



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

THAÍS RAQUEL SOSSMEIER

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE CATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS
COM ÓXIDO DE CÉRIO**

**FLORIANÓPOLIS - SC
2016**

Thaís Raquel Sossmeier

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE CATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS
COM ÓXIDO DE CÉRIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientador: Humberto Jorge José

Florianópolis - SC
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Sossmeier, Thaís Raquel

Síntese e Avaliação da Atividade Fotocatalítica de Catalisadores de Dióxido de Titânio Dopados com Óxido de Cério / Thaís Raquel Sossmeier ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Humberto Jorge José . – Florianópolis, SC; 2016.

85 pg.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. TiO_2 . 4. Óxido de cério. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Thaís Raquel Sossmeier

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE CATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS
COM ÓXIDO DE CÉRIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de *Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos* e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 31 de maio de 2016.

Profa. Dra. Cíntia Soares.
Coordenadora do Curso

Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Coorientador

Banca Examinadora:

Dr. Alisson Rosário
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Gláucia Maria Falcão de Aragão
Universidade Federal de Santa Catarina

À minha irmã Kelly ao meu irmão
Magnus e aos meus queridos
Romilda e Erineu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pois sem fé e sem ser da vontade dele nada seria de mim.

À minha orientadora, professora Regina pelos ensinamentos, pela ajuda, dedicação e amizade, e pela confiança na orientação do presente trabalho bem como a oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Ao meu coorientador, Professor Humberto, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao CNPq pelo disponibilização da bolsa e de recursos para que este trabalho fosse concluído.

À Universidade Federal de Santa Catarina: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aos seus professores e funcionários.

Aos professores da banca de defesa pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises MEV.

Ao professor Robert Burrow pelas análises realizadas na Universidade Federal de Santa Maria em seu laboratório.

À todos os colegas do laboratório LEMA, pela companhia, amizade, por escutar minhas histórias e também pelas risadas. Em especial agradeço à Gidiane, Jaqueline, Gabriela.

À minha família que sempre me apoia e me incentiva mesmo distante. Em especial a minha irmã Kelly, a qual sempre foi meu exemplo e meu ponto de apoio e a minha mãe Romilda por fazer tudo por mim e ser meu porto seguro.

Às minhas queridas amigas Aline, Magna, Taci, Ana, Bruna e Juliana, por seus cuidados, alegrias, experiências e conselhos e por não me deixarem desistir nunca.

A todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho.

"A sua única verdadeira limitação é a que
você aceita e define em sua própria mente."

(Napoleon Hill, 1883-1970)

RESUMO

Um dos principais processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes é a fotocatalise heterogênea. A recombinação elétron/lacuna é um dos fatores limitantes da velocidade de reações fotocatalíticas, o que reduz a eficiência quântica e tem limitado o uso desta tecnologia no tratamento de águas e efluentes líquidos. A dopagem do dióxido de titânio com metais e/ou não metais tem sido proposta como uma forma eficiente de impedir a recombinação e acelerar as reações de oxidação fotocatalítica, mas este é assunto que motiva muitas discussões entre os pesquisadores. Neste trabalho, foram preparados e caracterizados fotocatalisadores de TiO_2 dopados com cério pelo método de impregnação a úmido, os quais foram avaliados por meio de cinéticas de degradação do azul de metileno e suas caracterizações foram feitas por meio das técnicas de Difração de Raio-X (DRX), Termogravimetria (TGA), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Área BET. Para o fotocatalisador contendo 0,05% de cério, o tamanho de cristalito aumentou quando a temperatura de calcinação até 600°C . As energias de *band-gap* dos fotocatalisadores dopados com cério tiveram uma pequena diminuição em relação ao TiO_2 P25. Na cinética de degradação do azul de metileno, pode se observar que a medida que aumenta a concentração de cério na amostra, ocorre uma diminuição da atividade fotocatalítica. Os resultados mostraram que a atividade fotocatalítica dos catalisadores dopados diminui com o aumento da quantidade de cério na amostra, e é resultado das modificações cristalinas e texturais que ocorrem quando o sólido é submetido aos diferentes tratamentos térmicos.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. TiO_2 . Óxido de cério.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is one of the main advanced oxidation processes for the treatment of effluents. The electron/vacancy recombination has been discussed as an important limiting factor to achieve high photonic efficiency, and inhibits the use of this technology to treat industrial wastewater in large scale. The doping of titanium dioxide has been proposed as an efficient way to prevent recombination and accelerate the photocatalytic oxidation reactions but there is no consensus about the metal doping. In this work, TiO₂ photocatalysts doped with cerium were prepared by wet impregnation, characterized and used to degrade an organic compound in liquid phase. Different cerium content and temperature of calcination were used to synthesize doped photocatalysts. The photocatalytic activity was determined by the decolorization of methylene blue in aqueous suspension under UV irradiation. The samples were characterized by determining the BET surface area, crystallinity thermal behavior, Raman Spectroscopy, UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that the increase of cerium content on the solid produces less photoactive photocatalysts. For the photocatalyst with 0.05% cerium the crystallite size increased from 2.76 Å to 4.12 Å when the calcination temperature was 600 °C. However for lower temperatures can be observed that the cerium had protective effect in crystallinity of TiO₂. The band-gap energy of photocatalysts did not change as the cerium content was increased. The photocatalytic activity to degrade methylene blue decreases as the cerium content increases, and it is a result of the morphologic, textural and crystalline characteristics of the solid, which depends on the thermal treatment of the samples.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. TiO₂. cerium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Campos de aplicação da fotocatalise (em verde os setores ambientais e em laranja os setores energéticos).	31
Figura 2 - Esquema do processo fotocatalítico de absorção de luz, separação de cargas e reações redox superficiais.	32
Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo de síntese dos fotocatalisadores.	43
Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental para avaliação da atividade fotocatalítica.	46
Figura 5 - Fotografia do fotorreator.	47
Figura 6 - Fotocatalisadores sintetizados: a) P25; b) 0,05 % ; c) 0,15 %; d) 0,5 %; e) 1 % f) 5 %	47
Figura 7 - Análise termogravimétrica sob atmosfera de N ₂ para o Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O e para o P25.	49
Figura 8 - Análise termogravimétrica sob atmosfera de N ₂ para os fotocatalisadores nas diferentes concentrações de Ce.	50
Figura 9 - Difratoograma do P25.	52
Figura 10 - Difratoograma do catalisador 0,05 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.	53
Figura 11 - Difratoograma do catalisador 0,15 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.	54
Figura 12. Difratoograma do catalisador 0,5 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.	55
Figura 13 - Difratoograma do catalisador 1 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.	56
Figura 14 - Difratoograma do catalisador 5 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.	57
Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura para os catalisadores: a) P25; b) 0,05 % 300 °C; c) 0,15 % 300 °C; d) 0,5 % 300 °C; e) 1 % 300 e f) 5 % 300 °C.	60
Figura 16 - Representação gráfica de Tauc para os fotocatalisadores a) P25, e para os fotocatalisadores contendo b) 0,05; c) 0,15; d) 0,5; e) 1 % de cério, calcinados a 300 °C.	62
Figura 17 - Espectros Raman para os fotocatalisadores: a) 0,05 % 300 °C	67
Figura 18 - Espectros Raman para os fotocatalisadores: a) 0,15 % 300 °C	68
Figura 19 - Espectros Raman para os fotocatalisadores a) 0,5 % 300 °C	69
Figura 20 - Espectros Raman para os fotocatalisadores: a) 1 % 300 °C	70
Figura 21 - Cinética de descolorização do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores sintetizados e calcinados às diferentes temperaturas.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Processos Oxidativos Avançados.....	30
Tabela 2: Catalisadores testados na degradação fotocatalítica, bem como suas denominações.	41
Tabela 3: Tamanho de cristalito dos fotocatalisadores P25, 0,05 % de Ce 300 °C, 450 °C e 600 °C.....	60
Tabela 4: Energias de <i>band gap</i> para os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho.	64
Tabela 5: Área BET, volume total de poros, diâmetro médio de poros dos fotocatalisadores.	65
Tabela 6: Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem da degradação do azul de metileno utilizando diferentes catalisadores.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC - Banda de Condução
BET (Brunauer-Emmett-Teller)
BV - Banda de Valência
DRX - Difração de Raios-X
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
POAs – Processos de Oxidação Avançados
TGA - Análise Termogravimétrica
TR - Terras Raras
UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1.1 Objetivo Geral.....	27
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	29
2.1.1 Fotocatálise heterogênea.....	30
2.1.2 Dopagem do TiO ₂ com metais.....	34
2.1.3 Dopagem com terras raras (TR).....	34
2.1.4 Óxido de cério.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 FOTOCATALISADORES.....	41
3.1.1 Preparação dos fotocatalisadores.....	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	43
3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.2.2 Difração de raios-x (DRX).....	44
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa uv-vis.....	44
3.2.5 Espectroscopia raman.....	44
3.2.6 Análise de área superficial (BET).....	44
3.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	49
4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	49
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	51
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
4.1.4 Espectroscopia de refletância difusa uv-vis.....	60
4.1.5 Área superficial (BET).....	65
4.1.6 Espectroscopia raman.....	66

4.1.7 Determinação da atividade fotocatalítica.....	71
5 CONCLUSÃO.....	77
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido propostos como metodologias avançadas para o tratamento de águas e efluentes líquidos contendo compostos de difícil degradação pelos métodos convencionais (WANG et al., 2013). Dentre os POAs, a fotocatalise tem merecido destaque na descontaminação do ar e da água. O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de luz com comprimentos de onda específicos na superfície de um semicondutor em presença de água, gerando radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são capazes de oxidar não seletivamente diversos compostos orgânicos. Um dos principais fotocatalisadores utilizados é o TiO_2 , que é ativado em comprimentos de onda dentro da região ultravioleta. Embora as aplicações na descontaminação do ar estejam em escala comercial, as aplicações para o tratamento de águas e efluentes líquidos ainda carecem de estudos para transpor alta taxa de recombinação elétron/lacuna, que reduz a geração de radicais livres e torna o processo ainda pouco efetivo (YU et al., 2012).

Diferentes estratégias têm sido propostas para inibir essa recombinação eletrônica, bem como diminuir o *band gap*, para que se resulte em alta atividade fotocatalítica do TiO_2 . Dentre os vários trabalhos reportados na literatura, a dopagem com metais e/ou não metais tem produzido resultados promissores em muitos casos. A dopagem com metais de terras raras foi mais recentemente proposta, mas ainda existem resultados conflitantes no real papel desempenhado pelos metais de terras raras no aumento ou diminuição da atividade fotocatalítica do TiO_2 . Os metais de terras raras podem atuar como agentes da supressão da recombinação, devido a existência de orbitais *f* semipreenchidos e que seriam capazes de reduzir a energia de ativação e melhorar a separação de cargas (elétron / lacuna) (AVISAR et al., 2013).

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados fotocatalisadores de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de cério pelo método de impregnação a úmido, avaliando-se o efeito da concentração de cério e da temperatura de calcinação na cinética da descolorização do azul de metileno. Este composto foi selecionado para o estudo como proposto na norma ISO 10678.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é sintetizar fotocatalisadores de TiO_2 dopados com cério e avaliar o efeito da concentração de óxido de cério nas suas propriedades e atividade fotocatalítica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o método de impregnação a úmido como método de dopagem para a produção de fotocatalisadores contendo cério.
- Caracterizar os fotocatalisadores sintetizados de TiO_2 dopado com cério.
- Determinar o efeito da concentração de cério e da temperatura de calcinação nas propriedades químicas e na atividade fotocatalítica para aplicação em fase líquida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Nos últimos anos, juntamente com o crescimento populacional e o desenvolvimento da indústria, crescem os problemas de contaminação ambiental, com a geração e o descarte de resíduos em complexidade e quantidades cada vez maiores (resíduos sólidos, efluentes industriais, esgoto doméstico, etc). A qualidade da água é seriamente alterada pelas emissões de poluentes ao meio ambiente e, muitos desses poluentes não são completamente degradados através dos processos convencionais de tratamento de efluentes líquidos (HERRMANN, 2010).

As tecnologias convencionais de tratamento de águas, como precipitação, coagulação, adsorção e filtração, podem ser eficientes para remover grande parte dos contaminantes dissolvidos, mas podem não ser suficientes para remover todos os contaminantes em níveis seguros. Além disso, ainda que a eficiência de remoção dos contaminantes seja elevada, alguns desses processos, como a precipitação e a adsorção, somente transfere o poluente da fase aquosa para uma fase sólida. Métodos químicos destrutivos, como os Processos de Oxidativos Avançados, permitem que os contaminantes sejam destruídos e/ou transformados em produtos menos tóxicos, quando adequadamente aplicados e gerenciados (WANG; LIU; QU, 2013).

