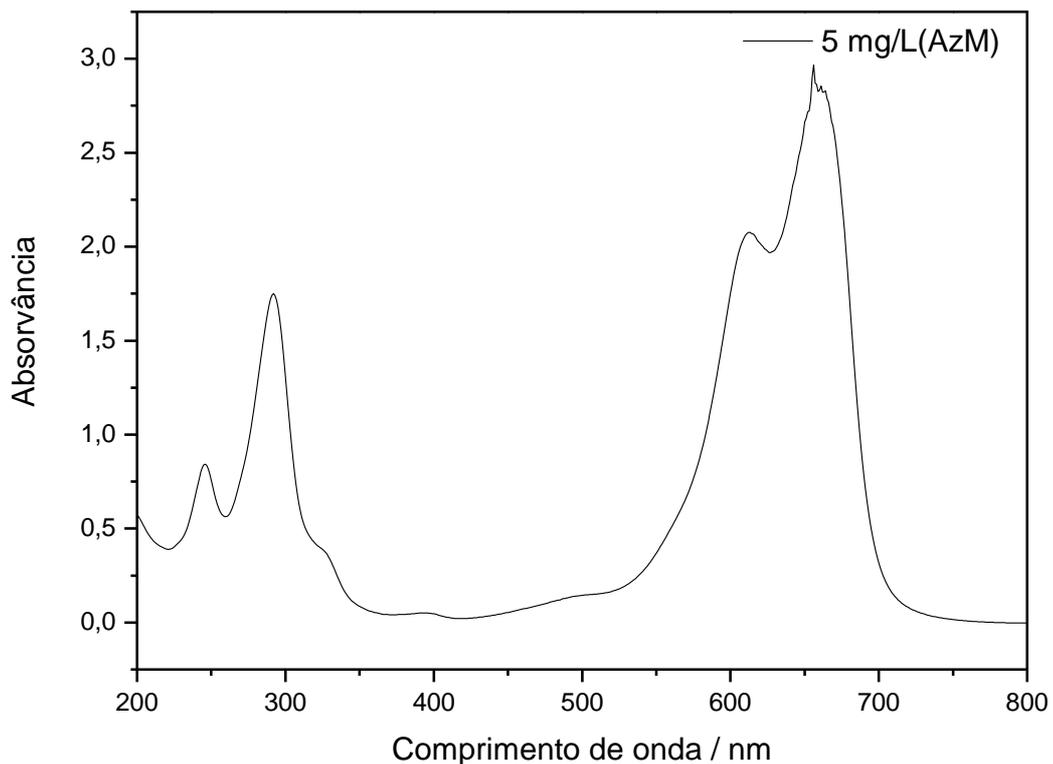
Amostra	Energia de gap(eV)
TiO ₂	2,93
TiO ₂ + hacac	2,75
TiO ₂ :Ce(0,5%)	2,17
TiO ₂ :Ce(1%)	2,39
TiO ₂ :Ce(5%)	1,36
TiO ₂ :Ce(10%)	1,45
TiO ₂ :Ce(50%)	1,06

Fonte: O autor, 2018.

4.7 Testes Fotocatalíticos

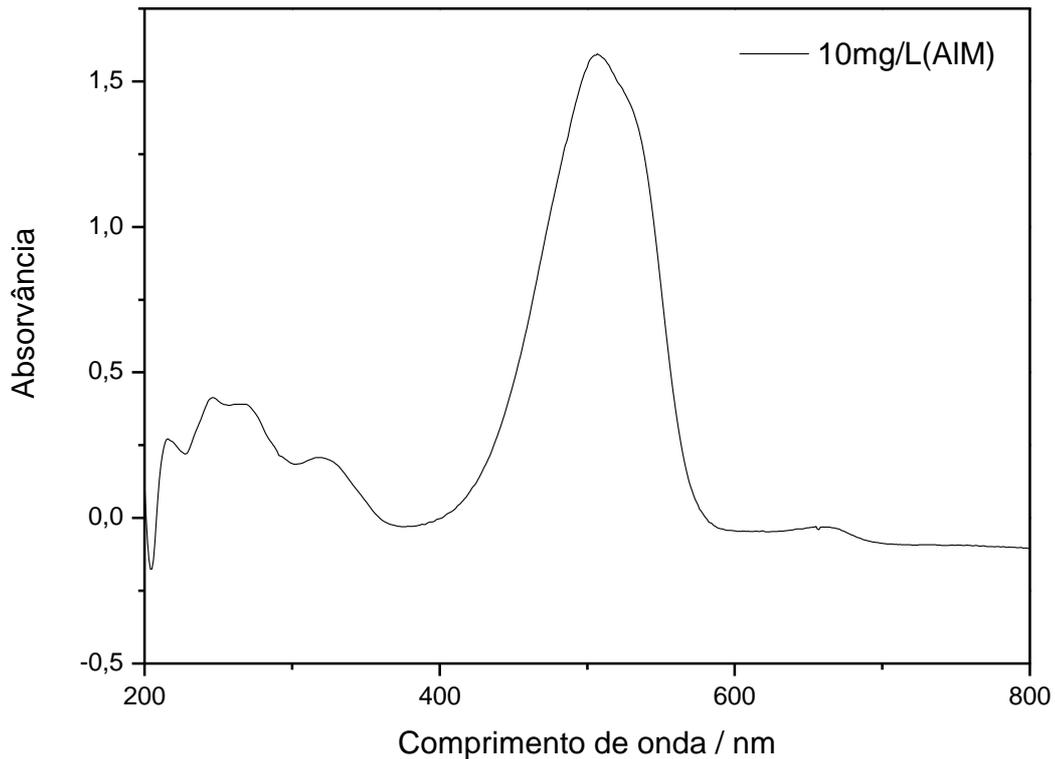
Nos testes fotocatalíticos, avaliou-se o comportamento do corante azul de metileno e do alaranjado de metila na concentração de $5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$ na presença dos fotocatalisadores inorgânicos $\text{TiO}_2:\text{xCe}\%$ quando irradiado com radiação ultravioleta e visível. O espectro de absorção no UV-Vis do AzM na e do AIM nas concentrações de trabalho encontram-se nas Figuras 42 e 43 respectivamente. As bandas intensas em 664 e 505 nm permitirão acompanhar o descoloramento dos corantes AzM e AIM respectivamente, e posteriormente associar qualquer alteração nestas bandas com a fotodegradação pela presença dos óxidos mistos.

Figura 42- Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 43- Espectro de absorção no UV-Vis do alaranjado de metila no pH 2,00



Fonte: O autor, 2018.

Inicialmente foi realizada a avaliação do comportamento do corante puro na presença de luz e ausência de catalisadores, nenhuma degradação foi observada até o tempo de 120 min, indicando que o corante não sofre fotólise. Em seguida, foram realizados experimentos na ausência de luz para verificar a ocorrência de adsorção do corante na superfície do fotocatalisador, que poderia levar a conclusões equivocadas com relação a degradação. O fenômeno de adsorção foi pequeno e ocorreu nos primeiros minutos de experimento, após 30 min de contato catalisador-corante no escuro nenhuma alteração foi observada no sistema. Portanto, optou-se por manter as soluções de corante contendo os diferentes catalisadores sob

agitação e sem irradiação por 30 min antes de iniciar os testes de fotocatalise. Assim qualquer mudança observada para o corante na presença dos fotocatalisadores será atribuída à fotodegradação devida à atuação dos óxidos mistos de titânio e cério desenvolvidos neste trabalho.

Para o cálculo de descoloração, foi utilizado a equação 6 para calcular a porcentagem final em relação a concentração inicial. Onde C_f é a concentração final e C_i é concentração inicial.

$$\%_{final} = \frac{C_f \times 100}{C_i} \quad (6)$$

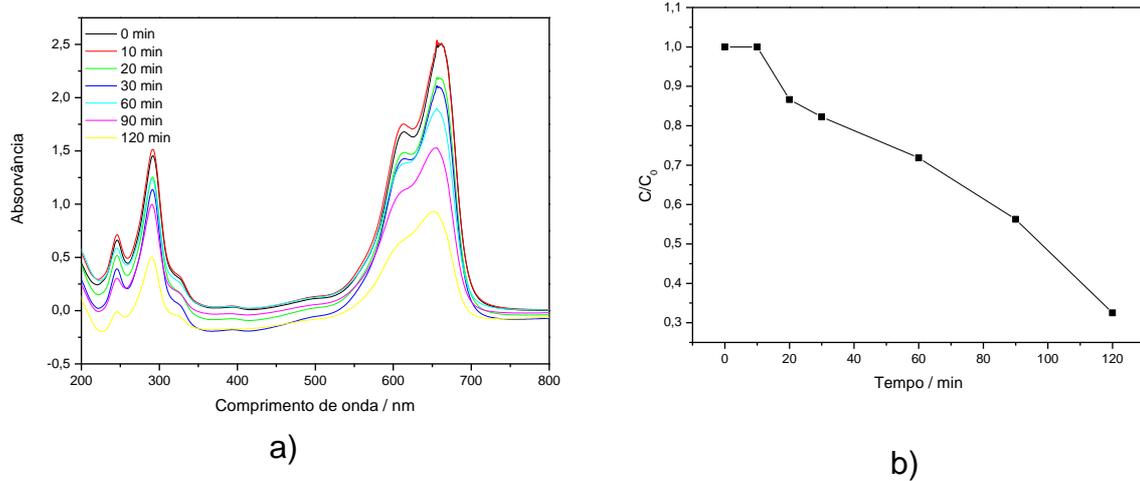
Após o cálculo da porcentagem final, e sabendo que a porcentagem inicial era sempre 100%, foi utilizado a equação 7 abaixo para determinar o quanto de descoloração o corante teve após os testes.

$$Descoloração = 100 - \%_{final} \quad (7)$$

4.7.1 Testes Fotocatalíticos na presença da lâmpada UV

Ao fazer o teste utilizando o TiO_2 puro observamos a evolução da degradação do AzM através da diminuição da banda de absorção em 664 nm, Figura 44. Uma vez que óxidos de titânio na fase anatase são conhecidos pela sua elevada habilidade fotocatalítica (WEISER; MILLIGAN, 1933), o comportamento observado já era esperado. A Figura 39b mostra o perfil cinético da degradação do poluente através da relação de C/C_0 versus tempo de irradiação. Observa-se a linearidade na degradação quando o TiO_2 é empregado como fotocatalisador.

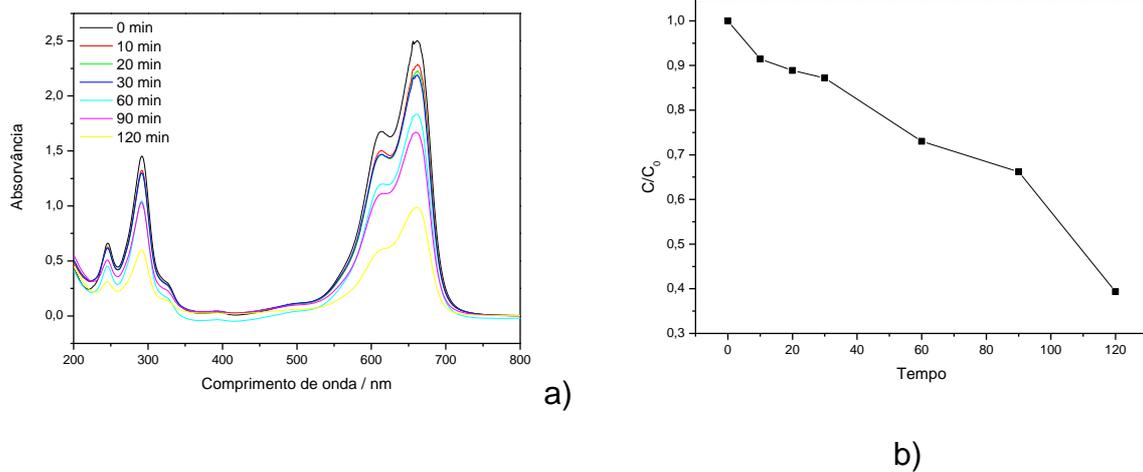
Figura 44. Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO_2 puro. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t = 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

Ao adicionar o estabilizante acetilacetona na síntese do TiO_2 , constata-se que o óxido não perdeu sua propriedade fotocatalítica, e ainda, apresentou um rendimento de degradação melhor do que comparado a ele puro, Figura 45a e b. Além disso, observamos que na presença do TiO_2 +hacac, o corante já apresentou degradação no tempo 10 min.

