



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

TiO₂:Ce obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo- corante

Caroline Gomes de Sousa Vieira

*João Pessoa – PB - Brasil
Dezembro/2015*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

TiO₂:Ce obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo- corante

Caroline Gomes Vieira Bezerra

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de materiais pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientador (a): Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro/2015

B574t Bezerra, Caroline Gomes Vieira.

TiO₂: Ce obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo-corante / Caroline Gomes Vieira Bezerra.- João Pessoa, 2015.

67f. : il.

Orientadora: Ieda Maria Garcia dos Santos

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT

1. Engenharia de materiais. 2. TiO₂. 3. Anatase. 4. Rutilo. 5. CeO₂. 6. Fotodegradação. 7. Corante aniônico.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TiO₂ PURO E DOPADO COM 1% E 2% DE CeCO₂ OBTIDO PELO MÉTODO DOS
PRECURSORES POLIMÉRICOS APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE UM AZO-
CORANTE**

Por

CAROLINE GOMES DE SOUSA VIEIRA

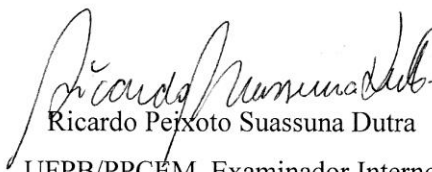
submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPCEM da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Avaliado em 16 de dezembro de 2015 pela banca examinadora composta por:



Profa. Dra. Ieda Garcia dos Santos
UFPB/PPCEM, Presidente-Orientador



Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
UFPB/PPCEM, Examinador Interno



Marcia Rejane Santos da Silva
UFPB/CCEN, Examinadora Externa

*"A sutileza do pensamento consiste em descobrir a
semelhança das coisas diferentes e a diferença das coisas
semelhantes".*

(Montesquieu)

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pelo dom da vida e á minha família, pelo apoio incontável para realização de mais um sonho e pelas incansáveis palavras de força que não me deixaram desanimar.

Agradecimentos

A Deus, pois sem ele nada somos.

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e minhas irmãs pelo amor depositado e o apoio durante todo esse tempo.

A Ramon, meu esposo, pelo apoio e a ajuda durante essa trajetória.

Ao nascimento de Maria Eduarda, presente de Deus.

Ao Prof. Dr. Severino Jackson.

À Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos pela confiança e orientação.

À Dr^a. Danielly Melo e Kleber Moura, pelas contribuições na pesquisa.

Aos demais membros do LACOM, em especial, aos que me ajudaram: Arnayra Brito, Laís Chantelle, Alex, Luzia, Juliana Kelly, Thiago.

Aos meus colegas de mestrado, em especial, Roberta, Suylan, Polianna, Rosiane.

À banca examinadora.

Título: $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo-corante.

Autor: Caroline Gomes Vieira Bezerra.

Orientador: Prof. (a). Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos.

Resumo

A contaminação de águas tem sido um dos maiores problemas da sociedade, sendo que várias tecnologias têm sido recentemente estudadas para o tratamento de efluentes de águas industriais. Os processos oxidativos avançados têm sido recentemente estudados por apresentar resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos orgânicos. Com esse intuito, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar partículas de TiO_2 e TiO_2 dopadas com 1 e 2 % de óxido de cério para aplicação em fotocatalise, utilizando o corante Amarelo Ouro Remazol (RNL) como substrato modelo para o teste da atividade fotocatalítica. Para a síntese dos materiais foi utilizado o método Pechini-modificado e os fotocatalisadores foram tratados termicamente com e sem atmosfera de O_2 em diferentes intervalos de temperatura. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman. As fases obtidas, anatase e rutilo, foram bastante sensível à dopagem e ao tratamento térmico realizado antes do processo de cristalização. O TiO_2 puro apresentou melhor desempenho comparado ao TiO_2 dopado com óxido de cério, sendo que o aumento na concentração do dopante levou a uma redução na atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: TiO_2 , anatase, rutilo, CeO_2 , fotodegradação, corante aniônico.

Título: TiO₂:Ce obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo-corante.

Autor: Caroline Gomes Vieira Bezerra.

Orientador: Prof. (a). Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos.

Abstract

The water contamination has been one of the major problems of society, and various technologies have been recently studied for the treatment of sewage and industrial waste water. Advanced oxidation processes have been studied recently by the satisfactory results in the removal of various organic compounds. To that end, the main objective of this work was to synthesize particles of TiO₂ and TiO₂ doped with 1 and 2% cerium oxide for application in photocatalysis, using the dye Remazol Yellow Gold (RYG) as a model substrate for testing the photocatalytic activity. For the synthesis of the material was used, modified Pechini method and photocatalysts were heat treated with or without O₂ atmosphere at different temperature ranges. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) spectroscopy in the visible ultraviolet (UV-Vis) and Raman spectroscopy. The obtained phase, anatase and rutile was very sensitive to the doping and thermal treatment prior to the crystallization process. The pure TiO₂ showed a better performance compared to TiO₂ doped cerium oxide, and the increase in the dopant concentration led to a decrease in the photocatalytic activity.

Key words: TiO₂, CeO₂, photocatalysis, anatase, rutile.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Dióxido de Titânio	2
1.1.1 Anatase	3
1.1.2 Sistema TiO ₂ :Ce	4
1.2 Metodo Pechini modificado	6
1.3 Degradação de corantes	8
1.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	10
1.3.2 Mecanismos de fotocatalise	12
1.4. TiO ₂ :Ce aplicado na fotocatalise	14
2. OBJETIVOS	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Reagentes	18
3.2 Síntese dos precursores	18
3.2.1 Preparação do Citrato de Titânio	18
3.2.2 Obtenção do TiO ₂ e TiO ₂ :Ce	19
3.3 Técnicas de Caracterização	21
3.3.1 Difração de raios X (DRX)	21
3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	22
3.3.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	23
3.3.4. Espectroscopia Raman	23
3.4 Testes fotocatalíticos	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Avaliações da organização a longo alcance	27
4.1.1. Testes iniciais	27
4.2 Avaliação da organização a curto alcance	35
4.3 TiO ₂ aplicado na descoloração da solução contendo o azo-corante	41
4.3.1 Fotodegradação do azo-corante	41
5. CONCLUSÕES	46
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	47

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas cristalinas do TiO_2 . (a) anatase, (b) rutilo ^[15]	2
Figura 2. Estrutura cristalina do anatase ^[42]	4
Figura 3. Representação dos íons Ti^{4+} com a espécie dopante Ce^{4+} na estrutura do anatase ^[57]	6
Figura 4. Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos ^[65] ..	7
Figura 5. Estruturas dos corantes: (a) preto remazol; (b) alaranjado remazol e (c) Remazol amarelo ouro ^[41]	9
Figura 6. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.	12
Figura 7. Esquema de mecanismo direto para fotodegradação ^[92]	14
Figura 8. Diagrama de preparação do citrato de titânio.....	19
Figura 9. Diagrama de preparação dos sistemas $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ pelo método Pechini modificado.	21
Figura 10. Esquema do fotoreator.	25
Figura 11. Imagem do interior do fotoreator.....	25
Figura 12. Difratomogramas de raios X da amostra de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$	27
Figura 13. Difratomogramas de raios X da amostra de TiO_2 com calcinação	28
Figura 14. Difratomogramas de raios X da amostra de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$ com calcinação prévias em atmosfera de O_2 e.....	28
Figura 15. Difratomogramas de raios-X da amostra de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$ com	29
Figura 16. Difrátograma de raios X da amostra de TiO_2 , calcinado sem calcinação prévias em atmosfera de O_2 a 600 °C e 700 °C.....	30
Figura 17. Difrátograma de Raios-X da amostra de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$ calcinados a 600 °C sem calcinação prévias em atmosfera de O_2	30
Figura 18. Difrátograma de Raios-X da amostra de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$ e TiO_2 , calcinado a 700 °C sem calcinação prévias em atmosfera de O_2	31

Figura 19. Difratoograma de Raios-X da amostra de TiO_2 P25.....	32
Figura 20. Difratoograma de raios X dos materiais calcinados a 700°C obtido em equipamento de maior resolução. (a) $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$	33
Figura 21. Espectros de IV das amostras de TiO_2	36
Figura 22. Espectros de IV das amostras de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$	36
Figura 23. Espectros de IV das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$	37
Figura 24. Espectros de UV-Vis das amostras de TiO_2	37
Figura 25. Espectros de UV-Vis das amostras de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$	38
Figura 26. Espectros de UV-Vis das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$	38
Figura 27. Espectros de Raman das amostras de TiO_2	40
Figura 28. Espectros de Raman das amostras de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$	40
Figura 29. Espectros Raman das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$	41
Figura 30. Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação.	42
Figura 31. Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação.	43
Figura 32. Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação.	43
Figura 33. Resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N-).....	44
Figura 34. Quantificação da degradação a 600°C e 700°C	45

Lista de Tabelas

Tabela 1. Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes.	10
Tabela 2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.	11
Tabela 3. Precursores utilizados na síntese dos compostos de TiO ₂	18
Tabela 4. Informações sobre o corante RNL.	23
Tabela 5. Dados para as amostras de TiO ₂ obtidos a partir dos difratogramas.	34
Tabela 6. Energia de <i>band gap</i> das amostras tratadas sem atmosfera de O ₂	39

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- Å:** Ångström (unidade de comprimento, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
- BC:** banda de condução
- BV:** banda de valência
- Ce:** concentração no equilíbrio
- Ci:** concentração inicial
- Cf:** concentração final
- E:** energia
- FWHM:*** do inglês *Full width at half maximum* (Largura a meia altura)
- POA's:** processos oxidativos avançados
- RNL:** remazol amarelo ouro
- rpm:** rotações por minuto no SI ($1 \text{ rpm} = 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$)
- SC:** semicondutor
- TC:** tamanho de cristalito
- W:** massa do catalisador
- V:** volume
- ΔT :** variação da temperatura
- λ :** comprimento de onda
- v:** número de onda

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vem-se aumentando a quantidade de poluentes jogados nas águas provenientes principalmente das indústrias, em especial a indústria têxtil, onde grande parte do seu efluente é composto de corantes, como os do grupo azo ($-N=N-$) que tem o poder de colorir parcialmente as águas prejudicando a fauna e flora da região.

Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm sido extensivamente estudados como alternativas ou como complementos aos processos convencionais de tratamento, atuando na oxidação química de uma vasta gama de substâncias e destruindo moléculas orgânicas poluentes ao invés de simplesmente removê-las para outra fase. POAs são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet OH$), as quais são espécies altamente oxidantes, capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação^[1-2]. Entre as principais vantagens em se utilizar reações heterogêneas, estão o amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser degradados, além de os fotocatalisadores poderem ser reutilizados.

O dióxido de titânio (TiO_2) tem atraído interesse científico e tecnológico devido a suas aplicações em diversas áreas como componentes ativos ou que interconectam dispositivos eletrônicos, óptico-eletrônicos, eletroquímicos, além de aplicações em catálise, sensores de gás, semicondutores de células solares^[3, 4]. É um material com alto índice de refração e pode ser obtido por diversas técnicas. Apresenta-se em três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita^[5]. A anatase é a fase mais aplicada na catálise e na fotocatalise por possuir uma cinética mais favorável.

Alguns óxidos de terras raras, como por exemplo, o óxido de cério (CeO_2) foram bastante utilizados em materiais luminescentes, cerâmicas eletrônicas, pó para polimento, e também como catalisador eficiente em fotocatalise. A adição do cério à estrutura cristalina de TiO_2 , como dopante, é capaz de promover mudanças nas suas propriedades elétricas e mudar sua estabilidade térmica, pois o cério tem a propriedade de substituir o titânio na estrutura cristalina da fase anatase^[6].

O TiO_2 é o semicondutor mais aplicado na fotocatalise, que envolve reações de degradação de compostos por radicais formados na superfície de sólidos semicondutores pela irradiação de luz UV^[7].

No presente trabalho, foram sintetizadas amostras de TiO_2 , e dopados com 1 e 2% de CeO_2 , usando o método Pechini modificado, e aplicação desses materiais na fotodegradação do corante amarelo ouro remazol com o intuito de verificar a eficiência fotocatalítica desses fotocatalisadores frente a esse contaminante orgânico.

1.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalinas diferentes: a forma anatase (estrutura cristalina tetragonal com gap de energia 3,2 eV); a rutilo (tetragonal com gap de energia 3,02 eV) e a brookita (ortorrômbica com gap de energia 2,9 eV)^[8]. Das três fases, o rutilo é a que apresenta a fase mais estável em altas temperaturas, enquanto as outras duas são obtidas a temperaturas mais baixas e tendem a transformar-se em rutilo, mediante aquecimento^[9]. São as fases anatase e rutilo, as formas mais estudadas e as mais utilizadas em diversas aplicações desse semicondutor.

A obtenção do TiO_2 se dá por diversos métodos de síntese como: combustão^[10], sol-gel^[11], hidrotérmica^[12], fase gasosa^[13], etc^[14]. Porém de todos os diversos métodos para obtenção de pós, pode ser citado o método Pechini modificado que foi utilizado também nesse trabalho de pesquisa.

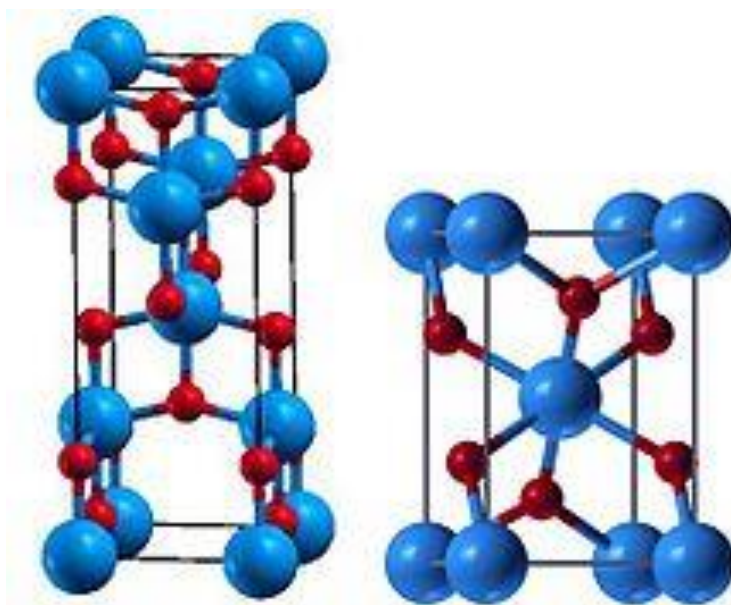


Figura 1. Estruturas cristalinas do TiO_2 . (a) anatase, (b) rutilo^[15].

O TiO_2 é utilizado na fabricação de diversos produtos industriais, como em células solares^[1], camadas ópticas, pigmentos em pinturas, material de recobrimento e também em esmaltes e vidrados para cerâmicas, sensores de gases^[16], protetores de corrosão, dielétricos de alta resistência elétrica^[17-20], na decomposição de gás carbônico e na geração de gás hidrogênio devido a sua atividade catalítica^[21] e purificadores do meio ambiente^[22]. Cabe ressaltar que a sua eficiência depende do método de síntese utilizado, já que este vai influenciar diretamente na composição de fase, área de superfície específica, morfologia e agregação das partículas, defeitos estruturais, dentre outros^[23].

A aplicação da titânia se estende para a catálise, suporte catalítico e membranas. Em fotocatalise heterogênea, o TiO_2 é o semicondutor mais utilizado, superando o uso de outros, a exemplo do ZnO , ZnS , WO_3 , CdS , Fe_2O_3 , em virtude de propriedades como possibilidade de ativação por luz solar, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, pouca toxicidade e baixo custo.^[24-27]

A fotoatividade do TiO_2 muda sua intensidade de um polimorfo para outro, além das mudanças causadas pelas diferentes orientações cristalográficas^[28-33]. Vários estudos foram feitos para entender essa variação, sendo que a fase que apresenta maior atividade fotocatalítica é a anatase comparada com as outras e em especial com o rutilo^[34]. Estudos mostram que a atividade do óxido de titânio é influenciada pela sua estrutura cristalina, área da superfície, porosidade e distribuição de tamanho de poros^[35-36].

1.1.1 Comparação entre as estruturas anatase e rutilo

As fases anatase e rutilo podem acontecer de forma natural, mas também podem ser sintetizadas em laboratório sem dificuldade. O cristal rutilo apresenta uma estrutura mais compacta que a anatase. Essas duas formas apresentam diferenças importantes entre si, como o índice de refração mais alto, uma maior estabilidade, e a densidade mais alta da forma rutilo^[37]. Por outro lado, a anatase possui maior atividade catalítica e fotocatalítica. Outro ponto importante é que uma análise termodinâmica indica que ela tende a mudar para a fase rutilo sob calcinação entre as temperaturas de 600-700 °C^[38].

Tanto a célula unitária do rutilo como a da anatase podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica. Porém suas estruturas diferenciam-se pelas disposições e distorções de seus octaedros^[39].

A anatase possui estrutura em forma de um cristal tetragonal, Figura 2, com números de

coordenação seis para o titânio e três para o oxigênio. Pode-se descrever sua estrutura como uma cadeia octaédrica de TiO_6 com quatro faces em comum,^[40] como mostra a Figura 2. A simetria local nos sítios de titânio é D_{2d} . A célula unitária contém quatro octaedros de TiO_2 , sendo mais extensa e contando com um volume maior que a célula do rutilo e brookita, que consequentemente leva a uma menor densidade^[41].