Os POAs são baseados na geração de espécies oxidantes altamente reativos e não seletivos, como os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Como o potencial de oxidação é muito elevado, os radicais hidroxilas são capazes de decompor a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, de forma não seletiva. Os produtos finais, após uma série de reações intermediárias, são: CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (PARILTI; AKTEN, 2010; XU; LIN; ZHANG, 2016). Porém, diversos compostos orgânicos oxigenados podem ser formados antes de se alcançar a mineralização completa.

Os processos oxidativos avançados se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (UV), conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Processos Oxidativos Avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNIOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
O ₃ , UV	O ₃ , H ₂ O ₂	TiO ₂ , O ₂ e UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ , UV	O ₃ , OH ⁻	TiO ₂ , H ₂ O ₂ e UV	
Feixe de elétrons	Fenton		
US			
Foto-Fenton			
H ₂ O ₂ , US			
UV/US			

Fonte: Gromboni, (2008).

Neste trabalho, a fotocatalise heterogênea foi o POA selecionado para estudo, uma vez que ainda está em fase de desenvolvimento e é classificada como uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes líquidos.

2.1.1 Fotocatálise heterogênea

Desde os primeiros estudos sobre fotocatalise heterogênea na década de 70, o número de trabalhos reportados na literatura nessa área tem crescido muito, tendo praticamente dobrado o número de trabalhos publicados entre 2010-2016 em relação à primeira década do século XXI (16.766 e 8716, respectivamente) (www.sciencedirect.com, 2016).

O número de publicações reflete o interesse crescente da comunidade científica, que tem seguido as aplicações em larga industriais (Figura 1), tanto para aplicações no tratamento de água e ar, na indústria têxtil, na indústria de alimentos, nas áreas da saúde e automobilística, dentre outras áreas (DI PAOLA et al., 2012).

Na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador está presente como um sólido e as interações ocorrem na interface sólido-fluido (BYRNE et al., 2015). O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de luz com comprimento de onda específico na superfície de um semicondutor, produzindo separação de cargas e permitindo que ocorra uma série de reações redox superficiais

Um semicondutor é caracterizado por ter uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), sendo que a diferença de energia

entre essas duas bandas é denominada de *band gap*. O semicondutor torna-se excitado por radiação eletromagnética com uma energia maior ou igual que a sua energia de *band gap*. Isso resulta na promoção de um elétron (e^-) da BV para a BC, deixando concomitantemente uma lacuna positiva (h^+) na BV com um potencial entre 2 a 3,5V.

Figura 1 - Campos de aplicação da fotocatalise (em verde os setores ambientais e em laranja os setores energéticos).



Fonte: Bustos (2015).

Inúmeros semicondutores, como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, e ZnS, podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea. Um dos primeiros tipos de semicondutores utilizados e que recebe maior atenção nos estudos é o TiO₂, desde a descoberta por Fujishima e Honda em 1972. Algumas características superiores em relação a outros semicondutores podem ser citados:

- sua eficiente capacidade de decompor compostos orgânicos: os poluentes podem ser decompostos e mesmo mineralizados.
- o processo pode ser realizado sob condições de operação do ambiente, assim sendo seguro.

- custo não-proibitivo: pode ser empregada a luz do sol como energia e o O_2 ambiente é o oxidante. O TiO_2 também pode ser reciclado, assim diminuindo o custo.

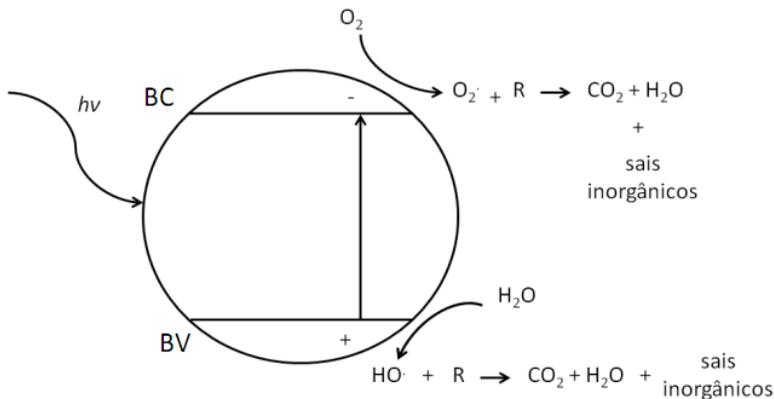
- ambientalmente amigável: TiO_2 é quimicamente estável, não-tóxico, e relativamente seguro.

Além do uso como fotocatalisador, o TiO_2 tem várias outras aplicações como: pigmentos brancos, cosméticos (protetor solar), pasta de dentes, corante para alimentos, dentre outros (MOREIRA, 2015).

As reações fotocatalíticas heterogêneas na superfície do TiO_2 iniciam quando as partículas são irradiadas com luz em comprimento de onda suficiente para promover elétrons de banda de condução para a banda de valência. No caso do TiO_2 , ondas eletromagnéticas com comprimento de onda inferior a 390 nm são suficientes para promover essa separação de cargas.

Os elétrons excitados pelos fótons energéticos são transferidos da BV para BC do TiO_2 gerando uma lacuna na BV, onde as moléculas de água adsorvidas podem ser oxidadas. Os produtos de oxidação da água são radicais livres, dentre os quais formam-se os radicais hidroxil ($\cdot OH$). Os elétrons fotogerados são removidos da superfície pela reação com um acceptor de elétrons, tal como o oxigênio superficial adsorvido. Esses radicais livres podem oxidar ou reduzir espécies químicas dissolvidas na água. As equações estão representadas na Figura 2.

Figura 2 - Esquema do processo fotocatalítico de absorção de luz, separação de cargas e reações redox superficiais.



Para as aplicações no tratamento de efluentes, este potencial deve ser suficientemente positivo para a geração dos radicais $\cdot\text{OH}$ a partir das moléculas de águas adsorvidas na superfície do semicondutor dada pela Equação (1).



Apesar de sua larga aplicação, o TiO_2 possui algumas limitações para que esta tecnologia seja considerada consolidada no tratamento de efluentes líquidos. A área superficial ($\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$) é relativamente pequena, o que reduz a eficiência da degradação. O *band gap* do TiO_2 (3,2 eV) é alto quando se deseja utilizar a luz solar como fonte de luz, somente 4 % do espectro solar encontra-se na faixa de comprimentos de onda capaz de promover a separação de cargas (TENGL; BAKARDJIEVA; MURAFÁ, 2009; ZHAN et al., 2014). A eficiência fotocatalítica é também reduzida como consequência das reações de recombinação das cargas fotogeradas (e^-/h^+).

Portanto, a fim de lidar com essas carências, diversos pesquisadores têm se dedicado a estudos para modificações do TiO_2 visando aumentar tanto o rendimento quântico quanto a atividade fotocatalítica do mesmo.

No grupo de pesquisa do LEMA (Laboratório de Energia e Meio Ambiente) foram e estão sendo desenvolvidos trabalhos referente ao tema. A dopagem com metais (BERGER, 2011), com nitrogênio (ILHA, 2012), grafeno (SOUZA, 2015), que em muitos trabalhos são reportados como formas de diminuir o *band gap* e aumentar a eficiência fotônica, foi explorada com sucesso no grupo. Em todos os trabalhos, os fotocatalisadores preparados apresentaram menor energia de *band gap* em relação ao TiO_2 puro, indicando que esses fotocatalisadores possam ser ativados pela luz visível.

O aumento da área superficial dos fotocatalisadores geralmente permite a criação de um maior número de sítios ativos, e também pode causar um aumento na atividade fotocatalítica. Isso tem sido conseguido com a manipulação da morfologia das nanopartículas, produzindo nanotubos, nanofios ou nanobastões (XUE et al., 2011).

Segundo Rapsomanikis et al., (2014), o aumento da atividade fotocatalítica não é dependente apenas de um fator e sim de um conjunto deles. Ainda que em alguns casos reportados na literatura os resultados sejam satisfatórios, não se tem clareza dos mecanismos gerais que

regem o efeito do dopante no aumento da atividade fotocatalítica, como será discutido a seguir.

2.1.2 Dopagem do TiO₂ com metais

A dopagem e a sensibilização do TiO₂ tem o objetivo de mudar a absorção de luz para a região do visível e/ou para diminuir o tempo da recombinação elétron/lacuna, além de também produzir um aumento da sua área superficial (DI PAOLA et al., 2012). Dentre os métodos utilizados para melhoria da eficiência do TiO₂ está o acoplamento com outros semicondutores, dopagem com metais nobres e metais de transição, dopagem com não metais, sensibilização de corantes entre outros. Os óxidos de metais são destacados nesses estudos, pois eles possuem uma excelente combinação de atividade fotoquímica, térmica e estabilidade mecânica (ANSARI et al., 2014).

Os metais nobres, incluindo Pt, Au, Pd, Rh, Ni têm sido reportados como dopantes de alta eficiência na melhoria da fotocatalise com TiO₂ (LI et al., 2012), pois podem melhorar as propriedades de absorção de luz e a prolongar tempo de vida das cargas fotogeradas, porém a aplicação em grande escala é limitada devido ao alto custo desses materiais (HERRMANN, 2010).

A dopagem com metais de transição (por exemplo, MoO₃, Fe₂O₃, e Cu₂O) mostram também efeito positivo em muitos estudos. Como os metais de transição têm diferentes valências, podem inibir a recombinação (e⁻/h⁺) e aumentar a eficiência da captura de elétrons. Mas esse método não tem tido sucesso comercialmente devido a seu rendimento quântico na degradação fotocatalítica em fase líquida ser muito baixo (YANG et al., 2012).

2.1.3 Dopagem do TiO₂ com metais de terras raras (TR)

A dopagem com metais de terras raras tem sido proposta como uma alternativa eficiente para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂, embora ainda apresente resultados controversos. Terras raras (TR) compreendem o conjunto dos elementos da série do lantânio, com os números atômicos do 57 a 71.

Os elementos de terras raras apresentam excelentes propriedades físicas, químicas, ópticas e elétricas, essencialmente porque apresentam orbitais 4f incompletamente preenchidos com elétrons (WU; YANG; CHEN, 2007). Devido à sua configuração eletrônica particular, sua estrutura de banda diversificada e por serem considerados estáveis,

compostos de terras raras têm encontrado aplicações em vários campos, tais como catalisadores, materiais magnéticos, elétricos, e óticos. Recentemente, materiais luminescentes à base de terras raras também têm atraído grande atenção (LI et al., 2012). Além disso, as terras raras também tem um grande potencial no uso para remediação e proteção ambiental (WU; YANG; CHEN, 2007). Atualmente, a aplicação de materiais modificados por terras raras está ainda em fase preliminar, e a aplicação industrial depende do desenvolvimento da ciência das terras raras.

Quando o catalisador TiO_2 é dopado com lantanídeos, os óxidos de terras raras presentes na superfície do mesmo podem agir como armadilhas de elétrons, o que pode melhorar a separação (e^-/h^+) aumentando a eficiência quântica. Então, os elétrons foto-gerados poderiam ser transferidos facilmente do interior para a superfície do catalisador, promovendo a reação fotocatalítica (HASSAN et al., 2012).

Geralmente é relatado um efeito positivo da dopagem de lantanídeos no TiO_2 devido aos metais de terras possuírem níveis de energia $4f$ semipreenchidos e as interações dos orbitais d e f podem afetar as características de absorção e produzir configurações eletrônicas múltiplas com propriedades ópticas especiais.

Estudos de novas metodologias de síntese de fotocatalisadores têm demonstrado que a dopagem com terras raras permite um melhor controle do crescimento das partículas do TiO_2 e das transformações das fases cristalinas, garantindo que, mesmo em temperaturas mais altas de calcinação, a fase cristalina anatase (mais ativa fotocataliticamente) seja estabilizada.

Como consequência das modificações texturais, cristalinas e morfológicas causada pela dopagem com terras raras, a área BET (Brunauer-Emmett-Teller) dos fotocatalisadores dopados é frequentemente maior do que com outros dopantes. Desta forma, é frequente que a capacidade de adsorção desses sólidos seja maior do que os fotocatalisadores não-dopados. Os orbitais f dos íons lantanídeos podem reagir formando complexos com diversas bases de Lewis, incluindo os ácidos orgânicos, aminas, aldeídos, alcoóis, tióis e pela interação dos grupos funcionais com os seus orbitais. Assim, a dopagem de íons lantanídeos na matriz do TiO_2 pode concentrar os poluentes orgânicos na superfície dos semicondutores (por adsorção) melhorando a fotoatividade (RESZCZYŃSKA et al., 2015; TONG et al., 2008).

Alguns estudos demonstram que é possível obter fotocatalisadores com menor *band gap* com a dopagem com terras raras. Desta forma, esses materiais poderiam ser excitados pela luz visível e

reduzir a taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) no semicondutor em escala de tempo de 9.10^{-1} a 12.10^{-1} s. devido à possível criação de um novo nível de energia entre BC e BV, e os oxigênios livres. Os elétrons fotogerados poderiam ser transferidos facilmente do interior para superfície do catalisador, promovendo a reação fotocatalítica (XUE et al., 2011).

