



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC

CENTRO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE PALÁDIO SOBRE AS PROPRIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS DO ÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE  
ALUMÍNIO**

RAQUEL ABREU DA SILVA

FORTALEZA

2015

**RAQUEL ABREU DA SILVA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE PALÁDIO SOBRE AS PROPRIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS DO ÓXIDO DE TITÂNIO SUPORTADO EM ÓXIDO DE  
ALUMÍNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de conhecimento: Físico-Química  
Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

**FORTALEZA**

**2015**

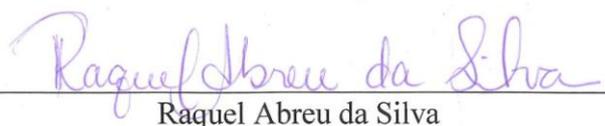
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- S583e Silva, Raquel Abreu da.  
Efeito da adição de paládio sobre as propriedades fotocatalíticas do óxido de titânio suportado em óxido de alumínio / Raquel Abreu da Silva. – 2015.  
58 f.: il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.  
Área de Concentração: Físico-Química.  
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Dióxido de titânio. 2. Paládio. 3. Fotocatálise. I. Título.

---

CDD 541.3

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

  
Raquel Abreu da Silva

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/06/2015.

EXAMINADORES:

  
Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

A Deus.

Aos meus pais Ângela e Alberto.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por colocar pessoas tão especiais na minha vida, me dando força e coragem para enfrentar as adversidades.

Ao prof<sup>o</sup> Antoninho Valentini, pela excelente orientação e dedicação.

Aos professores participantes da banca examinadora, pelo tempo valioso dedicado e pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos amigos de mestrado, em especial aos companheiros Erandir Brasil, Ribamar Chaves e José Francisco Lima pelo apoio, dedicação e sugestões valiosíssimas para a conclusão deste trabalho. Aos demais amigos de laboratório, ficarei eternamente grata pelas críticas, força e companheirismo.

A minha amiga Nayane Amorim, pelos momentos divididos juntas ao longo desses anos, onde sua coragem e entusiasmo me faz acreditar que a vida sempre pode ser melhor.

Aos meus pais Ângela e Alberto, que com coragem e amor me ensinaram a lutar pela vida. Meus infinitos agradecimentos pelo amor incondicional a mim dedicado. Amo vocês.

A CAPES pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“Não há acaso, sina, destino, que possa limitar, impedir ou controlar a firme resolução de uma  
alma determinada”

(Ella Wheller Wilcox)

## RESUMO

Visando a aplicação fotocatalítica na decomposição de substratos químicos, o método de réplica e impregnação foram utilizados na produção de catalisadores de  $\text{TiO}_2$  suportados em óxido de alumínio modificados com paládio. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: Análise termogravimétrica (TG), Fluorescência de Raios-X (FRX), difração de Raios-X (DRX), isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , redução à temperatura programada (TPR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A FRX mostrou a presença de cálcio em todas as amostras, impureza proveniente da esponja de síntese, porém em teores abaixo de 0,5 % em massa. Através de DRX confirmou-se a formação de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase e de gama alumina. As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  mostram que os materiais são mesoporosos com área superficial elevada e estreita distribuição do diâmetro médio de poros. O perfil de TPR indica um consumo de  $\text{H}_2$  entre 50 e 90°C, correspondendo à redução do óxido de paládio. Considerando a amplificação empregada, o MEV sugere a morfologia esfolhada, a qual pode apresentar elevada área de contato com a molécula do corante. Os ensaios fotocatalíticos mostram que a adição de paládio ocasionou em melhor desempenho fotocatalítico e resultou em superior estabilidade frente às reações.

**Palavras chave:** Fotocatálise, Paládio, Dióxido de Titânio.

## ABSTRACT

In order to apply the photocatalytic decomposition of chemical substrates, the method of replication and impregnation were used in the production of TiO<sub>2</sub> catalysts supported on alumina modified with palladium. The samples were characterized by different techniques: Thermogravimetric analysis (TGA), X-Ray Fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, temperature programmed reduction (TPR) and scanning electron microscopy (SEM). The XRF did not detect significant impurities from synthesis sponge and confirmed the insertion of Ti in the sample with the formation of phases  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (anatase), revealed by XRD. The N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms show that mesoporous materials have high surface area and narrow distribution of the average pore diameter. The TPR profile indicates an H<sub>2</sub> consumption between 50 and 90 ° C, corresponding to the reduction of palladium oxide. Considering the amplification used, the SEM suggests the esfoleada morphology, with high contact area with the dye molecule. The photocatalytic tests show that the addition of palladium did not result in improved photocatalytic performance, but resulted in greater stability in the photocatalytic activity.

**Keywords:** photocatalysis, Palladium, Titanium Dioxide.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Representação da excitação de um semicondutor e geração do par $e^-/h^+$ .....	15
<b>Figura 02</b> - Estrutura cristalina de $TiO_2$ : a) anatase, b) Rutilo e c) Brookita .....	16
<b>Figura 03</b> - Fórmula estrutural da Rodamina-B.....	20
<b>Figura 04</b> - Esponja de poliuretano utilizada no método de réplica.....	22
<b>Figura 05</b> - Organograma de síntese das amostras.....	24
<b>Figura 06</b> - Esquema do aparato utilizado nos testes fotocatalíticos.....	29
<b>Figura 07</b> - Figura esquemática da reflexão difusa .....	30
<b>Figura 08</b> - Gráfico de TG para a esponja de poliuretano comum .....	33
<b>Figura 09</b> - Difratogramas de Raios-x dos catalisadores .....	35
<b>Figura 10</b> - Perfil de TPR para a amostra $Al_2O_3-Ti_{10}-Pd_{0,1\%}$ .....	37
<b>Figura 11</b> - Perfil de dessorção de $H_2$ para a amostra $Al_2O_3-Ti_{10}-Pd_{0,1\%}$ .....	37
<b>Figura 12</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras sintetizadas .....	39
<b>Figura 13</b> - Distribuição de diâmetro médio de poros para as amostras sintetizadas.....	40
<b>Figura 14</b> - Microscopia eletrônica de varredura da $Al_2O_3 - Ti_{10}$ .....	42
<b>Figura 15</b> - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com paládio.....	43
<b>Figura 16 (a)</b> - Degradação fotocatalítica de Rodamina B para $Al_2O_3-Ti_{10}$ .....	47
<b>Figura 16 (b)</b> - Degradação fotocatalítica de Rodamina-B para Pd 0,1%.....	47
<b>Figura 16 (c)</b> - Degradação fotocatalítica de Rodamina-B para Pd 0,3%.....	48
<b>Figura 16 (d)</b> - Degradação fotocatalítica de Rodamina-B para Pd 0,5%.....	48

<b>Figura 17</b> - Espectro UV-vis da Rodamina-B e o decaimento de sua intensidade com a degradação de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	49
<b>Figura 18</b> - Gráfico com dados obtidos ao se aplicar equação matemática de cinética de 1 <sup>o</sup> ordem com relação ao corante no primeiro ciclo reacional.....	51
<b>Figura 19</b> - Espectro DRS UV-vis das amostras com a função de Kubelka-Munk já indexada.....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I</b> - Diferentes métodos de geração de radical hidroxila para sistemas de catálise homogênea e heterogênea.....	14
<b>Tabela II</b> - Dados cristalográficos de anatase e rutilo.....	17
<b>Tabela III</b> - Dados de análise por FRX para as amostras sintetizadas.....	33
<b>Tabela IV</b> - Propriedades dos óxidos .....	38
<b>Tabela V</b> - Composição em massa dos óxidos por EDS.....	49
<b>Tabela VI</b> - Constantes de velocidade ( $k'_{obs}$ ) para as amostras nos três ciclos reacionais.....	51
<b>Tabela VII</b> - Valor de $E_{gap}$ para os fotocatalisadores .....	53

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Processos Oxidativos Avançados .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Fotocatálise Heterogênea.....</b>	<b>14</b>
<b>1.3 Síntese dos Fotocatalisadores.....</b>	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Geral.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Preparação do Catalisador .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1 Método de Réplica .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.2 Método de Impregnação.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.1 Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.2 Difração de Raios-X.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.3 Fluorescência de Raios-X .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.4 Determinação da Área Superficial .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR).....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 Investigação da Eficiência dos Fotocatalisadores através da Degradação de Rodamina-B.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa (EDS).....</b>	<b>29</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Termogravimetria e Fluorescência de Raios-X.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Difração de Raios-X.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3 Redução à Temperatura Programada (TPR).....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção De N<sub>2</sub>.....</b>	<b>36</b>
<b>4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>39</b>
<b>4.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS).....</b>	<b>42</b>
<b>4.6 Investigação da Eficiência dos Materiais na Degradação Fotocatalítica de Rodamina-B.....</b>	<b>43</b>
<b>4.6.1 Cinética de Reação .....</b>	<b>47</b>

<i>4.6.2 Determinação da Energia de Band Gap (<math>E_{gap}</math>) por Espectroscopia de Reflectância Difusa.....</i>	<i>49</i>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por uma melhor qualidade de vida tem como consequência o aumento do consumo de matéria prima e conseqüentemente, na geração de uma grande quantidade de resíduos (ROMERO *et al.* 2004). Logo, a poluição hídrica tornou-se um dos maiores problemas da sociedade, em particular devido ao seu impacto sobre a saúde pública e o ecossistema (BAIRD, 1998; YANG *et al.*; 2010). Por exemplo, cerca de 30% dos corantes sintéticos (azocorantes) utilizados industrialmente são transformados em resíduos, uma vez que apresentam baixa fixação em fibras celulósicas (MOURÃO *et al.* 2009.; ALMEIDA *et. al.*) Destaca-se ainda a contaminação por pesticidas e fertilizantes químicos, sendo considerada uma das maiores fontes de poluição (MORAIS *et al.* 2004). Por outro lado, observa-se crescente conscientização relativa a gravidade do problema por parte da população; deste modo, novas normas e legislações cada vez mais restritas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental.

### 1.1 Processos Oxidativos Avançados

A filtragem e a floculação são métodos de baixo custo aplicáveis no tratamento de efluentes e em muitos casos atingindo níveis satisfatórios no processo de tratamento. No entanto, há substâncias (poluentes) que para terem suas concentrações reduzidas a níveis aceitáveis necessitam de passos adicionais no processo de tratamento. Desde modo, a busca por novas alternativas para o tratamento adequado dos efluentes tem sido priorizada. Entre os métodos alternativos propostos nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm ganhado destaque. O processo baseia-se na geração de radical hidroxila como agente oxidante. Devido à sua alta reatividade, com alto potencial padrão de redução, cerca de 2,8 eV, menor apenas do que o flúor, o radical hidroxila pode reagir com uma variedade de substâncias orgânicas, mineralizando-as completamente, gerando compostos inócuos como CO<sub>2</sub> e água. (DERBALAH *et al.*, 2004; LEGRINI *et al.*, 1993).

Há diferentes rotas de geração do radical hidroxila (Tabela I), e isto faz com que os POAs sejam classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida e, com ou sem uso de radiação UV (ANDREOZZI *et. al.*, 1999).

**Tabela I** - Diferentes métodos de geração de radical hidroxila para sistemas de catálise homogênea e heterogênea

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	a/O <sub>3</sub> /UV	Elétron-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	a/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fenton/Anódico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> / UV (vis)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	-	Eletrooxidação

a: semicondutor (TiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub> por exemplo)

FONTE: Hashimoto 2005

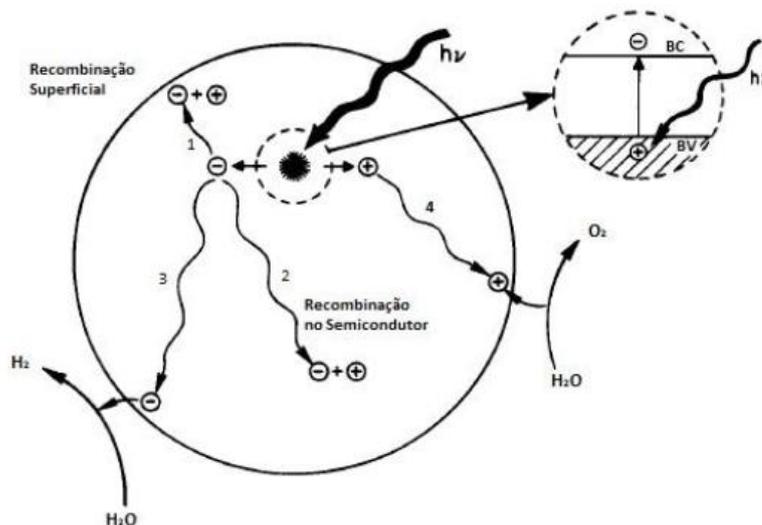
Vários estudos têm sido publicados nas últimas décadas envolvendo POAs. Watts (1995) utilizou os POAs para a inativação de bactérias em esgoto sanitário. Crittenden (1997) realizou o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos como benzeno, tolueno, m-xileno, dentre outros. Herrmann (1999) estudou a degradação fotocatalítica do 4-clorofenol. Mélian (2000) promoveu a desinfecção fotocatalítica de águas residuais urbanas. Alaton e Gurses (2004) utilizaram os processos para degradação do antibiótico penicilina. G. Trovó (2005) investigou a degradação de herbicidas em águas contaminadas oriundas da agricultura. Morais (2006) utilizou fotocatalise para o tratamento de chorume de aterro sanitário.

