

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JULIA BRAGATTO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$  PARA  
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA  
FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2016**

JULIA BRAGATTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA CeO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> PARA  
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA  
FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

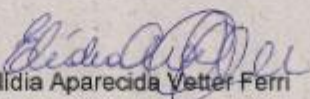
Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elídia A. Vetter Ferri  
Coorientador: Anne Raquel Sotiles

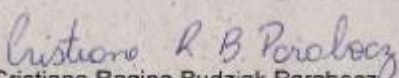
Pato Branco, 2016

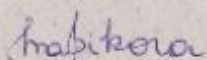
## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese e caracterização do sistema CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para aplicação em fotocatalise heterogênea na fotodegradação do corante azul de metileno**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 11.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

  
Elidia Aparecida Vetter Ferri

  
Cristiane Regina Budziak Parabocz

  
Mariana de Souza Sikora

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer à Deus por mais esta etapa em conclusão.

Agradeço à Prof. Dra. Elidia A. Vetter Ferri, pela disponibilidade em orientar este trabalho, pela paciência e sugestões que foram extremamente necessárias. À co-orientadora Anne Raquel Sotiles, por toda a ajuda disponibilizada, por todos os ensinamentos que levarei para sempre. À Prof. Dra. Liliam C. Angelo, pela ajuda na interpretação das análises térmicas.

Agradeço aos meus amigos por todo o apoio e ajuda consedidos, em especial ao Cristian de Souza Pinto, por todo o conhecimento transmitido e toda a ajuda dada para construção do presente trabalho.

Em especial, agradeço à minha família, meus pais Jucemar S. Bragatto e Marilsa B. Bragatto e meu irmão Felipe Bragatto, por todo apoio recebido durante toda essa fase, sendo essencial para que fosse concluída.

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”*

*- Albert Einstein*

## RESUMO

BRAGATTO, Julia. Síntese e caracterização do sistema  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$  para aplicação em fotocatalise heterogênea na fotodegradação do corante azul de metileno. 2016. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

O presente estudo teve como objetivo a síntese de um sistema de óxidos mistos do tipo  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ , por meio do método dos precursores poliméricos, para aplicação em fotocatalise heterogênea. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Difractometria de Raios X (DRX). Os resultados das análises térmicas evidenciaram em quais faixas de temperaturas ocorrem determinados eventos, como a formação do  $\text{CeO}_2$  entre 600 e 800 °C, que se refere a cristalização do material. Com relação à formação do  $\text{TiO}_2$ , percebe-se a existência de eventos entre 600 e 800 °C, o que sugere a transformação da fase anatase para rutilo. As análises de DRX mostraram que não há a ocorrência da mesma fase para todos os materiais, significando que existe uma variação na formação das fases de acordo com a concentração dos precursores para cada amostra. Destacam-se a formação do  $\text{CeO}_2$  para as concentrações Ce75-Ti25 e Ce50-Ti50, com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita. Em Ce75-Ti25 e Ce25-Ti75 se faz presente o óxido de titânio nas fases anatase e rutilo, com estruturas cristalinas do tipo tetragonal e tetraédrica, respectivamente, como também a formação do  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  em Ce50-Ti50 e Ce25-Ti75, com estrutura monoclinica. A partir destas análises, é possível perceber quais amostras, e em quais temperaturas de calcinação o material apresenta maior cristalinidade, facilitando a escolha para a aplicação dos mesmos em fotocatalise heterogênea, visando a degradação do corante azul de metileno. Dentre os materiais testados para o corante azul de metileno, a amostra que se sobressaiu foi a Ce50-Ti50, com temperatura de calcinação de 800 °C, apresentando valores próximos a 50% de degradação, pois foi a amostra que demonstrou maior capacidade de adsorção do corante, que é a etapa que precede a fotodegradação.

Palavras-chave: Método dos Precursores Poliméricos. Anatase. Rutilo. Titanato de Cério.

## ABSTRACT

BRAGATTO, Julia. Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> system for use in heterogeneous photocatalysis in photodegradation of methylene blue dye. 2016. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

This study has as its goal the synthesis of a mixed oxide system type CeO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub>, through the polymeric precursor method, to be used in heterogeneous photocatalysis. The synthesized materials were characterized by Thermogravimetry (TG), Derivative Thermogravimetry (DTG), Differential Thermal Analysis (DTA) and X-Ray Diffraction (XRD). The results of the thermal analysis showed in what temperature ranges certain events occur such as the formation of cerium oxide between 600 and 800 ° C, which refers to the crystallization of the material. Regarding the formation of titanium oxide, events between 600 and 800 ° C are perceived, which suggests the transformation of anatase to rutile phase. The XRD analysis showed no occurrence of the same phase for all materials, meaning that there is a variation in the formation of phases according to concentration of precursor for each sample. Noteworthy are the formation of CeO<sub>2</sub> for Ce75-Ti25 and Ce50-Ti50 concentrations, with cubic crystal structure of the fluorite type. In Ce75-Ti25 and Ce25-Ti75 it is present the TiO<sub>2</sub> in the anatase and rutile phase, with crystal structure of the tetragonal and tetrahedron type, respectively, as well as the formation of CeTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in Ce50-Ti50 and Ce25-Ti75, with structure monoclinic. From these analyses, it is possible to see which samples, and in which temperatures of calcination the material has increased crystallinity, making the choice for their application in heterogeneous photocatalysis, aiming the degradation of methylene blue dye. Among the tested materials for methylene blue, the sample that stood out was the Ce50-Ti50, with calcination temperature of 800 °C, with values close to 50% degradation, because it was the sample that showed higher dye adsorption capacity, which is the step that precedes photodegradation.

Keywords: Method of Polymeric Precursors. Anatase. Rutile. Cerium Titanate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno. ....	17
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica para fase rutilo. ....	20
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica para fase anatase. ....	20
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura fluorita. ....	21
Figura 5 - A representação esquemática da estrutura monoclinica. ....	22
Figura 6 - Sistema fotoquímico utilizado para aplicação. ....	29
Figura 7 - Materiais obtidos após tratamento térmico e desaglomeração. ....	32
Figura 8 - Análise térmica para a amostra contendo Ce75 – Ti25. ....	33
Figura 9 - Análise térmica para a amostra contendo Ce50 – Ti50. ....	33
Figura 10 - Análise térmica para a amostra contendo Ce25 – Ti75. ....	34
Figura 11 - Resultados de DRX das amostras de Ce-Ti nas concentrações de Ce75-Ti25, Ce50-Ti50 e Ce25-Ti75. ....	36
Figura 12 - Resultados de DRX das amostras de Ce - Ti em diversas concentrações e temperaturas. ....	38
Figura 13 – DRX da amostra Ce25 – Ti75, a 900 °C. ....	40
Figura 14 - Mudanças espectrais decorrentes da amostra Ce50 - Ti50 na solução do corante. ....	41
Figura 15 - Mudanças espectrais decorrentes da amostra Ce25 – Ti75 na solução do corante. ....	42
Figura 16 - Curvas de degradação a partir do comprimento de onda máximo. ....	43



## LISTA DE ABREVIATURAS

BC	banda de condução
BV	banda de valência
CCC	cúbica de corpo centrado
Ce	cério
CeO <sub>2</sub>	óxido de cério
DQO	demanda química de oxigênio
DRX	difratometria de raios - X
DTA	análise térmica diferencial
DTG	termogravimetria derivada
ICDD	International center for diffraction data
MAUD	Materials analysis using diffraction
OH	hidroxila
PDXL	Integrated X-ray powder diffraction software
TG	termogravimetria
Ti	titânio
TiO <sub>2</sub>	óxido de titânio
UV	ultravioleta
UV-Vis	ultravioleta visível
Xe	xenônio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
3.1 HISTÓRICO .....	14
3.3 CORANTES .....	15
3.3.1 Corantes Reativos.....	16
3.3.2 Azul de metileno.....	16
3.4 IMPACTOS AMBIENTAIS .....	17
3.5 SEMICONDUTORES FOTOATIVOS .....	18
3.6 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....	18
3.7 DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	19
3.8 DIÓXIDO DE CÉRIO .....	21
3.9 TITANATO DE CÉRIO .....	22
3.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	23
3.10.1 Histórico da fotocatalise heterogênea .....	24
3.11 APLICAÇÃO DO SISTEMA DE ÓXIDOS .....	26
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>27</b>
4.1 SÍNTESE E PREPARO DAS AMOSTRAS DE $(\text{TiO}_2)_x - (\text{CeO}_2)_{1-x}$ .....	27
4.1.1 Preparo das amostras .....	27
4.1.2 Tratamento térmico .....	27
4.1.3 Fotodegradação do azul de metileno .....	28
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	29
4.2.1 Análises Térmicas .....	30
4.2.2 Difratometria de Raios X (DRX) .....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
5.1 MATERIAIS OBTIDOS .....	32
5.2 ANÁLISE TÉRMICA .....	32
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	35
5.4 APLICAÇÃO .....	40
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de corantes no mundo é estimada em 800.000 ton/ano, sendo que 10 a 15% destes, são descartados no meio ambiente por meio de efluentes (PEIXOTO et al., 2013), variando de acordo com o método de produção, isso faz com que esse setor se torne o mais poluente dentro das indústrias químicas. Estes corantes são resistentes à degradação biológica, o que se torna necessário novas formas de tratamento para esses efluentes, que possuem caráter carcinogênico ou mutagênico. Entre os processos utilizados para purificação das águas, o que tem sido mais eficiente, é a fotocatalise heterogênea, por ser um processo barato e destrutivo, degradando inúmeros produtos químicos (SANTANA et al., 2002).

Na fotocatalise heterogênea há a geração de espécies radicalares que irão promover a oxidação dos compostos-alvo (FREIRE et al., 2007). A luz solar ou artificial ativa um semicondutor que é composto por bandas de valência (região de energia mais baixa, onde os elétrons não possuem movimento livre) e bandas de condução (região de energia mais alta, onde os elétrons são livres para se moverem), com uma região entre elas denominada de “band gap” (é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.). O mecanismo desse processo é baseado na interação da luz com o semicondutor, que excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução, isso faz com que haja lacunas na banda de valência, que irá atuar como sítios oxidantes e elétrons na banda de condução (VALENTE et al., 2005). O processo no qual o elétron é retirado da superfície do semicondutor compete com o processo conhecido como recombinação do par elétron/lacuna resultando na liberação de calor, determina a eficiência da fotocatalise (JARDIM et al., 1997).

Um método contra a poluição ambiental e tratamento de efluentes industriais, é a utilização de semicondutores nanocristalinos, os óxidos, na degradação fotocatalítica desses efluentes orgânicos (ABREU, 2008).

