

## Síntese e caracterização textural do catalisador CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio

J. P. S. Valente<sup>\*1</sup>, A. B. Araújo<sup>\*\*</sup>, D. F. Bozano<sup>\*\*\*</sup>, P. M. Padilha<sup>\*</sup>, A. O. Florentino<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Departamento de Química e Bioquímica – IB/UNESP, C. Postal 510, 18618-000 Botucatu – SP –Brazil <sup>\*\*</sup>Instituto de Química – UNESP – 14801-970 – Araraquara – SP Brazil

<sup>\*\*\*</sup>Departamento de Física – CCET/UFMS, C. Postal 549, 79070-900 Campo Grande – MS Brazil

<sup>1</sup>([jpedro@ibb.unesp.br](mailto:jpedro@ibb.unesp.br))

(Footnotes)

**Resumo:** Este trabalho descreve um método de modificação do TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel, através da adição de óxido de cério no momento da síntese. O material foi caracterizado por adsorção de N<sub>2</sub> a 77K. A adição de CeO<sub>2</sub> aumenta a área específica do catalisador em 135% e reduz o diâmetro de poros. A atividade catalítica desses materiais foi verificada frente à reação de foto-decomposição do hidrogenoftalato de potássio e comparada ao TiO<sub>2</sub> comercial P25 da Degussa.

*Palavras-chave:* fotocatalise; CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>; sol-gel; caracterização textural; atividade fotocatalítica.

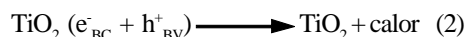
### Introdução

A fotocatalise heterogênea, utilizando semicondutores, vem sendo estudada desde 1976[1] e tem se mostrado como uma boa opção para descontaminação de águas residuárias, dependendo de características como tipo de poluente, carga orgânica e concentração[2,3]. A vantagem desse processo está na total mineralização dos contaminantes, sejam moléculas simples ou complexas, incluindo entre estas, a maioria das moléculas relacionadas como os poluentes mais preocupantes pela “Environmental Protection Agency” (US EPA)[4].

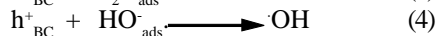
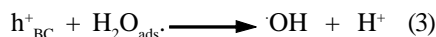
O mecanismo da fotocatalise heterogênea se baseia na ativação de um semicondutor, geralmente o TiO<sub>2</sub> (anatásio), pela luz solar ou artificial (radiação UV). A interação da luz com o semicondutor excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando buracos (h<sup>+</sup>) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes e elétrons na banda de condução:



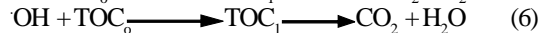
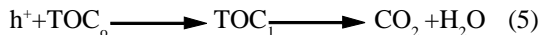
O par e<sup>-</sup><sub>BC</sub>/h<sup>+</sup><sub>BV</sub> recombinam na superfície ou no interior da estrutura do óxido, em nanosegundos, liberando calor:



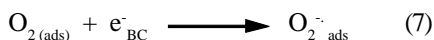
Neste mecanismo, tanto a água molecular como a dissociada (grupos OH<sup>-</sup> ligados à superfície do TiO<sub>2</sub>) adsorvida no semicondutor atua no processo catalítico reagindo com buracos fotogerados (h<sup>+</sup>) para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes (E<sup>o</sup>= 2,8 eV)[5]:



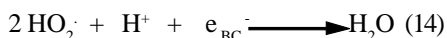
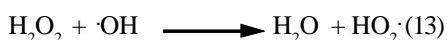
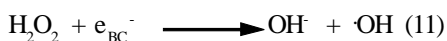
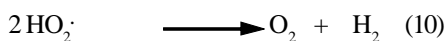
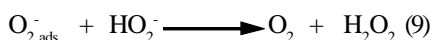
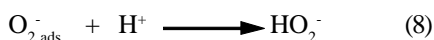
O substrato orgânico reage com as vacâncias de elétrons (buracos) e principalmente com os radicais hidroxilas de acordo com as reações (5) e (6):



Nesse esquema  $TOC_0$  significa o teor de carbono orgânico total inicial e  $TOC_t$  o de possíveis intermediários. Na presença de oxigênio dissolvido ocorre reação entre o oxigênio e elétrons ( $e^-$ ) fotogerados[5-8], diminuindo assim a recombinação do par  $e^-_{BC}/h^+_{BV}$ [9,10], formando inicialmente o íon-radical superóxido ( $O_2^-$ ):



Posteriormente pode ocorrer várias reações com o ânion-radical superóxido[5,8,10] formando, por exemplos, de  $H_2O_2$  e radicais OH[6,8,10].