Figura 45- Fotocatálise do azul de metileno na presença de TiO_2 +hacac. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação.

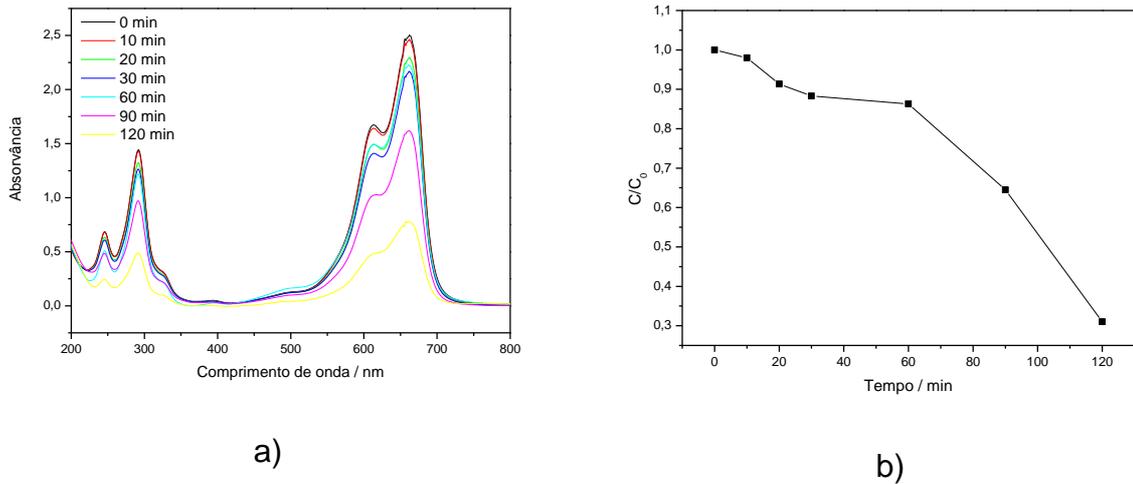


Fonte: O autor, 2018.

Nos testes realizados na presença dos óxidos mistos, nota-se que os materiais apresentaram perfis de degradação completamente diferente, conforme mostrado na Figura 46, onde o material contendo 0,5% de cério ($\text{TiO}_2:\text{Ce}0,5\%$) levou a uma degradação maior do AzM em comparação aos TiO_2 puro e com estabilizante. Este resultado indica que o cério quando incorporado na estrutura da anatase aumenta a eficiência do material, fato que pode estar relacionado com propriedades eletrônicas (band gap), tamanho de cristalito e diâmetro de poro do material. Além disso, a cinética de degradação passa a apresentar um perfil de decaimento exponencial se tornando discrepante do decaimento linear obtido anteriormente.

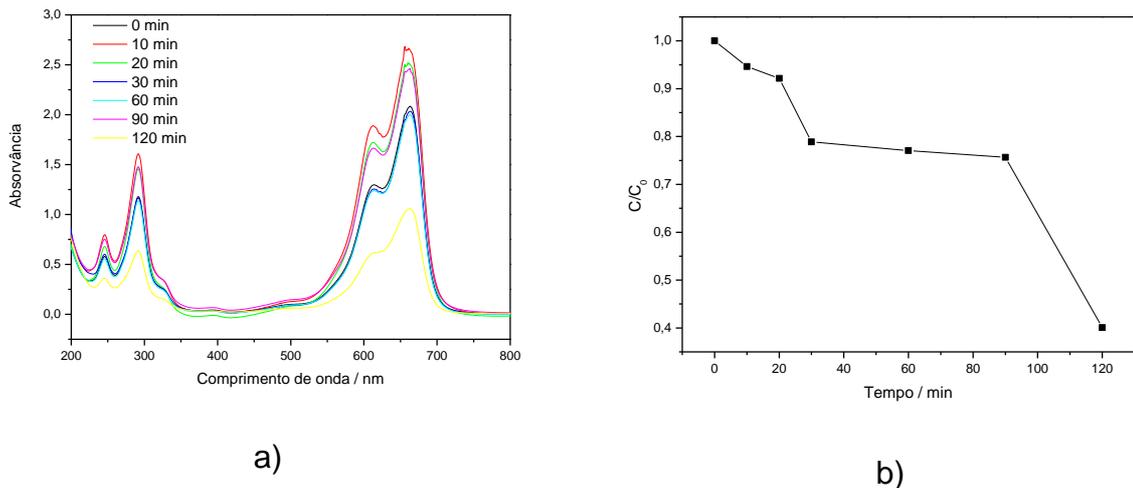
As curvas de degradações para o material $\text{TiO}_2:\text{Ce}1\%$ foram semelhantes com o material contendo 0,5%, apesar da degradação ter iniciado em um tempo inferior, o rendimento da degradação não superou o valor observado para o material anterior, Figura 47.

Figura 46- Fotocatálise do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}0,5\%$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 47- Fotocatálise do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}1\%$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação.

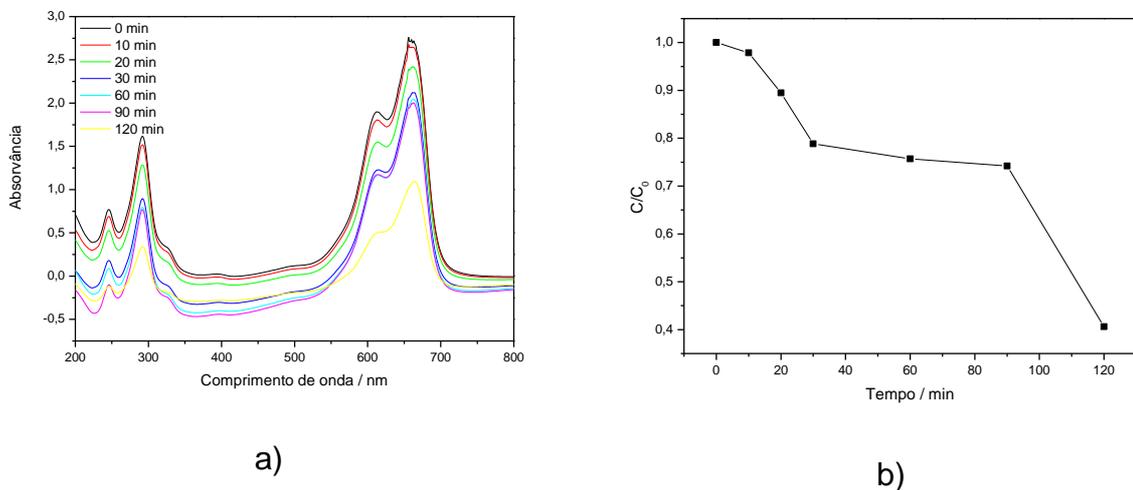


Fonte: O autor, 2018.

Ao chegar no material contendo 5% de cério, a eficiência do fotocatalisador diminuiu consideravelmente (Figura 48), além do início da degradação ocorrer em

tempo superior (20 min) a eficiência de degradação foi menor que do TiO_2 puro, Tabela 10. Na Figura 45b é possível observar com clareza a dificuldade do início da degradação devido à presença de um patamar nos tempos iniciais da curva. Apesar da menor eficiência, o $\text{TiO}_2\text{:Ce5\%}$ ainda apresenta atividade fotocatalítica. Ressalta-se neste ponto, a influência da quantidade de cério na estrutura da anatase e consequentemente na propriedade fotocatalítica.

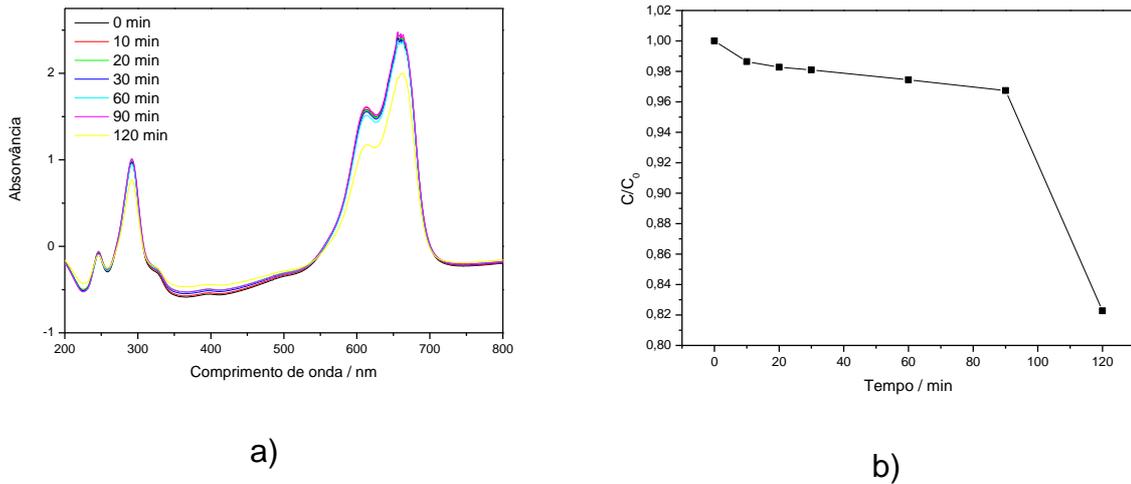
Figura 48- Fotocatálise do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce5\%}$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação.



Fonte: O autor, 2018.

Através dos resultados obtidos para o $\text{TiO}_2\text{:Ce10\%}$ (Figura 49) é possível confirmar que a quantidade de cério realmente tem elevada influencia na propriedade de fotocatalise do material, em grande parte devido à alteração da estrutura cristalina da anatase. Como observado anteriormente pelo DRX, os materiais com maior quantidade de cério começaram a apresentar início da formação do óxido de cério, o material com maior quantidade de cério (10%) apresentou o pior resultado para a fotodegradação do AzM, como é mostrado na Tabela 12.

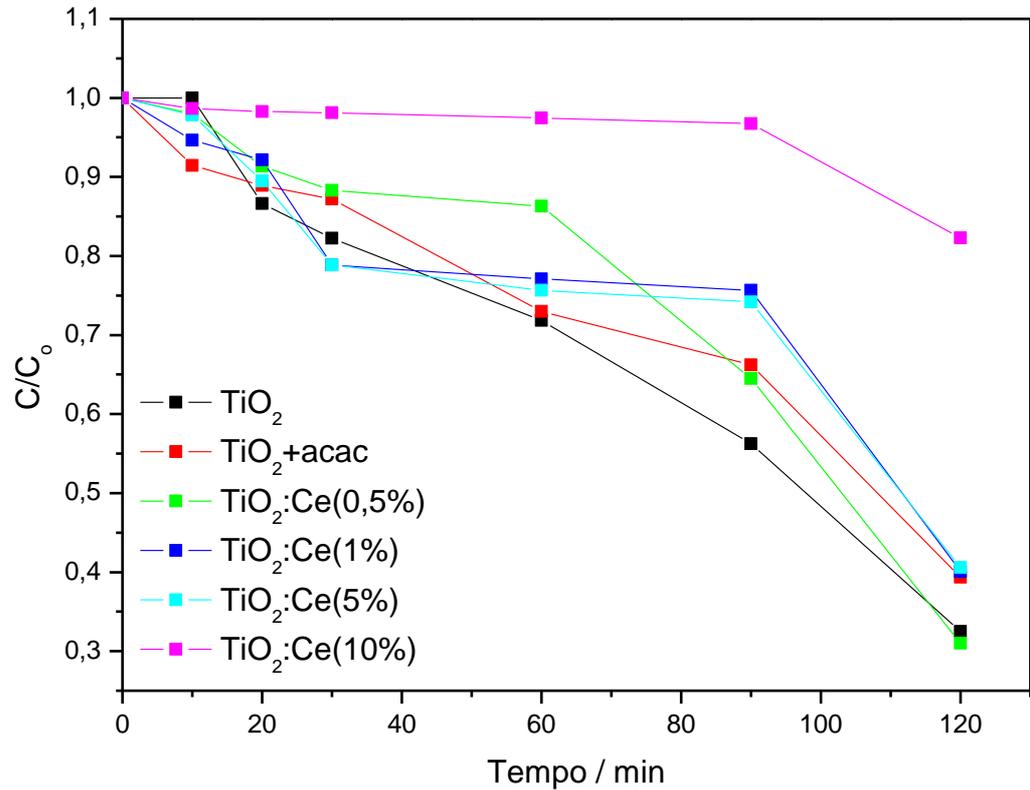
Figura 49- Fotocatálise do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}10\%$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação.