Um dos primeiros trabalhos reportados na literatura com o uso de íons de terras raras em reações fotocatalíticas demonstrou que a adição de 0,5 % (em massa) de La_2O_3 em TiO_2 P25 resultou no aumento da velocidade de degradação fotocatalítica da acetona em fase gasosa (LIN; YU, 1998). Desde então, tem sido sugerido que o TiO_2 reage com íons de lantânio, formando uma ligação Ti-O-La e o aumento da eficiência fotocatalítica seria o resultado da separação de cargas dos pares (e^-/h^+), impedindo as reações de recombinação. Ao mesmo tempo, também é relatado o aumento da capacidade de adsorção em relação ao TiO_2 puro (DU et al., 2008).

Dentre os íons lantanídeos examinados na literatura o La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , ou Er^{3+} tem sido explorados por alguns grupos de pesquisa (SU et al., 2008; ZHAN et al., 2014). Em estudos mais recentes, o uso do Er^{3+} e do Yb^{3+} tem despertado grande interesse, devido às propriedades eletrônicas e ópticas desses metais (FANG et al., 2007; RESZCZYŃSKA et al., 2015).

Segundo Qisheng; Chunsheng; Xi, (2007) a dopagem do TiO_2 com 1,25 % de fração mássica de DyO_3 , CeO_2 ou Gd_2O_3 resulta em uma melhora do desempenho fotocatalítico para a degradação de compostos orgânicos. Conforme esses autores, os íons de TR ficam presos na rede cristalina do TiO_2 substituindo alguns íons de Ti^{4+} , levando a uma deformação na estrutura da rede cristalina. O campo de tensão que vem desta deformação dificulta o movimento de contorno de grão, contendo o crescimento dos grãos de TiO_2 . Os íons de TR também podem cobrir a superfície dos grãos de TiO_2 na forma de TR_2O_3 e podem separar efetivamente os portadores de carga, impedindo a recombinação do par (e^-/h^+) fotogerado. Também há destaque do Nd^{3+} que é capaz de produzir uma perturbação de carga localizada por dopagem substitucional na rede do TiO_2 , devido ao neodímio ser um íon comparativamente grande. Além disso, foi provado que o íon európio possui a capacidade de aumentar a atividade fotocatalítica, devido ao efeito de captura de elétrons fornecida pela alteração do estado de valência (Eu^{2+}/Eu^{4+}) (KHALID et al., 2013).

2.1.4 Dopagem do TiO₂ com Óxido de cério

Como um dos óxidos de TR mais reativos, o óxido de cério tem atraído muito interesse devido às suas propriedades ópticas e catalíticas associadas ao par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺, ao seu largo *band gap* (3,19 eV). O óxido de cério é quimicamente estável e tem uma excelente capacidade para armazenar ou liberar oxigênio, devido às possíveis variações do seu estado de oxidação. Sua atividade catalítica está ligada à sua capacidade de fornecimento de espécies de oxigênio adsorventes a sua superfície e à fácil captura das vacâncias de oxigênio (ARAÚJO et al., 2012).

No entanto, ainda não há consenso sobre os reais efeitos do óxido de cério sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂.

A dopagem com um óxido de metal na superfície do TiO₂ como o óxido de cério altera as propriedades eletrônicas do semicondutor, podendo gerar um transportador de carga, uma maior separação e transferência de cargas. O acoplamento dos dois semicondutores (CeO₂ e TiO₂) pode também produzir uma heterojunção na interface, resultando em uma banda de compensação de carga que promove a separação de cargas mais eficiente na interface (HENDERSON, 2011). Os estudos dos fotocatalisadores de TiO₂ dopados com Ce frequentemente tem mostrado um *band gap* inferior, em comparação com o TiO₂ puro, dependendo da quantidade de CeO₂ e do método utilizado para preparação dos fotocatalisadores.

A capacidade do Ce mudar facilmente da forma oxidada para a forma reduzida e vice-versa pode ser considerada importante. O par redox (Ce³⁺/Ce⁴⁺) gerado pela capacidade do Ce de alternar de CeO₂/Ce₂O₃ pode atuar como um removedor de elétrons eficaz o que pode aumentar o número de elétrons presos, e serve para melhoria da eficiência de separação de (e⁻/h⁺) melhorando o desempenho fotocatalítico quando utilizado como dopante para o TiO₂. Essa capacidade vai depender do seu estado de oxidação, se é Ce³⁺ ou Ce⁴⁺, da concentração de Ce e dos tipos de vacâncias na estrutura do O₂ (ANSARI et al., 2014).

As diferentes estruturas Ce³⁺ (4f¹5d⁰) e Ce⁴⁺ (4f⁰5d⁰) levam a diferentes propriedades ópticas e catalíticas e o cério pode apresentar defeitos [Ti³⁺] no TiO₂ o que pode aumentar a produção e separação dos pares (e⁻/h⁺) (TONG et al., 2008; TOUATI et al., 2016).

Para o Ce-TiO₂ a configuração eletrônica 4f do Ce desempenha um importante papel na transferência de carga interfacial e na diminuição da taxa de recombinação (e⁻/h⁺).

Enquanto os fatores citados acima contribuem para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 pela dopagem com cério, existem muitos trabalhos que mostram, de fato, um efeito negativo (FAN; XUE; SUN, 2006). Altos teores de cério poderiam favorecer a formação de centros de recombinação dos pares eletrônicos, diminuindo a atividade fotocatalítica.

Cheng et al., (2016) relatam que esse efeito supressivo não é afetado pela morfologia do óxido de cério, mas é fortemente dependente do estado de valência dos íons de cério, uma vez que os elétrons desemparelhados do orbital $4f$ do cério podem capturar elétrons e lacunas fotogeradas, impedindo assim sua difusão sobre a superfície do TiO_2 , reduzindo a atividade fotocatalítica.

As propriedades dos fotocatalisadores dependem fortemente do método de síntese e da quantidade de Ce. Conforme relatado em trabalhos reportados, a porcentagem ótima de Ce que leva à redução máxima do band gap e melhora o desempenho fotocatalítico é inferior a 1 %. Fan et al., (2006) relatam que a concentração ideal de Ce para dopagem é 0,4 % e um aumento da concentração do dopante pode diminuir a atividade fotocatalítica.

Em suma, a existência dos orbitais f semipreenchidos do cério tanto podem aumentar a produção de cargas fotogeradas (TONG et al., 2008), como capturar fortemente essas cargas aumentando ou diminuindo a atividade fotocatalítica (CHENG et al., 2016). Este efeito parece ser muito dependente da quantidade de cério presente no catalisador, mas ainda não se tem consenso sobre isso.

As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 dopado com Ce dependem fortemente de como essa TR é dopada no semicondutor. Diferentes métodos de síntese vêm sendo aplicados satisfatoriamente para introduzir o Ce na estrutura do TiO_2 . Para a síntese dos fotocatalisadores dopados com TR, são citadas na literatura inúmeras rotas, dentre as quais as que têm destaque são:

- **Sol-gel:** a síntese via sol-gel que é um método que se destaca e vem sendo muito utilizado, envolve a formação de uma suspensão coloidal seguida pela hidrólise e polimerização dos precursores, o gel formado é endurecido por processos de secagem e tratamentos térmicos. No trabalho de Fan, C. et al, (2006) este método é relatado para a síntese de fotocatalisadores.

- **Hidrotérmica/solvotérmica:** esta síntese produz óxidos de cristalinidade elevada, sendo um processo simples amplamente utilizado, sob temperaturas e/ou pressão controlados em um

tempo geralmente curto. Araújo et al, (2012), relata seu trabalho com uso dessas rotas.

- Impregnação via úmido.

O método de impregnação é considerado importante devido à sua facilidade de preparação e sua capacidade de preservar a quantidade total de agente dopante introduzido no material final, e este método segundo a literatura traz o mínimo de alterações possíveis na cristalinidade do fotocatalisador (Peng et al., 2013) e foi o método utilizado no presente trabalho.

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados fotocatalisadores de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de cério pelo método de impregnação a úmido, avaliando-se o efeito da concentração de cério e da temperatura de calcinação na cinética da descolorização do azul de metileno, que foi o composto selecionado para estudo como proposto na norma ISO 10678, e avaliando também as modificações nas propriedades texturais do TiO_2 causadas pela presença do cério na superfície do TiO_2 .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização do trabalho, tanto na preparação e caracterização dos catalisadores, quanto na descrição detalhada na avaliação da atividade fotocatalítica.

Os reagentes utilizados não passaram por qualquer processo de purificação, pois possuem grau analítico. O azul de metileno utilizado nesse trabalho é da marca Lafan e o nitrato de cério ($\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi fornecido pela Vetec. O TiO_2 utilizado como fotocatalisador foi o P25, em pó, da empresa Evonik Degussa Corporation, com composição aproximada de 80 % anatase e 20% rutilo, área superficial BET de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de partícula de 20nm.

3.1 FOTOCATALISADORES

A Tabela 2 mostra os catalisadores avaliados nesse trabalho, a forma como serão denominados e sua origem:

Tabela 2: Catalisadores testados na degradação fotocatalítica, bem como suas denominações.

Catalisador	Denominação
Dióxido de Titânio	TiO_2
TiO_2 dopado com 0,05 % de Ce calcinado a 300 °C	0,05 % 300 °C
TiO_2 dopado com 0,05 % de Ce calcinado a 450 °C	0,05 % 450 °C
TiO_2 dopado com 0,05 % de Ce calcinado a 600 °C	0,05 % 600 °C
TiO_2 dopado com 0,15 % de Ce calcinado a 300 °C	0,15 % 300 °C
TiO_2 dopado com 0,15 % de Ce calcinado a 450 °C	0,15 % 450 °C
TiO_2 dopado com 0,15 % de Ce calcinado a 600 °C	0,15 % 600 °C

Continuação da tabela 2

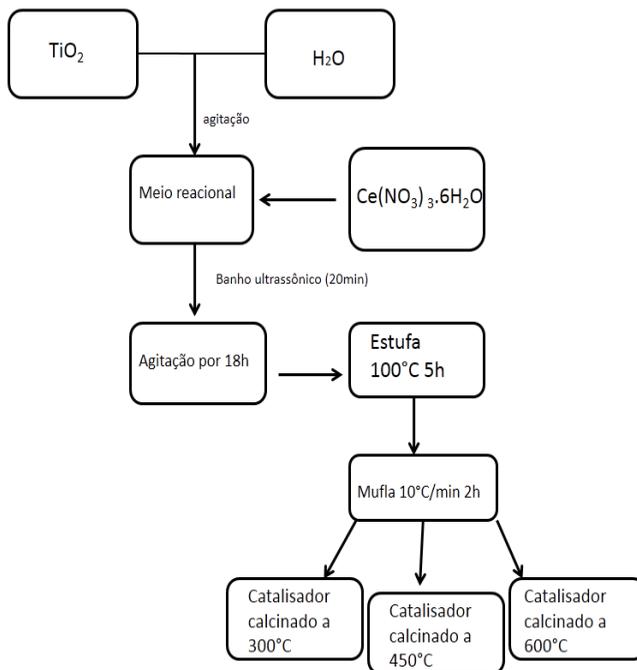
Catalisador	Denominação
TiO ₂ dopado com 0,5 % de Ce calcinado a 300 °C	0,5 % 300 °C
TiO ₂ dopado com 0,5 % de Ce calcinado a 450 °C	0,5 % 450 °C
TiO ₂ dopado com 0,5 % de Ce calcinado a 600 °C	0,5 % 600 °C
TiO ₂ dopado com 1 % de Ce calcinado a 300 °C	1 % 300 °C
TiO ₂ dopado com 1 % de Ce calcinado a 450 °C	1 % 450 °C
TiO ₂ dopado com 1 de Ce calcinado a 600°C	1 % 600 °C
TiO ₂ dopado com 5 % de Ce calcinado a 300 °C	5 % 300 °C
TiO ₂ dopado com 5 % de Ce calcinadoa 450 °C	5 % 450 °C
TiO ₂ dopado com 5 % de Ce calcinadoa 600 °C	5 % 600 °C

3.1.1 Preparação dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram preparados com base na metodologia descrita por Peng et al. (2013). Pesou-se aproximadamente 3 g de TiO₂ em um frasco ao qual foram adicionados 80 ml de água destilada, sob agitação vigorosa. Após, adicionou-se o nitrato de cério na quantidade correspondente à porcentagem desejada do dopante. Esta suspensão foi colocada em banho ultrassônico por 20 minutos, e posteriormente foi mantida sob agitação constante durante 18 horas. Finalmente, o fotocatalisador foi colocado em um cadinho e secou-se na estufa por 5 horas a 100 °C, seguida pela moagem em gral até formar o pó fino.

Após a síntese, os fotocatalisadores foram calcinados por 2 horas sob atmosfera de ar em temperaturas na faixa de 300 °C a 600 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A Figura 3 mostra o fluxograma da preparação dos catalisadores.

Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo de síntese dos fotocatalisadores.



3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram feitas no Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA) na Universidade Federal de Santa Catarina no departamento de Engenharia Química e de Alimentos.

Foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu DSC/TG 60 sob atmosfera de N_2 com vazão de 100 ml.min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2 Difração de raios-x (DRX)

As análises de difração de raios-x foram realizadas no equipamento do LABMAT (Laboratório de Materiais), no departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando difratômetro de raios X Philips X' Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, com velocidade de varredura de 2θ , de 0° a 80° , passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1s.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV no LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) da Universidade Federal de Santa Catarina, para avaliação do tamanho e morfologia de partícula. As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono e depois foram metalizadas com ouro e submetidas à evaporação por alto vácuo. Então realizou-se a análise das mesmas.

3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa uv-vis

Os espectros de refletância difusa UV-Vis foram obtidos por um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer UV-2600 do LMI (Laboratório de Materiais Inorgânicos) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. A faixa de varredura utilizada foi de 200 nm a 800 nm.

3.2.5 Espectroscopia raman

Os espectros Raman foram obtidos no laboratório de materiais inorgânicos (LMI) no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, no equipamento BrukerSenterra Raman Microscope, com luz de excitação de 532 nm

3.2.6 Análise de área superficial (BET)

A área superficial específica, a distribuição de diâmetro de poros e o volume total de poros das amostras foram obtidos pelo método de

BET, a partir de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, em um equipamento modelo ASAP 2020 (Micrometrics, EUA).

As amostras foram pré tratadas sob vácuo a 150 °C. O equipamento fica localizado na UFSM no Departamento de Química da UFSM.

3.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O estudo da determinação da atividade fotocatalítica foi realizado através da determinação experimental da cinética de degradação do composto orgânico azul de metileno. As cinéticas foram realizadas em triplicata em um reator batelada equipado com uma lâmpada de 80 W com espectro de emissão no ultravioleta.

Com o objetivo de garantir o equilíbrio de adsorção do azul de metileno na superfície do catalisador, antes do início de cada cinética 750 ml de uma solução de azul de metileno com concentração de 20 mg/L foram deixados sob agitação em um béquer com 0,375 mg de catalisador durante 70 minutos.

Para estabilizar a intensidade de irradiação, foi ligada a lâmpada durante 15 minutos antes de iniciar a cinética. Os experimentos foram realizados em um reator de vidro encamisado (com temperatura controlada a 20 °C por banho termostático) cilíndrico com volume útil de 1 L, esse reator foi recoberto com papel alumínio. Ar atmosférico foi bombeado através de uma entrada de gás usando uma pequena bomba para assegurar o fornecimento contínuo de oxigênio na solução, simultaneamente manteve-se o sistema sob agitação. Foram recolhidas alíquotas de 4 mL no intervalo de 5 minutos na primeira meia hora e de 10 minutos no tempo restante da reação. Para remoção do fotocatalisadoras amostras foram filtradas em membrana PVDF (Millipore) com porosidade de 0,22 µm e em seguida foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis, modelo ShimadzuUV-1650PC e $\lambda=664\text{nm}$.

A Figura 4 mostra um esquema do procedimento experimental, sendo que os detalhes do fotorreator são mostrados na Figura 5 e uma imagem dos fotocatalisadores sintetizados é mostrado na Figura 6:

Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental para avaliação da atividade fotocatalítica.

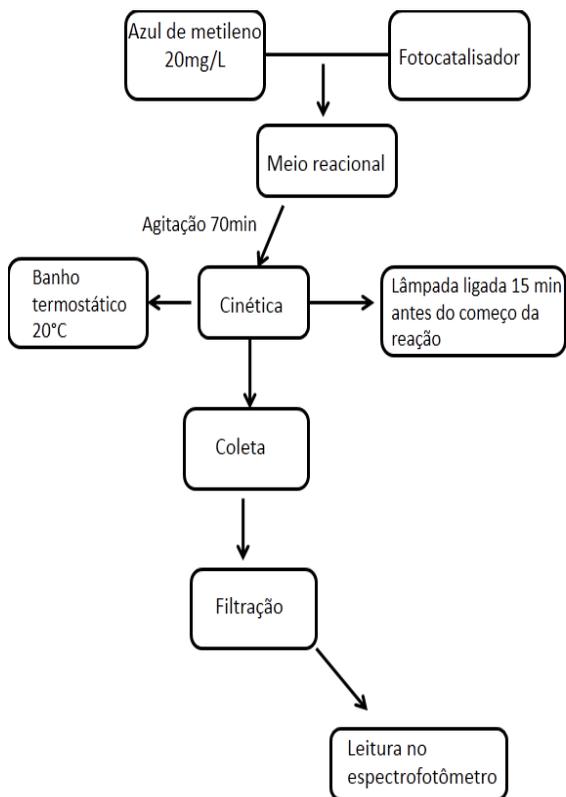


Figura 5 - Fotografia do fotorreator.



a= entrada e ponto
de retirada de
alíquota

b = entrada de ar

c= lâmpada

Figura 6 - Fotocatalisadores sintetizados: a) P25; b) 0,05 % ; c) 0,15 % ; d) 0,5 % ;
e) 1 % f) 5 %.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores dopados ou não com cério, bem como do fotocatalisador comercial TiO_2 P25, que permitam estabelecer a cinética da descolorização do azul de metileno em solução aquosa.

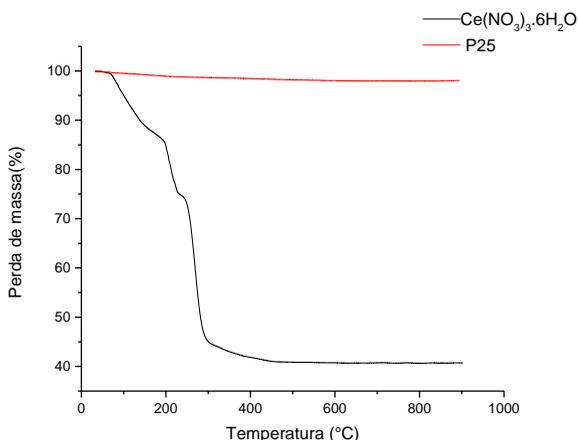
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento termogravimétrico do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi realizado com a finalidade de se determinar experimentalmente a temperatura de decomposição térmica do nitrato, para produzir o óxido de cério.

A Figura 7 apresenta a curva de TGA para o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na qual mostra a decomposição que é praticamente completada à temperatura de 300 °C. Por esta razão, os fotocatalisadores dopados com 0,05 % Ce, 0,15 % Ce, 0,5 % Ce, 1 % Ce e 5 % Ce foram calcinados às temperaturas superiores a este valor, após o processo de impregnação. A Figura 7 também mostra o TGA do fotocatalisador comercial TiO_2 P25, que mostra que este é estável termicamente em toda a faixa de temperatura, como esperado.

Figura 7 - Análise termogravimétrica sob atmosfera de N_2 para o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e para o P25.



O TGA do nitrato de cério mostrou uma perda de massa de 25 % que acontece gradualmente até 240 °C, que está relacionado com a 6 moléculas de água de hidratação. Entre 240 e 500 °C ocorre a decomposição do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, sendo formado Ce_2O_3 ou/e CeO_2 (EBRAHIM, 2013).

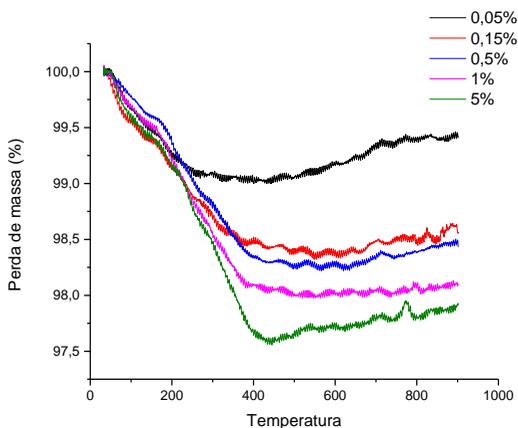
É esperado que a decomposição térmica do nitrato de cério em atmosfera inerte ocorra de acordo com a Equação (2) e, para a amostra totalmente desumidificada, a perda de massa correspondente seria de 62,2 %. A perda de massa total mostrada na Figura 7 é aproximadamente 60 %, e concorda razoavelmente com o valor esperado.



Entretanto, a decomposição térmica do nitrato de cério poderia também formar CeO_2 e, neste caso, a perda de massa estequiométrica seria de 60,4 %. Logo, a partir do resultado da análise termogravimétrica, é impossível definir se ao final da etapa de calcinação o óxido de cério se encontra no estado de oxidação +3 ou +4.

A Figura 8 mostra as curvas de decomposição termogravimétricas dos fotocatalisadores dopados com 0,05 % Ce, 0,15 % Ce, 0,5 % Ce, 1% Ce e 5 % Ce.

Figura 8 - Análise termogravimétrica sob atmosfera de N_2 para os fotocatalisadores nas diferentes concentrações de Ce.



Em todos os casos, a perda de massa é muito pequena, e aumenta com o aumento da concentração de cério, devido à decomposição do nitrato de cério, uma vez que o pico de perda de massa coincide com a decomposição térmica do nitrato de cério, como já mostrado na Figura 7.

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises de difração de raios-x foram realizadas com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores dopados com cério, ou possíveis mudanças cristalinas na estrutura do TiO_2 causadas pela dopagem com cério.

Num trabalho recente, Cheng et al.(2016) reportaram que a dopagem do nitrato de cério seguida da calcinação em $500\text{ }^\circ\text{C}$ produz fotocatalisadores de TiO_2 cada vez menos cristalinos. À medida que a concentração de cério na amostra aumentou de 5 para 20 % (em massa), ocorreu perda da fase cristalina anatase. Os picos de difração tornaram-se menores e mais largos com o aumento da concentração de cério na amostra, que significa que a dopagem poderia impedir o crescimento do cristal do TiO_2 . Entretanto, este é um assunto ainda muito controverso e este o efeito do cério na cristalinidade do fotocatalisador dopado poderia depender de sua dosagem, já que Touati et al. (2016) mostraram que seus catalisadores contendo 0,2 a 2 % de cério tornaram-se mais cristalinos.

As amostras dos fotocatalisadores sintetizados foram submetidas às análises de DRX, com resultados bastante semelhantes. Nas Figuras 9; 10; 11; 12; 13 e 14 encontra-se respectivamente os difratogramas de raios-x do TiO_2 P25, e dos fotocatalisadores dopados com 0,05 %; 0,15 %; 0,5 %; 1 %; e 5 % de Ce, calcinados em diferentes temperaturas.