## 1.2 Fotocatálise Heterogênea

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, principalmente nas últimas décadas (LITTER, 1999; KUNZ, 2002; BRITO, 2012; LIMA, 2014). O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a excitação de um semicondutor por luz solar ou artificial. A ativação ocorre quando o semicondutor absorve energia do fóton maior ou igual à energia de “band gap” ( $E_{bg}$ ), que é a quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron do semicondutor, possibilitando a transição eletrônica. O elétron, ao sofrer irradiação, é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam as reações químicas dos compostos

orgânicos degradando os mesmos à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , podendo promover a redução de metais dissolvidos ou outras espécies presentes (CERVANTES, 2009; ALVES, 2013). Desde a formação do par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ), gerado após a excitação do semicondutor, o elétron ( $e^-$ ) e a lacuna ( $h^+$ ) podem seguir diferentes reações as quais são esquematizadas na Figura 01. Os quatro caminhos mostrados competem entre si, onde os caminhos 1 e 2 levam à recombinação do par formado seja na superfície (1) ou no volume (2) da partícula do semicondutor, não levando à atividade fotocatalítica esperada. Já nos caminhos 3 e 4, tanto  $e^-$  quanto  $h^+$  fotoinduzidos migram até a superfície do semicondutor, para então, reagir com o substrato adsorvido na superfície do mesmo. Assim, a superfície do semicondutor pode doar elétrons reduzindo o substrato (íons hidrônio em hidrogênio) – caminho 3 – ou pode receber elétrons oxidando o substrato (água em oxigênio) – caminho 4.

**Figura 01.** Representação da excitação de um semicondutor e geração do par  $e^-/h^+$

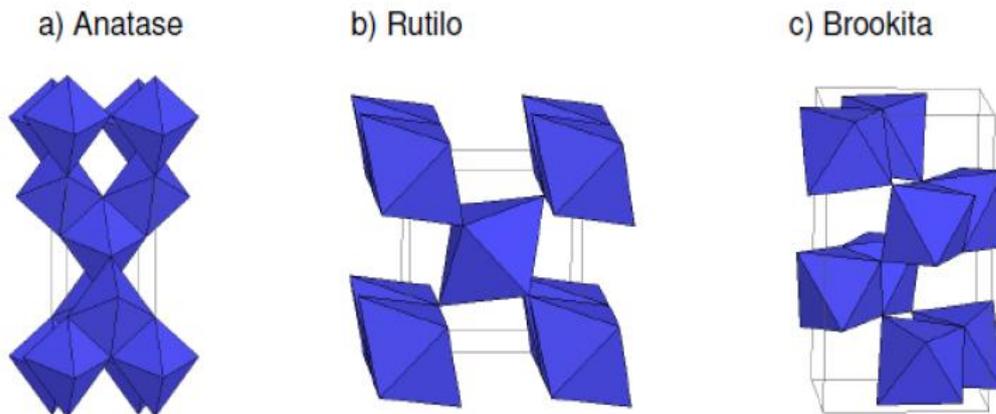


FONTE: Linsebiguer; 1995

Vários semicondutores como o óxido de titânio, titanatos, óxido de zircônio, tântalo e nióbio, vem sendo estudados. Dentre os citados, o  $\text{TiO}_2$  demonstrou ser até o momento o semicondutor mais adequado para a utilização em fotocatalise. Suas propriedades, tais como: possibilidade de ativação por luz solar, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, pouca toxicidade e insolubilidade em água, são interessantes para o processo. (AUGUGLIARO *et al.*, 2006; BASHA *et al.*, 2010; BESSA *et al.*, 2001; LEE, 1999; MARCONE *et al.*, 2012).

O emprego do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador mostra-se possível a mais de 40 anos com o descobrimento de sua atividade no processo de geração de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  a partir da decomposição fotocatalítica molecular da água, com eletrodos de  $\text{TiO}_2$  (FUJISHIMA *et al.*, 1972). O óxido de titânio é um polimorfo, podendo existir em três fases cristalográficas: anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica), e rutilo (tetragonal) (Figura 02).

**Figura 02.** Estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$ : a) Anatase, b) Rutilo e c) Brookita



FONTE: Huisman *et al.*, 2005

A fase brookita é estável em condições específicas de pressão, sendo extremamente difícil de sintetizar, com baixa atividade fotocatalítica e, portanto, baixo interesse. A fase rutilo é formada em altas temperaturas ( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ ), mas a anatase é formada em temperaturas intermediárias (cerca de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) e possui maior fotoatividade. (CASTAÑEDA, 2002) Com relação à estrutura cristalina, na forma rutilo e anatase, os cristais são formados por cadeias de octaedros ( $\text{TiO}_6$ ), sendo que os átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio. Esses por sua vez, ligam-se aos três átomos de titânio. A outra forma polimorfa do  $\text{TiO}_2$ , brookita, é constituída quimicamente igual as demais fases, porém cristaliza no sistema ortorrômbico. O que diferencia os polimorfos de  $\text{TiO}_2$  são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos de octaedros de  $\text{TiO}_6$  na formação da rede cristalina, de forma que a simetria local nos sítios de titânio é  $D_{2h}$  para o rutilo e  $D_{2d}$  para a anatase. Os cristais de rutilo e anatase têm simetria

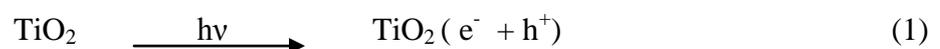
tetragonal e são descritos pelos eixos cristalográficos a e c (Tabela II). A estrutura anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula do rutilo, desta forma, a anatase é menos densa que o rutilo. (GONG, 2006) Os dados cristalográficos de anatase e rutilo estão resumidos na Tabela II.

**Tabela II** - Dados cristalográficos de anatase e rutilo

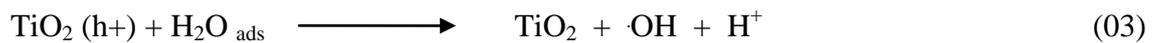
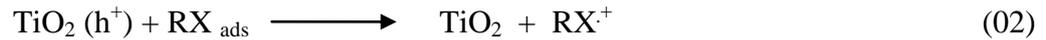
<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Simetria</b>	<b>Grupo Espacial</b>	<b>Eixos a,b (Å)</b>	<b>Eixo c (Å)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>rutilo</b>	tetragonal	D <sub>4h</sub> 14 – P42 /mm	4,584	2,953	4,240
<b>anatase</b>	tetragonal	D <sub>4h</sub> 19 – I41 /amd	3,733	9,57	3,830

FONTE: Brandão, 2008

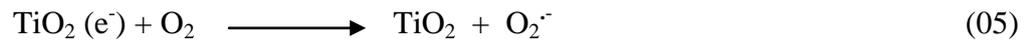
Na maioria dos trabalhos utiliza-se o óxido de titânio comercial P25 da Evonik, antiga Degussa; contendo 70% de fase anatase e 30% de rutilo, o qual mostra elevadas atividades fotocatalíticas (MORO, 2012). O (TiO<sub>2</sub>) P25 é constituído por partículas de diâmetro em torno de 30 nm e possui uma área superficial de aproximadamente 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. As características espectrais de absorção do TiO<sub>2</sub> – *bandgap* em 3,2 eV, correspondente a absorção óptica em 387 nm – permitem a sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm) e quando excitado eletronicamente, ocorre uma transferência de elétrons (e<sup>-</sup>) da banda de valência para a banda de condução, gerando lacunas com potenciais positivos (h<sup>+</sup>) (equação 01) (DA SILVA, 2014).



Em seguida, ocorrem transferências de elétrons do substrato adsorvido para o semicondutor (equação 02) e transferências de elétrons do semicondutor para as moléculas de H<sub>2</sub>O e HO<sup>-</sup> adsorvidas na superfície do semicondutor, formando o radical hidroxila (HO<sup>·</sup>), conforme as equações 03 e 04:



A degradação também pode ocorrer pelo poder redutor dos elétrons foto gerados, que podem reagir com substratos elétrons aceptores (por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água) gerando radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>) (Equações 05 e 06).



Acredita-se que em alguns sistemas o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons ao impedir a recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, uma vez que minimizar a recombinação gera uma maior eficiência da atividade fotocatalítica (ZIOLLI, 1998)

Apesar de suas inúmeras vantagens, a energia de band gap de TiO<sub>2</sub> faz com que o mesmo seja eficaz em radiações com comprimento de onda de até 387 nm, inviabilizando sua utilização na luz visível. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração de radiação UV, em torno de 3-5% (NOGUEIRA, 1998). No entanto, diversos procedimentos de síntese de TiO<sub>2</sub>, incluindo o uso de doping ou modificação com metais de transição, têm sido empregadas para aumentar seu campo de aplicação (UNDDIN,2013; RAZA, 2015). A síntese de semicondutores pode acarretar em uma melhoria no desempenho de um fotocatalisador, pois a degradação depende de alguns fatores, entre eles, a estrutura do material: tamanho da partícula, área superficial e porosidade, além da forma como estará presente no meio, da concentração e de estar dopado

ou não. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e oxirredução (GÁLVEZ *et al.*, 2001; WOLD, 1993).

### 1.3 Síntese dos Fotocatalisadores

Vários métodos de síntese de TiO<sub>2</sub> nanoparticulados tem sido desenvolvidos, como o método dos precursores poliméricos, síntese química com uso de direcionador (template), síntese via eletroquímica, sol-gel e hidrotermal.

Para aumentar seu campo de aplicação, é possível utilizá-lo na forma de nano compostos, associado a outros semicondutores ou dopado com metais. A incorporação de alguns metais (Ag, Pt, Pd, entre outros) tem se mostrado eficiente no aumento da sua fotoatividade . Acredita-se que o efeito se dá através da elevação do tempo de vida das cargas fotogeradas (MOURÃO, 2009; DA SILVA, 2013), pois o metal age como um aprisionador de elétrons, evitando a recombinação de carga, o que aumenta a fotoeficiência da reação fotocatalítica. Os dopantes podem ser introduzidos através de impregnação, coprecipitação ou processo sol-gel. A escolha da rota desempenha um papel importante na atividade fotocatalítica, pois é possível que uma amostra dopada tenha boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica.

O método da espuma polimérica (PSM – *polymeric sponge method*), também conhecido como método da réplica, oferece uma maneira simples, econômica e versátil de fabricar espumas cerâmicas (STUDART ET AL., 2006). O processo consiste na impregnação de uma espuma de sacrifício, polimérica e de células abertas, com uma suspensão cerâmica. O excesso de suspensão na espuma após a impregnação é removido e a amostra é levada ao processo de secagem. Posteriormente, a espuma polimérica é queimada e finalmente o material cerâmico é sinterizado. O resultado final desse processo é uma cerâmica celular com uma morfologia inicial da espuma polimérica de sacrifício ou *template* (SCHEFFLER, COLOMBO, 2004; STUDART ET AL., 2006; REY VILLALVA, 2006).

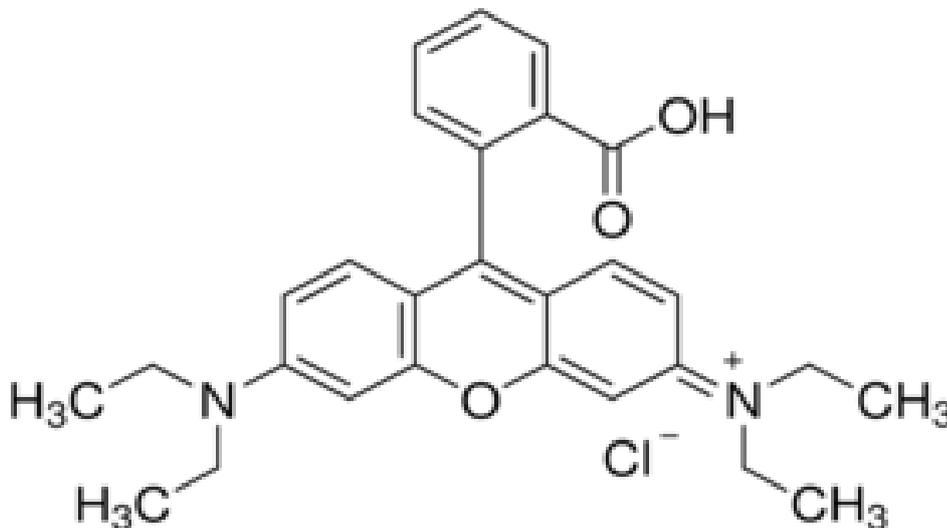
Considerando a possibilidade de obtenção de material com poros de elevado diâmetro, o PSM foi empregado na síntese dos catalisadores apresentados no presente estudo.

#### 1.4. Rodamina-B

A contaminação de corpos de água pode ser considerada um grande problema da sociedade atual. Um dos parâmetros de qualidade de água a ser considerado é a coloração, fator este afetado pela descarga de efluentes provenientes de indústrias que utilizam corantes como matéria prima.

Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, deve-se destacar o azul de metileno, o índigo de carmina, o verde de malaquita, o vermelho congo e a Rodamina-B (figura 03) devido a alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade. Neste estudo, utilizou-se o corante catiônico do grupo xanteno Rodamina-B para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais, devido ao fato deste corante ser usado em vários processos, dentre eles, o tingimento de papéis, pedras preciosas e na produção de laser de corantes. Rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos, corantes chamados fluoronas, cuja fórmula molecular é  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ,  $\lambda_{max} = 553nm$  e  $PM = 479.01$ . Além disso, a Rodamina-B apresenta simplicidade na tomada de dados de degradação, uma vez que durante os ensaios fotocatalíticos, os subprodutos formados não absorvem nas regiões próximas ao máximo de absorção da molécula original, facilitando a medida de concentração (MA, Y e YAO; et al., 1999)

**Figura 03.** Fórmula estrutural da Rodamina-B



FONTE: Mendonça, 2010.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Sintetizar e caracterizar o material composto por  $\text{TiO}_2$  suportado em óxido de alumínio e analisar sua aplicação como fotocatalisador na degradação de Rodamina-B sob radiação UVA (luz negra).

