

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Química

Láise Macêdo de Carvalho

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DA
HETEROESTRUTURADA WO₃-TiO₂-SBA-15 NA DEGRADAÇÃO 2,4 D SOB
RADIAÇÃO UV**

Teresina

2016

Láise Macêdo de Carvalho

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DA
HETEROESTRUTURADA WO₃-TiO₂-SBA-15 NA DEGRADAÇÃO 2,4 D SOB
RADIAÇÃO UV**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina

2016

FICHA CARTOLOGRAFICA

Laíse Macêdo de Carvalho

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DA HETEROESTRUTURADA WO₃-TiO₂-SBA-15 NA DEGRADAÇÃO 2,4 D SOB RADIAÇÃO UV

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Aprovado em: 27 de Abril de 2016

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior-UESPI
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho-UFPI

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante-UESPI

Teresina, 27 de Abril de 2016

Aos meus familiares, em especial meu esposo, e amigos pelo carinho, incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força e ânimo para superar os obstáculos enfrentados no decorrer do curso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, pelo apoio e orientação indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial ao meu marido, pela paciência, compreensão e apoio.

Aos membros da banca examinadora por se disponibilizarem em colaborar com o meu trabalho.

Ao Laboratório de Catálise, Ambientes e Materiais (Lacam) da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, pela realização das análises de Difração de raios X.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (Limav) da Universidade Federal do Piauí, pela realização de medidas de Raman.

A Universidade Estadual Piauí, pela infra-estrutura onde foram realizadas as sínteses dos catalisadores, testes catalíticos e medidas de Espectroscopia na região do infravermelho.

Aos professores da UESPI, em especial Professor Laecio, Reginaldo e Zé Luiz pelos conselhos e ensinamentos na minha formação.

A todos os componentes do grupo de catálise da UESPI, pela amizade e colaboração.

A Aline Aparecida, mestra em química e técnica dos Laboratórios do Núcleo Interinstitucional de Estudos e Geração de Novas Tecnologias (GERATEC) da Universidade Estadual do Piauí.

Aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial Antonio Filho, Cleane, Emanuel, Joaldo, Marluce, Milton e Patrícia, pelos momentos de convivência, colaboração e amizade.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação de Química, pela colaboração na minha formação.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original.

(ALBERT EINSTEIN)

RESUMO

Os herbicidas estão sendo cada vez mais utilizados nos setores agrícolas e tem preocupado muitos ambientalistas nos últimos anos, pois representam uma ameaça aos recursos hídricos. Muitas pesquisas, envolvendo os processos de tratamento contra o herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) foram desenvolvidas, entre esses processos, destaca-se a fotocatalise que exige um menor custo e uma alta eficiência. Neste contexto, sintetizou as amostras $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ em diferentes proporções, a partir do método de impregnação direta, para o processo de degradação do 2,4 D. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Refletância difusa UV-vis e adsorção/dessorção de nitrogênio. Por meio da análise de DRX pode-se observar que a inserção de nanopartículas não destruiu a estrutura mesoporosa da peneira molecular (SBA-15) e aumentou a espessura da parede da SBA-15. Em relação a análise de adsorção/dessorção de N_2 foi evidenciado que a impregnação da SBA-15 por óxidos de titânio e tungstênio, promove aumento da área superficial específica e volumes dos poros, bem como, aumento dos volumes de microporos associados ao aumento de WO_3 ; embora tenha ocorrido pouca incorporação das nanopartículas no suporte detectado por FRX. Com os resultados das espectroscopias Raman foi possível confirmar a predominância da fase anatase para o TiO_2 e da fase monoclinica do WO_3 nas amostras. A atividade fotocatalítica mostrou ser dependente da temperatura de calcinação e da razão molar do catalisador $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ (25) a 600°C com 75,7% de degradação em 270 minutos sob luz ultravioleta. O catalisador que apresenta a maior frequência do turnover (TOF), devido a sua maior dispersão das nanopartículas em relação aos demais foi o $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ (75) a 600°C . Desta forma, os catalisadores foram eficientes na degradação do herbicida 2,4 D.

Palavras chaves: Fotocatalise heterogênea, degradação, herbicidas, 2,4D, trióxido de tungstênio e dióxido de titânio.

ABSTRACT

The herbicides are increasingly being used in agricultural sectors and has concerned many environmentalists in recent years, because they represent a threat to water resources. Many research involving the treatment processes against the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4 D), were developed, among these processes, photocatalysis is emphasized that demanded at a lower cost and high efficiency. In this context, the samples synthesized $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ in different proportions, from direct impregnation method, to the degradation process the (2,4 D). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Raman spectroscopy, spectroscopy in the infrared with Fourier transform (FTIR), diffuse reflectance UV-vis absorption and desorption of nitrogen. Through the DRX analysis it can be observed that the insertion of nanoparticles not destroy the structure of the mesoporous molecular sieve (SBA-15) and increased wall thickness of the SBA-15. In relation to the analysis of N_2 desorption adsorption was shown that impregnation of SBA-15 by titanium and tungsten oxides, causes an increase in specific surface area and from the pores volumes as well as an increase in micropore volume associated with increased WO_3 ; although there was little incorporation of nanoparticles on support detected by XRF. With the results of Raman spectroscopy was possible to confirm the predominance of the anatase phase of titanium and monoclinic WO_3 phase of the samples. The photocatalytic activity showed dependency the calcining temperature and the catalyst mole ratio $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ (25) 600 °C with 75.7% degradation in 270 minutes ultraviolet radiation. The catalyst that presents the highest frequency of turn-over (TOF), due to its higher dispersion of nanoparticles in relation to the other was the $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ (75) to 600 °C. In this way the catalysts were effective in the degradation of the herbicide 2,4 D.

Key words: heterogeneous photocatalysis, degradation, herbicides, 2,4-D, tungsten trioxide and titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Tipos de agrotóxicos mais utilizados no Brasil..... | 22 |
| Figura 2. Dinâmica dos agrotóxicos em ecossistema aquático..... | 24 |
| Figura 3. Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenoxiacético..... | 26 |
| Figura 4. Mecanismo de ativação do semicondutor..... | 29 |
| Figura 5. Fórmulas moleculares do TiO ₂ : (A) Rutilo (B) Anatase (C) Bruquita..... | 31 |
| Figura 6. Estrutura hexagonal de poro de SBA-15..... | 34 |
| Figura 7. Esquema de formação das estruturas micelar do direcionador pluronic P123..... | 35 |
| Figura 8. Estrutura química do TEOS..... | 35 |
| Figura 9. Esquema de polimerização do TEOS durante a síntese da SBA-15..... | 36 |
| Figura 10. Esquema típico de síntese pelo método direto de SBA-15 funcionalizada, quanto a adição dos precursores..... | 37 |
| Figura 11. Esquema da síntese da dispersão de nanopartículas de TiO ₂ | 39 |
| Figura 12. Esquema da síntese de nanopartículas de WO ₃ | 40 |
| Figura 13. Esquema da síntese da SBA-15..... | 41 |
| Figura 14. Esquema da síntese das amostras de WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15..... | 42 |
| Figura 15. Esquema do teste catalítico..... | 45 |
| Figura 17. Difrátogramas de raios X em baixo angulo nas amostras WO ₃ e TiO ₂ a 600°C..... | 46 |
| Figura 18a. Difrátogramas de raios X em médio angulo nas amostras WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (25), WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (50) e WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15(75) a 500°C 18b. WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (25), WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (50) e WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15(75) a 600°C..... | 47 |
| Figura 19. Espectro de Raman referente a amostra WO ₃ e TiO ₂ a 500°C e 600°C..... | 48 |
| Figura 20. Espectro de Raman referente a amostra WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (X) a 500°C (a) e 600°C (b)..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. Os espectros de infravermelho das amostras WO ₃ e TiO ₂ a 500°C (a) e 600°C (b)..... | 50 |
| Figura 22. Os espectros de infravermelho das amostras SBA-15 e WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (X) a 600°C..... | 51 |
| Figura 23. Isoterma de Adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores WO ₃ (a), TiO ₂ (b), SBA-15 (c), WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15(25) (d), WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15(50) (e) e WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (75) (f)..... | 52 |
| Figura 24. Fotodegradação do 2,4-D com catalisadores WO ₃ - TiO ₂ - SBA-15 (25) 600°C sob iluminação com luz ultravioleta..... | 57 |
| Figura 25. Cinética de degradação do 2,4-D pelos catalisadores TiO ₂ , WO ₃ , SBA-15 e WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 em 25, 50 e 75 a 500°C (a) e 600°C (b)..... | 58 |
| Figura 26. Gráfico cinético ln (C/C ₀) da amostra WO ₃ -TiO ₂ -SBA -15 (25, 50 e 75) à 600 °C 2,4 D em água sob radiação UV..... | 59 |
| Figura 27. Ciclos catalíticos de fotodegradação da 2,4-D com o catalisador WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15(25)..... | 61 |

LISTAS DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Propriedades físico-química do 2,4 D..... | 25 |
| Tabela 2. Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes..... | 27 |
| Tabela 3. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados..... | 28 |
| Tabela 4. Propriedade texturais dos fotocatalisadores..... | 54 |
| Tabela 5. Valores de gap de energia das amostras..... | 56 |
| Tabela 6. Frequência de turnove (TOF) dos catalisadores empregados na fotodegradação do 2,4 D em água sob radiação UV..... | 60 |

LISTA DE SIGLAS

2,4D – Ácido Diclofenoxiacético

SBA– Santa Barbara Amorfos

OMS– Organização Mundial de Saúde

BV–Banda de valência

BC–Banda de condução

EBG–Band Gap Energy

UV–Ultravioleta

UV–vis - Ultravioleta visível

pH -Potencial de hidrogênio

pKa- Potencial de constante ácida

eV -Eletron volts

POA- Processo avançado oxidativo

SC- Semicondutores

Si- Silício

h⁺ -Buraco

M -Mistura de óxidos

TiO₂ -Dióxido de titânio

WO₃ . Trióxido de tungstênio

CdS-Sulfeto de cádmio

ZnO-Óxido de zinco

H₂O₂ -Peróxido de hidrogênio

O₃ -Ozônio

nm- Nanômetro

TEOS- Tetraortossilicato

P123-Pluronic

V-Vanádio

Cr-Cromo

Zn-Zinco

Ti-Titânio

Ni-Níquel

Mo- Molibdênio

Pt-Prata

mL- Mililitro

HNO₃-Ácido nítrico

HCl- Ácido sulfúrico

μL-Microlitro

K- Potássio

Mg- Magnésio

h -Horas

υ-Estiramento

δ- Flexão angular

% -Porcentagem

s- Segundos

mW- Mega volts

2θ -Dois teta

Min- Minutos

mA -Megaamperes

kv- kilovots

KBr- Brometo de potássio

λ- Lambda

FRX- Florescência de raio X

DRS-Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis

TOF- Frequência de tunorve

Eg-Gap de energia

Bg -Intervalo de banda

BaSO₄ –Sulfato de bário

BET – Brunauer, Emmett e Teller – equação para o cálculo da área superficial.

BJH – Barret, Joinet e Halenda – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos.

Dp – Diâmetro de poros.

DRX – Difração de Raios X.

FTIR –Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química pura e Aplicada).

SBET – Área superficial calculada pela equação BET.

Vp – Volume de poros.

W– Espessura da parede.

a₀-Parametro de rede

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 18 |
| TÓPICO 1..... | 18 |
| 1-INTRODUÇÃO..... | 18 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 21 |
| 1.2.1 OBJETIVO GERAL..... | 21 |
| 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 21 |
| TÓPICO 2..... | 21 |
| 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 2.1 AGROTÓXICOS..... | 22 |
| 2.2 ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO..... | 25 |
| 2.3 PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)..... | 26 |
| 2.3.2 FOTOCATALISE HETEROGÊNEA..... | 28 |
| 2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO..... | 30 |
| 2.5 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO..... | 32 |
| 2.6 PENEIRAS MOLECULARES..... | 33 |
| 2.7 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO DIRETA DOS SÍTIOS CATALÍTICOS NA SBA-15..... | 36 |
| TÓPICO 3..... | 38 |
| 3 REAGENTES E SOLVENTES..... | 38 |
| 3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ | 38 |
| 3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE WO ₃ | 39 |
| 3.3 SÍNTESE DA SBA-15..... | 40 |
| 3.4 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15..... | 41 |
| 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS..... | 42 |
| 3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 42 |
| 3.5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 43 |
| 3.5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 43 |
| 3.5.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS | |

| | |
|---|----|
| (DRS)..... | 43 |
| 3.5.5 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 44 |
| 3.6 TESTE CATALÍTICO..... | 44 |
| TÓPICO 4..... | 45 |
| 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)..... | 45 |
| 4.2 ESPECTRO RAMAN..... | 48 |
| 4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)..... | 50 |
| 4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 52 |
| 4.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (DRS)..... | 55 |
| 4.6 FOTODEGRADAÇÃO E CINÉTICA..... | 56 |
| 4.7 CICLOS CATALÍTICO..... | 61 |
| CONCLUSÕES..... | 62 |
| REFERÊNCIAS..... | 63 |

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho realizado foi dividido em 5 tópicos:

1. Relevância do tema a ser abordado na dissertação, além do objetivo geral e específicos e a estruturação do trabalho;
2. Revisão bibliográfica da situação atual do meio ambiente e dos processos de tratamento de efluentes por fotocatalise;
3. Os procedimentos experimentais utilizados no trabalho;
4. Discussão dos resultados obtidos;
5. Conclusão do trabalho.

TÓPICO 1

1-INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos estão presentes na agricultura e vem desempenhando um papel fundamental no rendimento dos produtos agrícolas, nos últimos anos, devido ao aumento populacional (BAJWA et al, 2014). No entanto, os efeitos causados pelos defensivos agrícolas não devem ser ignorados, visto que o uso intensivo dos produtos químicos nas atividades agrícolas promove contaminação dos recursos hídricos e solos e, por consequência, comprometem a saúde humana e o meio ambiente (I.PAVLOVIC et al, 2005).

Dentre os defensivos agrícolas, os mais comercializados são os herbicidas, que agem matando ou suprimindo plantas daninhas (A. MANTILLA et al, 2009). Neste contexto, destaque-se o uso do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) (A.C.A.RIBEIRO, 2013 e A.F.GAMA et al, 2013), por ser um herbicida de baixo custo e boa seletividade (B.H. HAMEED et al, 2009). No entanto, o 2,4 D é um ácido organoclorado aromático que apresenta grande resistência a água (Z. AKSU et al, 2004 e B.H. HAMEED et al, 2009).

Em virtude da configuração química, o 2,4 D é uma molécula resistente à degradação biológica ou química, permanecendo com toxicidade ativa por longos períodos de tempo no solo e nos reservatórios de água, o que acentua ainda mais seu risco ambiental (T.M. ATAMANIUK et al, 2013; L.W. FIGGS et al, 2000; E. BRILLAS, J.C. CALPE, P.L. CABOT,

1986; D.G. HOOVER, G.E. BORGONOV, S.H. JONES, M. ALEXANDER, 1986; R. RAJESWAI, S. KANMANI, IRAN.2009 e SATO N, MATSUDA et al, 2009). Por isso, a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda como concentração máxima permitida 70 µg/L na água (DUYGU OVA et al, 2013). Além disso, a exposição ao 2,4-D durante longo período pode provocar câncer (V.O. NJOKU, B.H. HAMEED, 2011), distúrbio endócrino e mutação genética em animais (L. DING. et al, 2012).

Recentemente, pesquisas tem se dedicado ao desenvolvimento de técnicas para remediar ou eliminar a presença de pesticidas em água (L. ADAMS, D. LYON, P.J.J ALVAREZ, 2006; LIXIA YANG, et al 2014 e YU CL, et al, 2010). Como por exemplo, degradação biológica (JING-YUN MA. et al, 2012), degradação eletrobiológica (JINGLI ZHANG et al, 2013), oxidação química com peróxido de hidrogênio (CARLA BADELLINO et al, 2006), adsorção (MEGHAD PIRSAHEB et al, 2013 e VINOD K. et al, 2006) e degradação fotocatalítica (YU CL, YU JC, 2009; F. GALINDO-HERNANDEZ, R. GOMEZ, 2011; D.W. BAHNEMANN, M. HILGENDORFF, R. MEMMING, 1997 e A. FUJISHIMA, X. ZHANG, D.A. TRYK, 2008). Nas últimas décadas, a fotocatalise vem sendo bastante estudada para a redução de poluentes orgânicos e inorgânicos da água (V. ILIEV, et al 2010; R.L. ZIOLLI, W.F. JARDIM, 1998) e óxidos semicondutores são normalmente utilizados neste processo (K. NAKATAA, A. FUJISHIMA, 2012).

Quando um semicondutor é irradiado com energia adequada, de acordo com a teoria de bandas, os elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) do semicondutor. Dependendo da separação entre estas bandas (região de energia proibida - Band Gap Energy, EBG), esta promoção de elétrons pode ocorrer sob radiação visível ou sob radiação UV (maior energia). Desta forma, quando um semicondutor recebe energia maior ou igual ao intervalo de energia proibida (EBG), elétrons (e^-) são promovidos para (BC) deixando uma carga positiva (buraco - h^+) na (BV). A carga positiva pode reagir com grupos OH- e/ou H₂O adsorvidos à superfície do semicondutor e formar radicais •OH que podem oxidar matéria orgânica. Com base nisto, água pode ser purificada utilizando um óxido semicondutor sob-irradiação ($h\nu$) (M. YASMINA et al, 2014).

Neste contexto, a utilização de catalisadores heterogêneos semicondutores, como o TiO₂, são largamente utilizados em fotocatalise (M. ANTONOPOULOU, I, 2015; LI, FT et al, 2011 E K.LV, J.LI, X.QING;W.LI; 2011). O dióxido de titânio é um material promissor devido

à baixa toxicidade, estabilidade química, fotoquímica, baixo custo e alta atividade fotocatalítica (PELAEZ, M et al, 2012).

Várias estratégias têm sido exploradas para melhorar a eficiência do TiO₂ sob radiação visível. Contudo, destaca-se o acoplamento de semicondutores, como ZnO/TiO₂ (U.G.AKPAN, B.H.HAMEED, 2010; PENG, S et al, 2013), CdS/TiO₂ (X.Z. LI et al, 2001) e WO₃/TiO₂ (A.K.L. SAJJAD et al, 2010; T.Y. KWON, et al, 2000; A.K.L. SAJJAD, S. SAJJAD, F. CHEN, J. ZHANG, 2011; K. LV, et al 2011; M. ISMAIL, L. BOUSSELMI, O. ZAHRAA, 2011 e GEORGIEVA, J, 2012). O acoplamento de semicondutores com menores níveis de energia das bandas de condução e valência, em relação ao TiO₂, promove uma transferência de elétrons e buracos entre os dois materiais em direção oposta, reduzindo a recombinação das cargas de ambos (ABE.R; et al 2008).

De acordo com a literatura o trióxido de tungstênio (WO₃) é um dos semicondutores de grande potencial por apresentar propriedades adequadas, que incluem boa estabilidade térmica e química, boa absorção da radiação solar (baixo gap de energia; 2,6 eV), o que permite a absorção da radiação visível. Sendo usado na decomposição de poluentes orgânicos (ABE.R et al, 2008 e SAYAMA et al, 2010).