Óxidos são compostos binários, onde há a combinação de um elemento com o oxigênio, obrigatoriamente (BATISTELA, 2016). O  $\text{TiO}_2$  é o mais utilizado em estudos devido a sua não toxicidade, foto estabilidade e estabilidade química e é utilizado na purificação do ar, da água e em superfícies autolimpantes. Este óxido é

encontrado em três formas alotrópicas, sendo elas a anatase, rutilo e brookite. Apesar de ele ser considerado como o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna tem um forte impacto no rendimento total do processo. O TiO<sub>2</sub> possui energia de “band gap” da ordem de 3,2 eV, variando conforme a fase cristalina predominante. (JARDIM et al., 1997).

O CeO<sub>2</sub> é um composto de cério que possui grande estabilidade devido à sua estrutura cúbica. Este óxido pode ser obtido através de sais precursores por calcinação em meio que contenha oxigênio. Com a utilização de um dopante na rede cristalina do cério, há uma compensação de cargas, isso gera uma vacância de oxigênio. Os compostos de cério têm alto potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, absorve fortemente a radiação ultravioleta (com uma energia de “band gap” de 2,94 eV), em forma dopada ou não dopada, possui alta condutividade eletrônica (FREIRE et al., 2007).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar óxidos de cério e de titânio, visando aplicação na fotodegradação do corante azul de metileno, utilizando fotocatalise heterogênea.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e aplicar o sistema de óxidos  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$  em fotocatalise heterogênea, visando a degradação do corante azul de metileno.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o composto por intermédio do método dos precursores poliméricos.
- Caracterizar através das técnicas de Termogravimetria, Termogravimetria Derivada, Análise Térmica Diferencial e Difractometria de Raios X.
- Testar o material obtido quanto a eficiência na degradação de corantes.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 HISTÓRICO

Há evidências que os tecidos tingidos já eram utilizados por volta de 2500 a.C. Esses artigos eram coloridos por meio do uso de corantes naturais, de origem vegetal ou animal, oriundos da China e da Índia. A partir do século XVIII, começou a ser utilizado corantes minerais, ou seja, eram produzidos nas fibras através da precipitação de sais inorgânicos (SALEM, 2010).

Em 1856, Perkin, um estudante inglês, ocasionalmente descobriu o primeiro corante sintético. Este fato ocorreu na tentativa de sintetizar o quinino por oxidação da anilina com bicromato de potássio, o que resultou num corante de coloração violeta intensa (malveína) (SALEM, 2010).

A destilação fracionada do alcatrão da hulha deu origem às primeiras matérias primas para síntese de corantes, por intermédio do resíduo dessa destilação (SALEM, 2010).

#### 3.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é uma das principais indústrias do mundo com relação à produção, o que a faz necessitar de grande quantidade de água, corantes e produtos químicos ao longo do processo de produção. Para cada tonelada de tecido processado, são utilizados cerca de 100 metros cúbicos de água, o que gera aproximadamente 100 kg de DQO (demanda química de oxigênio - parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos que existam em uma amostra líquida) (PADILHA et al., 1997; HASSEMER; SENS, 2002).

Os resíduos gerados por estas indústrias, geralmente são tratados por métodos físico-químicos e biológicos, apresentando bons resultados na redução carbonácea, porém tem alta produção de lodo, o que torna necessário a

disponibilização de uma extensa área para a disposição desse lodo (HASSEMER; SENS, 2002).

A característica mais preocupante oriunda dos efluentes têxteis é a cor, que está relacionada aos corantes, especialmente aos solúveis em água, que acabam saindo nos efluentes das estações de tratamento. Esses resíduos se tornam complexos por serem compostos além de corantes, por tensoativos, espessantes e outros produtos químicos, o que os fazem apresentar caráter de biodegradação com características diferentes (HASSEMER; SENS, 2002).

### 3.3 CORANTES

Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (HASSEMER; SENS, 2002), capazes de colorir substratos têxteis e não têxteis (SALEM, 2010).

Possuem como propriedades necessárias, a cor intensa, sua afinidade (seja substantividade ou reatividade), solubilidade, difundibilidade e solidez. Os aspectos importantes na sua constituição são o tamanho da molécula, grupos funcionais presentes, planaridade e número de grupos iônicos (SALEM, 2010).

Uma molécula de corante possui duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura que fixa a molécula à fibra têxtil. O grupo cromóforo mais utilizado, pertence à família dos azocorantes, que apresenta grupamentos  $N=N$  ligados a sistemas aromáticos - este grupo de corantes está entre os mais empregados no tingimento de fibras têxteis. A outra parte que compõe a molécula fica responsável pela fixação do corante à fibra e está ligada ao grupo cromóforo (DURÁN et al., 2002).

Os corantes são classificados por sua aplicação, além de serem divididos segundo o grupo químico principal (SALEM, 2010), conforme sua fixação. Entre os principais estão os corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI; ZANONI, 2000), sendo os reativos os mais utilizados em todo o mundo (DURÁN et al., 2002).

### 3.3.1 Corantes Reativos

A reatividade de um corante depende da velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. Conforme o aumento da concentração alcalina e da temperatura para que o corante consiga reagir, menor será sua reatividade (SALEM, 2010).

Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico que forma ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas. Os principais corantes desse grupo possuem a função azo e antraquinona como cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. A reação química ocorre através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo da hidroxila da celulose (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Esses corantes são altamente solúveis em água e apresentam ligação covalente entre a molécula do corante e a fibra, conferindo maior estabilidade na cor do tecido (GUARATINI; ZANONI, 2000), caracterizando-os como corantes reativos.

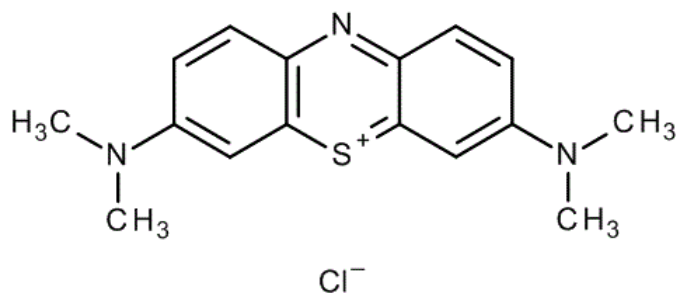
Em 1956, a ICI obteve, a partir do cloreto cianúrico, os primeiros corantes reativos para celulose. Em vista disso, houve um salto no crescimento científico-tecnológico, possibilitando a criação de inúmeros grupos químicos reativos, que se ligavam mais, ou menos, estavelmente com a celulose (SALEM, 2010).

Um exemplo de corante reativo utilizado é o azul de metileno.

### 3.3.2 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante aromático heterocíclico, catiônico (Figura 1),





**Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno.**  
**Fonte: Furlan, 1996.**

com aplicação em tingimento de algodão, lã, papel, entre outros. Possui forte adsorção em suportes sólidos, servindo de modelo na remoção de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (OLIVEIRA et al., 2013).

Esse é um corante de caráter hidrofílico que ao ser metilado, perde sua afinidade com a água. Na presença de agregadores como polieletrólitos ou de solventes como a água, terá tendência em formar agregados, este fato alterará a fotossensibilização, o que irá diminuir a quantidade de oxigênio na presença de um estímulo luminoso (BATISTELA et al., 2016).

Não é considerado de alta toxicidade, absorvendo na região do ultravioleta-visível, porém em exposição aguda, pode causar efeitos prejudiciais à saúde (OLIVEIRA et al., 2013), além do descarte incorreto causar impactos ambientais.

### 3.4 IMPACTOS AMBIENTAIS

Os corantes são detectáveis a olho nu, mesmo estando em concentrações baixas, isso gera vantagens e desvantagens, pois apresenta uma mudança na coloração dos rios ao mesmo tempo que pode ser facilmente detectada pelas autoridades ambientais (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O descarte não controlado destes resíduos, independentemente do nível de concentração destes, irá interferir fatalmente na absorção da luz pelas plantas e animais do ambiente aquático - metabolizando no organismo, aminas aromáticas,

comprovadamente cancerígenas - se acumulados neste local, ou em contato com a estação de tratamento de água, contaminando os mananciais e a água distribuída à população (GUARATINI; ZANONI, 2000; SALEM, 2010).

No decorrer dos anos, houve um aumento na conscientização ambiental, desenvolvendo tecnologia adequada para o tratamento desses efluentes. As principais técnicas utilizadas são processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

### 3.5 SEMICONDUTORES FOTOATIVOS

Semicondutores fotoativos são óxidos que se tornam condutores quando em presença de radiação. Isso ocorre devido à transição eletrônica, fazendo com que os elétrons do óxido saltem da banda de valência para a banda de condução, gerando vacâncias positivas na banda de valência e elétrons na banda de condução. Quando esta banda de condução estiver preenchida, os óxidos se tornarão condutores (COSTA et al., 2011).

O dióxido de titânio é até o momento, o semicondutor mais utilizado em fotocatalise. Há estudos com o objetivo de desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas com as mesmas propriedades do  $TiO_2$ , com tamanho e morfologia controlada. Semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre aqueles de estrutura molecular e sólidos macrocristalinos. São esses fatores que determinam a eficiência da fotocatalise. Sendo assim, o principal método utilizado em síntese de nanoestruturas, é o método dos precursores poliméricos (MOURÃO et al., 2009).

### 3.6 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

O método dos precursores poliméricos gera um polímero, que após calcinação, ou outra forma de eliminação do material orgânico, forma o óxido de

interesse. Esse processo é viável na síntese de compostos que necessitem de rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza de fase (MOURÃO et al., 2009).

O método baseia-se na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico (normalmente utiliza-se o ácido cítrico) e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. Ao complexo formado, adiciona-se um poliálcool (etilenoglicol é o mais utilizado), sendo levemente aquecido até a obtenção de uma solução transparente. Submetendo-se a um novo aquecimento, causa a reação de condensação. A remoção do excesso de água resulta em uma resina polimérica (MOURÃO et al., 2009).

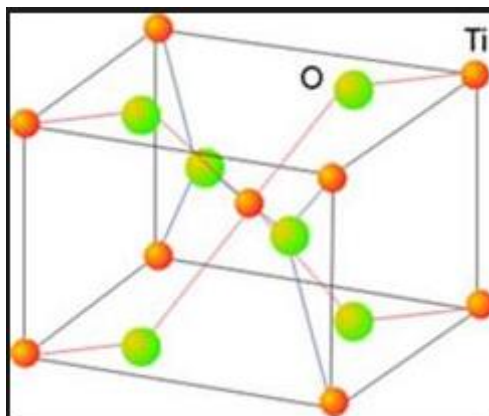
A utilização de semicondutores em fotocatalise na forma de suspensão coloidal é o modo mais simples para se degradar a molécula de interesse. Uma característica das suspensões coloidais de óxidos simples nanoestruturados, como o dióxido de titânio, é sua capacidade de estabilização em meio aquoso, ou seja, sua insolubilidade (MOURÃO et al., 2009).

