

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Óxidos Mistos Promovidos com Prata ou Ferro, Aplicados na  
descoloração Fotocatalítica do Corante Reativo Azul 5G.**

Maricir Cristina Parreira de Souza

Engenheiro Químico, UEM, 2002

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mario Matos Jorge

Dissertação de Mestrado  
submetida à Universidade Estadual de  
Maringá, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção de Grau de  
Mestre em Engenharia Química, área  
de Catálise.

Maringá –PR – Brasil

Fevereiro de 2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Souza, Maricir Cristina Parreira de  
Óxidos mistos promovido com prata ou ferro,  
aplicados na descoloração fotocatalítica do corante  
reativo azul 5G / Maricir Cristina Parreira de  
Souza. -- Maringá, 2009.  
68 f. : il., figs., tabs.

Orientador : Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Onélia Aparecida Andreo  
dos Santos

Co-orientador : Prof. Dr. Luiz Mario Matos Jorge  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, 2009.

1. Poluição ambiental - Catalizador -  
Descoloração. 2. Poluição ambiental - Processos  
oxidativos. 3. Poluição ambiental - Corantes. 4.  
Poluição ambiental - Catalizadores - Oxidos mistos.  
I. Santos, Onélia Aparecida Andreo dos, orient. II.  
Jorge, Luiz Mario Matos, co-orient. III.  
Universidade Estadual de Maringá. Centro de  
Tecnologia Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.  
Título.

CDD 21.ed.660.2995

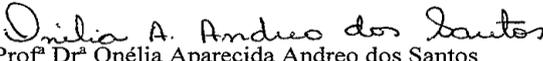
Zss-1596

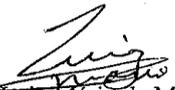


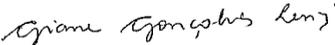
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Maricir Cristina Parreira de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2009.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Onélia Aparecida Andreo dos Santos  
Orientadora

  
Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge  
Co-orientador

  
Dr.<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi  
Membro

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Verônica Susarski Santana  
Membro

Aos meus grandes amores, Laura e Luiz Renato pelos momentos  
ausentes, paciência, compreensão e amor.  
Aos meus pais, *Ciro (in memorian)* e *Maria Luiza (in memorian)*, pelo exemplo de vida  
e amor.  
A minha família, pelo apoio e incentivo.  
**Eu dedico este trabalho**

## AGRADECIMENTOS

Finalizar esta dissertação de mestrado é um momento importante na vida do autor e envolve a colaboração deliberada ou não de diversas pessoas, de muitas maneiras e em diferentes ocasiões. Em razão disso, agradecer a todas essas pessoas torna-se um trabalho difícil e que talvez implique na exclusão de muitos colaboradores. A esses, peço sinceras desculpas, e agradeço o perdão pelas minhas omissões.

Inicialmente agradeço, à Deus pela minha existência.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Onélia Aparecida Andreo dos Santos, pela orientação, dedicação, confiança, paciência, amizade e conhecimento transmitido.

Ao Prof. Dr. Luis Mario de Matos Jorge, pela co-orientação, amizade e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

A todos os amigos que direta e indiretamente auxiliaram na execução deste trabalho, em especial a Giane, Talita e Cláudio.

Ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários pelo apoio técnico e material.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PEQ/UEM pela oportunidade e apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina do Departamento de Física da UEM/COMCAP pelas análises e discussão dos resultados de TGA.

Aos colegas do Laboratório de Catálise/DEQ/UEM, Valmir, Luiza, Clarice e Lauro pela ajuda nas análises de caracterização realizadas e ensaios laboratoriais.

## RESUMO

Dentro do contexto do fenômeno de poluição ambiental cabe à indústria têxtil um lugar de destaque, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos, contendo elevada carga orgânica e intensa coloração. A introdução de cor nos corpos receptores pode provocar, além de poluição visual, forte interferência nos processos fotossintéticos naturais. Quando lançados no meio aquático, estes corantes sofrem processos de degradação natural, que podem levar à geração de potentes agentes carcinogênicos e mutagênicos. A fotocatalise heterogênea é um dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) que vem apresentando excelentes resultados na destruição de poluentes orgânicos presentes em resíduos líquidos. Neste trabalho,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de impregnação com excesso de solvente e os óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puros foram usados na descoloração do corante reativo azul 5G. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação sucessiva com excesso de solvente e caracterizados por medidas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  (determinação da área superficial específica ou área B.E.T, volume específico e diâmetro médio de poros), difração de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP). A descoloração do corante foi realizada numa unidade em batelada na presença de  $\text{O}_2$  e luz ultravioleta (luz UV). A caracterização indica que não houve alteração da área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros, com o tratamento térmico de calcinação. Porém, a calcinação provoca alteração na estrutura cristalina do catalisador. Os resultados indicam tempos diferentes para descoloração da solução de corante reativo azul 5G, sendo os melhores resultados para  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  e 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados a  $200^\circ\text{C}$ , com 100% de remoção de cor em 15 minutos e 20 minutos respectivamente.

## ABSTRACT

Inside of the context of the phenomenon of ambient pollution a prominence place fits to the textile industry, mainly in function of the generation of great volumes of residues, contends high organic load and intense coloration. The introduction of color in the receiving bodies can provoke, beyond visual pollution, strong interference in the natural photosynthetic processes. When launched in the aquatic way, these dyes suffer processes of natural degradation, what it leads to the generation of powerful mutagenic and carcinogenic agents. Heterogeneous photocatalyst is one of the advanced oxidation processes (AOPs) has shown that excellent results in the destruction of organic pollutants present in liquid waste. In this sense,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  and the oxides pure  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by the wetness impregnation method and were used in the discoloration of blue 5G dye. The techniques employed to characterize the catalysts were: temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and specific surface area, average pore volume, and average pore diameter. The characterization indicated that the thermal treatment did not influence the specific surface area, average pore volume, or average pore diameter. However, calcination at different temperatures modified the catalyst crystalline structure. The results indicated that the time required for 100% discoloration of blue 5G dye by each catalyst was different.  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  took 15 min and  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 min.

## Sumário

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
Lista de Tabelas .....	2
Lista de Figuras.....	2
1.INTRODUÇÃO .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1. Poluição causada pelos corantes .....	6
2.2 Corantes .....	7
2.3 Processos oxidativos avançados.....	9
2.4 Fotocatálise heterogênea.....	11
2.5 Semicondutores .....	14
2.5.1 TiO <sub>2</sub> .....	14
2.5.2 CeO <sub>2</sub> .....	15
2.6 – Suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	19
3.1.1 Materiais .....	19
3.1.2 Método .....	19
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	20
3.2.1 Medidas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> :.....	20
3.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG) .....	23
3.2.3 Redução à Temperatura Programada (RTP) .....	23
3.2.4 Difração de Raios-X (DRX).....	25
3.2.5 Ensaios Fotocatalíticos .....	26
3.2.6 Metodologia Experimental.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	29
4.1 Caracterização dos Catalisadores.....	29
4.1.1 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	29
4.1.2 Difração de Raio X (DRX) .....	42
4.1.3 Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	46
4.1.4 Análise Termogravimétrica.....	49
4.2 Ensaios experimentais .....	57
4.2.1 Testes de Adsorção.....	57
5. CONCLUSÃO .....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

## Lista de Tabelas

<u><b>Tabela 4.1.</b> Área Superficial Específica do <math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Não Calcina</u>	29
<u><b>Tabela 4.2.</b> Área Superficial Específica do <math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Calcina</u>	30
<u><b>Tabela 4.3.</b> Área Superficial Específica do <math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Calcina</u>	31
<u><b>Tabela 4.4.</b> Volume Específico e do Diâmetro Médio de Poros do <math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Não Calcina</u>	32
<u><b>Tabela 4.5.</b> Volume Específico e do Diâmetro Médio de Poros do <math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Calcina</u>	33
<u><b>Tabela 4.6.</b> Volume Específico e do Diâmetro Médio de Poros do <math>\text{TiO}_2</math>, <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Calcina</u>	34

## Lista de Figuras

<a href="#">Figura 2.1 Estrutura molecular do corante reativo Maxilon Blue 5G.....</a>	9
<a href="#">Figura 2.2: Representação dos princípios da fotocatalise heterogênea (A: espécie receptora; B: espécie doadora) .....</a>	12
<a href="#">Figura 3.1: Representação esquemática do sistema de RTP. ....</a>	24
<a href="#">Figura 3.2 Montagem esquemática do sistema reacional.....</a>	27
<a href="#">Figura 4.1 Isotermas de adsorção para o catalisador <math>TiO_2</math>.....</a>	35
<a href="#">Figura 4.2 Isotermas de adsorção para os catalisadores <math>CeO_2</math>.....</a>	36
<a href="#">Figura 4.3 Isotermas de adsorção para os catalisadores <math>Al_2O_3</math> .....</a>	37
<a href="#">Figura 4.4 Isotermas de adsorção para os catalisadores <math>CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> .....</a>	38
<a href="#">Figura 4.5 Isotermas de adsorção para os catalisadores 8,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> ....</a>	39
<a href="#">Figura 4.6 Isotermas de adsorção para os catalisadores 15,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> ..</a>	40
<a href="#">Figura 4.7 Isotermas de adsorção para os catalisadores <math>Fe/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> .....</a>	41
<a href="#">Figura 4.25 Testes de descoloração, na ausência de luz, para o <math>CeO_2</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 8,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 15,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, <math>Fe/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, calcinados a 200° C.....</a>	59
<a href="#">Figura 4.27 Testes de descoloração, na ausência de luz, para o <math>CeO_2</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 8,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 15,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, <math>Fe/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, calcinados a 350° C.....</a>	60
<a href="#">Figura 4.28 Testes de descoloração, na ausência de catalisador, na presença de luz ultravioleta (125W).....</a>	62
<a href="#">Figura 4.29 Descoloração do corante azul reativo 5G utilizando os catalisadores <math>CeO_2</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 8,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 15,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, <math>Fe/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> não calcinados.....</a>	63
<a href="#">Figura 4.30 Descoloração do corante azul reativo 5G utilizando os catalisadores <math>CeO_2</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 8,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 15,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, <math>Fe/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> calcinados a 200° C.....</a>	64
<a href="#">Figura 4.31 Descoloração do corante azul reativo 5G utilizando os catalisadores <math>CeO_2</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 8,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, 15,8% <math>Ag/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math>, <math>Fe/CeO_2-TiO_2-Al_2O_3</math> calcinados a 350° C. ....</a>	65

## 1.INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e freqüentes. A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (CYBULSKI e MOULLJN, 1998; FERNÁNDEZ, et al., 1995). Os processos têxteis são grandes consumidores de água, corantes sintéticos e produtos químicos, além de serem geradores de grandes volumes de efluentes complexos, com elevada carga orgânica, aliada a elevado teor de sais inorgânicos e fortemente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. Desta forma, as indústrias têxteis são consideradas grandes responsáveis por este impacto, no cenário mundial. A ação antrópica tem atingido elevados níveis de contaminação, o que pode ser observado por meio de alterações na qualidade do solo, da água e do ar. A poluição de corpos-d'água com resíduos das indústrias têxteis, como os corantes e sais inorgânicos, produz poluição visual de grandes proporções e alteração nos ciclos biológicos. Contudo, o maior problema está relacionado ao parâmetro cor. Estima-se que 10 a 15% dos corantes utilizados são perdidos no efluente (GEORGIUO *et al*, 2002). Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos. São compostos aromáticos e heterocíclicos sendo que algumas classes de corantes são tóxicas, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, e podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. A grande diversidade e complexidade desses efluentes aliados à imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes, tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento, considerando custos e tempo, associados à eficiência de remoção de substâncias tóxicas (MACHADO, 2007). Os tratamentos mais utilizados são a biodegradação, adsorção e ozonização, contudo os corantes são resistentes à degradação aeróbia e compostos cancerígenos podem ser gerados durante o tratamento anaeróbio, logo, o uso do biotratamento isolado não é suficiente para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis (LEDAKOWICZ et al., 2001). Por outro lado, os métodos físicos, tais como floculação, osmose reversa e adsorção não são destrutíveis e geram

grandes quantidades de resíduos; já os métodos químicos requerem altas dosagens de produtos, o que os torna economicamente inviáveis (ROBINSON et al. 2001). Deste modo, novos processos de tratamento de efluentes, que garantam baixo nível de contaminantes, vem despertando grande interesse, dentre eles destacam-se os “Processos Oxidativos Avançados”, denominados POAs. Esses processos são baseados na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}^-$ ), agentes altamente oxidantes. Esses radicais podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como a água e  $\text{CO}_2$  (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; COLPINI, 2005). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, pois vem apresentado grande eficiência na degradação de compostos orgânicos (STYLIDI *et al.*, 2004; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). A fotocatalise envolve a ativação de um material semicondutor como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{ZnS}$ , por luz solar ou artificial, gerando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. Entre os diferentes tipos de catalisadores, o  $\text{TiO}_2$  tem apresentado excelentes resultados na fotodegradação de poluentes orgânicos (NEPPOLIAN *et al.*, 2002; COLPINI, 2005). Contudo, a utilização de óxidos mistos na fotocatalise tem se mostrado bastante promissores, uma vez que o efeito sinérgico alia as propriedades mecânicas e químicas dos óxidos puros, com as propriedades químicas do óxido metálico (SOUZA *et al.*, 2008). Métodos de preparação dos óxidos mistos tem possibilitado o desenvolvimento de novos materiais com propriedades bastante específicas. Desta forma, este trabalho teve por objetivo a síntese, caracterização e avaliação de fotocatalisadores constituído por óxidos mistos na degradação do corante reativo azul 5G

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Poluição causada pelos corantes

A cor residual nos corpos d'água é consequência do acúmulo de dois processos: da indústria que fabrica e da que consome corantes. Dois por cento dos corantes que são produzidos são descarregados diretamente nos efluentes aquosos e por volta de 10 a 15% são subsequentemente perdidos durante o processo de tingimento. Existem atualmente mais de 100000 corantes comercialmente avaliáveis com mais de  $7 \times 10^5$  toneladas métricas de matéria colorida produzida anualmente. Por apresentar uma exaustão incompleta na fibra, 50% de um único corante é perdido no esgoto. Esses baixos níveis de fixação corante-fibra são devido ao fato de que alguns corantes sofrem lixiviação durante o banho de tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A legislação está se tornando cada vez mais severa em países desenvolvidos no que diz respeito a remoção de corantes de efluentes industriais, devido ao crescimento de problemas causados pelas indústrias têxteis. Por meio da criação em 1974 da Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de Fabricação de Matéria Colorida (ETAD), algumas medidas foram estabelecidas para minimizar os danos ao meio ambiente, proteger fabricantes e consumidores e promover a cooperação entre governo e público que vão além do impacto toxicológico de seus produtos. Mais de 90% dos 4000 corantes testados pela inspeção do ETAD possuíam valores  $DL_{50}$  maiores que  $2 \times 10^3$  mg/kg. Tal toxicidade chega a ser maior que a do metanol que possui valor de 5628 mg/kg e do benzeno que é de 5700mg/kg. (GUARATINI e ZANONI, 2000; BANAT *et al.*, 1996; ROBINSON *et al.*, 2001).

A cor é o primeiro contaminante reconhecido em um efluente e deve ser removida antes de ser descarregada em corpos d'água. A presença de pequenas quantidades de corantes em água (menos de 1 ppm, para alguns) é visível, e afeta a estética, a transparência e a solubilidade de gases na água. A remoção de corantes de águas residuais é de longe a mais importante das remoções de substâncias orgânicas coloridas, que comumente contribuem para a maior parte da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Para muitos efluentes, os métodos de remoção de DBO são bem estabelecidos, porém os corantes são mais difíceis de tratar, devido a sua origem sintética, e principalmente por possuírem estruturas aromáticas complexas. As estruturas são

moldadas para resistir ao desbotamento pelo suor, sabão, água, luz e outros agentes oxidantes, fatores que aumentam a estabilidade e diminuem a sensibilidade à biodegradação (GUARATINI e ZANONI, 2000; BANAT *et al.*, 1996). Além deste fato, estudos têm mostrado que corantes da classe azo, que representam atualmente 60% dos corantes utilizados no mundo e seus subprodutos podem ser carcinogênicos ou mutagênicos (SOUZA e ZAMORA, 2005; ASHRAF *et al.*, 2006). Outro problema relacionado aos corantes é que alguns apresentam em sua composição metais pesados (cromo, cobalto, cobre, cádmio, níquel e outros) que são tóxicos à flora e fauna aquática, também são adsorvidos pelo tratamento de lodos ativados, criando problemas posteriores de deposição (BAPTISTA, 2001). Duas razões justificam a existência dos metais pesados nos corantes: atuam como catalisadores durante a sua manufatura ou constituem parte integrante da molécula (LEÃO *et al.*, 2002).

## 2.2 Corantes

Tingimento é uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que provocam essas modificações são denominados “matérias corantes”. Corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxtil ou não têxtil, de forma que a cor seja relativamente sólida à luz e a tratamentos úmidos.

Os corantes possuem dois componentes-chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga as fibras do tecido. São classificados por cor, natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras. Eles se ligam as fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes (SOARES, 1998).

Os corantes têxteis são classificados como:

- **Corantes básicos:** também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina, e quinolina. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevados número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização de estações de tratamento (ANDRADE, 2003).

- **Corantes ácidos:** chamados também de corantes aniônicos. Geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, são solúveis em água, fornecem cores geralmente brilhantes e têm boa resistência. Quimicamente são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina, ftalocianinas. Corantes ácidos conferem ao efluente pH ácido (SOARES, 1998; ANDRADE, 2003).
- **Diretos ou substantivos:** são corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas, sendo retidos por ligações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo clara delimitação entre as duas classes. Produzem cores escuras e brilhantes e a resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos faz-se necessário (UEDA, 2006; LEÃO *et al*, 2002).
- **Corantes de enxofre:** a principal característica dessa classe é a presença de enxofre na molécula. São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes à remoção por lavagem, apresentam média e boa solidez à luz, são insolúveis em água, mas podem ser dissolvidos numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor. São empregados geralmente em fibras celulósicas para a retenção da cor preta. Produzem odor desagradável no efluente e apresentam resíduos altamente tóxicos, que se torna uma restrição para seu uso (SOARES, 1998; UEDA, 2006).
- **Corantes de Cuba:** são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes têm afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra, apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração.
- **Corantes dispersos:** são denominados corantes não-iônicos, insolúveis em água, apresentam boa solidez à luz e resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos aplicados a fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose, e fibras acrílicas.

- **Corantes azóicos:** são caracterizados pela dupla ligação das moléculas de Nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante e são empregados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos, produzem um tingimento de alto padrão de fixação de cor e alta resistência contra a luz e umidade. Os corantes azo constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil. São corantes de difícil biodegradabilidade, sendo o processo de lodos ativados geralmente ineficientes na sua remoção. Normalmente a adsorção em carvão ativado e a coagulação por agente químico são aplicadas. Contudo, esses processos simplesmente transferem o corante da água para o sólido (ANDRADE, 2003; TANAKA *et al.*, 2000).
- **Corantes reativos:** são compostos aniônicos, solúveis em água que contém um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas tornando-se parte delas e apresentando excelente estabilidade química e fotolítica.

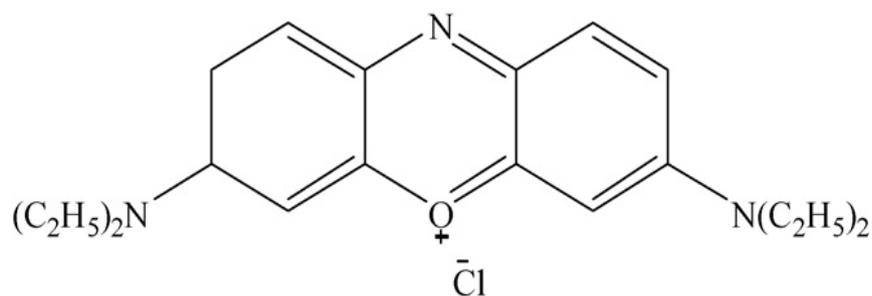


Figura 2.1 Estrutura molecular do corante reativo Maxilon Blue 5G.

### 2.3 Processos oxidativos avançados

Devido às implicações ambientais causadas pelos efluentes contendo corantes novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização desses compostos (SU *et al.*, 2004).

Observa-se com frequência que poluentes incapazes de serem tratados biologicamente são caracterizados pela alta estabilidade química e/ou pela forte dificuldade de serem mineralizados. Nesses casos, é necessário adotar sistemas reativos mais eficientes que aqueles adotados em processos de purificação convencional (SAUER, 2006).

Uma nova alternativa que vem se difundindo e crescendo nos últimos anos são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Devido a sua grande capacidade de degradação de substratos que são altamente refratários em relação aos métodos de tratamentos convencionais, os POA's têm sido investigados no tratamento de muitos poluentes orgânicos. Eles são caracterizados como processos limpos de oxidação na fase aquosa que são baseados primeiramente na formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ). Esse radical ataca agressivamente na forma de reações rápidas e indiscriminadas promovendo a mineralização de um grande número de compostos xenobióticos e micropoluentes tais como corantes, pesticidas e organo-persistentes, independentemente da presença de outros, tanto em fase aquosa com em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (ARSLAN-ALATON e DOGRUEL, 2004; CHOU *et al.*, 2001; PRADO *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2007; BOLZON *et al.*, 2006; TIBURTIUS *et al.*, 2005).

Desta forma, os POAs apresentam uma série de vantagens, dentre as quais:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Usando-se oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

As técnicas dos POAs abrangem a combinação de oxidantes fortes como ozônio ( $O_3$ ) com luz UV e/ou peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), processos Fenton e foto-Fenton (homogêneo) e fotocatalise heterogênea mediada por semicondutores como:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , CDs,  $Fe_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  entre outros (ARSLAN-ALATON e DOGRUEL, 2004; BOLZON *et al.*, 2006). Cada uma destas técnicas possuem vantagens e desvantagens específicas. Cada geração de ozônio ou a produção de  $\bullet OH$  artificialmente via luz como nos casos de  $H_2O_2/UV$  e nos processos foto-Fenton requer energia e produtos químicos em grandes quantidades (DUTTA *et al.*, 2004). A alta demanda de energia elétrica e o grande consumo de reagentes químicos fazem com que as técnicas de POAs necessitem ser otimizadas e aplicadas somente no pré-tratamento de poluentes tóxicos. Apesar destas desvantagens, os POAs continuam técnicas promissoras no tratamento de efluentes (ARSLAN, 2004).