Embora os óxidos semicondutores apresentarem elevada atividade fotocatalítica, do ponto de vista catalítico, as nanopartículas são difíceis de serem recuperadas por filtração ou centrifugação depois da reação. Em meio aquoso, as nanopartículas aglomeram-se resultando em uma queda da atividade catalítica, e mesmo nanoparticuladas, ainda apresentam área superficial moderada. Tais problemas podem ser minimizados suportando as nanopartículas em suporte adequado, tal como SBA-15 (S.M.POURMORTAZAVI et al, 2014; U.M.GARCIA et al, 2012 e Y.D.HOU, 2008).

Neste cenário, a SBA-15, sintetizada inicialmente por Zhao e colaboradores, é largamente estudada (C.DU, G. YI, Y. SU, Z. LIU, 2012; G.E. LUZ, et al 2013; P.T.T. THUN. et al 2010; C.M.A. PARLETT, et al 2014; A. GARCIA-TRENCO, A. MARTINEZ, 2013; G.E LUZ, et al 2011; M.N. BARBOSA, et al 2011 e LUZ JR, et al, 2009), por ser uma peneira molecular mesoporosa (diâmetro médio: 3 a 10 nm) com estrutura de poros unidirecionais, elevada área superficial (700 a 900 m²/g) e boa estabilidade térmica e hidrotérmica (P.T.T. THUN. et al 2010; C.M.A. PARLETT, et al 2014). Ela é uma sílica amorfa com poros ordenados hexagonalmente, que não apresenta atividade catalítica, sendo normalmente necessária a inserção de sítios ativos em sua superfície, quando empregada em catálise (LUZ

JR, et al 2009). Diante do exposto, este trabalho objetivou sintetizar e caracterizar as nanopartículas de WO_3/TiO_2 suportadas em SBA-15 para avaliar a fotodegradação do 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) sob radiação ultravioleta (UV).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de WO_3/TiO_2 suportadas em SBA-15 para avaliar a fotodegradação do 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) sob radiação ultravioleta (UV).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar o material heteroestruturado do tipo WO_3/TiO_2 -SBA-15 com razão molar Si/M fixa de 25;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica do WO_3/TiO_2 -SBA-15 na fotodegradação do 2,4 diclorofenoxiacético sob radiação UV;
- ✓ Determinar a influência da concentração do catalisador na atividade catalítica do WO_3/TiO_2 -SBA-15 sobre a fotodegradação do 2,4 diclorofenoxiacético;
- ✓ Realizar o estudo cinético dos testes catalíticos.

TÓPICO 2

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

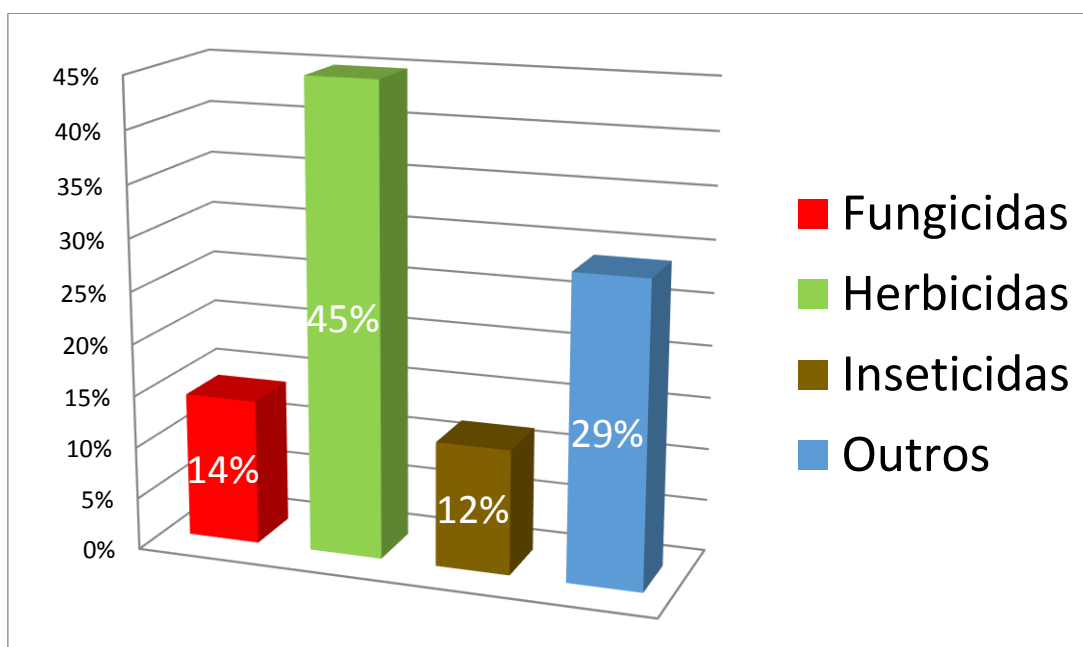
Neste tópico será apresentado uma revisão bibliográfica abrangendo alguns aspectos como meio ambiente, poluição pelos herbicidas (2,4D) e a fotocatalise. Além disso, alguns aspectos serão apresentados sobre o método de síntese de impregnação direta das nanopartículas na SBA-15.

2.1 AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos são substâncias com finalidade de uso no controle de pragas na agricultura para aumentar a demanda de alimentos, onde seu uso tem sido muito intensificado. Os pesticidas, muitas vezes são utilizados de forma indiscriminada produzindo sérios problema ao meio ambiente. Para amenizar esses problemas pesquisas de monitoramento e a análise desses componentes tem sido feita nos mais diversos ambientes, como por exemplo, ambiente aquático (SILVA, 2012 e ARAÚJO, 2011). Vários termos são utilizados para os agrotóxicos, tais como: defensivos agrícolas, biocidas, praguicidas, remédios de plantas, venenos, pesticidas, onde o último é bastante utilizado na literatura internacional (ALMEIDA, 2010).

Atualmente, os defensivos agrícolas podem ser classificados como inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), desfolhantes (controle de folhas indesejadas), raticidas (controle de roedores), herbicidas (controle de plantas invasoras), dentre outras (RAMANI, 2011). Os principais agrotóxicos mais utilizados no Brasil estão ilustrados na figura 1.

Figura 1. Tipos de agrotóxicos mais utilizados no Brasil.



FONTE: ANVISA, 2013.

No Brasil a utilização dos herbicidas é muito intensa (figura 1) devido ao seu uso na agricultura (cultivo de trigo, milho, cereal e culturas semelhantes, para impedir o crescimento de erva daninhas (LAGALY, 2011).

Segundo Oliveira e Brighenti (2011), conforme a constante de ionização os herbicidas podem ser classificados em:

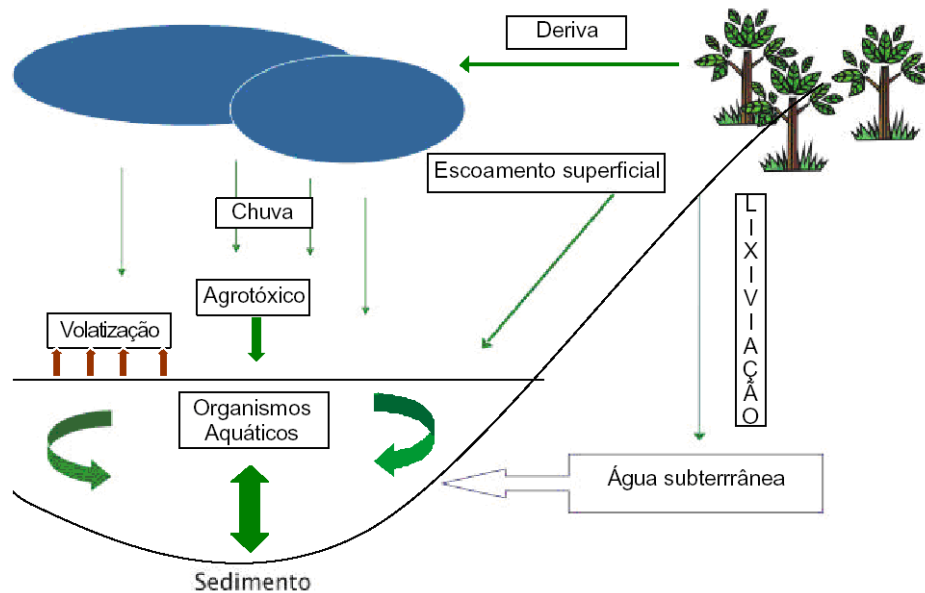
- Herbicidas ácidos: são aqueles cujas formas moleculares são capazes de doar um próton e formar íons carregados negativamente (ânions);
- Herbicidas básicos: são aqueles cujas formas moleculares são capazes de receber prótons e formar íons carregados positivamente (cátions).

Na forma aniônica, o herbicida terá mais chance de ser transportado livremente através do solo, a não ser que sofra reações de complexação. Já a forma catiônica (herbicidas básicos) implica em maior tendência de adsorção ao solo e não sendo transportado para outras partes do ambiente.

A comunidade científica tem uma grande preocupação na utilização de agrotóxicos e seus possíveis efeitos a saúde humana e o meio ambiente, principalmente em relação aos recursos hídricos. Diversos estudos comprovaram a presença de agrotóxico nos sistemas hídricos, potencialmente contaminados destinados ao consumo humano, principalmente próximo de região agrícola que intensificam o seu uso (CABRERA et al, 2008; CRUTZMACHER et al, 2008; SOARES e PORTO, 2012).

Estudos demonstram que a utilização de agrotóxicos nas plantas tem como destino final o solo (cerca de 50% da dose aplicada). Após chegarem ao solo os produtos podem ter seu destino influenciado por três formas principais de transporte: lixiviação, escoamento superficial e volatilização. Ainda que três formas principais de transporte de agrotóxicos possam parecer independentes, não acontece na prática. Em geral, essas formas de transportes estão inter-relacionadas conforme a figura 2 (MARTINS, 2010; SCORZA JÚNIOR e REITANO, 2012).

Figura 2. Dinâmica dos agrotóxicos em ecossistema aquático.



Fonte: BEDOR, 2008.

A lixiviação dos agrotóxicos através dos solos pode causar a contaminação dos lençóis freáticos, cuja descontaminação apresenta muitas dificuldades. As atividades agrícolas relacionadas ao modelo de produção predominante são responsáveis por grande parte dos problemas dos recursos hídricos, como por exemplo, o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos que destrói a cobertura vegetal dos solos para plantas, a não preservação das matas ciliares e das vegetações protetoras de nascentes (GOMES et al, 2008; TAVANTI et al 2009; LOUENÇATO, 2010; SCORZA e REGITANO, 2012).

Outro transporte que acontece na superfície do solo juntamente com a água das enxurradas é o escoamento superficial que corresponde ao transporte dos pesticidas através da água na superfície do solo, que poderá ter destino final em lagos e rios, ocasionando suas contaminações (MARTINS, 2010; SCORZA e REGIANO, 2012).

Dependendo das características físico-químicas dos pesticidas seus resíduos podem se ligar tanto ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento ou ser absorvido por organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos e/ou metabólico podem também retornar a atmosfera por volatilização. Assim, fica claro que há uma interação contínua dos agrotóxicos sedimentos e a água. Desta interação, pode produzir inclusive maior tempo de exposição dos organismos aquáticos aos compostos tóxicos. Os agrotóxicos presentes em corpos d'água podem penetrar nos organismos aquáticos (MARITINI, 2010).

2.2 ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético comumente conhecido como 2,4D é um dos herbicidas mais comuns e antigos do mundo. Desenvolvido na década de 40 foi verificado que esse organoclorado tinha potencial para afetar os processos de crescimento de plantas de um modo semelhante aos reguladores de crescimento natural, razão pela qual o produto foi descrito como “hormonal”. Após a década de 40, vários grupos continuaram a pesquisar o produto e determinaram seu uso como herbicida (GREENE,R.P; et al, 2005). Este herbicida atualmente, destaca-se na utilização na indústria e na agricultura, devido as suas propriedades físico-químicas (Tabela 1) (LEMUS, M.A, 2008).

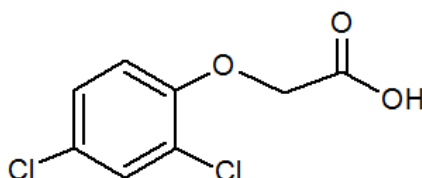
Tabela 1. Propriedades físico-química do 2,4 D.

| | |
|---|----------------------|
| Massa molar (g/mol) | 221,03744 |
| Fórmula molecular | $C_8H_6Cl_2O_3$ |
| Solubilidade em água a 25°C (mg /L) | 900 |
| Solubilidade em metanol 19,7 a 20,3°C (g/L) | 392,8 |
| Volume molar (cm ³) | 148,2 |
| Ponto de fusão (°C) | 162,8 |
| Ponto de ebulição (°C) | 345,6 |
| Cor | Branco |
| Textura | Cristalino |
| Refratividade molar (cm ³) | 48,91 |
| Área superficial polar (A) | 35,53 |
| Densidade absoluta (g/cm ³) | 1,488 |
| Pressão de vapor (mmHg a 25°C) | $2,31 \cdot 10^{-5}$ |
| PKa | 2,8 |
| CAS | 95-75-7 |

Fonte: CASTRO, 2010.

O 2,4 D é bastante utilizado no Brasil e encontra-se na classe 1 de toxicidade, ou seja, extremamente tóxico. Sua fórmula estrutural está representada na figura 3.

Figura 3. Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenoxiacético.



Fonte: Dados da pesquisa.

Devido a sua configuração química, o 2,4 D é uma molécula resistente à degradação biológica ou química, permanecendo com toxicidade ativa por longos períodos de tempo no solo e nos reservatórios de água, o que provoca risco ambiental (T.M. ATAMANIUK, et al (2013); L.W. FIGGS, et al 2000); E. BRILLAS, J.C. CALPE, P.L. CABOT, 1986; D.G. HOOVER, G.E. BORGONOV, S.H. JONES, M. ALEXANDER, 1986; R. RAJESWAI, S. KANMANI, IRAN.2009 e SATO N, MATSUDA ET AL, 2009). Além disso, ele é solúvel em água e devido ao seu baixo valor de pKa (2,73) existe predominância na forma aniônica, que pode afetar a vida aquática nos corpos d'água e dificulta o ecossistema. Esse herbicida aniônico é preocupante, porque ele é fracamente retido pela maioria dos solos e, portanto, pode mover-se rapidamente em soluções, levando a contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Deste modo, os efluentes de água podem contaminar os reservatórios de água potável afetando a saúde humana (BERRERA. A et al, 2012 ; El SECK et al, 2012).

A exposição ao 2,4-D durante longo período pode provocar câncer (V.O.NJOKU, B.H, HAMEED, 2011), distúrbio endócrino e mutação genética em animais (L. DING, X. LU, H. DENG, X. ZHANG, 2012). Portanto, o desenvolvimento eficaz do processo de degradação para este herbicida é muito importante. De acordo com XUANNENG LIU E COLABORADORES, (2013) a fotocatalise apresenta elevado interesse devido à alta eficiência e não prejudica o meio ambiente.

2.3 PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Nos efluentes industriais agrícola vem sendo realizado diversos estudos de forma isolada para o tratamento dos compostos organoclorados. Os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. De maneira geral, procura-se uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim, a sua completa mineralização (ALMEIDA, 2010).

Entre os processos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA), têm sido uma das alternativas promissora para tratamento de muitos compostos orgânicos. Esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente aos radicais hidroxilas (ALMEIDA, 2011). Esse radical apresenta potencial de oxidação de 2,80 V, sendo menor que apenas do flúor, que é de 3,03 V, como representado na tabela 2. A radical hidroxila apresenta como vantagem, além do seu alto poder oxidativo, e sua alta reatividade, e baixa seletividade, podendo assim, destruir poluentes orgânicos que não são degradados com facilidade por tratamento convencional (MALATO et al, 2002; KUNG et al, 2002).

Tabela 2. Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

| Agente Oxidante | Potencial de Oxidação (V) |
|-------------------------------|---------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxila | 2,80 |
| Oxigênio atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peroxido de hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,36 |
| Iodo | 0,54 |

Fonte: TITUS, 2004.

Os POAs podem ser divididos em homogêneo e heterogêneo com ou sem uso de radiação UV, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

| Sistemas | Tipos |
|--------------|---|
| Homogêneos | H ₂ O ₂ ; O ₃ ; FENTON; (combinados ou não UV); UV |
| Heterogêneos | H ₂ O ₂ /SC; H ₂ O ₂ /SC/UV |

Fonte: ANDREOZZI et al, 1999.

Entre as POAs a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, principalmente nas últimas décadas, na aplicação do processo de descontaminação ambiental.

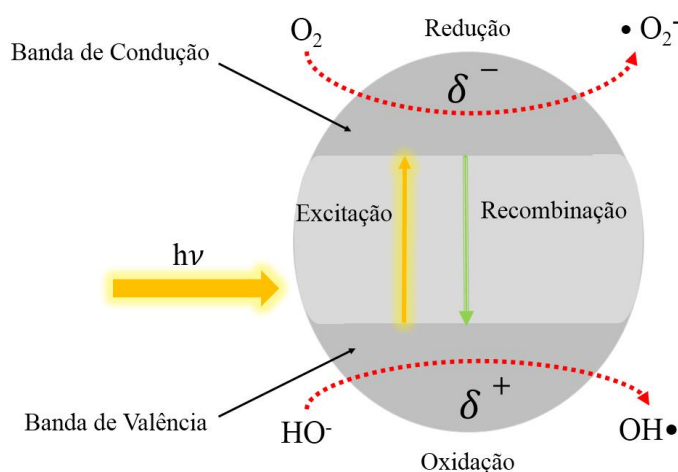
2.3.2 FOTOCATALISE HETEROGÊNEA

A União Internacional da Química Pura (IUPAC) define o termo fotocatalise heterogênea como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação (ALMEIDA, 2011).

Os semicondutores são materiais cristalinos que apresentam potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido as suas estruturas eletrônicas que são caracterizadas por possuir duas bandas de energia não muito distintas. Assim, o uso de semicondutores de óxidos de metal é utilizado na decomposição de contaminantes orgânicos com energia solar para preservar e limpa o meio ambiente aquático (H.TONG, et al, 2012).

Um bom fotocatalisador deve absorver a luz de forma eficiente, de preferência na região do UV visível ou próximo do espectro eletromagnético (HAMKOUN.A et al, 2014). Quando a radiação tem uma energia igual ou superior do que energia proibida do semiconductor, a radiação é absorvida. Quando isto ocorre, os elétrons são transferidos da banda de valência para banda de condução, dando origem a um buraco de elétrons. A carga criada, com a transferência de elétrons, vai migrar para a superfície do semiconductor em uma reação exotérmica, que ocorre muito rápido (Figura 4).

Figura 4. Mecanismo de ativação do semiconductor.



Fonte: MENESES, 2015.

Quando os buracos de elétrons atingem a superfície, ou eles recombinaem ou participam de reações de oxidação/redução com várias espécies química já que a lacuna de elétrons na banda de valência tem propriedades oxidativas e do elétron na banda de condução é redutora. As reações dão origem a eliminação dos contaminantes que ocorrem na interfase sólido-líquido irradiado (ALMEIDA.M.K, 2011).