### **2.2 Específicos**

- Sintetizar o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pelo método de réplica, utilizando uma esponja de poliuretano comum;
- Pelo método de impregnação, obter  $\text{TiO}_2$  (anatase) disperso no suporte utilizando isopropóxido de titânio.
- Incorporar Paládio ao sistema  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em diferentes proporções (dopagem).
- Caracterizar os materiais quanto às propriedades físico-químicas.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais através da degradação de Rodamina-B.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Preparação do Catalisador

##### 3.1.1 Método de Réplica

Para a síntese do suporte de óxido de alumínio, preparou-se uma solução aquosa de nitrato de alumínio nonahidratado  $[Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O]$  (solução saturada). Adicionou-se a suspensão uma esponja de poliuretano de tamanhos aleatórios (Figura 04), tratada e lavada previamente com solução de ácido clorídrico 0,1M. Inseriu-se o molde na suspensão e deixou-se em repouso por 48h a fim de garantir completa impregnação de Nitrato de alumínio. Em seguida, o material foi submetido à secagem a 50°C por 12h, sendo posteriormente realizada a calcinação a 800°C por duas horas, com taxa de aquecimento de 2°C/ min.

**Figura 04.** Esponja de poliuretano utilizada no método de réplica



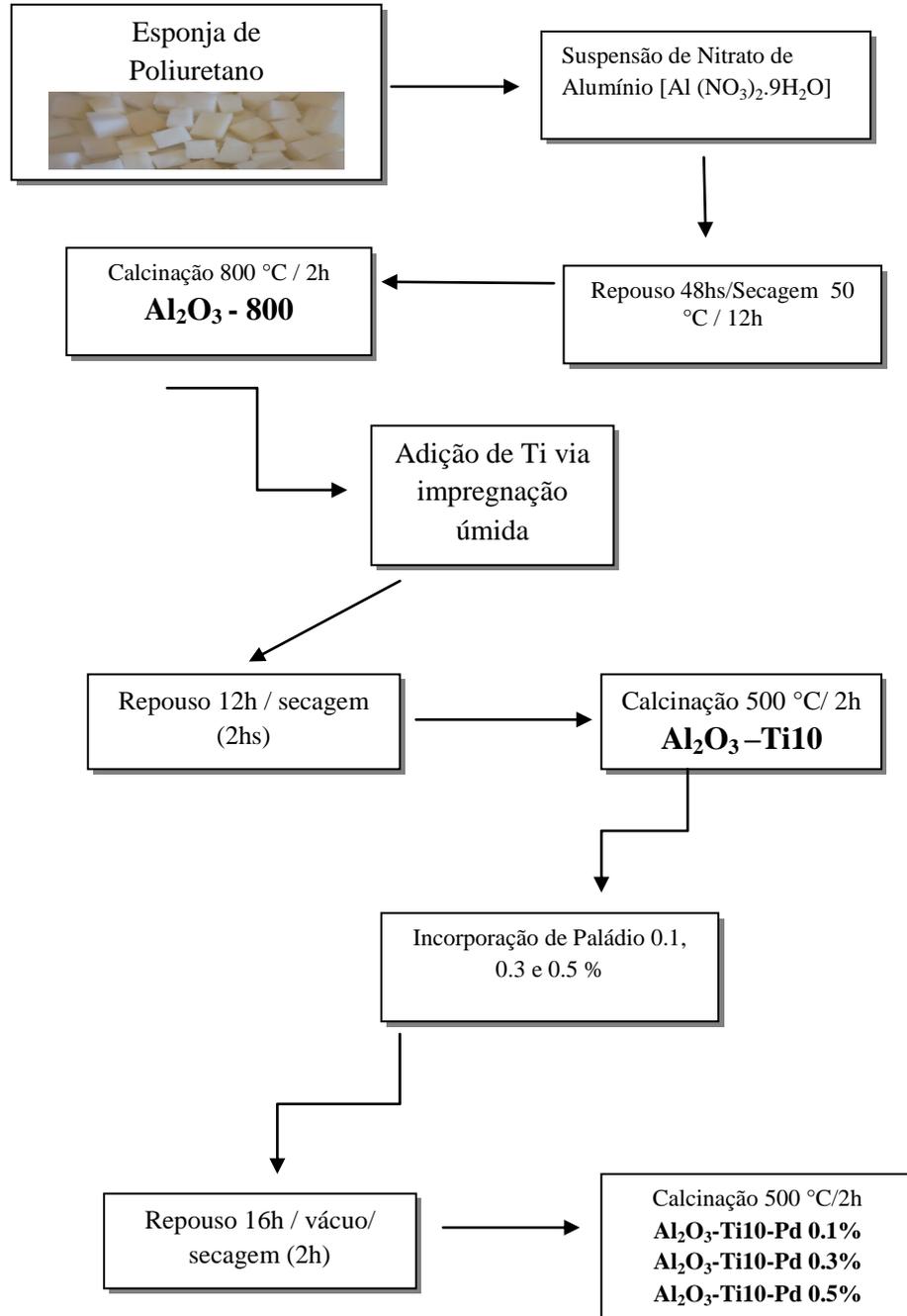
FONTE: Elaborada pela autora

##### 3.1.2 Impregnação de óxido titânio

A inserção do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na superfície do óxido de alumínio sintetizado foi realizada via impregnação úmida. Preparou-se uma solução de 10% (m/m) de

Ti, utilizando como precursor o Isopropóxido de titânio (IV) ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) - Aldrich (97%) em álcool isopropílico. 1,54g de alumina sintetizada pelo método de réplica (OLIVEIRA; 2009) foi imersa em solução de  $Ti^{4+}$  (25 mL de álcool isopropílico em 0,6 mL de isopropóxido de titânio), onde permaneceu em repouso por 12h para obter máxima impregnação do metal. Em seguida, o material foi removido por filtragem e seco em estufa por 2h a  $80^{\circ}C$  e então calcinado a  $500^{\circ}C$  por 2h com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}C/min$ . A amostra foi designada  $Al_2O_3-Ti_{10}$ .

Após a impregnação de Ti, o material foi modificado através da incorporação de paládio em proporções de 0,1, 0,3 e 0,5% (m/m). Utilizando 1g de  $Al_2O_3-Ti_{10}$ , foram preparadas diferentes soluções de paládio nas proporções m/m descritas. O suporte foi adicionado em 3mL da solução e após repouso de 16h, vácuo de 2h, secagem em estufa ( $100^{\circ}C$ ) por 2h, calcinou-se a  $500^{\circ}C$  por 2h, obtendo-se  $Al_2O_3-Ti_{10}-Pd_{0,1\%}$  ;  $Al_2O_3-Ti_{10}-Pd_{0,3\%}$  ;  $Al_2O_3-Ti_{10}-Pd_{0,5\%}$  . O fluxograma de síntese está representado na Figura 05. O precursor utilizado foi o Cloreto de Paládio da marca Merck, (PA).

**Figura 05.** Fluxograma de síntese das amostras

## 3.2 Técnicas de Caracterização

Após a síntese, os materiais foram submetidos a diferentes técnicas de caracterizações, a fim de fornecer informações úteis, quanto à formação da fase desejada, área superficial obtida, quantidade relativa dos metais presentes, morfologia e características espectrais de absorção, para assim relacionar com o potencial fotocatalítico na degradação de Rodamina-B.

### 3.2.1 *Análise Termogravimétrica*

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Utilizada em inúmeras aplicações, como calcinação, decomposição térmica, estudo cinético, determinação de umidade, identificação de polímero, dentre outros (SKOOG et al, 2002).

No caso específico, as análises termogravimétricas foram realizadas no laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LMCT) do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O experimento foi realizado empregando uma termobalança, onde as amostras foram acondicionadas num cadinho de platina. A razão de aquecimento empregada foi de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , com varredura de temperatura entre 30 e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar sintético e com vazão de  $40\text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.2.2 *Difração de Raios-X*

A difração de raios-X é uma técnica utilizada na investigação das propriedades de estruturas cristalinas na determinação do tamanho de cristalitos, bem como de composições de fases cristalinas diversas, aplicada no estudo de catalisadores. As amostras foram maceradas e então as medidas foram realizadas em difratômetro PAN Analytical, provido de um espelho-monocromador de Ge e radiação de cobalto com comprimento de onda ( $1,78896\text{ \AA}$ ), gerado à 40 kV e 40mA, tendo sido realizadas as medidas no laboratório de raios-X (LRX) no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A identificação das fases presentes

na amostra foi feita no programa X'Pert HighScore Plus com banco de dados do site ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

### ***3.2.3 Fluorescência de Raios-X***

A caracterização elementar das amostras foi realizada em equipamento de Fluorescência de Raios-X, (modelo ZSX miniII, da marca Rigaku, condições de operação 40KV e 1,2 mA, tubo de Pd) que produz análises semiquantitativas dos elementos de número atômico, maior ou igual ao número atômico do Flúor. Os resultados foram obtidos como gráficos de excitação por fluorescência em faixas de ângulos específicos para cada elemento e interpretados por software específico do equipamento e disponibilizados na forma de composição percentual relativa entre os elementos constituintes. As análises foram realizadas no laboratório de raios-X (LRX), do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

### ***3.2.4 Determinação da Área Superficial***

Análise aplicada com intuito de investigar as propriedades texturais, como porosidade das amostras, área superficial, volume e/ou diâmetro médio de poros. Tal método consiste na determinação do volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido em uma monocamada, a partir da sua isoterma de adsorção física. Essa isoterma é obtida à temperatura de ebulição do N<sub>2</sub> líquido (77K), e relaciona a quantidade de gás adsorvido em equilíbrio, com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa. As análises de isotermas de adsorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Ciência e tecnologia de materiais (LMCT).

### ***3.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)***

Mais conhecida na literatura pela sigla em inglês (TPR), a redução à temperatura programada é uma técnica baseada na análise da condutividade térmica de um mistura gasosa contendo hidrogênio em contato com a amostra submetida simultaneamente a aquecimento, é

aplicada a amostras compostas por óxidos metálicos, permite determinar em que temperatura esses metais sofrem redução, esta análise é sensível a fatores estruturais, como suporte, homogeneidade e estruturas cristalinas. Esta técnica tem sido muito utilizada na caracterização de catalisadores heterogêneos (HONG, *et al.*, 2008, p. 141; LIU; OZKAN, 2004, p. 54; MORONTA, *et al.*, 2006, p. 200).

O perfil de TPR obtido consiste em uma série de picos. Cada pico representa um processo de redução diferente, envolvendo uma espécie química em particular. A posição do pico é determinada pela natureza química e pelo ambiente químico de cada componente e a área do pico reflete a concentração de cada componente presente no sólido. Dessa forma, é possível obter informações sobre o estado de oxidação das espécies redutíveis presentes no catalisador, o grau de redução (conteúdo real de espécies reduzidas no catalisador), assim como informações sobre possíveis interações entre os metais em um catalisador bimetálico.

Os ensaios de TPR foram conduzidos em reator de quartzo em forno vertical operável até cerca de 1000°C conectado a um programador eletrônico de temperatura. A saída do reator encontra-se conectada em série a um detector de condutividade térmica, que mede o conteúdo de hidrogênio na corrente redutora antes e depois da reação. A diferença na concentração de H<sub>2</sub> é registrada em função da temperatura, obtendo-se um perfil de redução. Como gás redutor foi empregado uma mistura composta por 8,02% de H<sub>2</sub> em nitrogênio, em uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Previamente as reduções, as amostras sofreram um aquecimento inicial à temperatura inferior à de síntese, sob fluxo de nitrogênio, para eliminar gases ou umidade adsorvida previamente.

### ***3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

Ensaio de microscopia eletrônica são fundamentais para a observação direta dos materiais obtidos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) analisa a superfície, estrutura e morfologia dos materiais sintetizados.

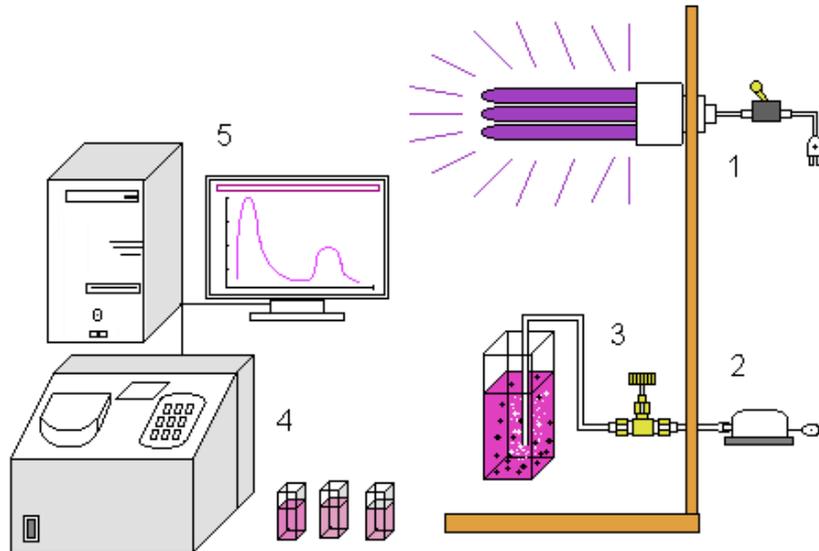
O princípio do funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra resulta no sinal da

imagem. Esse sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo assim a observação da imagem (DEDAVID et al., 2007). Neste estudo, utilizou-se como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV.