Já o óxido de cério, possui um cristal de tamanho pequeno, que na presença de um metal de transição, propicia a formação de espécies de oxigênio intensamente redutíveis (FREIRE et al., 2007).

### 3.7 DIÓXIDO DE TITÂNIO

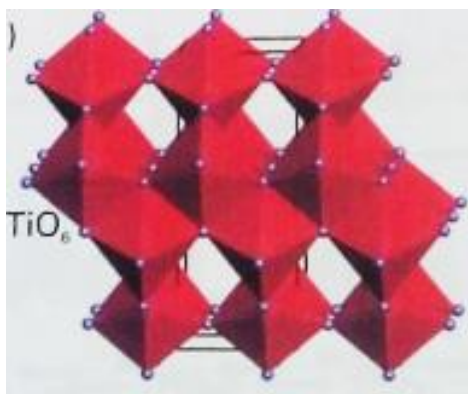
O Titânio é um elemento químico de número atômico 22, trata-se de um metal bastante resistente. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o composto mais utilizado, por ser quimicamente estável, não apresenta toxicidade e não tem custo elevado. Entretanto, é um material fotoestável, atraindo interesse para aplicação em oxidação catalítica, devido ao seu grande potencial de destruição de poluentes em soluções aquosas através de oxidações direta e indireta (CARDOSO et al., 2010).

Uma das estruturas cristalinas do dióxido de titânio é o rutilo. A Figura 2 representa a estrutura tetraédrica da classe bipiramidal ditetragonal.



**Figura 2 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica para fase rutilo.**  
**Fonte: Shriver, 2008.**

Outra estrutura cristalina do dióxido de titânio é a anatase. Possui estrutura cristalina tetragonal, representado na Figura 3.



**Figura 3 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica para fase anatase.**  
**Fonte: Shriver, 2008.**

O eixo vertical dos cristais de anatase são mais longos se comparados com os do rutilo (ABRAHAM, 2016), além de possuir as faces com clivagem perfeita.

Sua composição é de 60% Ti e 40% O. A rede formada pelos cátions é do tipo ccc deformada devido a diferentes comprimentos das ligações entre titânio e oxigênio nas diferentes direções. Os ânions formam um arranjo trigonal planar com os cátions. Ambas as fases do  $\text{TiO}_2$ , corroboram com o estudo realizado por Carriel (2015), o qual realizou estudo de caracterização de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  obtidos por deposição química em fase vapor.

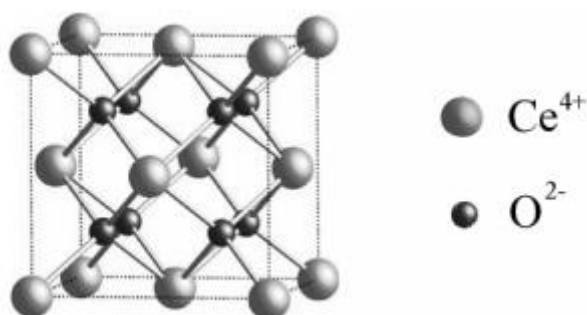
Os trabalhos desenvolvidos com aplicação da fotocatalise heterogênea, utilizam o  $\text{TiO}_2$  como semicondutor, devido às suas características. Para realizar o

tratamento da água contaminada, o  $\text{TiO}_2$  é suspenso nessa água, borbulhando-se oxigênio e irradiando a solução com energia igual ao “band gap” do semiconductor. Esse processo tem o poder de destruir moléculas presentes no ambiente, como os organoclorados (VALENTE et al., 2005).

### 3.8 DIÓXIDO DE CÉRIO

O elemento químico Cério, está presente na classe dos Lantanídeos, com número atômico 58. Juntamente com os elementos Escândio e Ítrio, constitui a família das Terras Raras, sendo o Cério, o mais abundante. Possui configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^15d^1s^2$ , é extremamente eletropositivo, porém apresenta baixo potencial de ionização, devido as suas ligações predominantemente iônicas. Seu estado de configuração mais estável é o (+3).

A partir dos compostos de Ce, o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) é o mais estável devido sua estrutura cúbica do tipo fluorita (Figura 4). Este óxido pode ser obtido em meio que contém oxigênio ou a partir de sais precursores por calcinação em ar (FREIRE et al., 2007).



**Figura 4 - Representação esquemática da estrutura fluorita.**  
Fonte: Ferreira, 2011.

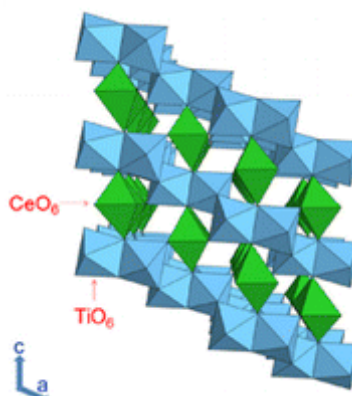
Nesta estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio nos vértices de um cubo. Cada ânion, por sua vez, coordena-se a quatro cátions  $\text{Ce}^{4+}$  nos vértices de um tetraedro.

O  $\text{CeO}_2$  tem a capacidade de inibir a transição de fase anatase – rutilo do  $\text{TiO}_2$  sob o aumento da temperatura de calcinação, além de melhorar a atividade

catalítica. A presença do oxigênio na matriz reduz a chance de recombinação do par elétron-buraco, este fato se torna interessante na síntese de catalisadores com finalidade a foto-oxidação (VALENTE et al., 2005).

### 3.9 TITANATO DE CÉRIO

Os titanatos de cério, de estrutura monoclinica (Figura 5), podem formar diferentes fases com diferentes estados de oxidação dos íons de Ce. Em uma atmosfera de redução, íons  $\text{Ce}^{+4}$  são formados, contendo fases  $\text{CeTiO}_4$  ou  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ . Fase contendo estes íons possuem uma atividade fotocatalítica maior do que os que possuem íons  $\text{Ce}^{+3}$  (HOLÝ et al., 2014).



**Figura 5 - A representação esquemática da estrutura monoclinica.**  
**Fonte: Triani et al., 2014.**

A estrutura da fase monoclinica de  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  é formado por camadas de átomos de Ti posicionadas em zigzag, coordenados em um octaedro distorcido, e por camadas de Ce em forma de octaedro. O átomo de Ce está localizado na posição 2a, de Wyckoff, enquanto o Ti e todos os átomos de oxigênio estão dispostos na posição 4i. A estrutura do titanato de cério é não-estequiométrica, sendo expressa como  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_{6-2x}$ , com  $x = 0,025$  (HOLÝ et al., 2014).

Esta fase cristalina é isomorfa à estrutura de  $\text{UTi}_2\text{O}_6$  (brannerite). Uma vez que há dificuldade no estudo de materiais contendo actinídeos, há a utilização do  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  em estudos, por possuir raio semelhante (HOLÝ et al., 2014).

Há trabalhos científicos com misturas de TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> em filmes eletroquímicos, porém estes não são aplicados com frequência, em testes fotocatalíticos (VALENTE et al., 2005).

### 3.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

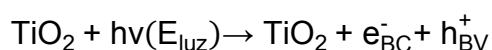
A fotocatalise heterogênea é classificada como uma tecnologia sustentável, por utilizar a luz solar ou ultravioleta como fonte de fótons para ativar o catalisador, gerando economia de energia (VALENTE et al., 2005).

Seu princípio de funcionamento se dá através da excitação de um semicondutor (catalisador) pela luz ultravioleta ou visível. Esse semicondutor irá produzir radicais livres oxidantes, sob ação de fótons, que irão degradar os compostos adsorvidos na superfície. O catalisador mais utilizado é o TiO<sub>2</sub>, que converterá a energia dos fótons em energia química. A degradação molecular acontecerá com uma frequência de oxidações radicais com a presença de oxidantes fortes, como o radical hidroxila, que é gerado através da fotólise de moléculas de água nos sítios ativos do TiO<sub>2</sub> (YASMINA, 2014).

De outro modo, a fotocatalise é caracterizada por processos químicos e físicos, onde o processo químico consiste em uma reação química de degradação, enquanto o processo físico constitui-se no transporte para a interface onde o tratamento sólido ocorre. O processo de degradação pode ser observado nas seguintes etapas (YASMINA, 2014):

#### i. Ativação do TiO<sub>2</sub>:

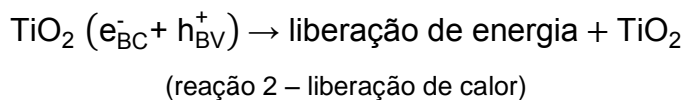
Nesta etapa inicial, a ativação do fotocatalisador por irradiação de uma luz ultravioleta, corresponde à formação do par elétron-lacuna no óxido deste metal.



(reação 1 – ativação do TiO<sub>2</sub> por UV)

#### ii. Separando elétrons e lacunas:

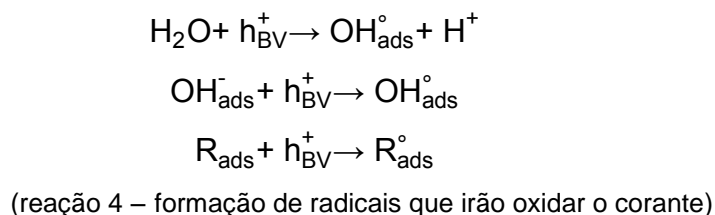
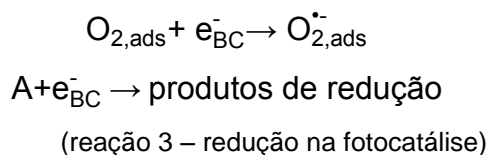
O tempo de duração do par elétron-lacuna é de nanosegundos, sendo a sua recombinação acompanhada por liberação de calor.



Na ausência de um doador ou acceptor apropriado de elétrons, esta reação de recombinação acontecerá muito rapidamente. Para que a oxidação fotocatalítica seja eficaz, é necessário que evite, naturalmente, este tipo recombinação.

### iii. Oxidação e redução:

A mudança na taxa de migração para a superfície do catalisador reagir com a substância absorvida, pode aceitar ou doar elétrons. Isto dá origem às reações de oxidação e redução que são empregadas no tratamento do resíduo em questão.