Fonte: O autor, 2018.

Como observado na Figura 50 e resumido na tabela Tabela 12, a porcentagem de fotodegradação do corante foi aumentada até a incorporação de 0,5% de cério, a partir daí obtivemos um decréscimo na degradação, que pode ser explicado pela formação de Ce^{4+} na rede do óxido de titânio alterando a estrutura da anatase. Tal observação é confirmada pelo aparecimento de pequenos picos de difração referente ao óxido de cério(IV) para os materiais sintetizados com maior proporção de cério. A presença, mesmo que em pequena quantidade da nova fase diminui a eficiência do material nas fotocatalises.

Figura 50- Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do azul de metileno (pH= 7,0) sob radiação UV.



Fonte: O autor, 2018.

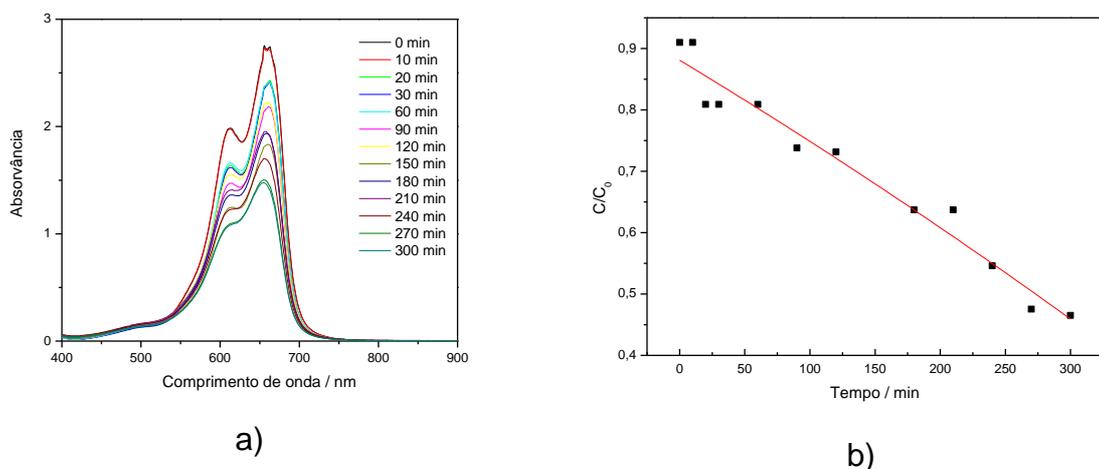
Tabela 12- Porcentagem de degradação do Azul de Metileno após 120 min de irradiação UV na presença dos diferentes fotocatalisadores.

Material	Descoloração(%)
TiO ₂	67,51
TiO ₂ + hacac	60,64
TiO ₂ :Ce(0,5%)	69,00
TiO ₂ :Ce(1%)	59,92
TiO ₂ :Ce(5%)	59,39
TiO ₂ :Ce(10%)	17,73

Fonte: O autor, 2018.

Sabendo que o material com 0,5% de cério apresentou a maior taxa de degradação, optou-se por acompanhar o seu comportamento durante um tempo maior de irradiação; uma nova fotodegradação do azul de metileno foi realizada por 300 min. As curvas de degradação são mostradas na Figura 51. Com isso podemos perceber que a degradação continua com boa eficiência mesmo após longos tempos e que a degradação no tempo 300 foi de 48,88%. O valor obtido apresenta desvio com relação ao observado anteriormente, acredita-se que a esta diferença esteja associada a diminuição da eficiência de irradiação da lâmpada. Ressaltamos que a degradação de 100% ainda não foi atingida.

Figura 51- Fotocatálise do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}0,5\%$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t = 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 210, 240, 270$ e 300 min e b) cinética de degradação.



Fonte: O autor, 2018.

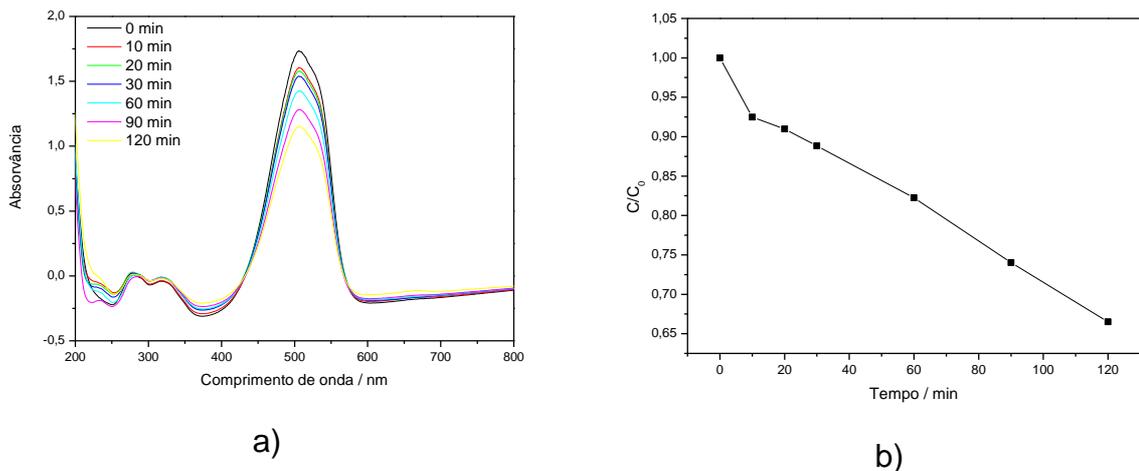
Ao realizar os testes fotocatalíticos com o corante Alaranjado de Metila em pH neutro não foi observado qualquer degradação, por isso para os testes fotocatalíticos do AIM acidificou-se o meio para trabalhar com um sistema

depH=2,00, Sabe-se pela literatura que independente do pH, esse corante se degrada sem muitas variações(LIMA, AMANDA S.; SIKORA, 2015).

Logo nos primeiros testes, utilizando o TiO_2 puro e o TiO_2 com estabilizante, podemos ver a diferença do estabilizante na eficiência do catalisador, ambos apresentaram alta descoloração (Figura 52 e 53), sendo que o óxido preparado na presença de estabilizante apresentou uma taxa de degradação quase que o dobro do material puro.

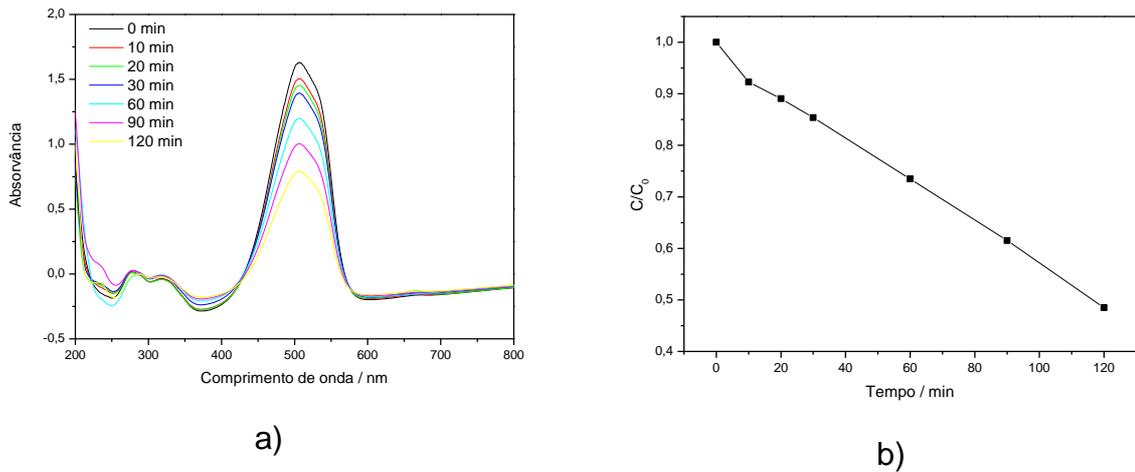
Ao iniciar os testes com os materiais que possuem Cério na estrutura, percebe-se que o material contendo 0,5% diferente do corante Azul de Metileno, apresentou uma porcentagem de descoloração menor do que o do óxido puro e o com estabilizante, como é observado na Figura 54.

Figura 52- Fotocatálise do alaranjado de metilana presença de TiO_2 puro. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação.



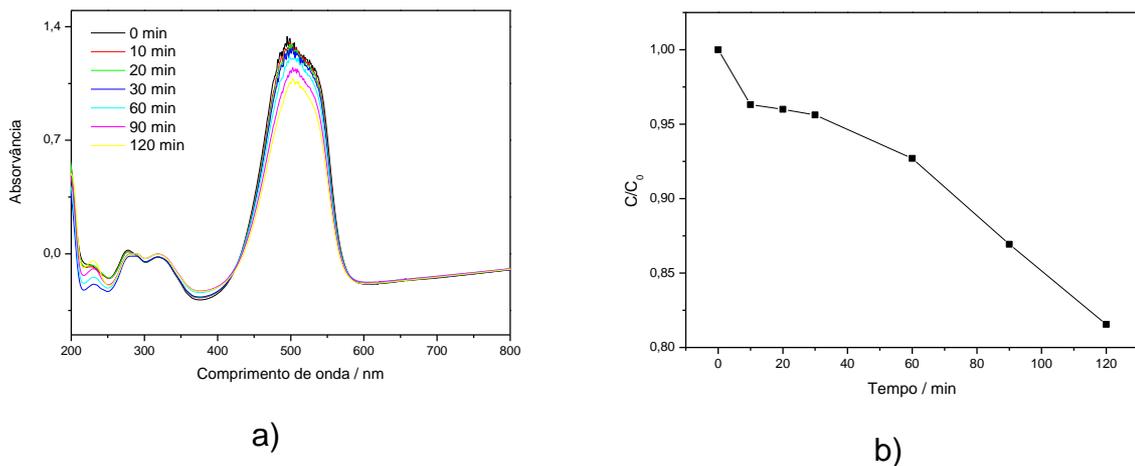
Fonte: O autor, 2018.