### **3.3 Investigação da Eficiência dos Fotocatalisadores através da Degradação de Rodamina-B**

Para a realização dos testes fotocatalíticos, a solução de Rodamina-B foi preparada dissolvendo seu sal cloreto em água, com concentração de  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Em meio aquoso o sal se dissocia em íons catiônicos referentes a Rodamina-B e aniônicos, no caso os cloretos. A figura 05 mostra a estrutura molecular do cátion formador do corante. Nos experimentos as amostras foram colocadas em contato com o corante numa concentração de fotocatalisador fixada em 2g/L. Os testes foram realizados em cubeta com 4mL de capacidade, feita de quartzo com inserção de fonte de irradiação, como representado na Figura 06. A irradiação UV foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão 25W (PHILIPS, HPC-N). Todos os materiais foram testados com fluxo de ar filtrado fixado em 2mL.min<sup>-1</sup>, garantindo a homogeneização da solução. As reações eram iniciadas após o equilíbrio de adsorção ser atingido, onde se estabeleceu através de testes preliminares, o tempo de 30 minutos. O teste mencionado foi feito ao deixar as amostras em contato com a solução de Rodamina-B por 24h na ausência de luz; a não modificação na absorção da solução após os minutos iniciais mostra que não há ocorrência de adsorção. A reação foi conduzida durante 150 minutos; em intervalos regulares e analisadas por espectroscopia UV-visível (equipamento Thermo Scientific, Genesys UV-Vis), com varredura na faixa de 400 à 700nm, monitorando a evolução temporal da degradação do corante.

**Figura 06.** Esquema do aparato utilizado nos testes fotocatalíticos: 1- Fonte de irradiação, 2- Bomba de fluxo de ar, 3- Cubeta com material em circulação, 4- Aparelho de Espectroscopia, 5- Análise de dados.



FONTE: Elaborada pela autora

### 3.3.1 Determinação da energia de band gap

O conhecimento da banda de energia é essencial no estudo de semicondutores. Kumar et al., estabeleceram um dos mais simples métodos para a determinação do gap de energia em que apenas o espectro de reflectância ou absorbância de um dos lados do filme é usado. O método utiliza o coeficiente de absorção; tendo-se o espectro de absorção, pode-se traçar um gráfico que relaciona a absorbância com a energia do fóton. A determinação do comprimento de onda é feita por extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva de absorbância, até o eixo de comprimento de onda. A energia do “gap” é então obtida e calculada pela equação 07, onde  $E$ = energia do gap em eV e  $\lambda$ =comprimento de onda em nm.

$$E = 1240/\lambda \quad (07)$$

Para análise de espectroscopia UV, os produtos foram macerados juntamente com brometo de potássio seco e pastilhado numa proporção de 95:05, referente a amostra a ser analisada e então acoplado em um porta amostra para análise de UV-vis por absorbância e a

varredura foi feita em comprimento de onda entre 200 e 800nm em um espectrofotômetro Thermo Scientific, Genesys UV-Vis.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

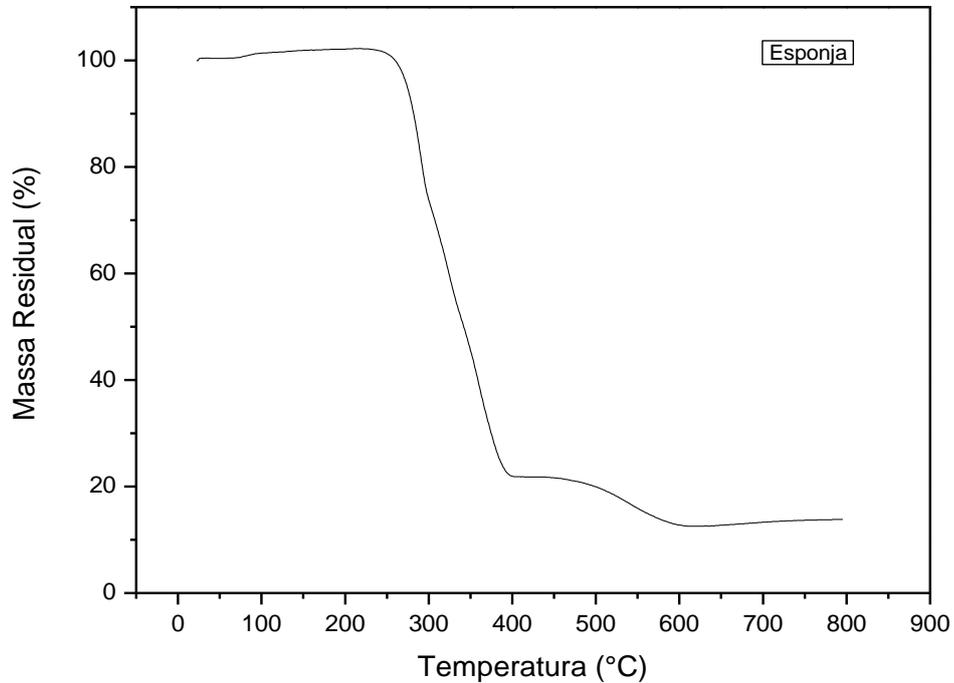
### **4.1 Termogravimetria e Fluorescência de Raios-X**

O ensaio termogravimétrico (TG) foi aplicado a esponja de poliuretano, com o objetivo de verificar em que faixa de temperatura ocorre a eliminação de massa referente à fração orgânica. As temperaturas dos eventos de maior perda de massa foram levadas em consideração para a escolha adequada da temperatura de calcinação, para assim haver a máxima eliminação do material de sacrifício e posterior formação de uma fase composta dos metais adicionados e sua completa oxidação.

A combustão da matéria orgânica adicionada é fundamental no método de síntese adotado (método de réplica e impregnação), pois esta combustão sendo um processo exotérmico contribui para o fornecimento de energia aos elementos metálicos e no equilíbrio de oxidação-redução, homogeneização, na formação de óxidos mistos e consolidação de fases cristalinas, essa energia então fornecida configura a menor temperatura em que devem ser calcinadas as amostras para obtenção de fases cristalinas. (MEDEIROS, 2007, p. 45; NOGUEIRA, 2005, p. 93).

O termograma é mostrado na Figura 08. Observa-se, que a degradação do poliuretano se encontra no intervalo de 250 a 600°C. Nesta faixa de temperatura, foi verificado por Sousa et. al.; que os produtos de decomposição do poliuretano são, principalmente CO<sub>2</sub>, CO e NH<sub>3</sub>. Não é observada perda de massa após 600°C, sugerindo que um material termicamente estável pode ser obtido acima de 600°, justificando o uso de 800°C, tanto na eliminação da matéria orgânica, como na formação do óxido de alumínio na fase gama.

**Figura 08.** Curva termogravimétrica para a esponja de poliuretano comum



FONTE: Elaborada pela autora

Observa-se que a esponja de poliuretano apresenta a formação de resíduo sólido, cujo teor está próximo de 15% da massa inicial. Sabendo-se que na rota de síntese empregada este resíduo certamente fará parte da composição final do material, é interessante conhecer sua composição. Deste modo, assim como todos os materiais sintetizados, as amostras foram submetidas à análise semi - quantitativa, empregando-se a fluorescência de raios-X, cujos resultados estão representados na Tabela III.

**Tabela III - Dados de análise por FRX para as amostras sintetizadas**

<b>Óxidos</b>	<b>Cinzas</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10- Pd<sub>0.1</sub>%</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10- Pd<sub>0.3</sub>%</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10- Pd<sub>0.5</sub>%</b>
<b>(% massa)</b>	<b>Esonja</b>				
	<b>(500°/1h)</b>				
<b>Alumínio</b>	2,671	69,205	76,403	69,138	81,039
<b>Titânio</b>	5,381	28,459	24,528	27,698	17,394
<b>Silício</b>	48,826	0,8135	-	-	0,5374
<b>Cálcio</b>	27,576	0,3404	0,423	0,2354	0,2659
<b>Cloro</b>	0,278	0,1349	0,055	0,1349	-

FONTE: Elaborada pela autora

Observa-se na tabela III que na massa residual da esponja há presença majoritária dos elementos Si e Ca, que são os aditivos principais de uma esponja de poliuretano comum. No entanto, na composição final dos materiais sintetizados observam-se teores insignificantes do contaminante. Deve ser destacado que esta técnica semiquantitativa tem um limite de detecção de partes por milhão (ppm). Após a adição de Ti por impregnação, os materiais foram calcinados a 500°C por 1h e as proporções relativas de TiO<sub>2</sub> obtidas foram superior a desejada. Posterior a adição de Pd, a amostra contendo 0,5% de Pd (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10-Pd0,5%), apresentou decréscimo do teor de TiO<sub>2</sub>. Este fato pode está relacionado a lixiviação do mesmo durante o processo de impregnação.

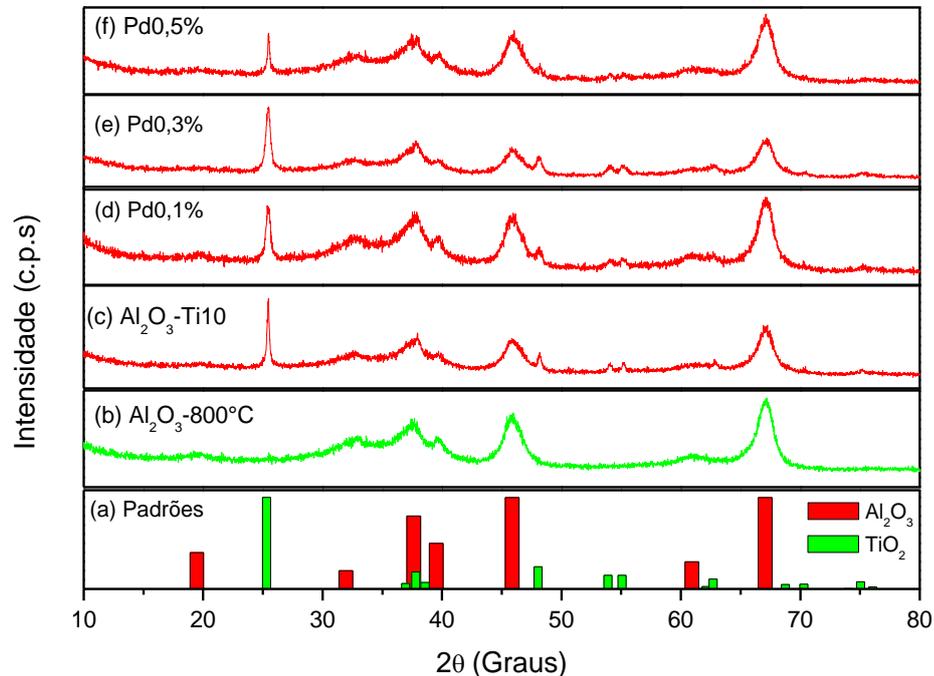
#### 4.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X estão apresentados na Figura 09. As fases cristalinas foram identificadas em comparação com os arquivos através do software X'Pert HighScore Plus. A amostra composta apenas por óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 800°C), apresentou baixo grau de cristalização, evidenciando o efeito da rota de síntese. O perfil do difratograma sugere uma mistura de fases (γ-α) da alumina. As intensidades relativas e os picos não definidos, no

intervalo  $2\theta$  entre 15 e 35, mostram que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (ICDD 95302) esperada, não é única. Os difratogramas apresentam uma pequena elevação da linha base na faixa de 10-15 graus, provavelmente devido à presença de cristais mal formados ou fração amorfa. A fase de  $\text{TiO}_2$  anatase (ICDD 9852) foi formada com sucesso, com picos característicos em  $2\theta$  (26,02; 38,3; 45,3; 48,3; 54,72 e 55,27), demonstrando que o método de impregnação foi satisfatório.

Nenhum pico característico atribuído à presença de óxido de paládio foi observado (Figura 09). Esse resultado é atribuído ao baixo conteúdo de Paládio na amostra. Conforme esperado, nenhum pico das fases rutila e bruquita foi observado nos difratogramas, visto que para ocorrer a transição de fase seria necessário temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$  (WANG et al., 2003; SATO et al., 2005; JINGJING et al., 2008).

**Figura 09.** Difratogramas de Raios-x dos catalisadores: **(a)** Padrões de difração para as fases  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  **(b)**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}800^\circ\text{C}$  **(c)**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10}$ ; **(d)**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0,1\%}$ ; **(e)**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0,3\%}$ ; **(f)**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0,5\%}$



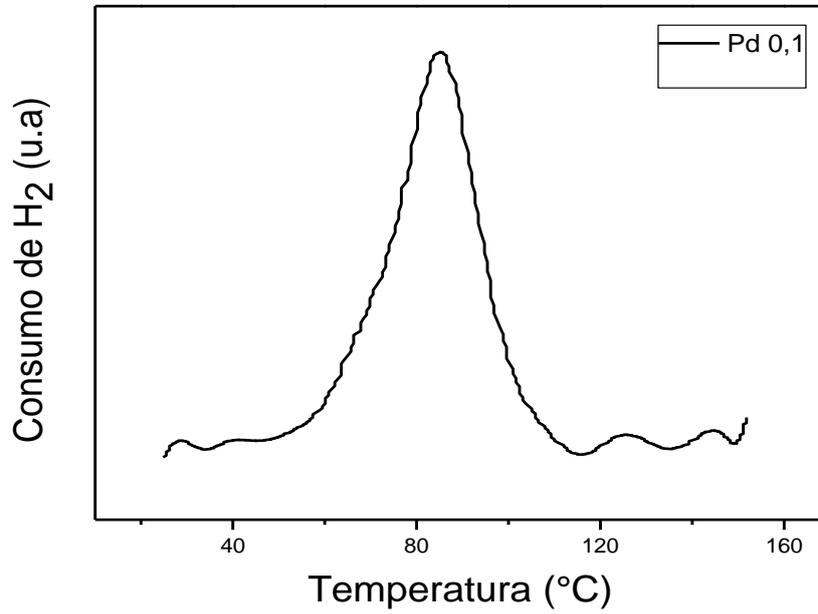
FONTE: Elaborada pela autora

### 4.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)

O perfil de redução à temperatura, obtida para o catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_{10}\text{-Pd}_{0,1\%}$ , está representado na figura 10. O pico de consumo de  $\text{H}_2$  entre 50 e 90°C, corresponde à redução do óxido de paládio e formação da fase  $\beta$ -hidreto. (DALLAGO, et al.; 2005). Schmal e colaboradores (1999), estudaram a reação de redução catalítica de NO com CO para catalisadores de Pd (0,97%) e PdMo (0,9%Pd, 7,49%Mo) suportados em alumina. Dos perfis de TPR obtidos pelos autores para os diferentes catalisadores, observou-se que o paládio é facilmente reduzido a temperatura ambiente, afinal sabe-se que o paládio possui habilidade em ativar o  $\text{H}_2$  e espalhá-lo sobre o suporte, facilitando sua redução (DA SILVA; 2012). O perfil de dessorção está representado na figura 11, onde o pico corresponde à decomposição do hidreto de paládio. A formação do hidreto acontece quando existe a presença de aglomerados de Pd, sendo que o tamanho do pico negativo, correspondente com sua decomposição está relacionado com o tamanho de partículas de Pd presentes no catalisador.