## 2.4 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é um processo que vem apresentando excelentes resultados, e já possui várias aplicações para destruição de poluentes em emissões atmosféricas. Em 1972 Fujishima e Honda relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ ). Esta descoberta marcou o início de uma nova era na fotocatalise heterogênea e a partir de então, pesquisadores das áreas de química, física e físico-química têm se preocupado em entender os processos fundamentais da fotocatalise, e para aumentar a eficiência catalítica, principalmente do  $TiO_2$  (DEZOTTI, 2003). O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $TiO_2$ ) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na **Figura 2.2**. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

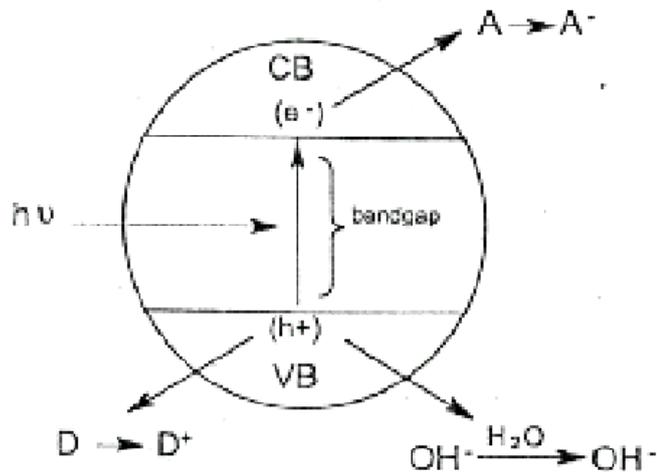


Figura 2.2: Representação dos princípios da fotocatalise heterogenea (A: espécie receptora; B: espécie doadora).

As lacunas foto geradas têm potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Este potencial é suficientemente positivo para gerar os radicais ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações (2.1) a (2.3)), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual, resulta na liberação de calor (Equação (2.4)) (TAMBOSI,2005):



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente por meio do radical hidroxila, mas também por meio de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).



Além da possibilidade de fotodegração de moléculas persistentes no ambiente, como por exemplo, os organoclorados, o que chama atenção na fotocatalise heterogênea é o fato da mesma ser considerada uma tecnologia solar (emergente) e, portanto, uma tecnologia ambientalmente sustentável (economia de energia) pelo fato de se poder utilizar a luz solar como fonte de fótons para ativar o catalisador (ALFAYA e KUBOTA,2002; LI e KING, 1996). No entanto, a eficiência do processo é ainda baixa e estudos são realizados para aumentar o rendimento quântico do processo.

Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico é necessário dificultar a recombinação elétron/lacuna, possibilitando maior tempo para ocorrência dos mecanismos que levam à formação de espécies oxidantes. Isso pode ser obtido por meio de modificações na superfície e/ou estrutura do semicondutor ou ainda pela adição de sensibilizadores que melhoram o rendimento quântico (eficiência fotônica) do sistema (HOUK, 1992).

Uma das modificações estudada no TiO<sub>2</sub> visa diminuir o valor do E<sub>g</sub>, possibilitando o uso de comprimentos de onda maiores (luz visível). O TiO<sub>2</sub> anatase (E<sub>g</sub> = 3,2 eV) é somente ativo na região do UV < 387 nm que corresponde a cerca de 5% do espectro solar recebido pela superfície da terra, tendo portanto um baixo rendimento para geração de radicais hidroxilas (HOUK, 1992). A percentagem de luz visível do espectro solar é alta, assim quando se pretende ativar o catalisador com a luz solar, o rendimento na geração de radicais hidroxilas pode ser aumentado se o catalisador puder ser ativado com a luz visível. A adição de determinadas espécies químicas (metais, óxidos, outros semicondutores, etc.) ao TiO<sub>2</sub> pode alterar as propriedades da superfície deste semicondutor e aumentar o rendimento fotocatalítico.

Muitos compostos têm sido oxidados usando reações fotocatalisadas com semicondutores, como fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas clorados, compostos orgânicos contendo enxofre, dioxinas, hidrocarbonetos, entre vários outros descritos na literatura. Muitas destas reações levam a mineralização das substâncias. Em geral o fotocatalisador é um semicondutor que necessita de alta fotoatividade para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador, ocasionando a reação das

substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador como tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução. Os catalisadores mais comumente utilizados para estas reações são:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CdS}$ , sendo que o  $\text{TiO}_2$  é o mais eficiente (DEZOTTI, 2003).

## 2.5 Semicondutores

A utilização de um semicondutor num processo fotocatalítico é muito vantajosa, por um simples fato, não há a necessidade de uso de uma fonte de energia para a reação ocorrer, já que a voltagem necessária para a degradação dos grupos orgânicos presente, provém do próprio catalisador ao ser irradiado. O problema que surge com o emprego de alguns semicondutores é que dependendo da radiação absorvida ele pode sofrer corrosão. Um exemplo disso é o que ocorre com o  $\text{CdS}$  que sofre corrosão quando irradiado, gerando íons  $\text{Cd}_2^+$  e  $\text{S}_2^-$ , inviabilizando sua utilização como catalisador em processos fotocatalíticos.

Entre os vários semicondutores disponíveis, o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Entretanto, outros semicondutores, como  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz (SAUER, 2006).

### 2.5.1 $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  é um sólido cujo ponto de fusão é  $1800^\circ\text{C}$ . Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais.

Das três formas disponíveis do  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutilo e brookite) sabe-se que a fase rutilo possui baixa atividade na fotodegradação de compostos orgânicos. A razão ainda não está esclarecida, porém alguns fatores, como a baixa adsorção de  $\text{O}_2$  em sua

superfície, pode ser apontada como um possível motivo (NOGUEIRA e JARDIM,1998). A energia bandgap da forma anatase (3,32 eV, 384 nm) é maior que a forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica na forma anatase. Existem vários trabalhos na literatura utilizando o TiO<sub>2</sub> na fotodegradação de diversos corantes têxteis. Entre os corantes estudados destacam-se o laranja ácido 7, o azul reativo 19 e o azul reativo 4 e o azul reativo 5G. Os resultados encontrados para a degradação de descartes contendo esses corantes, utilizando o TiO<sub>2</sub>, são satisfatórios com alto grau de mineralização e descoloração total da solução contaminada (KIRIAKIDOU *et al*,1999; LIZAMA, *et al.*,2002; NEPPOLIAN, *et al.*,2002).

Estudos têm mostrado que a adição de metais de transição como Cr, Co, V e Fe, aumenta a resposta espectral do TiO<sub>2</sub> na região do visível e melhoram a fotorreatividade (HAMAL e KLABUNDE, 2007), e a adição de metais nobres como Au, Ag, e Pt melhoram o desempenho do catalisador (OLIVEIRA *et al*, 2005). Ainda, segundo KITANO *et al* (2007), a atividade fotocatalítica de vários óxidos metálicos como TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros aumentam com a diminuição do tamanho das partículas, especialmente quando são menores que 100 Å.

### 2.5.2 CeO<sub>2</sub>

O CeO<sub>2</sub>, assim como o TiO<sub>2</sub>, também é um semicondutor, com uma energia de "band-gap" de 2,94 eV, a qual possibilita a sua ativação fotônica em comprimentos de ondas menos energéticos, próximos à região do espectro visível. Economicamente, pode-se ter um menor gasto energético já que há um melhor aproveitamento da radiação proveniente do sol. Do ponto de vista tecnológico a confecção de reatores sem a necessidade de utilização de lâmpadas de luz ultravioleta e materiais transparentes a esta radiação pode facilitar a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea na degradação de compostos poluentes. Estas características mostram que a aplicação do CeO<sub>2</sub> para degradação de compostos poluentes pode ser vantajosa para aumentar a aplicabilidade do processo de fotocatalise heterogênea. No entanto, a utilização do CeO<sub>2</sub> como fotocatalisador e sua capacidade de gerar espécies radiculares não é muito

explorada, sendo demonstrada, até o presente momento, em poucos trabalhos científicos (MARTINS *et al.*,2007).

HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*(2004) mostraram, por meio de estudos de EPR (Espectroscopia paramagnética eletrônica), a geração de radicais superóxido ( $O_2^{\cdot}$ ) na superfície do  $CeO_2$  via ativação fotônica deste semiconductor. A atividade fotocatalítica dos semicondutores foi avaliada na degradação de tolueno. Comparando-se as velocidades de degradação do tolueno pelo  $CeO_2$  com o  $TiO_2$ , observou-se que este último semiconductor apresentou velocidades, para a degradação do tolueno, com uma ordem de grandeza superior ao obtido com  $CeO_2$  ( $k_{TiO_2} = 6,0 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ;  $k_{CeO_2} = 1,2 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ). Entretanto, o óxido de cério (IV) permitiu uma mineralização total do tolueno, enquanto que os catalisadores à base de titânio não levaram a uma completa oxidação da matéria orgânica deste poluente. Um outro estudo realizado por Alonso e colaboradores comprovou a fotogeração dos radicais  $\cdot OH$  pelo  $CeO_2$ . Estes autores também testaram a atividade catalítica do  $CeO_2$  na degradação de tolueno, obtendo resultados melhores que os descritos anteriormente (velocidade de reação de degradação do poluente foi de  $8,7 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , com uma conversão total da matéria orgânica em  $CO_2$  e  $H_2O$ ).

Apesar de promover a mineralização dos poluentes, as constantes cinéticas obtidas com o emprego de  $CeO_2$  em processos fotocatalíticos são relativamente baixas. Assim, algumas estratégias de modificação destes semicondutores estão sendo estudadas para melhorar seu desempenho fotocatalítico. As principais abordagens neste sentido são: deposição de metais nobres e metais de transição na superfície das partículas dos semicondutores; dopagem dos catalisadores com metais de transição e emprego de semicondutores de óxidos mistos.

Estas duas últimas opções têm demonstrado um grande potencial de aplicação, principalmente por permitir a utilização e incremento das propriedades catalíticas de materiais já consagrados, como o  $TiO_2$ . O  $CeO_2$  é conhecido por inibir a transição da fase anatase (fase ativa) para a fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação, estabilizar e dispersar a fase ativa e também melhorar a atividade catalítica. Além dessas características, o óxido de cério adicionado à matriz de  $TiO_2$  apresenta um efeito promotor nas reações de oxidação, que está relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e a aspectos estruturais. O  $CeO_2$  apresenta uma estrutura cristalina do tipo fluorita cuja estrutura cúbica de face centrada apresenta o íon metálico cercado por oito ânions  $O^{2-}$ . Na presença de um metal de transição, o pequeno tamanho do

crystal do óxido de cério pode favorecer a formação de espécies de oxigênio altamente redutíveis. Estas propriedades podem ser bastante interessantes na síntese de catalisadores destinados à foto-oxidação, pois a presença de oxigênio na matriz, em princípio, reduziria a probabilidade de recombinação do par elétron/lacuna ( $h^+/e^-$ ) (VALENTE *et al.*, 2005).

Alguns trabalhos relatam o emprego do  $CeO_2$  na dopagem do  $TiO_2$ , demonstrando a capacidade deste material em aumentar o desempenho catalítico do  $TiO_2$ . XU *et al.* (2002) estudaram a dopagem do  $TiO_2$  com cério, nas seguintes razões estequiométricas: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1% de Ce. Relataram que a presença de cério proporcionou um deslocamento da energia de "band-gap" do  $TiO_2$  para comprimentos de ondas maiores, deslocando-o da região do UV em direção à região do visível. Tal efeito foi dependente da concentração de Ce, intensificando-se em função do aumento desta grandeza. A atividade fotocatalítica destes materiais foi testada na degradação de formaldeído. Para a fotoativação empregou-se radiação com comprimento de onda entre 300-600 nm, com um máximo de emissão em 365 nm. A melhor resposta foi obtida para o  $TiO_2/Ce$  0,1%, com sua constante de pseudo primeira ordem para a degradação do formaldeído cerca de 4 vezes maior que a obtida para o  $TiO_2$  puro.

Além do deslocamento da energia de excitação, a incorporação de íons de cério em matriz de  $TiO_2$  também pode produzir uma diminuição do tamanho médio de partícula, já que a presença destes íons na superfície das partículas evita a aglomeração das mesmas durante o processo de síntese/calcinação. Desta forma, em processos heterogêneos, quanto maior a área superficial do catalisador disponível, maior será a quantidade de  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $OH^-$  adsorvidos em sua superfície e, conseqüentemente, as reações de geração de radicais podem ser favorecidas. Ademais, o mecanismo direto de degradação dos compostos poluentes também pode ser favorecido com o aumento na superfície dos catalisadores (MARTINS *et al.*, 2007).

Além da dopagem, outra alternativa para a modificação das características dos catalisadores de óxidos metálicos é a utilização de óxidos mistos para produzir fotocatalisadores com características distintas dos óxidos de partida, as quais podem ser extremamente promissoras para a finalidade específica em que se deseja aplicar este semicondutor (VALENTE *et al.*, 2005).

## 2.6 – Suporte $\text{Al}_2\text{O}_3$

O suporte inorgânico é um aspecto importante a ser considerado no processo de preparação de um catalisador heterogêneo.

A função básica de um suporte é uma função puramente mecânica, como o próprio nome indica. Contudo, a natureza e características do suporte escolhido podem ter e normalmente tem uma influência decisiva sobre as propriedades, e portanto sobre a viabilidade do catalisador industrial. É óbvio que em um catalisador suportado algumas das propriedades básicas do catalisador como a porosidade, a forma da partícula e a resistência mecânica são determinadas pelo suporte usado, contudo, o suporte não tem uma ação puramente mecânica. Sabe-se hoje que na maioria dos suportes, as partículas metálicas do agente ativo, de dimensões atômicas, interagem quimicamente com o suporte e essa interação pode modificar radicalmente as características catalíticas do agente ativo (Atividade e Seletividade).

Os suportes mais freqüentemente utilizados segundo FIGUEIREDO e RAMÔA RIBEIRO (1988), são as aluminas, a sílica, o carvão ativado, e os óxidos alcalino-terrosos. É importante não esquecer que a maioria destes materiais possui propriedades catalíticas.

A alumina, por sua vez, pode ser encontrada na natureza ou pode ser produzida sinteticamente. O método mais usual é a calcinação do hidróxido de alumínio. Durante a calcinação, ocorre a desidratação dos hidróxidos com a formação do óxido de alumínio. A água está presente, nesse processo, na forma de hidroxilas superficiais. Conforme NARAYANAN *et. al.* (1992) dependendo da temperatura de calcinação pode-se obter diversos tipos de alumina. Para a calcinação que ocorre em temperatura de  $450^\circ\text{C}$  obtêm-se a  $\gamma$ -alumina, em temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ , tem-se a  $\eta$ -alumina, em temperaturas próximas de  $600^\circ\text{C}$  a  $\delta$ -alumina e em temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$  a  $\alpha$ -alumina, que praticamente não tem atividade catalítica, sendo que esta fase não possui hidroxilas em sua superfície. Desta maneira, a transformação para  $\alpha$ -alumina também afeta a coordenação  $\text{Al}^{3+}$ , na qual muda aproximadamente de 75% octaédrica na  $\gamma$ -alumina para aproximadamente 100% octaédrica na  $\alpha$ -alumina. A coordenação tetraédrica dos átomos de alumínio é supostamente responsável pela atividade catalítica da  $\gamma$ -alumina.

### 3.MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Todos os catalisadores foram preparados utilizando-se o método de impregnação com excesso de solvente.

##### 3.1.1 Materiais

Os óxidos metálicos comerciais usados como catalisadores foram:

Dióxido de titânio, Aldrich, pureza >99%

Dióxido de cério, (cérium IV), pureza 99,9%

Óxido de alumínio, Aldrich, pureza 99,9%

Os sais metálicos empregados para promover os catalisadores foram:

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O , Synth,

AgNO<sub>3</sub>, Synth,

O solvente usado para preparar os catalisadores impregnados foi a água desionizada.

##### 3.1.2 Método

Para preparar o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizou-se a seguinte metodologia:

1. 5g de  $\gamma$ -alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aldrich 99,9% de pureza) foram calcinados a 200°C por 2 horas.
2. Após a calcinação, umedeceu-se com 5 mL de água desionizada à temperatura ambiente e adicionou-se 5g de óxido de titânio IV (TiO<sub>2</sub> Aldrich pureza > 99%). A solução permaneceu sob agitação em rota-evaporador por 12 horas. Secou em estufa a 100°C por 12 horas. A mistura foi calcinada a 200°C por 3 horas.
3. Umedeceu-se com 5 mL de água desionizada e adicionou-se 5g de Cérium IV (CeO<sub>2</sub> pureza 99,9%) e permaneceu sob agitação em rota-evaporador por 12 horas. Secou-se em estufa a 100°C por 12 horas.

4. Uma parte foi calcinada a 200°C por 3 horas, uma parte a 350°C por 3 horas e uma parte não foi calcinada.

Para preparar os catalisadores 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizou-se os passos 1, 2 e 3 da metodologia utilizada para preparar o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. Umedeceu-se a mistura com 7 mL de água desionizada e adicionou-se 2,5 g de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub> Synth) que permaneceu sob agitação em rota-evaporador 12 horas.
5. Secou-se em estufa a 100°C e uma parte foi calcinada a 200°C por 3 horas, uma parte a 350°C por 3 horas e uma parte não foi calcinada.

Para preparar os catalisadores 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizou-se os passos 1, 2 e 3 da metodologia utilizada para preparar o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. Umedeceu-se a mistura com 7 mL de água desionizada e adicionou-se 5 g de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub> Synth) que permaneceu sob agitação em rota-evaporador 12 horas.
5. Secou-se em estufa a 100°C e uma parte foi calcinada a 200°C por 3 horas, uma parte a 350°C por 3 horas e uma parte não foi calcinada.

Para preparar os catalisadores de Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizou-se os passos 1, 2 e 3 da metodologia utilizada para preparar o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. Umedeceu-se 7 mL de água desionizada e em seguida adicionou-se 5 g de sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>. 7H<sub>2</sub>O Synth). A mistura foi mantida sob agitação constante em rota-evaporador 12 horas.
5. Secou-se em estufa a 100°C e uma parte foi calcinada a 200°C por 3 horas, uma parte a 350°C por 3 horas e uma parte não foi calcinada.

## **3.2 Caracterização dos catalisadores**

A caracterização dos catalisadores é fundamental para a melhor compreensão do comportamento e desempenho dos mesmos durante a reação química.

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

### **3.2.1 Medidas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>:**

A determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros e das isotermas de adsorção é importante na caracterização de catalisadores, pois fornece informações que possibilitam correlacionar as propriedades texturais do catalisador à atividade catalítica, uma vez que estão diretamente relacionadas com a acessibilidade dos reagentes à superfície catalítica ativa.

Neste trabalho, o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) foi empregado, com as medidas de adsorção física de  $N_2$  realizadas a temperatura de 77K, que é recomendada, exceto para sólidos de área superficial específica muito baixa ( $>5m^2/g$ ). O equipamento usado foi um QUANTA CHROME modelo Nova-1200. As amostras foram previamente tratadas a 150°C com o objetivo de eliminar possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Este método foi utilizado para caracterizar todos os catalisadores.

#### **a. Determinação da Área Superficial Específica**

A área superficial específica (B.E.T.) nos fornece informações a respeito da área superficial total, incluindo metal e suporte, e, eventualmente uma indicação da distribuição do tamanho dos poros.

O método B.E.T. para determinação da área superficial específica consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física, ou seja, determina o volume de gás adsorvido por grama de sólido necessário para que o gás forme uma monocamada completa na superfície do sólido. Para a medida da área superficial específica das amostras foi utilizado o método estático.

#### **b. Volume Específico e Diâmetro Médio de Poros**

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético dos catalisadores e exige a determinação, além da área superficial específica, que também sejam determinados o volume total de poros, o diâmetro médio dos poros e a distribuição de tamanho de poros, que são geralmente classificados em três grupos: macroporos ( $>50nm$ ), mesoporos (2-50 nm), e microporos ( $<2nm$ ). O formato dos poros e suas dimensões controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes,

desorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica (RODELLA,2001)

### **c. Isotermas de Adsorção**

Quando se obtém a isoterma, pode-se entender melhor a área superficial e a porosidade do adsorvente. A determinação experimental das isotermas de adsorção pode ser realizada pelo método estático ou pelo método dinâmico, sendo que em qualquer um dos casos é necessário a desgaseificação do sólido por aquecimento sob vácuo.

No método estático admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver, adsorvente, num volume previamente evacuado no qual se encontra a amostra do catalisador. Após determina-se a quantidade adsorvida, quando se atinge o equilíbrio, para cada valor de pressão estipulado. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, por meio de uma micro balança elétrica, ou volumetricamente. O cálculo baseia-se na equação dos gases ideais, uma vez conhecido o volume do sistema (por calibração prévia). A isoterma representa o volume de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa.

As isotermas obtidas para os catalisadores foram classificadas de acordo com um dos seis tipos característicos representados em FIGUEIREDO (1987):

Tipo I – podem ser chamadas de isotermas de Langmuir, são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende a um valor limite quando  $P/P_0 \approx 1$ , dependendo do volume de microporos.

Tipo II – ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos, a quantidade adsorvida tende para  $\infty$  quando  $P/P_0 \rightarrow 1$ .

Tipo III – são raramente encontradas, ocorrem em sólidos não porosos.

Tipo IV – a parte inicial desta isoterma, corresponde a mesma da isoterma do tipo II, quando o sólido apresenta mesoporo, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar.

Tipo V – são raramente encontradas, assim como as do tipo III, e correspondem às do tipo III, quando o sólido apresenta mesoporos.

Tipo VI – ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada.

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade.