Figura 53- Fotocatálise do alaranjado de metilana presença de TiO_2 + hacac. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

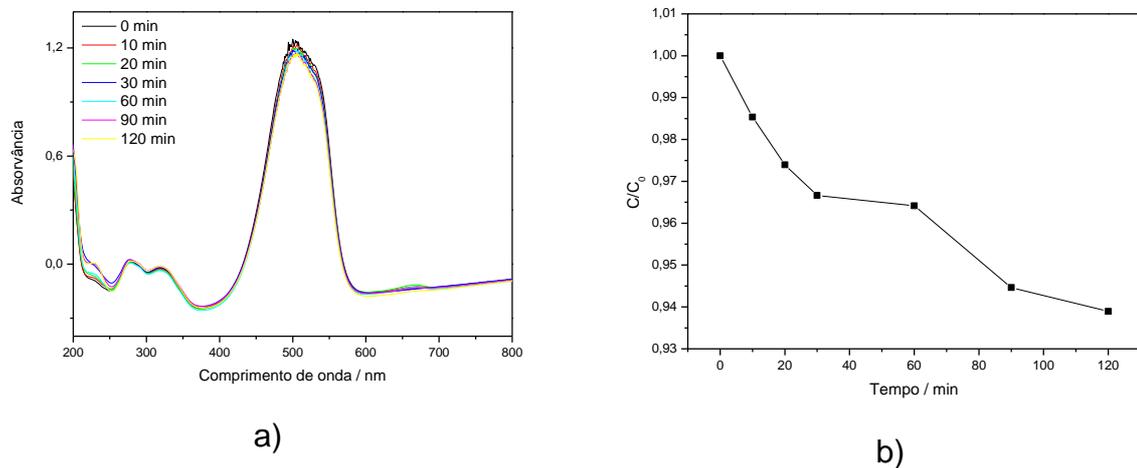
Figura 54- Fotocatálise do alaranjado de metilana presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(0,5\%)$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

O material de 1%, apresentou a menor porcentagem de degradação para o corante(Figura 55), onde podemos perceber que nesse caso, baixa concentração de Cério está influenciando na eficiência do fotocatalisador.

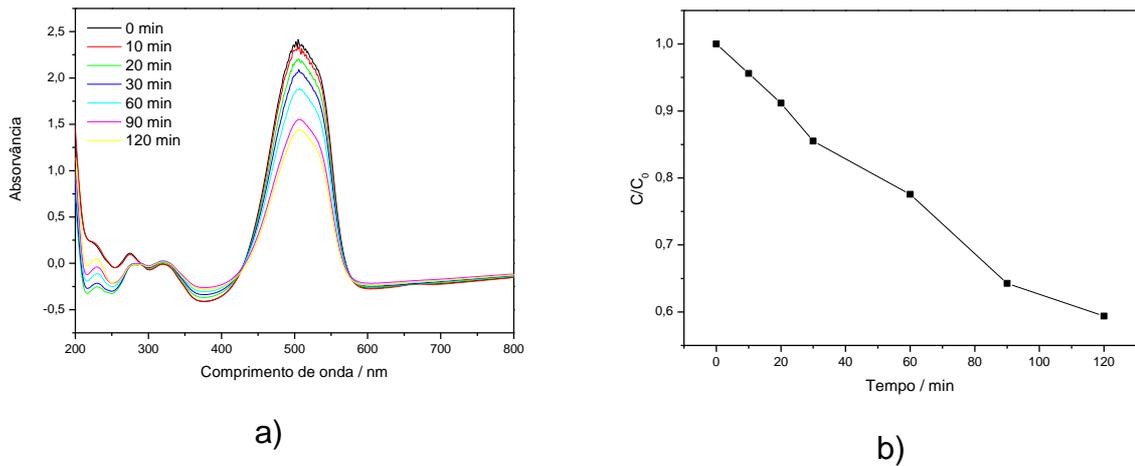
Figura 55- Fotocatálise do alaranjado de metilana presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(1\%)$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

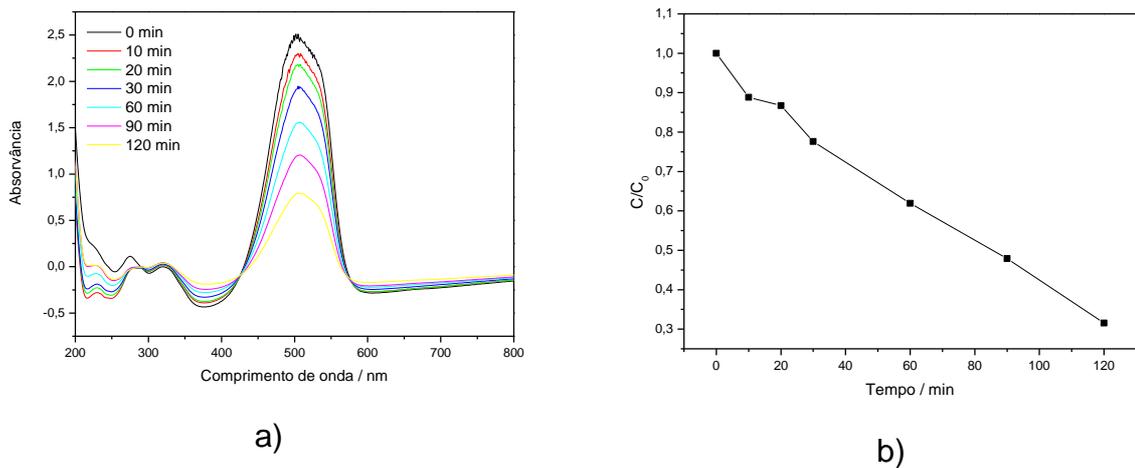
Diferente do observado para o Azul de Metileno, ao chegar no material $\text{TiO}_2\text{:Ce}(5\%)$ e $\text{TiO}_2\text{:Ce}(10\%)$, Figuras 56 e 57, podemos observar um aumento na taxa de degradação do corante em relação ao óxido puro, que pode ser explicado pelo fato de que esses podem apresentar a presença de Ce^{+4} como visto no DRX. O material contendo 10% de Cério foi o que apresentou a maior taxa de degradação, tendo uma eficiência de 68,44%.

Figura 56- Fotocatálise do alaranjado de metilana presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(5\%)$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

Figura 57- Fotocatálise do alaranjado de metilana presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(10\%)$. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação

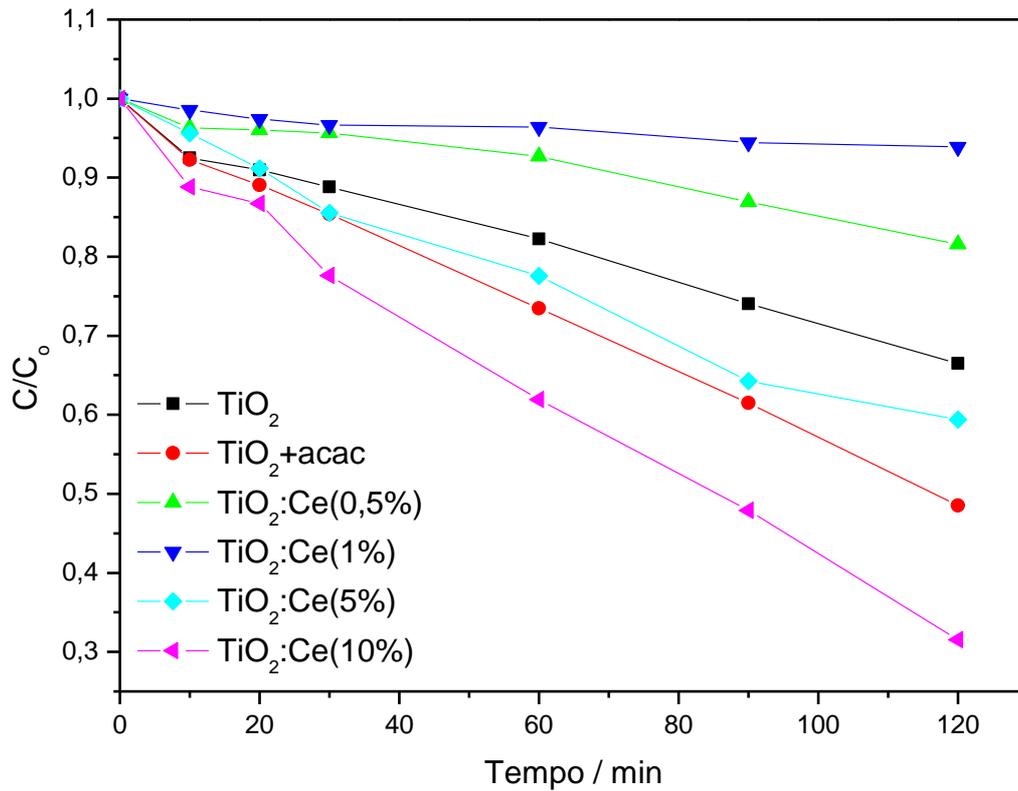


Fonte: O autor, 2018.

A Figura 58 e a Tabela 13 resumem as taxas de descoloração observadas para o AIM quando irradiado pela lâmpada UV na presença dos fotocatalisadores.

Para o AIM, como discutido, destaca-se que a presença do estabilizante no processo de síntese influencia na eficiência dos materiais e que a adição de 10% de cério atua de forma sinérgica na fotocatálise.

Figura 58- Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do alaranjado de metila protonado (pH= 2,0) sob radiação UV.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 13.- Porcentagem de degradação do Alaranjado de Metila após 120 min de irradiação UV na presença dos diferentes fotocatalisadores.

Material	Descoloração(%)
TiO ₂	33,48
TiO ₂ + hacac	51,50
TiO ₂ :Ce(0,5%)	18,44
TiO ₂ :Ce(1%)	6,10
TiO ₂ :Ce(5%)	40,62
TiO ₂ :Ce(10%)	68,44

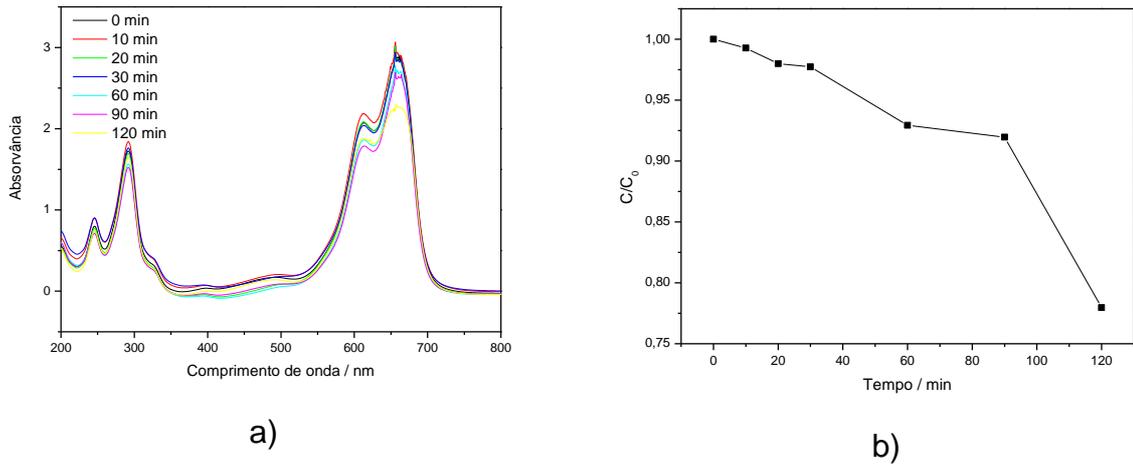
Fonte: O autor, 2018.

4.7.2 Testes Fotocatalíticos na presença da lâmpada com radiação no visível

Nos testes de fotocatalise utilizando a lâmpada com radiação na faixa do visível, nenhum dos corantes apresentaram alta taxa de degradação com nenhum dos materiais, mesmo sabendo que os materiais absorvem energia na região visível como foi mostrado pelo DRS.