A maioria dos trabalhos com fotocatalise heterogênea utiliza o semicondutor  $TiO_2$  (anatásio) devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH[5]. O processo consiste basicamente em suspender o óxido de titânio na água contaminada, borbulhar oxigênio e irradiar a solução com energia igual ou superior ao “band gap” ( $E_g$ ) do semicondutor. Este processo é eficiente para a destruição de várias classes de moléculas no ambiente.

Além da possibilidade de fotodegração de moléculas persistentes no ambiente, como por exemplo, os organoclorados, o que chama atenção na fotocatalise heterogênea é o fato da mesma ser considerada uma tecnologia solar (emergente) e, portanto, uma tecnologia ambientalmente sustentável (economia de energia)[2,3,11], pelo fato de se poder utilizar a luz solar como fonte de fótons para ativar o catalisador. No entanto, a eficiência do processo é ainda baixa e estudos são realizados para aumentar o rendimento quântico do processo.

Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico é necessário dificultar a recombinação elétron/buraco, possibilitando maior tempo para ocorrência dos mecanismos que levam à formação de espécies oxidantes. Isso pode ser obtido através de modificações na superfície e/ou estrutura do semicondutor ou ainda pela adição de sensibilizadores que melhoram o rendimento quântico (eficiência fotônica) do sistema[9]. Uma das modificações estudada no  $TiO_2$  visa diminuir o valor do  $E_g$ , possibilitando o uso de comprimentos de onda maiores (luz visível). O  $TiO_2$  anatásio ( $E_g = 3,2$  eV) é somente ativo na região do UV < 387 nm que corresponde a cerca de 5% do espectro solar recebido pela superfície da terra, tendo portanto um baixo rendimento para geração de radicais hidroxilas[9]. A percentagem de luz visível do espectro solar é alta, assim quando se pretende ativar o catalisador com a luz solar, o rendimento na geração de radicais hidroxilas pode ser aumentado se o catalisador puder ser ativado com a luz visível. A adição de determinadas espécies químicas (metais, óxidos, outros semicondutores, etc.) ao  $TiO_2$  pode alterar as propriedades da superfície deste semicondutor e aumentar o rendimento fotocatalítico.

Na literatura científica são encontrados trabalhos sobre as condições de síntese, as propriedades e filmes fotoeletroquímicos de misturas de  $TiO_2$  com  $CeO_2$ [12-14]. No entanto, os mesmos não são comumente aplicados a testes fotocatalíticos.

O  $CeO_2$  é conhecido por inibir a transição da fase anatásio (fase ativa) para a fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação, estabilizar e dispersar a fase ativa e também melhorar a atividade catalítica[15-19]. Além dessas características, o óxido de cério adicionado à matriz de  $TiO_2$  apresenta um efeito promotor nas reações de oxidação[20], que está relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e a aspectos estruturais. O  $CeO_2$  apresenta uma estrutura cristalina do tipo fluorita cuja estrutura cúbica de face centrada apresenta o íon metálico cercado por oito ânions  $O^{2-}$  [21]. Na presença de um metal de transição, o pequeno tamanho do cristal do óxido de cério pode favorecer a formação de espécies de oxigênio altamente redutíveis[22]. Estas propriedades podem ser bastante interessantes na

síntese de catalisadores destinados à foto-oxidação, pois a presença de oxigênio na matriz, em princípio, reduziria a probabilidade de recombinação do par elétron-buraco ( $h^+/e^-$ ).

O Processo Sol-Gel permite preparar materiais altamente dispersados e controlar simultaneamente as propriedades estruturais, texturais (áreas específicas e porosidades superiores às convencionais) e morfológicas do suporte e da fase ativa[23,24] e ao mesmo tempo modificar as propriedades físico-químicas do conjunto. Também possibilita a obtenção de catalisadores em forma de filmes sobre substratos inertes ou em forma de monolitos altamente porosos[25]. A boa estabilidade dos materiais obtidos através deste método se fundamenta na possibilidade de incorporar a fase promotora (ou ativa) no processo de preparação[26].