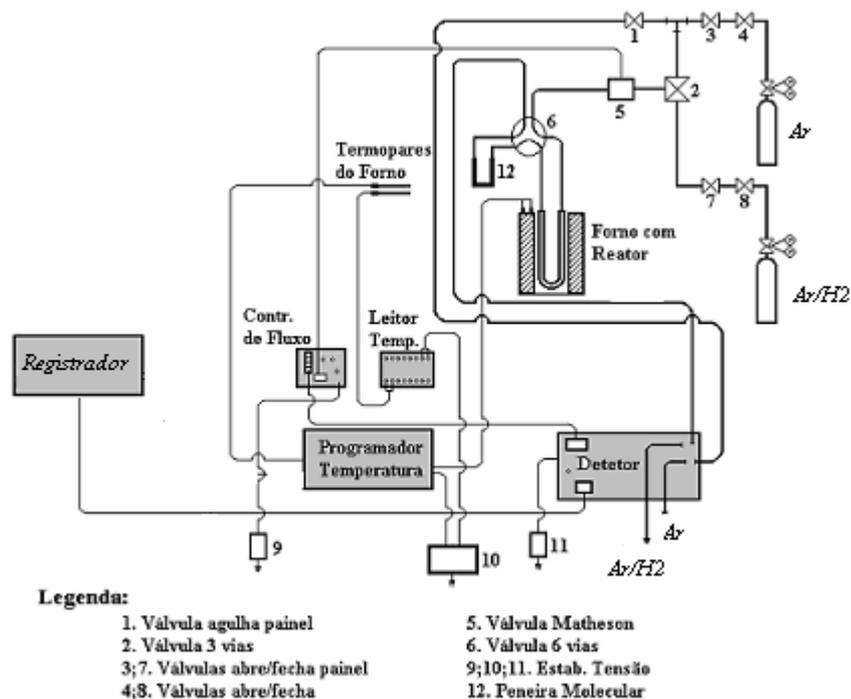
### **3.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de caracterização na qual a variação de massa de uma dada amostra é acompanhada em função da temperatura a qual está submetida, em condições de atmosfera controlada. Uma das aplicações desta técnica é determinar por meio da obtenção dos perfis de ATG, as melhores condições do processo de calcinação, que é a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados, acompanhada da retirada de contaminantes orgânicos e compostos não redutíveis.

O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas neste trabalho foi o TGA-50 Shimadzu- Thermogravimetric Analyser, e os resultados foram obtidos na forma de um termograma. Nas análises de ATG, aproximadamente 20g de amostras foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte passou sobre elas a uma vazão de 20mL/min com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min desde a temperatura ambiente até 850°C.

### **3.2.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)**

Os perfis de RTP dos materiais foram obtidos empregando-se um aparelho “homemade” do Departamento de Engenharia Química da UEM. A representação esquemática do sistema de RTP utilizado está indicada na **Figura 3.1**.



**Figura 3.1:** Representação esquemática do sistema de RTP.

Nos ensaios de RTP cerca de 100mg do catalisador previamente calcinado (precursor óxido) foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U alimentado com uma mistura de gás redutor (1,75% de hidrogênio e 98,25% de argônio) a uma vazão de 20 mL/min. O aumento da temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C. Ao longo da análise, foram registrados, simultaneamente, o consumo de hidrogênio por meio de medidas de condutividade térmica e a temperatura da amostra.

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) é de grande importância e amplamente utilizada no estudo de catalisadores, pois permite analisar os efeitos de preparação, do suporte e dos promotores na formação das fases ativas dos catalisadores. Esta técnica é amplamente empregada na caracterização físico-química de sólidos, pois independe de qualquer outra propriedade específica do material analisado, além de sua reutilizabilidade.

Essencialmente, a técnica consiste em colocar o precursor catalítico a ser analisado, previamente calcinado ou não, em contato com uma mistura de gás redutor (nitrogênio ou argônio contendo um pequeno volume percentual de hidrogênio) e provocar um aumento linear e programado de temperatura. O consumo de gás redutor é

observado por um detector de condutividade térmica, sendo registrado em forma de pico. A área do pico é proporcional ao consumo de gás redutor. A velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator. As informações derivadas destes efluentes gasosos nos dão os perfis de redução que são peculiares aos materiais analisados. Logo, o método consiste na redução dos precursores metálicos do catalisador por um gás redutor simultaneamente ao aumento programado de temperatura do sistema.

Um perfil de redução típico é composto de um ou mais picos de consumo de hidrogênio, dependendo do material analisado. Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico específico do catalisador. A posição de cada pico reflete a natureza química e o ambiente do componente do catalisador, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no catalisador. Desta forma, um deslocamento dos picos de redução na escala de temperatura pode ser um indicativo de uma interação metal-metal, metal-suporte ou formação de ligas, no caso de catalisadores bimetálicos, por exemplo. Com esse método é possível determinar a faixa de temperatura em que ocorre a redução bem como a temperatura que corresponde ao máximo de redução.

### **3.2.4 Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X é de grande importância e amplamente utilizada na caracterização de catalisadores sólidos, pois permite analisar os efeitos da preparação, do suporte e dos promotores na formação das fases ativas dos catalisadores. Uma das aplicações desta técnica é a identificação das diferentes fases do cristal (forma cristalina) e a determinação dos cristalitos metálicos. CULLITY(1956) explica que a difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Com isso pode-se analisar a cristalinidade do material, os compostos presentes na amostra e o tamanho das partículas.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-600, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , os quais os quais

permitiram verificar a cristalinidade e espécies presentes na superfície do sólido analisado. Para determinar os parâmetros da cela unitária é necessário primeiro conhecer as distâncias interplanares do cristal (CULLITY, 1956). A distância interplanar é determinada pela lei de Bragg, representada pela **Equação 3.1**:

$$\lambda=2.d.\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda emitido pelo elemento radioativo,  $d$  a distância interplanar entre os planos cristalográficos do material e  $\theta$  o ângulo de difração do feixe de radiação.

Os valores de  $d$  calculados e correspondentes a cada pico serão comparados com padrões existentes no banco de dados JCPDS (1995), para determinar a forma cristalina em que se encontra o material analisado.

Ainda com base nos difratogramas pode-se calcular o tamanho dos cristais do catalisador por meio de equação de Scherrer (**Equação 3.2**) (MALINOWSKA et. al., 2003):

$$\Gamma = \frac{0,94}{L.\text{cos}\theta} \quad (3.2)$$

Sendo:

$\Gamma$  = largura do pico de maior intensidade expresso em radianos;

$L$  = diâmetro da partícula;

$\lambda$  = 1,54059 Å

$\theta$  = posição do pico.

### 3.2.5 Ensaios Fotocatalíticos

Os catalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , foram avaliados quanto sua atividade na descoloração do corante reativo azul 5G.

Os testes de descoloração foram realizados em fase líquida em uma unidade de reação fotocatalítica em escala de bancada, conforme representada na **Figura 3.2**, na presença dos catalisadores acima mencionados em suspensão na solução sintética de corante reativo azul 5G. A unidade reacional consistiu em béquer de 500 mL, equipado com agitação magnética, aeração com borbulhamento de ar numa vazão regulável. A irradiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W isolada por um tubo de quartzo imerso na solução de corante. A reação foi realizada em pressão atmosférica e a uma temperatura de 25°C. A unidade de reação foi isolada do ambiente de modo a não ocorrer vazamento de luz UV, por ser prejudicial à saúde, além de isolar o sistema da iluminação ambiente.

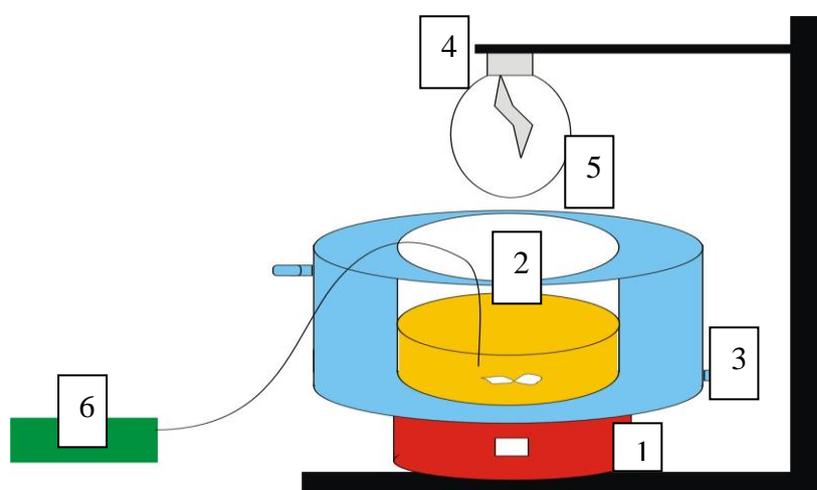


Figura 3.2 Montagem esquemática do sistema reacional

- 1 – Agitador magnético
- 2 – Reator de 500 mL
- 3 – Banho
- 4 – Lâmpada de vapor de mercúrio
- 5 – Bulbo de quartzo
- 6 – Bomba de aeração

### 3.2.6 Metodologia Experimental

Para os ensaios com reação, inicialmente preparou-se uma solução aquosa padrão com concentração inicial de 70 ppm do corante reativo azul 5G. No reator foram

adicionados 500 mL dessa solução juntamente com 1g de catalisador. A solução foi mantida sob agitação magnética constante, com fluxo de oxigênio e temperatura controlada. Para quantificar o decréscimo da concentração, amostras de 5 mL foram coletadas em intervalos regulares de tempo durante a reação e filtradas com filtro Millipore 45µm para retirada dos catalisadores. Em seguida foram analisadas no espectrofotômetro UV-VIS.

Foi também realizado um estudo de adsorção dos corantes pelos catalisadores na ausência de luz, além de ensaio na ausência de catalisador, para verificar a ocorrência da descoloração do corante reativo azul 5G somente com a presença de luz.

### 3.2.6.1 Espectrofotometria UV-VIS

O comprimento de onda para o corante reativo azul 5G de 620 nm, foi determinado por OLIVEIRA (2005). Com o valor da máxima absorvância foi possível obter as curvas de calibração, que foram construídas a partir de soluções aquosas contendo o corante, cuja concentração variou de 0 a 100 ppm e com isso foi possível calcular a concentração do corante em função do tempo de reação na saída do reator, ao longo da reação.

Desta forma, o monitoramento da descoloração das soluções sintéticas após os ensaios fotocatalíticos foi realizado por meio de espectrofotometria UV-VIS, com a qual foi possível calcular a porcentagem (%) de descoloração e a concentração do corante por meio da relação entre a leitura da absorvância, no comprimento máximo, e a concentração determinada pela curva de calibração, pela **Equação 3.3**

$$\text{Descoloração(\%)} = \frac{(\text{Abs}_c - \text{Abs}_t)}{\text{Abs}_c} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Sendo:

$\text{Abs}_c$  = absorvância da concentração inicial

$\text{Abs}_t$  = absorvância durante a reação

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos Catalisadores

#### 4.1.1 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

##### a. Determinação da Área Superficial Específica (área B.E.T.)

Os valores de área superficial específica para os catalisadores óxidos TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comerciais, bem como para os catalisadores preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, somente secos em estufa a 100°C por 12 horas, referidos como não calcinados e também para aqueles calcinados a 200°C por 3 horas e a 350°C por 5 horas, encontram-se nas **Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3**, respectivamente.

**Tabela 4.1.** Área Superficial Específica do TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Não Calcinados

Material	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial Externa (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial de Microporos (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	5,4	0,5	4,9
CeO <sub>2</sub>	8,0	6,0	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	4,5	4,5
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	5,7	2,3
8,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	3,5	1,8
15,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	3,9	1,2
Fe/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	3,1	1,6

Os resultados apresentados na **Tabela 4.1** para os catalisadores não calcinados mostram que a área superficial específica para os óxidos estudados, obedecem a seguinte ordem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>, quando adiciona-se o metal, a área superficial

para os catalisadores contendo prata não varia significativamente e é semelhante a área superficial do TiO<sub>2</sub>. O catalisador contendo ferro apresenta área superficial específica um pouco menor que os catalisadores com prata, mas também com valor próximo ao TiO<sub>2</sub> puro. Para os óxidos mistos sem a adição de metal a área superficial é semelhante ao CeO<sub>2</sub>.

**Tabela 4.2.** Área Superficial Específica do TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calcinados a 200°C

<b>Material</b>	<b>Área Superficial Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Área Superficial Externa (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Área Superficial de Microporos (m<sup>2</sup>/g)</b>
TiO <sub>2</sub>	10,5	7,5	3,0
CeO <sub>2</sub>	3,0	2,6	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1	5,7	3,4
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	2,6	3,6
8,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1	2,5	1,6
15,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	5,7	1,6
Fe/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	3,4	1,4

Os resultados apresentados na **Tabela 4.2** para os catalisadores calcinados a 200°C por 3 horas, mostram que o tratamento térmico de calcinação altera de maneira distinta a área superficial dos óxidos puros e mistos.

Para o TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumenta a área superficial específica e a área superficial externa, porém diminui a área superficial de microporos, o que pode ser atribuído a retirada de contaminantes voláteis, o que favoreceu o aumento da área superficial e a sinterização das partículas do catalisador, o que diminuiu a área superficial de microporos, provocada pelo tratamento térmico.

Para o CeO<sub>2</sub>, o 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto a área superficial específica, quanto as áreas superficiais externa e de microporos diminuem, o que sugere que alguns microporos coalizaram-se formando poros maiores e contribuindo para a diminuição da área superficial.

Para o 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto a área superficial específica, quanto as áreas superficiais externa e de microporos aumentam, possivelmente pela retirada de contaminantes voláteis utilizados na preparação do catalisador.

Para o CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diminui a área superficial específica e a área superficial externa, porém aumenta a área superficial de microporos, o que pode ser atribuído a uma mudança na estrutura cristalina do catalisador devido ao tratamento térmico.

**Tabela 4.3.** Área Superficial Específica do TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calcinaados a 350°C

Material	Área Superficial	Área Superficial	Área Superficial
	Específica (m <sup>2</sup> /g)	Externa (m <sup>2</sup> /g)	de Microporos (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	12,0	8,0	4,0
CeO <sub>2</sub>	6,0	3,5	2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	6,0	4,0
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	3,4	2,5
8,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	2,0	2,0
15,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	2,6	0,8
Fe/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	3,2	1,6

Os resultados apresentados na **Tabela 4.3** para os catalisadores calcinaados a 350°C por 5 horas, mostram as alteração nas áreas específicas superficial, externa e de microporos que ocorrem com o tratamento térmico de calcinação em relação aos catalisadores não calcinaados.

Para o TiO<sub>2</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumenta a área superficial específica e a área superficial externa, porém diminui a área superficial de microporos, o que pode ser atribuído a retirada de contaminantes voláteis, o que favoreceu o aumento da área superficial e a sinterização das partículas do catalisador, o que diminuiu a área superficial de microporos, provocada pelo tratamento térmico.

Para o Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumenta a área superficial específica e a área superficial externa, porém a área superficial de microporos não é alterada, o que pode indicar que contaminantes foram eliminados com a calcinação.

Para o  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e o  $8,8\%\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  diminui a área superficial específica e a área superficial externa, porém aumenta a área superficial de microporos, o que pode ser atribuído a uma mudança na estrutura cristalina do catalisador devido ao tratamento térmico.

Para o  $15,8\%\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tanto a área superficial específica, quanto as áreas superficiais externa e de microporos diminuem, o que sugere que alguns microporos coalizaram-se formando poros maiores e contribuindo para a diminuição da área superficial.

#### **b. Determinação do Volume Específico (Vp) e do Diâmetro Médio de Poros (dp)**

Os valores de volume específico e diâmetro médio de poros para os catalisadores óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comerciais, bem como para os catalisadores preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , somente secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas, referidos como não calcinados e também para aqueles calcinados a  $200^\circ\text{C}$  por 3 horas e a  $350^\circ\text{C}$  por 5 horas, encontram-se nas **Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6**, respectivamente.

**Tabela 4.4.** Volume Específico e do Diâmetro Médio de Poros do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Não Calcinados

<b>Material</b>	<b>Volume Total de Poros (<math>\text{cm}^3/\text{g} \cdot 10^3</math>)</b>	<b>Volume de Microporos (<math>\text{cm}^3/\text{g} \cdot 10^3</math>)</b>	<b>Volume de Mesoporos (<math>\text{cm}^3/\text{g} \cdot 10^3</math>)</b>	<b>Diâmetro Médio de poros (Å)</b>
$\text{TiO}_2$	3,5	2,6	1,0	25
$\text{CeO}_2$	11,0	1,0	10,0	23
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10,5	2,5	8,0	42
$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	10,2	1,2	10,0	51
$8,8\%\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,0	1,0	6,0	47
$15,8\%\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,2	0,4	7,4	48
$\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,7	0,7	6,0	49

Observa-se na **Tabela 4.4**, que o TiO<sub>2</sub> apresenta elevado volume de microporos, enquanto nos outros catalisadores o volume de mesoporos é maior.

**Tabela 4.5.** Volume Específico e do Diâmetro Médio de Poros do TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calcinaados a 200°C

<b>Material</b>	<b>Volume Total de Poros (cm<sup>3</sup>/g).(10<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume de Microporos (cm<sup>3</sup>/g).(10<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume de Mesoporos (cm<sup>3</sup>/g).(10<sup>3</sup>)</b>	<b>Diâmetro Médio de poros (Å)</b>
TiO <sub>2</sub>	14,3	1,8	12,5	50
CeO <sub>2</sub>	5,8	1,0	4,8	53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	1,8	9,7	45
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	2,0	5,0	37
8,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	0,9	4,5	48
15,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9	0,9	10,0	57
Fe/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	0,7	6,0	51

Pela **Tabela 4.5** pode-se observar que o tratamento térmico de calcinação provoca mudanças no volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Para os catalisadores TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o volume total de poros e o volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros aumenta, enquanto o volume de microporos diminui, que pode ser atribuído a coalização de alguns microporos.

Para o catalisador CeO<sub>2</sub> o volume total de poros e volume de mesoporos diminuem, o volume de microporos não sofre alteração e o diâmetro médio de poros aumenta.

Para o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o volume total de poros e volume de mesoporos diminuem, o volume de microporos e o diâmetro médio de poros aumentam.

Para o catalisador 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o volume total de poros e o volume de mesoporos e o volume de microporos diminuem, enquanto o diâmetro médio de poros aumenta.

Para o catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o volume total de poros e o volume de mesoporos e o volume de microporos aumentam, enquanto o diâmetro médio de poros diminui.

O catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não sofre alterações nos valores de volume total de poros e volume de microporos e mesoporos, e ocorre um aumento discreto no diâmetro médio de poros.

**Tabela 4.6.** Volume Específico e do Diâmetro Médio de Poros do TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calcinaados a 350°C

<b>Material</b>	<b>Volume Total de Poros (cm<sup>3</sup>/g).(10<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume de Microporos (cm<sup>3</sup>/g).(10<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume de Mesoporos (cm<sup>3</sup>/g).(10<sup>3</sup>)</b>	<b>Diâmetro Médio de poros (Å)</b>
TiO <sub>2</sub>	16,0	2,1	13,7	49
CeO <sub>2</sub>	7,4	1,3	6,0	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	2,3	10,5	48
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	1,3	6,0	50
8,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	1,1	3,5	44
15,8% Ag/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	0,4	4,6	55
Fe/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6	0,7	5,9	51

Pela **Tabela 4.6** pode-se observar que o tratamento térmico de calcinação provoca mudanças no volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Para os catalisadores TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o volume total de poros e o volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros aumenta, enquanto o volume de microporos diminui, que pode ser atribuído a coalização de alguns microporos.

Para os catalisadores CeO<sub>2</sub> e 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o volume total de poros e volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros diminuem, o volume de microporos aumenta.

Para o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o volume total de poros e volume de mesoporos diminuem, o volume de microporos e o diâmetro médio de poros aumentam.

Para o catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o volume total de poros e o volume de mesoporos e o volume de microporos diminuem, enquanto o diâmetro médio de poros aumenta e o volume de microporo não sofre alteração.

O catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não sofre alterações nos valores de volume total de poros e volume de microporos, e ocorre um aumento discreto no diâmetro médio de poros e volume de mesoporos.

### c. Isotermas de Adsorção

Observa-se pela **Figura 4.1** as isotermas de adsorção para o catalisador TiO<sub>2</sub> não calcinado e calcinado a 200°C e 350°C.

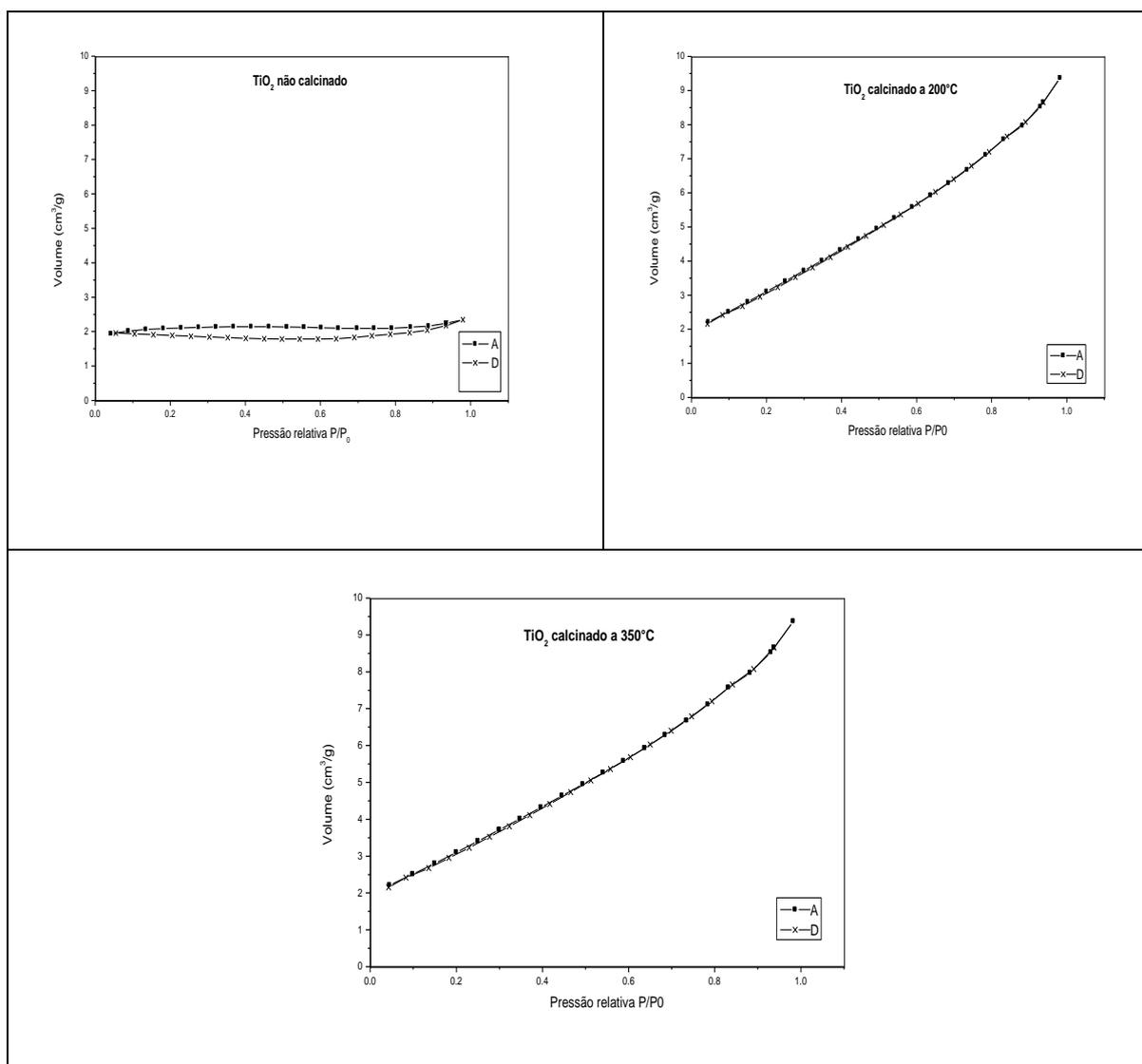


Figura 4.1 Isotermas de adsorção para o catalisador TiO<sub>2</sub>.