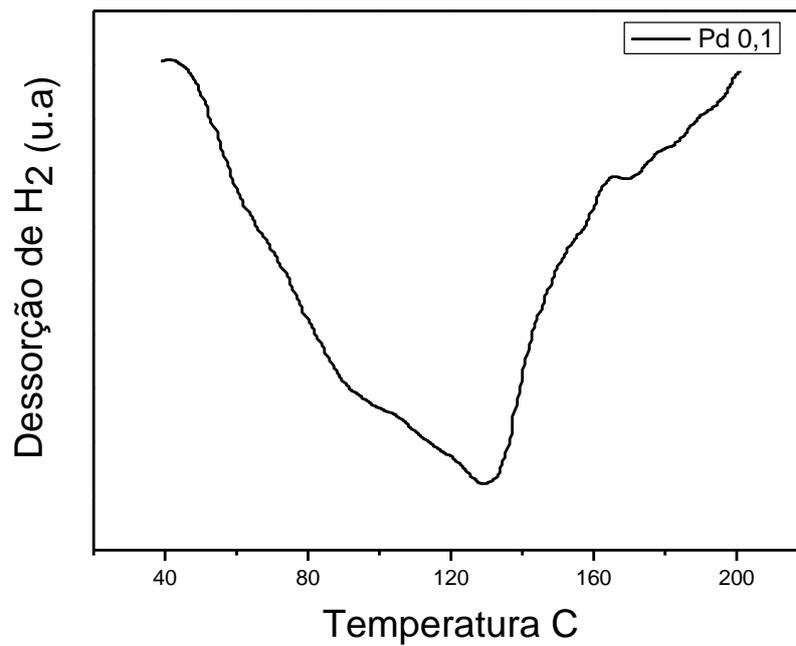
Os perfis de TPR podem ser afetados por diferentes fatores como, por exemplo, o tipo de precursor utilizado para depositar a espécie ativa na superfície do suporte, o método de preparação do catalisador e a temperatura do pré-tratamento, entre outros (CONSUL 2007). Outro estudo realizado por Ahn e colaboradores (2006), mostra que o catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> apresenta um primeiro pico de redução a 380K, correspondente à redução de PdO. Este pico se desloca para maiores temperaturas quando são adicionados óxidos de Ti, Nb e La. Isto é observado nesse trabalho, onde a adição de Ti mudou o perfil do TPR de Pd, onde a temperatura de redução foi superior àquela usualmente encontrada para o metal, que é em torno de 300K.

**Figura 10.** Perfil de TPR para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0.1\%}$



FONTE: Elaborada pela autora

**Figura 11.** Perfil de dessorção de H<sub>2</sub> para a amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0.1\%}$



FONTE: Elaborada pela autora

#### 4.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção De N<sub>2</sub>

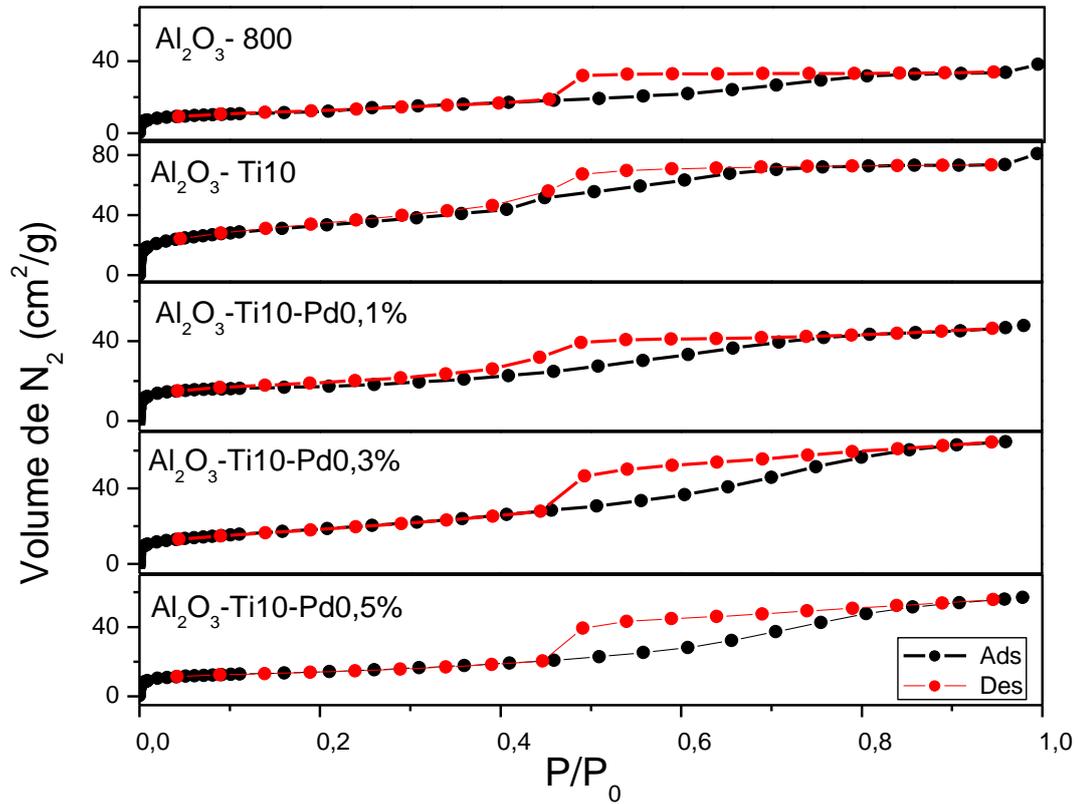
A área superficial ( $S_{BET}$ ), o diâmetro e o volume de poros das amostras foram determinados por meio de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>. Os resultados obtidos estão listados na Tabela IV e nas Figuras 12 e 13. A elevada temperatura de calcinação da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-800°C promove a sinterização das partículas, o que leva a formação de material com baixo volume total de poros, um elevado diâmetro médio dos mesmos e baixa área superficial. Observa-se um aumento significativo da área específica e do volume de poro após a adição de Titânio a Alumina. Esta mudança nas propriedades texturais pode ser devido a formação de TiO<sub>2</sub> na superfície de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com elevada área superficial e volume de poros, obtendo-se portanto, uma superior área, devido a soma das áreas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a de TiO<sub>2</sub> suportado.

**Tabela IV-** Propriedades dos óxidos determinadas via isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de</b> <b>Poros (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> comercial (P-25)</b>	56	0,072
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -800</b>	46	0,061
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10</b>	117	0,123
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10-Pd<sub>0,1%</sub></b>	59	0,098
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10-Pd<sub>0,3%</sub></b>	68	0,108
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10-Pd<sub>0,5%</sub></b>	57	0,085

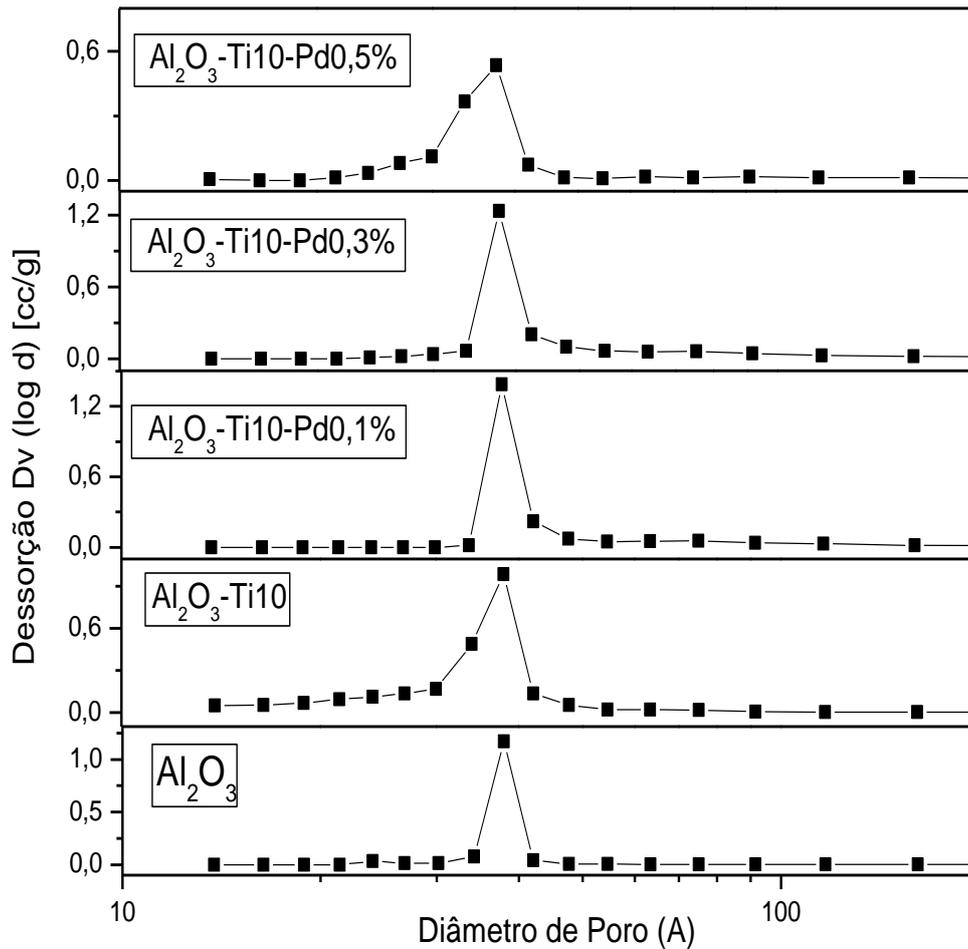
FONTE: Elaborada pela autora

**Figura 12.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras sintetizadas



FONTE: Elaborada pela autora

**Figura 13.** Distribuição de diâmetro médio de poros para as amostras sintetizadas



FONTE: Elaborada pela autora

As figuras 12 e 13 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição de diâmetro dos poros. O tipo de isoterma é função da textura porosa do material, isso inclui o volume e o formato dos poros. De um modo geral, as curvas apresentam comportamento similar à isoterma do tipo IV, com curvas de histerese H4, de acordo com a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Aplicada) (TEIXEIRA, 2001). Evidenciando materiais predominantemente mesoporosos, onde os valores de diâmetro médio de poros estão

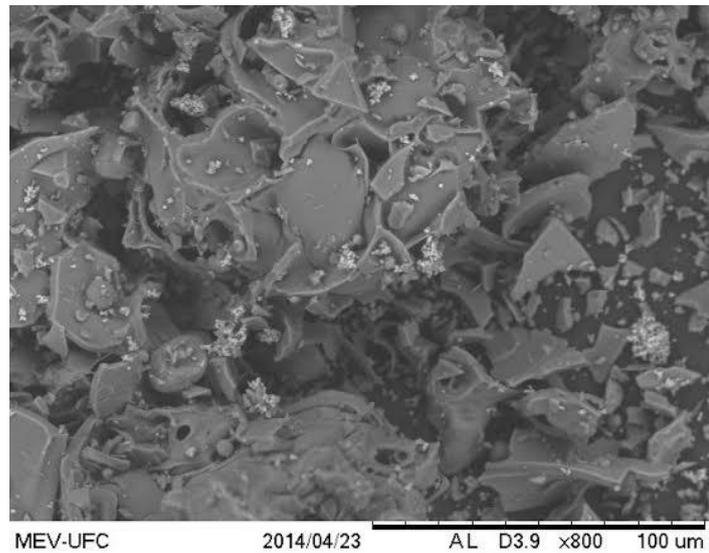
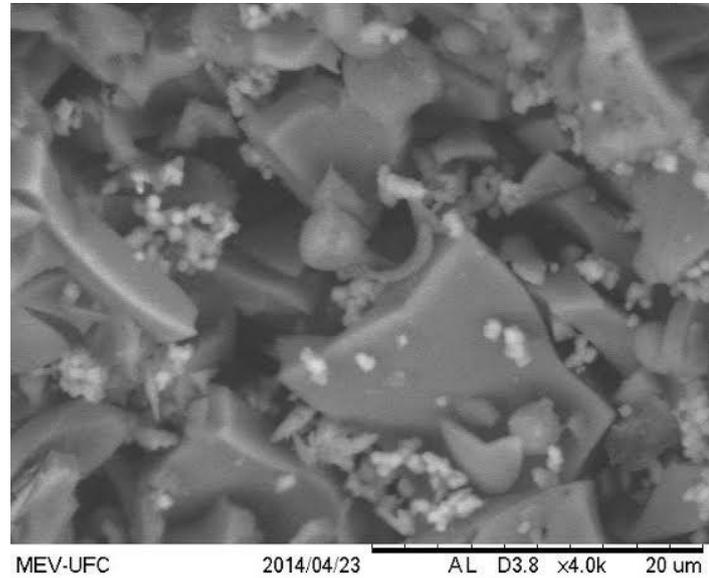
na faixa de 2 a 50 nm. A adição de Paládio alterou as características do suporte, modificou o perfil de distribuição de diâmetro de poros (Fig. 13) e diminuiu a área superficial. A área de Pd 0.1, 0.3, e 0.5% foram 60, 69 e 57  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  respectivamente. Quando comparado ao comercial P-25 Degussa, as amostras apresentaram superior valor de área. Segundo alguns autores, acredita-se que este seja um parâmetro importante no processo de fotocatalise heterogênea, assim um semiconductor com uma maior área, tende a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica (CHAN, *et al.* 2009, GE LEI, *et al.*, 2006). No entanto, os dados de FRX revelam um pequeno decréscimo de  $\text{TiO}_2$  (Tabela III) na superfície das amostras dopadas, o que pode ter provocado a diminuição da área.