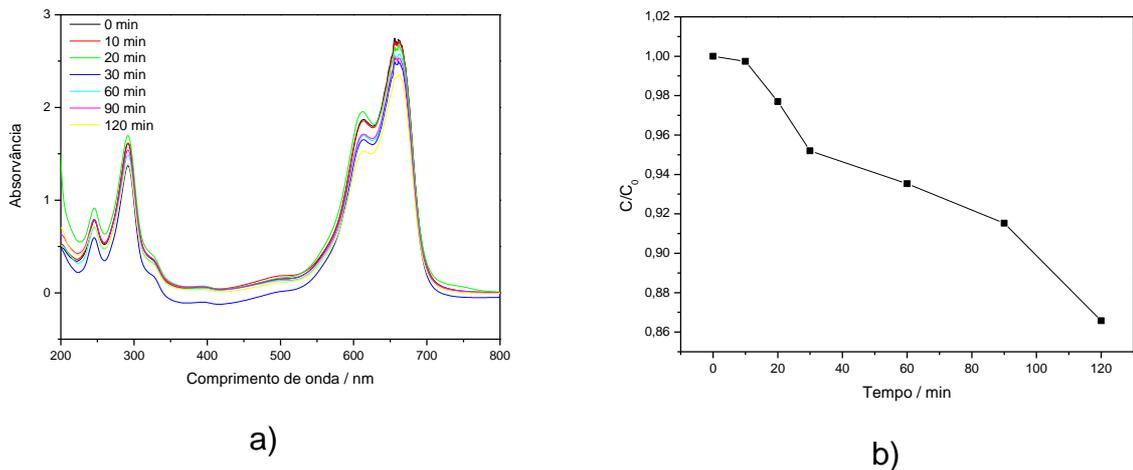
Nos testes referentes ao Azul de Metileno (Figura 59 a 64), é observado que os materiais com Cério, onde o espectro de DRS nos mostra que absorvem na radiação do visível, apresentaram uma taxa de degradação inferior que o óxido de titânio puro e dos materiais contendo cério. O TiO₂:Ce(10%) apresentou a maior taxa de degradação, possivelmente devido ao seu amplo espectro de absorção comparado aos demais óxidos, causando uma maior aproveitamento da radiação visível.

Figura 59- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO_2 . (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



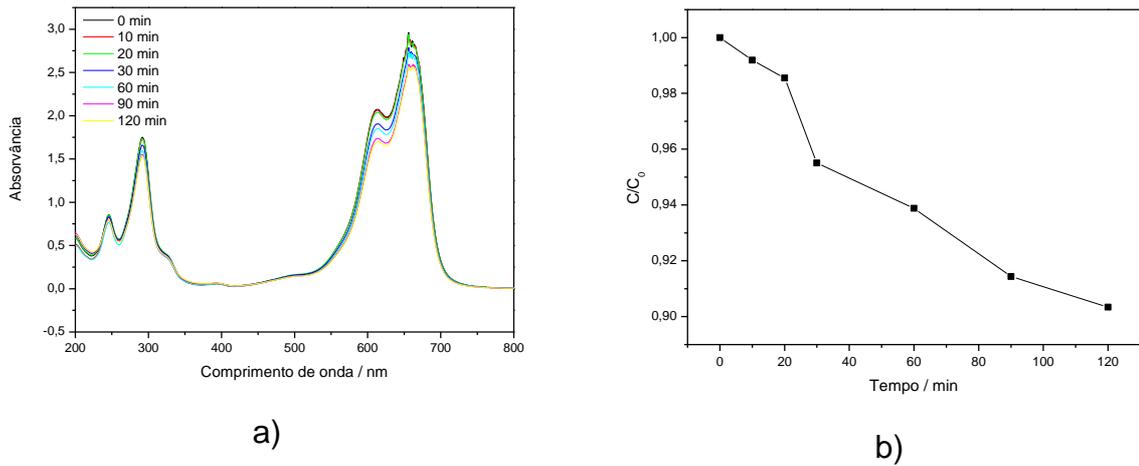
Fonte: O autor, 2018.

Figura 60- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de TiO_2 + hacac. (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



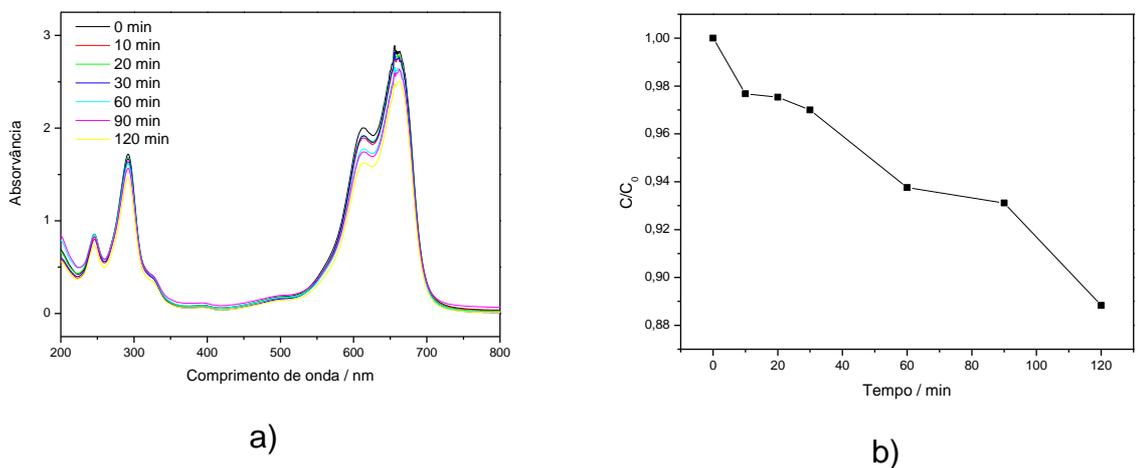
Fonte: O autor, 2018.

Figura 61- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(0,5\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



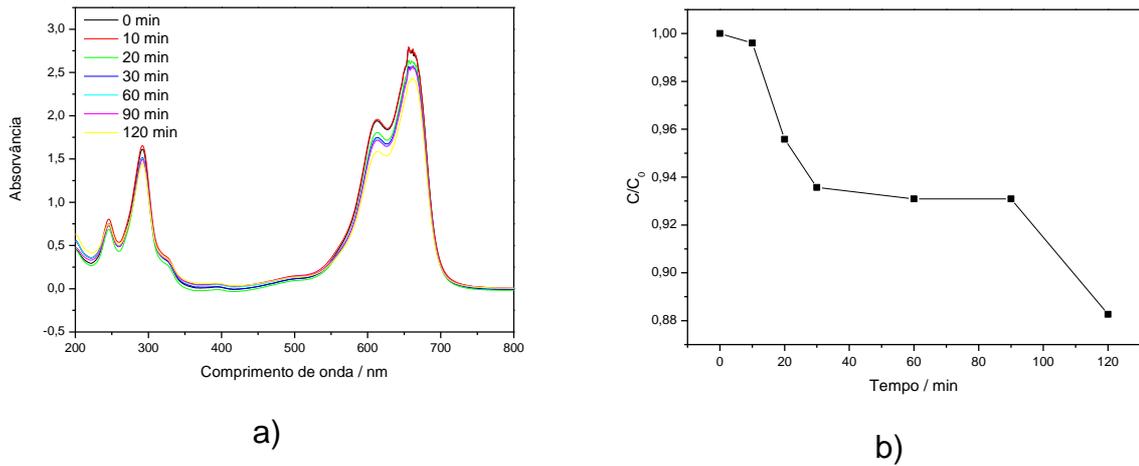
Fonte: O autor, 2018.

Figura 62- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(1\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



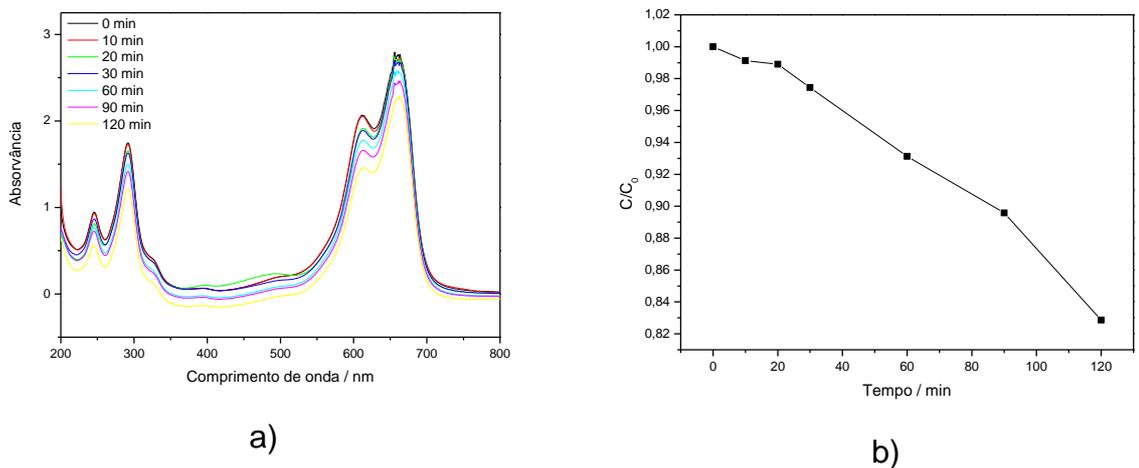
Fonte: O autor, 2018.

Figura 63- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(5\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

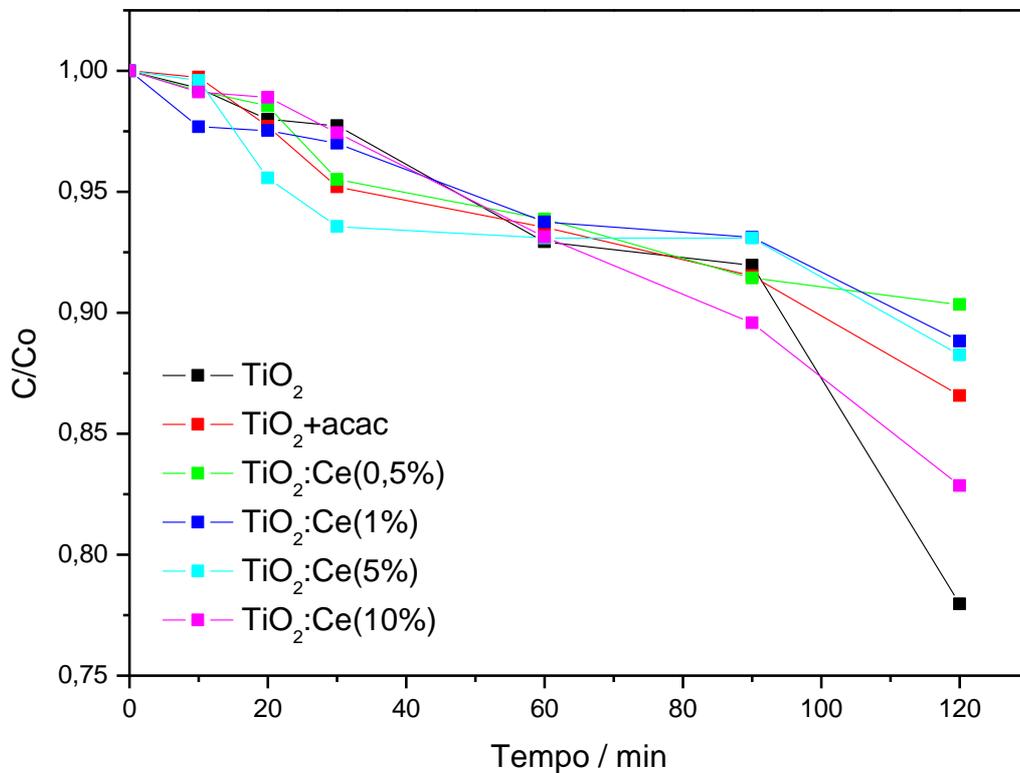
Figura 64- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do azul de metileno na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(10\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 5,00 mg/L de corante, pH 7,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

A fotodegradação do azul de metileno somente na presença de radiação visível não é afetada de maneira benéfica pela presença de cério, tão pouco o estabilizante alterou de maneira positiva. A Figura 65 apresenta um comparativo do comportamento das atividades fotocatalíticas das amostras. Na Tabela 14 pode-se verificar as porcentagens de descoloração do AIM na presença dos óxidos.

Figura 65- Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do azul de metileno (pH= 7,0) sob radiação Visível



Fonte: O autor, 2018.