Observa que, para baixos valores de pressão relativa ( $P/P_0$ ) o volume de gás adsorvido não parte do zero. Ocorre um brusco aumento deste volume, este aumento de volume em pequenas pressões relativas indica a existência de microporos. A isoterma de adsorção para o  $TiO_2$  não calcinado apresenta valores de volume de adsorção que não variam muito com o aumento da pressão relativa. Para as catalisadores  $TiO_2$  calcinados a  $200^\circ C$  e a  $350^\circ C$  indicam isotermas do tipo III, em que o adsorvato apresenta maior interação entre si que com o sólido.

Observa-se pela **Figura 4.2** as isotermas de adsorção para o catalisador  $CeO_2$  não calcinado e calcinado a  $200^\circ C$  e  $350^\circ C$ .

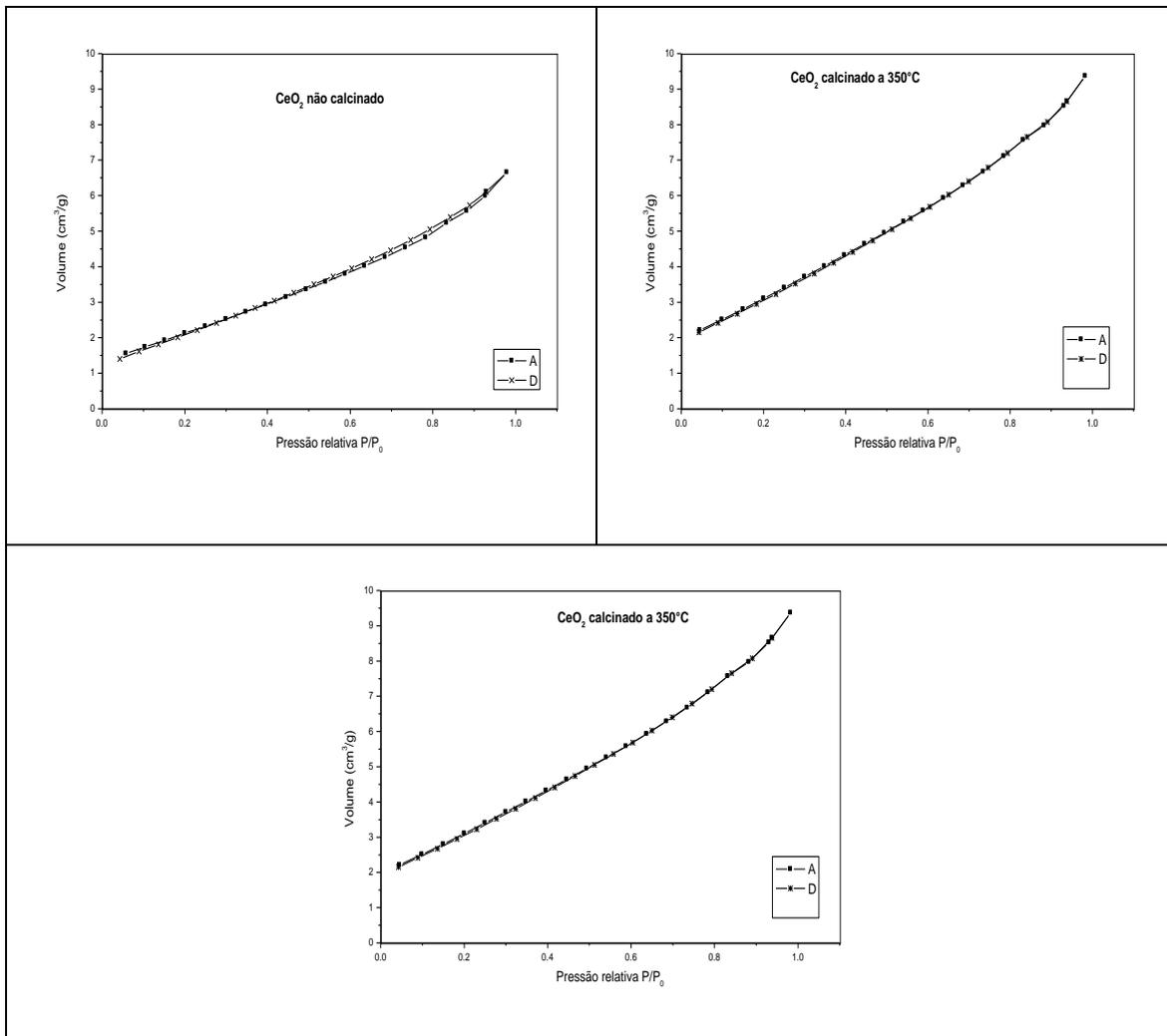


Figura 4.2 Isotermas de adsorção para os catalisadores  $CeO_2$ .

A isoterma para o catalisador  $\text{CeO}_2$  não calcinado é do tipo IV, indica predominância de mesoporos, que está de acordo com os dados da **Tabela 4.1**, com o tratamento térmico de calcinação há uma redução na histerese, pois como já foi apresentado nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, há uma redução na área superficial e volume total de poros para os catalisadores calcinados a  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ .

Observa-se pela **Figura 4.3** as isotermas de adsorção para o catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não calcinado e calcinado a  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ .

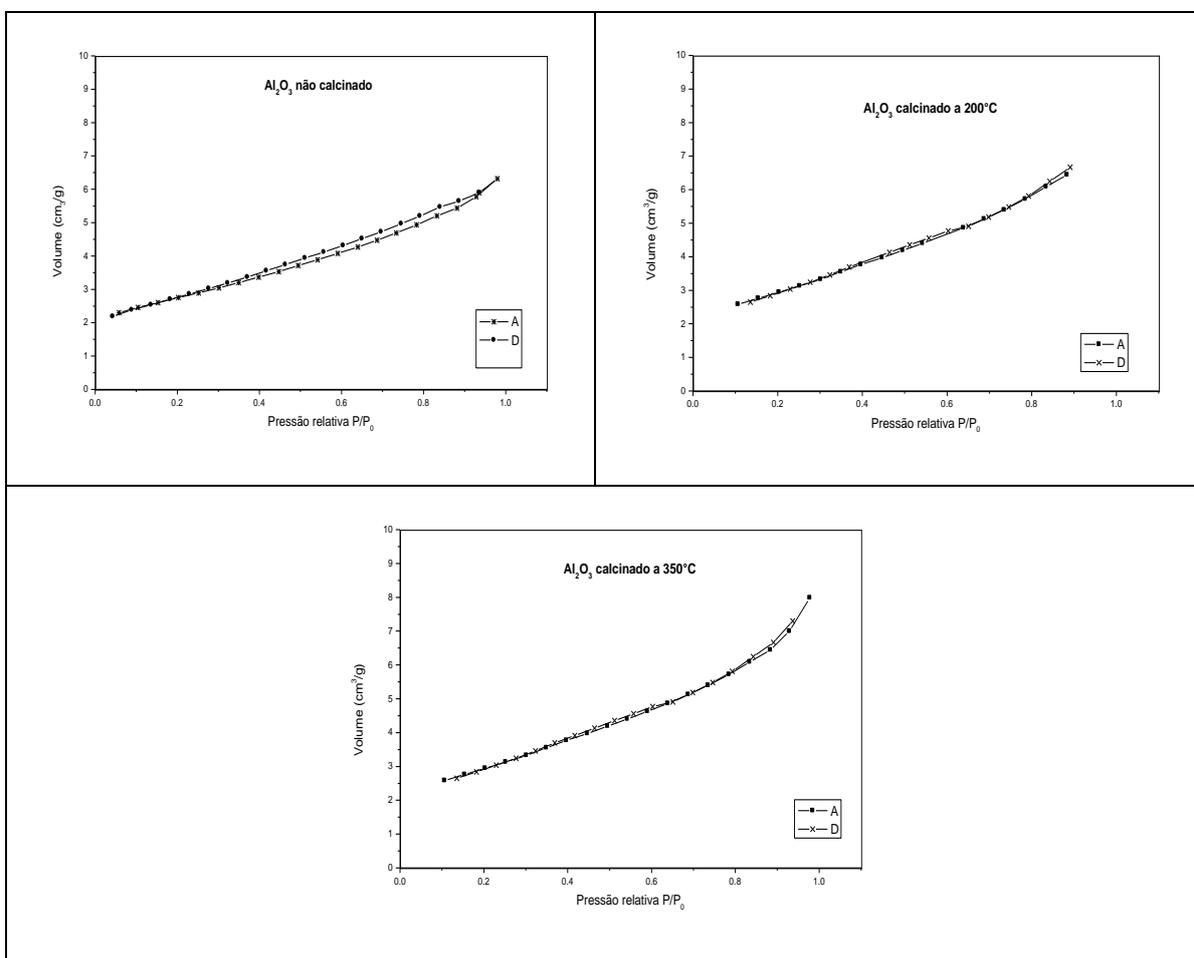


Figura 4.3 **Isotermas de adsorção para os catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

As isotermas para os catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é do tipo IV, indica predominância de mesoporos, que está de acordo com os dados da **Tabela 4.1**, com o tratamento térmico de calcinação há uma redução na histerese, pois como já foi apresentado nas Tabelas

4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, há uma redução na área superficial de microporos e volume de microporos para os catalisadores calcinados a 200°C e 350°C.

Observa-se pela **Figura 4.4** as isotermas de adsorção para o catalisador  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  não calcinado e calcinado a 200°C e 350°C.

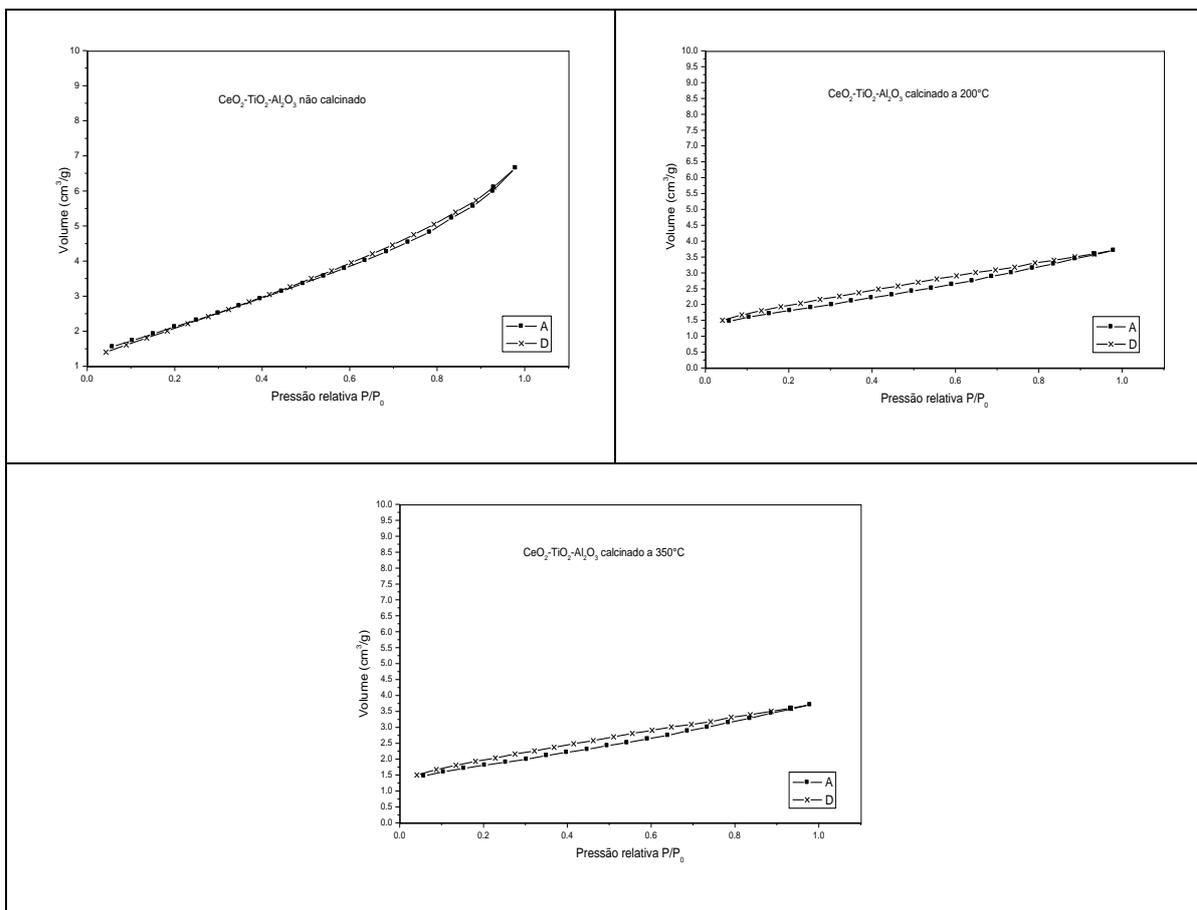


Figura 4.4 **Isotermas de adsorção para os catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$**

As isotermas para os catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  são do tipo IV, indica predominância de mesoporos, que está de acordo com os dados apresentado nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6.

Observa-se pela **Figura 4.5** as isotermas de adsorção para o catalisador 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado e calcinado a 200°C e 350°C.

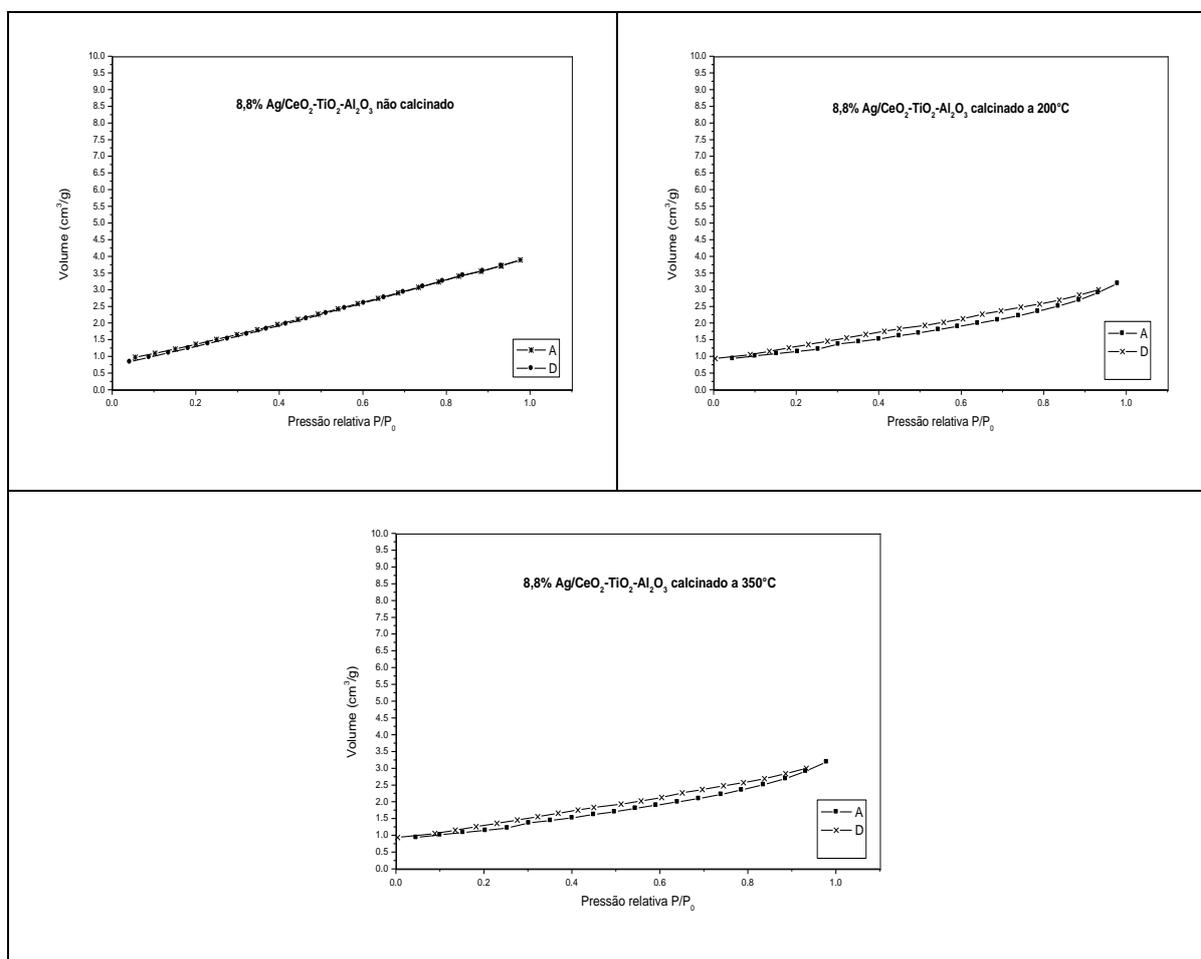


Figura 4.5 Isotermas de adsorção para os catalisadores 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As isotermas para os catalisadores 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são do tipo IV, indica predominância de mesoporos. Há um aumento na histerese para os catalisadores calcinados. Como a histerese indica a forma geométrica dos poros, estes aumentos podem indicar uma mudança na geometria dos poros com o tratamento térmico de calcinação.

Observa-se pela **Figura 4.6** as isotermas de adsorção para o catalisador 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado e calcinado a 200°C e 350°C.

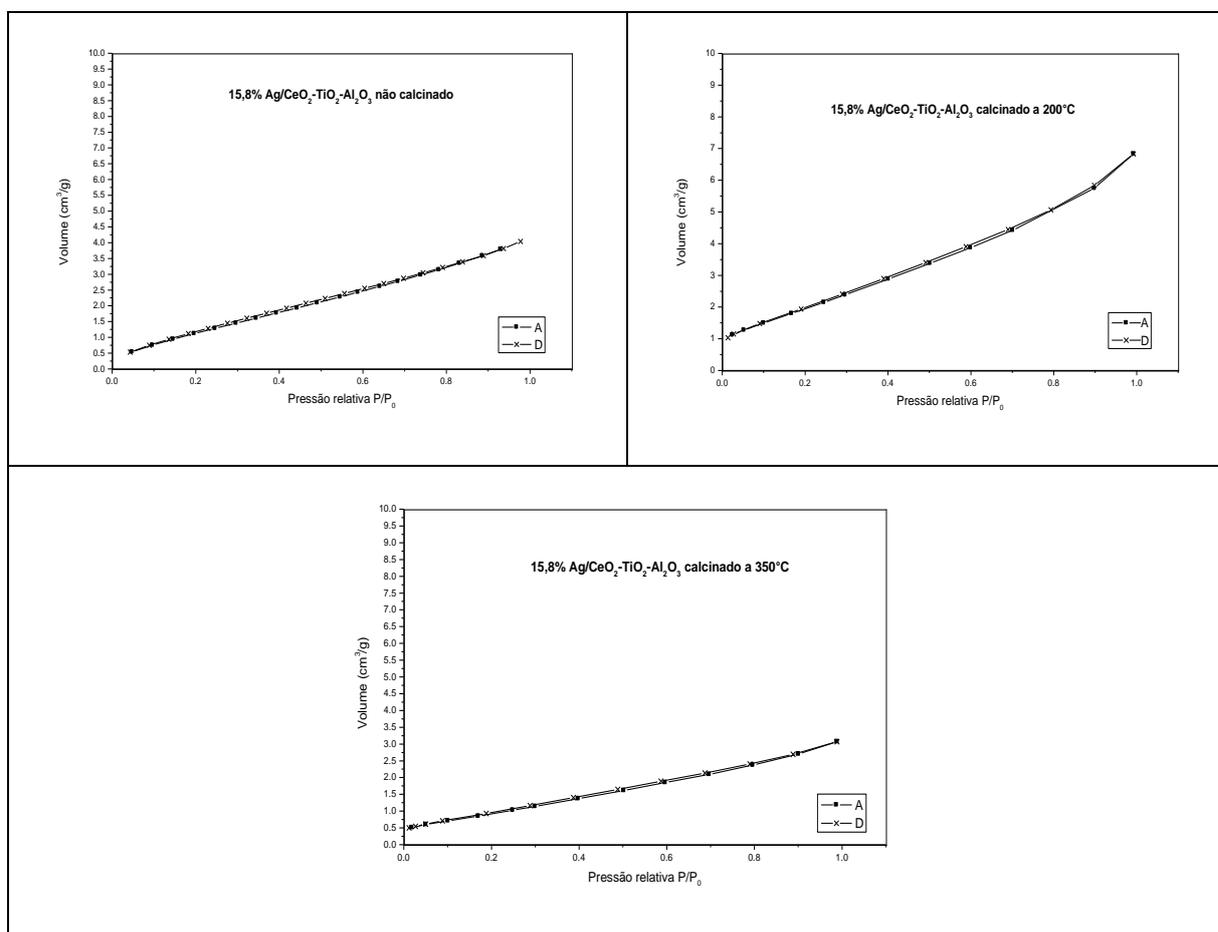
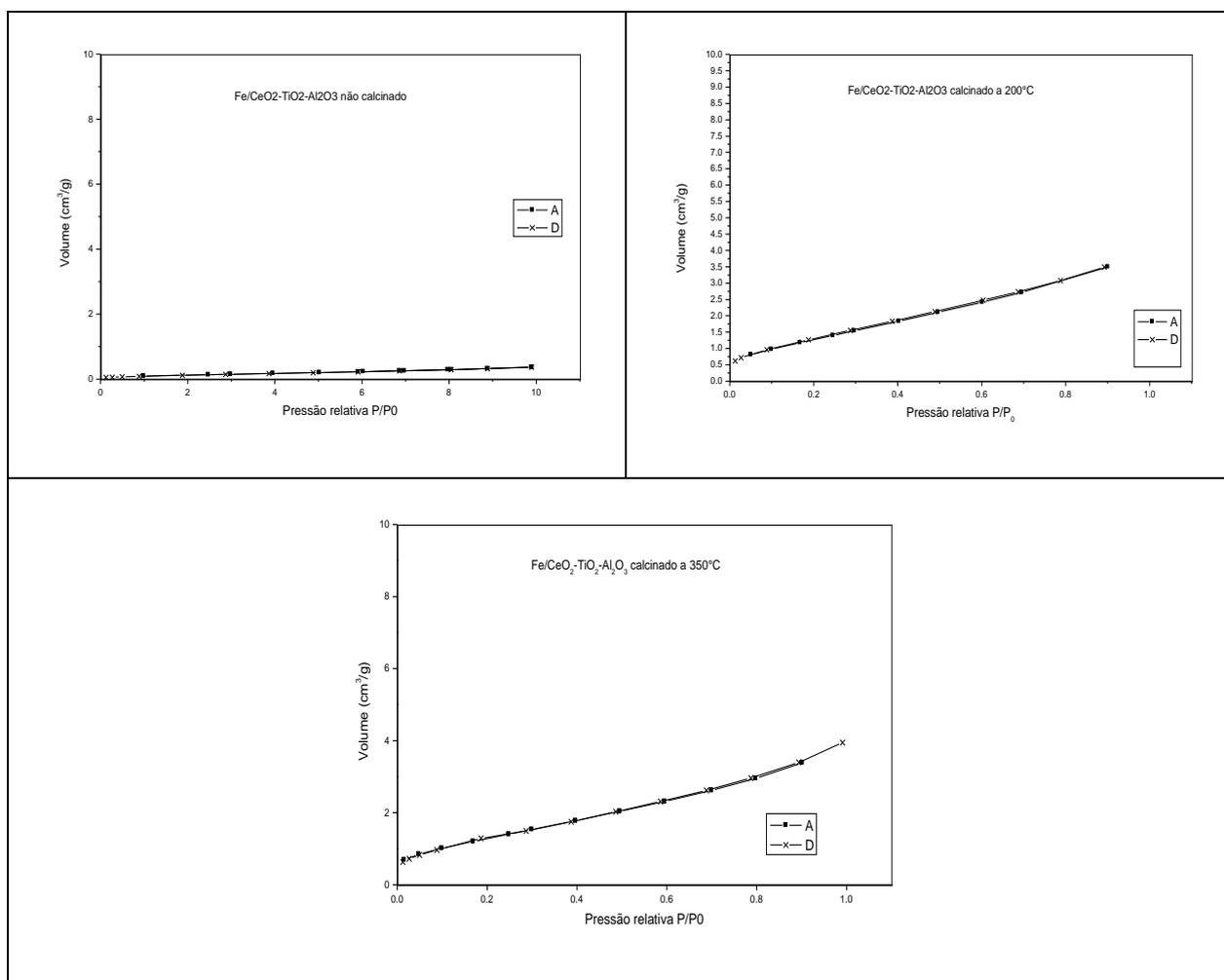