A aplicação da fotocatalise parece ser uma forma mais atraente que os métodos químicos convencionais de oxidação para decomposição de compostos tóxicos. Isto deve-se ao fato dos óxidos semicondutores possuírem as seguintes características:

- Baratos;
- Não tóxicos;
- Elevada área superficial;
- Terem os espectros de absorção largos e com elevados coeficientes de absorção;
- Exibirem propriedades ajustáveis que podem ser modificadas por redução do tamanho, dopagem, sensibilizadores, etc.
- Capacidade de uma utilização prolongada sem perda substancial da sua atividade fotocatalítica (CHATTERJEE, D. E DASGUPTA S, 2005).

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

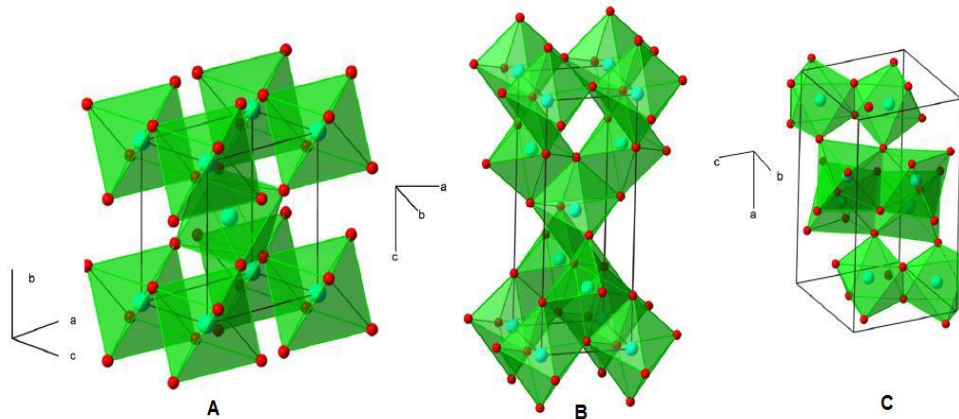
O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais utilizado em fotocatalise heterogênea por apresentar propriedades que favoreçam sua utilização (ativação por luz solar, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, pouca toxicidade e insolubilidade em água (HFXU, G. et al, 2006).

Os fatores que influenciam a eficiência da fotocatalise do TiO_2 são (DI PAOLA, A, 2008):

- O tamanho das partículas;
- As propriedades de superfície;
- As fases cristalinas.

O dióxido de titânio apresenta três fases cristalinas alotrópicas: o rutilo (estrutura tetragonal), anatase (estrutura tetragonal) e a brookite (estrutura ortorrômbica). Conforme a Figura 5.

Figura 5. Fórmulas moleculares do TiO₂: (A) Rutilo (B) Anatase (C) Bruquita.



Fonte: COSTA, 2013.

O rutilo é fase termodinamicamente estável e a anatase e a brookite são fases metaestáveis e transformam-se, irreversivelmente, em rutilo quando aquecidos. A brookite pura, sem rutilo ou anatase, é bastante difícil de sintetizar (DI PAOLA, A, 2008). A forma cristalina anatase é quimicamente estável, não tóxica, abundante, barata e é ativada como fotocatalisador em processos de oxidação. Em diversos trabalhos realizados no âmbito da aplicação fotocatalítica do TiO₂ a anatase é a mais eficiente, como fotocatalizador, que o rutilo e a brookite (CHATTERJEE, D. E DASGUPTA S, 2005).

Porém, este semicondutor apresenta algumas desvantagens quando utilizado isoladamente, tais como elevada taxa de recombinação relativa ecb^-/hvb^+ e larga banda de energia (K. NAKATAA, A. FUJISHIMA, 2012). Além disso, o TiO₂ absorve apenas comprimentos de onda menores que 380 nm, que corresponde ao aproveitamento de 5% no espectro solar, apresentando baixa eficiência sob radiação solar direta (U.G.AKPAN, B.H.HAMEED, 2010).

O acoplamento de semicondutores é uma das estratégias mais explorada para melhorar a eficiência do TiO₂ sob radiação visível, pois utiliza menores níveis de energia das bandas de condução e valência, promovendo uma transferência de elétrons e buracos entre os dois materiais em direção oposta, além de reduzir a recombinação das cargas dos semicondutores (ABE.R; et al, 2008), Como por exemplo WO₃/TiO₂ (A.K.L. SAJJAD, et al, 2010; T.Y.

KWON, et al, 2000; A.K.L. SAJJAD, et al, 2011; K. LV. et al, 2011; M. ISMAIL. et al, 2011 e GEORGIEVA, J. et al, 2012).

2.5 TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Atualmente, o trióxido de tungstênio (WO_3) apresenta grande potencial de aplicações em vários campos das ciências e tecnologia (M, KOVENDHAN et al, 2011; L.YANG et al, 2012). Além de possuir ampla energia de band gap (2,6 -3,6 eV) é um dos mais importantes óxidos semicondutores do tipo-n (S.DABBOUS, T.B, 2009).

O WO_3 é um fotocatalisador, sob luz visível, que absorve radiação até cerca de 480 nm. No entanto, apresenta geralmente uma reduzida atividade fotocatalítica devido à elevada taxa de recombinação dos fotogerados pares elétrons/buracos e/ou à reduzida taxa de transferência de elétrons para o O_2 (DI PAOLA et al, 2012). Assim, o WO_3 é um aditivo promissor para o TiO_2 , uma vez que pode modificar as suas propriedades fotoquímicas de forma favorável à redução das taxas de recombinação (GIORGIEVA et al, 2012) e pode mudar a sua banda de absorção de luz do UV próximo ao visível (LI, X et al, 2001).

Estudos realizados, usando WO_3 impregnando no TiO_2 , têm apresentado bons resultados, comparativamente com outros fotocatalisadores. Na visão de Georgieva e colaboradores (2012), a impregnação de TiO_2 com WO_3 promoveu o aumento da atividade fotocatalítica de amostras de WO_3 . No trabalho de Li e colaboradores (2001) a fotoatividade do $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ foi significativamente superior ao TiO_2 puro. Para Song e colaboradores (2006) foi possível melhorar a atividade fotocatalítica do $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ em relação ao TiO_2 puro, quer por radiação visível, quer por radiação UV. Neste caso, o WO_3 impediu o crescimento das partículas do TiO_2 e a transformação da anatase a rutilo, após calcinação acima de 600°C.

Por mais que apresentem uma elevada atividade fotocatalítica, os óxidos semicondutores apresentam algum problema do ponto de vista catalítico:

- ✓ As nanopartículas são difíceis de serem recuperadas por filtração ou centrifugação depois da reação;
- ✓ Em meio aquoso, elas aglomeram-se resultando em uma queda da atividade catalítica;
- ✓ Mesmo nanoparticuladas ainda apresentam área superficial moderada.

2.6 PENEIRAS MOLECULARES

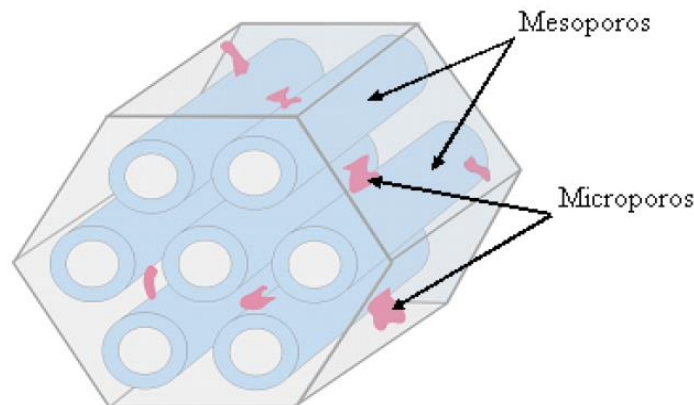
O reino mineral é abundante em materiais porosos. Porém, muitas vezes os poros são imperceptíveis ao olho humano por possuírem diâmetros em escala nanométrica (MASCARENHAS, OLIVEIRA & PASTORE, 2001). Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), esses materiais porosos podem ser classificados pelo diâmetro dos poros (D_p):

- Peneiras moleculares microporosas: $D_p \leq 2\text{nm}$
- Peneiras moleculares mesoporosas: $2\text{nm} < D_p \leq 5\text{nm}$
- Peneiras moleculares macroporosas: $D_p > 2\text{nm}$

Os materiais mesoporosos possuem uma vasta aplicação como suporte catalíticos e adsorventes em diversas aplicações industriais. Estes materiais são tipicamente amorfos ou sólidos para cristalinos (BECK, VARTULI & ROTH, 1992) e, existem três tipos principais, que diferem quanto a obtenção da mesofase. O primeiro tipo é a família M41S, que inclui as fases hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50); o segundo envolve uma interação entre espécies surfactantes e espécies inorgânicas neutras; e o terceiro, a família SBA, é obtido empregando copolímeros di e triblocos anfifílicos, como moldes (templates) (GRECCO, RANGEL & URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Entre os tipos de materiais mesoporosos, a SBA-15 vem recebendo maior atenção entre os materiais, em virtude de sua estrutura de mesoporos unidimensionais altamente ordenado e interligados por microporos, elevado diâmetro médio de poros, além de possuir grande estabilidade térmica e hidrotérmica conforme a Figura 6 (LUZ JR., 2010).

Figura 6. Estrutura hexagonal de poro de SBA-15.



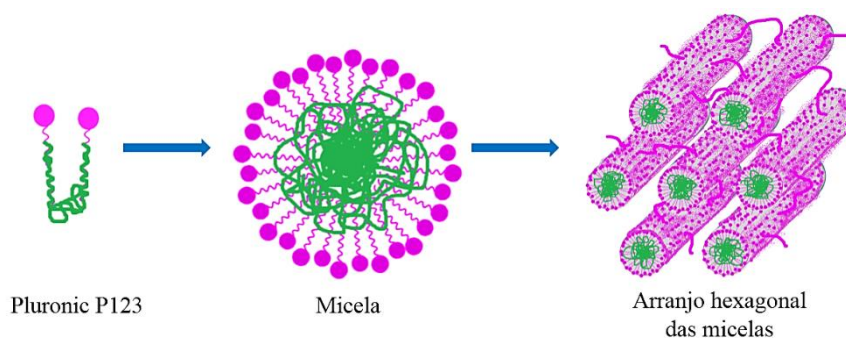
Fonte: LUZ JR., 2010.

Entretanto, materiais constituídos por sílica são de uso limitado para aplicações catalíticas devido à falta de sítios ativos. (LIN et al., 2011). Desta forma, há a necessidade de incorporação de um heteroátomo para criação de sítios ativos, e conseqüentemente, aplicação como suporte e catalisador (OLIVEIRA, 2014).

Considerando os mecanismos propostos para a formação da SBA-15, o mais utilizado é o estabelecido primeiramente por Zhao et al. (1998), que consiste em empregar o surfactante pluronic P123 em solução fortemente ácida, para a formação de micelas que posteriormente orientará os mesoporos para uma simetria hexagonal $p6mm$ em uma hidrólise do precursor inorgânico tetraetilortosilicato (TEOS).

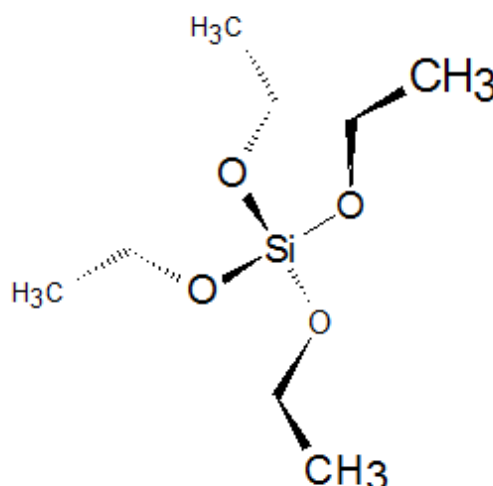
O surfactante copolímero tribloco pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), em que EO representa o óxido de etileno e PO representa o óxido de propileno), é utilizado para sintetizar a SBA-15 por possuir razões menores de EO/PO em relação a outros surfactantes, o que leva a constituição de micelas que conduzem a formação desejada da SBA-15, além de possuir características anfifílicas, disponibilidade comercial, baixo custo e biodegradabilidade (GONÇALVES et al., 1993 e ZHAO et al., 1998a, b). No caso do precursor de sílica, o TEOS é utilizado devido a produção de um material de alta pureza e uma facilidade de dopagem com qualquer material por conta das baixas temperaturas envolvidas. Nas Figura 7 e 8 são expostas as estruturas micelar do direcionador pluronic P123 e química do TEOS, respectivamente.

Figura 7. Esquema de formação das estruturas micelar do direcionador pluronic P123.



Fonte: MENESES, 2015.

Figura 8. Estrutura química do TEOS

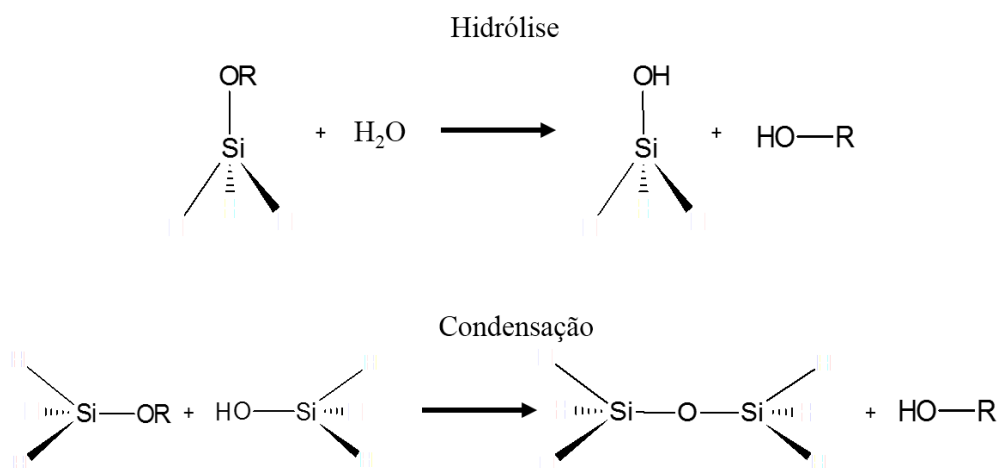


Fonte: Dados da pesquisa.

Na síntese, o tetraetilortosilicato (TEOS) é hidrolisado e depois condensado formando os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Na etapa de hidrólise (Figura 9), as unidades monoméricas do TEOS são adsorvidas nas micelas esféricas do surfactante, onde sofrem hidrólise. A natureza hidrofílica das espécies silicosas resultantes, favorecem a sua migração sobre a superfície das micelas, onde começam a segunda etapa, a condensação. Na etapa de condensação (Figura 9), que ocorre sob tratamento térmico, é provocado o aumento no tamanho das micelas bem como,

uma mudança na forma destas, passando de esféricas para cilíndricas, especialmente sob 70°C (MESA & GUTH, 2008).

Figura 9. Esquema de polimerização do TEOS durante a síntese da SBA-15.



Fonte: MENESES, 2015.

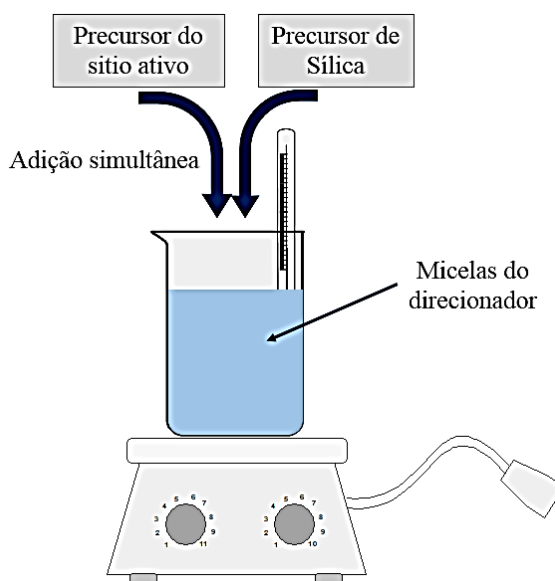
Com o aumento da temperatura, geralmente até 100 °C, os aglomerados do colóide irão se agregar e fundir formando micropartículas líquidas, que com o passar do tempo, permanecendo sob tratamento térmico, irão solidificar. As características finais do material, são adquiridas com a calcinação onde ocorre a decomposição térmica do copolímero de blocos. Os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 são originados após a decomposição da parte óxido de polietileno (PEO) do copolímero enquanto a mesoporosidade é formada pela decomposição do óxido polipropileno. (MESA & GUTH, 2008).

2.7 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO DIRETA DOS SÍTIOS CATALÍTICOS NA SBA-15..36

Para modificar as propriedades dos materiais mesoporosos, como a SBA-15, recorre-se, usualmente, a métodos que possibilitem a incorporação de átomos ou grupos de átomos (sítios ativos) na rede de sílica, objetivando obter materiais mesoestruturados semelhantes ao silício, mas, com novas propriedades (SOLANGE, 2009). Um desses métodos é o método direto (figura

10) que consiste em um procedimento de síntese em que ocorre a condensação do precursor do sítio ativo, junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante, antes da etapa de síntese hidrotérmica (ARAÚJO, 2013).

Figura 10. Esquema típico de síntese pelo método direto de SBA-15 funcionalizada, quanto a adição dos precursores.



Fonte: MENESES, 2015.

O método direto tem sido estudado por muitos pesquisadores na impregnação de sítios ativos da estrutura da SBA-15. Como por exemplo, Mouli e colaboradores (2013) impregnaram Zr, Ti e Ti-Zr em SBA-15 para investigar a influência do heteroátomo durante o tratamento hidrotérmico com posterior impregnação por Ni-Mo. Já Zhang e colaboradores (2008) impregnaram Cr e observaram que a medida que se aumenta a quantidade de material ativo (Cr), ocorre uma redução no ordenamento dos mesoporos. A pesquisa de Piumetti e colaboradores (2010) e Piumetti e colaboradores (2011) investigaram a impregnação de V na SBA-15 para decomposição catalítica de diclorometano e obtiveram bons resultados. Grzechowiak e colaboradores (2011) sintetizaram os suportes Al-SBA-15 e Zr-SBA-15 pelo

método direto para melhor ancorar os sítios ativos de Pt, para teste na hidroconversão de 1-metilnaftaleno.

TÓPICO 3

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas na síntese, caracterização e testes fotocatalíticos realizados neste trabalho, para melhor compreensão e reprodução dos experimentos desenvolvidos.

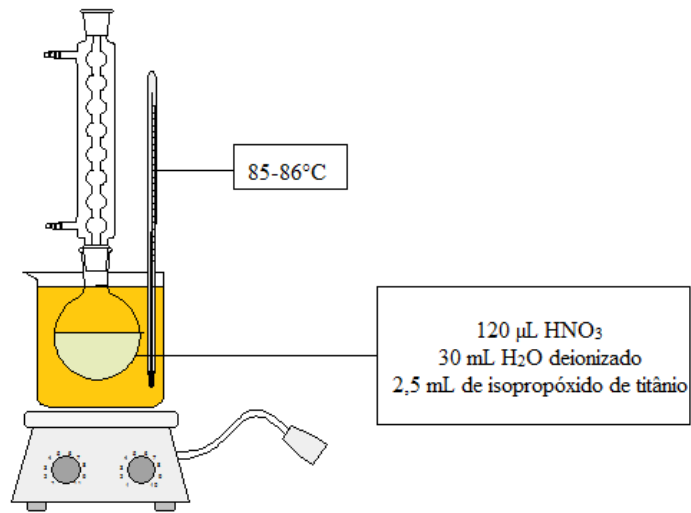
3 REAGENTES E SOLVENTES

- Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%);
- Isopropóxido de Titânio (Aldrich, 99,999%);
- Pluronic P123 (Aldrich);
- Tungstato de sódio dihidratado (Aldrich, 99%);
- Ácido oxálico (Dinâmica, 98%);
- Água deionizada;
- Ácido Clorídrico (HCl, Vetec, 37%)
- Ácido Nítrico (HNO₃, Vetec, 65%);
- Álcool Etílico (Dinâmica, 95%),
- Solução de herbicida – 2,4 D (Aldrich, 95%).