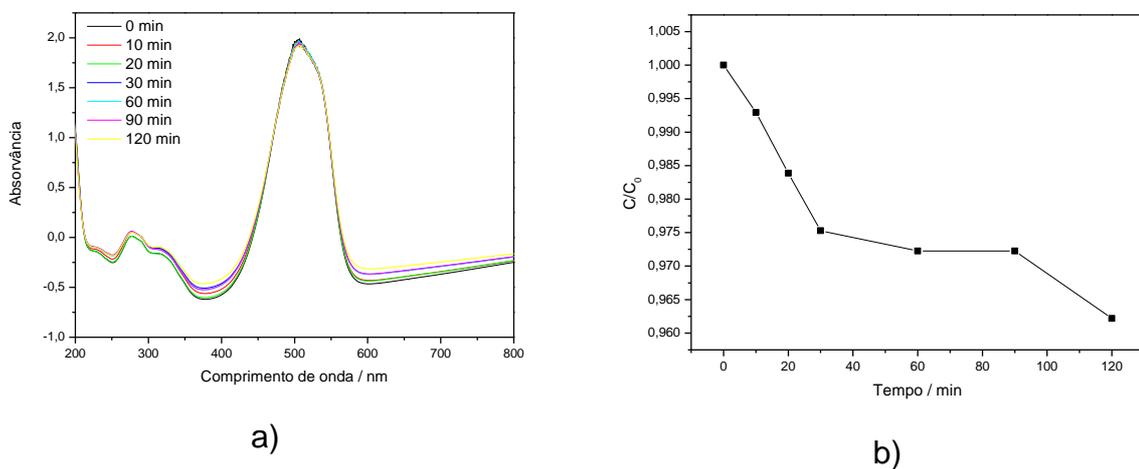
Tabela 14- Porcentagem de degradação do Azul de Metileno após 120 min de irradiação no visível na presença dos diferentes fotocatalisadores.

Material	Descoloração(%)
TiO ₂	22,03
TiO ₂ + hacac	13,42
TiO ₂ :Ce(0,5%)	9,65
TiO ₂ :Ce(1%)	11,17
TiO ₂ :Ce(5%)	11,73
TiO ₂ :Ce(10%)	17,14

Fonte: O autor, 2018.

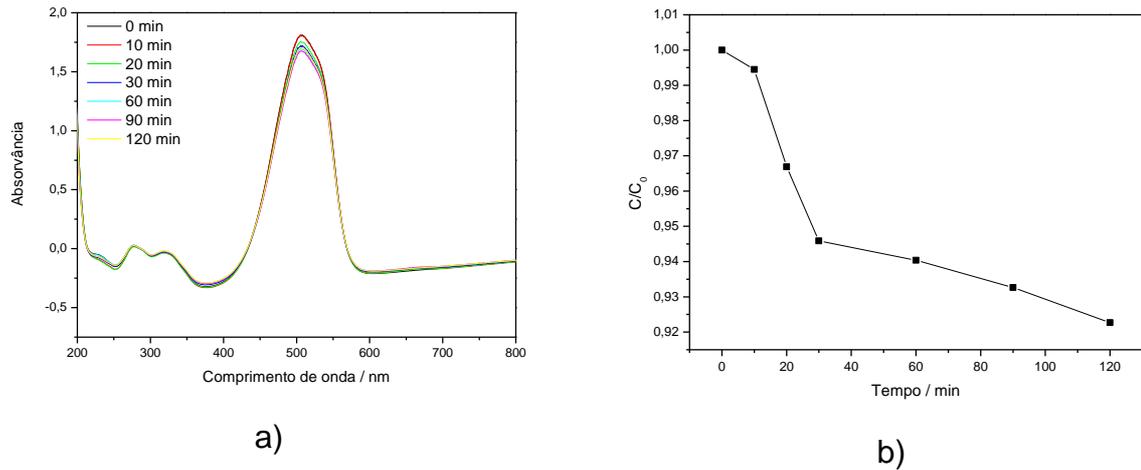
Para o corante Alaranjado de Metila, os materiais com presença de Cério apresentaram taxa maior do que os que não possuem, porém apresentaram taxa de degradação baixa em relação ao teste do mesmo corante utilizando radiação UV(Figura 66 a 71), o material de melhor eficiência foi o de 0,5%, onde seu espectro de reflectância nos mostra que ele absorve energia bem no início da faixa do visível.

Figura 66- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de TiO₂ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos t= 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min e b) cinética de degradação



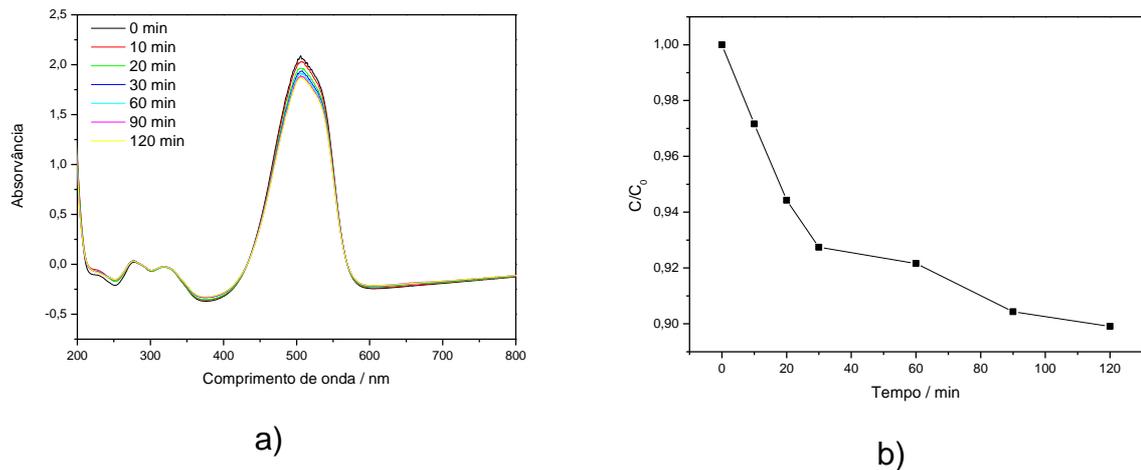
Fonte: O autor, 2018.

Figura 67- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de TiO_2 + hacac (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



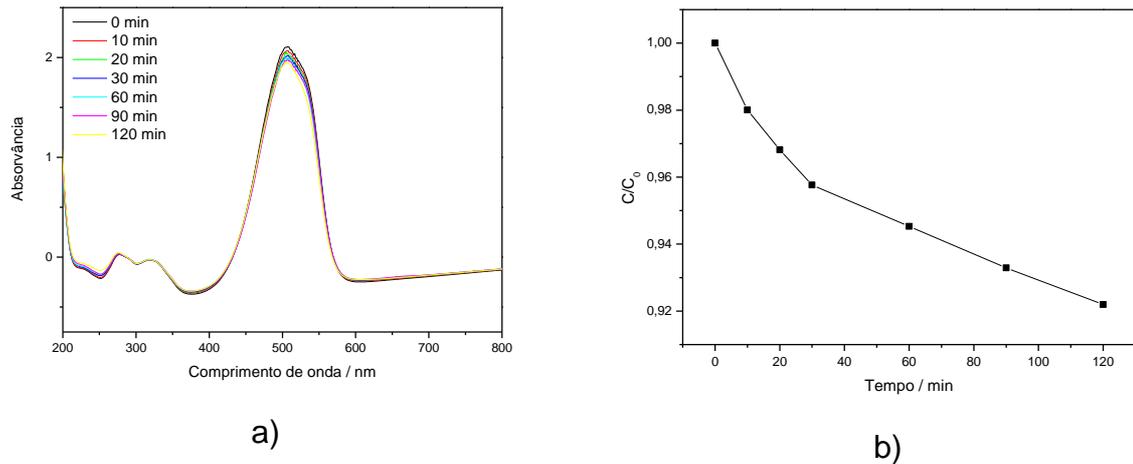
Fonte: O autor, 2018.

Figura 68- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2:\text{Ce}(0,5\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



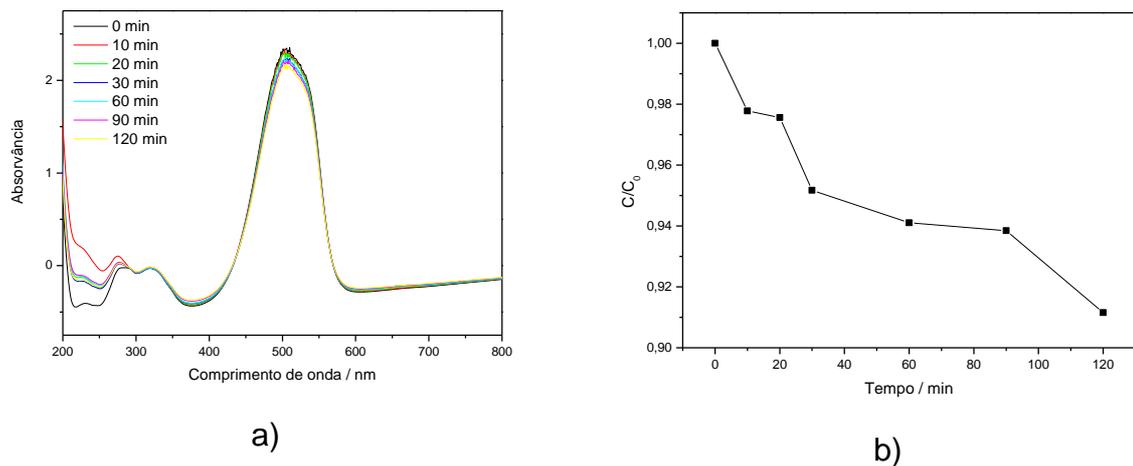
Fonte: O autor, 2018.

Figura 69- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(1\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



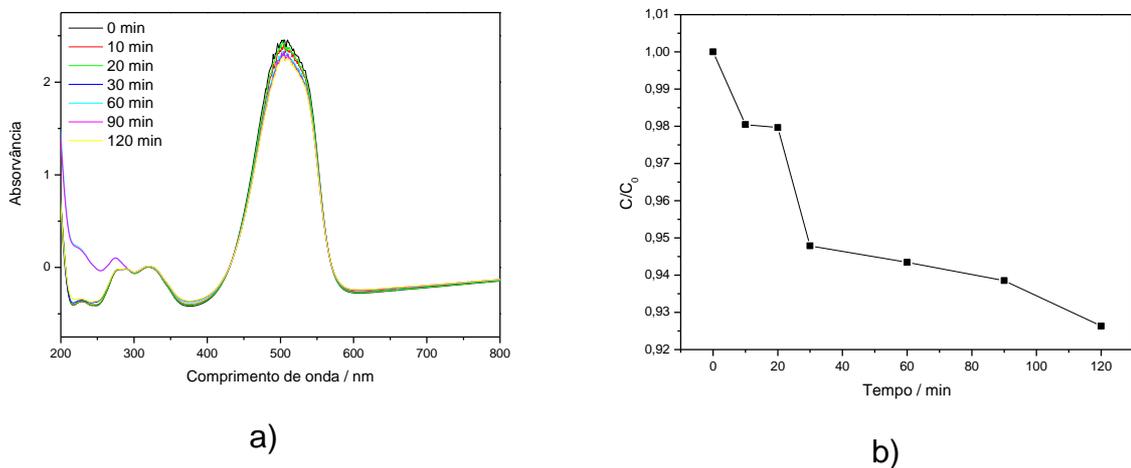
Fonte: O autor, 2018.