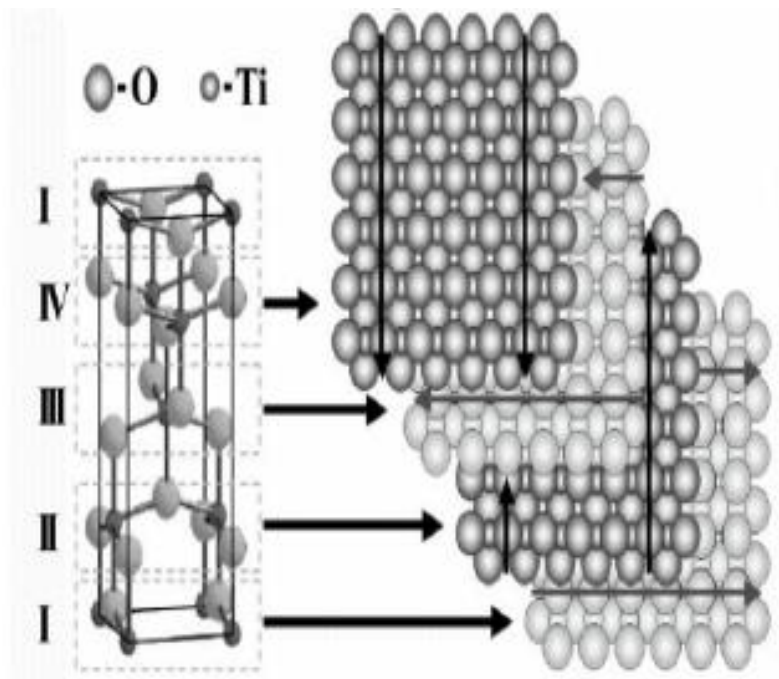


Figura 2. Estrutura cristalina do anatase^[42].

1.1.2 Sistema $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$

A literatura cita vários trabalhos de TiO_2 dopado com óxido de cério e apresenta uma vasta gama de aplicações para esse material^[43-45]. De um modo geral, o cério é conhecido por inibir a transição da fase anatase para a fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação^[46], estabilizar e dispersar a fase ativa^[47] e também melhorar a atividade catalítica^[48]. Além dessas características, o óxido de cério adicionado à matriz de TiO_2 apresenta um efeito promotor nas reações de oxidação^[49], que está relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e a aspectos estruturais.

Alguns trabalhos são relatados na literatura sobre a preparação e propriedades do $\text{TiO}_2:\text{Ce}$. Zhu et al.^[50] concluíram que adicionando CeO_2 em CuO/TiO_2 , consegue-se aumentar a estabilidade do catalisador. O trabalho também mostrou que quando o óxido de cério é disperso

na superfície da titânia, os cátions Ce^{4+} ocupam as vacâncias da superfície da titânia, onde cada Ce^{4+} se liga a dois ânions de oxigênio, compensando a carga extra positiva.

Periyat et al.^[51] prepararam titânia dopada com cério (1, 2, 5 e 10 mol %) pelo método sol-gel coloidal. O óxido de titânio foi dopado com 5%, em mol, de Ce, sendo que, após a calcinação a 500 ° C, apresentou área superficial específica de 97 m² g⁻¹ e uma estabilidade da fase anatase a temperaturas superiores a 900 °C. Além disso, retém uma área de superfície de 37 m² g⁻¹ a 700°C. Em comparação, o material calcinado não dopado tem estabilidade da fase anatase só até 700 ° C e área da superfície específica de 48 m² g⁻¹ e 6 m² g⁻¹ a 500 ° C e 700 ° C, respectivamente. A estabilidade da fase e a alta cristalinidade desse material são devido ao tamanho da partícula ser extremamente fina e a eficácia da dopagem conseguida pelo método de síntese.

Lee et. al.^[52] sintetizaram $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ a partir de uma solução aquosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e isopropóxido de titânio obtendo partículas esféricas nanométricas pelo método de ablação de laser.

Li et. al.^[53] sintetizaram partículas de $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ pelo método de impregnação por ultrassom obtendo materiais nanométricos para aplicação como sensor de gás.

Mohammadi et. al.^[54] prepararam filmes finos de TiO_2/Ce pelo método aquoso sol- gel com alta cristalinidade para aplicações como sensor de células solares.

Quando da mistura de dois óxidos diferentes, tem-se a formação de novos compostos estáveis, porém com propriedades físicas e químicas que podem ser diferentes dos componentes individuais, com a oportunidade de melhoria do desempenho do óxido de metal envolvido. Em se tratando óxido misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, vários relatos foram feitos, para sintetizar um fotocatalizador a base de TiO_2 , cujo valor de *band gap* responda à radiação na região do visível e para melhorar a estabilidade térmica do CeO_2 a temperaturas elevadas.

Preuss e Gruehn^[55] relataram a síntese de vários óxidos no sistema Ce-Ti-O, como Ce_2TiO_5 , $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, por calcinação a mistura adequada de precursores de Ce e Ti em 1250°C.

Dauscher et al.^[56] estudaram o comportamento redox de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ que foi interpretada em termos da formação e estabilidade de várias compostos mistos, tais como CeTiO_3 , $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$.

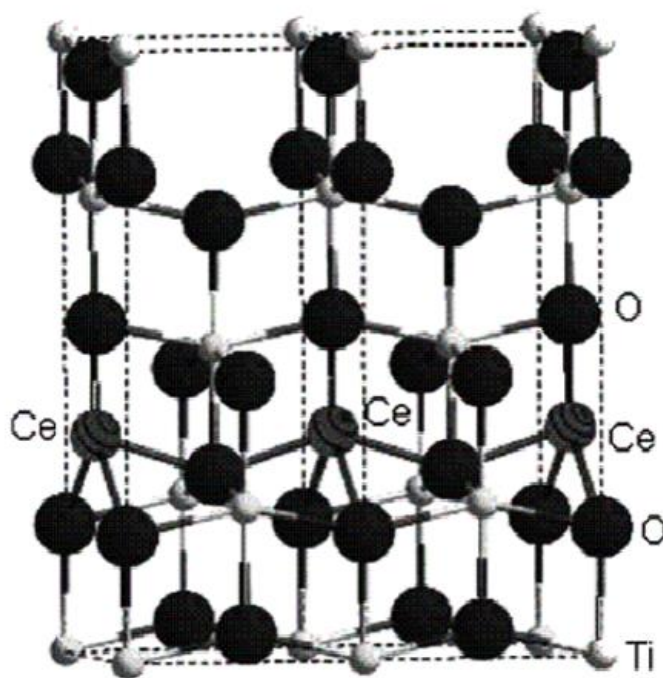


Figura 3. Representação dos íons Ti^{4+} com a espécie dopante Ce^{4+} na estrutura do anatase ^[57].

1.2 Metodo Pechini modificado

Existem hoje uma gama elevada de métodos sendo estudados para obtenção de pós cerâmicos. Dentre esses métodos, o método Pechini modificado tem sido bastante investigado, levando a materiais com alto grau de pureza, homogeneidade química, custo relativamente baixo, sem a necessidade de aparelhagem sofisticada para sua realização ^[58]. Entre as vantagens, destacam-se:

- Um método limpo, que depende das interações químicas entre os cátions e os precursores, conseguindo assim, uma boa reprodutibilidade;
- As temperaturas requeridas são mais baixas do que nos métodos convencionais, como o de reações no estado sólido;
- Homogeneidade química dos multi componentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- Flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis ^[59].

O método Pechini modificado consiste em obter uma resina com polímero altamente ramificado, ao longo do qual os cátions são distribuídos uniformemente ^[60]. Nele, utiliza-se normalmente o ácido cítrico que é um ácido hidroxicarboxílico, e o etilenoglicol. Tendo o ácido

cítrico três grupos carboxílicos e um grupo alcoólico na molécula, forma-se quelatos durante a misturas de cátions com ácido cítrico em solução. A polimerização ocorre por volta de 130-140 °C através da reação de poliesterificação do sal do citrato com o etilenoglicol formando uma resina polimérica transparente. Deste modo, observa-se uma distribuição uniforme e homogênea dos cátions metálicos na rede polimérica. Em seguida, com o aquecimento e eliminação do excesso de solvente forma-se uma resina altamente viscosa. Essa resina é calcinada a aproximadamente 300 °C para a combustão do polímero, resultando na formação do pó precursor^[61].

A ideia principal deste método é promover uma distribuição homogênea dos diferentes íons metálicos ao longo do polímero formado. A homogeneidade é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complicadas, já que a homogeneidade composicional do óxido final está frequentemente relacionada à homogeneidade química da distribuição de cátions em um sistema de gel^[59].

A desvantagem deste método é a elevada perda de massa e a formação de agregados na calcinação. Estudos mostraram que o controle da perda de massa e formação de aglomerados são essenciais para a melhoria do método^[62-63]. Isso pode ser realizado pelo controle na razão etilenoglicol:ácido cítrico, ou ainda pela eliminação parcial do carbono em baixa temperaturas^[64]. O método Pechini modificado está ilustrado na figura 4.

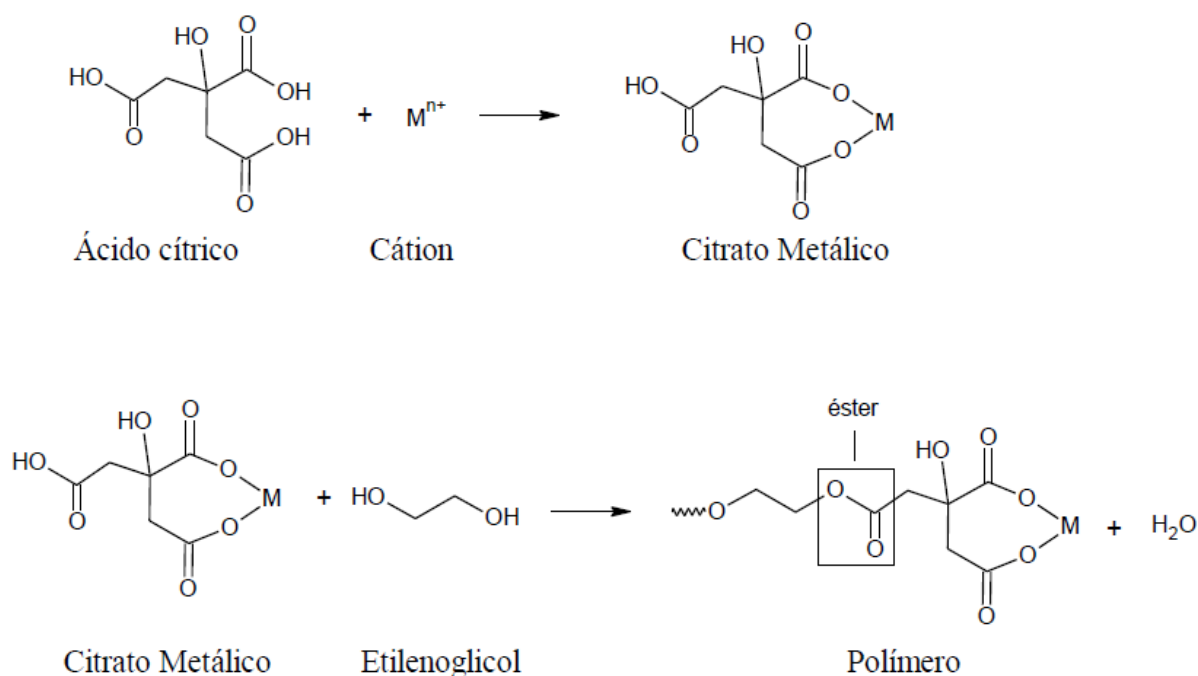


Figura 4. Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos^[65].

Na literatura é possível encontrar trabalhos mostrando a obtenção de TiO_2 pelo método Pechini. Em nosso grupo de pesquisa, Vieira et al. ^[66] prepararam $\text{TiO}_2\text{:Cr}$ através do método Pechini para aplicação como pigmentos. Os autores observaram que a anatase foi fase majoritária quando o tratamento térmico é efetuado a 600 °C, com aumento da quantidade de rutilo em temperaturas mais elevadas, chegando a 100 % dessa fase a 900 °C. A dopagem com cromo favoreceu a transição de fase. Ribeiro et. al. ^[67] sintetizaram o TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos e os resultados evidenciaram que o método é promissor para obtenção de pós nanométricos. Costa et. al ^[58] sintetizaram nanopós de TiO_2 pelo método Pechini, visando a preparação de membranas cerâmicas de ultrafiltração. Os resultados evidenciam que o método Pechini é promissor para produção de TiO_2 nanométrico, adequado para a preparação de membranas cerâmicas.

Rosário et. al. ^[68] prepararam filmes finos de $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ pelo método Pechini e estudaram seu efeito como eletrodo para a aplicações eletroquímicas.

Larsson et. al. ^[69] estudaram o efeito do CeO_2 na matriz de TiO_2 aplicando na oxidação de CO em temperaturas de síntese que variaram de 600-900°C pelo método de reação do estado sólido, obtendo estrutura anatase em temperaturas inferiores.

1.3 Degradação de corantes

Um dos maiores problemas da sociedade moderna é a grande quantidade de poluentes químicos jogados na água e no ar, provenientes das mais diversas atividades. Isso acarreta em uma grande preocupação na comunidade científica, principalmente no que estes agentes podem causar ao meio ambiente.

As atividades industriais, mais especificamente a indústria têxtil e de couro, são algumas das responsáveis pela contaminação de águas naturais por produzirem uma grande quantidade de efluentes provenientes de tingimentos com corantes reativos que no primeiro instante, não são considerados tóxicos, mas que podem favorecer a formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais por sofrerem uma degradação parcial biológica ou provocada por outras formas de tratamento. Este problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos cromóforos azo, caracterizados pela ligação -N=N- associada a grupos aromáticos, cuja classe pertence aos corantes reativos, Figura 5 ^[70-72]. Aproximadamente metade dos corantes comerciais é do tipo azo, a exemplo dos presentes nos alimentos, nos tecidos, papel entre outros.

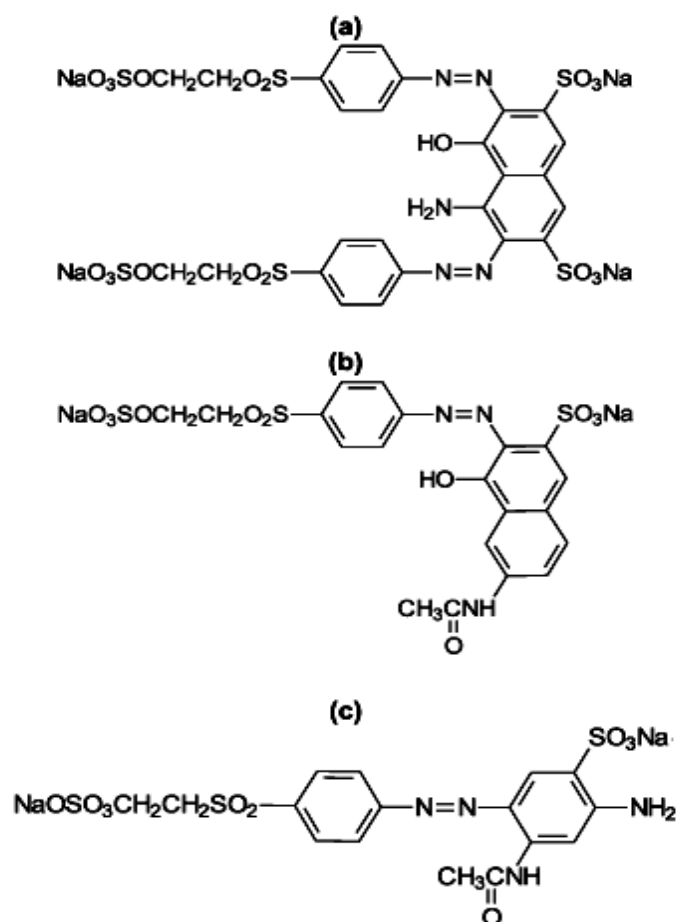


Figura 5. Estruturas dos corantes: (a) preto remazol; (b) alaranjado remazol e (c) Remazol amarelo ouro ^[41].

Estes corantes sintéticos lançados em um curso d'água em direção aos rios, mesmo em pequenas quantidades e sem tratamentos prévios eficientes, são capazes de colorir parcialmente um manancial. Assim ocorrendo, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, o que impede que elas se reproduzam adequadamente por não realizarem a fotossíntese. Consequentemente, a cadeia alimentar dos peixes e outros seres aquáticos é prejudicada pela ausência ou diminuição da oferta alimentar ^[73].

Diante desses fatores de contaminação, faz-se necessário o desenvolvimento e aplicabilidade de novos métodos de tratamento destes efluentes que garantam baixo nível de contaminantes e preservação do meio ambiente.

Existem varias técnicas de despoluição das águas, sendo que os Processos de Oxidação Avançados (POAs) são eficientes na degradação de contaminantes orgânicos e vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo, tendo sido extensivamente estudados durante os últimos anos ^[74].

1.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os POAs têm a possibilidade de degradar contaminantes orgânicos, a partir de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do fluor, que é de 3,03 V, como é apresentado na Tabela 1 ^[74]. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

Tabela 1. Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de Redução
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila (HO [•])	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical peridroxil (HO ₂ [•])	1,70

Os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens, entre elas: mineralizam o poluente, geralmente substâncias orgânicas, podendo transformá-las em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos e não somente transferem-no de fase; geralmente não necessitam de um tratamento posterior e não causam problema de disposição final; tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada e podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamentos) ^[75-77].

Os POAs dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, sendo os radicais gerados com ou sem irradiação ultravioleta ^[78]. A diferença entre os processos homogêneos e heterogêneos está no mecanismo de produção de HO[•], nos reagentes utilizados para a produção do radical hidroxila e na fase em que se encontra o fotocatalisador, quando presente ^[79].

Tabela 2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Tipos
Homogêneos	H ₂ O ₂ ; O ₃ ; Fenton;
Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Sc; H ₂ O ₂ /Sc/UV

Sc = semicondutor sólido (TiO₂, ZnO, MnO₂)

Nos processos homogêneos, o catalisador se encontra dissolvido na fase aquosa. Estes processos apresentam formas diferentes quanto ao modo da geração dos radicais hidroxilas, podendo ser classificados em duas classes: com ou sem o uso da radiação UV. Os mais utilizados são os processos fenton, foto-fenton, ozonólise e H₂O₂/UV [80].