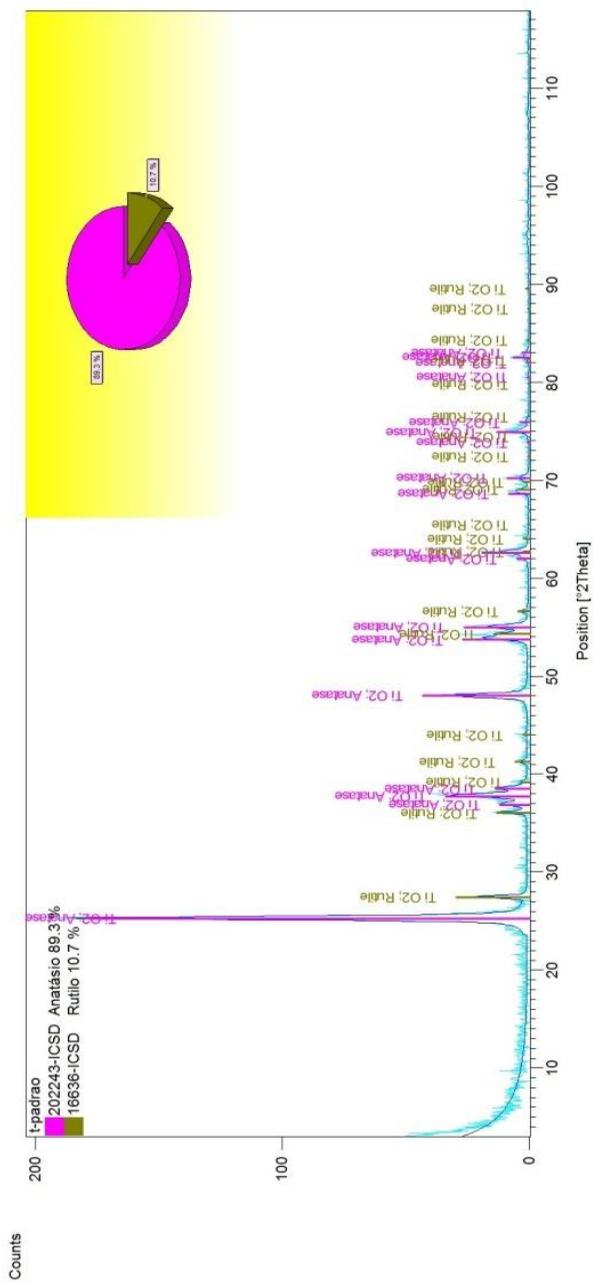
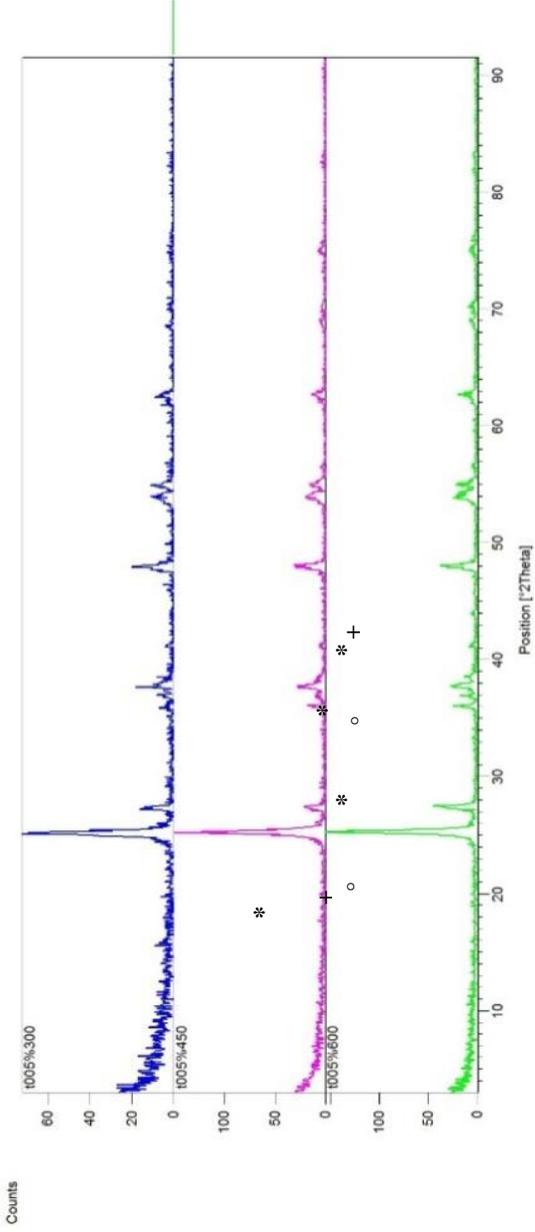
Figura 9 - Difratoograma do TiO₂ P25.

Figura 10 - Difratoograma do catalisador 0,05 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.



* anatase; + rutile; o óxido de cério.

Figura 11 - Difratoograma do catalisador 0,15 % de Ce nas três temperaturas de calcinação.

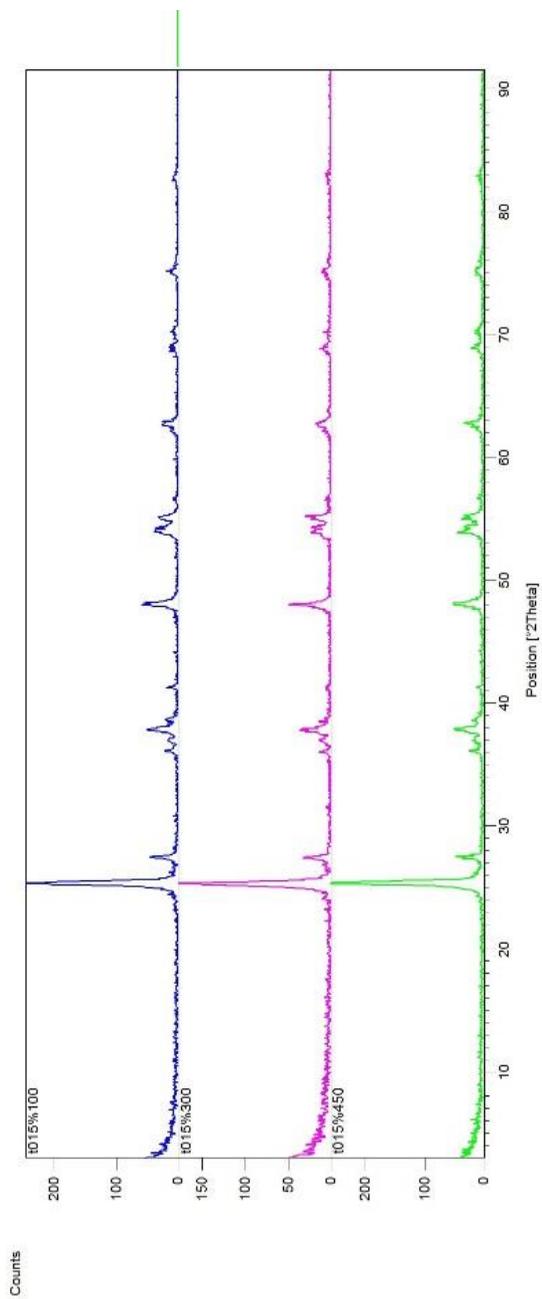


Figura 12. Difratoograma do catalisador 0,5 % de Ce nas três temperaturas de calcinação (300, 450 e 600°C).

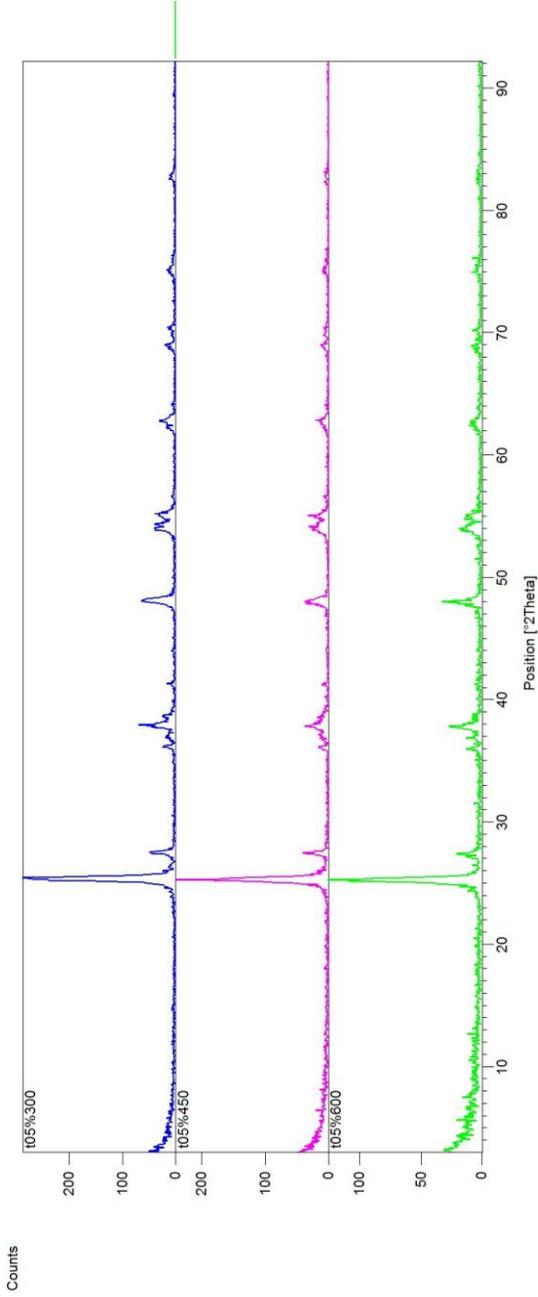


Figura 13 - Difratoograma do catalisador 1 % de Ce nas três temperaturas de calcinação (300, 450 e 600°C).

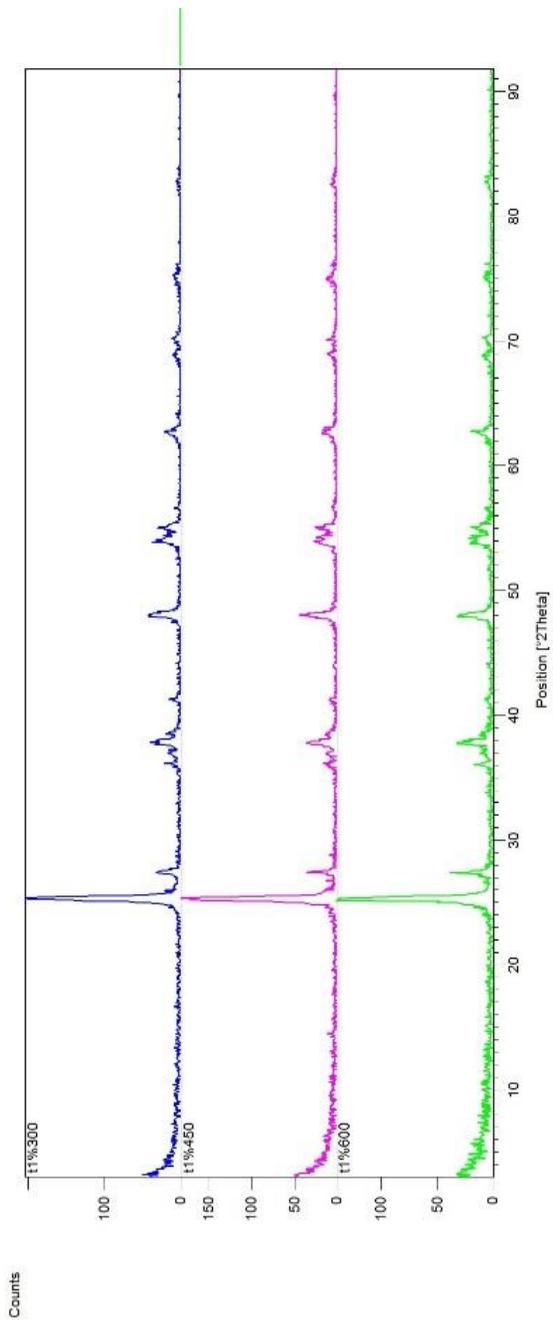
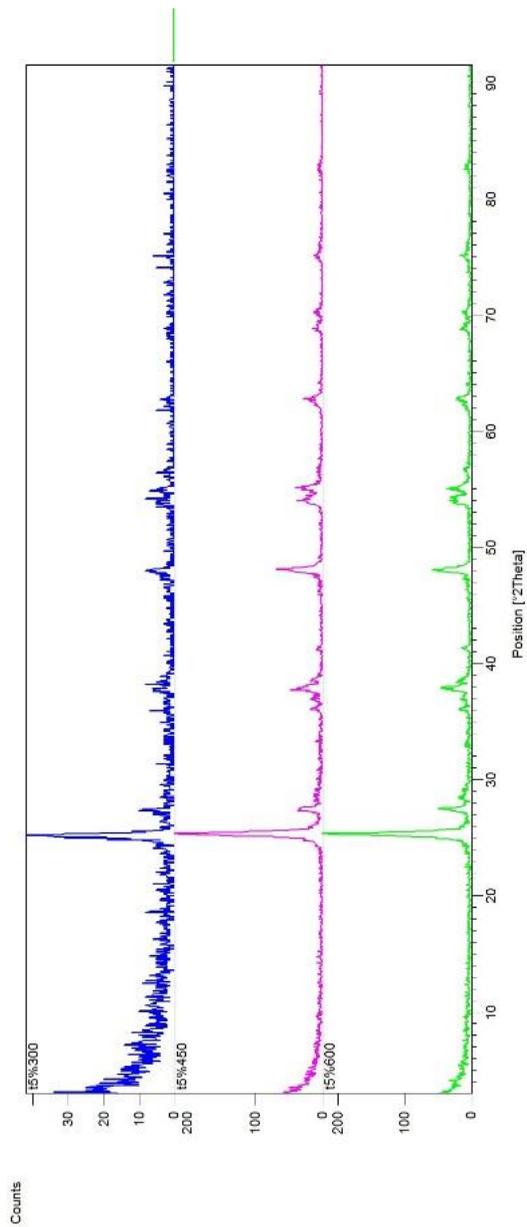


Figura 14 - Difratoograma do catalisador 5 % de Ce nas três temperaturas de calcinação (300, 450 e 600°C).



Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados do JCPDS no software HighScore Plus, e de forma geral, verificou-se que a estrutura característica do TiO₂ foi preservada, e não foram observadas modificações na cristalinidade dos fotocatalisadores pela presença do cério.

Não se pode observar nos difratogramas os picos correspondentes ao óxido de Ce 2 Θ = 28° a 30° e 2 Θ = 47° (ALMEIDA ALVES; DA SILVA; COLETA BOODTS, 2000; OLIVEIRA et al., 2011). Isso ocorre devido ao teor de cério impregnada no TiO₂ ser muito baixo, inferior aos limites de detecção do equipamento. Além disso, é esperado que poucos íons de Ce possam entrar na estrutura do TiO₂ devido ao fato que o raio iônico do Ti⁴⁺ (0,68 Å) é menor que os de Ce³⁺/Ce⁴⁺ (1,03 Å) (XIAO et al., 2014).