3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

Para obtenção das nanopartículas de TiO₂ foi utilizado o método hidrotermal baseado no sistema de refluxo (Figura 11). Onde foram utilizados 120 µL de Ácido Nítrico (HNO₃), pureza 65% (Vetec), sendo dissolvido em 30 mL de água deionizada mantido a 86°C em banho de óleo. Em seguida, adicionou-se 2,5 mL do precursor isopropóxido de titânio (Ti {OCH (CH₃)₂}₄), pureza de 99% (Sigma-Aldrich), a mistura. O sistema permaneceu sob refluxo por 12 horas. Depois o material foi submetido a 60°C e subdividido em 2 amostras para serem calcinadas, uma em 500°C e outra a 600°C, com fluxo de ar sintético durante 4 horas.

Figura 11. Esquema da síntese da dispersão de nanopartículas de TiO_2 .

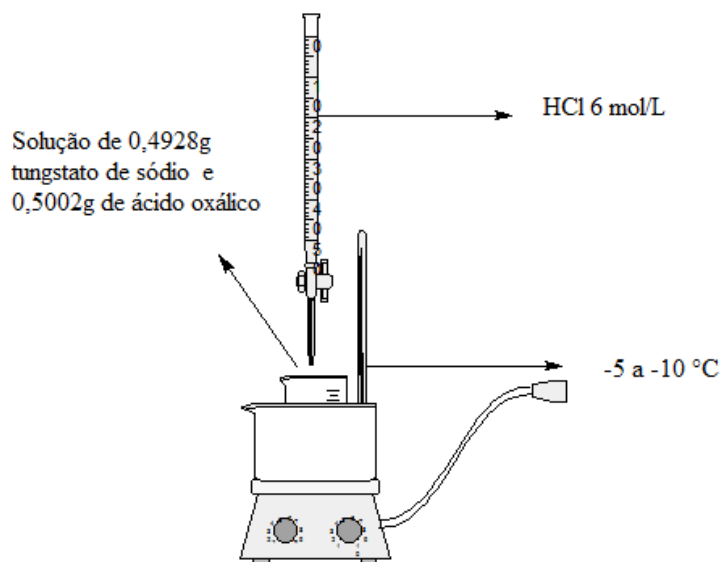


Fonte: Dados da pesquisa.

3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE WO_3

A fim de obter as nanopartículas de WO_3 foi utilizado o método de co-precipitação (Figura 12), baseado no seguinte experimento: adicionou-se 30-50 mL de ácido clorídrico (HCl) 6 mol/L, gota a gota, em 100 mL da solução contendo 0,4928g do precursor tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pureza 99% (Sigma-Aldrich), e 0,5002g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), pureza 98% (Dinâmica), em -10 e -5 °C sob agitação constante. Depois armazenou-se as nanopartículas de WO_3 com temperatura de -28 °C. Em seguida, o material foi submetido a 60 °C e subdividido em 2 amostras para serem calcinadas, uma em 500 °C e outra a 600 °C, com fluxo de ar sintético durante 4 horas.

Figura 12. Esquema da síntese de nanopartículas de WO_3 .

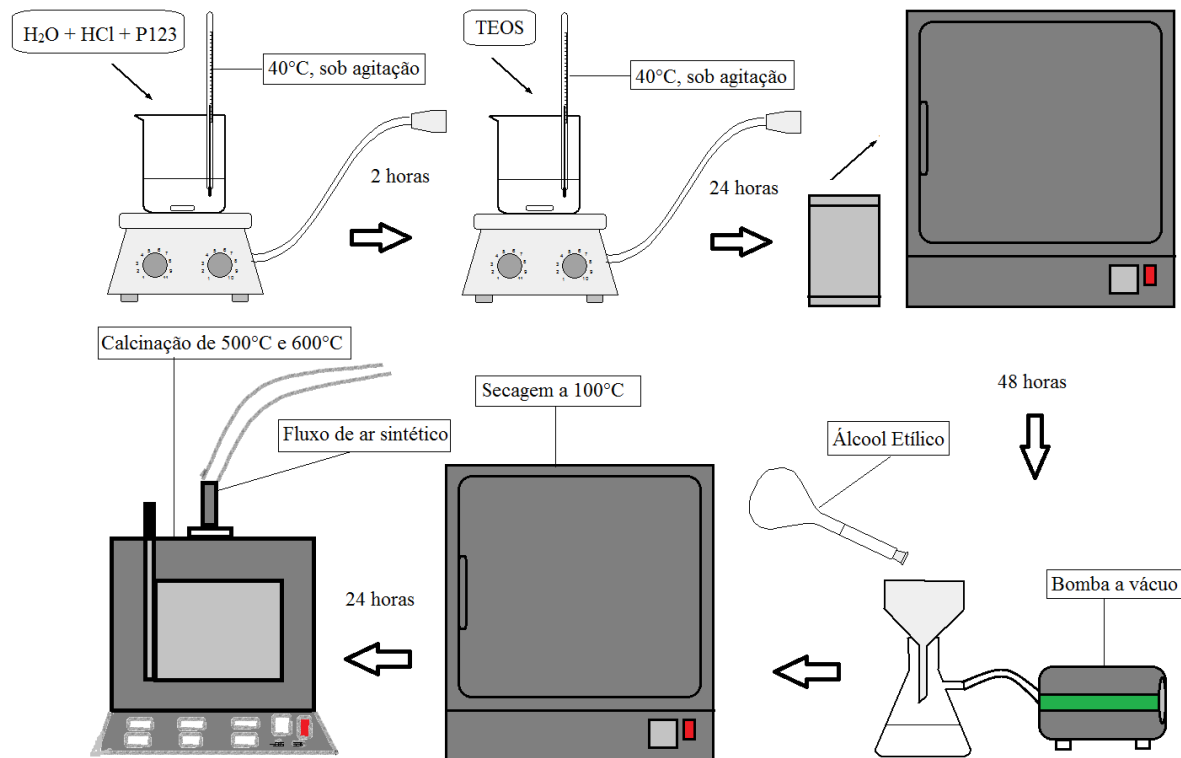


Fonte: Dados da pesquisa.

3.3 SÍNTESE DA SBA-15

A obtenção da sílica mesoporosa SBA-15 pelo método hidrotermal (Figura 13) é descrito por Zhao e colaboradores. Utilizando as seguintes razões molares: 1,0 tetraetilortosilicato ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) representado por TEOS, pureza de 98% (sigma–Aldrich), 2,75 ácido clorídrico (HCl), pureza de 37% (Vetec), 166 água deionizada (H_2O). Inicialmente, o copolímero tribloco, PE-PO-PE (peso molecular 5800), pureza de 97% (sigma–Aldrich), denominado de pluronic P123, foi dissolvido na água deionizada e HCl. Após 2 horas o TEOS foi adicionado a mistura a 40°C durante 2 horas sob agitação constante. Esta mistura foi mantida a 40°C por 24 h sob agitação constante. Após este processo, o gel formado foi adicionado no recipiente de teflon com capacidade 200 mL. Esta mistura pré-formada foi transferida para uma autoclave inoxidável, que foi selada em um sistema hidrotermal a 100°C durante 48 horas. Esta amostra obtida foi lavada e filtrada com 50 mL de álcool etílico diversas vezes, e calcinada a 500°C e 600°C por 4 h sob refluxo de ar para remoção do copolímero tribloco e obter um pó branco.

Figura 13. Esquema da síntese da SBA-15.



Fonte: Dados da pesquisa

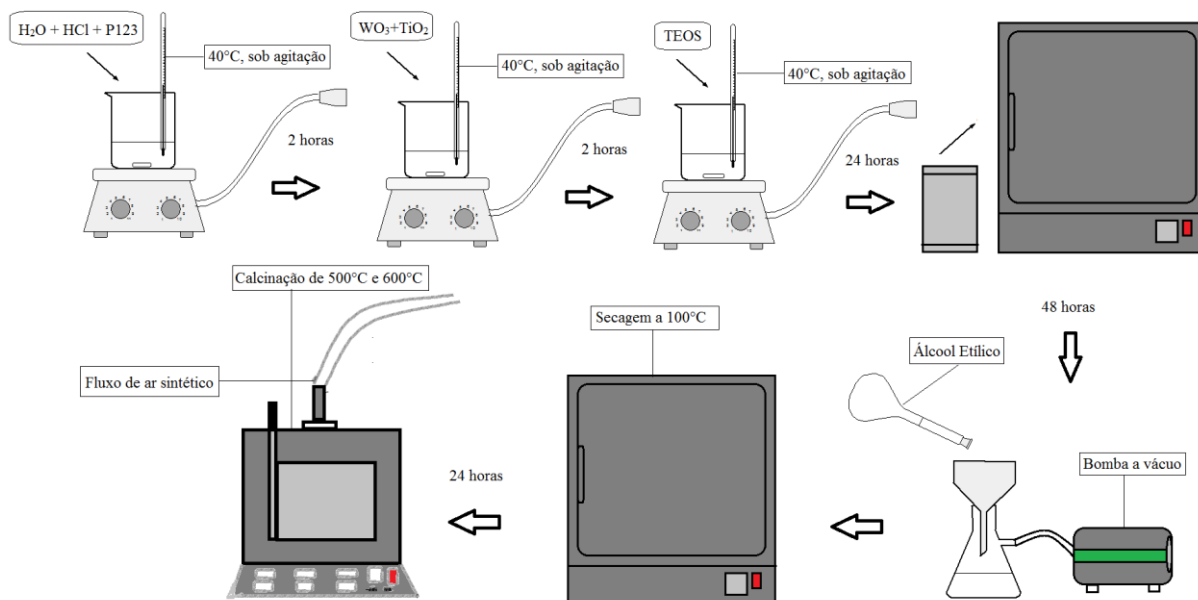
3.4 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE WO_3 - TiO_2 -SBA-15

Para a síntese das amostras de WO_3 - TiO_2 -SBA-15 inicialmente foi calculado uma razão molar fixa, para alcançar uma melhor proporção de impregnação dos óxidos na SBA-15, $Si/M=25$, onde M é uma constante 0,04 M obtida a partir da quantidade molar ($NW+N_{Ti}$) numa variância de WO_3 e TiO_2 à 25%, 50% e 75% e Si é 1M de silício.

Em seguida, foi utilizado o método descrito por Meneses (2015), de acordo com a figura 14, que consiste em diluir o direcionador, Pluronic P123 em água destilada e HCl a $40^\circ C$ sob agitação durante 2 horas. Depois adicionou-se nanopartículas de WO_3 e TiO_2 com razão 25 que foi mantida nas mesmas condições por 2 horas. Posteriormente, o TEOS foi adicionado a mistura durante 2 horas sob agitação constante numa temperatura de $40^\circ C$. O gel formado foi transferido para um frasco de teflon com capacidade de 200 mL. Em seguida foi inserido na

autoclave inoxidável, onde foi selada em um sistema hidrotermal a 100°C, durante 48 horas. O sólido obtido foi lavado e filtrado com 50 mL de álcool etílico várias vezes. Depois foi submetido a 100°C e subdividido em 2 amostras para serem calcinadas, uma em 500°C e outra a 600°C, com fluxo de ar sintético durante 4 horas para remover o copolímero tribloco e obter um pó branco WO₃-TiO₂-SBA-15 (25). Os procedimentos semelhantes foram realizados para obter pós de razão: 50 e 75. Assim, as amostras foram denominadas em WO₃-TiO₂-SBA-15(25), WO₃-TiO₂-SBA-15 (50) e WO₃-TiO₂-SBA-15(75).

Figura 14. Esquema da síntese das amostras de WO₃-TiO₂-SBA-15.



Fonte: Dados da pesquisa

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS

3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado a técnica de difração de raios X para identificação do arranjo simétrico hexagonal das matrizes mesoporosas da SBA-15 e da presença das fases de TiO₂ e

WO₃ nas amostras a baixo ângulo (faixas 2θ de 0,5-5°) e médio ângulo (faixas 2θ de 10-80°), pelo método do pó em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 com fonte de radiação de CuKα ($\lambda = 0,15406$ nm), filtro de níquel, operando com 30 kV e 30 mA em velocidade de 0,5°/min.

3.5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para caracterizar os grupos funcionais característicos das amostras foi realizado a espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro IRPrestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 40 s. Para análise, as amostras foram diluídas em KBr sólido, e em seguida, prensadas (8 toneladas) para a obtenção das pastilhas a serem analisadas.

3.5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para identificar a fase cristalina das nanopartículas de TiO₂ e WO₃ impregnadas por análise dos modos vibracionais, foi empregado espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Bruker Senterra Microraman, com excitação e potência do laser de 532 nm e 20 mW, respectivamente. O tempo de integração foi de 3s.

3.5.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (DRS)

Para calcular o gap de energia (E_g) dos sólidos sintetizados foi utilizado a técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível, com os dados obtidos em reflectância relativa transformados para absorbância pela transformada de Kubelka-Munk. Os espectros de reflectância dos sólidos foram obtidos no espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa entre 200 e 800 nm e utilizou-se o BaSO₄ como referência.

3.5.5 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ as propriedades texturais foram determinadas. Deste modo, a área superficial foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume de mesoporos primários foi obtido pelo método t-plot, o volume e a distribuição de tamanho de mesoporos total foi determinada por BJH (Barrett - Joyner e Halenda) utilizando o ramo da adsorção da isoterma. As análises foram realizadas usando o equipamento ASAP-2420 da Micrometrics, com faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,01 até 0,99 na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

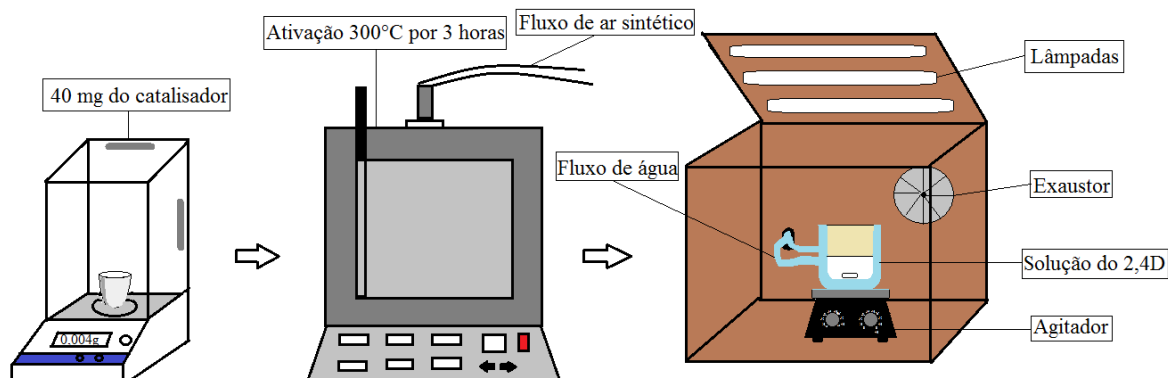
3.6 TESTE CATALÍTICO

Os estudos fotocatalíticos foram realizados utilizando 40 mg das amostras, previamente ativadas a 300°C durante 3 horas, e colocadas em 100mL da solução ácida de 2,4-diclorofenoxiacético a 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ (2,4D, 98,9% sigma-Aldrich). Em seguida, a suspensão foi mantida sob agitação contínua (sem luz) durante 30 minutos a temperatura de 25°C, para assegurar o equilíbrio de adsorção da solução sobre os fotocatalisadores. A solução foi irradiada com luz UV (3 lâmpada de Hg 20W, 254 nm) por 270 min. Durante os períodos de escuro e de irradiação, foram coletadas alíquotas de 3 mL em vários intervalos, que após centrifugadas, foram analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2600 com duplo feixe) e varredura entre 200 nm a 800 nm, fechando assim o ciclo catalítico.

O ciclo catalítico, descrito anteriormente, foi realizado várias vezes a fim de recuperar e reutilizar os catalisadores presentes na fotodegradação do herbicida. Tendo em vista que eles foram secos e ativados por aquecimento a 300 °C, sem fluxo de ar por 3h.

Todo o processo catalítico foi realizado em uma caixa, revestida por papel alumínio na parte interna para reflexão dos raios UV-Vis, a uma distância (45 cm) da solução do 2,4 D das lâmpadas, conforme figura 15.

Figura 15. Esquema do teste catalítico.



Fonte: Dados da pesquisa.

TÓPICO 4

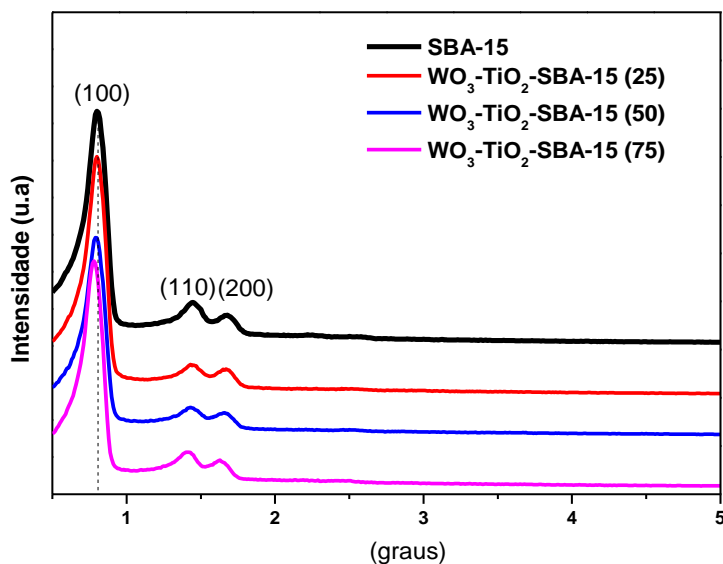
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados os resultados, estudo de DRX, adsorção dessorção, FTIR, Raman, DRS e degradação fotocatalítica para as amostras sintetizadas.

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Difractometria de Raios X (DRX) foi utilizada para identificar a estrutura e a fase das amostras analisadas. De acordo com o estudo (figura 16) foi evidenciado que todos os catalisadores apresentaram três picos característicos, (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), associados com a estrutura hexagonal da SBA-15 (ZHAO, FENG & HUO, 1998; ZHAO et al., 1998a). Além disso, foi constatado que a inclusão dos óxidos, dióxido de titânio (TiO_2) e trióxido de tungstênio (WO_3), não destruíram a estrutura mesoporosa da peneira molecular.

Figura 16. Difratogramas de raios X em baixo ângulo nas amostras SBA-15 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ (25), $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ (50) e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ (75) a 600°C .