Figura 4.6 Isotermas de adsorção para os catalisadores 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As isotermas para os catalisadores 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são do tipo IV, indica predominância de mesoporos. Há um aumento no volume de adsorção para o catalisador calcinado a 200°C, pode-se verificar pelas Tabelas 4.1, 4.2, 4.4 e 4.5, que ocorre aumento da área superficial e volume total de poros com o tratamento térmico de calcinação.

Observa-se pela **Figura 4.7** as isotermas de adsorção para o catalisador 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado e calcinado a 200°C e 350°C.

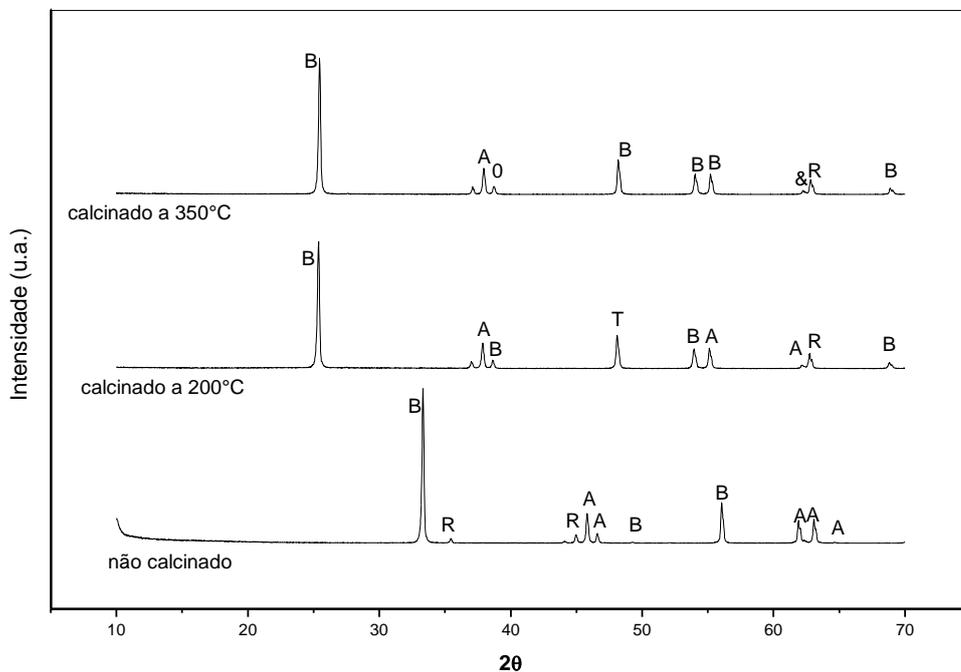


**Figura 4.7** Isotermas de adsorção para os catalisadores Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As isotermas para os catalisadores Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são do tipo II, com volume de adsorção muito pequeno quando o catalisador é não calcinado. De acordo com as Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, não há variações significativas na área superficial e volume de poros com o tratamento térmico. O aumento no volume de adsorção pode ser atribuído a eliminação de contaminantes durante a calcinação.

### 4.1.2 Difração de Raio X (DRX)

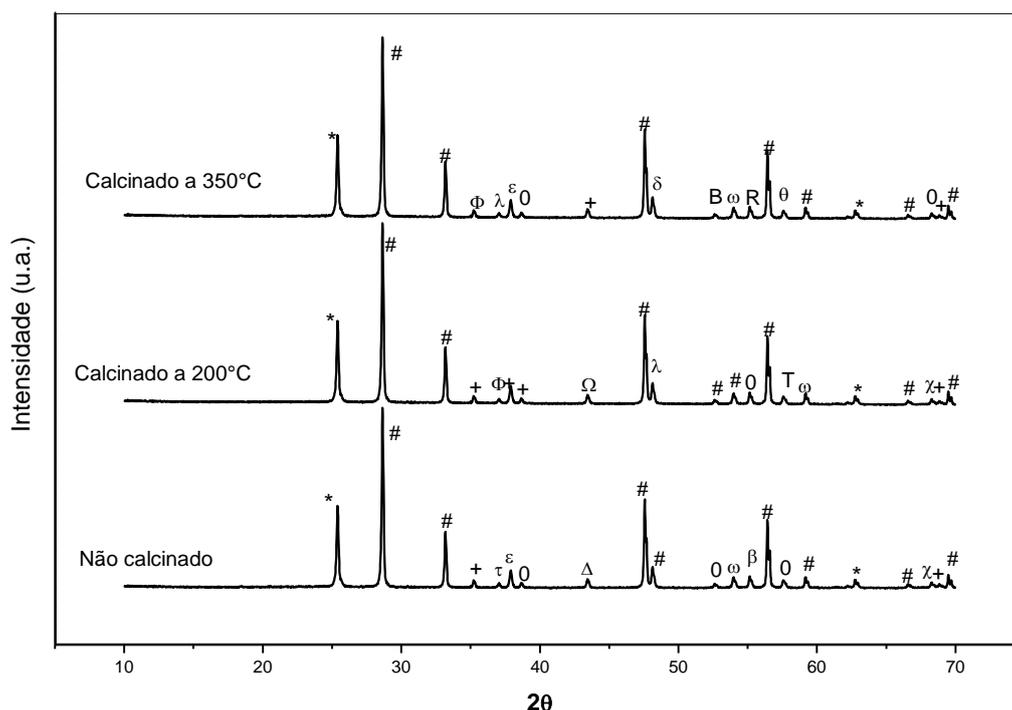
Os difratogramas de Raios X estão ilustrados na **Figura 4.8**.



**Figura 4.8** Difratograma de Raios X dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, onde (A) anatase, (B) brookite, (R) rutile, (0) TiO<sub>2</sub>, (T) TiO, (&) Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.

Observa-se na **Figura 4.8** que ocorrem modificações na estrutura cristalina do catalisador com o tratamento térmico. Quando não calcinados verifica-se a presença de TiO<sub>2</sub> nas três formas existentes, anatase, brookite e rutile. Quando calcinado a 200°C, além das formas de TiO<sub>2</sub> já citadas, verifica-se o aparecimento de TiO, e quando calcinado a 350°C de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Observa-se também que a forma anatase é predominante o catalisador não calcinado, mas esta forma cristalina é modificada quando os catalisadores são calcinados.

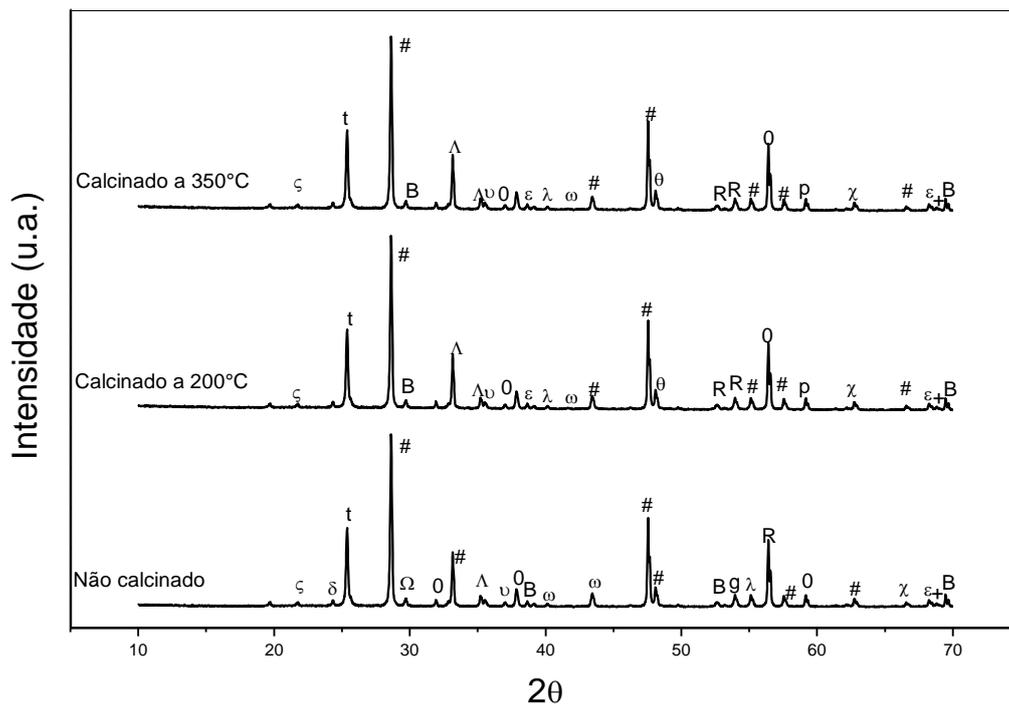
Na **Figura 4.9**, são apresentados os Difratogramas de Raios X para os catalisadores CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4.9** Difratoograma de Raio X dos catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  onde (\*)  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , (#) cerianite, (+)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\tau$ )  $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_5$ , ( $\varepsilon$ )  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , (0)  $\text{TiO}_2$ , ( $\omega$ )  $\text{AlCe}$ , ( $\beta$ )  $\beta\text{-Ti}$ , ( $\chi$ )  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , ( $\Phi$ )  $\text{Al}_{11}\text{Ti}_5$ , ( $\Omega$ )  $\text{Al}_2\text{Ti}$ , ( $\lambda$ )  $\text{Al}_4\text{Ce}$ , (T) Ti, ( $\delta$ )  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (B) brookite, (R) rutile, ( $\theta$ )  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\Delta$ )  $\text{Al}_2\text{Ce}$ .

Observa-se na **Figura 4.9**, que para os catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  há predominância da forma cristalina cerianite (Ce). Para o catalisador não calcinado, pode-se observar a presença de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , e a combinação de céria e alumina nas formas  $\text{Al}_2\text{Ce}$  e  $\text{AlCe}$ . Titânia também é encontrada nas formas  $\text{TiO}_2$  e  $\beta\text{-Ti}$ , além de formas combinadas com Al e O, tais como,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_5$  e  $\text{AlTiO}_5$ . Além das formas mencionadas contendo Al, observava-se também a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O tratamento térmico de calcinação modifica a estrutura dos catalisadores. Quando calcinados a  $200^\circ\text{C}$  cerianite ainda é a forma predominante,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  pode ser observado, porém  $\text{Al}_2\text{Ce}$  desaparece e surge  $\text{Al}_4\text{Ce}$ .  $\text{TiO}_2$  é observado em apenas um pico, sendo encontrado também a forma Ti, além das formas combinadas com Al, tais como  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$  e  $\text{Al}_{11}\text{Ti}_5$ . Também observa-se a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A calcinação a  $200^\circ\text{C}$  elimina as formas combinadas de Ti e Al contendo O. Para o catalisador calcinado a  $350^\circ\text{C}$ , cerianite também é predominante, observando-se ainda  $\text{Al}_4\text{Ce}$  e  $\text{AlCe}$ . Titânia pode ser observada nas formas brookite e rutile, que não eram encontradas nas calcinações anteriores, há ainda a presença de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Ti}_5$ , e novamente  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Alumina pode ser observada na forma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além das formas  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

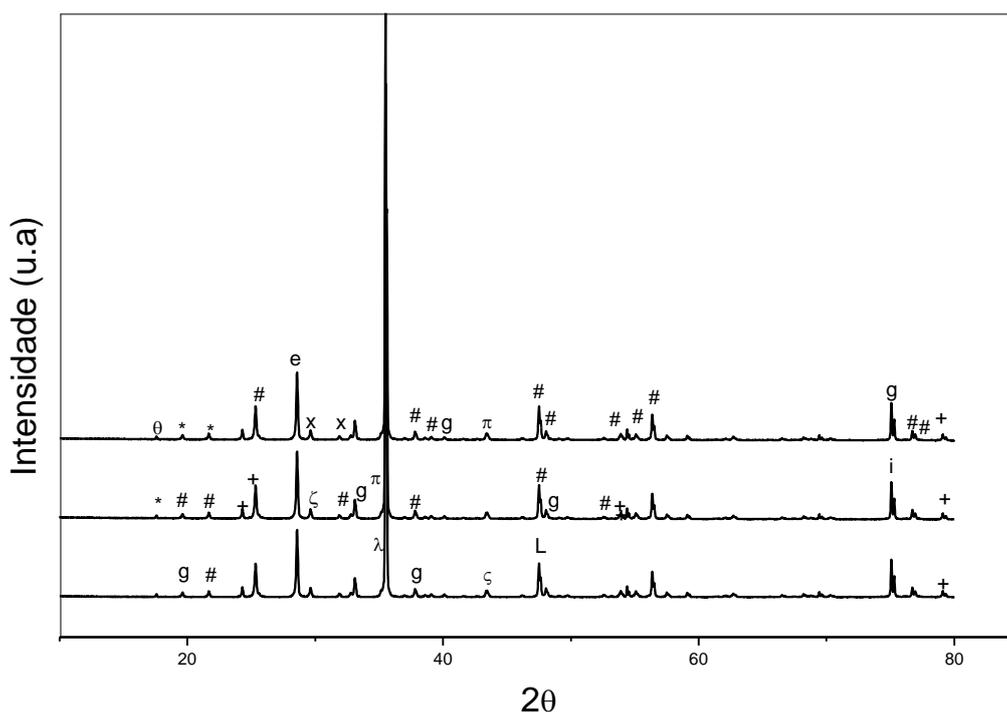
Na **Figura 4.10**, são apresentados os Difratoogramas de Raios X para os catalisadores 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.10** Difratoograma de Raio X dos catalisadores 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde (#) cerianite, (+) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ε) Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, (0) TiO<sub>2</sub>, (ω) AlCe, (γ) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ω) Al<sub>2</sub>Ti, (λ) Al<sub>4</sub>Ce, (B) brookite, (R) rutile, (θ) θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (δ) δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ζ) AlAg<sub>3</sub>, (t) Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>, (v) Al<sub>2</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>15</sub>, (g) Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (p) AgO, (Δ) Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub>.

Observa-se na **Figura 4.10** que os catalisadores 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 200°C e a 350°C possuem a mesma estrutura cristalina. Verifica-se a presença de cerianite, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de AlCe e Al<sub>4</sub>Ce. Titânia nas formas brookite, rutile e TiO<sub>2</sub>, e Ti combinada com Al e O, tais como, Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub>, Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>15</sub>. Há ainda alumina nas formas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prata é encontrada nas formas AgO e AlAg<sub>3</sub>. Para o catalisador não calcinado verifica-se estrutura cristalina semelhante, sendo que há presença de Al<sub>2</sub>Ti, não ocorre AgO nem θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que aparece na forma δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

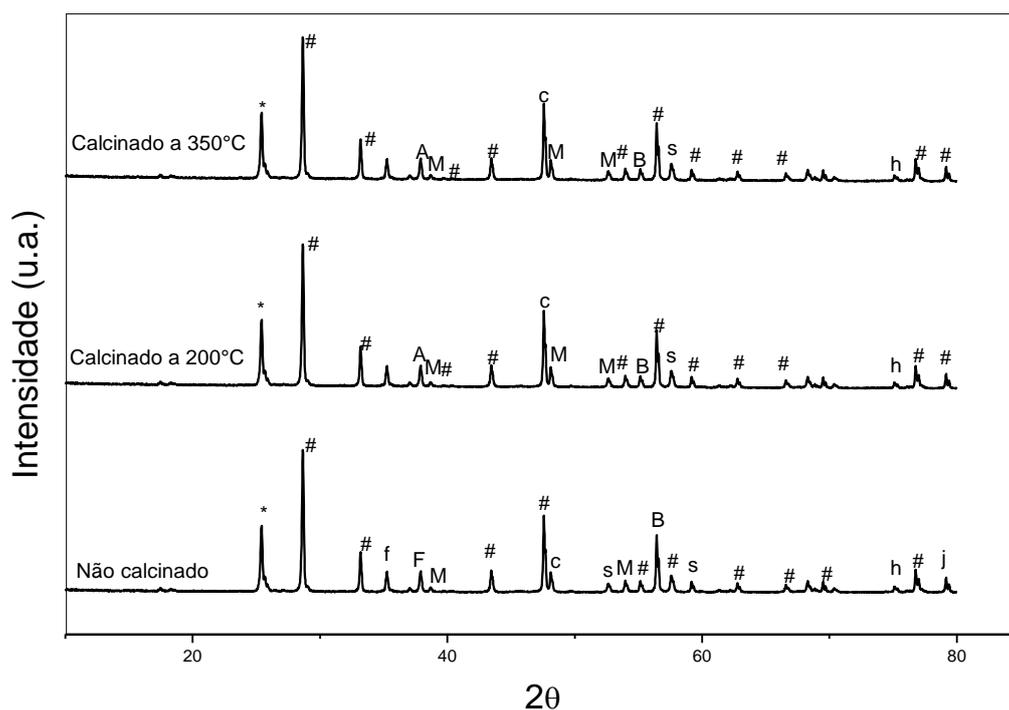
Na **Figura 4.11**, são apresentados os Difratoogramas de Raios X para os catalisadores 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4.11** Difratoograma de Raio X dos catalisadores 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde (#) cerianite, (+) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (λ) Al<sub>4</sub>Ce, (θ) θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (δ) δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ζ) AlAg<sub>3</sub>, (g) Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (p) AgO, (L) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)O, (\*) Al<sub>3</sub>Ti, (ξ) ξ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (π) Ag, (i) AlTi, (e) Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, (x)AgAlO<sub>2</sub>,

Observa-se pela **Figura 4.11** que a cristalinidade dos catalisadores 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é bastante diferente dos catalisadores 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Verifica-se a presença de cerianite e Al<sub>4</sub>Ce, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)O, Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e AlAg<sub>3</sub> para o catalisador não calcinado. Quando calcinado a 200°C, cerianite, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e ainda ξ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlTi e Ag. Para os catalisadores calcinados a 350°C, cerianite, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ξ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgAlO<sub>2</sub>, Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> e Ag. A quantidade de prata tem forte influência na cristalinidade dos catalisadores, sendo que para 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperatura de calcinação altera as formas cristalinas, o que não ocorre para 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Não há presença de titânia nas suas formas ativas, somente combinada com Al e Ce.