Sendo assim, este trabalho teve por objetivo, desenvolver fotocatalisadores de  $Ti_{(1-x)}Ce_xO_2$ , pelo processo sol-gel e testá-los frente à reação modelo de mineralização do hidrogenofalato de potássio e comparar os resultados com aqueles obtidos quando se utiliza o  $TiO_2$  comercial ( $TiO_2$  P25 Degussa).

## Materiais e métodos

### *Preparação dos Catalisadores de $Ti_{(1-x)}Ce_xO_2$*

Os catalisadores de  $Ti_{(1-x)}Ce_xO_2$  foram preparados pelo método sol-gel para vários teores molares,  $x$ , de óxido de cério através da mistura das soluções **A** e **B**. A solução **A** consistiu na solubilização do  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$  em água e  $HNO_3$ , sendo que as quantidades de  $H_2O$  e  $HNO_3$  foram ajustadas para razões molares  $H_2O/Ti(OC_3H_7)_4 = 25$  e  $HNO_3/Ti(OC_3H_7)_4 = 0,5$ . A solução **B** consistiu na complexação do  $Ti(OC_3H_7)_4$  com ácido acético com razão molar ácido acético/ $Ti(OC_3H_7)_4 = 4$  para redução da taxa de hidrólise desse precursor. Fez-se a diluição do complexo formado através da adição de isopropanol na razão de volume isopropanol/ $Ti(OC_3H_7)_4 = 1$  mantendo-se a solução sob agitação durante 1 hora. A solução **A** foi adicionada à solução **B** sob agitação por duas horas. A gelatinização foi efetuada em temperatura ambiente e a secagem a  $100^\circ C$ . Os géis secos foram

calcinaados a  $250^\circ C$  por 6 horas e  $450^\circ C$  por 24 horas.

### *Caracterização Textural*

A caracterização textural dos xerogéis foi obtida pela adsorção gasosa de  $N_2$  em temperatura de nitrogênio líquido (ASAP2010, Micromeritics). Antes das análises as amostras foram tratadas a  $340^\circ C$  por 12 horas sob vácuo. A distribuição de diâmetro de poros, foi determinada utilizando-se o Método BJH[27-30] (tratamento matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda) onde se utilizou a equação de Halsey para determinar a espessura,  $t$ , de filme adsorvido. O volume total de poros de cada amostra foi determinado pelo volume acumulativo de gás adsorvido dentro dos poros transformado em volume equivalente de  $N_2$  líquido[29], para a pressão relativa máxima do ramo de adsorção,  $P/P_0 = 0,97$ . Os diâmetros médios de poro foram determinados a partir dos picos das curvas de distribuição de tamanho de poro.

### *Filtração*

A comparação entre as velocidades de filtração foi realizada utilizando um litro de cada suspensão de  $TiO_2$   $0,5 \text{ g L}^{-1}$  em um sistema de filtração a vácuo com 80 kPa (Marconi) utilizando membrana filtrante com poros de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e 47 mm de diâmetro (Millipore).

### *Testes Fotocatalíticos*

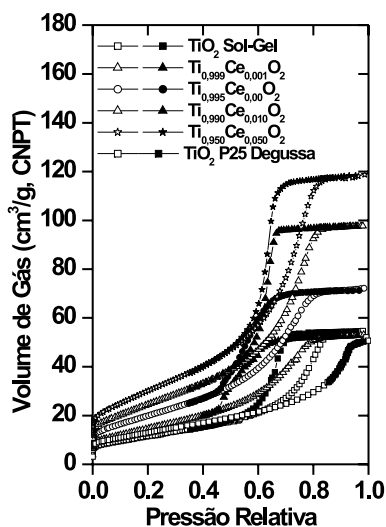
Os experimentos foram realizados em um fotoreator cilíndrico de vidro borossilicato termostaticado e sob iluminação artificial. Suspensões dos catalisadores com o composto modelo, hidrogenofalato de potássio foram preparadas com  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador. Cada mistura foi mantida sob agitação, saturada com oxigênio e irradiada com quatro lâmpadas de 15W, com comprimento de onda predominante de 365 nm e potência total de  $5,11 \text{ mW cm}^{-2}$ . Em intervalos de tempos variados foram retiradas alíquotas de amostras do reator e filtradas com membranas de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  (Millipore) para posterior análise. A fotodecomposição foi avaliada medindo o carbono orgânico total remanescente usando um analisador de carbono (TOC-V<sub>CPH</sub> Shimadzu).