Observa-se que, na amostra calcinada a 600°C, ocorre um aumento na proporção da fase rutilo, que se dá devido à transformação de fase em temperaturas elevadas, o que está de acordo com a literatura (CAIMEI et al., 2006).

O tamanho dos cristalitos do TiO₂ P25 e do fotocatalisador dopado com 0,05 % de Ce nas três temperaturas de calcinação foram determinados pela Equação (3) de Scherrer pela intensidade dos picos da anatase. Os valores correspondentes são apresentados na Tabela 3.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

onde:

D: tamanho do cristal (Å)

λ : comprimento de onda da radiação do Cu (1,54056Å)

β : largura na meia altura

θ : ângulo de Bragg no plano referente ao pico

Tabela 3: Tamanho de cristalito dos fotocatalisadores P25, 0,05 % de Ce 300 °C, 450 °C e 600 °C.

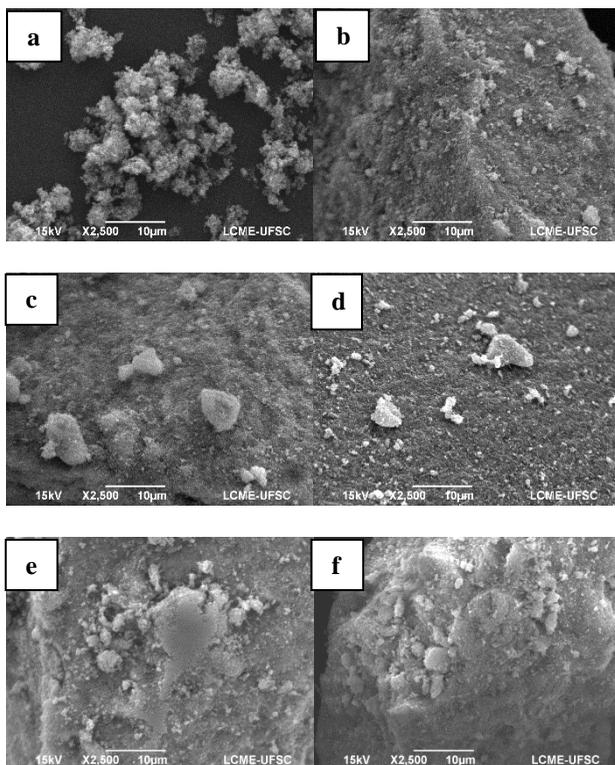
Fotocatalisador	Tamanho de cristalito (Å)
0,05% 300°C	2,76
0,05% 450°C	2,29
0,05% 600°C	4,12
TiO ₂ (P25)	2,76

Como esperado, o tamanho dos cristais aumenta com as altas temperaturas de calcinação, mas o efeito protetor do cério em preservar a cristalinidade da amostra sob altas temperaturas não foi observado neste trabalho.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostra a Figura 15:

Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura para os catalisadores: a) P25; b) 0,05 % 300 °C; c) 0,15 % 300°C; d) 0,5 % 300°C; e) 1% 300°C e f) 5 % 300 °C.



Observa-se que todos os fotocatalisadores aparecem como agregados maiores do que o precursor TiO_2 P25. Além disso, as dopagens com quantidades crescentes de cério (de 0,05 a 5 %) não alteraram a morfologia das partículas.

4.1.4 Espectroscopia de refletância difusa uv-vis

Tem sido sugerido que a dopagem do TiO_2 com íons de cério pode causar uma distorção no cristal de TiO_2 e introduzir um nível de impureza na banda proibida do TiO_2 . A dopagem também pode permitir a transferência de elétrons na banda de valência ou banda de condução do dopante e do TiO_2 , uma vez que o nível de energia do orbital $4f$ do

cério é menor do que a banda de condução do TiO_2 . Assim, os elétrons dos fotocatalisadores dopados com cério (Ce-TiO_2 e Ce_2O_3) poderiam ser ativados pela luz visível.

Em quase todos os estudos reportados na literatura, o *band gap* dos fotocatalisadores dopados com cério diminui à medida que aumenta a concentração de cério na amostra até 10 %. Um adicional aumento da concentração de cério no fotocatalisador não produz redução no *band gap*.

Quando a dopagem é maior que 25 % (em massa) de cério, a cristalinidade dos fotocatalisadores diminui, demonstrando que o excesso de cério causaria uma grande distorção no cristal e diminuição do tamanho do cristalito. Quando o tamanho do cristalito diminui até um certo valor, aparece o efeito do tamanho quântico, que explicaria a diminuição do *band gap* para as amostras com altas concentrações de cério.

A energia de *band gap* (E_g) dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho foi estimada através do gráfico de Tauc que é função de Kubelka-Munk modificada ($(\text{KM}h\nu)^{1/2}$) considerando uma transição indireta permitida, sugerida pelo estudo de López et al. (2012), versus a energia de *band gap*:

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n$$

$$(F(R) - h\nu)^{1/2} \quad (4)$$

onde:

F(R): α : coeficiente de extinção molar

h: Constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{Js}$)

ν : Frequência de radiação

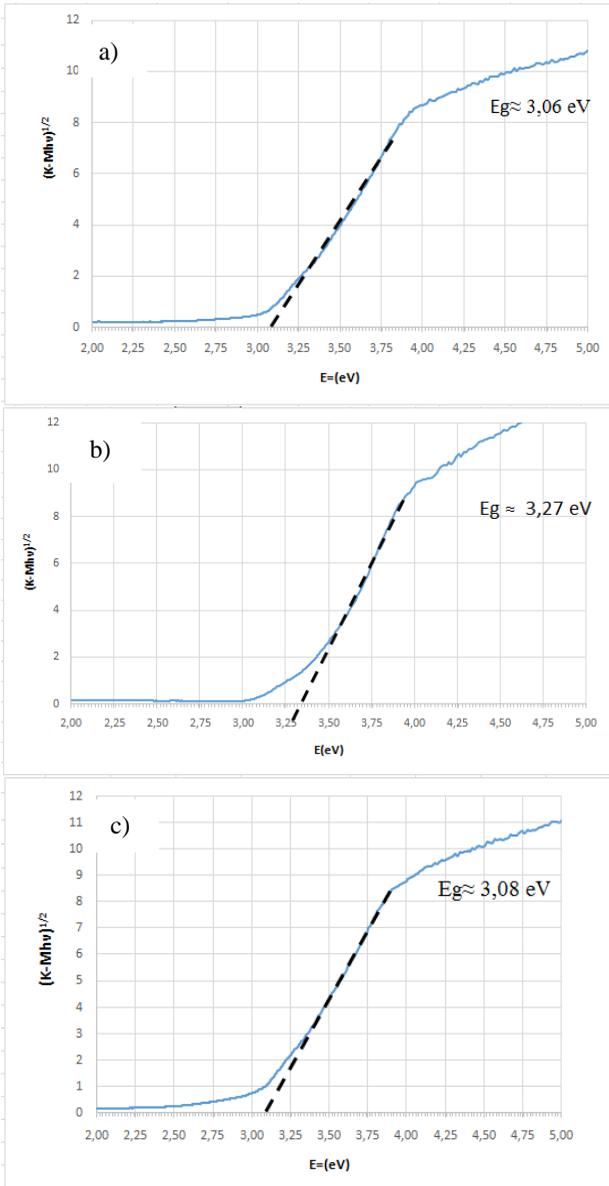
B: Constante de absorção

E_g : *Band gap* (eV)

n: para transição indireta permitida = 2

A Figura 16 apresentam os gráficos de $(\text{K-M}h\nu)^{1/2}$ vs E (eV) para os fotocatalisadores P25, e para os fotocatalisadores contendo 0,05; 0,15; 0,5 e 1 % de cério, calcinados a 300 °C, sendo que os valores de E_g aparecem na Tabela 4.

Figura 16 - Representação gráfica de Tauc para os fotocatalisadores a) P25, e para os fotocatalisadores contendo b) 0,05; c) 0,15; d) 0,5; e) 1 % de cério, calcinados a 300 °C.



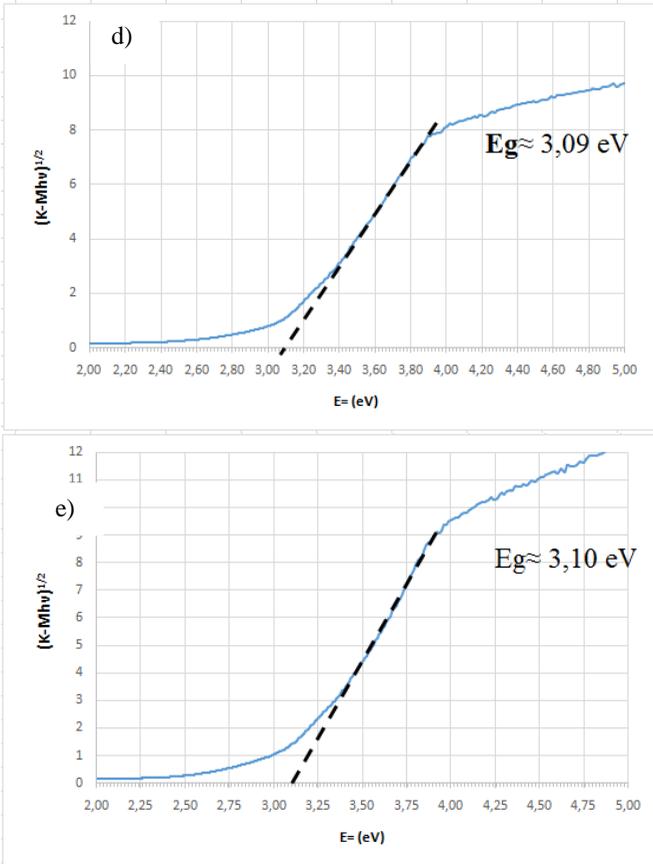


Tabela 4: Energias de *band gap* para os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho.

Catalisador	Energia de Band gap (eV)
0,05% 300°C	3,06
0,05% 450°C	3,12
0,05% 600°C	3,11
0,15% 300°C	3,08
0,15% 450°C	3,09
0,15% 600°C	3,12
0,5% 300°C	3,09
0,5% 450°C	3,12
0,5% 600°C	3,11
1% 300°C	3,10
1% 450°C	3,12
1% 600°C	3,11
TiO ₂ (P25)	3,27

O valor do *band gap* (3,27eV) para o P25 encontrado neste trabalho está de acordo com os valores reportados na literatura (3,2 eV) (LÓPEZ *et al.*, 2012).

A dopagem com cério resulta em uma pequena redução no valor de E_g , como reportado na literatura para fotocatalisadores dopados com cério. Essa diminuição seria esperada para dopagem inferior a 10 % (ONO e colaboradores, 2015). Entretanto, de forma geral, a diminuição do *band gap* pela dopagem com cério não é acompanhada por aumento de fotoatividade

De fato, a literatura tem mostrado efeito supressor da fotoatividade, e que este efeito não está relacionado com a morfologia do óxido de cério, mas é fortemente dependente do estado de valência dos íons de cério, uma vez que os elétrons desemparelhados do orbital $4f$ do cério podem capturar elétrons e lacunas fotogeradas, e então isso diminuiria a atividade fotocatalítica.

Aliado a isso, esses orbitais $4f$ poderiam capturar espécies radicalares de oxigênio pela reação entre os elétrons e o oxigênio adsorvido na superfície do dióxido de titânio. Entretanto, somente estudos de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X poderiam confirmar o estado de valência do cério nos fotocatalisadores dopados do presente estudo.

4.1.5 Área superficial BET

A literatura tem mostrado que a dopagem de fotocatalisadores por métodos diferentes (hidrotérmico ou sol-gel, por exemplo) podem resultar em aumento da área superficial BET. Espera-se que pós com uma elevada área superficial das partículas tenham um aumento na eficiência da atividade fotocatalítica uma vez que, têm mais centros ativos disponíveis e que as reações ocorrem na superfície dos fotocatalisadores.

Henderson (2011) e Li et al., (2005) prepararam TiO₂ dopado com cério usando o método sol-gel e mostraram que a dopagem provoca um aumento significativo na área BET, que aumentou de 43 m².g⁻¹ do TiO₂ para 126 m².g⁻¹ com 1,2 % de cério (em massa) dopado na amostra. O mesmo comportamento foi observado por Meksi et al., (2015) e Nasir et al., (2014) que prepararam TiO₂ dopado com cério pelo método hidrotérmico, mostrando um aumento de 3 vezes na área superficial para a dopagem com 0,2 a 1 % de Ce.

A Tabela 5 mostra os resultados das áreas BET dos diferentes fotocatalisadores. Os resultados mostram que a dopagem do cério pelo método de impregnação a úmido não provoca alterações texturais nas partículas e, por isso, a área superficial BET é praticamente a mesma para todos os fotocatalisadores.