Na **Figura 4.12**, são apresentados os Difratoogramas de Raios X para os catalisadores Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



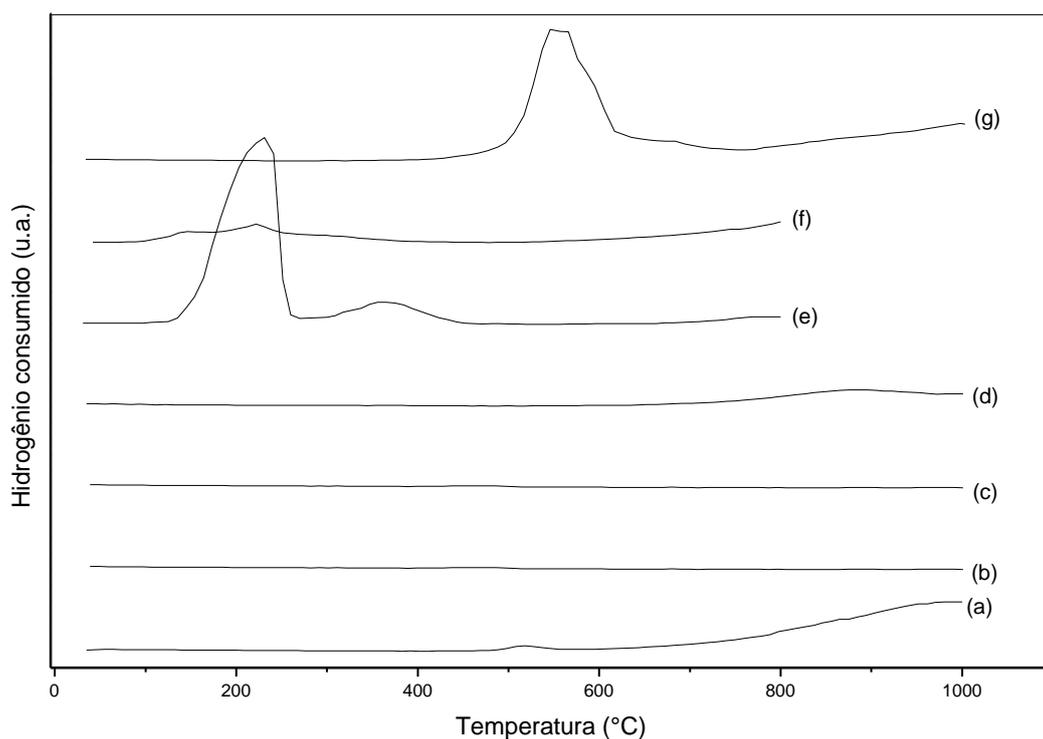
**Figura 4.12** Difratoograma de Raio X do  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , onde: (A) anatase, (B) brookite, (#) cerianite, (M) maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), (h) magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), (s)  $\text{FeTi}_4\text{O}$ , (c)  $\text{Al}_8\text{CeFe}_4$ , (\*)  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , (f)  $\xi\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (F) Fe (anatase),  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ .

Verifica-se na **Figura 4.12** as estruturas cristalina dos catalisadores calcinados a  $200^\circ\text{C}$  e a  $350^\circ\text{C}$  são iguais, podendo-se observar a presença de titânia nas formas anatase e brookite, titanato de alumínio  $\text{Al}_3\text{Ti}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ,  $\text{Al}_8\text{CeFe}_4$  e ferro nas formas magnetite e maghemite, além de cerianite, que é a forma cristalina mais presente na superfície do catalisador. Quando não calcinados, cerianite é a forma cristalina predominante, observando-se ainda  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_8\text{CeFe}_4$ , magnetite e maghemite, que também estão presentes nos catalisadores calcinados.  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\xi\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e Fe, que são observados nos catalisadores não calcinados, não são observados nos catalisadores após a calcinação.

#### 4.1.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada obtido para os catalisadores óxidos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e preparados pelo método de impregnação consecutiva com

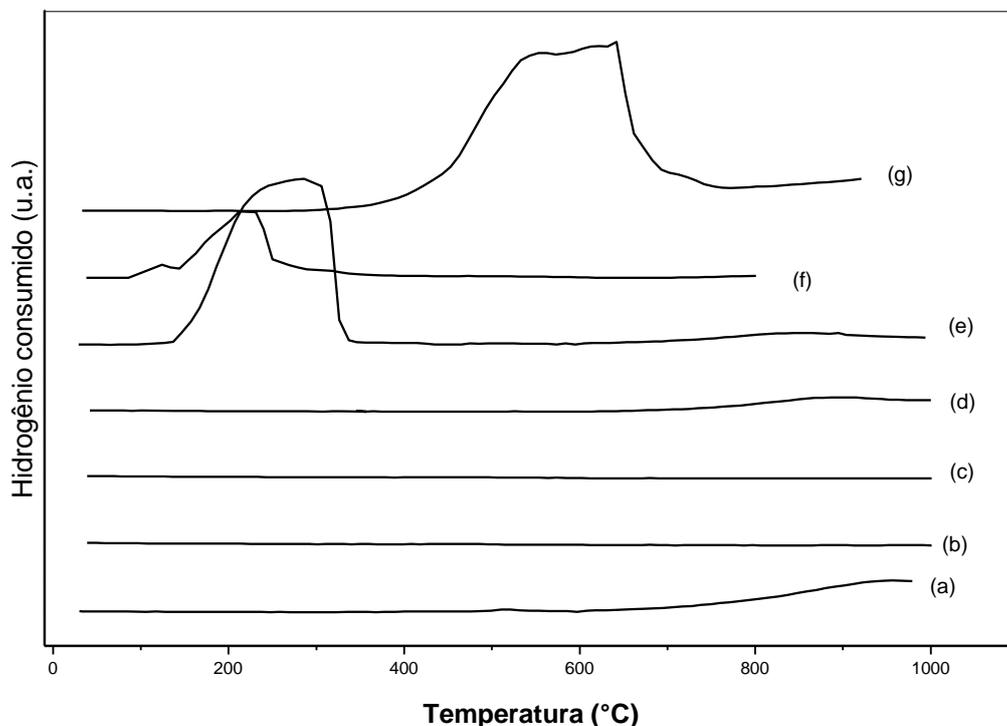
excesso de solvente  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a 200°C. por 3 horas, são apresentados na **Figura 4.13**. Os perfis de RTP para a alumina e para a titânia mostram que não ocorre picos redução ou consumo de hidrogênio, resultado esperado para a alumina. Porém a titânia é um óxido redutível, embora resultados similares tenham sido obtidos por ALONSO (2003) e OLIVEIRA (2005). O perfil de RTP para o  $\text{CeO}_2$  mostra que ocorre um pico de baixa intensidade com início em torno de 700°C até 1000°C, que indicam redução da ceria nesta faixa de temperatura. Para os óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , há um pico de baixa intensidade também com início em torno de 700°C, que indica redução de céria. Nos óxidos mistos promovidos com prata 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorrem dois picos, um de alta intensidade em torno de 100°C a 250°C, e outro de baixa intensidade em torno de 300°C a 500°C e que indicam uma provável redução de  $\text{Ag}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ . Para o catalisador 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorre um pico de baixa intensidade em torno de 100°C a 300°C indicando uma provável redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ . Os catalisadores contendo prata são calcinados até 800°C pois acima desta temperatura a prata sinteriza. Para o catalisador  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , em torno de 450°C a 600°C ocorre um pico de alta intensidade e de 600°C a 750°C um pico de baixa intensidade, que indica redução  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$  e a partir 750°C um pico que indica redução da céria.



**Figura 4.13** Perfis de RTP para os catalisadores (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (e) 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (f) 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (g)  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a 200°C.

Os perfis de redução à temperatura programada obtido para os catalisadores óxidos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a 350°C por 5 horas são apresentados na **Figura 4.14**. Os perfis de RTP para a alumina e para a titânia mostram que não ocorre picos de redução ou consumo de hidrogênio. O perfil de RTP para o  $\text{CeO}_2$  mostra que ocorre um pico de baixa intensidade com início em torno de 700°C até 1000°C, que indicam redução da céria nesta faixa de temperatura. Para os óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , há um pico de baixa intensidade também com início em torno de 700°C, que indica redução de céria. Nos óxidos mistos promovidos com prata 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorrem um pico de alta intensidade em torno de 150°C a 350°C, e que indica uma provável redução de  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ . Para o catalisador 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorre um pico de alta intensidade em torno de 100°C a 300°C indicando uma provável

redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ . Para o catalisador  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , em torno de  $350^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$  ocorre um pico de alta intensidade e de  $600^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$  um pico de baixa intensidade, que indica redução  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$  e a partir  $750^\circ\text{C}$  um pico que indica redução da céria.



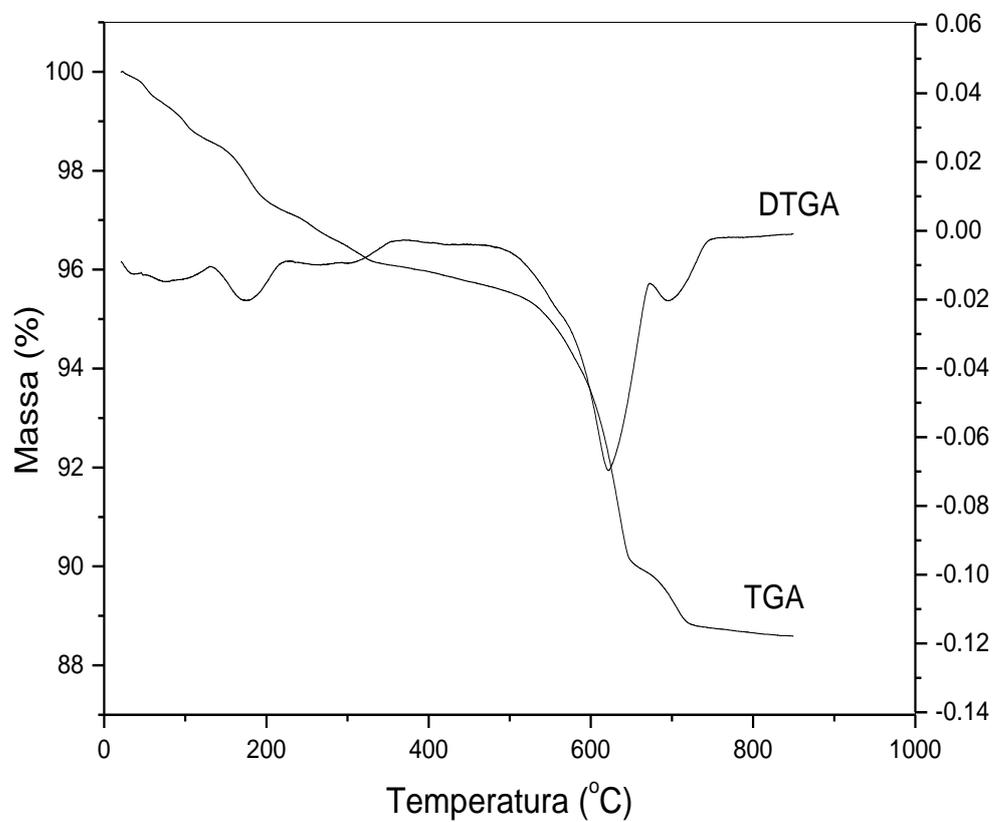
**Figura 4.14** Perfis de RTP para os catalisadores (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (e) 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (f) 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (g)  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a  $350^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.4 Análise Termogravimétrica

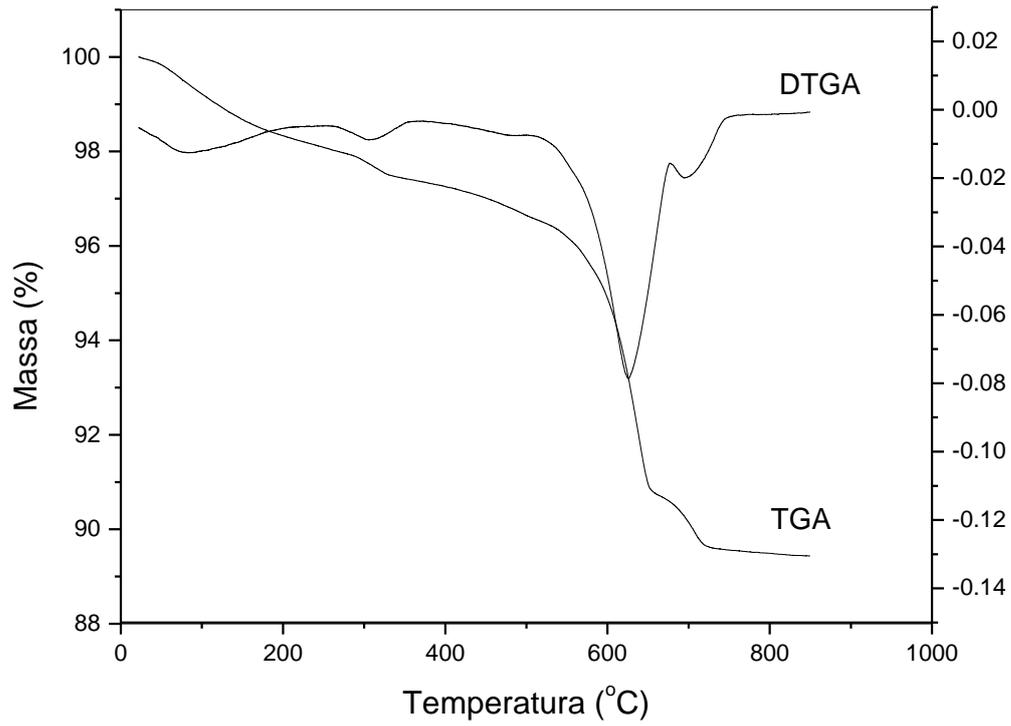
São apresentados nas **Figuras 4.15 a 4.23** os perfis ATG/DATG dos catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , não calcinados e calcinados a  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ .

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente. A eliminação completa ou não desses solventes é realizada por meio de tratamentos térmicos de secagem e calcinação.

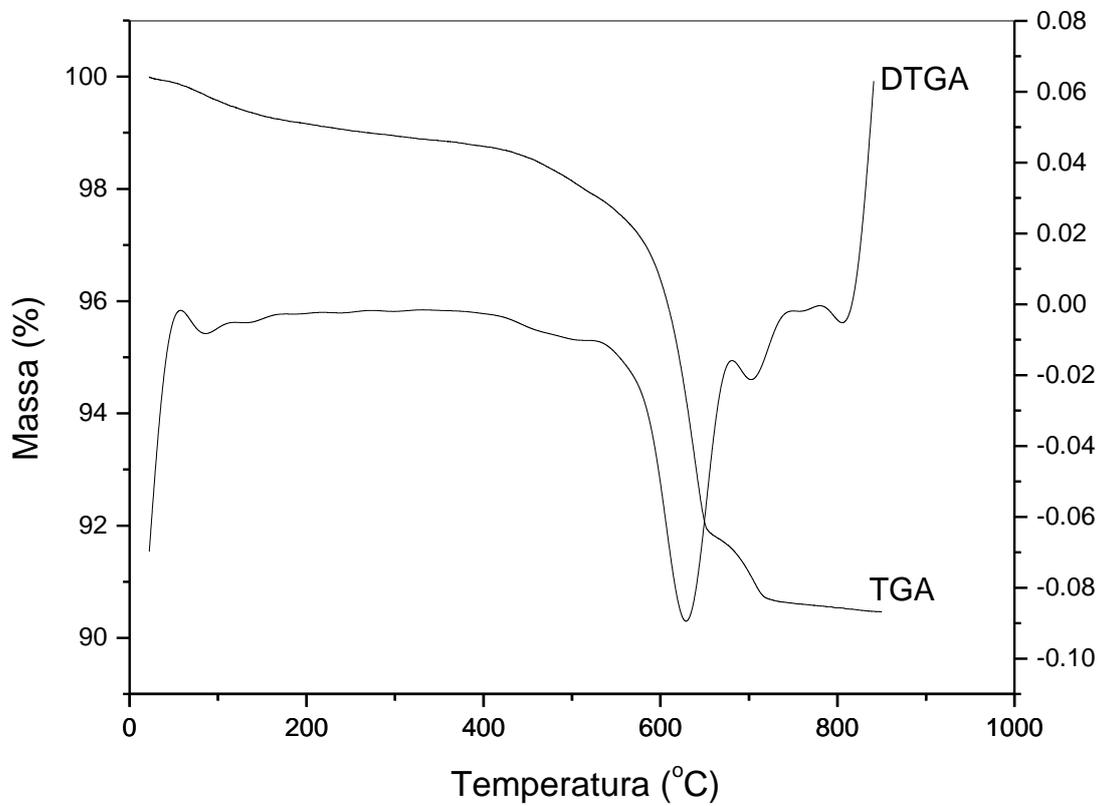
Os perfis de ATG/DATG mostram a presença de vários picos, indicando que ocorreu perda de massa em diferentes regiões de temperatura.



**Figura 4.15** ATG/DATG para o catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado.



**Figura 4.16** ATG/DATG para o catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 200° C.



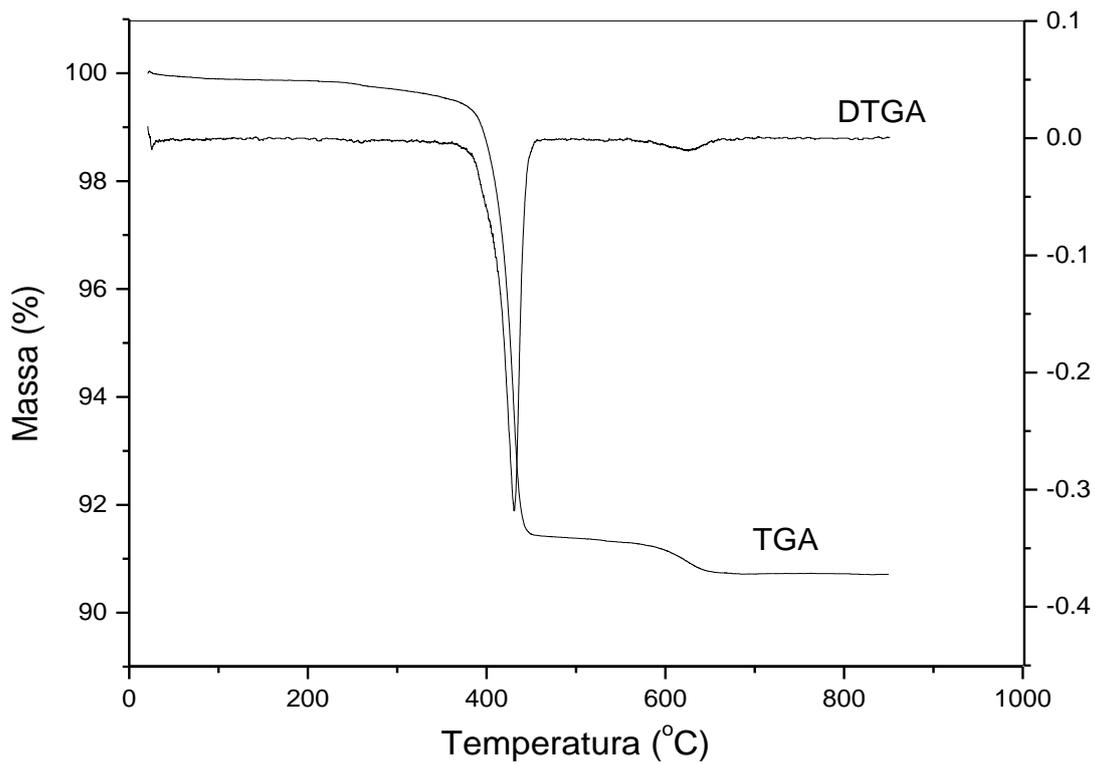
**Figura 4.17** ATG/DATG para o catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 350° C.

Para o catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado (**Figura 4.15**) o perfil ATG/DATG apresentou um pico bem definido, na região de temperatura de 500°C a 700°C com um máximo de temperatura em torno de 600°C, que corresponde a uma perda de massa em torno de 10%. Contudo, com o aquecimento programado, o catalisador perdeu massa de maneira contínua, na região que vai desde a temperatura ambiente até 500°C, correspondendo a uma perda de massa de 5%. O aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 850° C levou a uma perda de massa de 12% em relação ao valor inicial.

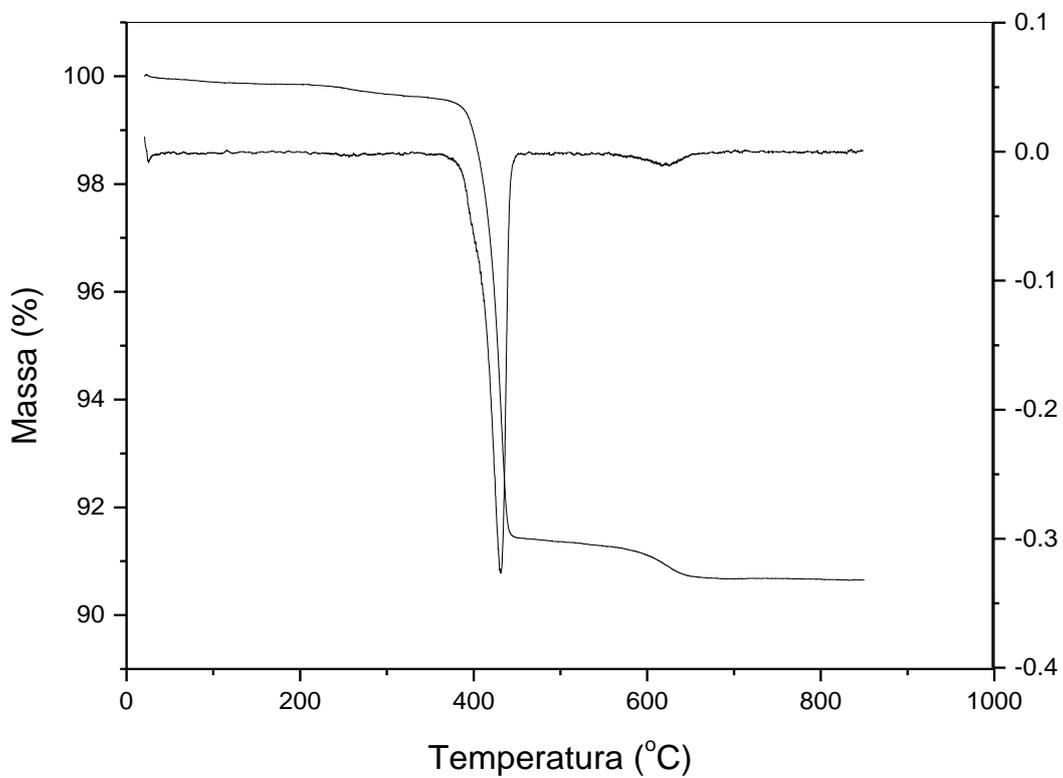
Para o catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 200° C (**Figura 4.16**) o perfil TGA/DTGA apresentou um pico bem definido, na região de temperatura de 550°C a 700°C com um máximo de temperatura em torno de 600° C, que corresponde a uma perda de massa em torno de 9%. Contudo, com o aquecimento programado, o catalisador perdeu massa de maneira contínua, na região que vai desde a temperatura ambiente até 550°C, correspondendo a uma perda de massa de 4%. O aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 850° C levou a uma perda de massa em relação ao valor inicial de 11%.