Na figura 13 observa-se uma distribuição estreita no diâmetro médio de poros da alumina, evidenciando a eficácia do método de síntese utilizado, obtendo-se estruturas empacotadas com maior concentração entre 3 e 5 nm. Estes resultados são semelhantes aos reportados no estudo de propriedades cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma (ROMANO, 2006)

#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Sabe-se que a morfologia do material influencia a eficiência catalítica dos processos de fotocatalise heterogênea (LIU, *et al.*, ZHENG, 2012). Assim, em adição as isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , as amostras foram submetidas a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A alumina (figura 14) apresentou aspecto esfoliado de tamanho irregular, o que pode originar grande quantidade de mesoporos com células abertas; resultado do processo de réplica, corroborando com os resultados de isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$ , evidenciado na estreita distribuição dos poros (figura 14).

**Figura 14** Microscopia eletrônica de varredura da  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti10}$

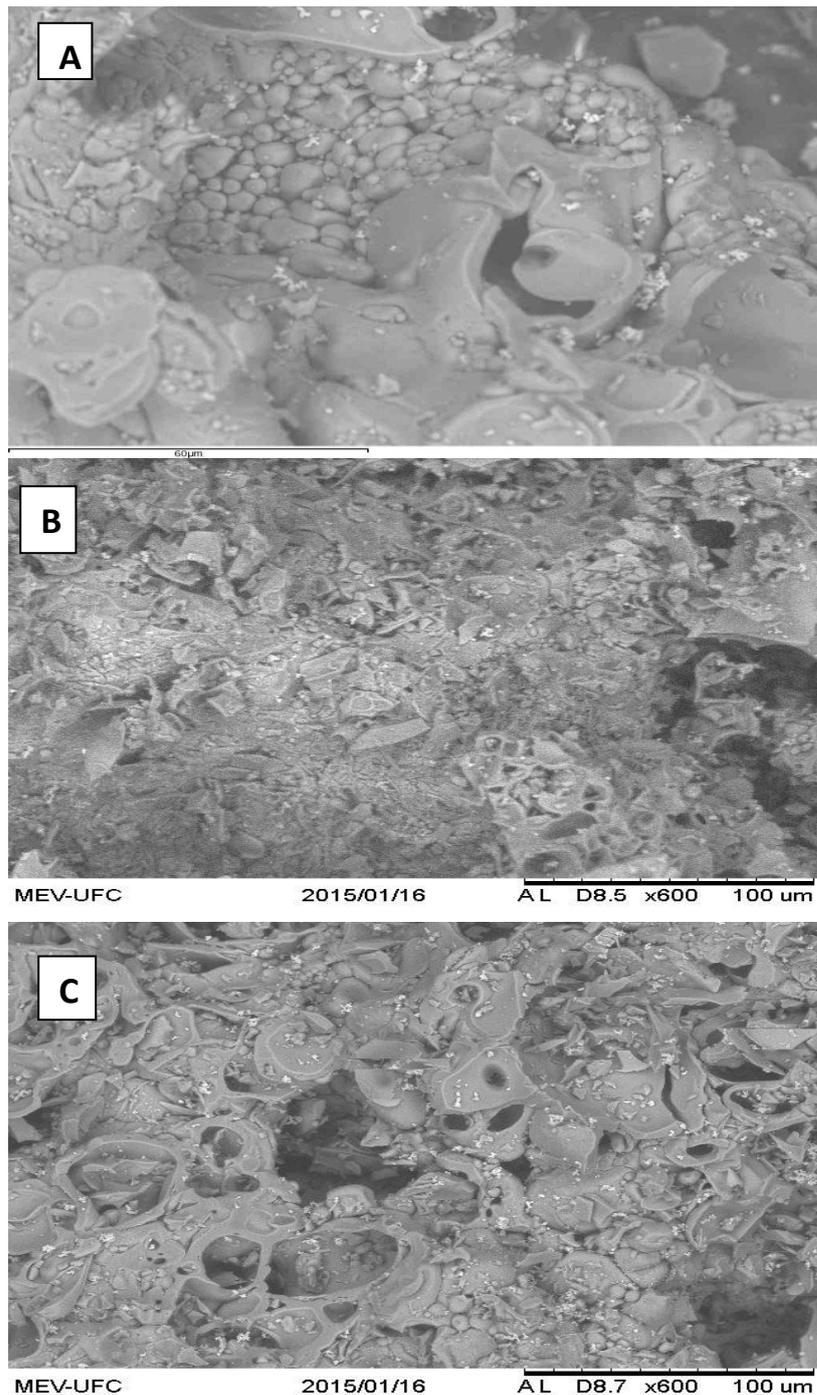


A Figura 15 apresenta a MEV para as amostras após a adição de paládio. Para a amplificação utilizada, observa-se que o processo de inserção do metal, independentemente da quantidade, manteve a morfologia esfoliada da amostra de partida (Figura 14).

O aspecto morfológico observado pelo MEV (esfoliado), sugere que as amostras possuem elevada área de contato com a molécula do corante utilizado como substrato

(Rodamina-B), logo o material poderá ter boa interação com a luz e posterior formação e manutenção do par elétron-lacuna. Tal sugestão fundamenta-se nos espaços entre as “placas” observadas, as quais podem chegar até 40nm (Figura 15-b); o que contribui para baixo efeito difusional.

**Figura 15.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras com paládio: (A)-  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0.1\%}$ ; (B)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0.3\%}$ ; (C)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0.5\%}$



#### 4.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

Com as mesmas amostras utilizadas para a medida de microscopia, realizou-se espectroscopia de energia dispersa, esta permitiu identificar quais elementos estavam presentes nas amostras, sendo uma técnica adicional ao FRX. Vale resaltar que os resultados obtidos por EDS verifica a composição em pontos específicos e deve ser considerada como qualitativo, uma vez que a porcentagem em peso atômico é calculada pelo software do equipamento sobre todos os elementos detectados. Como esperado, observou-se a presença de titânio, alumínio e oxigênio em todas as amostras analisadas. Também foi possível identificar o paládio nos materiais, uma vez que a presença do metal não havia sido detectada nos difratogramas de Raios-X, devido ao baixo teor do mesmo e FRX, onde o tubo utilizado na detecção impede a identificação do metal, corroborando os dados daquela técnica onde se sugeriu que a fase de Pd estaria presente como partículas altamente dispersas. Através da técnica EDS também foi possível verificar a porcentagem em massa dos óxidos presentes, como demonstrado na Tabela V.

**Tabela V-** Composição em massa dos óxidos por EDS

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti10-Pd 0,1%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti10-Pd 0,3%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti10-Pd 0,5%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91,038	90,828	86,033
TiO	8,918	8,895	13,635
PdO	0,044	0,277	0,331

FONTE: Elaborada pela autora

#### 4.6 Investigação da Eficiência dos Materiais na Degradação Fotocatalítica de Rodamina-B

O primeiro ensaio foi realizado na ausência de catalisador com o objetivo de se obter informações relativas a degradação somente por fotólise-UV. Após 4h de reação, não se observou degradação significativa da RB. Utilizando luz e ar, após 60 min de reação, o valor de  $C/C_0$  caiu para 0,83, o que indica que 17% do corante foi degradado por fotólise UV + Ar. A figura 16 apresenta os resultados da degradação fotocatalítica da Rodamina-B obtidos com os catalisadores sintetizados. Considerando o primeiro ciclo de degradação do corante, observa-se no geral, que os materiais tiveram bom desempenho fotocatalítico. Nota-se que a amostra  $Al_2O_3$ -Ti10, mesmo com uma quantidade superior de  $TiO_2$ , revelado pelo FRX, apresentou um menor desempenho fotocatalítico que Pd 0,1% e Pd 0,3%. Ou seja, para atingir 80% de degradação, foram necessárias 2,5h de reação, enquanto Pd 0,1% e 0,3% levaram, 1,8 e 1,6h respectivamente. Vários trabalhos têm mostrado que o  $TiO_2$  combinado com o metal nobre, aumenta a fotoatividade do material (DA SILVA et al.; 2013). O metal nobre modifica a estrutura de bandas, contribuindo com uma superfície favorável, inibindo a recombinação do par elétron-lacuna, melhorando a atividade fotocatalítica do material (VELMURUGAN et al.; 2013).

Outro aspecto positivo relacionado com a adição de Pd é quanto aos ciclos de reuso. Todas as amostras foram submetidas a três ciclos de teste; ou seja, reutilizada duas vezes. Em tais testes, apesar de os dados de fluorescência revelarem menor quantidade de  $TiO_2$  na amostra contendo 0,5% de Pd, a resposta fotocatalítica, no entanto, mostrou-se mais estável após cada ciclo, degradando taxas superiores do corante ao final do terceiro ciclo, quando comparada a  $Al_2O_3$ -Ti10. O acréscimo de Pd resultou em um decréscimo menos acentuado da atividade fotocatalítica e o material apresentou maior estabilidade frente às reações. A diminuição da atividade com o aumento do teor de Pd pode ser explicada pelo fato de a superfície de  $TiO_2$  ter sido coberta por um excesso de agente dopante, de forma que não poderia ser irradiada de forma eficiente, o que reduziu o rendimento do processo fotocatalítico.

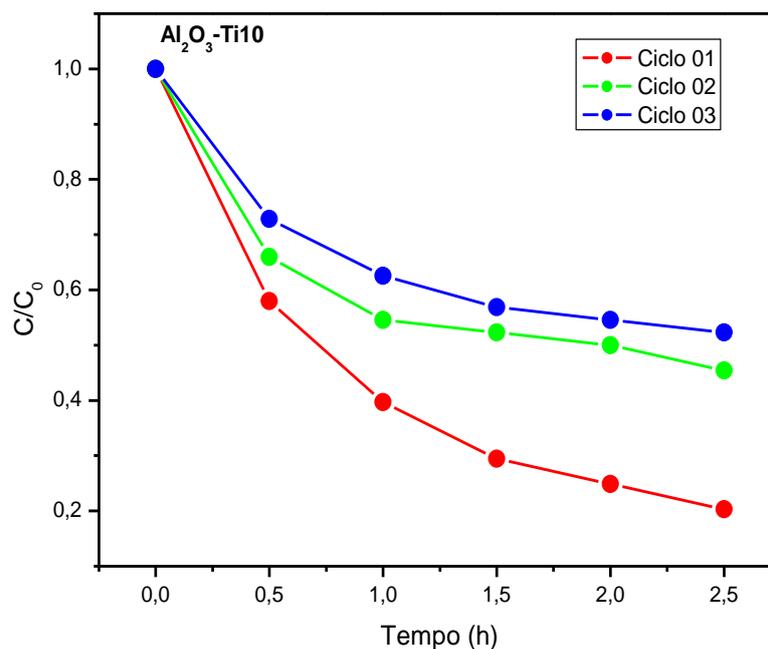
Alguns trabalhos descrevem a mudança do estado de valência do Pd como um efeito importante na oxidação de substratos (WU, et. al.; 2009; KUMAR, et. al.; 2011). Durante o estado inicial da reação, os elétrons fotogerados foram transferidos da BC do  $TiO_2$  para os íons  $Pd^{2+}$  ou partículas PdO e logo, uma porção de íons  $Pd^{2+}$  seria reduzida a  $Pd^0$  e

uma porção de  $\text{Pd}^{2+}$  oxidada a  $\text{Pd}^{4+}$  por radicais superóxidos ou hidroxil (Eq. 07-09), modificando a superfície de  $\text{TiO}_2$ , aumentando o teor do grupo  $\text{OH}^-$ . Além disso,  $\text{Pd}^{4+}$  pode interceptar o elétron, dificultando a recombinação e aumentando a disponibilidade das lacunas para a reação de degradação, podendo ser considerado um possível motivo de comportamento distinto entre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10}$  e as amostras contendo Pd.