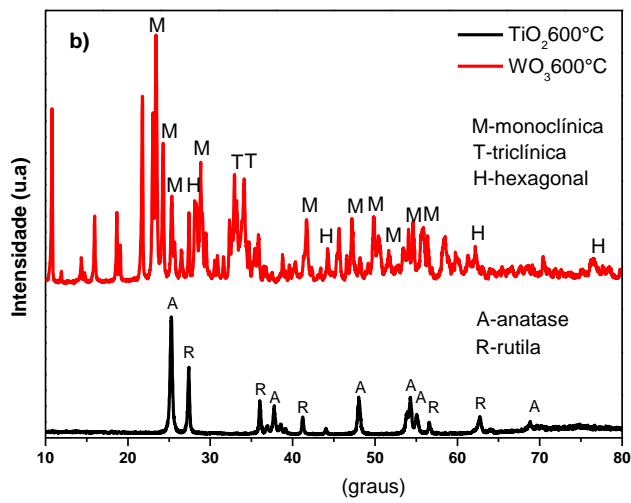


Fonte: Dados da pesquisa.

No plano (1 0 0) observou-se um pequeno deslocamento para os menores valores de 2θ para as amostras $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ (50) e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ (75). De acordo com LUZ Jr. e colaboradores (2010) com o deslocamento ocorre um aumento no valor do parâmetro de rede, que pode estar relacionado ao aumento da espessura da parede provocada pela presença de titânio e tungstênio.

Na figura 17 a amostra pura de WO_3 há uma predominância da fase monoclínica, e a amostra TiO_2 apresentou com predominância da fase anatase (CONSUELO et al, 2008).

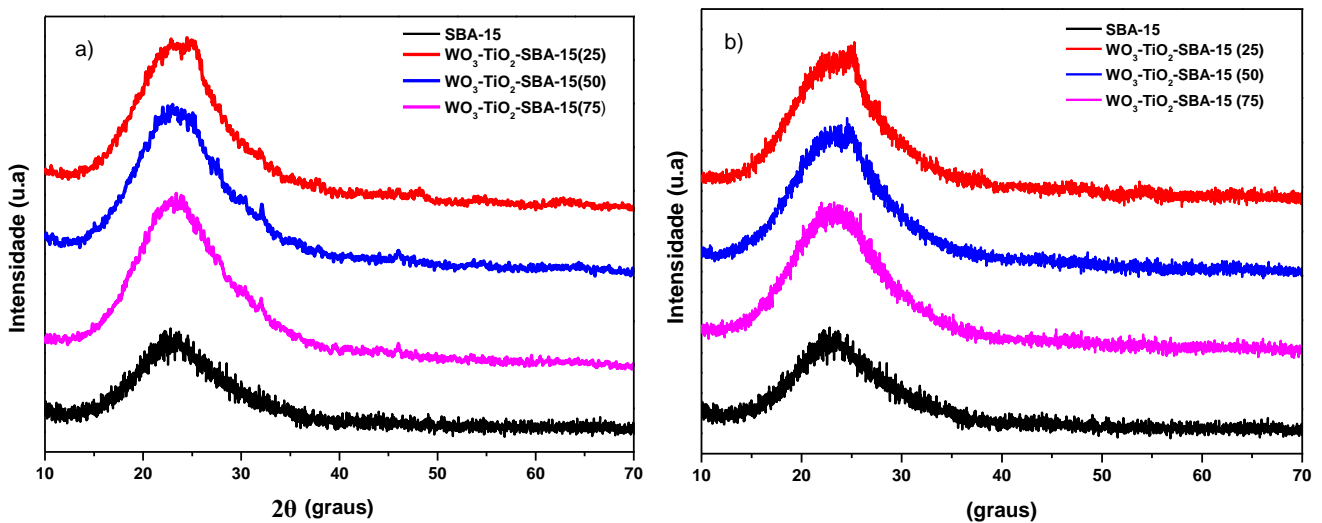
Figura 17. Difratoformas de raios X em baixo angulo nas amostras WO₃ e TiO₂ a 600°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os difratogramas em médio ângulo (figura 18a/b) demonstram que todas as amostras apresentaram um pico largo em torno de 22°, característico de materiais a base de sílica amorfa, que forma a parede porosa da SBA-15 (SHUKLA et al., 2011).

Figura 18a. Difratoformas de raios X em médio angulo nas amostras WO₃-TiO₂-SBA-15 (25), WO₃-TiO₂-SBA-15 (50) e WO₃-TiO₂-SBA-15(75) a 500°C 18b. WO₃-TiO₂-SBA-15 (25), WO₃-TiO₂-SBA-15 (50) e WO₃-TiO₂-SBA-15(75) a 600°C.



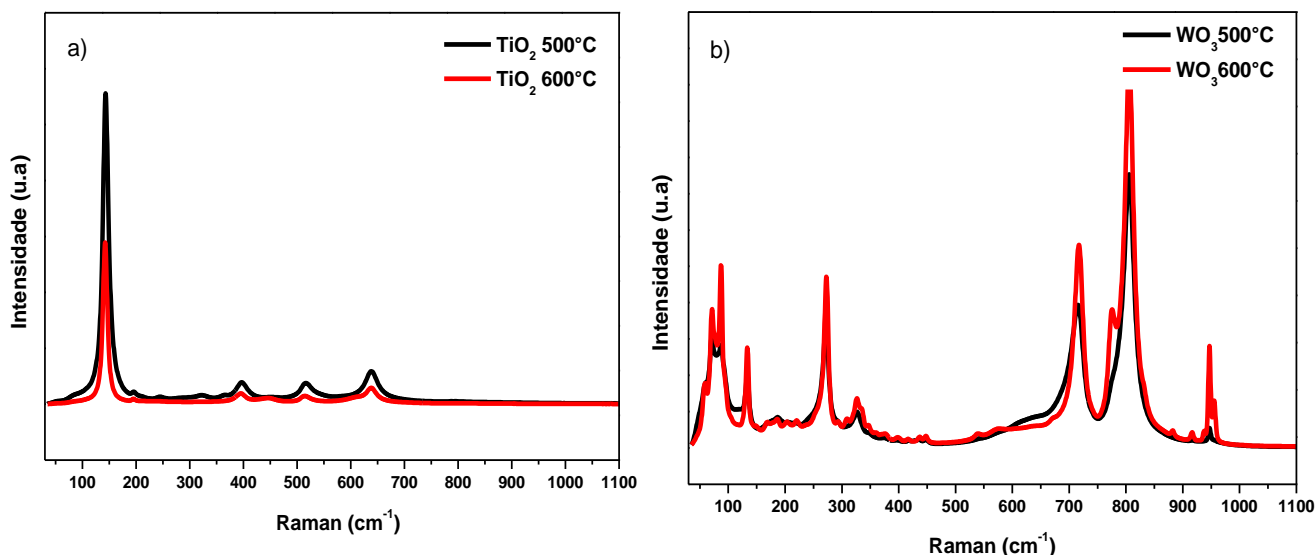
Fonte: Dados da pesquisa.

Os demais picos entre 25 e 65 (2 θ), quando comparados com os padrões (JCPDS 21-272), revelam que estes são referentes aos cristais de TiO₂ na fase anatase. Também é observado que, com o aumento da proporção de TiO₂ na estrutura dos catalisadores, há um favorecimento para a aglomeração das nanopartículas em determinados pontos, que depois de calcinados, possuem tamanhos grandes para serem detectados pela técnica de DRX. Com exceção do catalisador WO₃-TiO₂-SBA-15 (75), que deve apresentar uma dispersão de nanocristais superior aos demais. Conforme o resultado apontado, o WO₃ não foi detectado, o que pode ser devido à baixa incorporação no suporte. O TiO₂ não apresentou fase rutila, mesmo a temperatura de 600°C, como prevista na literatura (K.K, AKURATI et al ,2008; N, COOUSELO, 2008). Isso indica que a adição do tungstênio promove a estabilização da fase anatase do TiO₂, dificultando o crescimento do cristal na transição da fase anatase para fase rutilo.

4.2 ESPECTRO RAMAN

Os espectros de Raman obtidos para os catalisadores, podem ser observados na Figura 19 e 20.

Figura 19. Espectro de Raman referente a amostra WO₃ e TiO₂ a 500°C e 600°C.

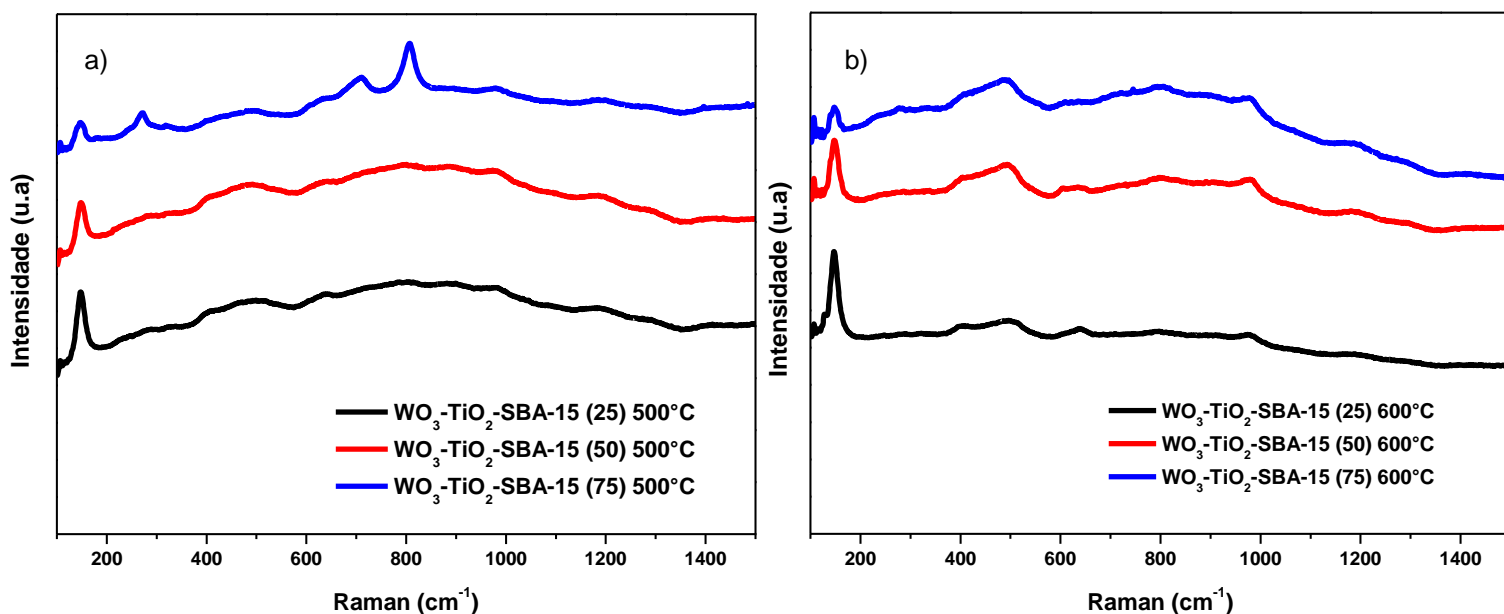


Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros de Raman do trióxido do tungstênio em torno de 950, 805, 770, 720 cm^{-1} correspondem a fase monoclínica, onde 950 cm^{-1} com vibração $\text{W6}^+=\text{O}$, está frequência da vibração não corresponde às faixas típicas de Raman associadas com uma fase cristalina de WO_3 , simplesmente porque um cristal não tem nenhuma ligação dupla (C.V. RAMANA et al 2006; B.CLAUDIO et al 2004). Os picos em torno de 369 e 243 cm^{-1} , permitem supor que coexistência outras fases estruturais no WO_3 . O WO_3 exibe nas faixas 770 e 810 cm^{-1} são mais definidos principalmente a 600°C B. CLÁUDIO TRASFERETTI, et al, 2004; E. ALVAREZ-ZAUCO, et al, 2007; K. HARI KRISHNA, et al 2010; G.J. FANG, et al, 2001; S.-H. LEE, et al, 2001; K.J. LETHY, et al, 2008 e Y.F. JOYA, S. LIU, 2010). Já os picos 735, 324 e 270 cm^{-1} são caraterísticos da fase triclínica (A.SZEKERES et al, 2010). Os resultados obtidos, mostrou uma mudança notável devido ao tratamento térmico. Esta mudança foi atribuída a uma transição de fase (K.SAKAI et al, 2000).

O espectro Raman para amostra TiO_2 apresentou modos de vibrações permitidas, representadas pelo pico intenso em 144 cm^{-1} (Eg) e banda de baixa intensidade a 398 (B1g), 513 (A1g) e 639 (Eg), característicos da fase anatase (GOTIC, M, 1997 e GUO,C, 2012).

Figura 20. Espectro de Raman referente a amostra $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15 (X)}$ a 500°C (a) e 600°C (b).



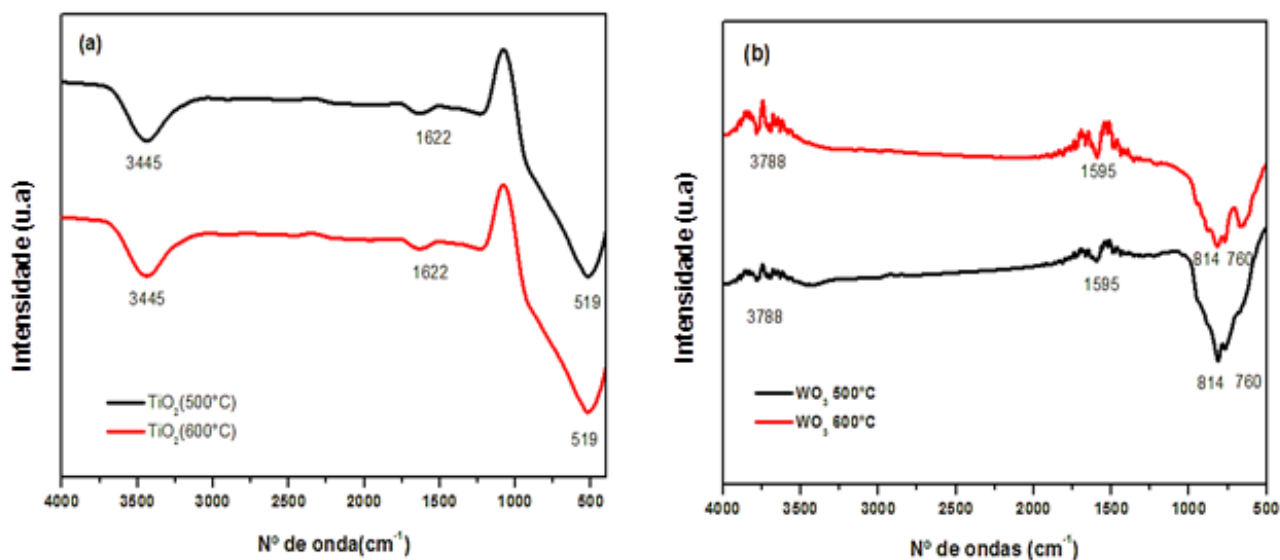
Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 20 (a) na amostra calcinada a 500°C, observa-se nas amostras WO₃-TiO₂-SBA-15 25,50 e 75 apresentam picos 144 e 398, 513 cm⁻¹ referentes a fase anatase do TiO₂, bem intensificada na amostra WO₃-TiO₂-SBA-15 25, devido ao aumento das nanopartículas de TiO₂. Já na amostra WO₃-TiO₂-SBA-15 75 há diminuição da intensidade do pico de 144 cm⁻¹ e aparecimento dos picos 706 e 805 cm⁻¹ bem definidos e baixa intensidade em torno 977 cm⁻¹, que corresponde a fase monoclinica do WO₃ e 270 cm⁻¹ intenso corresponde a fase triclinica, este fato é proveniente do aumento das nanopartículas de WO₃ nas amostras. Nas amostras calcinadas a 600°C na figura 23 (b) com o aumento da temperatura ocorreu o desaparecimento dos picos 270, 706 e 805 cm⁻¹ e a intensificação dos picos 144, 398, 513 e 977cm⁻¹ para a formação da fase anatase.

4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

Os resultados das espectroscopias de infravermelho estão representados nas figuras 21 e 22.

Figura 21. Os espectros de infravermelho das amostras WO₃ e TiO₂ a 500°C (a) e 600°C (b).

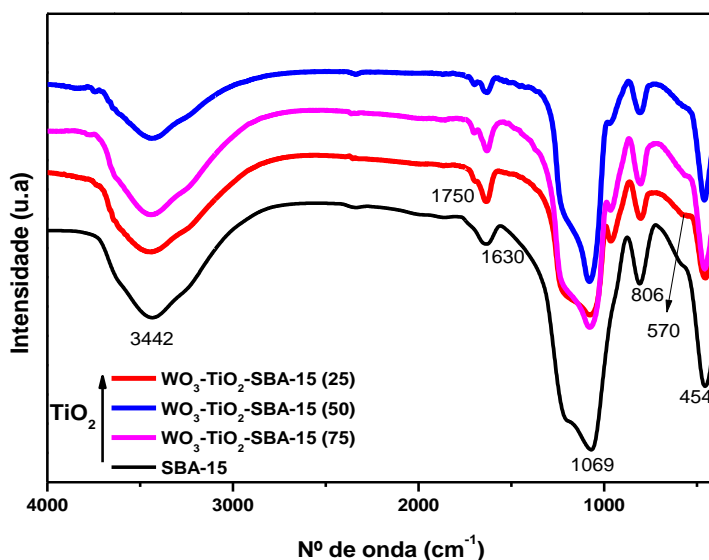


Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando a Figura 21 (a), observa-se uma banda em torno de 1630 cm^{-1} indicando a presença de moléculas de água adsorvida na superfície dos pós. O grupo hidróxila, δ_s (O-H), exibiu bandas em cerca de 3445 cm^{-1} , que corresponde ao grupo δ_s (H-O-H) (PARK et al, 2011; ZHOU et al 2012; WANG et al 2012). Segundo Yu e colaboradores (2006) os modos normais do TiO_2 surgem como bandas largas, alusivas aos modos do estiramento δ_s (Ti-O) entre $550 - 653\text{ cm}^{-1}$ e vs (Ti-O-Ti) em torno $436 - 495\text{ cm}^{-1}$.

De acordo com a figura 21 (b), os espectros de FTIR da amostra do WO_3 mostra uma banda larga em 814 cm^{-1} com um ombro em 760 cm^{-1} , indicando que a amostra originada de ácido tungstíco calcinada sob condições experimentais 500 e 600°C durante 4 horas, apresentou partículas de WO_3 . As bandas fracas em torno de 1595 cm^{-1} são referentes ao $\delta_s(\text{W}=\text{O})$ (NOGUEIRA et al, 2004; WACHS et al, 2006).

Figura 22. Os espectros de infravermelho das amostras SBA-15 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15 (X)}$ a 600°C .



Fonte: Dados da pesquisa.