Tabela 5: Área BET, volume total de poros, diâmetro médio de poros dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
TiO ₂ P25	50,01	0,156	124,8
0,05% 300°C	50,44	0,374	296,4
0,05% 450°C	52,70	0,353	267,9
0,05% 600°C	47,21	0,339	287,5
0,15% 300°C	52,01	0,391	300,9
0,15% 450°C	46,68	0,418	358,9
0,15% 600°C	42,30	0,374	353,9
0,5% 300°C	51,44	0,356	277,1
0,5% 450°C	49,80	0,397	319,1
0,5% 600°C	52,03	0,437	328,4
1% 300°C	58,53	0,380	260,1
1% 450°C	61,57	0,383	247,2
1% 600°C	53,11	0,358	269,9

Comparado ao método hidrotérmico ou sol-gel (LI et al., 2005), não se espera que o método de impregnação a úmido produza alterações cristalográficas ou morfológicas no TiO_2 , o que, de fato, se confirma neste trabalho. Pode ser observado também o volume total de poros, que não variou significativamente entre os fotocatalisadores sintetizados, e teve um pequeno aumento entre o P25 puro para os fotocatalisadores dopados.

Segundo a IUPAC, a classificação dos materiais quanto ao diâmetro médio dos poros é microporoso, para poros inferiores a 2 nm, mesoporoso de 2 – 50 nm e macroporoso acima de 50 nm. Pode-se observar ainda pela tabela 11 que o diâmetro médio dos poros dos fotocatalisadores está entre 12 a 36 nm, classificando-os como mesoporosos.

4.1.6 Espectroscopia raman

As Figuras de 17 a 20 representam as análises da espectroscopia Raman para os fotocatalisadores 0,05 %; 0,15 %, 0,5 e 1 % nas diferentes temperaturas de calcinação comparados também com o P25.

Figura 17 - Espectros Raman para os fotocatalisadores: a) 0,05 % 300 °C b) 0,05 % 450 °C c) 0,05 % 600 °C e d) P25.

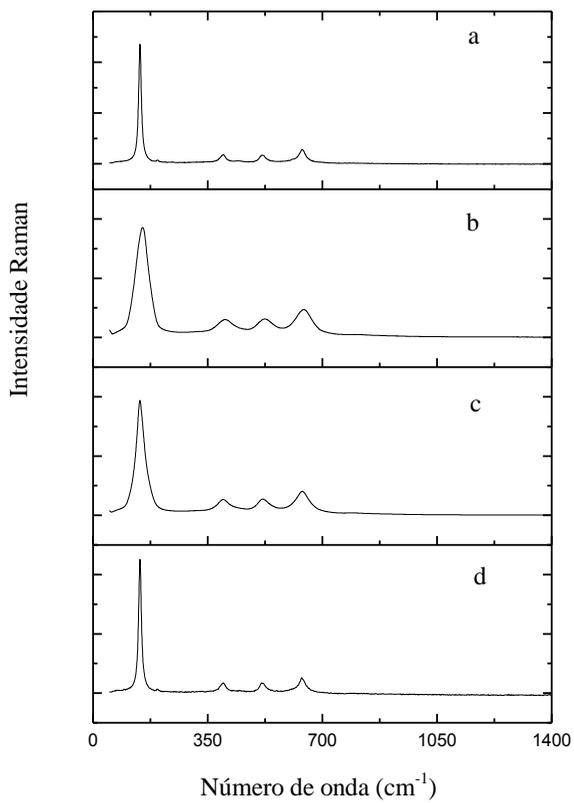


Figura 18 - Espectros Raman para os fotocatalisadores: a) 0,15 % 300 °C b) 0,15 % 450 °C c) 0,15 % 600 °C e d) P25.

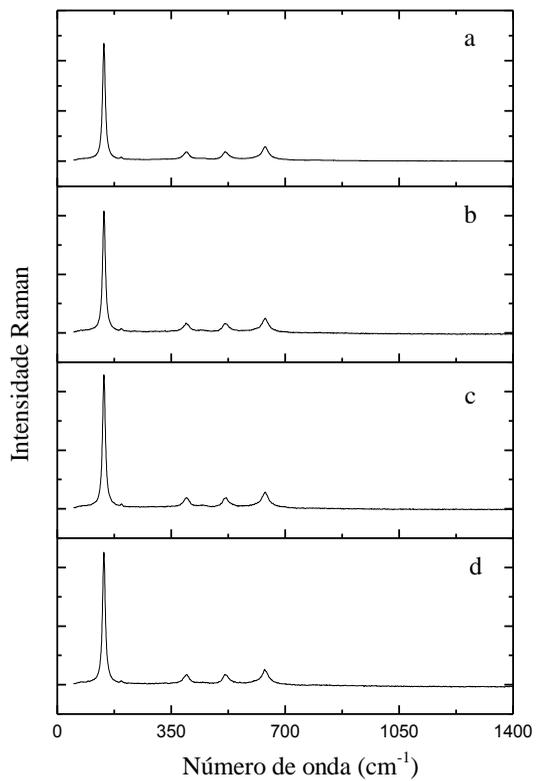


Figura 19 - Espectros Raman para os fotocatalisadores a) 0,5 % 300 °C b) 0,5 % 450 °C c) 0,5 % 600 °C e d) P25.

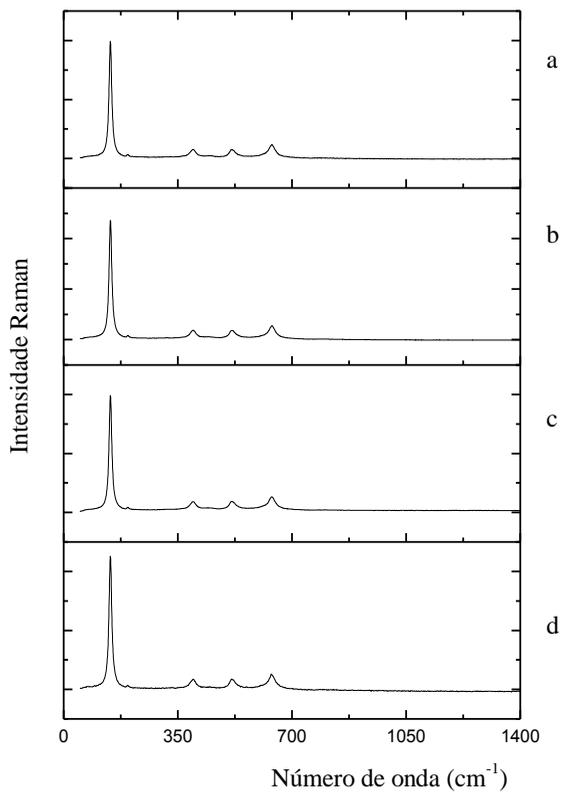
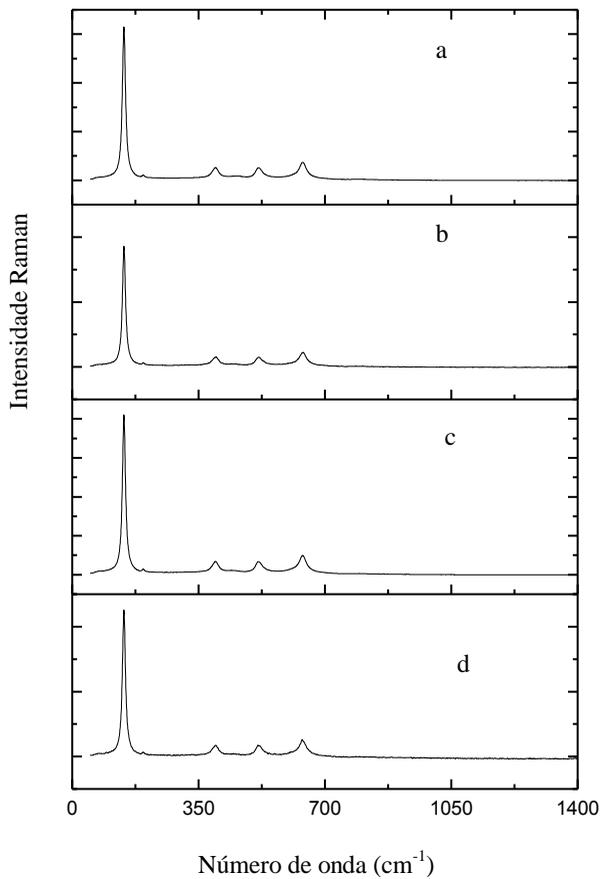


Figura 20 - Espectros Raman para os fotocatalisadores: a) 1 % 300 °C b) 1 % 450 °C c) 1 % 600 °C e d) P25.



Em todos os espectros Raman, podem ser observadas as bandas características do TiO_2 , em 147 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 516 cm^{-1} e 639 cm^{-1} (MIN et al. 2012). Como o P25 foi utilizado e devido à sua composição de aproximadamente 80 % anatase 20 % rutilo os resultados obtidos foram os esperados.

A fase anatase é responsável pelo aparecimento dos picos em 147, 198, 394, 514 e 638 nm, enquanto o rutilo causa o surgimento de bandas em 445 e 620 nm (MEKSI et al., 2015).

Qualquer banda de óxido de cério até mesmo a sua banda forte em 463 não aparecem nos espectros Raman, o que condiz com o trabalho de (ARAÚJO et al., 2012). No CeO_2 , esse pico em 460 cm^{-1} é atribuído à simetria $F2g$ devido ao modo simétrico dos átomos de oxigênio em torno dos íons de cério.

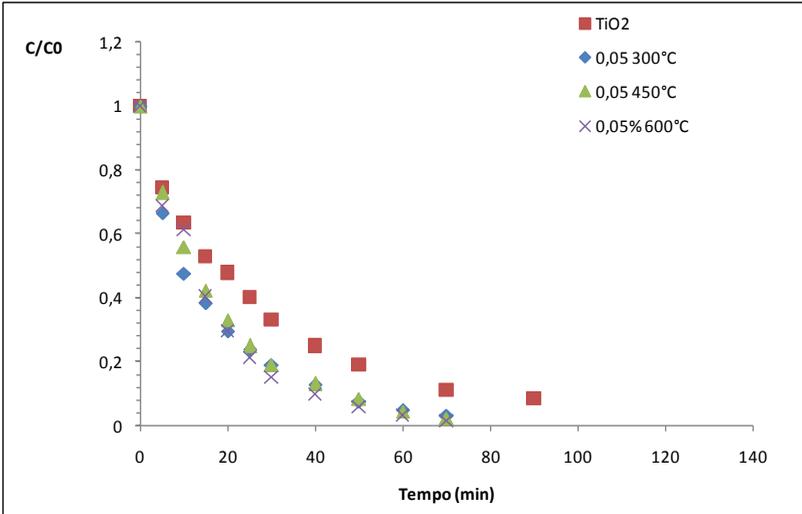
Tampouco foram observados deslocamentos dos picos nos espectros Raman, tanto como função da temperatura de calcinação como da concentração de cério na amostra. É bem conhecido que o deslocamento do pico no espectro Raman pode ser atribuído às mudanças no comprimento de ligação ou no espaçamento do cristal. Embora o DRX tenha mostrado um aumento do tamanho do cristalito com a temperatura de calcinação, nenhuma mudança espectral foi observada no espectro Raman.

4.1.7 Determinação da atividade fotocatalítica

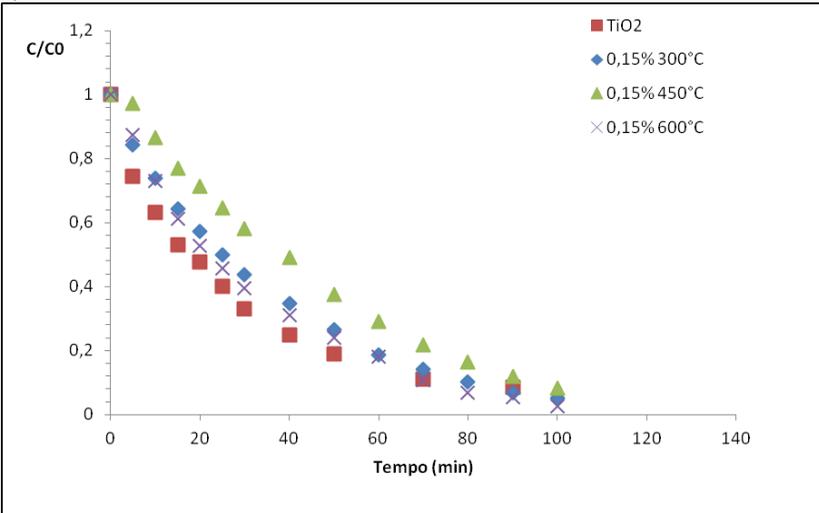
A cinética de degradação do azul de metileno em reator de leito de lama foi avaliada por radiação UV utilizando os diferentes fotocatalisadores e os gráficos das cinéticas estão representados na Figura 21. Observa-se que a descolorização é quase completa ao final de menos de 2 horas de reação sob as condições experimentais avaliadas neste trabalho, e que, dentre os fotocatalisadores avaliados, o TiO_2 P25, é somente menos ativo do que os fotocatalisadores contendo 0,05 % Ce calcinados a diferentes temperaturas.