A fotocatalise começou a ser utilizada na década de setenta, com o objetivo de transformar energia solar em química. Para isso iniciaram-se pesquisas em células fotoeletroquímicas para produção de combustíveis a partir de materiais baratos, como o óxido cuproso. (JARDIM et al., 1997).

#### 3.10.1 Histórico da fotocatalise heterogênea

Em 1972, Fujishima e Honda irradiaram uma célula fotoeletroquímica e conseguiram gerar hidrogênio e oxigênio por intermédio da oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  (JARDIM et al., 1997).

Pruden e Ollis foram os primeiros a testar a aplicação da fotocatalise para a descontaminação da água, onde conseguiram demonstrar a total mineralização de



clorofórmio e tricloroetileno, durante iluminação de suspensão de  $\text{TiO}_2$  (JARDIM et al., 1997).

Hernández-Alonso mostraram, via ativação fotônica do  $\text{CeO}_2$ , a formação de radicais superóxidos ( $\text{O}_2^-$ ) na superfície deste semicondutor (dióxido de cério), na degradação do tolueno. Ao comparar as velocidades do  $\text{CeO}_2$  e do  $\text{TiO}_2$  para a degradação do tolueno, os pesquisadores observaram que o dióxido de titânio apresentou velocidade com grandeza maior que do composto de cério, ao mesmo tempo que o dióxido de cério possibilitou uma mineralização total deste poluente (FREIRE et al., 2007).

Outro estudo realizado por Alonso comprovou a fotogeração de radicais  $\text{OH}^\bullet$  através do dióxido de cério, além de testar a atividade catalítica deste óxido para a também degradação do tolueno, desta vez, obteve melhores resultados comparado com o trabalho realizado anteriormente, conseguindo uma conversão total da matéria orgânica em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (FREIRE et al., 2007).

Xu estudou a dopagem do dióxido de titânio com cério, nas seguintes proporções: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; e 1% de cério. Ele observou que para comprimento de ondas maiores, a presença do Ce desloca a energia de "band gap" do  $\text{TiO}_2$ , da região UV à região do visível, este efeito depende da concentração utilizada para o reagente de Ce. Xu testou a atividade fotocatalítica destes materiais para a degradação de formaldeído. O melhor resultado obtido foi para o  $\text{TiO}_2$  / Ce 0,1%, degradando o formaldeído quatro vezes mais que o experimento realizado para o  $\text{TiO}_2$  puro (FREIRE et al., 2007).

Pavasupree em 2005, realizou a síntese e aplicação fotocatalítica de óxidos mistos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ . A síntese foi realizada através do método de sol-gel assistido por surfactante. As proporções utilizadas para o estudo foram 90%  $\text{TiO}_2$  - 10%  $\text{CeO}_2$ , 75%  $\text{TiO}_2$  - 25%  $\text{CeO}_2$ , 50%  $\text{TiO}_2$  - 50%  $\text{CeO}_2$ , 25%  $\text{TiO}_2$  - 75%  $\text{CeO}_2$ . A característica que mais se destacou dentre estes fotocatalisadores foi a grande capacidade de absorção de radiação em altos comprimentos de onda, em especial para o composto 50%  $\text{TiO}_2$  - 50%  $\text{CeO}_2$ . Esta capacidade de absorção da radiação, foi correlacionada com sua atividade catalítica na oxidação do íon  $\text{I}^-$ . A atividade catalítica deste óxido misto, foi muito superior à atividade obtida pelo processo fotocatalítico utilizando os óxidos separadamente (FREIRE et al., 2007).

### 3.11 APLICAÇÃO DO SISTEMA DE ÓXIDOS

De acordo com Chaves (2012), sistemas contendo elementos terras raras e metais de transição são materiais potenciais para a obtenção de catalisadores antipoluentes devido a sua excelente estabilidade química e hidrotérmica.

Em estudos realizados, a incorporação do  $\text{CeO}_2$  em  $\text{TiO}_2$ , revela a diminuição no tamanho do cristalito, o aumento da área superficial e transformação da fase anatase - rutilo retardado, do compósito. Ambos os fotocatalisadores apresentaram atividade fotocatalítica, degradando os dois poluentes utilizados (vermelho reativo 195 e ácido 2,4-diclorofenoxiacético), em água. Quando calcinados a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , o sistema de óxidos apresentou maior atividade fotocatalítica, além disso, essa atividade aumenta com o acréscimo na quantidade de cátions de cério (GHASEMI et al., 2012).

A temperatura causa modificações na textura, nas propriedades catalíticas e fotofísicas durante o recozimento dos semicondutores  $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$ . Há a alteração na energia de “band gap” e transformações importantes no tamanho do cristalito. As variações de energia ocorrem devido a deficiência que o titânio sofre durante o recozimento, modificando notavelmente a atividade catalítica deste, para a degradação de corantes (GALINDO-HERNÁNDEZ et al., 2011).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE E PREPARO DAS AMOSTRAS DE $(\text{TiO}_2)_x - (\text{CeO}_2)_{1-x}$

#### 4.1.1 Preparo das amostras

As amostras foram preparadas com referência no método dos precursores poliméricos. Este método foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967, e demonstra a obtenção de titanatos por meio de uma resina polimérica, de um ácido policarboxílico e de um poliálcool (FAROU, 2011).

Inicialmente, para a complexação do titânio, dissolveu-se o Ácido Cítrico P.A (Dinâmica) em água, sob agitação constante e com temperatura máxima de 40 °C. Após dissolução, adicionou-se o reagente Titanium (IV) Butoxide (Sigma-Aldrich) até este estar completamente solubilizado, sob temperatura de 65 °C, formando um citrato metálico. Em seguida, foi adicionado novamente o Ácido Cítrico, para complexação do cério, que logo em seguida foi acrescentado, sendo utilizado o Nitrato de Cério IV e amônio P.A (Sigma-Aldrich).

Aguardou-se a estabilização dos citratos de titânio e cério, em temperatura aproximada de 65 °C, ou seja, até a solução estar translúcida. Ao formarem-se os citratos, adicionou-se Etileno glicol P.A (Proquímicos), com temperatura máxima de 85 °C. É nesta fase que se forma a rede polimérica onde estão inseridos os metais complexados. Com a estabilização total da resina e a evaporação do excesso da água, formou-se uma solução viscosa.

As amostras foram obtidas empregando três proporções diferentes, sendo elas: cério dopado com titânio (Ce75-Ti25, amostra 1), Ce50-Ti50 (amostra 2) e titânio dopado com cério (Ce25-Ti75, amostra 3). Todo o processo ocorreu com total controle da temperatura (máximo de 90 °C) e sob agitação constante.

#### 4.1.2 Tratamento térmico

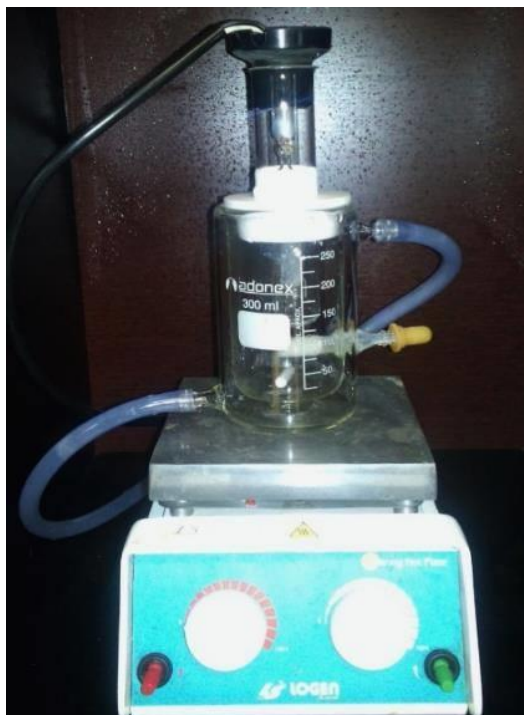
As resinas obtidas foram tratadas termicamente em uma mufla convencional, à temperatura de 300 °C por um período de 30 minutos. O material resultante após este tratamento, ainda possuía um alto teor de matéria orgânica proveniente do método, o qual é denominado “puff”. Estes “puffs” foram desaglomerados manualmente em um almofariz com ajuda de um pistilo, ambos feitos de ágata. Uma alíquota do pó resultante dos três “puffs” foram calcinados em forno programado em diferentes temperaturas, nas quais, para a amostra 1, utilizou-se 500 e 900 °C, para a amostra 2, 500, 700, 800 e 900 °C e para a amostra 3, utilizou-se 600 e 900 °C. Temperaturas estas, que foram definidas por meio da análise térmica, com relação às perdas de massa de cada amostra. A taxa de aquecimento foi fixada em 10 °C/min, com o material sendo mantido durante duas horas na temperatura programada.

#### 4.1.3 Fotodegradação do azul de metileno

Com referência na Difractometria de Raios X, selecionou-se dois materiais para analisar a atividade fotocatalítica na degradação do corante têxtil.

A solução do corante azul de metileno (Nuclear) junto com o catalisador, foram expostos à radiação ultravioleta, sob um sistema fechado, sem exposição à luz externa e com agitação constante.

Esse sistema (Figura 6) foi montado no interior de uma caixa de madeira para isolamento da luz ultravioleta, onde um béquer encamisado (reator de vidro) foi conectado a um sistema de resfriamento com água. Neste béquer, adicionou-se 160 mL da solução de corante numa concentração de 10 ppm, e 0,16 g do catalisador. Manteve-se esse conjunto sob agitação constante e exposto a uma radiação com lâmpada de vapor de mercúrio (125 W de potência).



**Figura 6 - Sistema fotoquímico utilizado para aplicação.**

Esse sistema foi montado no interior de uma caixa de madeira para isolamento da luz ultravioleta, onde um béquer encamisado (reator de vidro) foi conectado a um sistema de resfriamento com água. Neste béquer, adicionou-se 160 mL da solução de corante numa concentração de 10 ppm, e 0,16 g do catalisador. Esse sistema foi mantido sob agitação constante e exposto a uma radiação com lâmpada de vapor de mercúrio (125 W de potência).

Uma alíquota inicial foi retirada num tempo escolhido de 5 minutos, onde não havia a incidência de luz UV. Após, alíquotas foram retiradas a cada 15 minutos, sob luz UV, a fim de analisar o potencial de degradação de cada catalisador submetido em solução de corante. Realizou-se testes em duplicatas para obter uma média de degradação para cada catalisador.

Cada alíquota foi analisada por intermédio do equipamento de espectrofotômetro de ultravioleta visível, da marca Thermo Scientific, modelo Evolution 60S, em um comprimento de onda entre 400 e 800 nm

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 4.2.1 Análises Térmicas

A termogravimetria (TG) é o estudo da variação de massa de uma amostra, que resulte de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. O tipo de TG mais utilizada, é a dinâmica, na qual a amostra é aquecida em um ambiente em que a variação de temperatura está programada ou pré-determinada, em velocidade linear (MOTHÉ, 2009).