No espectro de infravermelho da Figura 22, a banda larga em 3442 cm^{-1} , observada em todos os materiais, é atribuída a grupos $\nu_s(\text{O-H})$ de moléculas de água residual presente nas amostras (PERATHONER et al 2008). As bandas de transmitância em 1069 , 806 e 454 cm^{-1}

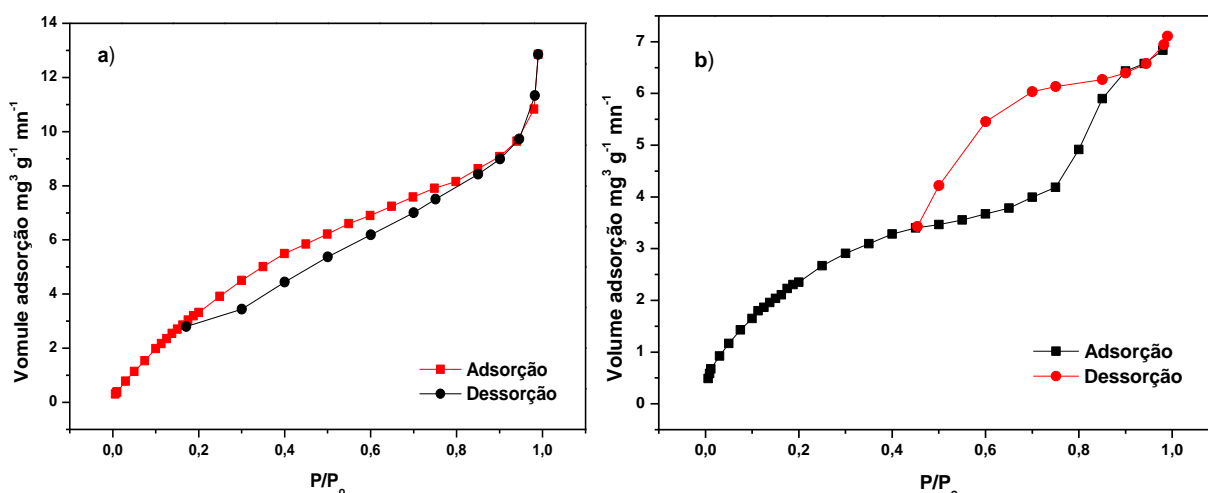
são atribuídas respectivamente aos estiramentos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e não sofrem alterações com a adição de nanopartículas de TiO_2 e WO_3 . Contudo, observa-se um aumento na intensidade da banda em 1630 cm^{-1} devido ao aumento de Ti nos catalisadores $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15(X)}$. Essa banda é referente a estiramentos $\nu_s(\text{Si-OH})$, e o aumento da intensidade é indício de possíveis interações Ti-O-Si existentes nas paredes dos catalisadores (SWAPAN.K et al 2010).

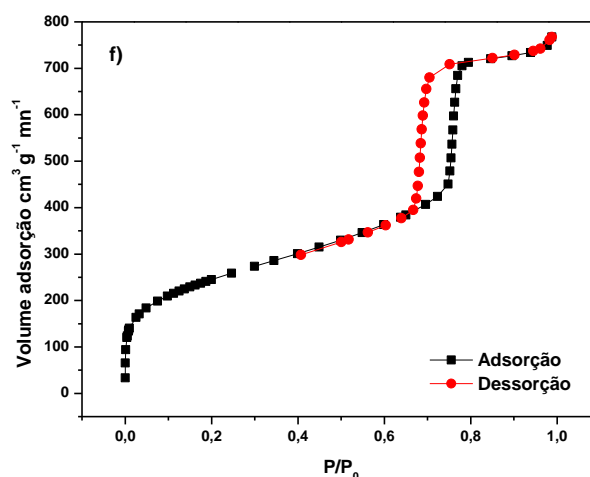
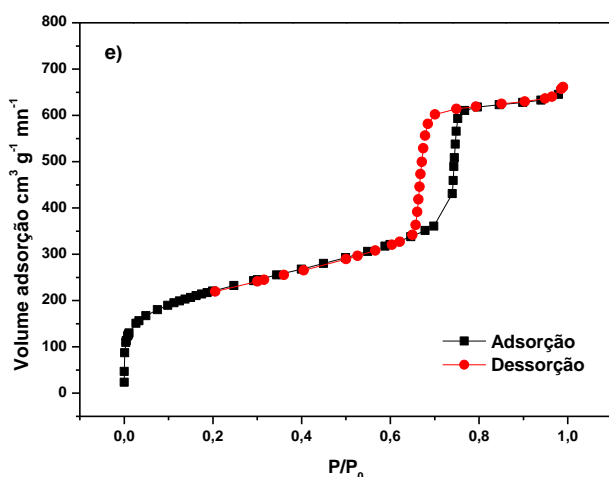
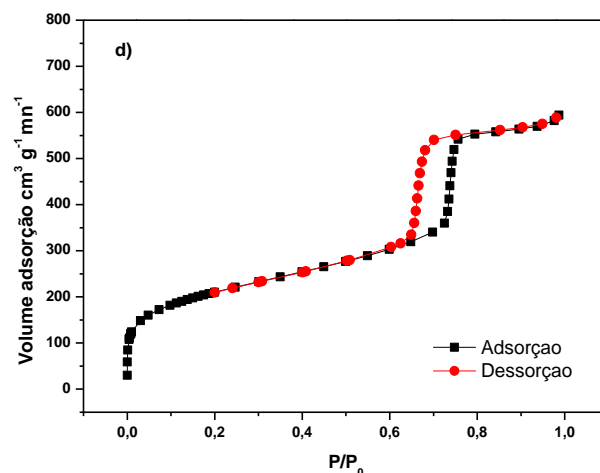
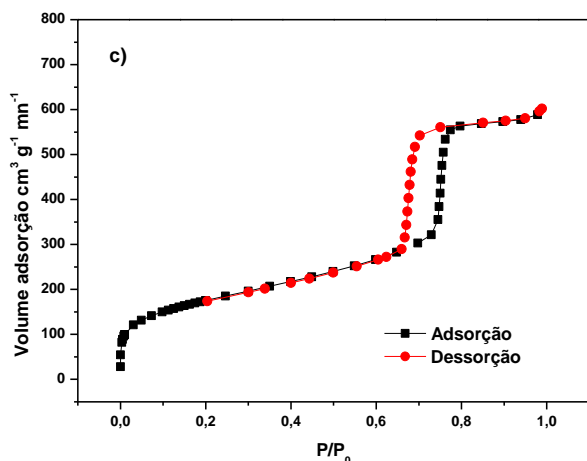
Como já retratado, a diminuição da inserção de TiO_2 foi provocada pela saturação de nanopartículas de titânia sobre o direcionador. As possíveis aglomerações foram evidenciadas pela técnica de infravermelho, pois é possível observar na região de vibração de sílica, embora em baixa intensidade, uma banda referente a fase anatase de TiO_2 (570 cm^{-1}) (CRIÇAN et al 2008).

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores e suporte catalítico estão apresentados na figura 23.

Figura 23. Isoterma de Adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores WO_3 (a), TiO_2 (b), SBA-15 (c), $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15(25)}$ (d), $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15(50)}$ (e) e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15(75)}$ (f).





Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 23 (a) WO_3 apresentou isoterma do tipo I, característica de materiais microporos, com histerese do tipo H4, associados a poros estreitos de acordo com IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Na Figura 23 (b), o dióxido de titânio, apresenta isoterma do tipo IV, características de materiais mesoporosos, e histerese do tipo H2, que apresenta curva de histerese na forma de fenda, que é típica de materiais mesoporosos com diâmetro entre 2 a 50 nm (PAVASSUPREE, 2008; V.G. TEIXEIRA, 2001; MYERS.D, 1999; A.K.L, et al 2009).

As isotermas dos materiais $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ apresentaram, conforme a Figura 23 c, d, e, e f, isotermas do tipo IV com histereses do tipo H1, atribuídas a materiais com mesoporosos regulares, de formato cilíndrico e com extremidades abertas como a SBA-15 (ESPARZA, 2005). A estrutura do suporte não sofreu modificações significativas, quando impregnada por

diferentes quantidades de titânio e tungstênio, já que não existem modificações expressivas entre a estrutura original de sílica (SBA-15 pura) e os demais catalisadores modificados.

As propriedades texturais dos catalisadores sólidos foram organizadas na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedade texturais dos fotocatalisadores

| Amostras | Si/M | W/Ti | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | S _{micro} (m ² g ⁻¹) | V _{poro} (m ³ g ⁻¹) | V _{micro} (m ³ g ⁻¹) | D _p (nm) | a _o (nm) | w (nm) |
|---|--------|-------|---|---|--|---|------------------------|------------------------|-----------|
| WO ₃ | _____ | _____ | 19,36 | 29,76 | 0,020 | 0,007 | 5,75 | 0,035 | 5,74 |
| TiO ₂ | _____ | _____ | 10,25 | 15,35 | 0,011 | 0,003 | 5,53 | 0,038 | 5,49 |
| SBA-15 | _____ | _____ | 632,63 | 86,60 | 0,932 | 0,032 | 7,018 | 11,21 | 4,19 |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (25) | 67,64 | 0,022 | 754,98 | 146,46 | 0,919 | 0,059 | 6,408 | 11,74 | 5,33 |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (50) | 128,90 | 0,033 | 793,65 | 157,37 | 1,022 | 0,062 | 6,618 | 12,21 | 5,59 |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (75) | 172,77 | 0,217 | 884,30 | 123,82 | 1,187 | 0,046 | 6,802 | 12,44 | 5,64 |

Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados de FRX apontam que houve uma diminuição significativa da incorporação das nanopartículas com aumento de WO₃ na estrutura do suporte catalítico, isso pode ter ocorrido em virtude da baixa interação do WO₃ com o suporte, diminuindo assim, a quantidade de nanopartículas de WO₃ na superfície do material.

Nas amostras funcionalizadas, observa-se que houve um aumento na espessura da parede quando comparados com SBA-15, isso ocorre devido a inserção das nanopartículas WO₃ e TiO₂ (JIN et al, 2008; SONG et al, 2006).

Com a inserção das nanopartículas, promoveu uma leve diminuição no diâmetro de poros em relação ao suporte catalítico (SBA-15), essa diminuição ocorreu à medida que aumentava o TiO₂ na estrutura do suporte.

Em virtude da incorporação do WO_3 , que apresenta volume de microporos superiores ao TiO_2 e SBA-15, ocorreu um aumento significativo no volume de microporos nas amostras funcionalizadas como descrito na literatura (HAN et al 2011).

4.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (DRS)

A fim de obter informações sobre gaps de energia (E_g) das nanopartículas de WO_3 e TiO_2 impregnadas na SBA-15, realizou-se a caracterização por DRS na região do UV-vis dos catalisadores e suporte catalítico.

Como esperado, não foram observadas bandas de absorção significativas para a SBA-15 pura, uma vez que este material não absorve na região do espectro de UV-vis (KLIMOVA et al, 2010). Por outro lado, as amostras puras de trióxido de tungstênio com variação de temperatura (500 e 600°C) observa-se que com aumento da temperatura a energia da banda foi diminuída porque a estrutura de cristal foi ampliada e as ligações interatômicas foram enfraquecidas, isso significa que necessita de menos energia para obter um elétron na banda de condução (SHALAN.A.E, 2013). Os limites de absorção foram estimados pela extrapolação das curvas de absorção como a função do comprimento de onda, como 350 nm para TiO_2 , 490 nm para WO_3 . Assim, o limite de absorção TiO_2/WO_3 é o valor intermediário daqueles exibidos pelos óxidos puros, como foi mencionado na literatura (LIN et al, 2008).

A escala da absorção das amostras $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ 25, 50 e 75, promove a extensão da absorção da luz visível, devido a formação de defeito os níveis de energia dentro da faixa proibida do TiO_2 e do WO_3 diminuirão a energia da abertura de faixa de WO_3/TiO_2 (S.Y.CHAI, et al 2006; S.HIGASHIMOTO et al 2008). O limite de absorção da região do visível catalisador WO_3/TiO_2 depende do método da síntese, da natureza dos precursores, e da temperatura da calcinação das amostras (V.ILIEV et al 2010).

Os valores de gap de energia das amostras estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de gap de energia das amostras.

| Amostras | 500°C (eV) | 600°C (eV) |
|--|------------|------------|
| WO ₃ | 2,62 | 2,58 |
| TiO ₂ | 2,86 | 2,67 |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (25) | 3,20 | 3,06 |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (50) | 3,22 | 3,11 |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (75) | 3,25 | 3,17 |

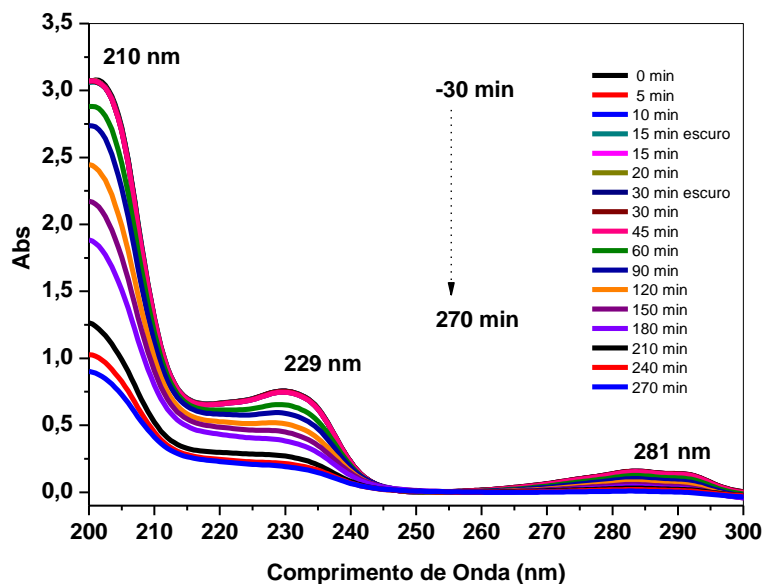
Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados apresentados na Tabela 5 apontam que o gap de energia das amostras diminui com aumento da temperatura. Além disso, quando ocorre o acoplamento de WO₃ e TiO₂, os elétrons foto gerados da faixa de condução TiO₂ serão transferidos a banda de condução de WO₃. As lacunas foto geradas, entretanto, podem ser prendidos no TiO₂, que faz a separação da carga mais eficiente. A inserção de WO₃ nas nanopartículas de TiO₂ promove extensão da absorção na região visível (C.Lei et al 2005).

4.6 FOTODEGRADAÇÃO E CINÉTICA

O poluente 2,4D, dissolvido em água, foi investigado a atividade fotocatalítica dos catalisadores preparados, sob incidência de radiação ultravioleta. Os resultados estão disponíveis na Figura 24.

Figura 24. Fotodegradação do 2,4-D com catalisadores WO₃- TiO₂- SBA-15 (25) 600°C sob iluminação com luz ultravioleta.



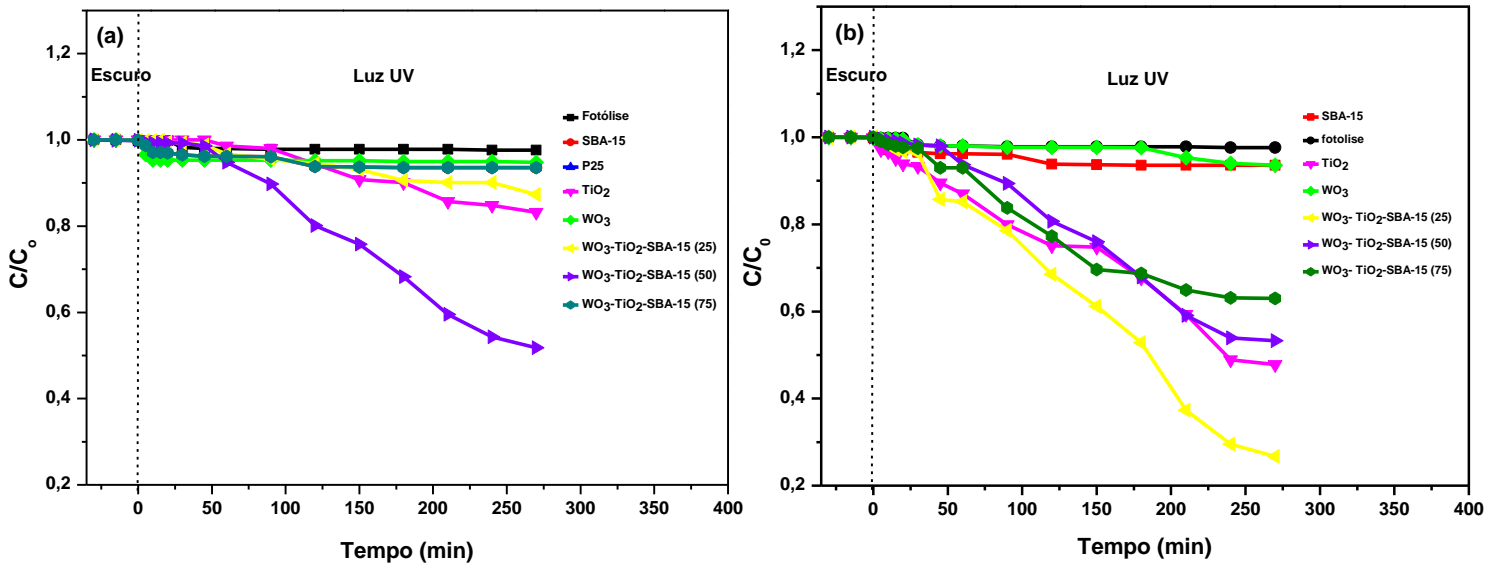
Fonte: Dados da pesquisa.

Como citado por CASTRO (2006), os valores dos coeficientes de correlação demonstram que qualquer dos dois comprimentos de onda (229nm e 281nm) podem ser utilizados para monitorar a degradação do 2,4-D. A molécula de 2,4-D é composta de um anel aromático sobre o qual estão ligados dois átomos de Cl e um o grupo $-O-CH_2-C(O)OH$. Deste modo, o anel aromático é conjugado a um par de elétrons livres de ambos os átomos, cloro e oxigênio. Na região do UV próximo (< 280 nm) tem diferentes picos correspondentes as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos compostos aromáticos, sendo um deles localizado em 281 nm, enquanto outros picos são encontrados em comprimentos de onda menores ($\lambda < 240$ nm) (A-KUDO, YMISIKI, 2009).

As bandas de absorção característica dos grupos cromóforos do 2,4 D apresentam três picos mais intensos ~ 210 , 229 e 280 nm. Conforme a figura 23 demonstrou, o procedimento de fotodegradação causa diminuição na banda de absorção máxima do herbicida com o tempo.

Por meio das figuras 25 (a) e (b) nota-se que houve uma maior taxa de degradação do herbicida 2,4 D na presença dos óxidos, do que no procedimento da fotólise.

Figura 25. Cinética de degradação do 2,4-D pelos catalisadores TiO₂, WO₃, SBA-15 e WO₃-TiO₂-SBA-15 em 25, 50 e 75 a 500°C (a) e 600°C (b).