Por sua vez, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nestas últimas três décadas [81-89]. Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos semicondutores utilizados como catalisadores, que apresentam sítios reativos com capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse [90].

O processo fotocatalítico se fundamenta na geração de pares elétron-buraco (e^-/h^+), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à do seu *band gap*. Os elétrons são excitados para a banda de condução (e_{BC}^-), enquanto buracos são formados na banda de valência(h_{BV}^+).

Os buracos fotogerados podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ (mecanismo direto), ou reagir com outras espécies adsorvidas na superfície, levando-as a $\bullet OH$ (mecanismo indireto). Admite-se que, na fotocatalise heterogênea, a principal via de reação é mediada pelo radical hidroxila. A Figura 6 representa um mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

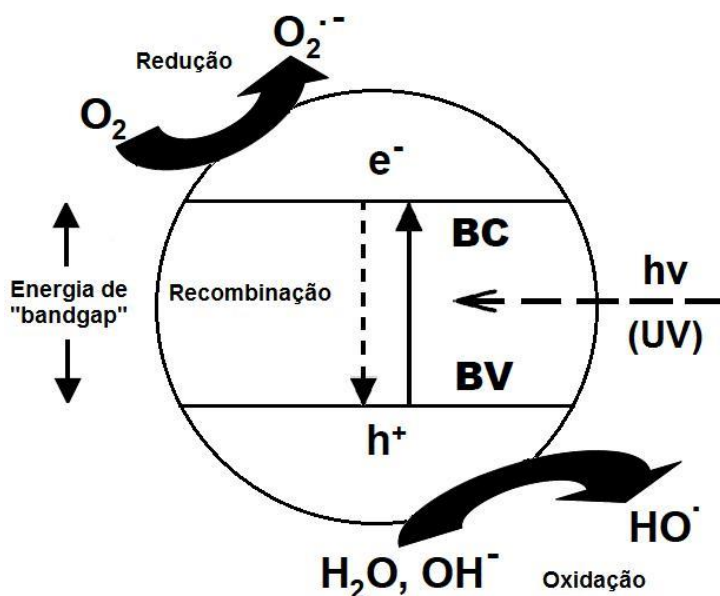
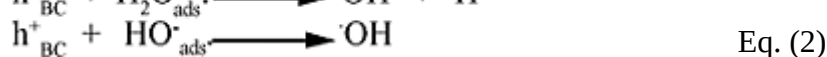
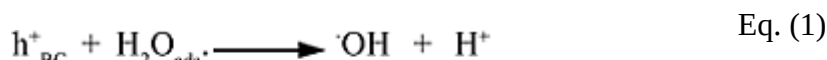


Figura 6. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.
BV: banda de valência; BC: banda de condução ^[90].

1.3.2 Mecanismos de fotocatalíse

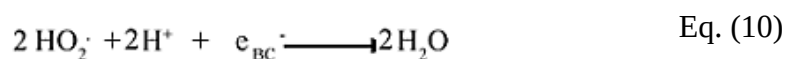
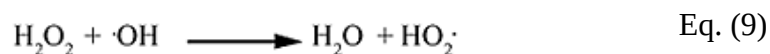
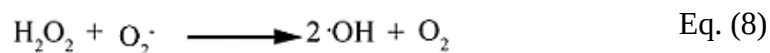
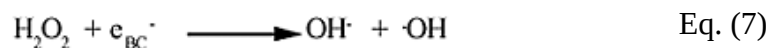
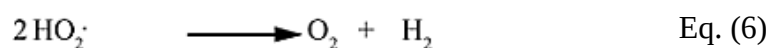
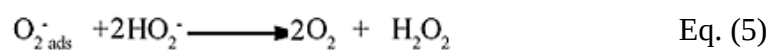
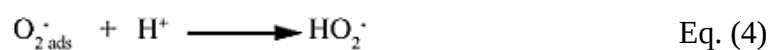
Mecanismo Indireto

As reações que ocorrem após a formação do par elétron/buraco até a formação dos radicais hidroxilas, são mostradas nas Equações 1 e 2. No mecanismo indireto, tanto a água molecular como a dissociada (grupos OH ligados à superfície do TiO₂), ambas adsorvidas no semicondutor, atuam no processo catalítico reagindo com buracos fotogerados (h⁺) para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes (E° = 2,8 eV):

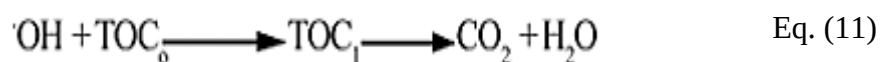


Na presença de oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, ocorre reação entre o oxigênio e elétrons (e⁻) fotogerados, diminuindo assim a recombinação do par e⁻_{BC}/h⁺_{BV} ^[91], formando inicialmente o íon-radical superóxido (O₂⁻), equação 3. Posteriormente podem ocorrer várias reações com o ânion-radical superóxido formando, por exemplo, H₂O₂ e radicais OH, equações 3 a 10:



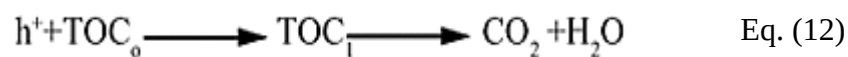


O substrato orgânico reage principalmente com os radicais hidroxilas de acordo com as reações 3 e 4. Nesse esquema TOC_0 significa o teor de carbono orgânico total inicial e TOC_1 o de possíveis intermediários.



Mecanismo direto

Esse mecanismo consiste na adsorção direta do corante na superfície do fotocatalisador, fazendo com que a transferência de carga seja direta fotocatalisador/corante como mostra a figura 7 e a equação 12.



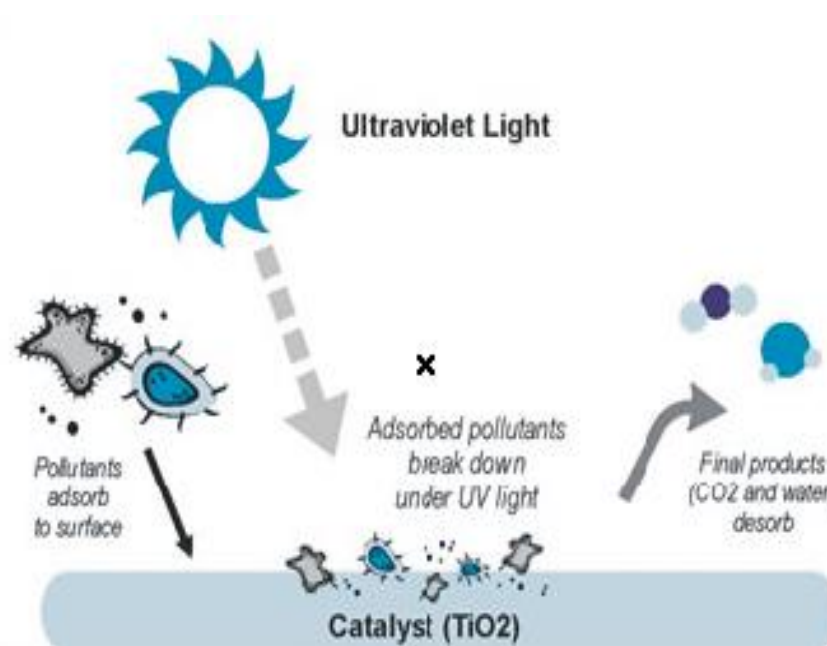


Figura 7. Esquema de mecanismo direto para fotodegradação ^[92].

As impurezas presentes reagem e formam os produtos finais da reação (CO_2 e H_2O). Alguns trabalhos relatam esse mecanismo utilizando TiO_2 na destruição e degradação de compostos orgânicos, vírus e fungos ^[92-95]. Poucos trabalhos na literatura relatam a participação desse mecanismo em reações fotocatalíticas, mas se sabe que o mecanismo direto participa em conjunto com o mecanismo indireto nesses tipos de reações.

1.4. $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ aplicado na fotocatalise

Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o dióxido de titânio, TiO_2 , devido a algumas propriedades como: apresenta custo baixo, é relativamente inerte e bastante eficiente nos processos de fotocatalise. A maioria dos trabalhos com fotocatalise heterogênea utiliza o semicondutor TiO_2 (anatase) devido à não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH ^[96].

Na literatura pode-se encontrar vários trabalhos voltados para a melhoria das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 . Os trabalhos mostram a combinação do TiO_2 com um outro óxido de metal, tal como $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$, ZnO , TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ^[97]. Entre essas combinações, o TiO_2 dopado com óxido de cério atrai atenção devido as suas propriedades especiais, como a variação das valências do Ce, tais

como Ce^{4+} e Ce^{3+} que fazem o cério possuir características excelentes para transferência de elétrons e aumentar a capacidade de absorção de luz próximo à região ultravioleta ^[98]. Além disso, a dopagem com cério pode dobrar as reservas de oxigênio e a capacidade de transferência da fotocatalise de TiO_2 ^[99].

De acordo com a literatura, apesar de o TiO_2 ter sido amplamente estudado, poucos trabalhos são descritos na literatura, envolvendo a aplicação do mesmo na fotocatalise, após dopagem com o cério, conforme descrito a seguir.

Contreras-García et. al. ^[100], propuseram o sistema fotocatalítico de TiO_2 - CeO_2 na forma de filmes, a fim de obter sistemas fotocatalíticos que pudessem ser excitados por luz solar. Os filmes foram obtidos através da deposição eletroforética (EPD, do inglês electrophoretic deposition) de gel de TiO_2 - CeO_2 pulverizado sobre substratos de Ti. O efeito sinérgico do CeO_2 nos filmes de TiO_2 , em diferentes concentrações (1, 5, 10 , e 15 mol %), foi analisado em uma função da redução do band gap. O efeito de dois tratamentos térmicos também foi avaliado no qual foi visto que o menor band gap foi obtido para a amostra com 5 mol % de cério, que foi tratada termicamente a 700 ° C. Os autores puderam concluir também que o teor de cério ajudou a diminuir o gap dos filmes, mostrando assim, que as películas de TiO_2 - CeO_2 são boas candidatas para aplicações catalíticas de luz visível.

Liu et al. ^[101], prepararam películas de TiO_2 - CeO_2 pelo método de pulverização catódica. TiO_2 puro e filmes CeO_2 também foram preparados para efeitos de comparação. Os autores analisaram a atividade fotocatalítica sob irradiação UV e visível e observaram que sob a luz UV os filmes TiO_2 - CeO_2 apresentaram melhores atividades fotocatalítico comparados com as películas de TiO_2 e CeO_2 puro e que a transferência do elétron foto induzido da rede do TiO_2 para a do CeO_2 é a principal causa dessa melhor atividade fotocatalítica, pois aumenta a vida útil do buraco em TiO_2 . Para o experimento sob radiação na região do visível os autores observaram que os filmes de TiO_2 - CeO_2 exibem uma atividade fotocatalítica eficaz. Em contrapartida, os filmes de TiO_2 e CeO_2 puros não apresentam nenhuma atividade fotocatalítica. Eles acreditam que essa a absorção de luz visível pelo $\text{CeO}_{1.62}\text{TiO}_2$ e a transferência do buraco do $\text{CeO}_{1.62}\text{TiO}_2$ para o TiO_2 são as duas maiores causas da atividade fotocatalítica sob a luz visível.

Malik et al. ^[102], sintetizaram partículas nanocristalinas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de cério (1-10%) pelo método sol-gel. As análises dos resultados não mostraram nenhuma mudança na estrutura dos cristais de TiO_2 após a dopagem com diferentes concentrações de Ce, indicando um material policristalino de fase única. Os materiais apresentaram tamanhos de partículas entre 9-14 nm com propriedade dielétrica diminuindo com

o aumento da concentração de dopante. A amostra que apresentou a maior atividade fotocatalítica na degradação do corante Remanzol Azul Brilhante R foi a amostra com 9% Ce e foi possível observar que as amostras de TiO_2 dopadas com Ce foram mais eficazes na degradação do corante quando comparada com as amostras de TiO_2 não dopada.

Nasir et al.^[103], caracterizam e estudaram a atividade do TiO_2 codopado com Ce e N, preparado através do método hidrotermal, na degradação do AD-7 na luz visível. Os autores observaram que as amostras codopadas apresentaram um aumento considerável na degradação comparada com o $\text{TiO}_2\text{:N}$ e o TiO_2 puro podendo estar relacionado com o pequeno tamanho do cristal, a grande área superficial e a taxa de recombinação lenta dos elétrons e buracos fotoativados.

Padmini et al.^[104], prepararam nanocatalisadores de TiO_2 dopado com vanádio e cério usando o método sol-gel, aplicados na degradação do 3,4 Dicloroanilina sob luz visível. Os autores puderam observar que a degradação poderia ser conseguida usando a luz visível com ambos catalisadores de $\text{TiO}_2\text{:V}$ e $\text{TiO}_2\text{:Ce}$, com melhor resultado para o primeiro, que apresentou menor valor de band gap.

Rapsomanikis et al.^[105], estudaram filmes nanocristalinos de TiO_2 modificado com cério obtido pelo método sol gel, aplicado na atividade fotocatalítica sob luz visível. Os autores observaram que a presença de cério afeta as propriedades dos filmes diminuindo o tamanho da partícula e aumenta a área superficial além de estender eficazmente a resposta espectral dos filmes na região visível em que exibiram melhores propriedades fotocatalíticas para a descoloração do BB-41 em água. Puderam também observar o desempenho dos filmes de TiO_2 modificados com cério no UV os quais se mostraram menos eficiente que o TiO_2 puro. Concluíram, assim que as taxas de recombinação entre elétrons e buracos diminuíram no material com a utilização da luz visível.

Sun et al.^[106], sintetizaram e caracterizaram nanotubos de TiO_2 dopado com cério, através do método sol-gel seguido por um tratamento hidrotérmico, para avaliar a atividade fotocatalítica em luz visível. Os autores observaram que o nanotubos preparados exibiram excelente atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno em condições exclusivas de luz visível.

Matejova et al.^[107], prepararam o TiO_2 dopado com o cério pelo método sol-gel, para avaliar o efeito fotocatalítico da dopagem com Ce (0,28 a 10 mol%) na redução de dióxido de carbono, tendo sido demonstrada a maior eficiência dos catalisadores dopados.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar as propriedades dos fotocatalisadores de óxido de titânio dopado com cério obtidos pelo método Pechini modificado, para a degradação de corantes têxteis.

2.2 Específicos

- Investigar a influência da rota de síntese para a obtenção de uma maior quantidade de anatase.
- Sintetizar os pós de TiO_2 dopados com 1 e 2 mol% de cério, pelo método Pechini modificado, determinando a influência da dopagem na estrutura do TiO_2 ;
- Caracterizar os materiais por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, UV-visível e espectroscopia Raman.
- Fazer teste fotocatalítico para a degradação do azo corante remazol amarelo ouro, correlacionando a eficiência fotocatalítica do TiO_2 com a dopagem pelo cério.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

A síntese dos fotocatalisadores foi realizada seguindo-se o método Pechini-modificado. As quantidades de cada reagente e solventes utilizados foram calculadas estequiometricamente. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Precursores utilizados na síntese dos compostos de TiO_2 .

Reagentes	Fórmula química	MM (g/mol^{-1})	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	99,5	Cargill
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	99,5	Vetec
Isopropóxido de titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,215	97,7	Aldrich
Nitrato de cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	548	99,0	CLAB

Para efeito de comparação, foi utilizado o TiO_2 P25 (80% de anatase e 20% de rutilo) produzido e fornecido pela Evonik Industries Brasil.

Na síntese do dióxido de titânio puro e dopado com 1 e 2 % de cério, utilizou-se o método Pechini modificado, em duas etapas: na primeira, foi realizada a preparação do citrato de titânio e na segunda a preparação dos materiais na forma de pó, que serão descritas a seguir.

3.2 Síntese dos precursores

3.2.1 Preparação do Citrato de Titânio

Com o auxílio de um béquer com água destilada e agitação constante promovida por um agitador mecânico, com a temperatura próxima dos 50 °C, adicionou-se 349 g de ácido cítrico (AC) gradativamente. Após completa dissolução do ácido cítrico foi adicionado 200 ml de isopropóxido de titânio, calculado estequiometricamente para se obter uma proporção AC:Ti de

3:1, em mol. O isopropóxido de titânio foi adicionado gradativamente até a completa dissolução. Após a adição total do isopropóxido e sua completa dissolução, foi obtido o citrato de titânio, que em seguida foi filtrado e armazenado, com realização da gravimetria para confirmação da concentração da solução. O método de preparação do citrato de titânio está representado no diagrama apresentado na Figura 8.