Os principais parâmetros que a termogravimetria derivada (DTG) fornece, são a temperatura inicial de cada decomposição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG) e temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra, que é proporcional à área de cada pico da derivada (MOTHÉ, 2009).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual é possível medir a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte, quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento (MOTHÉ, 2009).

As análises de TG, DTG e DTA, foram realizadas em um analisador térmico SDT Q600 da *TA Instruments* com análise simultânea, utilizando um cadinho de alfa alumina em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL/min, razão de aquecimento de 10°/min e faixa de temperatura de 30 a 1000 °C.

#### 4.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) é a técnica mais utilizada e indicada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isso só se torna possível devido a organização dos átomos, ordenando-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando incide-se um feixe desses raios em um cristal, esse irá interagir com os átomos presentes, dando origem ao fenômeno de difração, que estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (ALBERS et al., 2002).

Os materiais obtidos foram submetidos a Difractometria de Raios X, utilizando um difratômetro de Raios X Rigaku, modelo MiniFlex600, com fonte de radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, em um intervalo de 10 a 80° de  $2\theta$ , utilizando passo de 0,02° no modo *step scan* com varredura contínua e velocidade de 5°/min. A abertura da fenda de divergência foi de 1,25° e da fenda de recepção foi 0,3°. Realizou-se a identificação e indexação das fases dos materiais em análise, por intermédio do *software* PDXL, que dispunha de um banco de dados ICDD.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 MATERIAIS OBTIDOS

Após o tratamento térmico das resinas obtidas, estas foram desaglomeradas com ajuda de almofariz e pistilo. É possível perceber diferenças na coloração dos três “puffs”, de concentrações diferentes, obtidos (Figura 7).



**Figura 7 - Materiais obtidos após tratamento térmico e desaglomeração.**

A amostra 1, de proporção Ce75-Ti25, apresenta uma cor amarelo pálido, característico do óxido de cério, comparado com a amostra 2, Ce50-Ti50, a qual possui um amarelo mais escuro. Já a amostra 3, de proporção Ce25-Ti75, sua coloração é mais escura com relação às outras, apresentando ainda, partículas pretas.

### 5.2 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas referentes a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial (DTA) realizadas para os “puffs” de Ce75 – Ti25, Ce50-Ti50 e Ce25-Ti75 encontram-se nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.



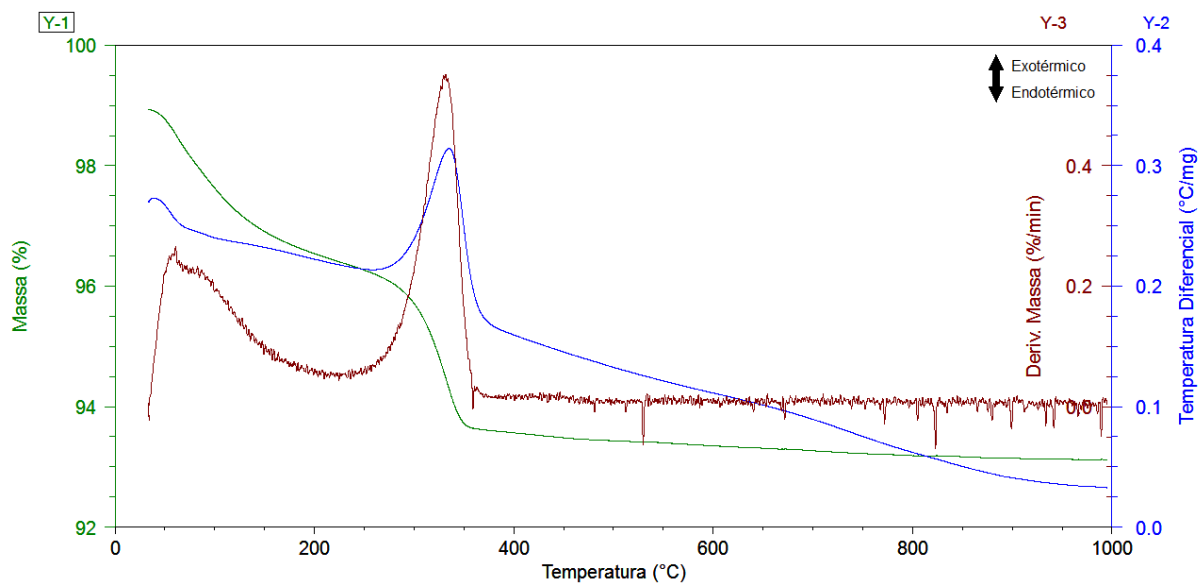


Figura 8 - Análise térmica para a amostra contendo Ce75 – Ti25.

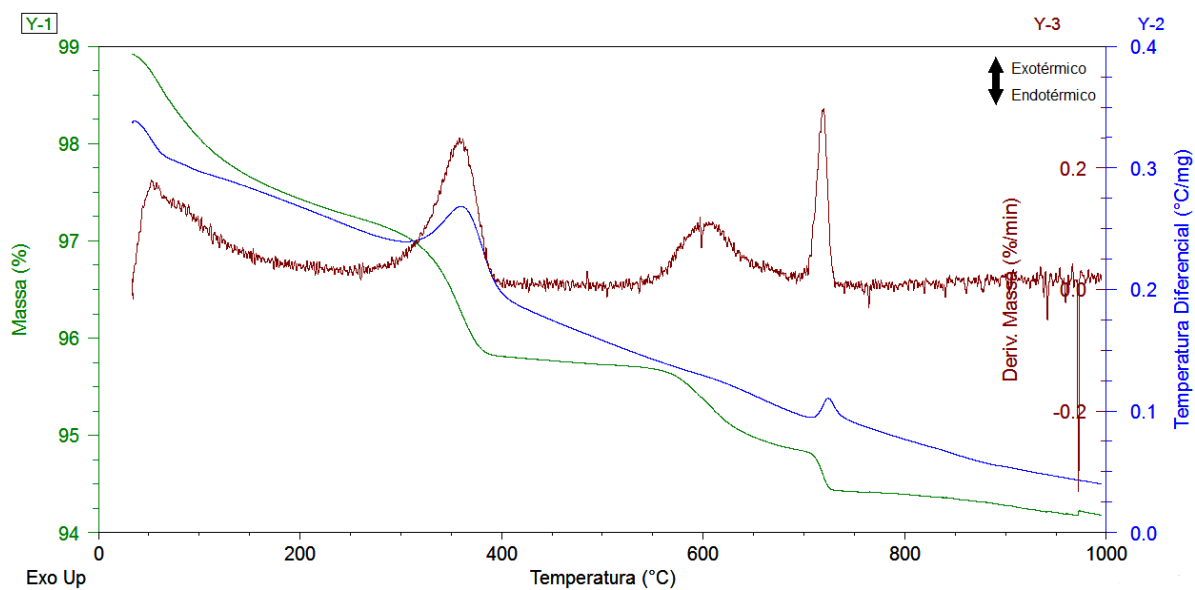
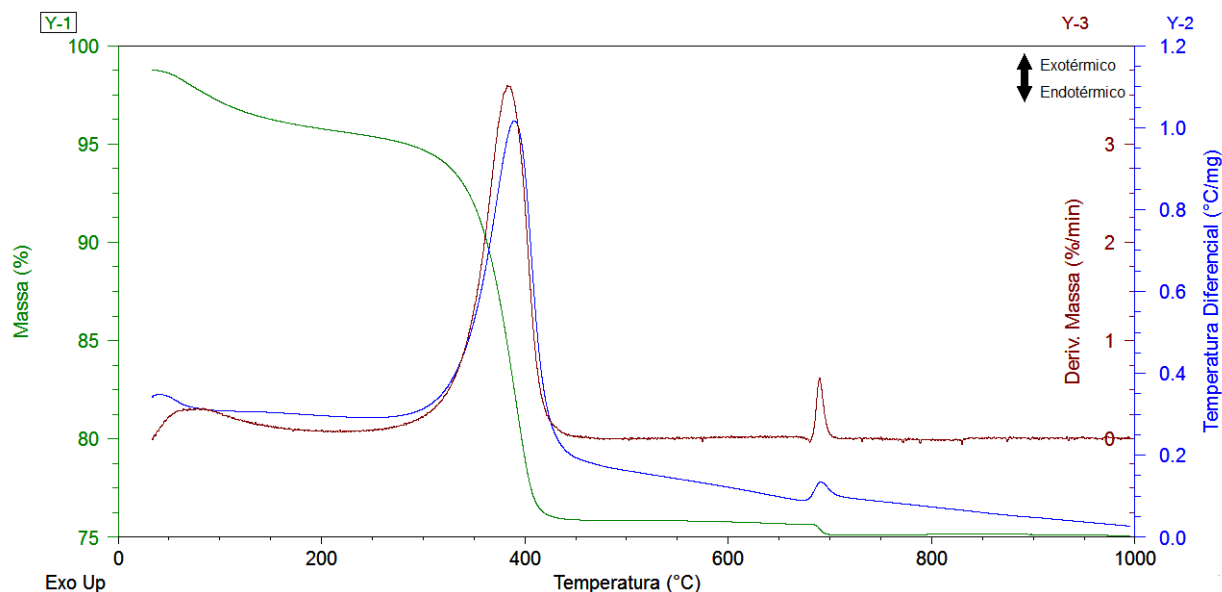


Figura 9 - Análise térmica para a amostra contendo Ce50 – Ti50.



**Figura 10 - Análise térmica para a amostra contendo Ce25 – Ti75.**

Ao observar as curvas termogravimétricas obtidas para cada amostra, percebem-se eventos endotérmicos na região de 140 °C, ocasionados pela desidratação das amostras.

A degradação de materiais poliméricos ocorre numa faixa de temperatura entre 120 e 380 °C, sendo observado que nessa região há a degradação do etilenoglicol utilizado na síntese do material.

Para todas as análises, pode-se sugerir que entre 400 e 950 °C há a decomposição do dopante, variando este, para cada amostra.

Observando a formação do óxido de cério, em 300 °C, para a amostra Ce75 – Ti25, percebe-se que nada ocorre na faixa entre 600 a 800 °C, enquanto que na amostra Ce50 – Ti50, em torno de 750 °C há a formação de um pico exotérmico, podendo sugerir a formação de uma fase com presença de titânio. Na amostra Ce25 – Ti75, há um deslocamento dos picos de 300 °C para 400 °C, além da formação de um segundo pico exotérmico em 700 °C. A formação desses picos exotérmicos, significa o rearranjo das moléculas da fase líquida, que perdem energia e reacomodam no estado sólido. Essa energia se refere à cristalização do material.