## Resultados e discussão

Os valores de área específica BET, volumes e diâmetros médios de poros dos materiais estudados são apresentados na Tabela I. Observa-se que a área específica e o volume de poro aumentam cerca de 160% e 125% respectivamente quando o teor molar de  $\text{CeO}_2$  varia de 0% para 5%. Por outro lado, o diâmetro médio de poros não sofre variação significativa com o aumento do teor de céria. Entretanto, o  $\text{TiO}_2$  P25 da Degussa apresenta uma distribuição bimodal de diâmetro médio de poros. Isso leva a crer que as mudanças texturais se devem à adição de cério e ao modo de preparação.

Composição	Área Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de Poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro Médio de Poro ( $\text{Å}$ )
$\text{TiO}_2$ Sol-Gel	$42,4 \pm 0,2$	0,08	91
$\text{Ti}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{O}_2$	$54,5 \pm 0,2$	0,08	64
$\text{Ti}_{0,995}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	$73,7 \pm 0,2$	0,11	65
$\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$	$90,4 \pm 0,3$	0,15	76
$\text{Ti}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2$	$110,2 \pm 0,2$	0,18	77
$\text{TiO}_2$ P25 (Degussa)	$47,2 \pm 0,1$	0,11	88 e 148

**Tabela 1** – Características Texturais dos Catalisadores  $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$



**FIGURA 1** – Isotermas de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos) em função do teor molar  $\text{CeO}_2$ .

A Figura 1 apresenta as isotermas para os materiais estudados assim como para o  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa. Esse último apresenta isoterma do Tipo 2 com histerese do tipo H3, característica de materiais com predominância de poros com formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. Os catalisadores contendo céria apresentam isotermas do Tipo 4 com histereses do tipo H2, típicas de materiais com predominância de mesoporos, cujos poros são do tipo “vidro tinteiro”[31-32]. Indicando que o método de preparação assim como a inclusão do  $\text{CeO}_2$  alteram a forma dos poros obtidos.

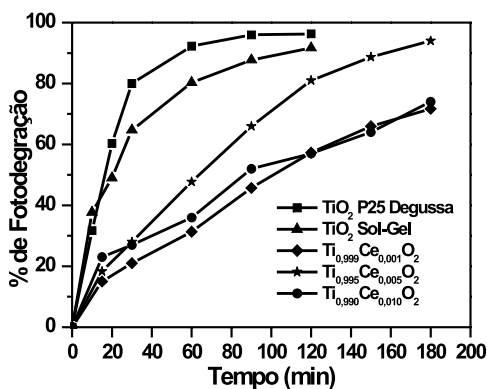
Outros aspectos importantes ligados às características texturais são: o fato que o sol obtido na preparação do catalisador ser muito mais estável que o do precursor de  $\text{TiO}_2$  puro, o que favorece a obtenção de filmes com o sol que contém cério, e o fato deste catalisador formar suspensões mais translúcidas que decantam e são filtradas mais facilmente que as obtidas com o  $\text{TiO}_2$  P25.

O  $\text{TiO}_2$  forma suspensões altamente estáveis (opacas com aspecto leitoso), é relativamente inerte e apesar de não ser tóxico pode causar problemas quando lançado no ambiente, devido a alta capacidade de espalhar luz, desta forma deve ser removido da suspensão. A separação das partículas de  $\text{TiO}_2$  da suspensão, pelos métodos convencionais, é muito difícil e as eficiências de remoção são consideradas baixas. A microfiltração é uma técnica eficiente, mas de alto custo para separar as partículas finas de  $\text{TiO}_2$ [33]. A adição de  $\text{CeO}_2$  ao  $\text{TiO}_2$  favorece a separação do catalisador da suspensão por decantação e filtração. O tempo de filtração das soluções de  $\text{TiO}_2$  puro (Degussa e Sol-Gel) é quase 10 vezes maior do que o tempo de filtração das suspensões de amostras contendo o catalisador com cério. Embora os cristallitos do catalisador sejam menores que do  $\text{TiO}_2$  puro e com maior área específica, a aglomeração dos cristallitos em suspensão é maior devido a diminuição das cargas de superfície do catalisador  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