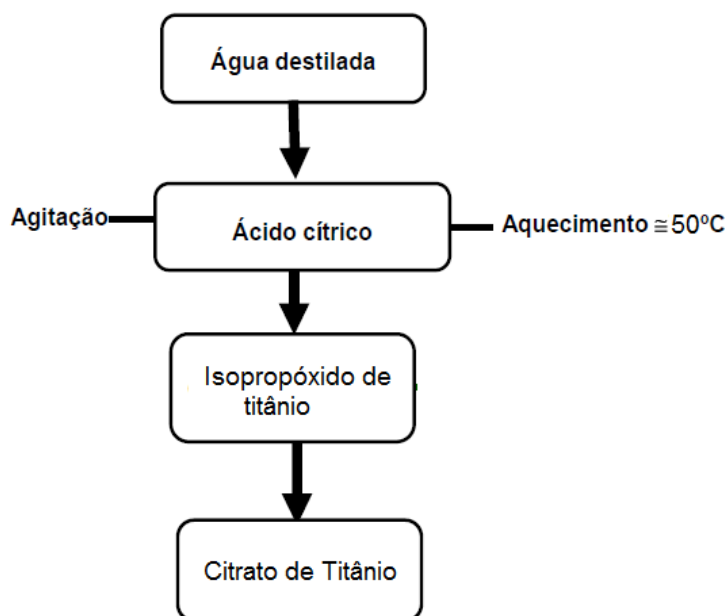


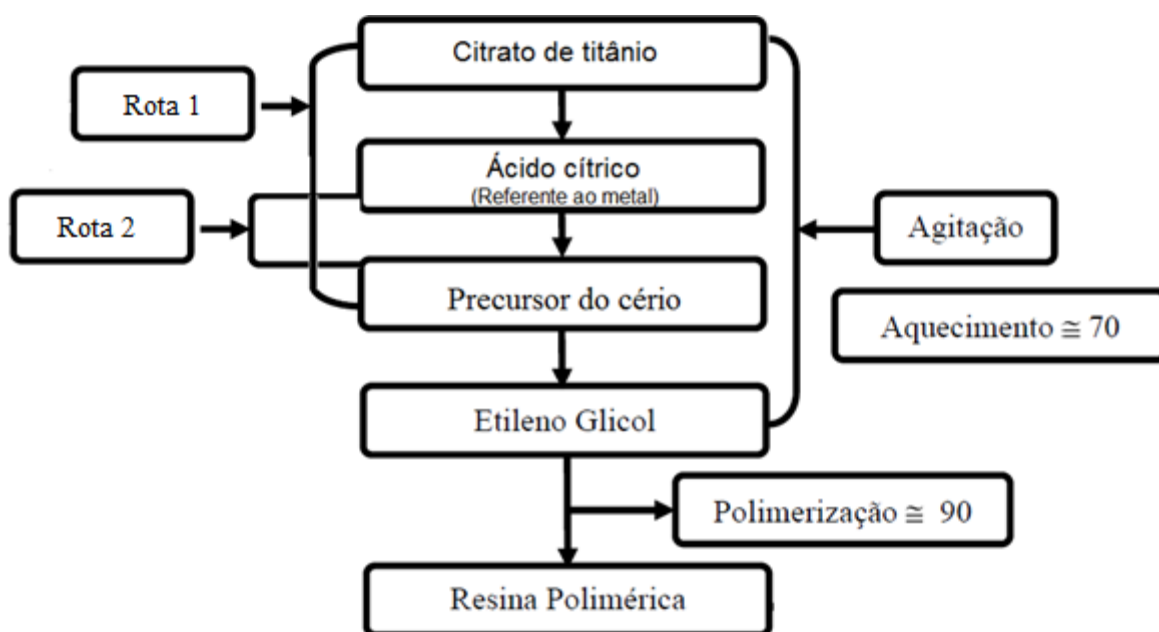
Figura 8. Diagrama de preparação do citrato de titânio.

3.2.2 Obtenção do TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Ce}$

Foram testadas duas rotas de síntese, descritas a seguir. Na primeira rota, o sistema com o dopante Ce^{4+} foi preparado adicionando ao citrato de titânio, o ácido cítrico correspondente ao metal dopante mantendo a mesma relação estequiométrica AC: metal de 3:1 em mol. Após completa dissolução do ácido cítrico, foi adicionado o nitrato de cério. Todo esse processo foi feito sob agitação constante e com temperatura próxima de 70 °C. Por fim, foi adicionado o etilenoglicol à solução de acordo com a relação estequiométrica entre o ácido cítrico:etilenoglicol de 60:40, em massa.

A solução foi aquecida até 90 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C a cada 10 min, com o objetivo de promover a reação de esterificação, formando uma resina polimérica límpida e transparente. As resinas foram tratadas termicamente a 300 °C por 2 h, com razão de aquecimento de 10 °C/min em um forno tipo mufla, objetivando a formação do pó precursor,

constituído por um material semicarbonizado. O precursor foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz e em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh. Os precursores foram moídos em moinho tipo spex, durante 15 min. Após a moagem, todos os materiais obtidos foram tratados a 300 °C por 7 h, com uma razão de aquecimento de 10 °C por minuto em atmosfera de oxigênio. Em seguida, submetido a uma segunda calcinação de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno tipo mufla. Após estas etapas de calcinação, as amostras foram passadas em peneira de 200 mesh e caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia UV-visível e Raman. A Figura 9 ilustra o diagrama de obtenção dos pós TiO₂:Ce.



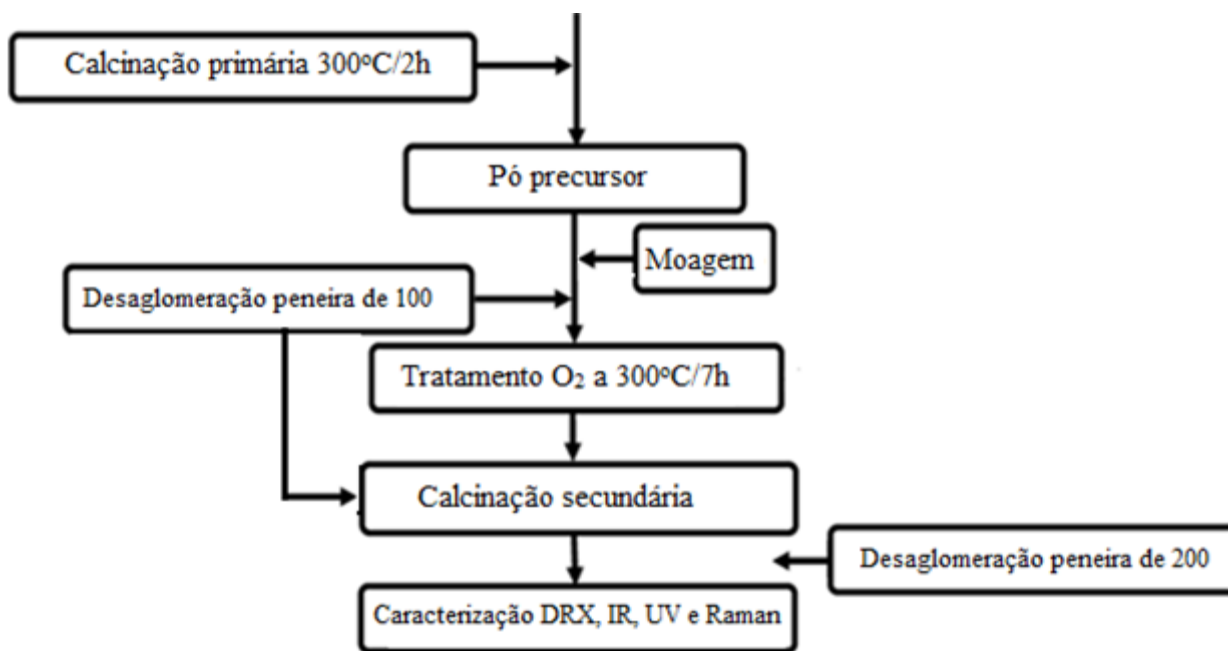


Figura 9. Diagrama de preparação dos sistemas $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ pelo método Pechini modificado.

A obtenção do TiO_2 não dopado seguiu o mesmo procedimento diferenciando apenas na ausência da adição do ácido cítrico referente ao metal e do nitrato de cério.

Na segunda rota de síntese, foi preparado primeiramente o citrato de cério, dissolvendo o metal cério e o ácido cítrico em água destilada, seguindo a relação estequiométrica AC: metal de 3:1 em mol. Após completa dissolução o citrato de titânio foi adicionado ao citrato de cério, sob agitação constante e com temperatura próxima dos 70°C . Todo o procedimento seguinte foi idêntico ao descrito anteriormente.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas em um XRD-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e radiação K_α do Cu. As fendas utilizadas foram: de divergência 1° , dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm. Foram feitas varreduras no intervalo de 20 - 90° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2°s^{-1} . Antes de fazer toda a série de amostras um padrão de silício fornecido pela Shimadzu foi analisado. Assim o cálculo estrutural para todas as amostras foi feito utilizando esse padrão (método do padrão externo).

Os dados obtidos foram processados pelo programa Rede 93 para obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária do material e foram realizados também cálculos do tamanho de cristato pela equação de Scherrer (13):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. (13)}$$

Em que:

D = tamanho de cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação aplicada (1,5406 Å)

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = valor de largura a meia altura (FWHM, do inglês full width at half maximum) do pico (101) da anatase, obtido pela equação 14.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Eq. (14)}$$

Em que:

B = FWHM do pico (101) da anatase;

b = FWHM do pico do padrão de quartzo, mais próximo do pico analisado da anatase.

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas em um equipamento IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. Na proporção KBr : amostra na proporção de 100 mg : 1 mg, para permitir a comparação entre as intensidades das bandas. As amostras foram maceradas com KBr em um almofariz de ágata e comprimidas com um pistão a 80kN/mm². A varredura foi feita de 4000-400 cm⁻¹. A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar as possíveis espécies químicas adsorvidas na superfície do TiO₂. As medidas de Espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Lacom - UFPB.

3.3.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550, da SHIMADZU, no modo reflectância, utilizando para isso um modo ISR (acessório de integração esférica). O padrão utilizado como referência foi o córundum. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda λ , de 190 a 900 nm. Para caracterização das soluções do corante, foi utilizado o modo transmitância, com acessório para líquido, tubos de quartzo e água como padrão. As medidas de Espectroscopia na região do ultravioleta e visível foram realizadas no Lacom - UFPB.

3.3.4. Espectroscopia Raman

As amostras foram analisadas em um equipamento Raman Confocal scanning Near-Field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec com laser de Nd:YAG e potência de 150 mW fornecendo uma luz com comprimento de onda de 514 nm com resolução espectral de 4 cm^{-1} na faixa de $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar energias vibracionais de ligação metal-ligantes. Os níveis de energia das moléculas, na espectroscopia Raman, são investigados pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação difundida perpendicularmente à direção do feixe. As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no Lacom - UFPB.

3.4 Testes fotocatalíticos

O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL). Algumas informações a respeito do corante estão representadas na Tabela 4.

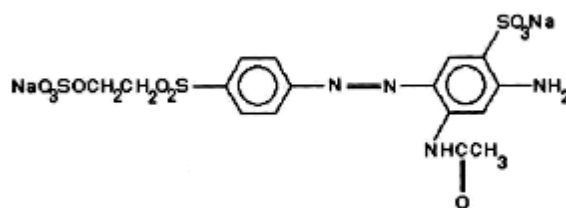
Tabela 4. Informações sobre o corante RNL.

CARACTERÍSTICAS	
RNL	
Fórmula molecular	$(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot 2\text{Na})$
Peso molecular (g/mol)	636

 $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)

411

Fórmula estrutural



Para os ensaios fotocatalíticos, a concentração do corante na solução foi fixada em 10 ppm^[108], a qual foi obtida a partir da diluição da solução estoque. Para os testes, 15 mL de solução do corante RNL foram colocado em placas de Petri, juntamente com 10 mg do fotocatalisador, as soluções foram submetidas à radiação por 4 horas.

O sistema reacional é apresentado nas Figuras 10 e 11. O fotorreator foi confeccionado no próprio laboratório, em madeira e suas dimensões são: 10 cm (altura) x 20 cm (comprimento) x 100 cm (largura) com aberturas nas laterais para efeito de saída dos gases como ozônio e resfriamento da solução. O interior foi todo forrado de papel EVA preta para não haver dispersão da radiação. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada UVC.

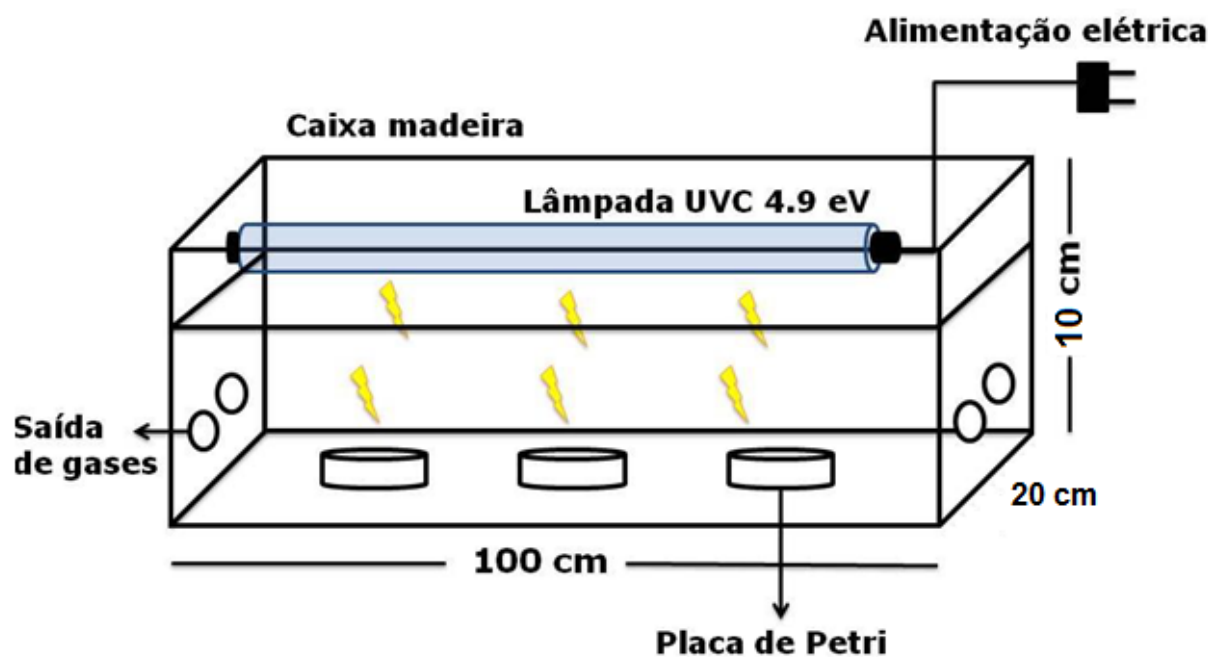


Figura 10. Esquema do fotoreator.



Figura 11. Imagem do interior do fotoreator.

Após a reação, realizou-se a centrifugação das amostras durante 20 minutos a 5000 rpm e temperatura ambiente. Não foi necessária a filtração para separação da solução filtrante e do fotocatalisador, já que não havia mais material em suspensão.

A quantificação da descoloração foi realizada por análises espectrofotométricas de UV-Vis da solução, observando a variação de intensidade da banda referente à cor e ao grupo AZO, na região de 411 nm para o RNL. Inicialmente, uma curva de calibração para a solução do corante RNL foi obtida a partir de soluções de corante com diferentes concentrações. A partir dessa curva a concentração da solução após o teste fotocatalítico é obtida, com a porcentagem de descoloração calculada de acordo com a Equação (15).

$$\text{Descoloração(\%): } 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \times 100 \right)$$

Eq. (15)

Onde:

C_i = concentração inicial da solução do corante (em mg.L^{-1}).

C_f = concentração da solução após o teste de fotocatalise (em mg.L^{-1});

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliações da organização a longo alcance

4.1.1. Testes iniciais

Foram feitos testes usando a primeira e a segunda rota, com calcinação a 600 °C. Os difratogramas com os resultados estão apresentados na figura 12.

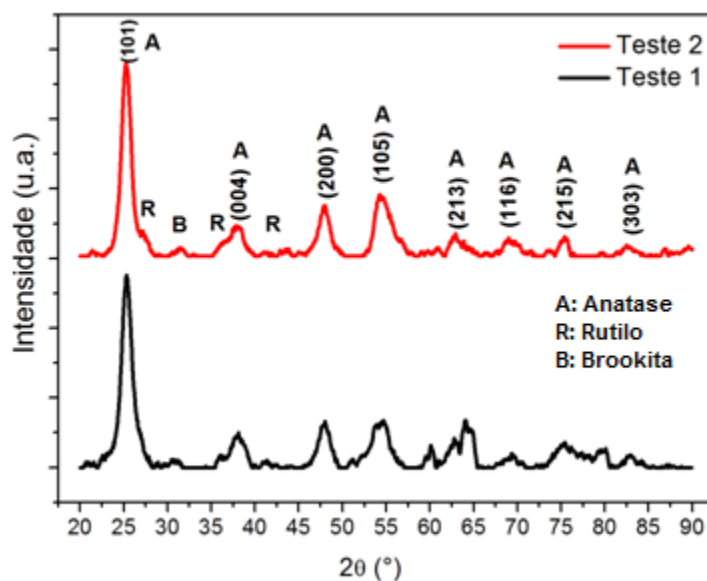


Figura 12. Difratogramas de raios X da amostra de $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ usando a primeira e segunda rota.

Analisando a Figura 12, pode-se observar que houve formação de fase cristalina anatase com pequena mistura de rutilo e brookita para as duas rotas utilizadas, sendo a segunda rota a que apresentou picos melhor definidos, indicando uma melhor cristalização. Os difratogramas foram comparados e interpretados com auxílio das cartas cristalográficas ICDD 89-4981 para a estrutura tetragonal da anatase, ICDD 76-1934 para estrutura ortorrômbica da brookita e ICDD 89-4920 para estrutura tetragonal do rutilo.

Com base nos resultados apresentados na figura 12, foi escolhida a rota 2 para preparação dos materiais puros e dopados nas porcentagens de 1 e 2% de cério. Esses materiais foram calcinados em uma mufla, na temperatura de 300 °C por 7 h em atmosfera de O_2 para eliminação de matéria orgânica e em seguida foi feito o tratamento térmico em temperaturas que variaram de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Os difratogramas estão apresentados nas figuras 13,14 e 15.