Com relação à formação do óxido de titânio (nas amostras em que sua concentração é igual ou maior que a de cério), há uma mudança na estrutura deste óxido, mudando da fase anatase para a fase rutilo, ocorrendo numa faixa de temperatura entre 600 e 800 °C, o que corrobora com o estudo realizado por Scalvi

(2016), o qual teve base na investigação das propriedades óticas e elétricas de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  para potencial aplicação como sensor de gás.

Estas formações de fases e mudanças nas estruturas dos óxidos também são evidenciadas pela Difractometria de Raios X.

### 5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Outra técnica utilizada para caracterização foi a Difractometria de Raios X, os resultados obtidos para os “puffs” de cada amostra, são observadas na Figura 11.

Pelos difratogramas obtidos para os três “puffs” em estudo, é possível perceber que todos apresentam os picos característicos do óxido de cério, resultados que corroboram com os difratogramas obtidos pelos autores Quirino (2011) e Toledo (2010), os quais trabalharam com síntese de óxido de cério por meio do método hidrotérmico (temperatura máxima de  $150^\circ\text{C}$  durante 60 min, com uma taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) e avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha ( $\text{TiO}_2$  P-25), respectivamente. A ausência do óxido de titânio mostra que não houve uma cristalização deste em baixa temperatura.

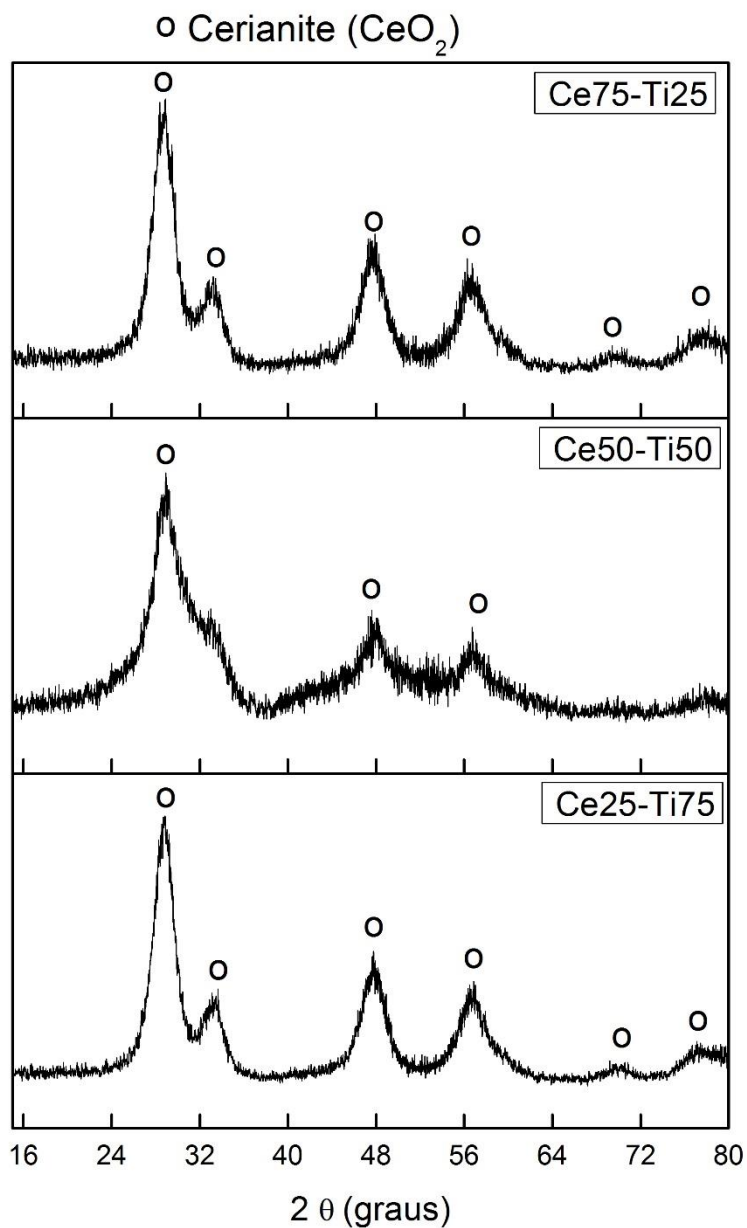


Figura 11 - Resultados de DRX das amostras de Ce-Ti nas concentrações de Ce75-Ti25, Ce50-Ti50 e Ce25-Ti75

Observando o DRX para a amostra Ce75-Ti25, identifica-se a fase do óxido de cério, a qual apresenta características cristalinas pelos picos de difração bem evidenciados para a temperatura utilizada, de 300 °C.

Na amostra Ce50-Ti50, percebe-se uma não-cristalinidade no DRX, devido à proximidade de algumas distâncias interplanares. Para que um material seja

cristalino, os átomos precisam estar ordenados sobre longas distâncias atômicas, o que pode ser observado pela sobreposição do pico característico do cério a 30°.

Com relação a amostra Ce25-Ti75, observa-se uma maior cristalinidade do material, se comparado aos anteriores, sugerindo uma melhor organização dos elementos.

A partir do difratograma dos “puffs”, pode-se identificar com melhor resultado as fases obtidas em cada amostra calcinada (Ce75-Ti25 em 500 e 900 °C; Ce50-Ti50 em 500, 700, 800 e 900 °C; Ce25-Ti75 em 600 e 900 °C, definidas através da análise térmica), por meio do DRX das mesmas, mostradas na Figura 12.

Observa-se que o óxido de cério se faz presente em 75% dos materiais obtidos, em especial nos que possuem concentração maior ou igual à concentração de titânio. O difratograma deste óxido é semelhante com o estudo obtido por Boodts (2000), o qual realizou análise por Difração de Raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ .

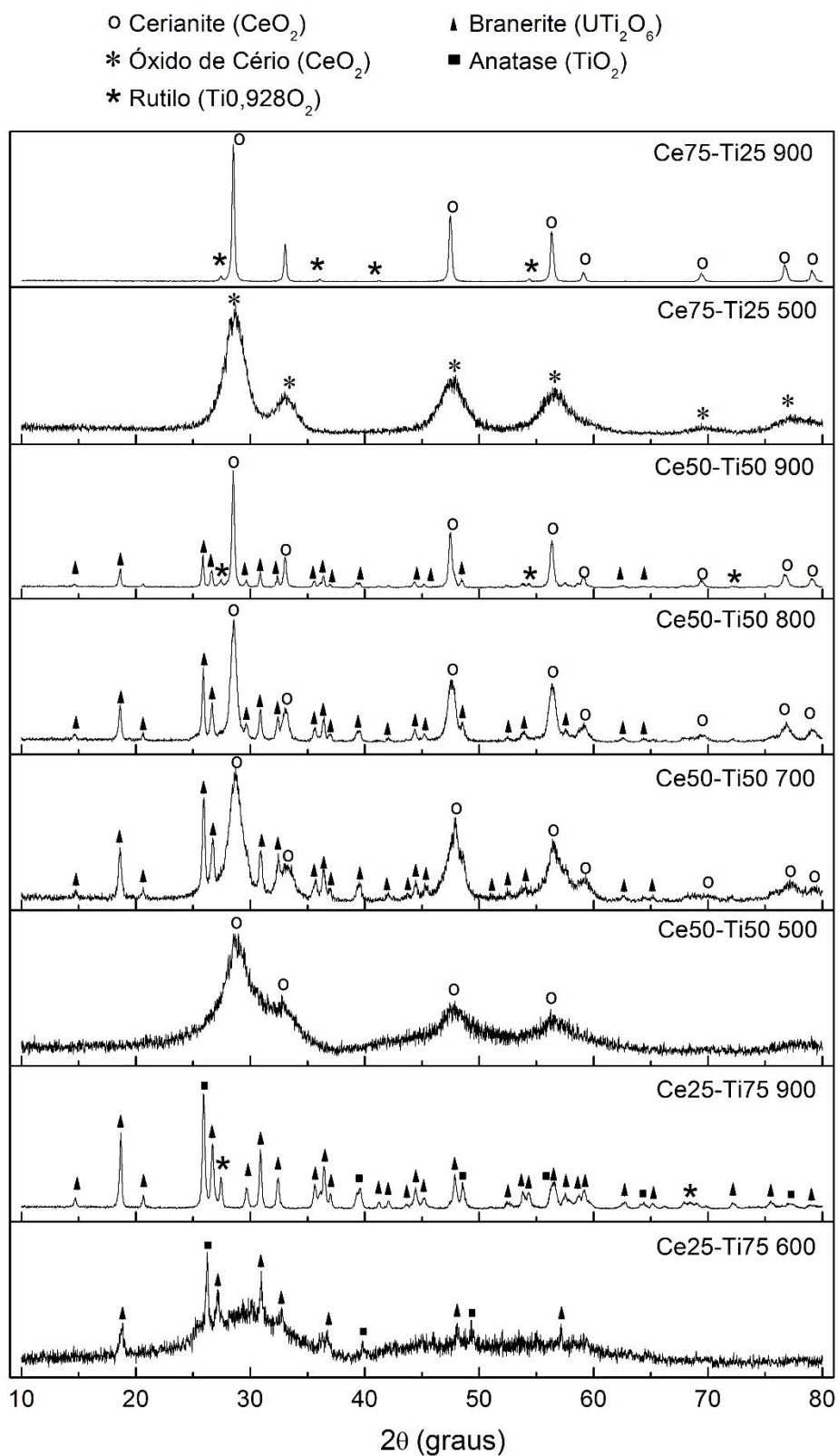


Figura 12 - Resultados de DRX das amostras de Ce - Ti em diversas concentrações e temperaturas.

O óxido de cério possui grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , indexadas à ficha cristalográfica ICDD 00-034-0394, em uma ampla faixa de temperatura, que vai desde a ambiente até a temperatura de fusão.

Já no dióxido de titânio, uma das estruturas é o rutilo, que pode ser observada nas três concentrações de titânio nos materiais, porém se faz presente apenas em 900 °C, o que é justificado pela transformação da anatase em rutilo, em altas temperaturas (RAUBACH, 2011). Possui grupo espacial  $P4_2/mnm$ , indexadas à ficha cristalográfica ICDD 01-089-0552

Outra estrutura cristalina do dióxido de titânio é a anatase, que se mostra presente apenas nos materiais com maior concentração de titânio, em ambas temperaturas. Possui grupo espacial  $I4_1/amd$ , indexadas à ficha cristalográfica ICDD 01-075-1537.