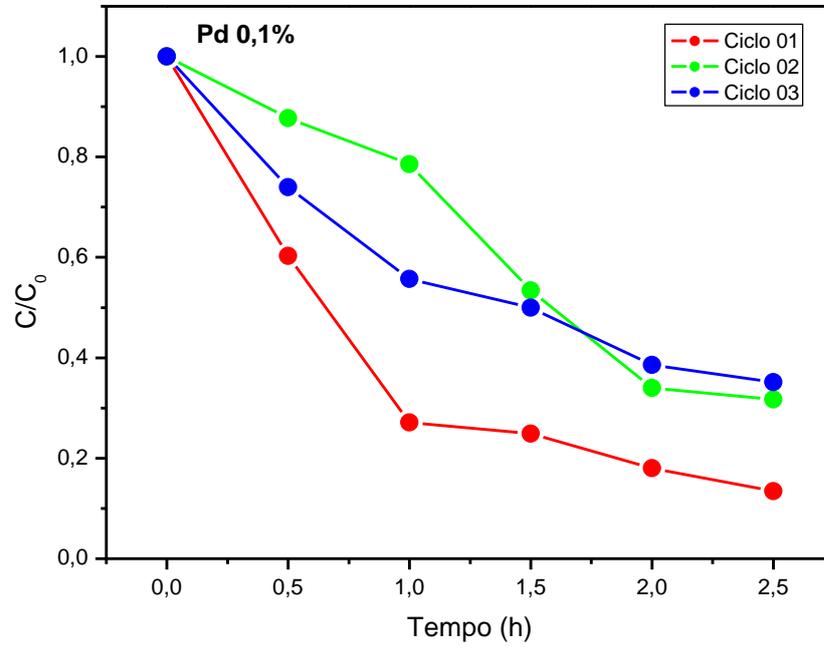


A figura 17 mostra os espectros de absorção da solução de Rodamina-B em diferentes tomadas de tempo para o primeiro ciclo reacional da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10}$ . A não formação de novas bandas indica que os subprodutos não absorvem na região medida, este fato mostra também a confiabilidade dos dados de concentração relativa. A pequena elevação da linha base deve ser atribuída a pequenas partículas presentes no caminho óptico.

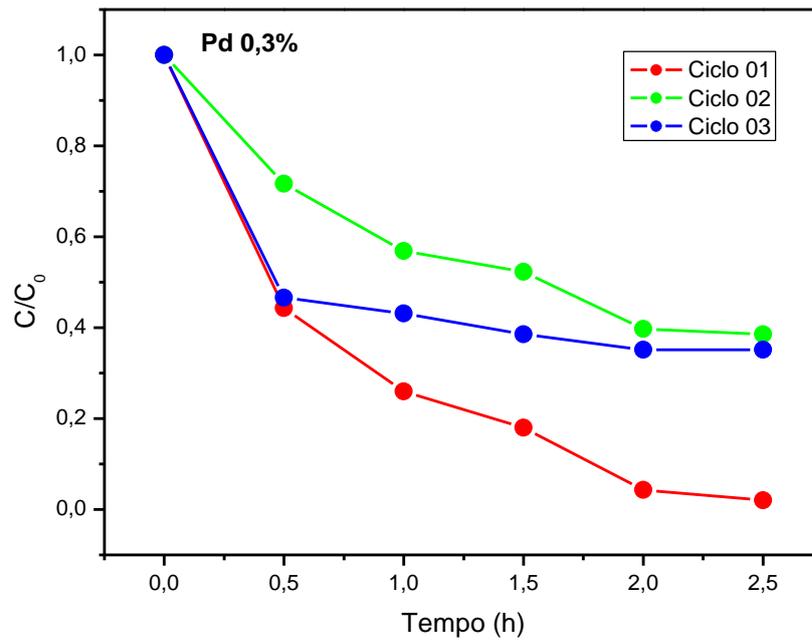
**Figura 16 (a)-** Degradação fotocatalítica de Rodamina B para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10}$



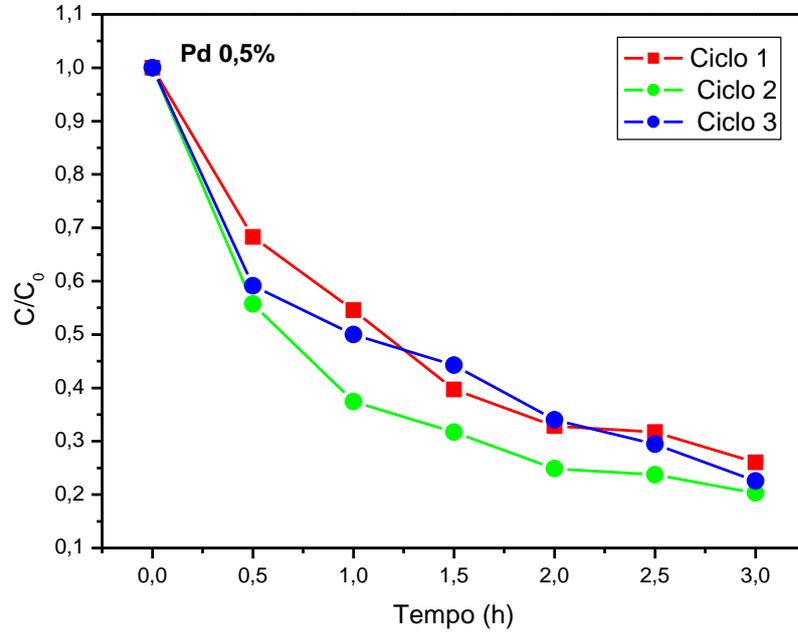
**Figura 16 (b)-** Degradação fotocatalítica de Rodamina-B para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0,1\%}$



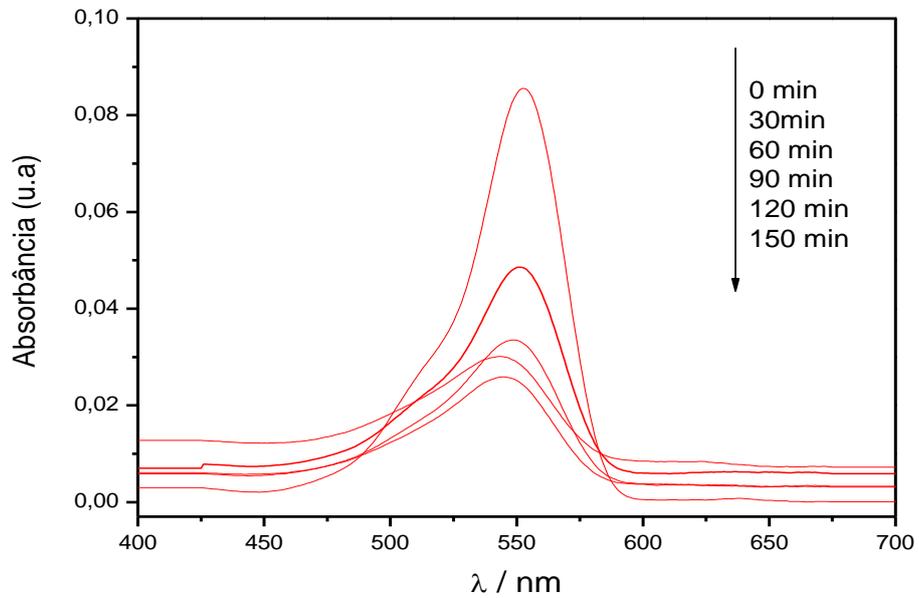
**Figura 16 (c)-** Degradação fotocatalítica de Rodamina-B para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0,3\%}$



**Figura 16 (d)**- Degradação fotocatalítica de Rodamina-B para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10-Pd}_{0,5\%}$



**Figura 17.** Espectro UV-vís da Rodamina B e o decaimento de sua intensidade com a degradação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti10}$



FONTE: Elaborada pela autora

#### 4.6.1 Cinética de Reação

Geralmente, os dados dos processos de fotocatalise heterogênea seguem cinética de pseudo primeira ordem (SOARES, E. 2005). Este fato possivelmente está associado a um passo determinante do processo que pode ser a adsorção do substrato orgânico. Porém, os dados experimentais obtidos no presente trabalho, não nos permite realizar um estudo cinético do processo. Neste caso, analisando macroscopicamente a variação de concentração do corante pelo tempo, o qual apresenta decaimento exponencial, os dados sugerem que sejam testados na equação de primeira ordem.

No conjunto de reações a seguir, o coeficiente angular da reta obtida pela integração da lei de velocidade é a constante de velocidade da reação (observada). A lei de velocidade global para a reação é:

$$V = \frac{-d [RB]}{[dt]} = k [RB] [AS] \quad (11)$$

Considerando que a quantidade de sítios ativos [AS] é constante para uma determinada amostra, uma vez que foi utilizada a mesma concentração de fotocatalisador e eliminando a possibilidade de envenenamento, então têm-se que:

$$\frac{-d [RB]}{[dt]} = k' [RB] \quad (12)$$

Onde  $k \cdot [AS] = k'$

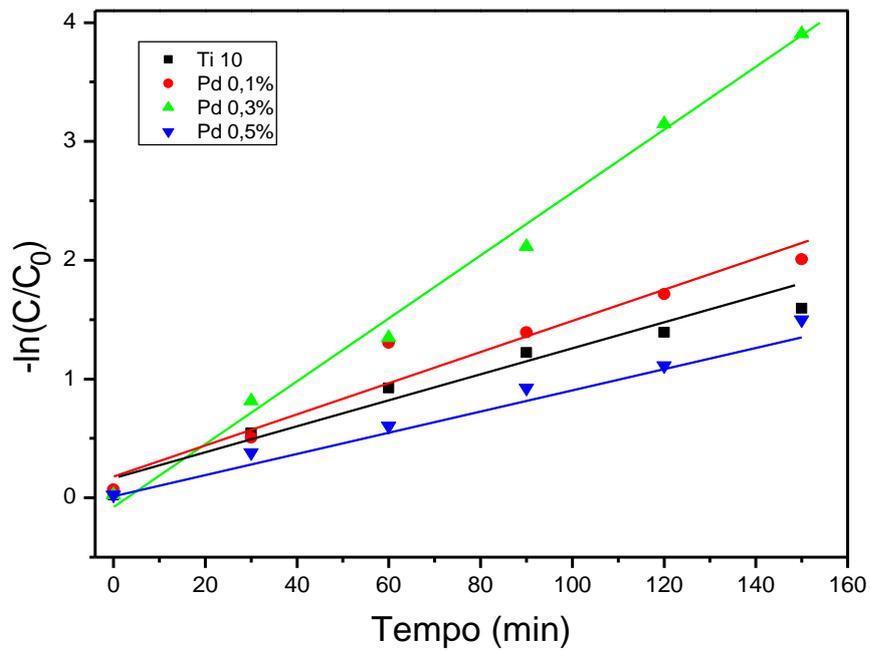
Obtendo a integral sobre o tempo, temos que:

$$\ln [RB]_t = \ln [RB]_0 - kt \quad (13)$$

Logo, pode-se usar uma lei de velocidade integrada de primeira ordem para confirmar se a reação segue modelo de primeira ordem e calcular sua constante de velocidade aparente. Assim, se colocarmos em gráfico  $\ln [RB]_t$  em função de  $t$ , obteremos uma reta com inclinação  $-k'$ .

A Figura 19 mostra o gráfico com os dados de degradação, observando-se uma boa correlação linear entre os pontos experimentais. Isso é um indicativo de que a degradação se aproxima do modelo de primeira ordem. A Tabela VI lista os valores de  $k'$  obtidos, seguindo a descrição matemática para uma cinética de primeira ordem com relação ao corante, como mostrado anteriormente. Os dados apresentados referem-se aos três ciclos reacionais de cada amostra, onde a variação de  $k'$  no reuso foi avaliada a fim de verificar qual fotocatalisador apresentou-se mais estável.

**Figura 18.** Gráfico com dados obtidos ao se aplicar equação matemática de cinética de 1<sup>o</sup> ordem com relação ao corante no primeiro ciclo reacional



FONTE: Elaborada pela autora

**Tabela VI** - Constantes de velocidade ( $k'_{obs}$ ) para as amostras nos três ciclos reacionais

Amostra	$k'_{obs}$			$R^2$		
	1° Ciclo	2° Ciclo	3° Ciclo	1° Ciclo	2° Ciclo	3° Ciclo
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10</b>	0,0104	0,0046	0,0041	0,9763	0,8995	0,9203
<b>Pd 0,1%</b>	0,0134	0,0089	0,0073	0,9668	0,9787	0,9799
<b>Pd 0,3%</b>	0,0257	0,0065	0,0060	0,9844	0,9993	0,8315
<b>Pd 0,5%</b>	0,0079	0,00943	0,0076	0,9741	0,9499	0,9678

FONTE: Elaborada pela autora

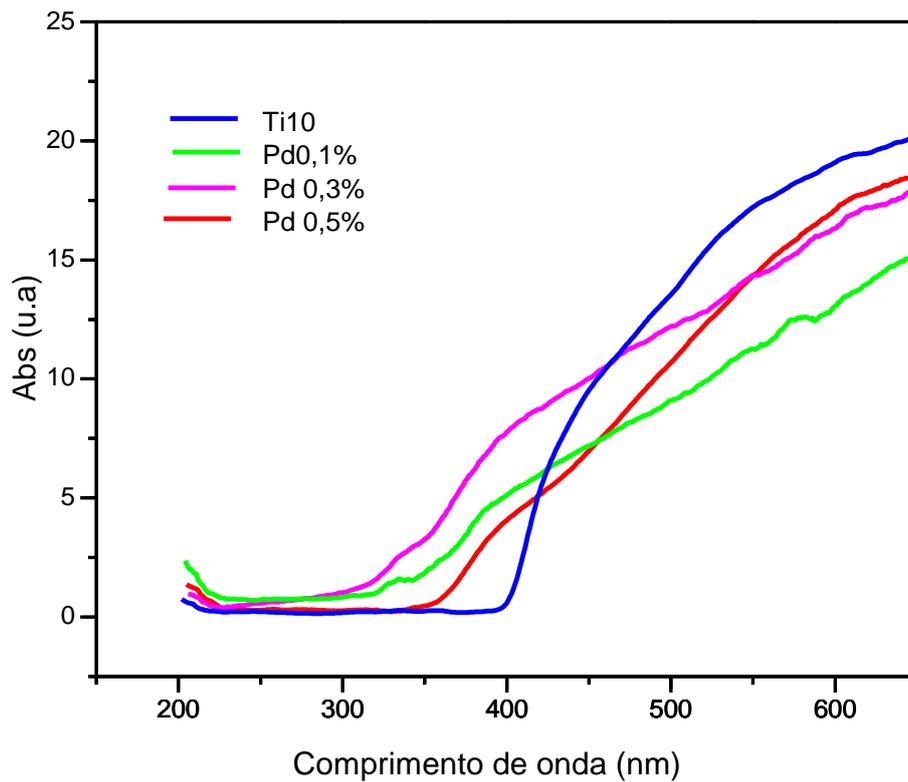
Como mostrado, a concentração de sítios, sendo constante, está englobada na constante de reação. Para uma mesma espécie, maior deveria ser a constante de reação quanto maior for a concentração de sítios ativos, aqui entendidos como diretamente proporcional a área superficial ativa do fotocatalisador. No entanto, isto não pode explicar todo o conjunto de dados. Apesar de sua elevada área superficial, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10 não superou o desempenho das amostras Pd 0,3 e Pd 0,1. As amostras com maiores valores  $k'$  foram Pd 0,3 seguida de Pd 0,1 e Ti10. Pd 0,5 apresentou um menor desempenho no 1° ciclo, com  $k'$  0,0079, provavelmente devido a menor quantidade de TiO<sub>2</sub> na amostra, revelado pela FRX (Tabela III) e menor área superficial (Tabela IV). Avaliando o reuso, observa-se que a maior variação de  $k'$  ocorreu em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10. A adição de Pd tornou os materiais mais estáveis e Pd 0,5, apesar da menor conversão, revelou-se mais favorável a reutilização, com uma variação mínima de  $k'$  do 1° para o 3° ciclo.