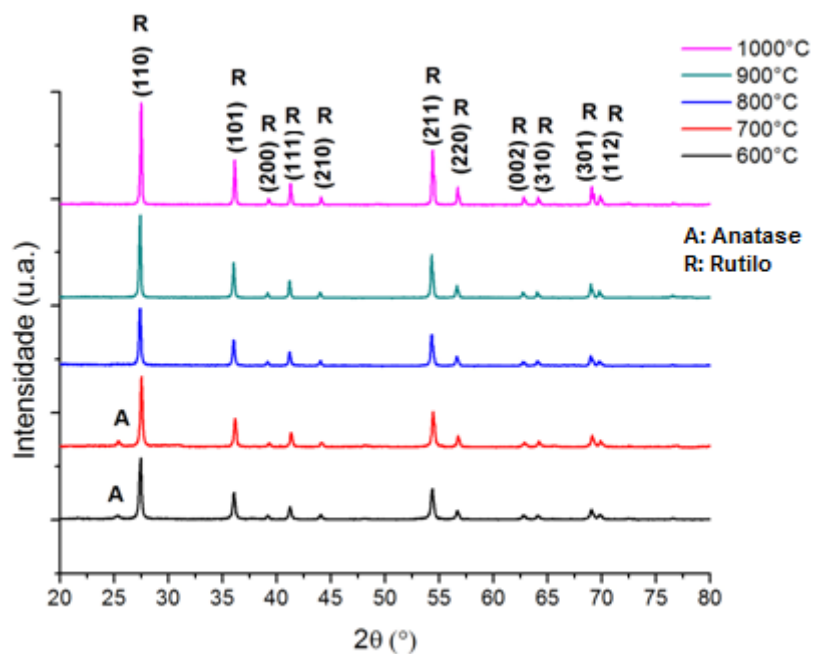


Figura 13. Difratomogramas de raios X da amostra de TiO_2 com calcinação prévias em atmosfera de O_2 e tratamento térmico de 600 a 1000°C.

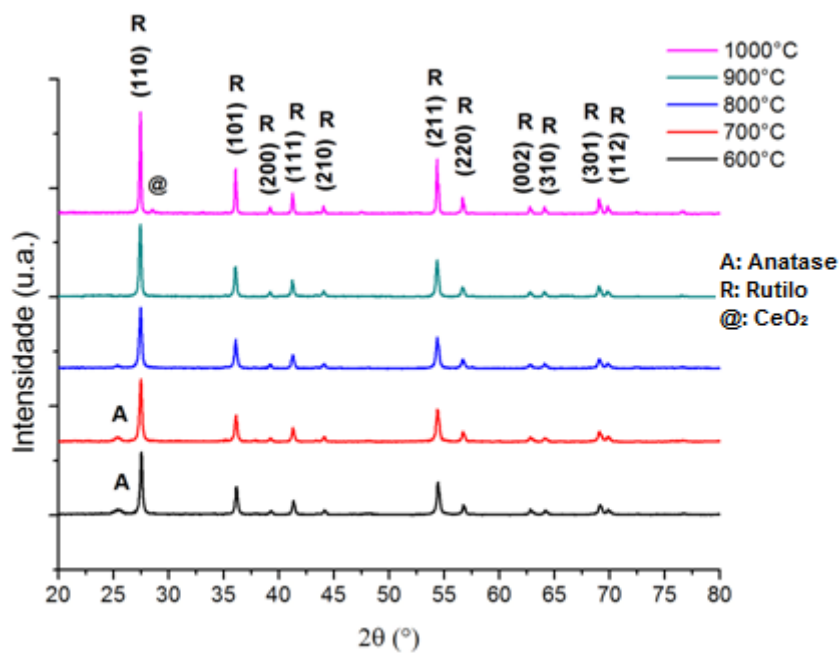


Figura 14. Difratomogramas de raios X da amostra de $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$ com calcinação prévias em atmosfera de O_2 e tratamento térmico de 600 a 1000°C.

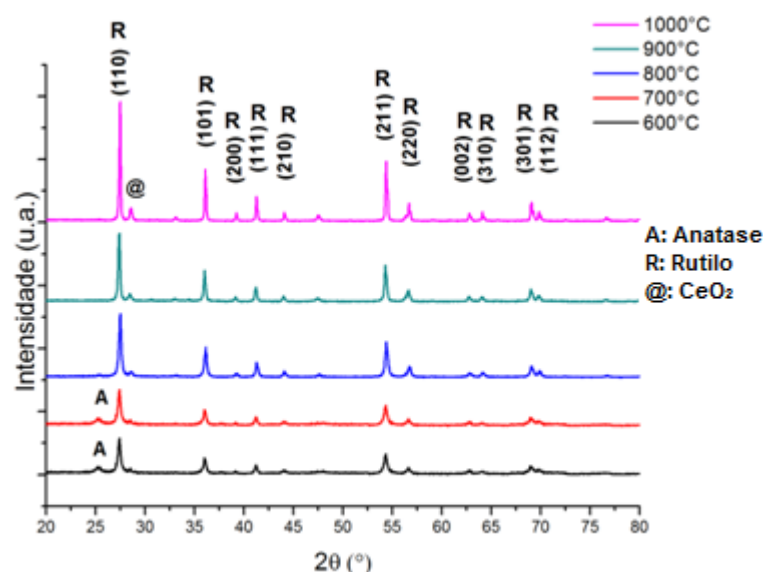


Figura 15. Difratoigramas de raios-X da amostra de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$ com calcinação prévias em atmosfera de O_2 e tratamento térmico de 600 a 1000°C.

Analisando as figuras 13, 14 e 15, observa-se a formação da fase rutilo em todas as amostras. Nas temperaturas de 600 °C e 700 °C, é possível observar uma pequena quantidade da fase anatase em 25,5°. Segundo a literatura^[38], essa faixa é a temperatura de transição dessas fases, podendo, no entanto, variar em função do método de síntese. Nas amostras $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$ foi observado um pico em 28,4° que é referente a fase fluorita do CeO_2 .

Na tentativa de obter a maior porcentagem possível da fase anatase, foi feito um segundo teste. Foram preparadas amostras de TiO_2 puro e $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ nas mesmas porcentagens utilizadas anteriormente, diferenciando apenas na ausência da calcinação prévia em atmosfera oxidante, tendo sido feita uma calcinação nas temperaturas de 600 °C e 700 °C pois foram as que apresentaram a maior quantidade de anatase que é a fase de interesse na fotocatalise. Os difratogramas estão apresentados na figura 16,17 e 18.

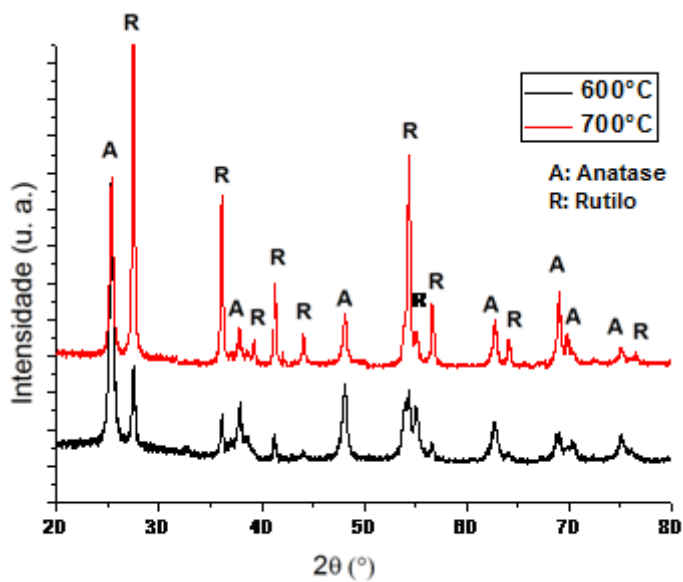


Figura 16. Difratoograma de raios X da amostra de TiO_2 , calcinado sem calcinação prévias em atmosfera de O_2 a 600 °C e 700 °C.

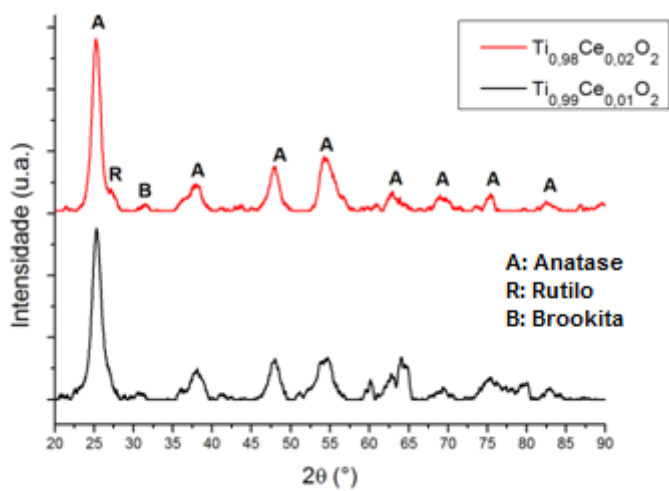


Figura 17. Difratoograma de Raios-X da amostra de $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ calcinados a 600 °C sem calcinação prévias em atmosfera de O_2 .

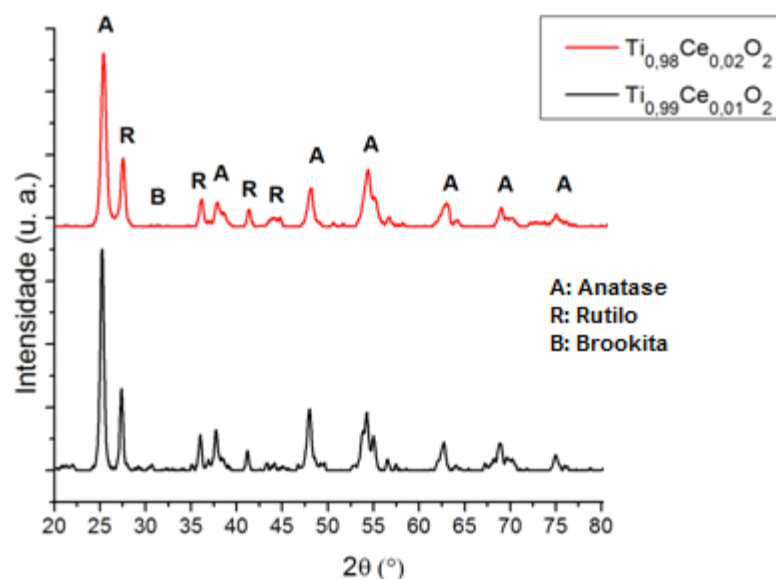


Figura 18. Difratoograma de Raios-X da amostra de $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ e TiO_2 , calcinado a 700 °C sem calcinação prévias em atmosfera de O_2 .

Comparando os resultados obtidos em atmosfera oxidante e na ausência da mesma, observa-se resultados interessantes, pois houve a formação da fase anatase com uma pequena mistura das fases rutilo e brookita. Alguns trabalhos^[109] relatam a importância da mistura de fase anatase com a rutilo, pois o rutilo funciona como receptor de elétrons fazendo com que não ocorra recombinação do par elétron/buraco na região do *band gap* da fase anatase. Outro ponto importante é que, ao contrário do observado por Vieira^[66] para a dopagem com cobre, no caso do cério, a dopagem inibe a formação do rutilo. Observa-se ainda que os materiais dopados a 700 °C são semelhantes ao P25 (figura 19) que é um dos catalisadores mais utilizados em fotodegradação de corantes^[110].

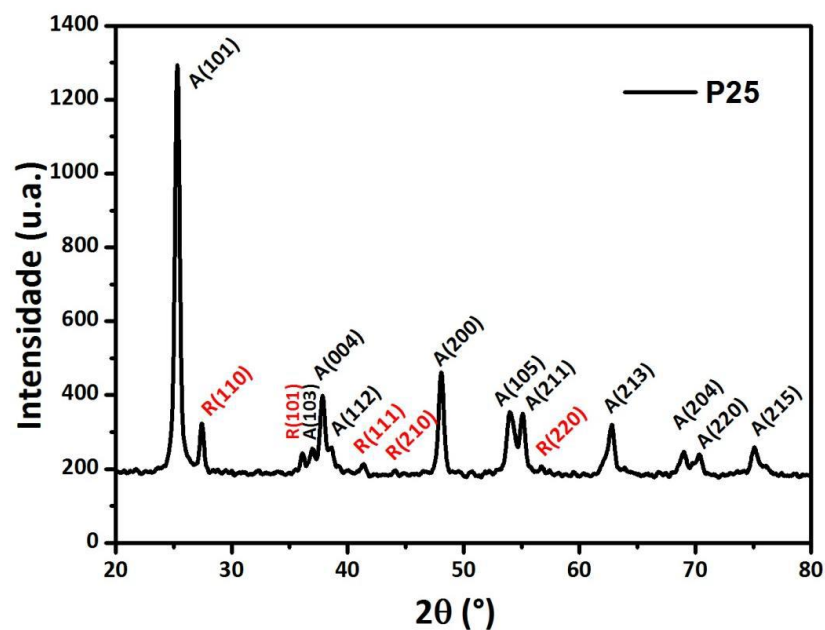


Figura 19. Difratoograma de Raios-X da amostra de TiO_2 P25.

Legenda: A-Anatase e R-Rutilo

Para confirmar se houve a formação de fase secundária, foi realizada uma análise de difração de raios-X, utilizando o equipamento da Bruker, de maior resolução, conforme apresentado nas figuras 20(a) e (b). A amostra dopada com 1 mol % de Ce apresentou a formação de CeO_2 como fase secundária. Por outro lado, a amostra dopada com 2 mol % de Ce possui apenas fases a base de TiO_2 – ou seja, anatase e rutilo, porém com maior largura dos picos, indicando que a entrada do Ce na rede pode ter levado a uma maior desordem a curto alcance.

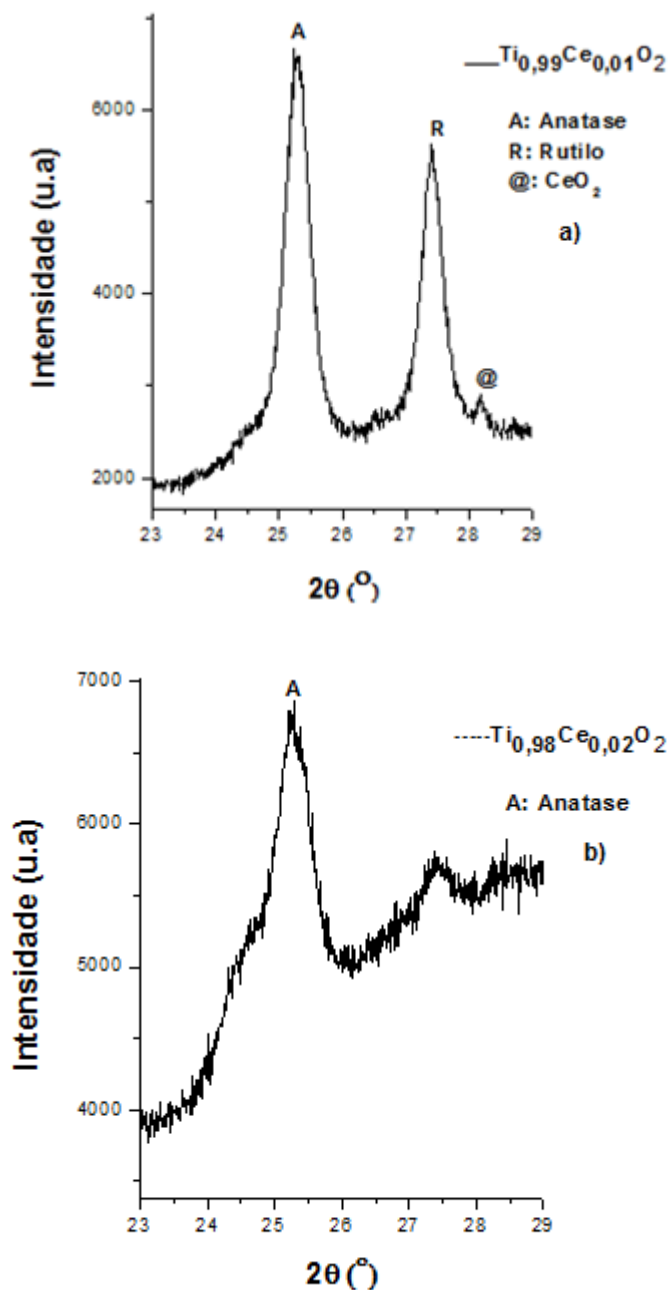


Figura 20. Difratoograma de raios X dos materiais calcinados a 700°C obtido em equipamento de maior resolução. (a) $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$.

Na Tabela 5, são apresentados os dados obtidos a partir dos difratogramas, para se avaliar a influência das condições de síntese para as amostras de $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ na ausência de atmosfera oxidante.

Tabela 5. Dados para as amostras de TiO₂ obtidos a partir dos difratogramas.

Amostras Calcinadas com O₂	Fase predominante	FWHM (°)	T_c (Å)	Parâmetro 'a' (Å)	Parâmetro 'c' (Å)	V_{c.u.} (Å³)
TiO ₂ _600°C	Rutilo	1,05	78,4	4,58	2,95	61,9
TiO ₂ _700°C	Rutilo	0,94	86,8	4,59	2,95	62,2
Ti _{0,99} Ce _{0,01} O ₂ _600°C	Rutilo	1,14	72,1	4,62	2,96	63,2
Ti _{0,99} Ce _{0,01} O ₂ _700°C	Rutilo	1,00	77,9	4,63	2,98	63,9
Ti _{0,98} Ce _{0,02} O ₂ _600°C	Rutilo	1,23	66,8	4,65	2,96	64,4
Ti _{0,98} Ce _{0,02} O ₂ _700°C	Rutilo	1,06	77,6	4,65	2,98	64,4
Amostras Calcinadas sem O₂						
TiO ₂ _600°C	Anatase	0,98	83,72	3,78	9,36	134
TiO ₂ _700°C	Anatase	0,82	100,4	3,78	9,36	134
Ti _{0,99} Ce _{0,01} O ₂ _600°C	Anatase	1,41	58,2	3,79	9,36	134
Ti _{0,99} Ce _{0,01} O ₂ _700°C	Anatase	1,33	61,7	3,80	9,41	136
Ti _{0,98} Ce _{0,02} O ₂ _600°C	Anatase	1,55	52,9	3,80	9,37	134
Ti _{0,98} Ce _{0,02} O ₂ _700°C	Anatase	1,44	57,0	3,81	9,44	137
Padrões						
P25		0,41	207,7	3,78	9,50	136
Teórico (Anatase)		---	---	3,78	9,51	136
Teórico (Rutilo)		---	---	4,58	2,95	62,0

Obs: T_c – tamanho de cristalito; V_{c.u.} – volume da célula unitária.