O titanato de cério é outra fase presente na mistura dos óxidos e se faz presente nas amostras com concentração de titânio maior ou igual a do cério e é obtido em altas temperaturas, porém na concentração  $Ce_{25} - Ti_{75}$  em 600 °C, o material se encontra amorfo, apresentando pequenos picos característicos desta fase.

A presença desta fase corrobora com o estudo realizado por Holý (2014), a qual discutiu a cinética de cristalização do titanato de cério ( $CeTi_2O_6$ ).

O titanato de cério possui grupo espacial  $C12/m1$ , indexadas à ficha cristalográfica ICDD 00-012-0477. A Figura 13 representa o difratograma desta fase com seus respectivos índices de Miller.

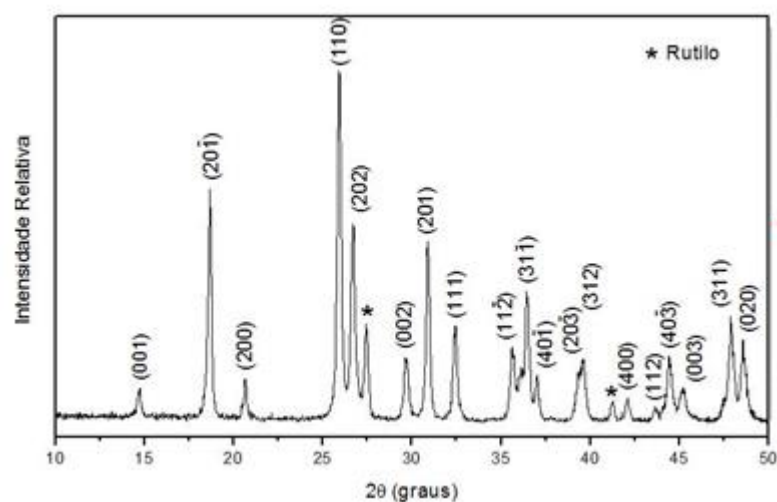


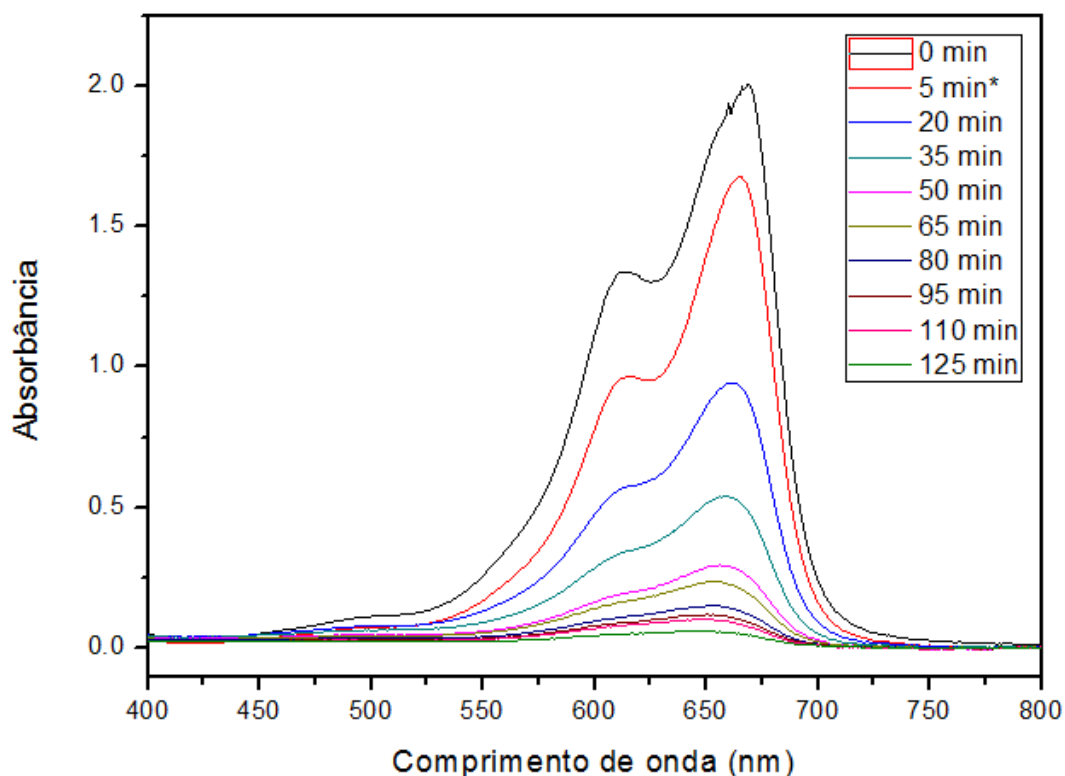
Figura 13 – DRX da amostra Ce25 – Ti75, a 900 °C.

Devido ao fato das amostras 2 (Ce50 - Ti50 / 800 °C) e 3 (Ce25 – Ti75/ 900°C) apresentarem boa cristalinidade, escolheu-se o uso das mesmas para a aplicação em fotocatalise heterogênea.

#### 5.4 APLICAÇÃO

A partir dos testes realizados em fotocatalise heterogênea para ambos os materiais, obteve-se uma média da porcentagem de degradação de cada catalisador. A Figura 14 mostra o espectro obtido para a amostra Ce50 – Ti50.





**Figura 14 - Mudanças espectrais decorrentes da amostra Ce50 - Ti50 na solução do corante.**

Como partiu-se de uma solução inicial de corante com concentração de 10 ppm, percebe-se que após os 5 minutos iniciais, degradou cerca de 20% da concentração. Na presença da luz ultravioleta, no primeiro ponto coletado, nota-se uma degradação próxima a 50%, tendo essa porcentagem reduzida conforme a passagem do tempo. Após 2 horas não há mais uma mudança significativa na coloração do corante na solução.

Comparando-se com o espectro obtido para a amostra Ce25 – Ti75 (Figura 15), nota-se que não há uma grande diferença para o tempo de 5 minutos. Porém, na presença da luz UV, é possível notar que a degradação do corante é de cerca de 60% e após 2 horas, não há a presença de cor na solução.

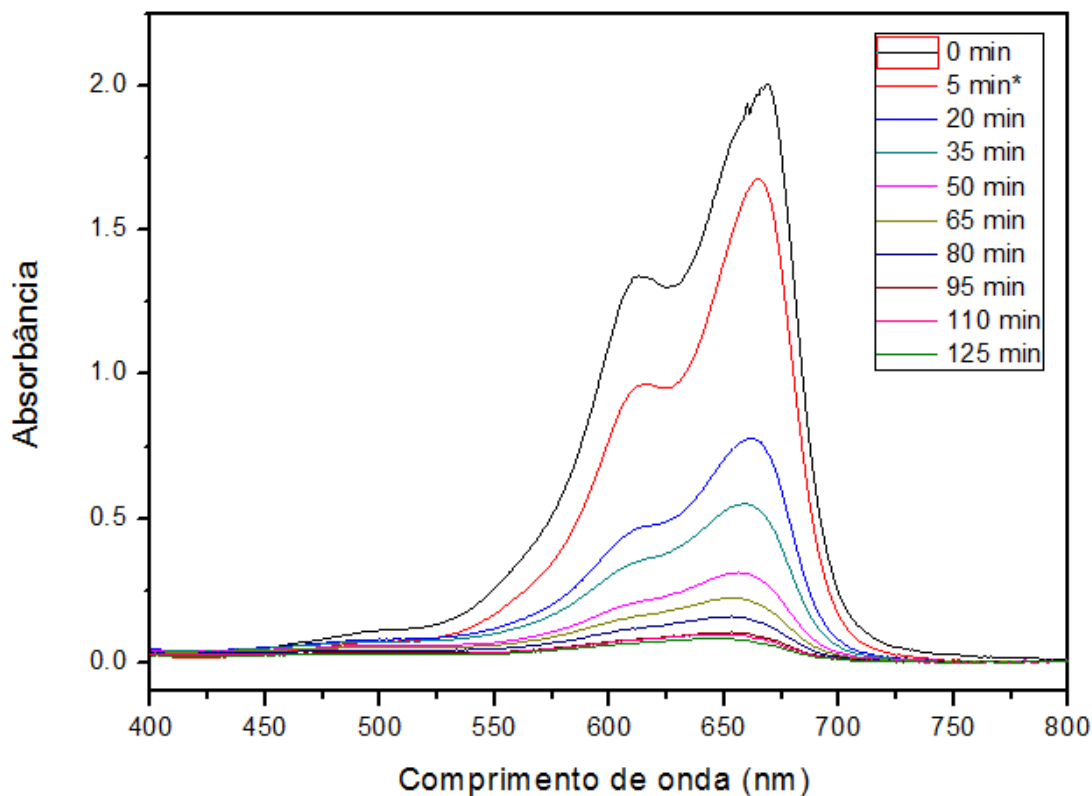
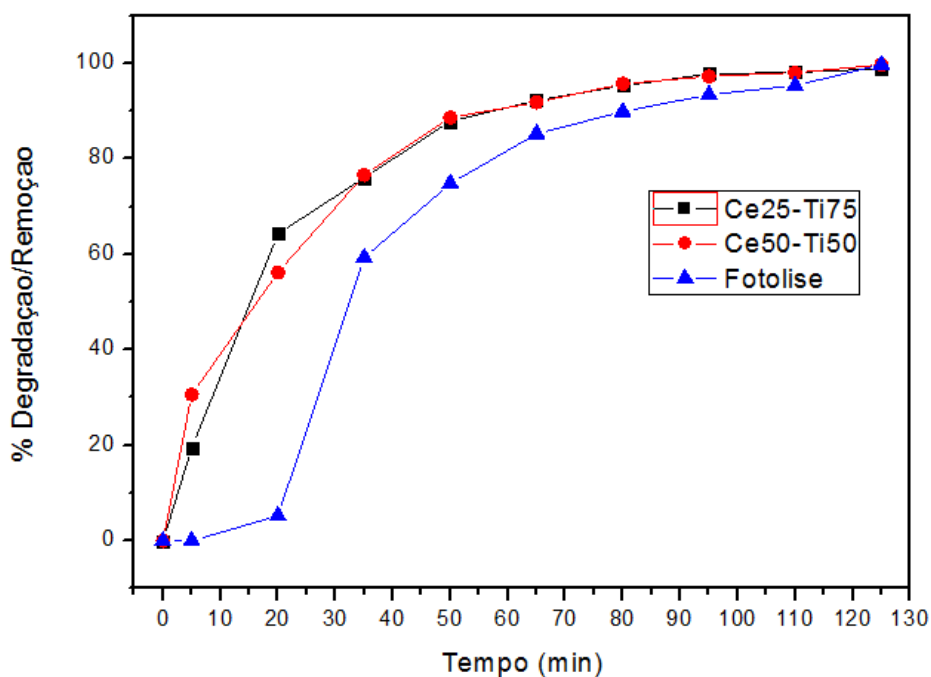


Figura 15 - Mudanças espectrais decorrentes da amostra Ce25 – Ti75 na solução do corante.