Figura 70- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(5\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

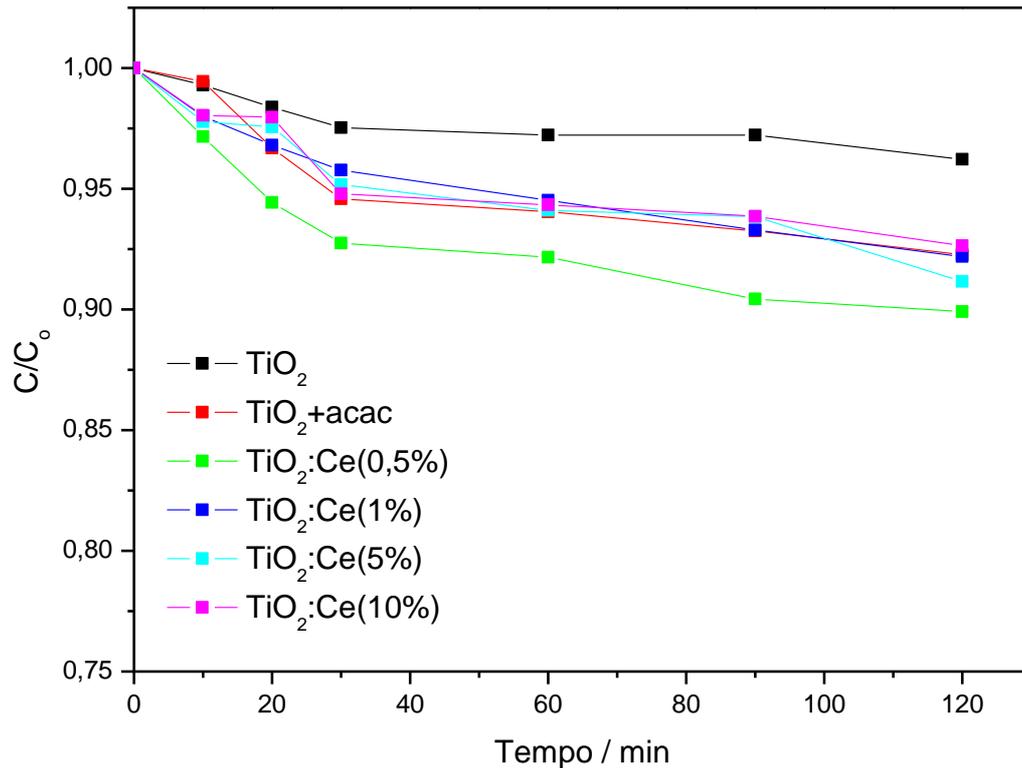
Figura 71- Fotocatálise utilizando a lâmpada visível do alaranjado de metila na presença de $\text{TiO}_2\text{:Ce}(10\%)$ (10 mg de catalisador/50 mL de solução 10,00 mg/L de corante, pH 2,0): a) Espectros no UV-Vis nos tempos $t= 0, 10, 20, 30, 60, 90$ e 120 min e b) cinética de degradação



Fonte: O autor, 2018.

Na Figura 72 observa-se que os fotocatalisadores aqui estudados apresentaram fotodegradação do AIM superior ao TiO_2 puro, no entanto os valores finais de descoloração (Tabela 15) foram inferiores aos testes realizados somente sob irradiação UV.

Figura 72- Atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio nanoestruturados contendo cério na degradação do alaranjado de metila protonado (pH= 2,0) sob radiação Visível.



Fonte: O autor, 2018.

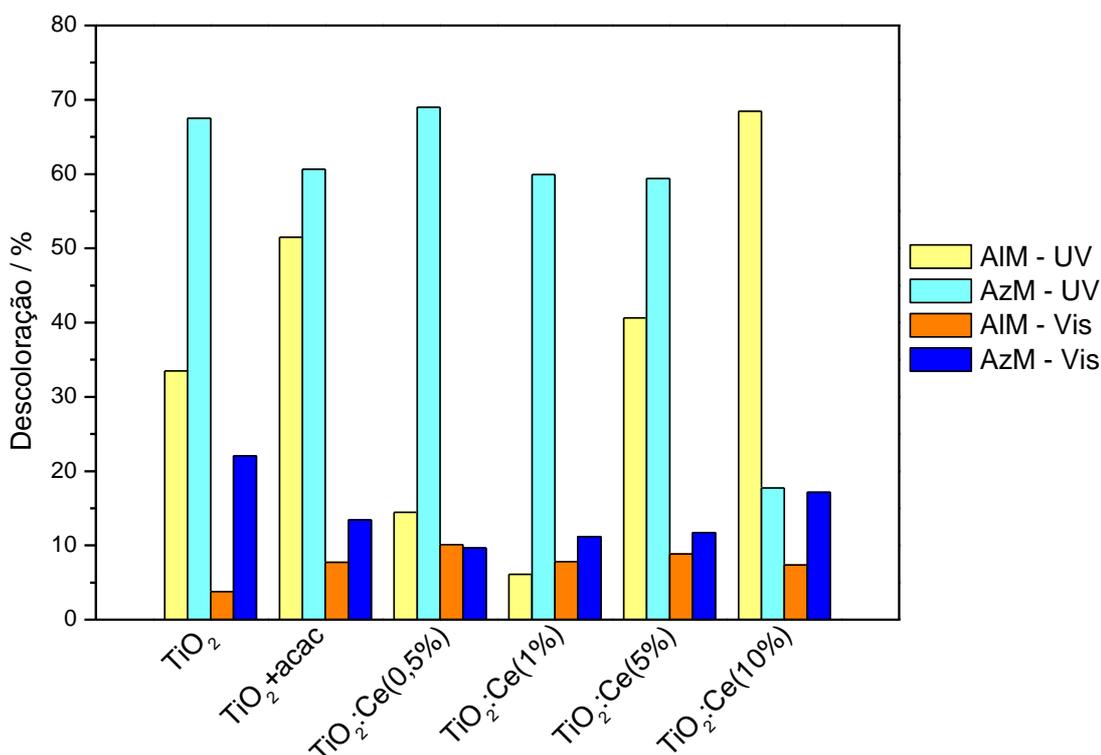
Tabela 15- Porcentagem de degradação do Alaranjado de Metila após 120 min de irradiação no visível na presença dos diferentes fotocatalisadores.

Material	Descoloração(%)
TiO_2	3,78
$\text{TiO}_2 + \text{hacac}$	7,73
$\text{TiO}_2 : \text{Ce}(0,5\%)$	10,09
$\text{TiO}_2 : \text{Ce}(1\%)$	7,80
$\text{TiO}_2 : \text{Ce}(5\%)$	8,84
$\text{TiO}_2 : \text{Ce}(10\%)$	7,36

Fonte: O autor, 2018.

Os desempenhos fotocatalíticos para degradação de AzM e AIM na presença dos catalisadores nanoestruturados de titânia à base de cério discutidos até o momento, indicam que um equilíbrio nas propriedades dos óxidos (quantidade de cério, energia de bandgap, superfície específica área e tamanho de poro) parece influenciar na fotocatalise final, observa-se também que os materiais apresentaram comportamento diferente para os diferentes corantes. A porcentagem de descoloração total após 120 min encontra-se na Figura 73, é evidente uma diferença pronunciada no comportamento de diferentes fotocatalisadores em diferentes tipos de corantes quando submetidos a irradiação UV e visível. Apesar disso, o conteúdo de cério tão bem como a adição do estabilizante (hacac) foram primordiais para o aprimoramento fotocatalítico dos materiais.

Figura 73- Porcentagem de descoloração dos corantes AIM e AzM na presença dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2:\text{Ce}(x\%)$ após 120 min de exposição à luz UV e Vis.



Fonte: O autor, 2018.

CONCLUSÃO

O método sol-gel se mostrou eficaz na síntese das nanopartículas de óxido de titânio contendo cério, podemos perceber as características distintas dos materiais conforme foi aumentando a quantidade da TR na rede da titânia sem alterar a estrutura da anatase, e conseqüentemente sem alterar as propriedades fotocatalíticas. As técnicas de caracterização empregadas durante o desenvolvimento deste trabalho, nos permitiram diferenciar os materiais e confrontar com o que é visto na literatura.

O FTIR foi essencial para a confirmação de que precisaríamos calcinar os materiais para eliminar matéria orgânica e para confirmar o tipo de óxido que sintetizamos. Através do TGA conseguimos identificar a temperatura máxima que os materiais poderiam ser submetidos para garantir eliminação total de matéria orgânica sem sofrer mudança de fase, e conseqüentemente evitar perder a propriedade fotocatalítica. A espectroscopia Raman confirmou a formação dos óxidos ($\text{TiO}_2\text{:Ce}(x\%)$) e ainda indicou a formação exclusivamente da fase anatase.

O DRX nos mostrou cristalinidade dos materiais, além de confirmar a formação da fase anatase para os materiais com exceção daquele sintetizado com adição de 50% de cério. A exclusão deste material nos demais testes se deve ao fato de não obter um material com características que induzam a fotocatalise. Os tamanhos de cristalitos obtidos através da aplicação da fórmula de Scherrer, confirmam a obtenção de nanomateriais além da dependência do tamanho com a quantidade de cério.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os materiais sintetizados apresentam morfologias e tamanho de partículas variadas. Observou-se que a adição de cério levou a formação de placas com aspecto mais poroso e que estas são constituídas por partículas nanométricas encontram-se aglomeradas formando microestruturas com tamanhos variados.

As análises de área superficial por BET mostraram curvas típicas de materiais macro e mesoporosos. A adição de pequenas quantidades de cério levou à diminuição da área superficial comparada à titânia pura, no entanto adições elevadas de cério (10 – 50%) levou ao aumento da área a valores comparáveis à titânia pura. Ressalta-se que o material com menor área superficial apresentou maior diâmetro de poros.

A reflectância difusa dos materiais mostrou que as amostras possuem alta capacidade de absorção no ultravioleta. Ao comparar os materiais preparados na presença de acetilacetona e com adição de cério com a titânia pura, observou-se que os materiais passaram a absorver radiação em faixas maiores, ou seja no início da região do visível. Os band gaps apresentados mostram que os materiais podem ser aplicados no aproveitamento de luz solar para a fotodegradação de corantes. Observou-se, ainda, que a adição de cério acarretou na diminuição progressiva dos valores de band gaps.

Os corantes Azul de Metileno e Alaranjado de Metila, dois dos corantes mais utilizados em escala industrial e amplamente discutidos na literatura, foram escolhidos para os testes de fotocatalise. Corantes são encontrados em grandes quantidades no meio ambiente e devido suas interações tóxicas destaca-se a importância de avaliar suas formas de degradação. Sabendo que dependendo da concentração do corante, a própria radiação ultravioleta da lâmpada consegue degradar o material, a concentração determinada nos testes foi escolhida por ser um valor onde somente a lâmpada não foi capaz de degradar no tempo estabelecido nos testes.

Neste trabalho foi confirmado que as propriedades de fotocatalise da titânia se alteram com a presença de um outro metal em sua estrutura, além disso ficou comprovado que existe uma quantidade ótima de cério na estrutura da anatase que leva a uma melhor eficiência do semicondutor. O $\text{TiO}_2:\text{Ce}(0,5\%)$ apresentou o melhor resultado para as atividades fotocatalíticas na presença de radiação UV no corante azul de metileno e o $\text{TiO}_2:\text{Ce}(10\%)$ no corante alaranjado de metila na presença da radiação UV. Ressalta-se ainda, a influência do estabilizante acetilacetona nas propriedades dos fotocatalisadores aqui estudados; além de forte influência na morfologia dos materiais, observou-se que a presença do mesmo já torna o TiO_2 um fotocatalisador mais eficiente. Os testes realizados na presença de radiação visível não apresentaram resultados de descoloração elevado, no entanto mostraram que os materiais apresentam, embora pequena, atividade fotocatalítica.

Os resultados indicam que os materiais podem ser aplicados no aproveitamento de radiação solar para degradação de corantes. Embora a utilização da parte visível da radiação ainda seja baixa, os fotocatalisadores de titânio contendo cério em sua estrutura são promissores quando comparados a grande maioria de catalisadores ativos unicamente pela radiação UV.