Francisco[32] constatou, através de DRX (Difração de Raios-X), diminuição dos cristallitos de  $\text{TiO}_2$  com a adição de  $\text{CeO}_2$ . A interação Ce-O-Ti na superfície do  $\text{TiO}_2$  bloqueia as espécies Ti-O na interface prevenindo a aglomeração seguida de crescimento. O íon  $\text{Ti}^{4+}$  na interface entra na rede do  $\text{CeO}_2$  para substituir os íons  $\text{Ce}^{4+}$  e o estado de oxidação do  $\text{Ti}^{4+}$  é mantido pela coordenação com

oito átomos de oxigênio. Desta maneira, ocorre uma menor hidroxilação da superfície do sistema  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  ou seja, ocorre uma diminuição de cargas na superfície. Diminuindo as repulsões entre as partículas é favorecida a formação de aglomerados em suspensão que sedimentam mais rapidamente. Deve-se notar também que a massa molar do óxido de cério é  $204,2 \text{ g mol}^{-1}$  e a do óxido de titânio  $159,7 \text{ g mol}^{-1}$ , a densidade do  $\text{TiO}_2$  é  $3,5 \text{ g cm}^{-3}$  e do  $\text{CeO}_2$   $7,6 \text{ g cm}^{-3}$ , com a incorporação de  $\text{CeO}_2$  no  $\text{TiO}_2$  ocorre um aumento da massa do cristalito e da densidade. Desta forma, o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  sedimenta mais facilmente, assim como é mais facilmente filtrado.

Outro aspecto extremamente importante é o fato que o sol obtido na preparação do catalisador ser muito mais estável que o do  $\text{TiO}_2$  puro, o que favorece a obtenção de filmes.



**FIGURA 2** - Degradação do hidrogenoftalato de potássio em função do tempo de irradiação.

Os perfis de degradação em função do tempo estão mostrados na Figura 2. A fotodegradação do hidrogenoftalato de potássio foi quase 100% após duas horas de irradiação, para as amostras de  $\text{TiO}_2$  puros (Degussa e Sol-gel). Para as amostras contendo  $\text{CeO}_2$ , a degradação do composto modelo, após duas horas, é superior a 80% para catalisadores com teor de 0,5% de  $\text{CeO}_2$  e próximo de 60% para as demais amostras. Após três horas de reação a amostra contendo 0,5% de  $\text{CeO}_2$  também degrada praticamente 100% do poluente. Para os catalisadores  $\text{TiO}_2$  puros a

velocidade de reação no início é muito rápida, diminuindo quando a degradação está próxima de 100% enquanto que a velocidade inicial de fotodegradação, para as demais amostras é muito lenta.

É conhecido que o  $\text{CeO}_2$  exerce um efeito promotor nas reações de oxidação[20], desta forma, esperava-se, a princípio, que o  $\text{CeO}_2$  aumentaria a foto-atividade do  $\text{TiO}_2$ , além de melhorar as propriedades texturais. No entanto, esse efeito promotor não aconteceu proporcionalmente ao aumento do teor de céria na amostra. O melhor resultado foi obtido para a amostra contendo 0,5 mol% de  $\text{CeO}_2$ . Após 180 minutos de irradiação esta amostra teve o mesmo desempenho que as amostras de  $\text{TiO}_2$  puro (Degussa e Sol-gel) com a vantagem de ter formado uma solução mais translúcida e com tempo de decantação e filtração cerca de 10 vezes menor. Amostras contendo teor de céria acima de 1 mol% apresentam foto-atividade menor do que a do  $\text{TiO}_2$  puro. Essa menor atividade pode estar relacionada com a formação de uma fina camada de céria sobre o  $\text{TiO}_2$  que bloqueia a redução do  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$  pelos elétrons fotogerados na superfície do catalisador quando ativado pela luz UV. A diminuição na quantidade de  $\text{Ti}^{3+}$ , leva uma redução da quantidade de  $\text{O}_2$  adsorvido e um conseqüente aumento da taxa de recombinação e, por conseqüência, uma menor fotoatividade do catalisador. A formação desta película foi reportada por Francisco[32] quando estudaram a modificação de  $\text{TiO}_2$  pela adição de cério visando à obtenção de suportes estáveis para catalisadores de cobre suportados.

## Conclusões

A adição de  $\text{CeO}_2$  ao  $\text{TiO}_2$  aumenta significativamente a área superficial do  $\text{TiO}_2$ , mas a atividade para fotocatalise não é aumentada na mesma proporção. Uma matriz de  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  com percentagem de cério próximo de 0,5 mol % apresentam atividade similar ao  $\text{TiO}_2$  puro. As suspensões com este catalisador decantam mais rapidamente e são mais facilmente filtradas, permitindo remoção com custo menor.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES/PICD/UFMS E PROPP-UNESP os auxílios recebidos.