#### 4.6.2 Determinação da Energia de Band Gap ( $E_{gap}$ )

Os experimentos de espectroscopia de absorção UV-vis das amostras foram importantes para verificar o valor de *band gap* das amostras sintetizadas. A extrapolação da

curva de absorção obtida forneceu o valor de  $E_{\text{gap}}$  para os óxidos, sendo este parâmetro de relevante importância para o processo fotocatalítico, uma vez que quanto menor a  $E_{\text{gap}}$ , maior deveria ser o potencial fotocatalítico do material, pois necessitará de irradiação de menor energia para ativá-lo, podendo eventualmente ser empregado luz visível. Utilizou-se o óxido de titânio P25 como amostra de referência. Na literatura, suas características espectrais são de absorção óptica em 387nm, com energia de band gap em, 3,2eV. Os dados deste e dos demais materiais estão representados na Figura 20 e os valores de  $E_{\text{gap}}$  obtidos estão expostos na Tabela VII.

**Figura 19.** Espectro de absorção UV-vis das amostras



FONTE: Elaborada pela autora

**Tabela VII - Valor de  $E_{\text{gap}}$  para os fotocatalisadores**

<b>Fotocatalisadores</b>	<b><math>E_{\text{gap}}</math> (eV)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> P25</b>	3,21
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti10</b>	3,25
<b>Pd 0,1%</b>	3,80
<b>Pd 0,3%</b>	3,57
<b>Pd 0,5%</b>	4,31

FONTE: Elaborada pela autora

A partir da Tabela VII observa-se que o valor experimental da  $E_{\text{gap}}$  para o óxido de titânio comercial (P25) (3,21eV), está próximo ao descrito na literatura, de 3,2eV (LEGRINI *et al.*, 1993; LITTER 1999; CASTAÑEDA, 2002; MARCONE *et al.*, 2012), sendo útil como amostra de referência. Nota-se que as amostras com band gap mais próximos ao de TiO<sub>2</sub>-P25, são de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Ti10 e Pd 0,3%, seguida de Pd 0,1 e Pd 0,5. A dopagem com Pd não resultou em inferiores valores de  $E_{\text{gap}}$ , como em alguns trabalhos vêm sendo descritos (DA SILVA *et al.*; 2013; VELMURUGAN *et al.*; 2013). Sabe-se, entretanto, que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO<sub>2</sub> são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros (OLIVEIRA, 2011; TONIATO, 2013). Ainda se faz necessário estudos que mostrem as relações entre as variáveis de preparação do catalisador, considerando não somente o efeito do metal dopante, mas a forma de preparação do material base, no caso o suporte de óxido de alumínio e a incorporação de TiO<sub>2</sub> na superfície. Logo a atividade fotocatalítica não está somente associada ao fator ‘fotoreativo’, relacionado à interação do material com a luz, formação e manutenção do par elétron-lacuna, mas também a aspectos morfológicos relacionados com o fenômeno de formação dos radicais na superfície do material e a interação heterogênea entre H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e contaminantes na superfície do óxido.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Novos materiais foram preparados para a aplicação em processos fotocatalíticos. Os mesmos foram analisados por diferentes técnicas de caracterização a fim de avaliar a estrutura e morfologia das amostras obtidas. A FRX confirmou a adição de Ti e por DRX observou-se a formação da fase anatase e com os resultados de BET foi possível verificar a formação de uma estrutura mesoporosa, com estreita distribuição de poros. Na microscopia eletrônica de varredura, o material apresentou um aspecto esfoliado, sugerindo que as amostras possuem elevada área de contato com a molécula do corante.

Na degradação de Rodamina-B, as amostras com 0,1% e 0,3% de Pd apresentaram um melhor desempenho fotocatalítico, degradando 80% do corante em 1,8 e 1,6h respectivamente. Os materiais apresentaram facilidade de recuperação, os dados cinéticos revelam que Pd 0,5 é o mais eficiente frente à reutilização. Os valores de band gap foram estimados e para o TiO<sub>2</sub>- comercial (P25), obteve-se 3,38eV, bem próximo ao encontrado na literatura que é de 3,28eV. A dopagem não diminuiu os valores de band gap, no entanto, é importante ressaltar outras características estruturais obtidas, como área superficial e facilidade de recuperação dos materiais, que facilitou seu reuso. A adição de maiores proporções de paládio, não ocasionou em um melhor desempenho fotocatalítico, mas ocasionou em decréscimo menos acentuado da atividade e o material tornou-se mais resistente frente às reações, como citado anteriormente.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, Gislaine Cristina *et al.* Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> na degradação do fenol. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 5, n. 3, p. 54-63, 2013.
- ANDREOZZI, R. *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- AUGUGLIARO, V. *et al.* 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**, p. 127-144, 2006.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2nd Edition. W. H. Freeman and Company, New York, 1998.
- BASHA, S. *et al.* **Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of pharmaceutical compound, indomethacin using novel photocatalytic adsorbents (IPCA)**s. *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 11302-11309, 2010.
- BESSA, E. *et al.* **Photocatalytic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of oil field produced waters**. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 125-134, 2001.
- BRANDÃO, Frederico Dias. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. 2008. 122f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.
- CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, Henrique. **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos**. *Química Nova*, v. 32, p. 2423, 2009.
- CHAN, Chih-Chieh. *et al.* Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO thin films. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2, p. 492-497, 2009.
- CÓNSUL, Julia Maria Diaz. **Estudo de catalisadores de paládio e paládio-molibdênio na decomposição de NO**. 2007. 125f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2007.
- COSTA, A. C. F. M. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.
- DA SILVA, Vinícius Teodoro *et al.* Síntese e atividade fotocatalíticas de nanotubos de titanato de sódio. **Ciência & Tecnologia**, v. 6, n. 1, 2014.

DALLAGO, Rogério Marcos; BAIBICH, Ione Maluf; GIGOLA, Carlos. Catalisador Pd/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efeito do Tamanho de Partícula na Atividade Catalítica para Combustão do CH<sub>4</sub>. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 952, 2005.

DE OLIVEIRA, Jussiane Souza da Silva; DA SILVEIRA, Leandro Greff. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. 2011.

DERBALAH, A. *et al.* Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-fenton reaction. **Chemosphere**, v. 57, p. 635-644, 2004.

FERRÃO, Marco Flôres *et al.* Técnica não destrutiva de análise de tanino em café empregando espectroscopia no infravermelho e algoritmo genético. **Tecno-lóg**, v. 7, p. 9-26, 2003.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, p. 515-582, 2008.

GÁLVEZ, J. B. *et al.* Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**, 2001.

GE, Lei; XU, Mingxia. Influences of the Pd doping on the visible light photocatalytic activities of InVO–TiO thin films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 131, n. 1, p. 222-229, 2006.

GIACOVAZZO C. *et al.* Fundamentals of Crystallography. **Oxford Science Publications-Oxford**, pp. 109-140, 1992.

GONG, Xue-Qing *et al.* Steps on anatase TiO<sub>2</sub> (101). **Nature materials**, v. 5, n. 8, p. 665-670, 2006.

HASHIMOTO, Kazuhito; IRIE, Hiroshi; FUJISHIMA, Akira. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12R, p. 8269, 2005.

JINGJING, X.; YANHUI, A.; DEGANG, F.; CHUNWEI, Y. A simple route to synthesize highly crystalline N-doped TiO<sub>2</sub> particles under low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, 4319–4324, 2008.

KANDIEL, Tarek A. *et al.* Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of materials**, v. 22, n. 6, p. 2050-2060, 2010.

KUMAR, S. Girish; DEVI, L. Gomathi. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

KUNZ, Airton *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

L. CASTAÑEDA, J. C. Alons, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Rañuelos, *Mater. Chem. Phys.*, n. 77, p. 938, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, p. 671-698, 1993.

LEE. J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 edição. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

LIMA, G. G. C. *et al.* Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, 2014.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES JR, John T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LITTER, M. I. Review: Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 89-114, 1999.

LIU, Lu *et al.* Directed synthesis of hierarchical nanostructured TiO<sub>2</sub> catalysts and their morphology-dependent photocatalysis for phenol degradation. *Environmental science & technology*, v. 42, n. 7, p. 2342-2348, 2008.

MARCONE, G. *et al.* Ecotoxicity of TiO<sub>2</sub> to daphnia similis under irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, p. 436-442, 2012.

MELCHIADES, Fabio G.; BOSCHI, Anselmo O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 4, n. 1-6, p. 1-6, 1999.

M. M. RASHAD. *et al.* Shalan The structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of transition metal ions doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 581, n. 25, p. 71-78, 2013.

MORO, C. C. *et al.* Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. *Quim. Nova*, v. 35, n. 8, p. 1560-1565, 2012.

MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus Loures. **"Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos e sua Aplicação na Despoluição de Águas."**, 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MORALES, A. Escobedo; MORA, E. Sanchez; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física S**, v. 53, n. 5, p. 18, 2007.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. *et al.* Produção e caracterização de espumas macrocelulares de alumina para aplicação em queimadores radiantes. **Exacta**, v. 7, n. 2, p. 205-214, 2009.

ROMANO, R. C. O.; Pandolfelli, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma, **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

RAMOS, Dayane Daffinger. Estudo **da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag**. 2012. 72f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de MAto Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

SILVA, WILLIAM LEONARDO DA ; LANSARIN, MARLA AZÁRIO; Moro, Celso Camilo . Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais. **Química Nova** (Impresso), v. 36, p. 382-386, 2013.

VELMURUGAN R. *et al.* **Synthesis of Pd co-doped nano-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and its synergetic effect on the solar photodegradation of Reactive Red 120**, Materials Science in Semiconductor Processing, In Press, Corrected Proof, Available online 18, 2013.

RAZA, Waseem *et al.* Photocatalytic degradation of different chromophoric dyes in aqueous phase using La and Mo doped TiO<sub>2</sub> hybrid carbon spheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 837-844, 2015.

ROMERO, A. H. H. *et al.* **Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico**. Marine Pollution Bulletin, p. 1130-1141, 2004.

SATO, S.; NAKAMURA, R.; ABE, S. Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, 131-137, 2005.

SCHEFFER, Francine Ramos. **Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>: síntese, caracterização e aplicação**. 2011. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SILVA, Aline Carolina *et al.* Proposta de sistema de coleta seletiva sustentável para pequenos municípios: estudo de caso Pirambu/SE. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, v. 1, n. 2, p. 189-201, 2013.

SOARES, Edilberto Toscani. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis**. 2005. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J. E.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda MB; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TONIATO, Rodrigo Garcia. Efeitos de tratamentos térmicos em filmes nanocristalinos de TiO<sub>2</sub> preparados por sputtering. 2013.

UDDIN, Md Tamez et al. Preparation of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mesoporous heterostructures and rationalization of their enhanced photocatalytic properties by band alignment investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 42, p. 22098-22110, 2013.

WANG, Y.Q.; YU, X.J.; SUNA, D.Z. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xNx nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 328-333, 2003.

WEI, Gang; ZHANG, Yuanjing; XIONG, Rongchun. Photocatalytic degradation kinetics of Rhodamine B catalyzed by nanosized TiO<sub>2</sub> film. **Chinese Science Bulletin**, v. 48, n. 1, p. 49-52, 2003.

WOLD, A. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>. **Chemistry Materials**, v. 5, n. 3, p. 937-946, 1993.

WU, Zhongbiao et al. Characterization and activity of Pd-modified TiO<sub>2</sub> catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 2, p. 542-548, 2009.

YANG, H. *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: a case of  $\beta$ -blockers. **Journal of Hazardous Materials**, p. 200-207, 2010.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, p. 319-325, 1998

ZHENG, Zhaoke et al. Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 48, n. 46, p. 5733-5735, 2012.