REFERÊNCIAS

- A. FUJISHIM, X. ZHANG, D. TRYK, Surf. No Title. **Sci** v. 63, p. 515–582 , 2008.
- ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras. **CETEM/CNPq**. [S.l: s.n.], 1994.
- ABREU, Catia R. F. Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processo de produção textil. **Teste** p. 1–4 , 2008.
- AL-QARADAWI, Siham; SALMAN, Salman R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 148, n. 1–3, p. 161–168 , maio 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603002000862>>.
- ALUKO, Olufemi Oludare; SRIDHAR, M K C. Application of constructed wetlands to the treatment of leachates from a municipal solid waste landfill in Ibadan, Nigeria. **Journal of environmental health** v. 67, n. 10, p. 58–62 , jun. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15991686>>.
- BECHTOLD, T., TURCANU, A., SCHRORR, W. Eletrochemical decolourization of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. **Diamond Relat. Mater** v. 15, p. 1513–1519 , 2006.
- BRANCHER, Marlon; SANITÁRIA, Engenharia. Fotocatálise Heterogênea E Sua Aplicação Em Superfícies Auto-Limpantes. , 2008.
- BRITO, Núbia Natália; MARINHO SILVA, Victor Borges. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil** v. 3, n. 1, p. 36–47 , 23 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.revistas.ufg.br/index.php/reec/article/view/17000>>.
- BUCKLEY, Paul; GIGUÈRE, Paul a. Infrared studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol. **Canadian Journal of Chemistry** v. 45, n. 4, p. 397–407 , 1967. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v67-070>>.
- C. J. BRINKER, G. W. Scherer. Sol-Gel Science. **In: Academic Press, Editor, Academic Press, San Diego** , 1990.
- CAPDEVILA-CORTADA, Marçal *et al.* Reactivity descriptors for ceria in catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 197, p. 299–312 , 2016.
- CHEN, Lan *et al.* Size-Related Lattice Parameter Changes and Surface Defects in Ceria Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 114, n. 30, p. 12909–12919 , 5 ago. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1031465>>.
- D’ALESIO, Hugo A. **Síntese de óxido de titânio nanoestruturado**. [S.l: s.n.], 2013.
- DE ARAÚJO, Karla Santos *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science** v. 11, n. 2, p. 387 , 15 abr. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2016000200387&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

DE HOLANDA, Matheus S. FIBRAS SUBMICROMÉTRICAS DE TITÂNICA DOPADAS COM TERRAS RARAS DOTADAS DE ATIVIDADE ÓPTICA E FOTOCATALÍTICA PARA A DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES. , 2014.

FAN, Jing *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials** v. 166, n. 2–3, p. 904–910 , 30 jul. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408017986>>.

FANG, Jun *et al.* Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂–TiO₂ mixed oxides. **Applied Surface Science** v. 253, n. 22, p. 8952–8961 , set. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433207006927>>.

FANG, Run; CHENG, Xiansu; XU, Xiaorong. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. **Bioresource Technology** v. 101, n. 19, p. 7323–7329 , out. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852410008059>>.

FERNANDEZ-GARCIA, M.; MARTINEZ-ARIAS, A.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties. **Chem. Rev** v. 104, p. 4063–4104 , 2004.

FONSECA DE LIMA, Juliana *et al.* Control of chemical state of cerium in doped anatase TiO₂ by solvothermal synthesis and its application in photocatalytic water reduction. **J. Mater. Chem. A** v. 3, n. 18, p. 9890–9898 , 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA01474C>>.

FREIRE, Renato Sanches *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova** v. 23, n. 4, p. 504–511 , ago. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

FUJISHIMA, A; ZHANG, X; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports** v. 63, n. 12, p. 515–582 , 15 dez. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572908000757>>.

GANODERMAIERI, G., CENNAMO, G., SANNIA, G. Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. **Enzyme and Microbial Technology** v. 36, p. 17–24 , 2005.

GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAN, R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis Science – Versatile applications in organic synthesis. **Catal. Sci. Technol** v. 2, p. 1113–1125 , 2012.

GONZADA, Kaio A. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ NO TRATAMENTO DE LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO SANITÁRIO DE UBERLÂNDIA – MG. , 2005.

GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, Maria V. B. Corantes têxteis. **Química Nova** v. 23, n. 1 , 2000.

GUGLIEMI, M. ; CARTURAN, G. Precursors for Sol-Gel preparation. **J. Non-Cryst. Solids** v. 100, p. 16–30 , 1988.

GUPTA, C .K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. [S.l.:

s.n.], 2004. .

HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition** v. 10, n. 9, p. 457–512 , set. 1938. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50125a001>>.

IIDA, Yasuo *et al.* Raman spectrum of ultrafine anatase powders derived from hydrolysis of alkoxide. **Applied Spectroscopy** v. 52, n. 5, p. 673–678 , 1998.0003-7028.

IZYUMSKAYA, N.; ALIVOV, Y.; MORKOC, H. Oxides, Oxides, and More Oxides: High- κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics. **Solid State Mater. Sci** v. 34, p. 89–179 , 2009.

J. TAUC, R. GRIGOROVICI, And A. Vancu. **Phys. Status Solidi**. [S.l: s.n.], 1966. 627 p. 15 v. .

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A. Review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering** v. 41, n. 0892–6875, p. 97–114 , 2013.

K. G. BHATTACHARYYA, S. S. Gupta. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* v. 277, p. 191 , 2006.

KHELIFI, E., AYED, L., BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., HAMDY, M. Effect of nitrogen and carbon sources on indigo and congo red decolorization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C. **Journal of Hazardous Materials** p. 1056–1062 , 2009.

KRISHNAN, K. Raman and infrared spectra of ethylene glycol. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section A** v. 2, p. 111–123 , 1966. Disponível em: <<http://repository.ias.ac.in/30556/>>.

KUNZ, Airton *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova** v. 25, n. 1, p. 78–82 , fev. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

KUWAHARA, Y.; AOYAMA, J.; MIYAKUBO, K.; EGUCHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies. **J. Catal** v. 285, p. 223–234 , 2012.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma** v. 154, n. 1–2, p. 1–12 , dez. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706109003206>>.

LEONARDO, William. Síntese , Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais Síntese , Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais. , 2012.

LIMA, J. F.; MARTINS, R. F.; SERRA, O. A. ZnO: CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers. **Appl. Surf. Sci** v. 225, p. 9006–9009 , 2009.

LIMA, Amanda S.; SIKORA, Mariana S. Fotodegradação Do Alaranjado De Metila

Usando Filmes Nanoporosos De TiO₂, TiO₂/Ag, TiO₂/N. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista** v. 11, n. 8, p. 57–67 , 2015.

LIMA, Juliana Fonseca De. Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta Juliana Fonseca de Lima Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta Juliana Fonseca de Lima. , 2013.

LOPEZ, M.J., GUIADO, M.C., VARGAS-GARCIA, ESTRELLA, F.S. , MORENO, J. Decolourization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from composting environment. **Enzyme and Microbial Technology** v. 40, p. 42–45 , 2006.

MANESS, P.-C.; SMOLINSKI, S.; BLAKE, D. M.; WOLFRUM, E. J.; JACOBY, W. A. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. **Appl. Environ. Microbiol** v. 65, p. 4094–4098 , 1999.

MARTINS, Tereza S *et al.* Divulgação. v. 28, n. 1, p. 111–117 , 2005.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L R; FREIRE, Renato S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova** v. 30, n. 8, p. 2001–2006 , 2007.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova** v. 28, n. 1, p. 111–117 , fev. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100020&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

MATTHEW A. TARR. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants**. New York: [s.n.], 2003. .0-8247-4307-5.

MEEHAN, C., BANAT, IM., MCMULLAN, G., NIGAM, P., AMYTH, F., MARCHANT, R. Decolorization of Remazol Black B using a thermotolerant yeast. **Kluyveromyces marxianus IMB3** v. 26, p. 75–79 , 2006.

MITTAL, Alok *et al.* Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. **Journal of Hazardous Materials** v. 148, n. 1–2, p. 229–240 , set. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407002518>>.

MORAN, Paul D. *et al.* Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide. **Inorganic Chemistry** v. 37, n. 11, p. 2741–2748 , 1998. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11670410>>.

MUCCILLO, E. N. S. *et al.* 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, n. 318, p. 157–162 , jun. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000200014&lng=pt&tlng=pt>.

NILSSON, I., MOLLER, A., MATIASSON, B., RUBINDAMAYUGI, M.S.T., WELANDER, U. Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi. **Enzyme and Microbial Technology** v. 38, p. 94–100 , 2006.

NOSSOL, Arlene B S *et al.* Artigo. v. 39, n. 6, p. 686–690 , 2016.

ORUPÃMLD, K. Biological lagooning of phenols-containing oil shale ash heaps leachate. **Water Research** v. 34, n. 18, p. 4389–4396 , 15 dez. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400002104>>.

PARIDA, K.M. *et al.* Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 318, n. 2, p. 231–237 , fev. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979707015196>>.

PAULA, Ana; OLIVEIRA, Menezes De; SARON, Alexandre. Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno Heterogeneous Photocatalysis using sunlight in the degradation of Methylene Blue. v. 4, n. 2 , 2014.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chem. Rev** v. 101, p. 1987–2017 , 2001.

PENA, Aline De Lima. Dióxido de titânio para aplicação em células solares. , 2015. Disponível em: <http://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/coqui/TCC/Monografia-TCC-Aline_L_Pena-20151.pdf>.

R. F. P. NOGUEIRA, W. F. Jardim. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova** v. 1, p. 69–72 , 1998.

REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by Ganoderma sp. WR-1. . **Bioresourse Technology** v. 98, p. 775–780 , 2007.

SAEZ, R.; Caro P. A. **Rare Earth - Cursos de verão de El Escorial**. [S.l: s.n.], 1998. .

SHAIKH, Shoyebmohamad F. *et al.* D-sorbitol-induced phase control of TiO₂ nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells. **Scientific Reports** v. 6, n. 1, p. 20103 , 2016. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep20103>>.

SKINNER, S. J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. **nt. J. Inorg. Mater** v. 3, p. 113–121 , 2001.

SOARES, Edilberto T. Degradação fotocatalítica de corantes têxteis. , 2005.

SOUSA FILHO, Paulo C. De. Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicação como luminóros de ultravioleta de vácuo. , 2013.

SOUSA FILHO, Paulo C. De; LIMA, Juliana F; SERRA, Osvaldo A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 26, n. 12, p. 2471–2495 , 2015. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20150328>>.

SOUZA, Cláudio Lima De; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental** v. 11, n. 1, p. 16–20 , mar. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522006000100003&lng=pt&tlng=pt>.

SURI, Rominder P. S. *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research** v. 65, n. 5, p. 665–

673 , 1 jul. 1993. Disponível em:

<<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1061-4303&volume=65&issue=5&spage=665>>.

TAYYARI, S. F.; MILANI-NEJAD, F. Vibrational assignment of acetylacetone.

Spectrochimica Acta - Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy v. 56, n. 14, p. 2679–2691 , 2000.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova** v. 24, n. 6, p. 808 , 2001.0100-4042.

TERAN, Francisco. APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E HOMOGÊNEA PARA A REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIA DE PROCESAMENTO DE COURO. **Revista Monografias Ambientais** v. 13, n. 3, p. 3316–3325 , 31 ago. 2014. Disponível em:

<<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/remoa/article/view/13232>>.2236130813.

VASCONCELOS, Daniela Cordeiro Leite *et al.* Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel. **Materials Sciences and Applications** v. 2, n. 10, p. 1375–1382 , 2011. Disponível em:

<<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2011.210186>>.

VIANNA, Vilson Bedim; TÔRRES, Alexandre Rodrigues; AZEVEDO, Eduardo Bessa. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova** v. 31, n. 6, p. 1353–1358 , 2008. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000600015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

WEISER, Harry B.; MILLIGAN, W. O. X-ray Studies on the Hydrous Oxides. IV.

Titanium Dioxide. **The Journal of Physical Chemistry** v. 38, n. 4, p. 513–519 , jan. 1933. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150355a010>>.

XIE, Jimin *et al.* Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 372, n. 1–3, p. 107–114 , dez. 2010. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775710005601>>.

YAHIRO, H.; BABA, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, H.; Electrochem. High temperature fuel cell with ceria-yttria solid electrolyte. **J. Soc** v. 135, p. 2077–2080 , 1988.

YAN, Ningning *et al.* Preparation and properties of ce-doped TiO₂ photocatalyst.

Materials Research Bulletin v. 47, n. 8, p. 1869–1873 , ago. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812002814>>.