Recebido em: 07/04/2005

Aceito em: 28/07/2005

J. P. S. Valente, A. B. Araújo, D. F. Bozano, P. M. Padilha, A. O. Florentino. Synthesis and textural characterization of  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  obtained by sol-gel process: photocatalysis of model compound potassium hydrogenphthalate.

---

**Abstract:** This work describes the modification of the  $\text{TiO}_2$ , obtained by sol-gel process, with the cerium oxide addition. The material was characterized by  $\text{N}_2$  adsorption at 77K. The addition of  $\text{CeO}_2$  increases the specific area in 135% and reduces the pores diameter of the catalyst. The catalytic activity was verified by reaction of decomposition of the potassium hydrogenphthalate. The results were compared to the  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa).

*Keywords: photocatalysis;  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ; sol-gel; textural characterization; photocatalytic activity.*

---

## Referências

- [1] J. H. Carrey, J. Lawrence, H. M. Tosine, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16 (1976) 697.
- [2] J. B. Galvez, S. M. Rodriguez, Solar Detoxificatio. Unesco Document. 2003, 246p.
- [3] M. A. Blesa, Ed., Semicondutores. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. La Plata: Argentina por Gráfica. 2001, 266p.
- [4] S. M. Rodriguez, C. Richter, J. B. Gálvez, M. Vicent, Solar Energy 5 (1996) 401.
- [5] R. F. P. Nogueira, W. F. A. Jardim, Química Nova 21 (1998) 69.
- [6] A.L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- [7] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, Solar Energy 5 (1996) 421.
- [8] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, Chemosphere 40 (2002) 1047.
- [9] A. Safaradeh-Amiri, J. R. Bolton, S.R. Cater, Solar Energy 5 (1996) 439.
- [10] R. L. Ziulli, W. F. Jardim, Química Nova 21 (1998) 319.
- [11] D. Robert, S. Malato, The Sci. Total Environ 291 (2002) 85.
- [12] C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, Thin Solid Films 335 (1998) 245.
- [13] L.A., de Faria, J.F.C. Boodts, S. Trasatt, Colloids and Surfaces A 132 (1998) 53.
- [14] P. Kanta Rao, K.S. Rama Rao, S. Khaja Masthan, K.V. Narayana, T. Rajiah, V. Venkat Rao, Applied Catalysis A 163 (1997) 123.
- [15] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islan, J. D. Galé, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1750.
- [16] P. O. Larsson, A. J. Andersson, Catal. Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania v.179, p.72-89, 1998.
- [17] A. Ravarelli, Catal. Rev.-Sci. Eng. 38 (1996) 439.
- [18] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Docetti, J. T. Kiss J. Catal. 169 (1997) 490.
- [19] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, Applied Catalysis B 6 (1995) 325.
- [20] T. Mongkhonsi, L. Kerstenbaum, Appl. Catal. A 170 (1998) 33.
- [21] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, J. Catal. 141 (1993) 9.
- [22] K. D. Jung, O. S. Joo, S. H. Han, I. J. Chung, Catalysis Letters 34 (1995) 303.
- [23] V. Y. Gavrillov, G. A. Zenkovets, Kinetics and Catalysis 2 (1993) 34.
- [24] G. M. Pajonk, Applied Catalysis 72 (1991) 217.
- [25] H. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger, Appl. Catal. 39 (1988) 267.
- [26] G.M. Pajonk, HCR Adv. Educ. Rev. 2 (1995) 129.
- [27] S. J. Gregg, K. S. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd. Ed., London, Academic Press Inc., 1982.
- [28] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1. Pure Appl. Chem. 31 (1972) 578.
- [29] S. Lowell, Introduction to Powder Surface Area. New York, John Wiley & Sons, 1979.
- [30] P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods Fine Particle Technology. GA, USA, Micromeritics Instruments Corporation, 1997.
- [31] M. M., Dubinin, Zh. Fiz. Khim. 34 (1960) 959.
- [32] M. S. P. Francisco, Catalisadores de cobre suportados sobre óxido misto  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  preparado pelo método sol-gel: caracterizações físico-químicas e testes catalíticos – oxidação do metanol. São Carlos – SP, 2001, 138 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciências de Materiais – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- [33] P. Fernandez-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F. J. de las Nieves, Water Research 37 (2003) 3180.