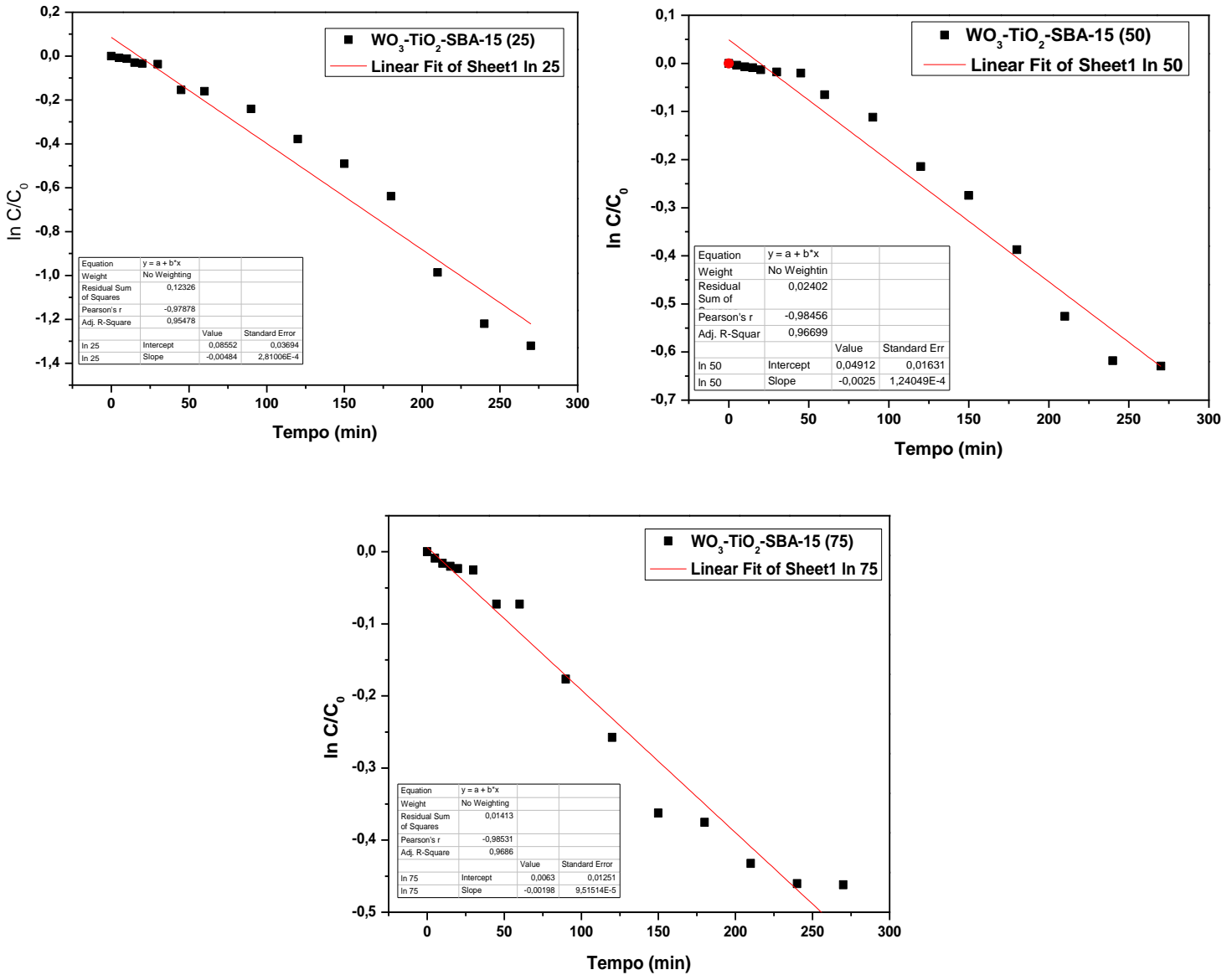


Fonte: Dados da pesquisa.

Comparando a Figura 25 (a) e (b) Verificou-se também que o desempenho dos fotocatalisadores apresentam melhor resposta frente a degradação 2,4D, principalmente os catalisadores calcinados 600 °C, isso mostra que a temperatura de calcinação dessas estruturas está associada à eficiência no processo fotocatalítico corroborando com os resultados DRX e Raman. A amostra com proporção 25 a 600 °C mostrou um aumento na eficiência da atividade fotocatalítica, apresentou uma maior atividade com 75,7%.

Conforme a Figura 26 revela que a cinética da decomposição do poluente é uma cinética primeira ordem para essas amostras, com equação $\ln(C/C_0) = k \cdot t$, onde k é constante cinética da pseudo-primeira e t é o tempo (AHMED, 2012).

Figura 26. Gráfico cinético $\ln(C/C_0)$ da amostra $WO_3-TiO_2-SBA-15$ (25, 50 e 75) à 600 °C



Fonte: Dados da pesquisa.

A frequência do turnover (TOF) é um parâmetro importante para caracterizar a atividade fotocatalítica. A TOF é definida geralmente pelo número de moléculas que reagem num local ativo, mas é frequentemente difícil para determinar o número de locais ativos para

fotocatálise(M.V.SHANKAR et al 2006). A TOF é considerada como o número de moléculas de 2,4 D degradadas, dividido pela quantidade de nanopartículas de TiO₂ e WO₃ presente em cada catalisador. Segundo Zhang, T. Ren, (2012) o TOF é uma escolha melhor para comparar a atividade dos catalisadores e pode ser calculado pela equação 1:

$$TOF = \frac{K \times [2,4D]_{t=0}}{[\text{fase ativa do catalisador}]} \quad \text{Equação 1}$$

Onde k é a constante de velocidade e [2,4D]_{t=0} é a inicial concentração do herbicida. Os resultados do TOF encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Frequência de turnove (TOF) dos catalisadores empregados na fotodegradação do 2,4 D em água sob radiação UV.

| Catalisadores | TOF (min) |
|--|------------------------|
| TiO ₂ | 3,73 x10 ⁻⁴ |
| WO ₃ | 1,17x10 ⁻² |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (25) | 2,77x10 ⁻² |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (50) | 3,54 x10 ⁻² |
| WO ₃ -TiO ₂ -SBA-15 (75) | 4,01x10 ⁻² |

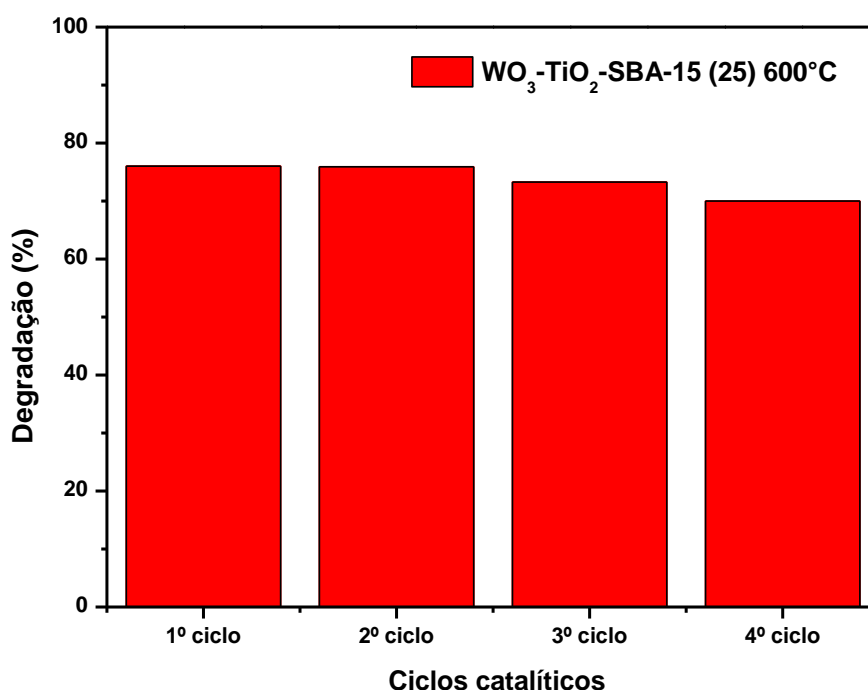
Fonte: Dados da pesquisa.

De acordo com a Tabela 6, o catalisador WO₃-TiO₂-SBA-15 (75) deve apresentar a melhor dispersão de nanopartículas, o catalisador WO₃-TiO₂-SBA-15 (50) aproxima-se da condição de saturação, que pode provocar pequenas aglomeração de WO₃ e TiO₂, reduzindo a dispersão dos sítios ativos, e o catalisador WO₃-TiO₂-SBA-15 (25) certamente ultrapassa a quantidade de TiO₂ capaz de saturar as micelas, o que provoca muitas aglomerações e menor dispersão das nanopartículas. Assim, o catalisador WO₃-TiO₂-SBA-15 (75) apresentou melhor desempenho fotocatalítico.

4.7 CICLOS CATALÍTICO

Para analisar a reutilização, utilizou-se o catalisador $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15 (25) 600^\circ\text{C}}$ que apresentou melhor resultado de degradação, assim possibilita analisar possíveis perdas de atividade em relação a lixiviação. Os dados de reutilização encontram-se na Figura 27.

Figura 27. Ciclos catalíticos de fotodegradação da 2,4-D com o catalisador $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15(25)}$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Como retratado na figura 27, não houve redução significativa na atividade fotocatalítica. Nos ciclos catalíticos não apresentaram redução na taxa de degradação, indicando que as nanopartículas de TiO_2 e WO_3 estão fortemente ligadas à estrutura do suporte, evitando a lixiviação dessas nanopartículas no processo de lavagem. O tempo de vida dos catalisadores é um parâmetro importante do processo fotocatalítico, porque a sua utilização por longo período de tempo conduz a uma redução de custo significativo no tratamento.

CONCLUSÕES

As amostras $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15}$ foram sintetizadas com sucesso pelo método de impregnação direta. Nos difratogramas de raio X observou-se que a incorporação do dióxido de titânio e trióxido de tungstênio não destruiu a estrutura mesoporosa da peneira molecular, além de aumentar a espessura da parede. Por meio da análise de adsorção/dessorção de N_2 foi evidenciado que a impregnação da SBA-15 por nanopartículas de titânio e tungstênio, provoca um aumento na área superficial específica e dos volumes de poro, bem como, dos volumes de microporos associados ao WO_3 . Nos resultados das espectroscopias de Raman foi confirmado a predominância da fase anatase para o titânio e da fase monoclinica do WO_3 . A atividade fotocatalítica mostrou ser dependente da temperatura de calcinação e da razão molar do catalisador $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ (25) a 600°C , sendo obtido 75,7% de degradação do herbicida 2,4 D em 270 minutos em radiação ultravioleta. No entanto, o catalisador $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-SBA-15(75)}$ apresentou o maior TOF entre os catalisadores, por este apresentar maior dispersão das nanopartículas e em relação aos demais. As análises dos ciclos catalíticos demonstraram que não houve perda de atividade fotocatalítica e, desta forma podem ser reutilizados. Os catalisadores foram eficientes na degradação do herbicida 2,4 D.

REFERÊNCIAS

BAJWA.U,SANDY,K.S. Effect of Handling and Processing on Pesticide Residues in Food-A Review. **Journal of Science on Tecnology-Mysore** 51 (2014) 201-220.

I.PAVLOVIC, C.BARRIGA, M.HERMOSIN, J.CORNEJO, M.ULIBARRI. Adsorption of Acidic Pesticides 2,4 D, Clopyradid and Picloram on Calcined Hydrotalcite. **Applied Clay Science** 30 (2005) 125-133.

A. MANTILLA, F. TZOMPANTZI, J.L. FERNÁNDEZ, J.A.I. DÍAZ GÓNGORA, G. MENDOZA, R.GÓMEZ, **Catal. Today** 148 (2009) 119–123.

A.C.A RIBEIRO, E.F.G. DORES, R.S.S. AMORIM, C. LOURENCETTI, **Quim. Nova** 36 (2013) 284.

A.F. GAMA, A.H.B. OLIVERIA, R.M. CAVALCANTE, **Quim. Nova** 36 (2013) 462.

B.H. HAMEED, J.M. SALMAN, A.L. AHMAD. Adsorption Isotherm and Kinetic Modeling of 2,4-D Pesticide on Activated Carbon Derived From Date Stones. **J. Hazard. Mater.** 163 (2009) 121–126.

Z. AKSU, E. KABASAKAL, **Sep. Purif. Technol.** 35 (2004) 223.

T.M. ATAMANIUK, O.L. KUBRAK, K.B. STONEY, V.I. LUSHCHAK. **Ecotoxicol.** 22 (2013) 1498.

L.W. Figgs, N.T. Holland, F.F. Holmes, K. Vandyck, A. Blair, **Cancer Causes and control** 11 (2000) 373.

E. Brillas, J.C. Calpe, P.L. Cabot, **Applied Catalysis b: Environmental** 46 (1986) 381.

D.G. HOOVER, G.E. BORGONOV, S.H. JONES, M. ALEXANDER, **Applied and Environment Microbiology** 51 (1986) 226.

R. RAJESWAI, S. KANMANI, IRAN. **J. Environ. Health. Sci. Eng.** 6 (2009) 61.

SATO N, MATSUDA M, YOSHINAGA M, NAKAMURA T, SATO S, MURAMATSUA (2009) **Top Catal** 52:1592–1597

DUYGU OVA, BIKEM OVEZ, **J. Environ. Chem. Eng.** 1 (2013) 813.

V.O.NJOKU, B.H, HAMEED.**Chem.Eng.** p.173-233, (2011).

L. DING, X. LU, H. DENG, X. ZHANG, Adsorptive removal of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) from aqueous solutions using miex resin, ind. **Eng. Chem. Res.** 51 (2012) 11226–11235.

L. ADAMS, D. LYON, P.J.J ALVAREZ, **Ater Res.** 40 (2006) 3527.

LIXIA YANG, WENSI SUN, SHENGLIAN LUO, YAN LUO, **Appl. Catal. B** 156–157 (2014) 25.

YU CL, YU JC, FAN CF, WEN HR, HU SJ (2010) **Mater Sci Eng b** 166:213–219

JING-YUN MA, XIANG-CHUN QUAN, ZHI-FENG YANG, AN-JIE LI, **Chem. Eng. J.** 181–182 (2012) 144.

JINGLI ZHANG, ZHANPING CAO, HONGWEI ZHANG, LIANMEI ZHAO, XUDONG SUN, FENG MEI, **J. Hazard. Mater.** 262 (2013) 137.

CARLA BADELLINO, CHRISTIANE ARRUDA RODRIGUES, RODNEI BERTAZZOLI, **J. Hazard. Mater.** 137 (2006) 856.

MEGHADAD PIRSAHEB, ABDOLLAH DARGAHI, SADEGH HAZRATI, MEHDI FAZLZADEHDAVIL, **Desalination Water Treat.** 52 (2013) 4350.

VINOD K. GUPTA, IMRAN ALI, SUHAS, VIPIN K. SAINI, **J. Colloid Interface Sci.** 299 (2006) 556.

YU CL, YU JC (2009) **Mater Sci Eng B** 164:16–22

F. GALINDO-HERNANDEZ, R. GOMEZ, degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ sol-gel photocatalysts: effect of the annealing temperature on the photoactivity, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 217 (2011) 383–388

D.W. BAHNEMANN, M. HILGENDORFF, R. MEMMING, **Journal of Physical Chemistry B** 101 (1997) 4265–4275.

A. FUJISHIMA, X. ZHANG, D.A. TRYK, **Surface Science Reports** 63 (2008) 515–582.

V. ILIEV, D. TOMOVA, S. RAKOVSKY, A. ELIYAS, G. LI PUMA, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 327 (2010) 51–57.

R.L. ZIOLLI, W.F. JARDIM, **Quim. Nova** 21 (1998) 319.

K. NAKATA, A. FUJISHIMA. TiO_2 Fotocatálise: **Concepção e Aplicações.** **J. Photochem. Photobiol. C.**, 13 (2012), p. 169-189

M. YASMINA, K. MOURAD, SH MOHAMMED, C. KHAOULA .Treatment fotocatalise heterogeneous factors that influence the fotocatalítica degradation for TiO₂ **Energy Proceeded**, 20 (2014), p. 559-566

M. ANTONOPOULOU, I. PIRAZINA KONSTANTINOOU.TiO₂ fotocatalise of 2-isopropyl-3-metoxi taste and composed odor in the watery phase: Kinetic, ways of degradation and evaluation of the toxicidade. **Catal. Today**, 240 (2015), p. 22-29

LI, FT.; ZHAO, Y.; LIU, Y.; HAO, YJ.; LIU, RH.; ZHAO, ds. Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline mgal₂o₄nanopowders. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 3, p. 750–759, 2011.

K.LV, J.LI, X.QING;W.LI; Q.Chen.**Journal of Harzardous Materials** 189 (2011) 329-335.

PELAEZ,M; NOLAN, N.T; PILLAI, S.C;SEERY, M.K; FALARAS,P; KONTOS,A.G; dunlop,s.m.i.reviem on the visiblelight active titamium dioxide photocatalysts for environmental aplications.applied **Catalysis : environmental**, v.125p.331-349, 2012

O VÁZQUEZ-CUCHILLO ,A.CRUZ-LOPEZ, L.M.BAULISTA-CARRILLO, A.BAUTISTA HERNADEZ, L.M.TORRES MARTÍNEZ, SWOHN LEE, RES. **Chem.Intermed.** 36 (2010) 103.

U.G.AKPAN, B.H.HAMEED, **Appl.Catal.A** 375 (2010) 1.

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 processig.** V.16 p.62-69, 2013.

X.Z. LI, F.B. LI, C.L. YANG, W.K. GE, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 141 (2001) 209–217.

A.K.L. Sajjad, S. Sajjad, B.Z. Tian, F. Chen, J.L. Zhang, **Journal of Hazardous Materials** 177 (2010) 781–791.

T.Y. KWON, K.Y. SONG, W.I. LEE, G.J. CHOI, R.Y. DO, **Journal of Catalysis** 191 (2000) 192–199.

A.K.L. SAJJAD, S. SAJJAD, F. CHEN, J. ZHANG, **Chemical Engineering Journal** 166 (2011) 906–915.

K. LV, J. LI, X. QING, W. LI, Q. CHEN, **Journal of Hazardous Materials** 189 (2011) 329–335.

M. ISMAIL, L. BOUSSELMI, O. ZAHRAA, **J. Photochem. Photobiol., A** 222 (2011) 314–322.

GEORGIEVA, J; VALOVA,E; ARMYANOV,S; PHILIPINIS, N; POULIOS, J.bi-component semicondutos oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and curpours:a short review with amplases to $\text{tio}_2\text{-wo}_3$ photoanodes.**Journal of Hazardous Materials**, v. 210-212, p. 30-46, 2012.

ABE.R; TAKAMI,H; MURAKAMI.N; OHTAMI,B.J. AM, **Chem. Soc**, 2008, 130 (25):7780.

SAYAMA.K; HAGASHI.H, ARAI.I, YANAGIDA.M, GUNGL.T; SUGIHARA.H. **Appl. Cataly.B** 2010 94 (1-2) 150.

S.M. POURMORTAZAVI, H.R. CHAENI, S.S. HAJIMIRSADEGHI, **J. Inorg. Organomet. Polym.** 24 (2014) 333.

U.M.GARCÍA-PÉREZ, A. MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, J. PERAL, **Electrochim. Acta**, 81 (2012) 227.

D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G.H. FREDRICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY, **Science** 279 (1998) 548.

D. ZHAO, Q. HUO, J. FENG, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY, **J. Am. Chem. Soc.** 120 (1998) 6024.

C.DU, G. YI, Y. SU, Z. LIU, **J. Mater. Sci.** 47 (2012) 6305.

G.E. LUZ, F.C.A. LIMA, C.O. COSTA NETO, G. L. PAZ, **J. Mater. Sci.** 48 (2013) 6885.

P.T.T. THUN. T.T. THANH, H.N. PHI, S.J. KIM, V. VO, **J. Mater. Sci.** 45 (2010) 2952.

