

# Degradação de compostos fenólicos via ozonização catalítica: síntese, caracterização e atividade do CeO<sub>2</sub> nanoestruturado

Giovanna C. Ortiz (IC)<sup>1</sup>, Luciana S. Soeira (PG)<sup>2</sup>, Renato S. Freire (PQ)<sup>2</sup>, Tereza S. Martins (PQ)<sup>1\*</sup>  
\*tsmartins@unifesp.br

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Híbridos (LMH), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

<sup>2</sup>Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA), Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: processos oxidativos avançados, mesoporos, propriedades estruturais, óxido de cério

## Introdução

Materiais nanoestruturados, com mesoporos que variam de 2 a 50 nm de diâmetro, apresentam propriedades diferenciadas, como altas áreas superficiais (até 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), boa estabilidade térmica e química<sup>1</sup>. Óxidos metálicos, com essas características, vêm sendo estudados para diversas aplicações catalíticas, inclusive em processos oxidativos avançados (POA), que se baseia na geração de radical hidroxila, um forte agente oxidante, para degradação de espécies poluentes<sup>1</sup>. Dentre esses processos, a ozonização catalítica heterogênea (OCH) associado a óxidos metálicos vem ganhando destaque em virtude do aumento da eficiência da ozonização principalmente, na redução do teor de carbono orgânico total (COT) de compostos orgânicos poluentes de baixa biodegradabilidade.

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades estruturais do óxido de cério mesoporoso ordenado (CeO<sub>2</sub>MO), empregando diferentes precursores metálicos e proporções molares do SiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> e comparar suas eficiências na ozonização catalítica, quanto à degradação do fenol (Ph), principalmente com relação ao CeO<sub>2</sub> obtido pelo método convencional (*in bulk*).

## Resultados e Discussão

Os materiais foram preparados pelo método *hard template* (HT) empregando como *template* a SMO conhecida como SBA-15 de estrutura bidimensional hexagonal e como precursores metálicos nitrato de cério (CeO<sub>2</sub>MO<sub>nit</sub>) e sol-gel de CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub>MO<sub>sg</sub>) nas seguintes proporções molares de SiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>: 1,8 e 2,2. A remoção do *template* foi feita utilizando uma solução de NaOH (2 mol L<sup>-1</sup>).

Os ensaios de OCH foram realizados em um reator de escala laboratorial (500 mL) com agitação magnética (800 rpm), sendo utilizados 350 mL de solução de fenol (100 mg L<sup>-1</sup>) e 35,0 mg de catalisador por experimento. O catalisador foi adicionado ao reator e mantido em contato com a solução de fenol por 15 minutos antes do início de cada experimento. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente (24 ± 2 °C) e o pH das soluções ajustado para 3,0 ± 0,5. O ozônio foi produzido *in situ* em um gerador de ozônio MV 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

06-Multivácuo, a partir de oxigênio puro (99,99%), com fluxo de gás contínuo (30 L h<sup>-1</sup>, a temperatura e pressão ambiente).

Os dados obtidos a partir de SAXS (espalhamento de raios X a baixo ângulo) e XRD (difração de raios X método do pó) mostraram que os materiais obtidos apresentam estrutura bidimensional hexagonal, similar à do *template* empregado (SBA-15) e fase cristalina do CeO<sub>2</sub> (estrutura cúbica tipo fluorita), respectivamente. As áreas superficiais (Tab. 1) obtidas por NAI (isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>) são superiores a observada para o CeO<sub>2</sub> *in bulk* (28,67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Tabela 1. Dados obtidos das análises de NAI

Amostras	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	∅ (nm)	V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub> MO <sub>nit</sub> 1,8	117,9	6,3	0,313
CeO <sub>2</sub> MO <sub>nit</sub> 2,2	147,6	7,1	0,388
CeO <sub>2</sub> MO <sub>sg</sub> 1,8	86,30	4,3	0,050
CeO <sub>2</sub> MO <sub>sg</sub> 2,2	89,00	4,6	0,088

∅ = tamanho de poro; V = volume de poro.

O material com maior área superficial foi avaliando e comparado com CeO<sub>2</sub> *in bulk* como catalisador heterogêneo na ozonização catalítica para degradação do fenol. Ambos os catalisadores empregados (CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>MO<sub>nit</sub>2,2) levaram ao incremento na mineralização do fenol (67% e 94%, respectivamente), quando comparados com a ozonólise, após 60 minutos de tratamento.

## Conclusões

As propriedades estruturais destes materiais estão diretamente relacionadas ao tipo de precursor empregado e proporções utilizadas. O CeO<sub>2</sub>MO apresentou uma eficiência superior ao CeO<sub>2</sub>, demonstrando que as modificações estruturais e físicas do material influenciam diretamente na eficiência catalítica do mesmo. Portanto, conclui-se que esses materiais apresentam alto potencial de aplicabilidade como catalisadores em POA, em especial na Ozonização Catalítica Heterogênea.

## Agradecimentos

Ao Grupo de Cristalografia (IF/USP) pelas medidas de SAXS e XRD, ao CNPq e a FAPESP.

<sup>1</sup> Zhang, L.; Yu, C.; Gao, J.; Chen, H.; Shi, J. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 7184.