Para o catalisador Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 350° C (**Figura 4.17**) o perfil ATG/DATG apresentou um pico bem definido, na região de temperatura de 600°C a 700°C com um máximo de temperatura em torno de 600°C, que corresponde a uma perda de massa em torno de 8%. Contudo, com o aquecimento programado, o catalisador perdeu massa de maneira contínua, na região que vai desde a temperatura ambiente até 600°C, correspondendo a uma perda de massa de 3%. O aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 850°C levou a uma perda de massa em relação ao valor inicial de 10%.

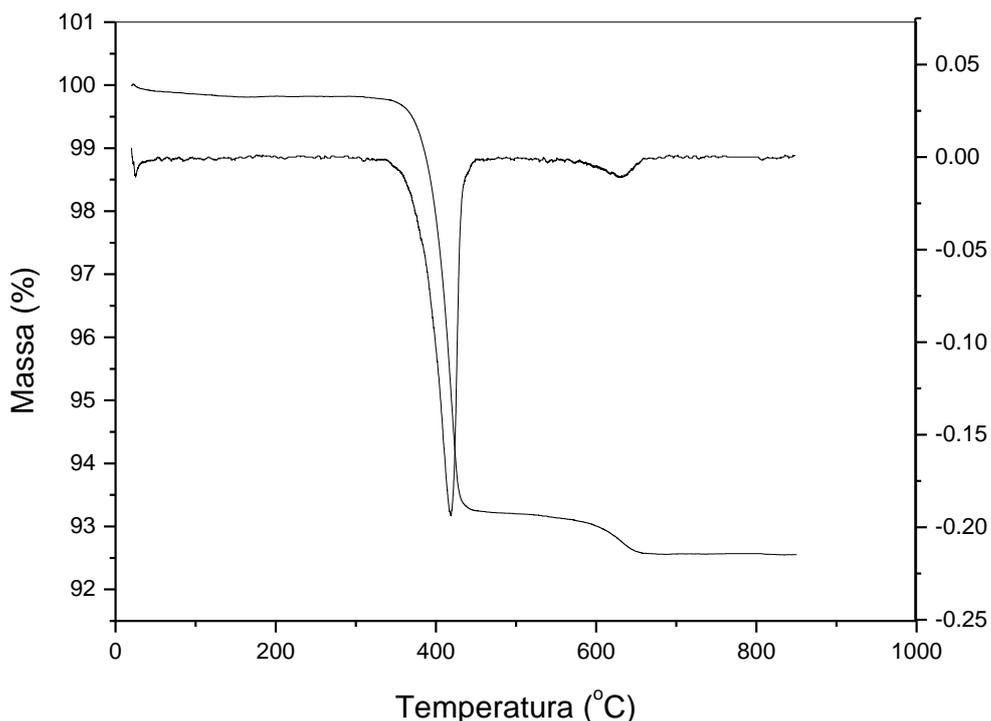
Essas perdas de massa podem ser atribuídas a vaporização da água adsorvida na superfície do catalisador e da volatilização dos sais do precursor metálico.



**Figura 4.18** ATG/DATG para o catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado.



**Figura 4.19** ATG/DATG para o catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 200° C.



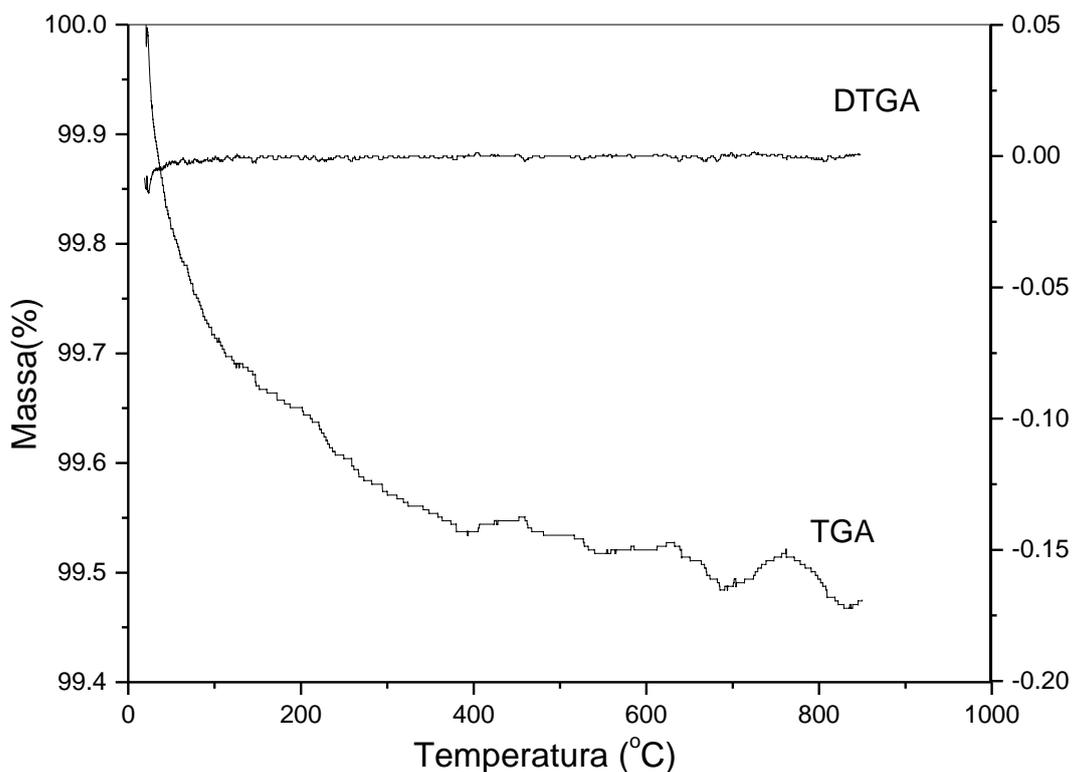
**Figura 4.20** ATG/DATG para o catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 350° C.

Para os catalisadores 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado e calcinado a 200° C (**Figura 4.17 e 4.18**) os perfis ATG/DATG apresentaram um pico bem definido, na região de temperatura de 380° C a 450° C com um máximo de temperatura em torno de 400° C, que corresponde a uma perda de massa em torno de 9%. Contudo, com o aquecimento programado, o catalisador perdeu massa de maneira contínua, na região que vai desde a temperatura ambiente até 400° C, correspondendo a uma perda de massa de 0,8%. Desta forma, o aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 850° C levou a uma perda de massa em relação ao valor inicial em torno de 9,5%.

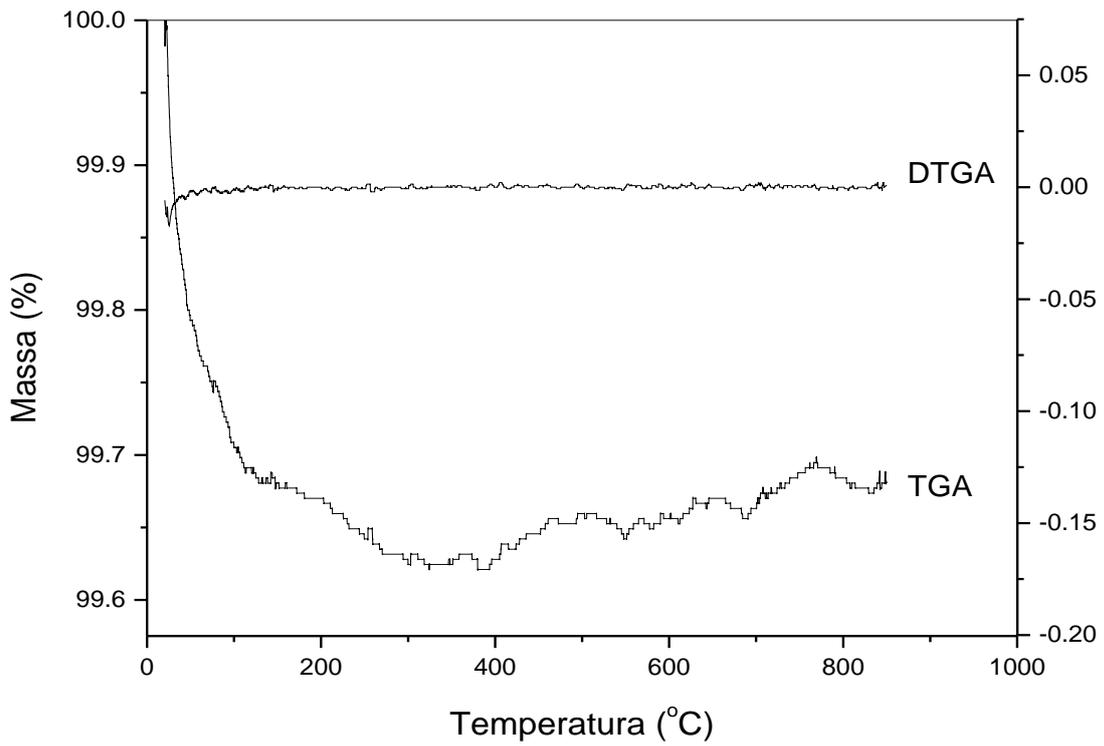
Para o catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 350° C (**Figura 4.19**) o perfil ATG/DATG apresentou um pico bem definido, na região de temperatura de 380° C a 450° C com um máximo de temperatura em torno de 400° C, que corresponde a uma perda de massa em torno de 7%. Contudo, com o aquecimento programado, o catalisador perdeu massa de maneira contínua, na região que vai desde a temperatura ambiente até 400° C, correspondendo a uma perda de massa menor que 0,5%. Desta forma, o aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 850° C levou a uma perda de massa em relação ao valor inicial de 7,5%.

A perda de massa pode ser atribuída a vaporização da água adsorvida na superfície do catalisador e a volatilização dos sais do precursor metálico.

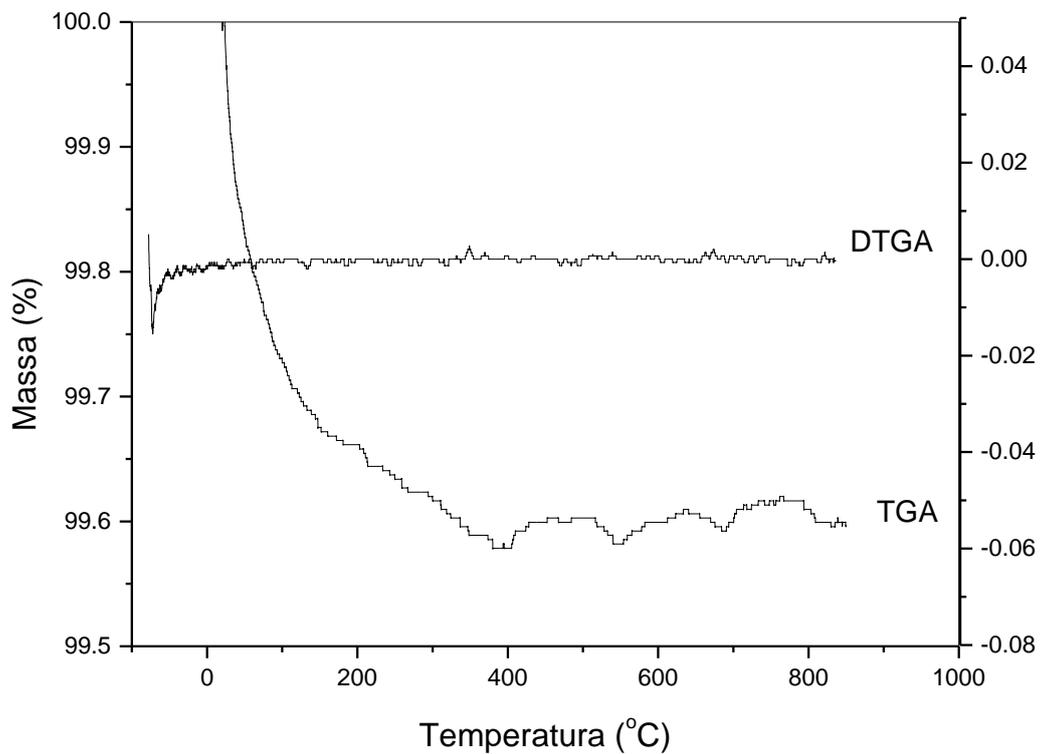
A perda de massa é menor para os catalisadores 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, principalmente quando calcinado a 350° C, faixa que vai da temperatura ambiente até 400° C. Como os catalisadores passaram por etapas de calcinação na fase de preparação e o solvente utilizado foi água deionizada, essa perda pequena de massa pode ser atribuída a retirada prévia do solvente durante o preparo dos mesmos. Deve-se considerar ainda que, a melhor temperatura de calcinação para estes catalisadores seria 400° C, dada pela curva de DTGA. Como o catalisador foi calcinado a 350° C, o solvente presente na superfície já teria volatilizado na fase de preparação.



**Figura 4.21** ATG/DTGA para o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinado.



**Figura 4.22** ATG/DATG para o catalisador  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado a  $200^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.23** ATG/DATG para o catalisador  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado a  $350^\circ\text{C}$ .

As **Figuras 4.21 a 4.23** apresentam respectivamente os perfis de TGA/DTGA dos catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  não calcinados, calcinados a  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ . A análise dos perfis dos catalisadores mostra que não ocorreram perdas significativas de massa, com o aquecimento programado. A perda percentual de massa observada com o aquecimento das amostras desde a temperatura ambiente até  $850^\circ\text{C}$ , foi de 0,47%, 0,38% e 0,42% respectivamente. Essas perdas podem ser atribuídas a vaporização da água adsorvida na superfície dos catalisadores óxidos mistos, que foi o solvente utilizado na preparação dos mesmos.

## 4.2 Ensaaios experimentais

Todos os catalisadores preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente e óxidos comerciais, foram avaliados quanto à sua atividade na degradação do corante reativo azul 5G.

Os testes foram realizados com duração máxima de 60 min, em um reator batelada equipado com lâmpada a vapor de mercúrio de 125W, soluções na faixa de 70 ppm, agitação magnética, borbulhamento de ar numa vazão de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  e na presença de 1g de catalisador em 500 mL de solução sintética do corante reativo azul 5G.

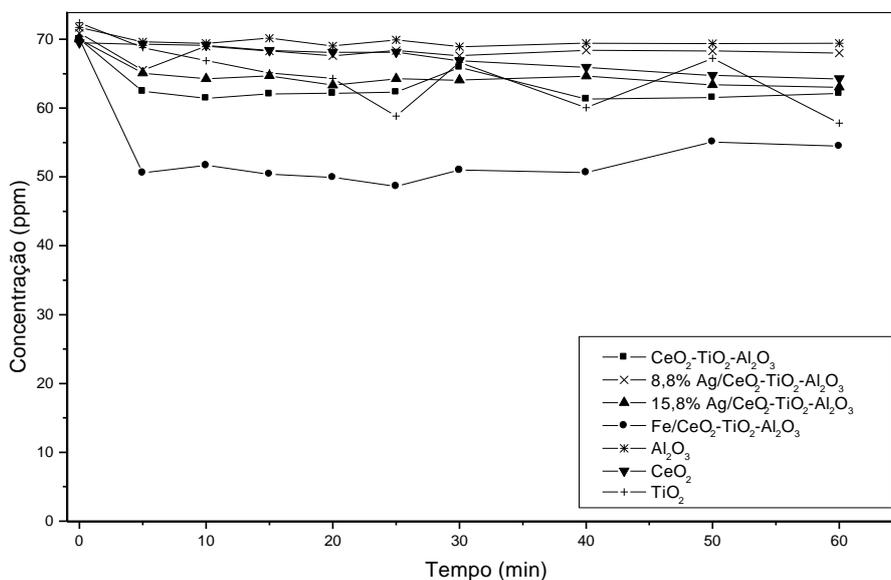
Antes dos testes catalíticos propriamente ditos foram realizados testes de descoloração na ausência de luz para verificar a existência de adsorção do corante pelo catalisador (testes de adsorção) e, também testes de descoloração do corante reativo azul 5G somente com a presença de luz.

### 4.2.1 Testes de Adsorção

#### a. Catalisadores Óxidos Mistos

São apresentados na **Figura 4.24** os resultados obtidos com os testes de descoloração do corante reativo azul 5G pelos catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8% Ag/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Fe/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8% Ag/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, e pelos óxidos comerciais  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  somente secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas.

Os resultados obtidos nas condições do teste, indicam que o  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentam os maiores índices de adsorção, aproximadamente 30,5% e 20,1%, respectivamente, para 1 hora de reação, enquanto que  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  apresentaram uma adsorção média, em torno de 12,4%, 10%, 7,5% e 7,5%, respectivamente para o mesmo tempo de reação, já o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou o menor índice de adsorção, em torno de 3,7% para 1 hora de reação.



**Figura 4.24** Testes de descoloração, na ausência de luz, para o  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , não calcinados.

São apresentados na **Figura 4.25** os resultados obtidos com os testes de descoloração do corante reativo azul 5G pelos catalisadores  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, e pelos óxidos comerciais  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados a  $200^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Os resultados obtidos nas condições do teste, indicam que o  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentam os maiores índices de adsorção, aproximadamente 50,0% e 28,5%, respectivamente, para 1 hora de reação, enquanto que  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram uma adsorção média, em torno de 10% e 7,0%, respectivamente para o mesmo tempo de reação, já o 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e

CeO<sub>2</sub> apresentaram o menor índice de adsorção, em torno de 1,3%, 4,4% e 2,3% para 1 hora de reação.

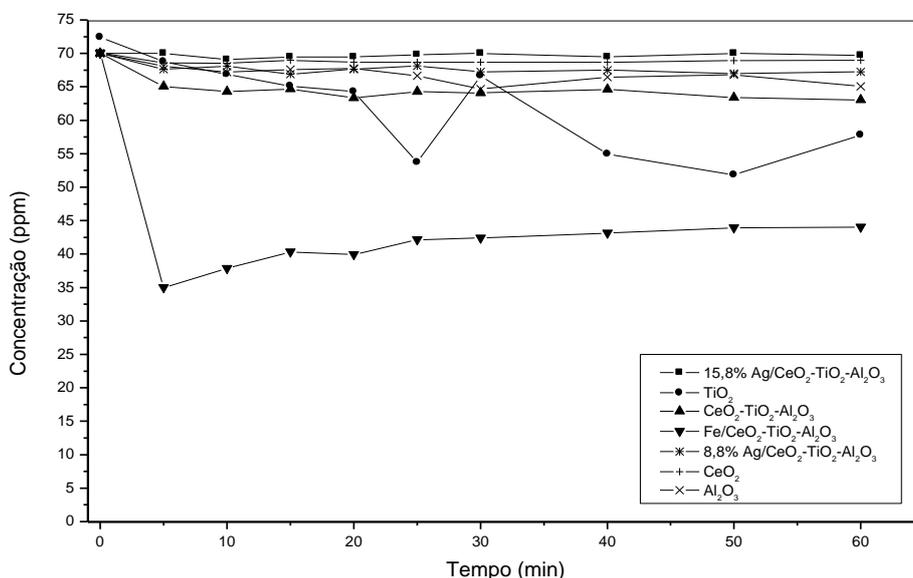
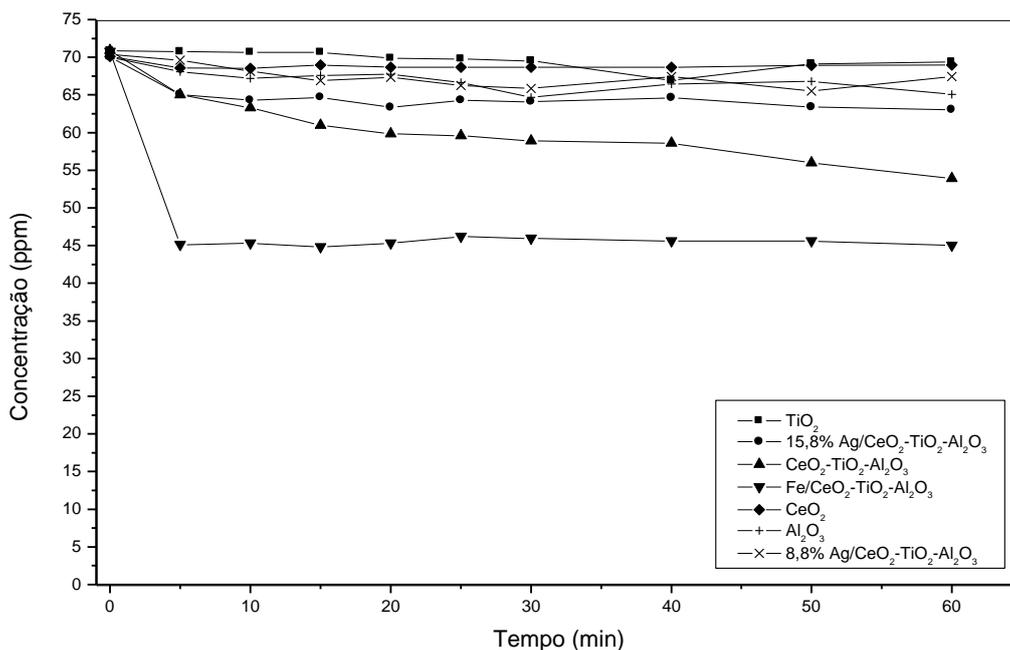


Figura 4.25 Testes de descoloração, na ausência de luz, para o CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 200° C

São apresentados **Figura 4.26** apresenta os resultados obtidos com os testes de descoloração do corante reativo azul 5G pelos catalisadores CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, e pelos óxidos comerciais CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 350°C por 5 horas.

Os resultados obtidos nas condições do teste, indicam que o Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam os maiores índices de adsorção, aproximadamente 36,4% e 24,00%, respectivamente, para 1 hora de reação, enquanto que e 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram uma adsorção média, em torno de 10%, 7,6% e 6,4% respectivamente para o mesmo tempo de reação, já o TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> apresentaram o menor índice de adsorção, em torno de 5,5% e 2,3% para 1 hora de reação.



**Figura 4.27 Testes de descoloração, na ausência de luz, para o CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 350° C.**

Para os catalisadores TiO<sub>2</sub> a maior porcentagem de descoloração é verificada para o catalisador é calcinado a 200° C e a menor para o catalisador calcinado a 350° C, sendo que este último apresenta maior área superficial específica era esperado que possuísse maior adsorção, porém a baixa adsorção pode ser atribuída à cristalinidade do catalisador verificada pela Difração de Raios X, que indica a formação de estruturas cristalinas como Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, que não aparecem nos catalisadores não calcinados e calcinados a 200° C, que podem dificultar a adsorção do corante na superfície catalítica.