Observa-se, na Tabela 5, que as amostras tendem a uma maior organização a longo alcance com o aumento da temperatura, e consequentemente a um aumento no tamanho do cristalito. As amostras previamente calcinadas em atmosfera de oxigênio apresentaram maiores tamanhos de cristalitos na ordem de 72-82 Å, provavelmente devido a uma maior facilidade no processo de cristalização. Por sua vez, as amostras dopadas com cério apresentaram células unitárias expandidas quando comparadas com os valores teóricos, o que é uma forte indicação da entrada do cério na rede cristalina do TiO₂ fazendo com que aumente o comprimento da ligação e consequentemente os parâmetros de rede.

O mesmo comportamento pode ser visto para as amostras obtidas na ausência de O₂ - há uma expansão da célula unitária das amostras dopadas sendo que as mesmas apresentaram a fase anatase como predominante. Observa-se uma inversão do comportamento das amostras dopadas e não dopadas – os materiais dopados apresentaram um grau de desordem bem maior e cristalitos bem reduzidos quando comparados com a amostra não dopada e com a P25, que é uma propriedade interessante quando se trata de aplicações em fotocatalise. Por outro lado, as amostras dopadas tiveram maior tamanho de cristalito quando a calcinação em oxigênio não foi realizada, o que pode ter levado à transição de fase de anatase para rutilo, já que a fase anatase é

favorecida em materiais nanométricos.

Devido aos limites de detecção do equipamento não foi possível observar a estrutura do cério, podendo o mesmo estar segregado no material.

A partir dos dados de DRX, foram escolhidas as amostras sintetizadas com ausência de de oxigênio, para continuidade do trabalho, pois foi obtida a fase de interesse nesse trabalho – a anatase.

4.2 Avaliação da organização a curto alcance.

Os espectros de infravermelho dos materiais estão apresentados nas figuras 21, 22 e 23. Observa-se que a calcinação foi eficaz, pois não existem vestígios de matéria orgânica nos materiais, conforme indicado pela ausência de bandas entre 1000 e 1200 cm^{-1} . Pode-se observar uma banda larga na região entre 400 e 915 cm^{-1} , característica da ligação metal – oxigênio. A literatura reporta uma sobreposição significativa das bandas da anatase e do rutilo o que leva à formação de uma banda larga. Na região estudada, a anatase apresenta bandas ativas no infravermelho em torno de 330 e 430 cm^{-1} , enquanto para o rutilo, as bandas surgem em 360, 381, 460, 500, 790 e 830 cm^{-1} [111, 112]. As bandas em 1625 cm^{-1} são atribuídas às vibrações H-O-H adsorvidas na superfície do pó [113].

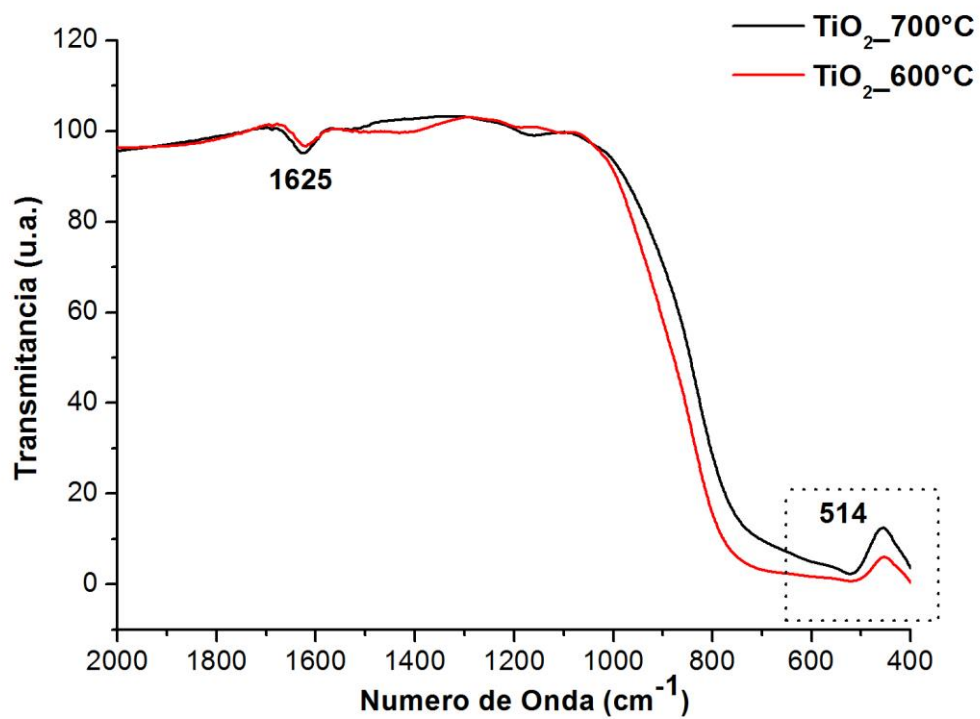


Figura 21. Espectros de IV das amostras de TiO_2

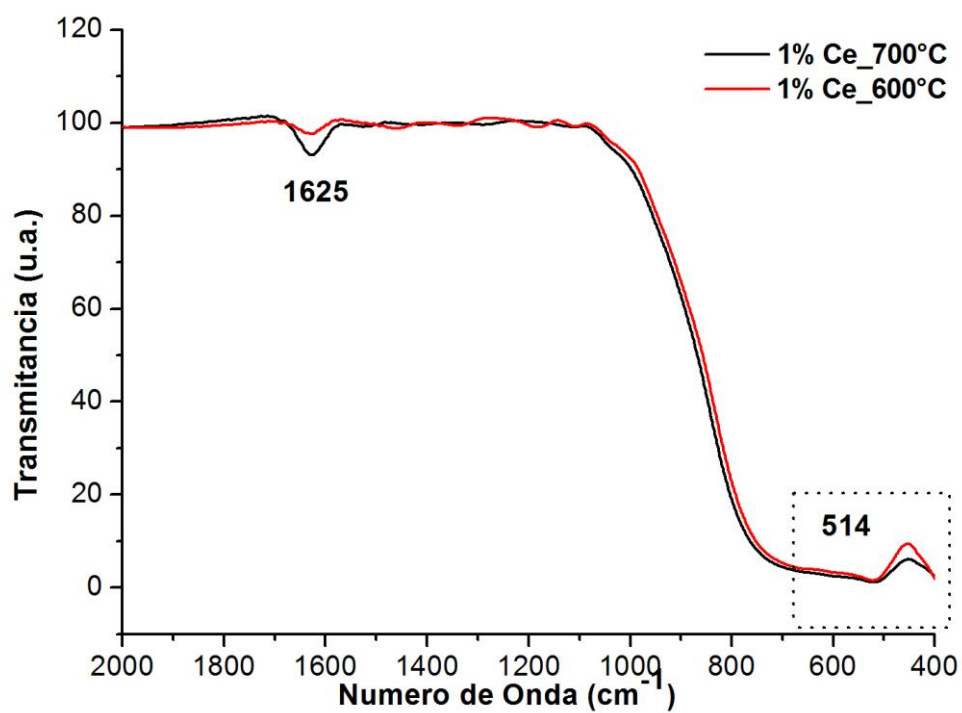


Figura 22. Espectros de IV das amostras de $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$.

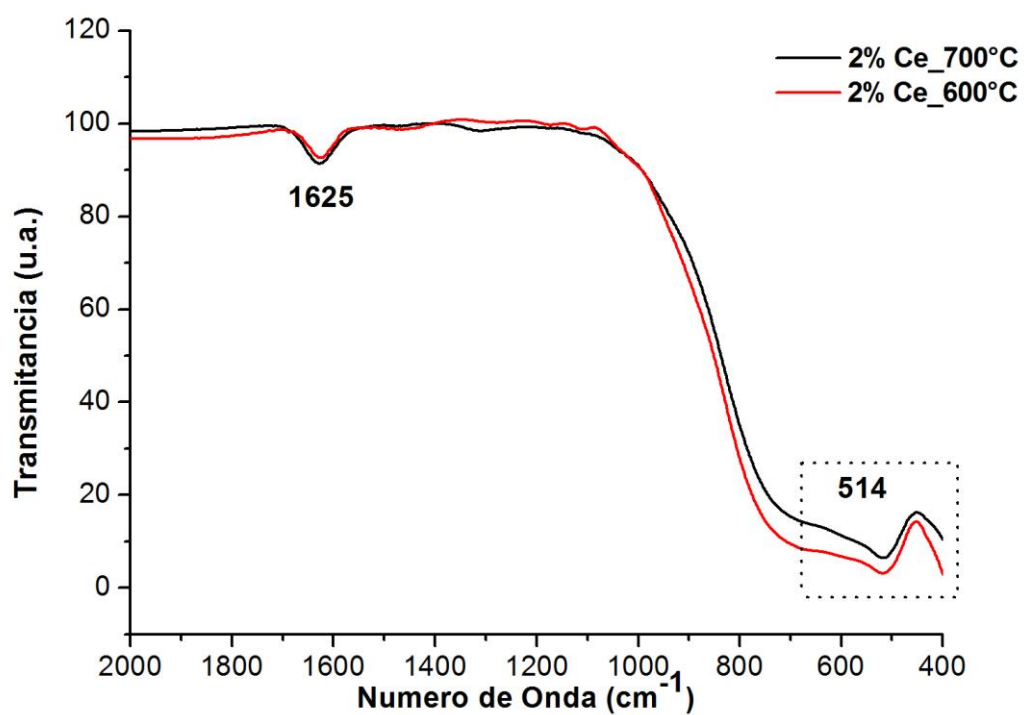


Figura 23. Espectros de IV das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível podem ser observadas nas figuras 24, 25 e 26.

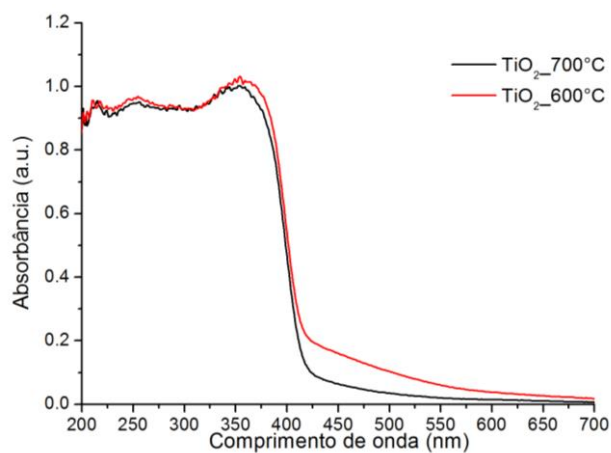


Figura 24. Espectros de UV-Vis das amostras de TiO_2 .

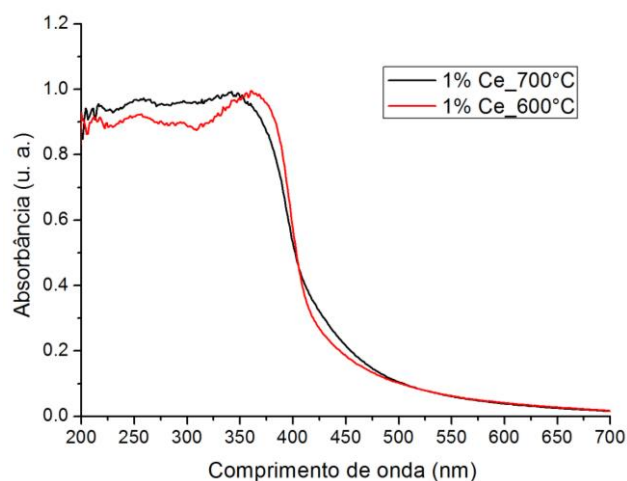


Figura 25. Espectros de UV-Vis das amostras de $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$

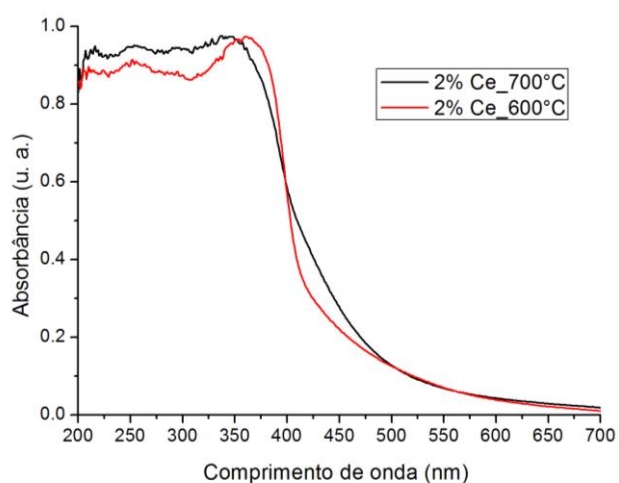


Figura 26. Espectros de UV-Vis das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$

A partir dos espectros na região do UV-vis (figura 24), observa-se que, para todas as amostras, houve um pequeno deslocamento na banda para maiores comprimentos de onda indicando a tendência de mudança de fase com o aumento da temperatura. A incorporação de cério ao TiO_2 (figuras 25 e 26) induz apenas um pequeno desvio para o vermelho da absorção eletrônica. A tabela 6 mostra os valores de energia do *band gap* (E_{gap}) das amostras puras e dopadas.

Tabela 6. Energia de *band gap* das amostras tratadas sem atmosfera de O₂.

Amostras	E _{gap} (eV)
TiO ₂ _600°C	3,1
TiO ₂ _700°C	3,0
Ti _{0,99} Ce _{0,01} O ₂ _600°C	2,9
Ti _{0,99} Ce _{0,01} O ₂ _700°C	2,8
Ti _{0,98} Ce _{0,02} O ₂ _600°C	2,9
Ti _{0,98} Ce _{0,02} O ₂ _700°C	2,9

Analisando a Tabela 6 observa-se que as amostras não dopadas não apresentaram alteração do band gap, considerando o erro da medida. Isso ocorre porque, apesar de o rutilo, possuir um band gap menor que o anatase, a quantidade formada dessa última fase foi pequena, levando apenas a uma pequena redução na energia, dentro do erro da medida. Com relação às amostras dopadas observa-se que elas apresentaram *band gap* ligeiramente inferiores às amostras puras, o que está relacionado à entrada do cério na estrutura do TiO₂. Todas as amostras apresentaram band gap menores que o P25 (3,2 eV) que é uma propriedade interessante pois isso é característico de microestados na região do *gap* provocados por defeitos na estrutura que é um dos pontos cruciais para fotocatalise.

A ordem a curto alcance foi avaliada por espectroscopia Raman, como ilustrado nas Figuras 27, 28 e 29.

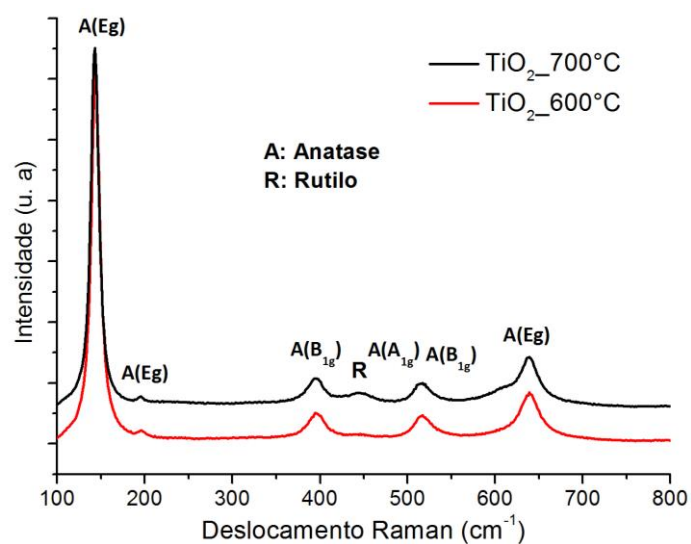


Figura 27. Espectros de Raman das amostras de TiO_2

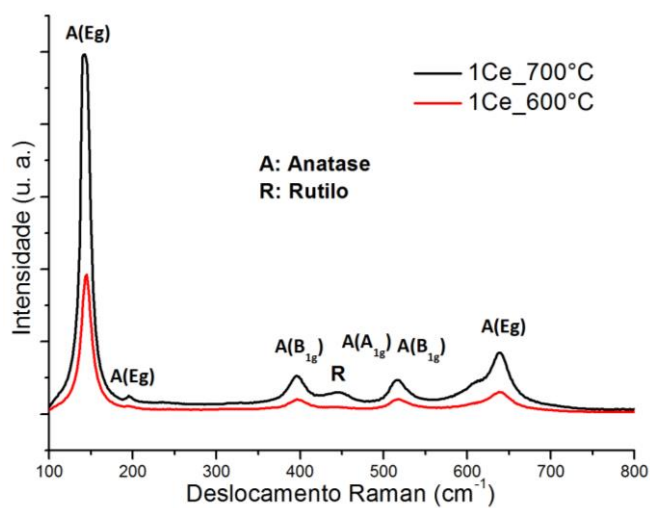


Figura 28. Espectros de Raman das amostras de $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$.

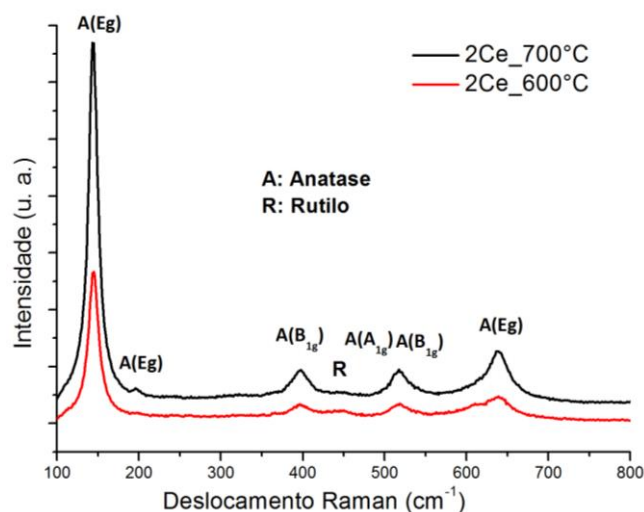


Figura 29. Espectros Raman das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{O}_2$.