C.M.A. PARLETT, L.J. DURNDELL, A. MACHADO, G. CIBIN, D.W. BRUCE, N.S. HONDOW, K. WILSON, A.F. LEE, **Catal. Today** 229 (2014) 46.

A. Garcia-Trenco, A. Martinez, **Catal. Today**, 215 (2013) 152.

G.E LUZ, A.G.D. SANTOS, A.C.R. MELO, R.M. OLIVEIRA, A.S. ARAUJO, V.J. FERNANDES, **Fuel Process. Technol.** 92 (2011) 2099.

M.N. BARBOSA, A.S. ARAUJO, L.P.F.C. GALVÃO, E.F.B. SILVA, A.G.D. SANTOS, G.E. LUZ, V.J. FERNANDES, **J. Therm. Anal. Calorim.** 106 (2011) 779.

G.E. LUZ, S.H. LIMA, A.C.R. MELO, A.S. ARAUJO, V.J. FERNANDES, **J. Mater. Sci.** 45 (2009) 1117.

SILVA, M.A. **Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS.** Tese de doutorado em química analítica. Salvador, junho, 2012.

ARAÚJO, D dos S.; **Análise dos resultados dos planos de controle de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal**: anos 2007-2009, 84p. Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova Lisboa, universidade Nova de Lisboa, 2011.

ALMEIDA, T.N.; **Contaminação por agrotóxicos carbonatos e organofosforados em água para consumo humano de dourados**, MS 2008 a 2009. 2010, 111p. Mestrado em saúde pública. Escola Nacional de saúde pública Sérgio Arouca Campos, fundação Oswaldo Cruz, 2010.

RAMANI, V. Effect of pesticides on phosphate solubilization by bacillus sphaericus and pseudomonas cepacia. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, p. 232-236, 2011.

LAGALY, G. Pesticide–clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, p. 205-209, 2001.

OLIVEIRA, M.F., BRIGHENTI, A.M. (2011). Comportamento dos herbicidas no ambiente. *In: Oliveira Jr., R.S.; Constantin, J. e Inoue, M.H. (Eds) **Biologiae Manejo de Plantas Daninhas***. Curitiba, PR: Omnipax, cap. 11, p. 263-304.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G.; Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do Estado do RS. **Química Nova**, 31:8 (2008) 1982-1986.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R.; Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil, **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, 12:6 (2008) 632-637.

SOARES, W. L.; PORTO, M. F. de S. Uso de agrotóxicos e impactos econômicos sobre a saúde. **Revista Saúde Pública**, 46:2 (2012) 209-217.

MARTINS, G. L.; **Determinação de resíduos de pesticidas em solo de lavoura de arroz irrigado empregando QuEChERS modificado e LC/MS/MS.** 2010, 129p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2010.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. O.; Sorção, Degradação e Lixiviação do Inseticida Tiametoxam em Dois Solos de Mato Grosso do Sul, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 16:5 (2012) 564-572.

GOMES, M. A. F.; PEREIRA, A. S.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; JARDIM, I. C. S. F.; PAULA, M. M.; DIOGO, A. Movimento do Herbicida Imazetapir em um Neossolo Quartzarênico Típico e em um Latosso de Textura Média das Nascentes do Rio Araguaia, Município de Mineiros (GO). **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 18:1 (2008) 115-122.

TAVANTI, D. R.; MOURA, S.; AZEVEDO, F. Z.; MEDVEDCHIKOFF, T. G.; DEUS, L. R.; MOREIRA, A. A.; LORAND, R.; CANÇADO, C. J.; MARTINS, M. M. R. Estudo da vulnerabilidade de contaminação de aquífero por agrotóxicos, na Região de Descalvado e Analândia (SP), **Revista Brasileira de Recursos Hídricos** 14:1 (2009) 53-61.

LOURENÇATO, L. F.; **Potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos na microbacia hidrográfica do campestre, Colombo, PR.** 2010, 51p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MARTINI, L. F. D.; **Transporte de agrotóxicos e uso de água em diferentes manejos de irrigação de arroz.** Dissertação (Mestrado em agronomia). 2010, 108p. Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.

M.A. LEMUS, T. LOPEZ, S. RECILLAS, D. FRIAS, M. MONTES, J. DELGADO, M. CENTENO, J. ODRIÓZOLA. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Nanocrystalline Cryptomelane Composite Catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 281 (2008) 107–112.

ALMEIDA, M.K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodaminab utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, 2011.

PLANTARD, G., JANIN, T., GOETZ, V. E BROSILLON, S. Solar Photocatalysis Treatment Of Phytosanitary Refuses: Efficiency of Industrial Photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 115–116 (2012) 38-44.

PIRES, R., **Optimização industrial de revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro**. 2010, Universidade de Aveiro: Aveiro.

NAKATA, K., OCHIAI, T., MURAKAMI, T. E FUJISHIMA, A., Photoenergy Conversion with TiO₂ Photocatalysis: New Materials and Recent Applications. **Electrochimica Acta** 84 (2012) 103-111.

FATTA-KASSINO, D.; VASQUES, M. I.; KUMMERER, K. Transformation Products of Pharmaceuticals in Surface Waters and Wastewater Formed During Photolysis and Advanced Oxidation Processes - Degradation, Elucidation of Byproducts and Assessment of Their Biological Potency. **Chemosphere** (2011) 693-709.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, (1993) 671-698.

HAMROUNI, A. Characterization and Photoactivity of Coupled ZnO-ZnWO₄ Catalysts Prepared by a Sol-Gel Method. **Applied Catalysis B: Environmental**, 154-155 (2014) 379-385.

Chatterjee, D. e Dasgupta S. Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 6 (2005) 186-205.

DI PAOLA, A., CUFALO, G., ADDAMO, M., BELLARDITA, M., CAMPOSTRINI, R., ISCHIA, M., CECCATO, R. E PALMISANO, L. Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂ (Brookite, Rutile and Brookite-Based) Powders Prepared by Thermohydrolysis of TiCl₄ in Aqueous Chloride Solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** **317** (2008) 366-376.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: selecionando as moléculas por tamanho. **Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos**, 2 (2001) 25-34.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

GRECCO, S. de T. F.; RANGEL, M. do C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1 (2013) 131-142.

OLIVEIRA, M.S.M. **Estudo da síntese e caracterização de uma ALSBA-15 através do método de ajuste de pH**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2014.

GONÇALVES, M. C. Observation of a Non-Constant Mean Curvature Interface in An ABC Triblock Copolymer. **Micromolecules**, v. 26, p. 2636-2640, 1993.

MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J. L. Contribution to the Study of the Formation Mechanism of Mesoporous SBA-15 and SBA-16 Type Silica Particles in Aqueous Acid Solutions. **Microporous and Mesoporous Materials** 112 (2008) 338–350.

SOLANGE A. Q. **Síntese, Caracterização e Propriedades Catalítica da Peneira Molecular Nanoestruturado Modificado com Latânio**. Tese de doutorado, Natal-RN 2009.

ARAÚJO, N. F. de. **Estudo das Variáveis Operacionais na Síntese da Peneira Molecular Mesoporosa Al-SBA-15**. 2013. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

MOULI, C. K.; MOHANTY, S.; HU, H.; DALAI, A.; ADJAYE, J. Effect Of Hetero Atom on Dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr). **Catalysis Today** 207 (2013) 133-144.

ZHANG, L.; ZHAO, Y.; DAI, H.; HE, H.; AU, C.T. A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrO_x/SBA-15. **Catalysis Today** 131 (2008) 42–54.

PIUMETTI, M.; BONELLI, B.; ARMANDI, M.; GARRONE, E.; GABEROVA, L.; CASALE, S.; MASSIANI, P. Vanadium-containing SBA-15 Systems Prepared by Direct Synthesis: Physico-Chemical and Catalytic Properties in the Decomposition of Dichloromethane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 133, n. 1–3, (2010) 36–44.

PIUMETTI, M.; BONELLI, B.; MASSIANI, P.; DZWIGAJ, S.; ROSSETTI, I.; CASALE, S.; GABEROVA, L.; ARMANDI, M.; GARRONE, E. Effect of Vanadium Dispersion and Support Properties on the Catalytic Activity of V-SBA-15 And V-MCF Mesoporous Materials Prepared By Direct Synthesis. **Catalysis Today** 176 (2011) 458- 464.

GRZECHOWIAK, J. R.; MASALSKA, A.; JAROSZEWSKA, K.; SADOWSKA, K. Hydroconversion of 1-methylnaphthalene over Pt/SBA-15 catalysts: Effect of SBA-15 chemical composition and method of binder incorporation. **Catalysis Today** 176 (2011) 149–153.

Meneses, M.A. **Nanopartículas de TiO₂ Suportados em SBA-15: Método de Síntese e Atividade Fotocatalítica**. 2015. Dissertação (Mestrado Em Química)-Universidade Federal do Piauí.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; AM, J. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of American Chemical Society**, 120 (1998a) 6024.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science** 279 (1998) 548.

LUZ JR., G.E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J. Direct Synthesis and Characterization of Lasba-15 Mesoporous Molecular Sieves. **Journal of materials science**, v. 45, n. 4, (2010) 1117-1122.

SHUKLA, P.; SUN, H.; WANG, S.; MING, H.; TADÉ, M. O. Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, (2011) 380–385

K.K. AKURATI, A. VITAL, J.P. DELLEMAN, K. MICHALOWA, T. GRAULE, D. FERRI, A. BAIKER, **Applied Catalysis B: Environmental** 79 (2008) 53–62.

N. COUSELO, F.S. GARCIA EINSCHLAG, R.J. CANDAL, M. JOBBAGY. **Journal of Physical Chemistry** 112 (2008) 1094-1100.

IUPAC. Manual of symbols and terminology. Colloid and surface chemistry, part i, n. Appendix 2, **1972**. 578.

PAVASUPREE,S; SJITPUTTI,J; NGAMSINLAPASATHIAN,S; YOSHIKANA, S. Hydrothermal Synthesis, Characterization, Photocatalytic Activity and Dye-Sensitized Solar Cell Performance of Mesoporous Anatase TiO₂ Nanopowders. **Materials Research Bulletin**, v-43, (2008) p-149.

TEIXEIRA, V.G; COUTINHO, F.M.B; GOMES, A.S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resina A Base de Divinilbenzeno. **Quim.Nova**, 24 (2001) 808-818.

MYERS, D; surface, interfaces and colloids, principles and application.second edition, jonh wiley & sons, canada, **1999**.

SAJJAD, A.K.L; SHAMAILA, S; TIAN, B; CHEN, F; ZHANG, J. One Step Ativation of WO₃/TiO₂ Nanocomposites with Enhlanced Photocatalytic Activity. **Appl.Catal**, b, 91 (2009) 397-405.

ESPARZA, J. M. Development and Sorption Characterization of Some Model Mesoporous and Microporous Silica Adsorbents. **Journal of molecular catalysis a: chemical**, v. 228, n. 1–2, (2005) 97–110.

JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. Synthesis and Morphological Investigation of Ordered SBA-15-Type Mesoporous Silica With an Amphiphilic Triblock Copolymer Template Under Various Conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1-3, (2008) 27-36.

SONG, H.; RIOUX, R. M.; HOEFELMEYER, J. D.; KOMOR, R.; NIESZ, K.; GRASS, M.; YANG, P.; SOMORJAI, G. A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. **Journal of the American Chemical Society** 128 (2006) 3027.

HAN, Y.; KIM, S. B.; KIM, H. TiO₂-Coated Silica Foams by In-Situ Sol-Gel Reaction. **Materials Transactions**, v.52, n.12, (2011) 2245-2249.

PARK, J. T.; KOH, J. H.; SEO, J. A.; CHO, Y. S.; KIM, J. H. Synthesis and Characterization of TiO₂/Ag/Polymer Ternary Nanoparticles via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. **Applied Surface Science** 257 (2011) 8301- 8306.

ZHOU, X. T.; JI, H. B.; HUANG, X. J. Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO₂ degussa P25. *Molecules*. V.17, (2012) 1149-1158, doi:10.3390/molecules17021149.

WANG, G.; XU, L.; ZHANG, J.; YIN, T.; HAN, D. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders (P25) via Calcination Treatment. **International Journal of Photoenergy**. Article id 265760, 9 pages doi:10.1155/2012/265760, **2012**.

YU, J. G.; SU, Y. R.; CHENG, B.; ZHOU, M. Effects of pH on the Microstructures and Photocatalytic Activity of Mesoporous Nanocrystalline Titania Powders Prepared via Hydrothermal Method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 258, n. 1-2, (2006) 104–112.

NOGUEIRA, H. I. S.; CAVALEIRO, A. M. V.; ROCHA, J.; TRINDADE, T.; JESUS, J. D. P. **Mater. Res. Bull.** (2004) ,39 683.

WACHT, T. E.; KIM, T.; ROSS, E. I. **Catal. Today** (2006) 116, 162.

PERATHONER, S.; LANZAFAME, P.; PASSALACQUA, R.; CENTI, G.; SCHLÖGL, R.; SU, D. S. Use of Mesoporous SBA-15 for Nanostructuring Titania for Photocatalytic Applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1–3, (2006) 347-361.

SWAPAN, K. D.; MANAS, K. B.; A. BHAUMIK. Highly Ordered Ti-SBA-15: Efficient H₂ Adsorbent and Photocatalyst for Eco-Toxic Dye Degradation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, (2010) 1326-1333.

CRİŞAN, D.; DRĂGAN, D.; CRİŞAN, M.; RĂILEANU, M.; BRĂILEANU, A.; ANASTASESCU, M.; IANCULESCU, A.; MARDARE, D.; LUCA, D.; MARINESCU, V.; MOLDOVAN, A. Crystallization study of sol–gel un-doped and Pd-doped TiO₂ materials. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 10, (2008) 2548-2554.

C. V. RAMANA, S. UTSUNOMIYA, R. C. EWING, C. M. JULIEN, U. BECKER. **Journal of Physical Chemistry B** 110 (2006) 10430–10435.

B. CLÁUDIO TRASFERETTI, F. PAULO ROUXINOL, ROGÉRIO V. GELAMO, MÁRIO A. BICA DE MORAES. **Journal of Physical Chemistry B** 108 (2004) 12333–12338.

E. ALVAREZ-ZAUCO, E. V. BASIUK, R. CASTAÑEDA-GUZMÁN, R. Y. SATO-BERRÚ, J. M. SANIGER-BLESA, M. VILLAGRÁN MUNIZ, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** 7 (2007) 3.

K. HARI KRISHNA, O.P. HUSSAIN, C.M. JULIEN. **Applied Physics** 99 (2010) 921–929.

G.J. FANG, Z.L. LIU, G.C. SUN, K.L. YAO, *physica status solidi (a)* 184 (1) (2001)129–137.

S.-H. LEE, H.M. CHEONG, P. LIU, D. SMITH, C. EDWIN TRACY, A. MASCARENHAS, J. ROLAND PITTS, S.K. DEB. **Electrochimica Acta** 46 (2001) 1995–1999.

K.J. LETHY, D. BEENA, R. VINOD KUMAR, V.P. MAHADEVAN PILLAI, V. GANESAN, V. Sathé, **Applied Surface Science** 254 (2008) 2369–2376.

Y.F. JOYA, S. LIU, **Journal of Electronics and Advanced Materials** 12 (3) (2010)589–594.

A. SZEKERES, S. SIMENOV, S. BAKALOVA, I. MINKOV, A. CZIRAKI, C. RISTOSCU, G. SOCOL, G. DORCIOMAN, I.N. MIHAILESCU. **Journal of Electronics and Advanced Materials** 12 (3) (2010) 542–546.

K. SAKAI, T. UEMOTO, H. YOKOYAMA, A. FUKUYAMA, K. YOSHINO, T. IKARI, K. MAEDA. **Journal of Non-Crystalline Solids** 266–269 (2000) 933–937.

GOTIC, M; IVANDA, M; POPOVIC, S; MUSIC, S; SEKULIC, A; TURKOVIC, A; FURIC, K. Raman Investigation of Nanosized TiO₂. **J. Raman Spectrosc** 28 (1997) 555-558.

GOU, G; JIN, C; SRINIVASAKANNAN, C; PENG, J. Application of Response Surface Methodology for Optimization of the Synthesis of Synthetic Rutile From Titânio Slag. **Appl.surf.sci** 258 (2012) 3068-3073.

KLIMOVA, T.; GUTIÉRREZ, O.; LIZAMA, L.; AMEZCUA, J. Advantages of ZrO₂- And TiO₂-SBA-15 Mesoporous Supports for Hydrodesulfurization Catalysts Over Pure TiO₂, ZrO₂ And SBA-15. **Microporous and mesoporous materials**, v. 133, n. 1–3 (2010) 91-99.

A.E.SHALAN, M.M.RASHAD, Y.YU, M.LIRA-CONTA, M.S.A.ABDEL-MOTTALEB, **Electrochim, Acta** 89 (2013) 469.

LIN, C.F., WU, C.H., ONN, Z.N. Degradation of 4-Chlorophenol in TiO₂, WO₃, SNO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SNO₂ systems. **J. Hazard. Mater** 154 (2008) 1033-1039.

S.Y. CHAI, Y.J. KIM, W.I. LEE. Photocatalytic WO₃/TiO₂ Nanoparticles Working Under Visible Light, **J. Electroceram** 17 (2006) 909–912.

HIGASHIMOTO, S., USHIRODA, Y., AZUMA, M. Electrochemically assisted photocatalysis of hybrid WO₃/TiO₂ films: effect of the WO₃ structures on charge separation behavior. **Top. Catal.** 47 (2008) 148-154.

C.S. FU, C. LEI, G. SHEN, C.G. YU. The Preparation of Coupled WO₃/TiO₂ Photocatalyst By Ball Milling. **Powder Technol** 160 (2005) 198–202.

CASTRO, F.D. **Degradação do Ácido diclorofenoxiacético (2,4 D) com Ozônio Eletrogerado**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Uberlandia.

FEIGENBRUGEL, V.; LE CALVÉ, S.; MIRABEL, P. Molar Absorptivities of 2,4 D, Cymoxanil, Fenpropidin, Isoproturon and Pyrimethanil in Aqueous Solution in The Near Uv. **Spectrochim. Acta** 63 (2006) 103-110.

A. KUDO, Y. MISEKI. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. **Chem. Soc. Rev** 38 (2009) 253-278.

AHMED, S. Impact of Operating Conditions and Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Purification Process. **Critical reviews in environmental science and technology** (2012) 601-675.

M.V. SHANKAR, S. ANANDAN, N. VENKATACHALAM, B. ARABINDOO, V. MURUGESAN. Fine Route for an Efficient Removal Of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4 D) By Zeolite-Supported TiO₂. **Chemosphere** 63 (2006) 1014–1021.

Y. ZHANG AND T. REN. Silica Supported Ruthenium Oxide Nanoparticulates as Efficient Catalysts for Water Oxidation. **Chem. Commun** 48 (2012) 11002-11007.

AHMED KHAN LEGHARI SAJJADA, SAJJAD SHAMAILAA, BAOZHU TIANA, FENG CHENA, JINLONG ZHANG. Comparative Studies of Operational Parameters of Degradation of Azo Dyes in Visible Light By Highly Efficient WO_x/TiO₂ Photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials** 177 (2010) 781–791.