Para os catalisadores CeO<sub>2</sub>, a porcentagem de descoloração é igual para os catalisadores calcinados a 200° C e a 350° C, porém é maior para o catalisador não calcinado, podendo ser atribuído ao fato de que este possui maior área superficial específica.

A porcentagem de descoloração para o catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta com o aumento da área superficial específica.

Para o catalisador CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a maior influência na porcentagem de descoloração possivelmente são as estruturas cristalinas dos catalisadores, pois para os catalisadores calcinados a 200° C e a 350° C a área superficial específica são bem

semelhantes, porém a presença de  $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  no catalisador calcinado a  $200^\circ\text{C}$  podem dificultar a adsorção do corante.

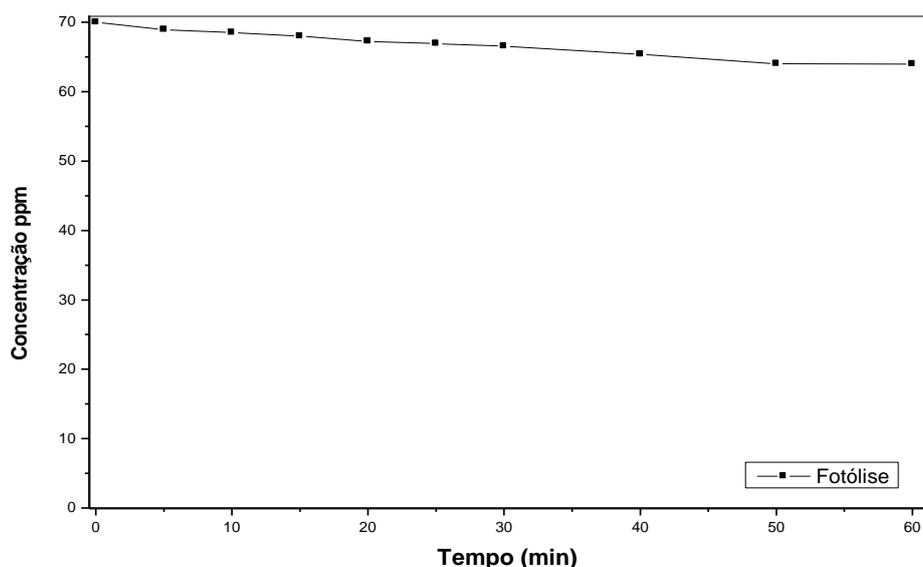
Os catalisadores  $8,8\%\text{Ag}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a  $200^\circ\text{C}$  e a  $350^\circ\text{C}$  possuem área superficial específica e estrutura cristalina iguais, porém a porcentagem de descoloração é menor para o calcinado a  $200^\circ\text{C}$ . Verifica-se resultado semelhante para o catalisador  $\text{Fe}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no entanto, a porcentagem de descoloração é maior para o catalisador calcinado a  $200^\circ\text{C}$ .

O catalisador  $15,8\%\text{Ag}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada a  $200^\circ\text{C}$  possui menor porcentagem de adsorção, no entanto possui a maior área superficial específica. As estruturas cristalinas dos catalisadores não calcinados e calcinados a  $200^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$  são diferentes, podendo influenciar na adsorção das moléculas de corante.

#### **4.2.2 Testes de Descoloração na Ausência dos Fotocatalisadores – Fotólise**

Os resultados obtidos com os testes de descoloração de uma solução aquosa 70 ppm, do corante reativo azul 5G na ausência dos catalisadores e na presença de irradiação ultravioleta, fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 125 Watts em diferentes tempos de reação são apresentados na **Figura 4.28**.

Os resultados indicam uma descoloração de 8,59% da solução 70 ppm de corante reativo azul 5G, para 1 hora de reação.

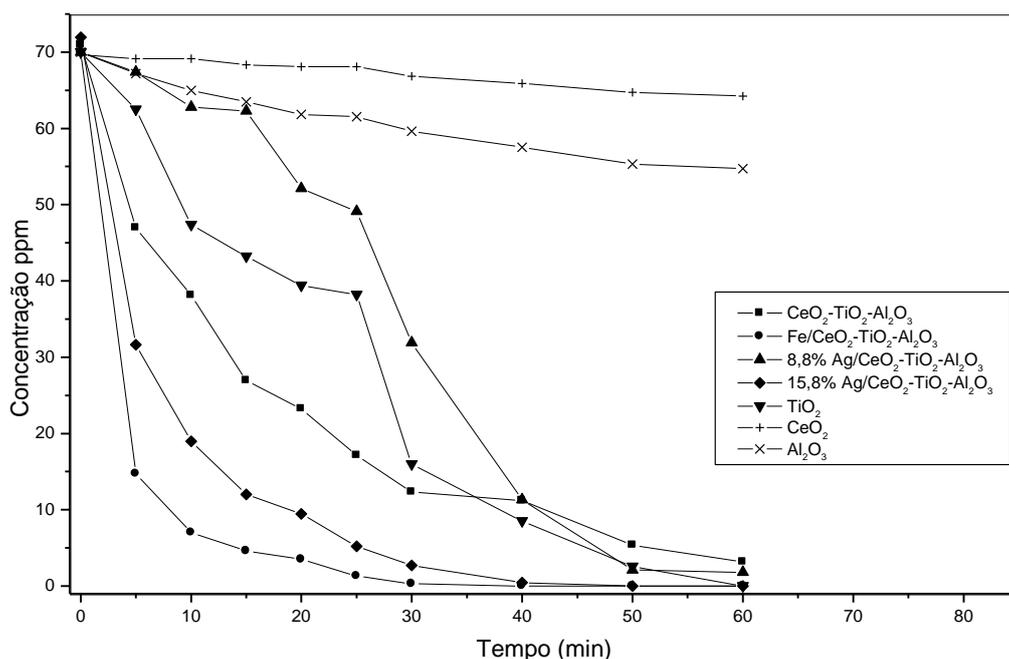


**Figura 4.28** Testes de descoloração, na ausência de catalisador, na presença de luz ultravioleta (125W)

#### 4.2.3 Degradação Fotocatalítica de Corante Azul Reativo 5G

A descoloração da solução de corante reativo azul 5G obtida pelo processo catalítico para os catalisadores  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , preparados pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, somente secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas são mostrados na **Figura 4.29**. Os testes foram realizados na presença de luz ultravioleta, fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

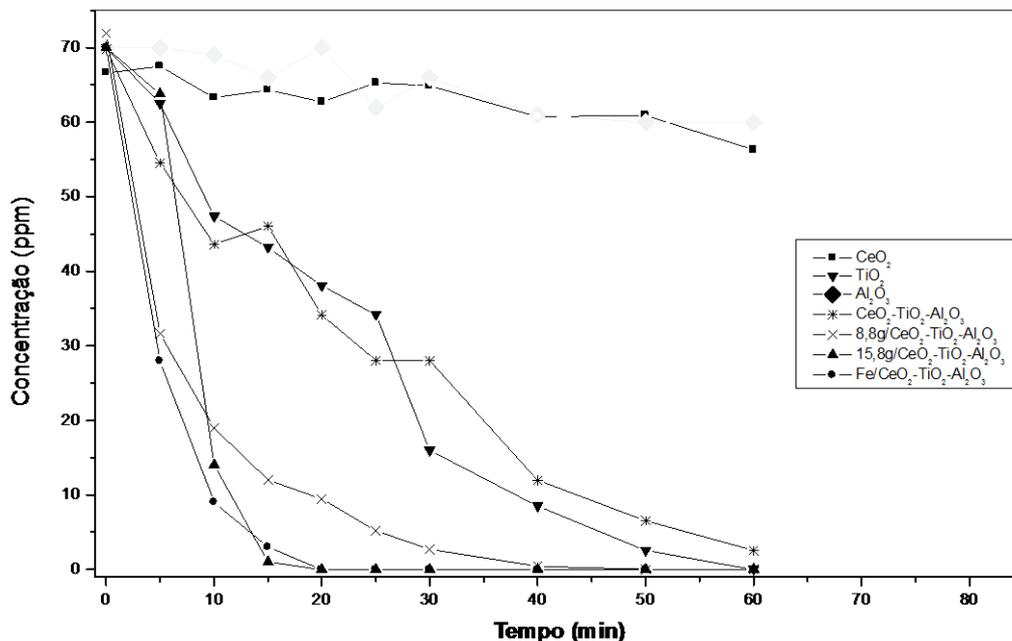
Observa-se da **Figura 4.29** que para os catalisadores  $\text{TiO}_2$ , 15,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , nas condições do teste que a descoloração de 100% da solução de 70 ppm do corante reativo azul 5G ocorre rapidamente, mas em diferentes tempos de reação. O tempo de descoloração obedeceu a seguinte ordem:  $\text{Fe/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < 15,8\% \text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ . Os catalisadores  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 8,8%  $\text{Ag/CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apresentaram uma descoloração de 7,8%, 21,8%, 95,5% e 99,7% respectivamente.



**Figura 4.29** Descoloração do corante azul reativo 5G utilizando os catalisadores CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não calcinados.

A descoloração da solução de corante reativo azul 5G obtida pelo processo catalítico para os catalisadores CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, calcinados a 200°C por 3 horas pode ser observada na **Figura 4.30**. Os testes foram realizados na presença de luz ultravioleta, fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

Observa-se da **Figura 4.30** para os catalisadores TiO<sub>2</sub>, 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a descoloração de 100% da solução de corante, em que o tempo de descoloração obedeceu a seguinte ordem: Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub>. Os catalisadores CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentaram uma descoloração de 15,51%, 14,29%, e 96,35% respectivamente.



**Figura 4.30** Descoloração do corante azul reativo 5G utilizando os catalisadores CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 200° C.

A descoloração da solução de corante reativo azul 5G obtida pelo processo catalítico para os catalisadores CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pelo método de impregnação consecutiva com excesso de solvente, calcinados a 350° °C por 5 horas pode ser observada na **Figura 4.31**. Os testes foram realizados na presença de luz ultravioleta, fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

Observa-se da **Figura 4.31** para os catalisadores TiO<sub>2</sub>, 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a descoloração de 100% da solução de corante, em que o tempo de descoloração obedeceu a seguinte ordem: 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 8,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub>. Os catalisadores CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentaram uma descoloração de 8,2%, 21,6%, e 96,4% respectivamente.

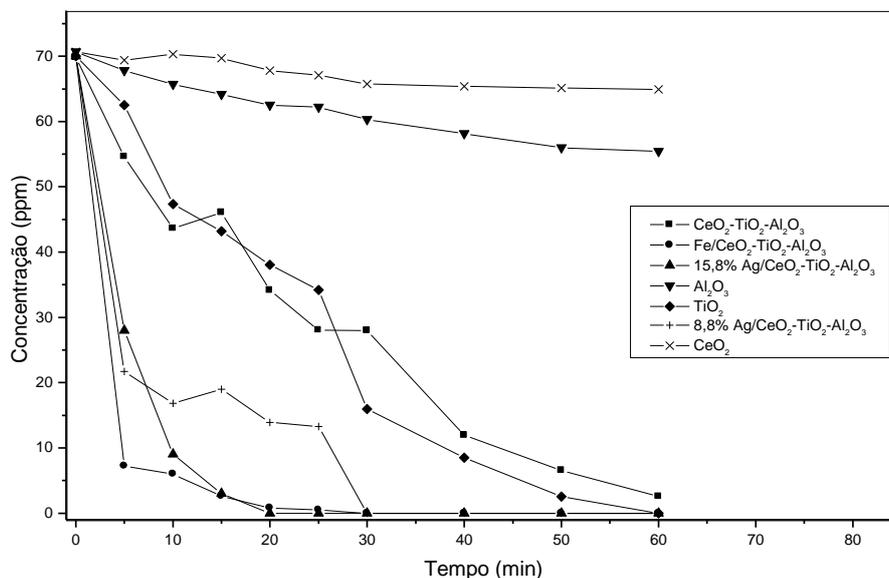


Figura 4.31 **Descoloração do corante azul reativo 5G utilizando os catalisadores CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 350° C.**

Observa-se pelas **Figuras 4.29 a 4.31** que o catalisador de óxidos mistos apresenta um desempenho semelhante a titânia pura, descolorindo em torno de 96% da solução de corante em 1 hora de reação, enquanto a titânia pura descolore 100%. Porém, com a adição de prata ou ferro, o tempo de descoloração diminui, sendo próximo de 15 minutos para Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20 minutos para 15,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 200° C.

Para os catalisadores TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verifica-se que não ocorre variação no tempo de descoloração com as diferentes temperaturas de calcinação, embora este tratamento térmico tenha provocado modificações na área superficial específica, e nas difração de Raios X e exerceu influência na variação da porcentagem de descoloração na ausência de luz para estes catalisadores. Possivelmente as estruturas cristalinas presentes nos catalisadores com menor área superficial específica favoreçam a descoloração fotocatalítica nas condições em que os testes foram realizados.

Os catalisadores 8,8%Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem características semelhantes de área superficial específica e DRX após a calcinação independente da temperatura que foram calcinados, porém o tempo de descoloração fotocatalítica para o catalisador

calcinado a 350° C é menor, possivelmente porque em temperaturas mais altas de calcinação há maior eliminação de contaminantes voláteis na superfície do catalisador, favorecendo a reação.

Os catalisadores Fe/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 200° C e a 350°C possuem área superficial específica e DRX semelhantes e tempo de descoloração fotocatalítica iguais.

O catalisador 15,8% Ag/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 200° C apresentou o menor tempo de descoloração, sendo o que possui maior área superficial, porém a menor porcentagem de adsorção.



## 5. CONCLUSÃO

Para as condições de testes realizados,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puros, calcinados ou não apresentaram baixa atividade catalítica. O catalisador de óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  levou a resultados semelhantes ao apresentado pelo  $\text{TiO}_2$  puro, para a descoloração do corante reativo azul 5G, com remoção da cor em torno de 96%, sendo que para o  $\text{TiO}_2$  foi de 100% para 1 hora de reação.

A adição de Ag ou Fe aos óxidos mistos aumenta a velocidade de descoloração da solução de corante. Com exceção do 8,8%Ag/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que apresenta 99,74% de remoção de cor, quando não calcinado, todos os catalisadores de óxidos mistos promovidos com Ag e Fe apresentam 100% de descoloração da solução de corante para 1 hora de reação.

O tratamento térmico de calcinação não provoca mudança significativa na área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores. Para os catalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  o tempo de descoloração fotocatalítica se mantém o mesmo, independente da temperatura de calcinação. Contudo, modifica a estrutura cristalina, que também é modificada pela quantidade de metal adicionado.

Os catalisadores possuem características texturais bastante distintas entre si, sendo que nem sempre o que possui maior área superficial específica apresenta melhor tempo de descoloração fotocatalítica, indicando que, além destas, a estrutura cristalina e temperatura de calcinação exercem forte influência nos resultados obtidos.

Através de DRX pode-se verificar que todos os catalisadores óxidos mistos, independente da temperatura de calcinação, apresentam a forma cristalina cerianite. Os catalisadores promovidos com ferro apresentam titânia nas formas brookite e anatase, e ainda bastante presença do metal nas estruturas cristalinas. Os catalisadores promovidos com prata apresentam menos estruturas cristalinas contendo o metal.

Os melhores resultados foram obtidos para os catalisadores 15,8%Ag/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Fe/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , calcinados a 200° C, que levaram a uma remoção de 100% da cor da solução de corante em 15 minutos e 20 minutos respectivamente.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFAYA, A. A. S., KUBOTA, L. T., “*A Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo de Sol-Gel na Construção de Biossensores*” ,Química Nova, v 25, 2002.

ANDRADE, F. Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativado e um Polieletrólito Orgânico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ARSLAN-ALATON, I., DOGRUEL, S., “*Pré-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes*”, Journal of Hazardous Materials, v 112, pp 105-113, 2004

ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; ALHADRAMI, S., “*Degradation of Methyl Red using Fenton’s reagents and the effect of various salts.*” Dyes and Pigments, v. 69, pp. 74 -78. ,2006.

BANAT, I. M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R., “*Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review*” ,Bioresource Technology, v 58, pp 217-227, 1996.

BAPTISTA, I.E.. Avaliação da Toxicidade de Efluentes Gerados em uma Indústria Têxtil Catarinense. Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,2001.

BOLZON, L. B., SOUZA, J. R., PRADO, A. G. S., “*Aplicação de um Semicondutor em Fotocatálise para Laboratórios de Ensino de Química*”, Revista Brasileira de Ensino de Química , pp1-26, 2006.

CYBULSKI, A.; MOULLJN, J.,A., “*Structured Catalysts and Reactors*”, New York, 1998

CHOU, K., TSAI, J., LO, C., “*The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash*” Bioresource Technology, v 78, pp 217-219, 2001

COLPINI, L.M.S. Estudo e Aplicações dos Óxidos SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos Óxidos Mistos V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ TiO<sub>2</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtidos Pelo Método Sol-Gel . TeseDoutorado–Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

CULLITY, B. D., “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DEZOTTI, M. “*Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados*”. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ, 2003.

DUTTA, K., MUKHOPADHYAV, S., BHATTACHARJEE, S., CHAUDHURI, B.,  
“*Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction*”, Journal of Hazardous Materials, v 84, pp 57-71, 2001.

FERNÁNDEZ, A, LOSSALETTA, G., JIMÉNEZ, V.M., JUSTA, A, GONZALES-ELIPE, A.R., HERMANN, J.M., TAHIRE, H. AND AIT-ICHOU, Y., Applied Catalysis B: Environmental, v. 7, p. 49-63, 1995.

FIGUEIREDO, J. L e RIBEIRO, F. R., 1987, “Catálise Heterogênea”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

FIGUEIREDO, J. L. e ROMÔA RIBEIRO, F., 1988, “Catálise Heterogênea”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

GEORGIU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, A., GIMOUHOPOULOS, K.,  
“*Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide*”, Dyes and Pigment, v.52, pp.69–78, 2002.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B., “Corantes Têxteis”, Química Nova, v.23, pp. 71-78. , 2000.

JCPDS. 1995, Joint Committee of Powders Diffraction Standards.

KIRIAKIDOU, F., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., “*The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes*”, Catalysis Today, v 54, pp 119-130, 1999.

KITANO M., MATSUOKA M., UESHIMA M., ANPO, M., ”*Recent development in titanium oxide-based photocatalysts*” Applied Catalysis, v. 325, 2007, pg. 1-14.

KONSTANTINOY, I.K., ALBANIS, T.A., “*TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review*”, Applied Catalysis B, v. 49, pp. 1-14, 2004.

HAMAL D. B, KLABUNDE K. J, ”*Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO<sub>2</sub>*” Journal of Colloid and Interface Science, v. 311, pg. 514-522 , 2007.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D., HUNGRÍA, A. B., MARTINÉZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCIA, M., CORONADO, J. M., CONESA, J. C., SORIA, J., “*EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO<sub>2</sub> nanoparticles employed for toluene photooxidation*”, Applied Catalysis B: Environmental, v 50, p 167-175, 2004.

HOUK, V. S., “*The genotoxicity of industrial wastes and effluents: A review*”, Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, v 277, pp 91-138, 1992.

KING, T.A., LI, X., “*Spectroscopic studies of sol-gel-derived organically modified silicates*”, Journal of Non-Crystalline Solids, v.204, p.235, 1996.

- LEÃO, M.M.D.; CARNEIRO, V.C.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SAORES, A.F.S.; NETO, M.L.F.. Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas. Segrac Editora e Gráfica Limitada. MG. Belo Horizonte. (2002).
- LEDAKOWICZ , S., SOLECKA, M., ZYLLA, R. “*Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes*”, Journal of Biotechnology, v. 89, pp175–184, 2001.
- LEE, C., YOON, J., GUNTEN, U., “*Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide*”, Water Research, v 41, pp 581-590, 2007.
- LIZAMA, J. F., BAEZA, J., MANSILLA, H. D. “*Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions*” Catalysis Today, v 76, p 235-246, 2002.
- MACHADO,L.L., Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.
- MALINOWSKA, B., WALENDZIEWSKI, J., ROBERT, D., WEBER, J. V., STOLARSKI, M., “*The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels*”, Applied Catalysis B: Environmental, v 46, pp 441-451, 2003.
- MARTINS, T.S., HEWER, T. L. R., FREIRE, R. S., “*Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais*”, Química Nova, v 30, 2007.
- NARAYANAN, R.C., SRINIVASAN, S., DATYE, A.K., GORTE, R., BIAGLOW, A., “*The effect of alumina structure on surface sites for alcohol dehydration.*”, Jornal of Catalysis, v. 138, p.659-674, 1992.
- NEPPOLIAN, B., CHOI, H.C., SAKTHIVEL, S., ARABINDOO, B., MURUGESAN,V.,” *Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4* “, Chemosphere, v46, pp1173-1181, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W.F., “*A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*”, Química Nova, v 21, 1998.
- OLIVEIRA, G. G., Catalisadores sol-gel aplicados na degradação de corantes de indústrias têxteis. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- PRADO, A. G. S., MIRANDA, B. S., JACINTHO, G. V. M., “*Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface*”, Surface Science, v 542, pp 276-282, 2003
- ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., “*Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*”, Bioresource Technology, v 77, Pages 247-255, 2001

RODELLA, C.B., Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub>, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SAUER, T., Tratamento de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica Seguida por Adsorção em Carvão Ativado. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SOARES, J.L., Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOUZA, C.R.L.; ZAMORA, P.P., “*Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio*”, Química Nova, v 25, pp 226-228, 2005.

STYLIDI, M.; KONARIDES, D. L.; VERYKIOS, X. E. “*Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*”. Applied Catalysis B: Environmental, v.47, p. 189-201, 2004.

SU, C., HONG, B.-Y., TSENG, C.-M., “*Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*” Catalysis Today, v 96, p 119-126, 2004.

TAMBOSI, J. L., Remediação de efluente da indústria têxtil de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HIRANAGA, T.” *Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes*”, Water Research, v. 34, pp 237-333, 2000.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., “*Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes*”, Journal of Hazardous Materials, v 126, pp 86-90, 2005

UEDA, A.C., Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corante Têxteis Catiônicos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VALENTE, J.P.S.; ARAÚJO, A.B.; BOZANO, D.F.; PADILHA, P.M.; FLORENTINO, A.O., “*Síntese e caracterização textural do catalisador CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio*” Eclética Química, 2005, vol 30, n°4.

XU, W. A., GAO, Y., LIU, H. Q.

“*The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*” Journal of Catalysis, V 207, p 151-157, 2002.