De acordo com a teoria do grupo, a estrutura da anatase (grupo espacial D_{4h}^{19}) tem seis modos ativos no Raman: $3 E_g + 2 B_{1g} + 1 A_{1g}$, nas seguintes regiões: 143 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), $507/518 \text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}/A_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g)^[114,115]. Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho indicam a presença de bandas nas seguintes regiões: $149\text{-}155 \text{ cm}^{-1}$ (E_g), 200 cm^{-1} (E_g), $401\text{-}405 \text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}), $520\text{-}525 \text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}/A_{1g}) e $642\text{-}646 \text{ cm}^{-1}$ (E_g).

Os modos $E_g(1)$, $E_g(2)$ e $E_g(3)$ estão relacionados às vibrações na direção ‘a’ da estrutura tetragonal da anatase, enquanto que os modos $B_{1g}(1)$, $B_{1g}(2)$ e A_{1g} estão relacionados às vibrações na direção ‘c’^[116].

Observa-se que as amostras de TiO_2 apresentam um grau de organização a curto alcance maior do que as amostras dopadas com cério o que é um forte indicativo da entrada desse cátion na matriz da anatase acarretando uma desordem na estrutura do *bulk*. Comparando as amostras observa-se que todos os modos das amostras dopadas sofreram deslocamento para maiores números de onda, denominado *blue – shift*. No presente caso, esse deslocamento pode estar relacionado à entrada do metal na rede.

4.3 TiO_2 aplicado na descoloração da solução contendo o azo-corante.

4.3.1 Fotodegradação do azo-corante

Foram realizados ensaios para verificar a absorção na região do UV-Vis do corante remazol amarelo ouro. A absorção máxima localiza-se em 411 nm e é proveniente da banda de absorção do grupo azo. As análises espectroscópicas demonstraram que a fotodegradação na presença do TiO_2 puro e dopado com cério causa diminuição nas bandas de absorção do RNL conforme mostra as Figuras 30, 31 e 32.

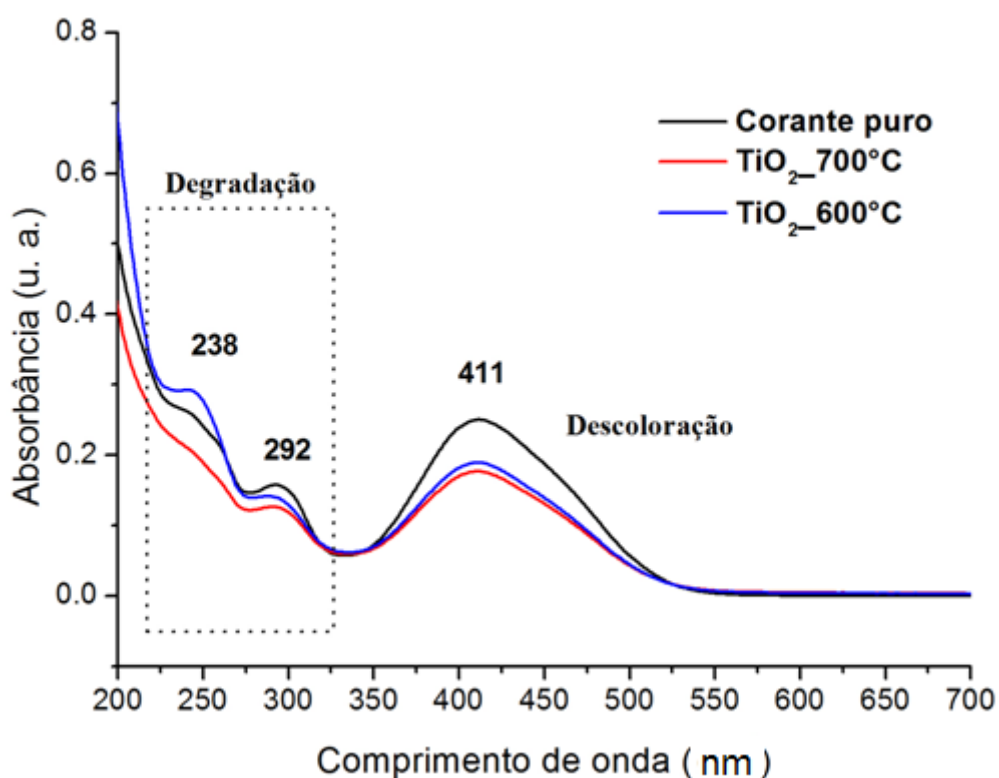


Figura 30. Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação.

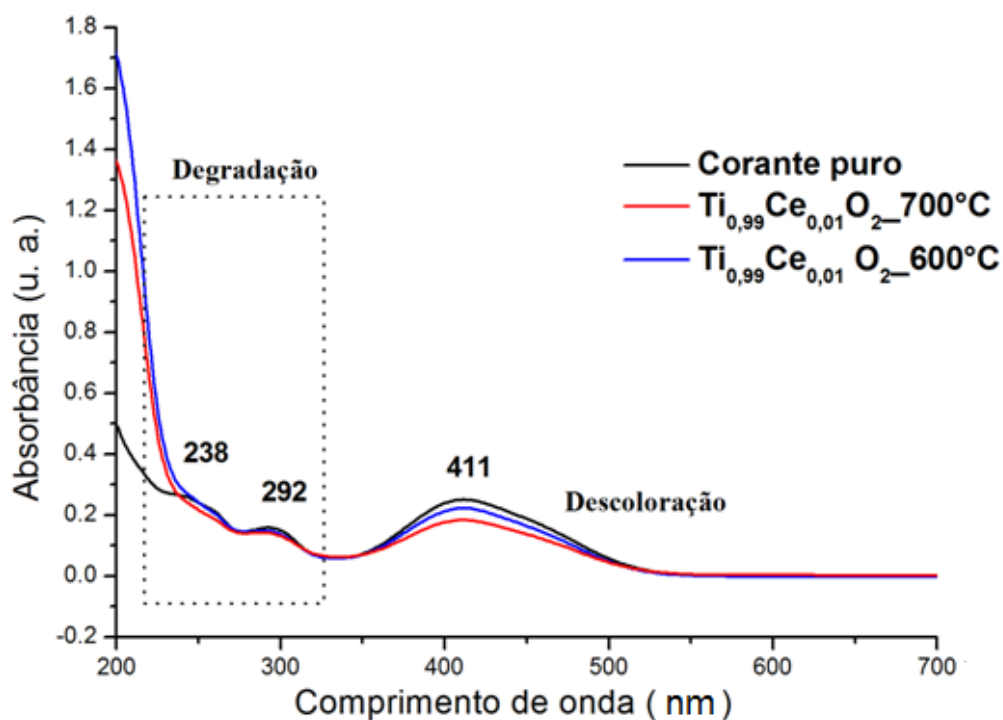


Figura 31. Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação.

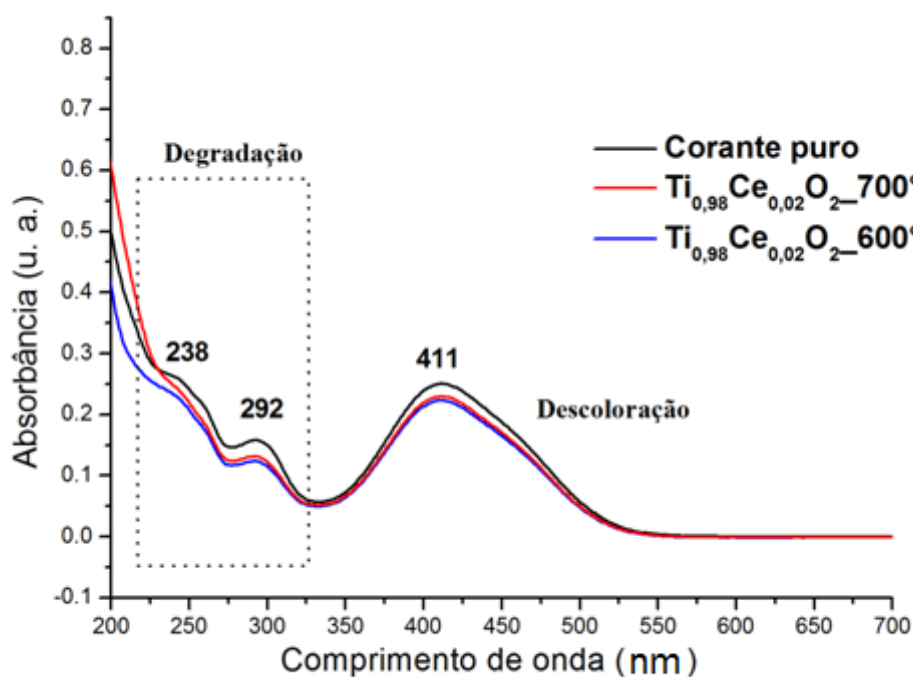


Figura 32. Espectros de UV-Vis das soluções antes e após os testes de fotodegradação.

A cor de um corante azo é o resultado da interação entre um grupo azo ($-N=N-$) e espécies aromáticas: o corante transporta um grupo aceitador que é um núcleo aromático frequentemente contendo um grupo cromóforo, e um grupo doador que pode ser cadeias alquílicas ou grupos OH. A diminuição na absorção da banda em 411 nm indica uma descoloração rápida do grupo azo que é o local mais propício à oxidação. A diminuição da intensidade de absorção dessa banda durante a irradiação também expressa a perda de conjugação, especialmente a clivagem perto da ligação azo da molécula orgânica. A banda em 292 nm pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ relacionado com o anel aromático ligado ao grupo $-N=N-$. A diminuição da absorbância nessa região e em 238 nm indica uma degradação por parte dos grupos aromáticos do corante ^[117].

Analisando as Figuras 30, 31 e 32 pode-se observar que as fotodegradações utilizando TiO_2 apresentaram um grau de descoloração maior do que as amostras dopadas com cério. Também pode ser observado que a temperatura de síntese dos fotocatalisadores influencia diretamente nas propriedades fotocatalíticas. No que diz respeito à degradação, as amostras dopadas calcinadas a 600 °C apresentaram uma eficiência maior do que as amostras puras, entretanto, para calcinação a 700 °C, o TiO_2 não dopado apresenta maior eficiência. A Figura 33 apresenta os resultados de descoloração das amostras, com base na banda em 411 nm, referente ao grupo azo ($-N=N-$) e a Figura 34 a quantificação da degradação a 600°C e 700°C.

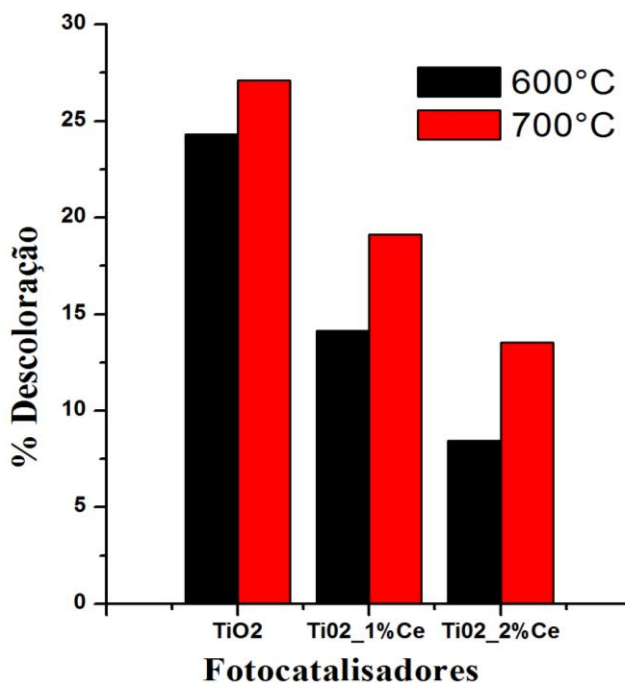


Figura 33. Resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo ($-N=N-$)

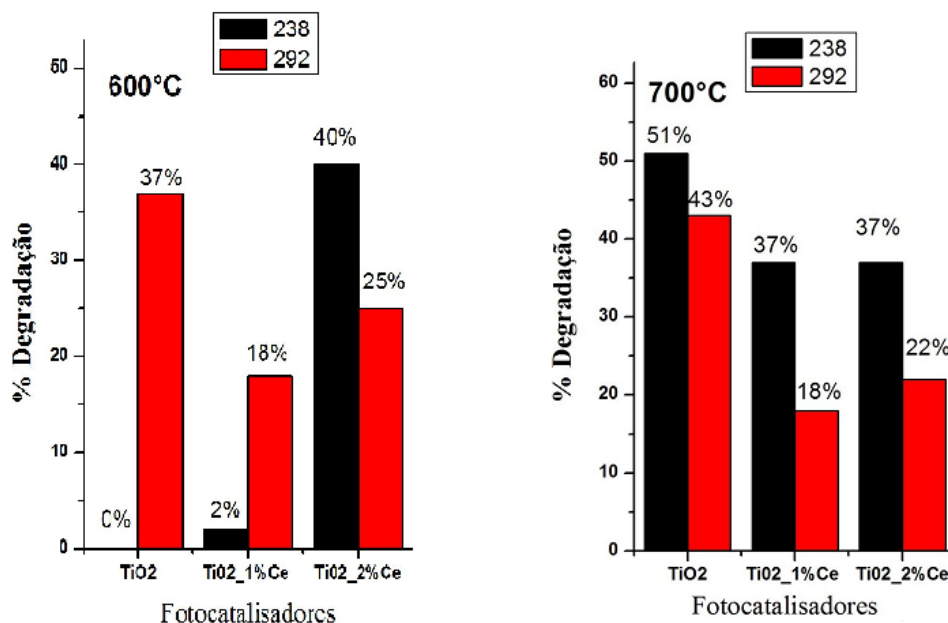


Figura 34. Quantificação da degradação a 600°C e

700°C.

O aumento da eficiência fotocatalítica com o aumento da temperatura pode ser devido à presença de rutilo, que por possuir *bandgap* um pouco menor que o anatase pode estar funcionando como receptor de elétrons diminuindo a taxa de recombinação da estrutura anatase acarretando em uma maior atividade fotocatalítica. Além disso, as amostras dopadas apresentaram menores valores de *band gap* causados possivelmente por defeitos na estrutura do *bulk*. Essa maior desordem normalmente gera níveis intermediárias no band gap, que pode favorecer os processos de recombinação elétron-buraco, reduzindo a eficiência da fotocatalise. Além disso, pela análise de difração de raios-X (Figura 20), para a amostra com 1 % de Ce, houve a formação de fase secundária CeO₂, e de uma maior concentração de rutilo, o que pode prejudicar o comportamento catalítico. Para a amostra com 2 % de Ce, apesar de não haver formação de fase secundário e de a concentração de rutilo ser baixa, há um alargamento do pico do DRX, o que está relacionado à maior desordem a longo alcance, em acordo com a redução do band gap.

5 CONCLUSÕES

O método Pechini modificado foi utilizado com sucesso na síntese dos materiais. Os resultados demonstraram uma importante vantagem desta rota de síntese que permite a obtenção do TiO_2 na fase anatase. De acordo com os difratogramas de raios X, os materiais obtidos apresentaram uma alta cristalinidade a longo alcance e nos permitiu avaliar o comportamento do material com a temperatura quando se verifica a formação da fase anatase em temperaturas inferiores e cristalitos da ordem de 70-80 nm. Os espectros de UV-Vis mostraram transições de carga característicos do semicondutor e deslocamentos da banda fazendo com que haja uma pequena diminuição do *band gap* que pode estar ligado a introdução do cério na matriz do TiO_2 .

Fotocatalisadores apresentaram um aumento da eficiência fotocatalítica sobre o Corante Remazol Amarelo Ouro com o aumento da temperatura sendo o TiO_2 e o $\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$ a 700°C os que obtiveram maiores rendimentos na descoloração do azo-corante o que indica que o aumento de cério na matriz, para 2 %, diminui a eficiência fotocatalítica desses materiais.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a este trabalho sugere-se:

- Caracterizar a solução do corante após fotocátalise, para avaliação dos produtos formados, utilizando técnicas como: carbono total, RMN, cromatografia e avaliação do grau de toxicidade
- Realizar um estudo para a recuperação do catalisador após o processo de fotocátalise heterogênea, bem como o ciclo de vida do fotocatalisador;
- Avaliar o grau de recombinação elétron-buraco do fotocatalisador utilizando na reação um receptor de elétrons;
- Avaliar a eficiência dos fotocatalisadores puros e dopados com irradiação na região visível.

6. REFERÊNCIAS

- [1].KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions Using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (4), 319-335 (2003).
- [2].FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. Sanit. Ambient.*, 9, 335-342 (2004).
- [3].O'REGAN, B. AND GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737–740 (1991).
- [4].WATANABE, T., HAYASHI, H. AND IMAI, H., low-temperature preparation of dye sensitized solar cells through crystal growth of anatase titania in aqueous solutions. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 640–648 (2006).
- [5].IVAN P. PARKIN AND ROBERT G. PALGRAVE; Self-cleaning coatings. *J. Materials Chemistry*, 15, 1689-1695 (2005).
- [6].RYNKOWSKI J., FARBOTKO J., TOUROUDE R., HILAIRE L. Redox Behaviour of Ceria- Titania Mixed Oxides *Appl Catal A : Gen* 203,335-6 (2000).
- [7].NOQUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A, A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21, 69, (1998).
- [8].HORVAT, B.; RECNIK, A.; DRAZIC, G. The growth of anatase bipyramidal crystals during hydrothermal synthesis. *Jornal of Crystal Growth*, 347, 19-24 (2012).
- [9].HU, Y.; TSAI, H.L.; HUANG, C.L. Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 344, n. 1–2, 209–214 (2003).
- [10].NAGAVENI, K.; HEGDE, M.S.; RAVISHANKAR, N.; SUBBANNA, G.N.; Madras, G. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity, *Langmuir*, 20, 2900–2907 (2004).
- [11].HUSSIAN, M.; CECCARALLI, R.; MARCHISIO, D.L.; FINO, D.; RUSSO, N.; GEOBALDO, F. Synthesis, Characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 157, 45-51 (2010).
- [12].TESTINO, A.; BELLOBONO, I.R.; BUSCAGLIA, V.; CANEVALI, C.; D'ARIENZO, M., POLIZZI, S.; SCOTTI, R.; MORAZZONI, F. Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology a systematic approach, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 3564–3575 (2007).
- [13].DING, Z.; HU, X.; YUE, POL.; LU, GAO Q. GREENFIELD, PAUL F. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis today*, 68, 173-182 (2001).