Figura 21 - Cinética de descolorização do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores sintetizados na sequencia contendo a) 0,05; b) 0,15; c) 0,5; d)1% e)5% de cério, calcinados nas temperaturas definidas.

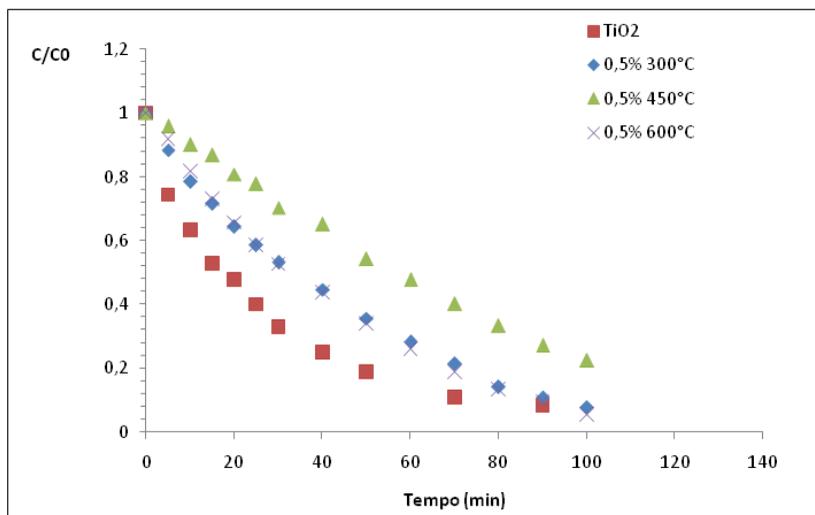
a)



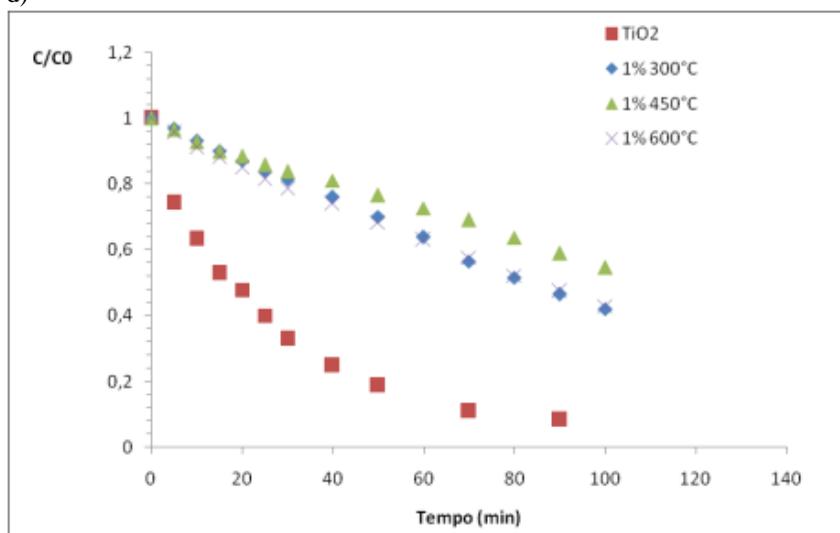
b)



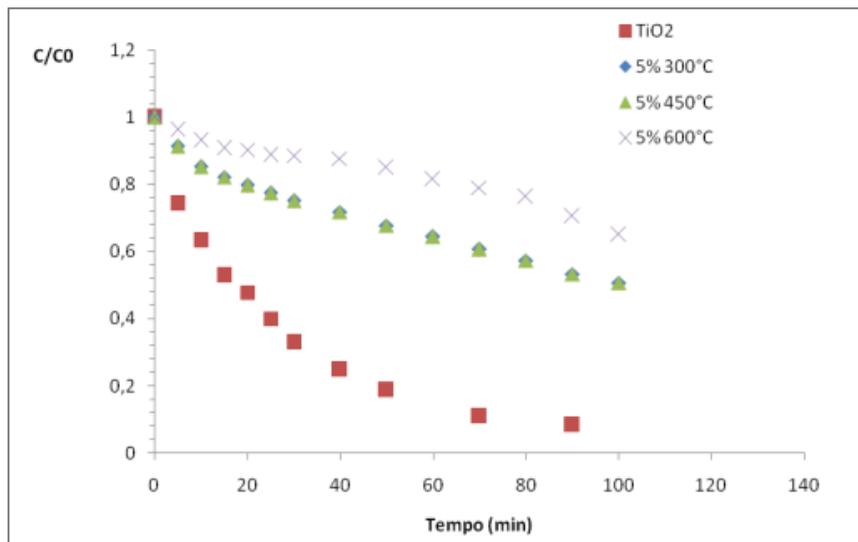
c)



d)



e)



O ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem resultou nos valores das constantes de velocidade mostrados na Tabela 6:

Tabela 6: Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem da degradação do azul de metileno utilizando diferentes catalisadores.

Fotocatalisador	$k_{ap}(\text{min}^{-1}) (\times 10^{-2})$	R^2
TiO ₂ P25	$3,80 \pm 0,13$	0,9913
0,05 % 300 °C	$5,92 \pm 0,20$	0,9920
0,05 % 450 °C	$5,59 \pm 0,04$	0,9995
0,05 % 600 °C	$6,19 \pm 0,13$	0,9967
0,15 % 300 °C	$2,80 \pm 0,04$	0,9985
0,15 % 450 °C	$1,74 \pm 0,03$	0,9974
0,15 % 600 °C	$3,14 \pm 0,02$	0,9993
0,5 % 300 °C	$2,15 \pm 0,03$	0,9984
0,5 % 450 °C	$1,08 \pm 0,03$	0,9926
0,5 % 600 °C	$2,11 \pm 0,02$	0,9992
1 % 300 °C	$0,69 \pm 0,00$	0,9996
1 % 450 °C	$0,62 \pm 0,02$	0,9941
1 % 600 °C	$0,81 \pm 0,01$	0,9984
5 % 300 °C	$1,08 \pm 0,07$	0,9707
5 % 450 °C	$0,51 \pm 0,05$	0,9336
5 % 600 °C	$0,48 \pm 0,03$	0,9595

Os resultados mostram que a velocidade de fotodegradação do azul de metileno diminui à medida que aumenta a concentração de cério no sólido, embora este resultado não acompanhe o comportamento do *band gap* mostrado na Tabela 1. De fato, assim como reportado por Caimei et al. (2006), a atividade fotocatalítica não aumenta sempre com a redução do *band gap*, mas parece depender das características texturais e morfológicas dos catalisadores dopados com cério, além do estado de valência do cério no fotocatalisador (ONO et al., 2015).

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a dopagem de cério no fotocatalisador TiO₂ P25 produz fotocatalisadores mais ativos para a descolorização quanto menor a concentração de cério no sólido, sendo uma concentração ideal em torno de 0,05% de Ce.

A cristalinidade do fotocatalisador não é alterada com a dopagem, mas a fase anatase é parcialmente transformada em rutilo nas amostras calcinadas a 600°C, aumentando o tamanho do cristalito, porém, na espectroscopia Raman não se observou nenhum deslocamento de pico que seria relacionado a este aumento de tamanho. O *band gap* dos fotocatalisadores diminuiu, mas esse fato não está diretamente ligado com a melhoria da eficiência fotocatalítica.

O método de impregnação a úmido, conforme esperado, não altera as características cristalográficas e morfológicas, que foram avaliadas por DRX e BET.

A cinética de descolorização do azul de metileno obedece modelo cinético de pseudoprimeira ordem, sendo que os fotocatalisadores calcinados às mais altas temperaturas e menor conteúdo de cério exibem maior atividade catalítica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise de XPS para identificar o estado de oxidação do cério no fotocatalisador dopado.

- Testar a degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores na decomposição de diferentes corantes.

- Avaliar o efeito das condições operacionais na cinética de degradação de compostos orgânicos, bem como a atividade de fotocatalisadores dopados sob irradiação visível.

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA ALVES, V.; DA SILVA, L. A.; COLETA BOODTS, J. F. Análise por difração de raios x de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. **Quimica Nova**, v. 23, n. 5, p. 608–613, 2000.

ANSARI, S. A. et al. Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Adv.**, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014.

AVISAR, D.; HOROVITZ, I.; LOZZI, L.; RUGGIERI, BAKER, M.; ABEL, M.; MAMANE, H. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces. **J. Hazard Mater**, v. 244-245, p. 463-471, 2013.

ARAÚJO, V. D. et al. CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 1150, 2012.

BYRNE, J. A. et al. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 2015.

CAIMEI, F.; PENG, X.; YANPING, S. Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity. **J. Rare Earths**, v. 24, p. 309-313, 2006.

CHENG, Y. et al. Band gap manipulation of cerium doping TiO₂ nanopowders by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 179–184, 2016.

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v.211-212, p. 3-29, 2012.

DU, P. et al. The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation. **Journal of Catalysis**, v. 260, n. 1, p. 75–80, nov. 2008.

EBRAHIM, A. M. Doping of Metal Organic Framework (UiO) and for NO₂ adsorption at ambient Conditions Requirements for the degree of Master of Science in Chemistry The City College of New York ,. 2013.

FAN, C.; XUE, P.; SUN, Y. Preparation of Nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity. **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 3, p. 309–313, 2006.

FANG, J. et al. Interfacial and surface structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 51, p. 19078–19085, 2007.

HASSAN, M. S. et al. TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5925–5930, 2012.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6-7, p. 185–297, jun. 2011.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461–468, 2010.

ISO 10678:2010, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue, 2010.

KHALID, N. R. et al. Graphene modified Nd/TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3569–3575, 2013.

LI, F. B. et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control. **Applied Catalysis A: General**, v. 285, n. 1-2, p. 181–189, maio 2005.

LI, X. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 429-430, p. 31–38, 2012.

LIN, J.; YU, J. C. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 63–67, 1998.

MEKSI, M. et al. Effect of cerium content and post-thermal treatment on doped anisotropic TiO₂ nanomaterials and kinetic study of the photodegradation of formic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 162–170, dez. 2015.

NASIR, M. et al. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 388–397, jan. 2014.

OLIVEIRA, M. J. C. DE et al. Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.**, v. 6, p. 170–174, 2011.

ONO, Y.; FUJII, H. Low-temperature synthesis of cerium oxide nanorods and their suppressive effect on photocatalysis of titania dioxide. **Ceram. Int.** v, 41 p. 15231-15234, 2015.

PARILTI, N. B.; AKTEN, D. Optimization of TiO₂ /Fe(III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents. **DES**, v. 265, p. 37–42, 2010.

PENG, S.; HUANG, Y.; LI, Y. Rare earth doped TiO₂-CdS and TiO₂-CdS composites with improvement of photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 1, p. 62–69, 2013.

QISHENG, W.; CHUNSHENG, Y.; XI, C. Advancement of Environmental Purification Material Modified by Rare Earth Metals. **Journal of Rare Earths**, v. 25, n. SUPPL. 2, p. 295–300, 2007.

RAPSOMANIKIS, A. et al. Cerium-modified TiO₂ nanocrystalline films for visible light photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p. 46–53, 2014.

RESZCZYŃSKA, J. et al. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 40–49, 2015.

SU, W. et al. Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO₂ prepared by an ultrasound method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 3-4, p. 264–271, 2008.

TENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURAFI, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 217–226, 2009.

TONG, T. et al. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 572–579, 2008.

NAJJAR W, KSIBI Z, SAYAD S. Photocatalytic degradation of textile wastewater in presence of hydrogen peroxide: Effect of cerium doping titania. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 35, p. 36-44, 2016.

WANG, C.; LIU, H.; QU, Y. TiO₂-based photocatalytic process for purification of polluted water: Bridging fundamentals to applications **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1-14, 2013.

XIAO, G.; ZHOU, J.; HUANG, X.; LIAO, X.; SHI, B. Facile synthesis of mesoporous sulfated Ce/TiO₂ nanofiber solid superacid with nanocrystalline frameworks by using collagen fibers as a biotemplate and its application in esterification. **RSC Advances** v.4, p. 4010-4019, 2014.

XU, Y.; LIN, Z.; ZHANG, H. Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation processes: UV/PDS versus UV/H₂O₂. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 285, p. 392–401, 2016.

XUE, W. et al. Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 397–402, 2011.

YANG, L. et al. The photo-catalytic activities of neodymium and fluorine doped TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4791–4796, 2012.

YU, J. G.; JARONIEC, M.; LU, G. X. TiO₂ photocatalytic materials. **J. Photoenergy**, v. 2012, 15pg, 2012.

ZHAN, C. et al. Visible light responsive sulfated rare earth doped TiO₂@fumed SiO₂ composites with mesoporosity: Enhanced photocatalytic activity for methyl orange degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 88–97, 2014.