Ambos os espectros mostram uma banda de adsorção bem definidos para todos os tempos, entre 625 e 675 nm, como o azul de metileno é um corante que absorve intensamente na região do UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ ) (BATISTELA et al., 2016), selecionou-se os comprimentos de onda máximos para cada tempo na região de 664 nm de cada amostra, a fim de obter curvas da porcentagem de degradação, comparadas à curva de degradação da fotólise do corante (Figura 16).



**Figura 16 - Curvas de degradação a partir do comprimento de onda máximo.**

O tempo inicial utilizado, sem a presença da luz UV, foi necessário para que se alcançasse o equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador, podendo, assim, interferir na velocidade de degradação das moléculas poluentes.

Analisando a Figura 16, é possível perceber que as curvas que possuem o catalisador têm uma eficiência maior, se comparadas à curva da fotólise, onde há apenas a influência da luz UV.

Comparando as curvas de degradação dos catalisadores, observa-se que para a amostra Ce50 – Ti50 há uma maior adsorção no tempo inicial, influenciando na velocidade de degradação do corante, podendo resultar numa maior eficiência.

Há uma grande utilização do TiO<sub>2</sub> na aplicação em fotocatalise heterogênea, porém ao dopar catalisadores com cério, a capacidade de adsorção dos poluentes sobre a superfície do fotocatalisador irá aumentar, favorecendo a fotodegradação. Isso se dá devido as propriedades do cério, como faixa de potencial redox e alta mobilidade de oxigênio (FREIRE, 2007).

Existem pesquisas realizadas por Xie e colaboradores, os quais estudam a influência de lantanídeos na dopagem do TiO<sub>2</sub> na degradação do azo corante X-3B,

percebendo uma eficiência maior na utilização do  $\text{TiO}_2$  dopado com íons  $\text{Ce}^{+4}$ , do que o catalisador puro (FREIRE, 2007).

Também há estudos com aplicação dos óxidos mistos de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  na degradação do corante azul de metileno sob o processo fotocatalítico. Evidenciando também, que a junção destes óxidos possuem uma atividade fotocatalítica melhor do que comparado a aplicação destes em forma pura (FREIRE, 2007).

O fato dessa combinação possuir um resultado satisfatório na aplicação em fotocatalise heterogênea, é devido a uma heterojunção nas interfaces do  $\text{CeO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , entre as ligações de  $\text{Ti-O-Ce}$ . A partir dessas heterojunções, há uma excitação eletrônica em comprimentos de onda com menor energia, além dos pares elétron-lacuna serem transportados para ambos os óxidos, prosseguindo as reações de geração de radicais (FREIRE, 2007).

É a partir dessas justificativas que pode-se afirmar que o material  $\text{Ce50-Ti50}$  teve uma eficiência maior que o  $\text{Ce25-Ti50}$ .

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização do método dos precursores poliméricos, possibilitou a formação do óxido misto de  $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$  em três proporções diferentes, o qual ocasionou na obtenção de quatro fases para estes materiais, sendo eles: óxido de cério, óxido de titânio nas fases anatase e rutilo e titanato de cério. Estas formações foram comprovadas através da Difractometria de Raios X, o qual foi realizado com base nas análises térmicas, que forneceram os eventos ocorridos em cada faixa de temperatura.

Para aplicação na degradação do corante escolhido, optou-se pela utilização dos catalisadores  $\text{Ce}_{50} - \text{Ti}_{50}$  (800 °C) e  $\text{Ce}_{25} - \text{Ti}_{75}$  (900 °C), devido à cristalinidade destes, além da relação com as fases presentes em cada um. Comparando os resultados obtidos para as duas amostras, pode-se sugerir que há a ocorrência de um processo fotocatalítico, onde o catalisador  $\text{Ce}_{50} - \text{Ti}_{50}$  possui uma maior eficácia.

Há poucos trabalhos científicos que fazem o uso do óxido de cério como fotocatalisador, porém pode ser visto que esta utilização, juntamente com o óxido de titânio, traz bons resultados, havendo uma contribuição no emprego destes novos catalisadores no processo de fotocatalise heterogênea, o que possibilita a aplicação desta tecnologia no tratamento de poluentes orgânicos em grande escala.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAM, P. A.; SWATHY, K. S.; PANICKER, N. R.; PRAMANIK, N. C.; STANLY, J. K. Nanostructured anatase titania spheres as light scattering layer in Dye-sensitized solar cells. **Procedia Technology**. India, v. 24, p. 767 – 773, 2016.

ABREU, Cátia R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado dopado com metais de transição**. 2008. 68 f. Tese submetida para obtenção do grau de Mestre em Química Industrial - Universidade da Beira Interior, 2008.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. São Paulo, v. 48, n. 305, p.34, jan./fev./mar. 2002.

BATISTELA, Vagner; BIONDO, Carlos E. G.; GRACETTO, Augusto; HIOKA, Noburu; LIMA, Adriana; MACHADO, Antônio E. da H.; OLIVEIRA, Hueder P. M. de; RODRIGUES, Maira R.; SEVERINO, Divinomar. Efeito do solvente sobre as propriedades espectroscópicas do azul de metileno. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação** – Universidade do Vale do Paraíba, 2016.

BOODTS, Julien F. C.; SILVA, Luís A. da; ALVES, Valéria A. Análise por Difração de Raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 23, n. 5, 2000.

CARRIEL, Rodrigo C. **Caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> obtidos por deposição química em fase vapor**. 2015. 58 f. Tese submetida para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2015.

CHAVES, A. C.; SALES, L. L. M.; MELO, D. M. A.; SOUZA, A. G. de; SOUZA, M. A. F. de. Estudo termogravimétrico e cinético da influência na razão metal - ácido cítrico no sistema CeO<sub>2</sub>-NiO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.1, jul/dez, 2012.

COSTA, C. R.; MIWA, D. W.; MOREIRA, E. M.; MOTHEO, A. J.; SOUZA, F. L. Descoloração eletroquímica de soluções de vermelho de alizarina S em ânodo dimensionalmente estável. **3<sup>rd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2011.

DURÁN, Nelson; KUNZ, Airton; MORAES, Sandra G. de; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

FAROU, Mahmud H. El.; Método Pechini para preparação de nanopartículas. IX Semana de Estudos de Física da Unicentro, Guarapuava, 2011.

FERREIRA, Reginaldo. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. 65 f. Tese submetida para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal do Paraná, 2011.

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

FURLAN, Lígia; LONGHINOTTI, Elisane; LARANJEIRA, Mauro C. M.; FÁVERE, Valfredo T. de. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, n. 3. 1996.

GALINDO-HERNÁNDEZ, Félix; GÓMEZ, Ricardo. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  sol-gel photocatalysts: Effect of the annealing temperature on the photoactivity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 217, p. 383 – 388, 2011.

GHASEMI, S.; RAHMAN SETAYESH, S.; HABIBI-YANGJEH, A.; HORMOZI-NEZHAD, M.R.; GHOLAMI, M. R. Assembly of  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, n. 199 - 200, p 170 -178, 2012.

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

HASSEMER, Maria E. N.; SENS, Maurício L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Artigo Técnico**. Florianópolis, v. 7, n. 1, jan/mar, 2002.

HOLÝ, Václav; BRUNÁTOVÁ, Tereza; MATĚJ, Zdeněk; MATĚJOVÁ, Lenka; VALEŠ, Václav. Crystallization kinetics study of cerium titanate  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, n. 75, p. 265 – 270, 2014.

JARDIM, Wilson F; NOGUEIRA, Raquel F. P. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Instituto de Química - UNICAMP**, 1997.

MOTHÉ, Cheila G.; AZEVEDO, Aline D. de. **Análise térmica de materiais**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2009.

MOURÃO, Henrique A. J. L.; MENDONÇA, Vagner R. de; MALAGUTTI, Andréa R.; RIBEIRO, Caue. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**. São Paulo, v. 59, n. 350, p. 338-344, abr/jun, 2013.

PADILHA, Pedro M.; VALENTE, José P. S.; SILVA, Assunta M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu – SP. **Eclética Química**. São Paulo, v. 22, 1997.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, vol. 5, n. 29, p. 98 – 106, 2013.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C. de; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J. B. Síntese de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.3, p. 170 – 174, 2011.

RAUBACH, C. W.; SILVA, T. P.; ULLMANN, M. A.; CARREÑO, N. L. V.; CAVA, S.; GONÇALVES, M. R. F.; NUNES, M. R. Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. **Cerâmica**. São Paulo, v. 57, n. 341, 2011

SALEIRO, G. T; CARDOSO, S. L; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**. São Paulo, v. 56, n. 338, p. 162-167, abr/jun, 2010.

SALEM, Vidal. **Tingimento têxtil**: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.



SANTANA, Veronice. S.; MACHADO, Nádia. R. C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sob irradiação visível. **Maringá**, v. 24, n. 6, p. 1681-1686, 2002.

SCALVI, Luís V. de A.; RAMOS JR, Roberto de A.; LI, Maximo S. Investigação das propriedades óticas e elétricas de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  para potencial aplicação como sensor de gás. Universidade Estadual Paulista Professor Júlio de Mesquita Filho – Campus de Bauru – FC, 2016.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

TOLEDO, R.; SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, n. 56, p. 162 – 167, 2010.

TRIANI, Gerry; LUMPKIN, Gregory R.; MIDDLEBURGH, Simon C.; BLACKFORD, Mark G.; ZHANG, Zhaoming; KARATCHEVTSEVA, Inna; GREGG, Daniel J.; KONG, Linggen. Novel Chemical Synthesis and Characterization of  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  Brannerite. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 6761-6768, 2014.

VALENTE, J. P. S., ARAÚJO, A. B., BOZANO, D. F., PADILHA, P. M., FLORENTINO, A. O.; Síntese e caracterização textural do catalisador  $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$  obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**. São Paulo, v. 30, n. 4, 2005.

YASMINA, Mokhbi; MOURAD, Korichi; MOHAMMED, Sidrouhou H.; KHAOULA, Chaouche. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by  $\text{TiO}_2$ . **Energy Procedia**. Argélia, v. 50, p. 559 – 566, 2014.