- [14]. CHEN X.; MAO S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, 107, 2891 (2007).
- [15]. Disponível em: <http://blog.photocatalysis.info/?p=1246>. Acesso em 01/07/14 as 12:35hs.
- [16].SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M. C.; ENNAOUI, A. Synthesis and characterization of anatase-TiO₂. *Applied Surface Science*, 239, 2, 165 (2005).
- [17].WANG, B.; LI, Y.; WANG, Q. Preparation of Al₂O₃ coated TiO₂ and investigation of its antiflocculation. **Chem. J. Chinese Universities**, 19, 685 (1998).
- [18].LI, J.; HAI, S. **Chem. Ind.**, 21, 30 (1995).
- [19].YUAN, Q.; LUO, N. Development, application, research, and production of titanium dioxide in China. **Chemical Industry and Engineering Process**, 5, 5 (1997).
- [20].CHENG, H.; MA, J.; ZHAO, Z. hydrothermal preparation of uniform nanosize Rutile and Anatase particles. **Chem. Mater.**, 7, 663-671 (1995).
- [21].GOPAL, M.; MOBERLY CHAM, W. J. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. **Journal of Material science**, 32, 6001-6008 (1997).
- [22].FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical. Rev.**, 93, 341-357 (1993).
- [23].IKEZAWA, S.; HOMYARA, et. al. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solid Films**, 386, 173 (2001).
- [24].HYONG-IL, K.; JUNGWON, K.; WOYUL, K.; WONYONG, C. Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity in the ternary hybrid of CdS/TiO₂/WO₃ through the cascaded electron transfer. **Journal Phys. Chem.**, 115, 9797-9805 (2011).
- [25].AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J.; The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 127-144 (2006).
- [26].BASHA, S.; KEANE, D.; MORRISSEY, A.; NOLAN, K.; OELGEMOLLER, M.; TOBIN, J. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of pharmaceutical compound, indomethacin using novel photocatalytic adsorbents (IPCA). **Ind. Eng. Chem. Res.**, 11302-11309 (2010).
- [27].BESSA, E.; SANT'ANNA JR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, 125-134 (2001).
- [28].KISLOV, N. et al. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO. *Langmuir*, 25, 3310-3315 (2009).

- [29].MORRIS HOTSENPILLER, P. A.; BOLT, J. D.; FARNETH, W. E.; LOWEKAMP, J. B. & ROHRER, G. S. Orientation dependence of photochemical reactions on TiO₂ surfaces. *J. Phys. Chem. B* 102, 3216–3226 (1998).
- [30].LOWEKAMP, J. B.; ROHRER, G. S.; MORRIS HOTSENPILLER, P. A.; BOLT, J. D. & FARNETH, W. E. Anisotropic photochemical reactivity of bulk TiO₂ crystals. *J. Phys. Chem. B*, 102, 7323–7327 (1998).
- [31].OHNO, T.; SARUKAWA, K. & MATSUMURA, M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New J. Chem.*, 26, 1167–1170 (2002).
- [32].GIOCONDI, J. L.; ALVADOR, P. A. & ROHRER, G. S. The origin of photochemical anisotropy in SrTiO₃. *Top. Catal.*, 44, 529–533 (2007).
- [33].YAMAMOTO, Y.; NAKAJIMA, K.; OHSAWA, T.; MATSUMOTO, Y. & KOINUMA, H. Preparation of atomically smooth TiO₂ single crystal surfaces and their photochemical property. *Jap. J. Appl. Phys.*, 44, L511–L514 (2005).
- [34].LIU, L.; ZHAO, H.; ANDINO, J. M. & Li, Y. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catal.*, 2, 1817–1828 (2012).
- [35].BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy Environm. Sci.* 4, 3275–3286 (2011).
- [36].PAN, J.; LIU, G.; LU, G. Q. & CHENG, H.-M. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals. *Angew. Chem.*, 50, 2133–2137 (2011).
- [37].CASALI, G. P.; Pigmentos de TiO₂ dopado com os metais de transição cromo e manganês. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2001. *Dissertação de Mestrado*.
- [38]. VIEIRA, F. T. G. Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO₂: Cr. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007. *Dissertação de Mestrado*.
- [39].QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; Y-AIT-ICHOU. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on a suspended TiO₂ surface in a dynamic. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 621–626 (2005).
- [40].BELTRÁN, A.; SAMBRANO, J. R.; CALATAYUD, M. Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO₂. *Surface Science*, 490, 116–124 (2001).
- [41].MOURA, K. F. TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, 2013. *Dissertação de Mestrado*.
- [42].YANG, J. S.; KIM, D. H.; BU, S. D.; NOH, S. H.; DHARK, S. H.; KHIM, Z. G. Surface structures of a co-doped Anatase TiO₂ (001) film investigated by scanning tunneling microscopy. *Applied Physcs. Lett*, 82, 18, 3080–3082 (2003).

- [43]. LEE, J. M.; LU, K. T.; PAO, C. W.; LEE, J. F.; CHAN, T. S.; CHENA J. M. Band-gap narrowing of TiO₂ doped with Ce probed with x-ray absorption spectroscopy. **Physics Letters** 97, 012104 (2010)
- [44].MATEJOVA, L.; VALES, V.; FAJGAR, R.; MATEJ, Z.; HOLY, V.; SOLCOVA, O. Reserve micelles directed synthesis of TiO₂-CeO₂ mixed oxides and investigation of their crystal structure and morphology. **Journal of Solid State Chemistry**, 198, 485–495 (2013).
- [45].MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, 129, 63–94 (2000).
- [46].LARSSON, P. O.; ANDERSSON, A. J. Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania, **Catal.** 179, 72-89 (1998).
- [47].TROVAVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials, **Catalysis Reviews**, 38, 439 (1996).
- [48].TROVARELLI, A.; ZAMAR, F.; LLORCA, J.; LEITENBURG, C.; DOCETTI, G.; KISS, J. T. Nanophase fluorite structural CeO₂-ZrO₂ catalysts by high energy mechanical milling. **Journal Catalysis**, 169, 490-502 (1997).
- [49].ZHANG ,Y., ANDERSON, S., MUHAMMED, M. Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. **Applied Catalysis B**, 6 325-337 (1995).
- [50].ZHU, H.; SHEN, M.; KONG, Y.; HONG, J.; Hu, Y.; LIU, T.; DONG, L.; CHEN, Y.; JIAN, C.; LIU, Z., Characterization of copper oxide supported on ceria-modified anatase. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, 214, 155-164 (2004).
- [51].PERIYAT, P.; BAIJU, K.V.; MUKUNDAN, P.; PILLAI, P.K.; WARRIER, K.G.K. Aqueous colloidal sol-gel route to synthesize nanosized ceria doped titania having high surface area and increased anatase phase stability. **Journal sol-gel Sic. Technol**, 43, 299-304 (2007).
- [52].LEE, B.H.; NAKAYMA, T.; TOKIO, Y.; SUZUKI, T.; NIIHARA, K. Synthesis of CeO₂/TiO₂ nanoparticles by laser ablation of Ti target in cerium (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 1231-1235 (2011).
- [53].LI, H.; WU, C.Y.; LI, Y.; LI, L.; ZHAO, Y.; ZHANG, J. Role of flue gas components in mercury oxidation over TiO₂ supported MnO_x-CeO₂ mixed oxide at low temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, 243, 117-123 (2012).
- [54].MOHAMMADI, M.R.; FRAY, D.J. Nanostructured TiO₂-CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol-gel process: Effect of Ce-Ti molar ratio on physical and sensing properties. **Sensors and actuators B**, 150, 631-640 (2010).
- [55]. PREUSS, A.; GRUEHN, R. Preparation and structure of cerium titanates Ce₂TiO₅, CeTiO₇ and Ce₄Ti₉O₂₄ **J. Solid State Chem.** 110, 363 (1994).

- [56].DAUSCHER, A.; WEHRER, P.; HILAIRE, L. Influence of the preparation method on the characteristics of TiO₂-CeO₂ supports. *Catalysis letters*, 14, 171(1992).
- [57].LÓPEZ, T.; ROJAS, F.; KATZ, R.A.; GALINDO, F.; BALANKIN, A.; BULJAN, A. Porosity of sol- gel TiO₂-CeO₂ mixed oxides. *Journal of solid chemitry*, 177, 1873 (2004).
- [58].COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica* 52, 324, 255-259 (2006).
- [59].FANG, J.; BI, X.; SI, D.; JIANG, Z.; HUANG, N. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides. *Applaied Surface Science*, 253, 8952-8961 (2007).
- [60].LIMA, R. C. Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2006. *Tese de Doutorado*.
- [61].LOPES, K. P.; Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004. *Dissertação de Mestrado*.
- [62].MOSATO, K.; OKUB, T.; ARIMA, M. Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures: Implication for formation of Sr-Ti heterometallic cintric acid complex. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. , 12, 95 (1998).
- [63].LESSING, P. A. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceramic Bull.*, 68, 5, 1002-1007 (1989).
- [64].TAI, L.-M.; LESSING, P.A. “Modified resin intermediate precessing of perovskite powder: part I – optimization of polymeric precursor”. *Journal of Materials Research.*, 7 , 2, 502-510 (1992).
- [65].CÂMARA, S. C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li₂ (M) Ti₃O₈, M=Zn, Co e Ni pelo método Pechini. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, (2004). *Tese de Doutorado*.
- [66].VIEIRA, F. T. G.; MELO, D. S.; LIMA, S. J. G. The influence of temperature on the color of TiO₂:Cr pigments. *Materials Research Bulletin*, 44, 5, 1086-1092 (2009).
- [67].RIBEIRO, P.C.; LIRA, H.L, SASAKI, J.M.. COSTA, A.C.F.M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. *Matéria* (Rio J.), 17, 2 (2012).
- [68].ROSARIO, A.V.; PEREIRA, E. C.Comparison of the electrochemical behavior of CeO₂–SnO₂ and CeO₂–TiO₂ electrodes produced by the Pechini method. *Thin Solid Films*, 410, 1-7 (2002).
- [69].LARSSON, P.; ANDERSON, A.; WALLENBERG, L.R.; SVENSSON, B. Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania. *Journal of Catalysis*, 163, 279 (1996).
- [70].GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. “Corantes têxteis”. *Química Nova*, 23, 71-78 (2000).

- [71].BELTRAME, L. T. C.; Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluente têxtil. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2006. **Tese de Doutorado**.
- [72].KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Química Nova**, 25, 78,(2002).
- [73].Disponível em:
http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/novembro2003/ju238pag04.html,
Acesso em junho 2014
- [74].CHIOU, C.-H.; WU, C. -Y.; JUANG, R. -S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**. v 139, p.322-329 (2008).
- [75].LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n.2, p. 671-698 (1993).
- [76].DERBALAH, A. S.; NAKATANI, N.; SAKUGAWA, H. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-fenton reaction. **Chemosphere**, v. 57, p. 635-644 (2004).
- [77].TAMBOSI, J. L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008. **Dissertação de mestado**.
- [78].ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59 (1999).
- [79].FATTA-KASSINO, D.; VASQUES, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, p. 693-709 (2011).
- [80].KONSTANTINO, I.K.; ALBANIS, T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, **Applied Catalysis B: Environmental** . 49, 1–14 (2004).
- [81].MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, **Sol. Energy Materials Solar Cells**, 81, 439–457 (2004).
- [82].MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolorization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, **Dyes Pigments**. 68, 133 – 142 (2006).
- [83].TANG, W.Z.; AN, H. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution, **Chemosphere**, 31, 4171–4183 (1995).
- [84].TANG, W.Z.; AN, H. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, **Chemosphere**, 31, 4157–4170 (1995).
- [85].VELEGRAKI, T., et. al. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution **Applied Catalysis B: Environmental** , 62, 159–168 (2006).

- [86].MERIÇ, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent, **Desalination** 173, 239–248 (2005).
- [87].ABUTARIQ, M.; FAISAL, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor, **Dyes Pigments**. 76, 358–365 (2008).
- [88].KAUR, S.; SINGH, V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation, **Journal of Hazardous Materials**. 141, 230–236 (2007).
- [89].ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, **Water Research**. 36, 1143–1154 (2002).
- [90].CIOLA, R. **Fundamentos da catálise. 1 ed.** Editora da Universidade de São Paulo, 377, 1981.
- [91].MOURA, K. F.; et. al., TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation, **Journal of Solid State Chemistry**, 171–177 (2014).
- [92].HU, C.; YU, J.C.; HAO, Z.; WONG, P.K. Photocatalytic degradation of triazinecontaining azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, **Applied Catalysis B: Environmental**. 42, 47–55 (2003).
- [93].BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂, **Dyes and Pigments**, 76, 226–230 (2008).
- [94].ABDULLAH, F. **Comparison of efficiency of an advanced oxidation process for degrading major classes of dyes**, M.Sc. thesis, submitted to UAEU, 2007.
- [95].CHIA-YUN CHEN, MENG-CHENG CHENG, ARH-HWANG CHEN. Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO₂, **Journal of Environmental Management**. 102 125 - 133 (2012).
- [96].BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 2, 309-319 (1938).
- [97].CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. BET Measurements: Outgassing of Minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, 227, 1, 7-15 (2000).
- [98].REDDY, B.M.; KHAN, A.; YAMADA, Y.; KOBAYASHI, T.; LORIDANT, S.; VOLTA, J.C., Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques, **Journal Physic Chemistry. B** ,107, 5162–5167 (2003).
- [99].BORKAR, S.A.; DHARWADKAR, S.R. Effect of microwave processing on polymorphic transformation of TiO₂. **Ceramics International**, 30, 509–514 (2004).
- [100].CONTRERAS-GARCIA, M.E.; GARCIA-BENJUM, M. L.; MACÍAS-ANDRÉS, V. I. ; BARAJAS-LEDESMA, E.; MEDINA-FLORES, A.; ESPITIA-CABRERA. Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis,

Materials Science and Engineering: B, 183, 78-85 (2014).

[101].LIU, B.; ZHAO, X.; ZHANG, N.; ZHAO, Q.;HE,; FENG, J. Photocatalytic mechanism of TiO₂–CeO₂ films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light. **Surface science**, 595, 203-211 (2005).

[102].MALIK A., HAMEED S., SIDDQUI M. J., HAQUE M. M., MUNEEER M. Influence of Ce Doping on the Electrical and Optical Properties of TiO₂ and Its Photocatalytic Activity for the Degradation of Remazol Brilliant Blue R. **International Journal of Photoenergy**, ID 768348 (2013).

[103].NASIR, M., BAGWASI, S., JIAO, Y., CHEN F. , TIAN, B., ZHANG, J. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, 236, 388–397 (2014).

[104].PADMINI, E., MIRANDA L. R. Nanocatalyst from sol–sol doping of TiO₂ with Vanadium and Cerium and its application for 3,4 Dichloroaniline degradation using visible light. **Chemical Engineering Journal**, 232, 249–258 (2013).

[105].RAPSOMANIKIS, A., APOSTOPOULOU, A., STATHATOS, E., LIANOS, P. Cerium-modified TiO₂ nanocrystalline films for visible light photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 280, 46-53 (2014).

[106].SUN, P., LIU L., CUI, S., LIU, J. Synthesis, Characterization of Ce-doped TiO₂ Nanotubes with High Visible Light Photocatalytic Activity. **Catal Lett**, 144:2107–2113 (2014).

[107].MATEJOVA, L., KOCI, K., RELI, M., CAPEK, L., HOSPODKOVA A., PEIKERTOVA, P., MATEJ, Z., OBALOVA L., WACH, A., KUSTROWSKI, P., KOTARBA, A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, 152-153, 172-183 (2014).

[108].NERIS, A.M. Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificacado. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2015. **Disseração de mestrado**.

[109].HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J. Mater Sci**, 46:855–874 (2011).

[110].RAMAMURTHY, V.; SCHANZE K. S. **Semiconductor Photochemistry And Photophysics**, Volume 10. Editora CRC Press, 384, 2003.

[111].HUANG, C.; GUO, Y.; LIU, X.; WANG, Y. Structural and optical properties of Ti_{1-x}Co_xO₂ films prepared by sol–gel spin coating. **Thin Solid Films**. 505, 141 – 144(2006).

[112].ALBUQUERQUE, A. R.; MAUL, J.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G.;SAMBRANO, J. R. Hydrostatic and [001] Uniaxial Pressure on Anatase TiO₂ by Periodic B3LYP-D* Calculations. **J. Phys. Chem. C**. 117, 7050–7061 (2013).

- [113].GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations, ***Chemosphere***, 45, 997–1005 (2001).
- [114].LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. ***Journal of Physics: Condensed Matter***. 24, 195-503 (2012).
- [117].ÜMIT ÖZLEM AKKAYA ARIER, FATMA ZEHRA TEPEHAN; Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method. ***Surface & Coatings Technology***, 206, 37–42 (2011).
- [116].ALBUQUERQUE, A. R., et. al. DFT Study with Inclusion of the Grimme Potential on Anatase TiO₂: Structure, Electronic, and Vibrational Analyses. ***Journal of Physics and Chemistry A***. 116 11731–11735 (2012).
- [117].INCE, N.H.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R. UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile dyes: remazol black-B, a case study, ***Journal of Advanced Oxidation Technologies***. 2, 442–448 (1997).