



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Valente, J. P. S.; Araújo, A. B.; Bozano, D. F.; Padilha, P. M.; Florentino, A. O.

Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatálise do
composto modelo hidrogenoftalato de potássio

Eclética Química, vol. 30, núm. 4, outubro-dezembro, 2005, pp. 7-13

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42930401>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

 redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Síntese e caracterização textural do catalisador $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ obtido via sol-gel: fotocatálise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio

J. P. S. Valente^{*1}, A. B. Araújo^{**}, D. F. Bozano^{***}, P. M. Padilha^{*}, A. O. Florentino^{*}

^{*}Departamento de Química e Bioquímica – IB/UNESP, C. Postal 510, 18618-000 Botucatu – SP –Brazil ^{**}Instituto de Química – UNESP – 14801-970 – Araraquara – SP Brazil

^{***}Departamento de Física – CCET/UFMS, C. Postal 549, 79070-900 Campo Grande – MS Brazil

¹(jpedro@ibb.unesp.br)

(Footnotes)

Resumo: Este trabalho descreve um método de modificação do TiO_2 obtido pelo processo sol-gel, através da adição de óxido de cério no momento da síntese. O material foi caracterizado por adsorção de N_2 a 77K. A adição de CeO_2 aumenta a área específica do catalisador em 135% e reduz o diâmetro de poros. A atividade catalítica desses materiais foi verificada frente à reação de foto-decomposição do hidrogenoftalato de potássio e comparada ao TiO_2 comercial P25 da Degussa.

Palavras-chave: fotocatálise; $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$; sol-gel; caracterização textural; atividade fotocatalítica.

Introdução

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

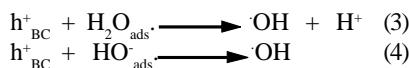
O mecanismo da fotocatálise heterogênea se baseia na ativação de um semicondutor, geralmente o TiO_2 (anatásio), pela luz solar ou artificial (radiação UV). A interação da luz com o semicondutor excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando buracos (h^+) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes e elétrons na banda de condução:



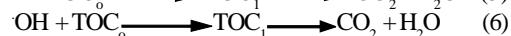
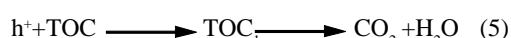
O par $\text{e}^-_{\text{BC}}/\text{h}^+_{\text{BV}}$ recombina na superfície ou no interior da estrutura do óxido, em nanosegundos, liberando calor:



Neste mecanismo, tanto a água molecular como a dissociada (grupos OH^- ligados à superfície do TiO_2) adsorvida no semicondutor atua no processo catalítico reagindo com buracos fotogerados (h^+) para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8\text{ eV}$)[5]:



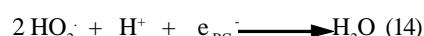
O substrato orgânico reage com as vacâncias de elétrons (buracos) e principalmente com os radicais hidroxilas de acordo com as reações (5) e (6):



Nesse esquema TOC_o significa o teor de carbono orgânico total inicial e TOC₁ o de possíveis intermediários. Na presença de oxigênio dissolvido ocorre reação entre o oxigênio e elétrons (e⁻) fotogerados[5-8], diminuindo assim a recombinação do par e⁻_{BC}/h⁺_{BV}[9,10], formando inicialmente o ión-radical superóxido (O₂⁻):



Posteriormente pode ocorrer várias reações com o ânion-radical superóxido[5,8,10] formando, por exemplo, de H₂O₂ e radicais OH[6,8,10].



A maioria dos trabalhos com fotocatálise heterogênea utiliza o semicondutor TiO₂ (anatásio) devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH[5]. O processo consiste basicamente em suspender o óxido de titânio na água contaminada, borbulhar oxigênio e irradiar a solução com energia igual ou superior ao “band gap” (E_g) do semicondutor. Este processo é eficiente para a destruição de várias classes de moléculas no ambiente.

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

Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico é necessário dificultar a recombinação elétron/buraco, possibilitando maior tempo para ocorrência dos mecanismos que levam à formação de espécies oxidantes. Isso pode ser obtido através de modificações na superfície e/ou estrutura do semicondutor ou ainda pela adição de sensitizadores que melhoraram o rendimento quântico (eficiência fotônica) do sistema[9]. Uma das modificações estudada no TiO₂ visa diminuir o valor do E_g, possibilitando o uso de comprimentos de onda maiores (luz visível). O TiO₂ anatásio (E_g = 3,2 eV) é somente ativo na região do UV < 387 nm que corresponde a cerca de 5% do espectro solar recebido pela superfície da terra, tendo portanto um baixo rendimento para geração de radicais hidroxilas[9]. A percentagem de luz visível do espectro solar é alta, assim quando se pretende ativar o catalisador com a luz solar, o rendimento na geração de radicais hidroxilas pode ser aumentado se o catalisador puder ser ativado com a luz visível. A adição de determinadas espécies químicas (metais, óxidos, outros semicondutores, etc.) ao TiO₂ pode alterar as propriedades da superfície deste semicondutor e aumentar o rendimento fotocatalítico.

Na literatura científica são encontrados trabalhos sobre as condições de síntese, as propriedades e filmes fotoeletroquímicos de misturas de TiO₂ com CeO₂[12-14]. No entanto, os mesmos não são comumente aplicados a testes fotocatalíticos.

O CeO₂ é conhecido por inibir a transição da fase anatásio (fase ativa) para a fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação, estabilizar e dispersar a fase ativa e também melhorar a atividade catalítica[15-19]. Além dessas características, o óxido de cério adicionado à matriz de TiO₂ apresenta um efeito promotor nas reações de oxidação[20], que está relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e a aspectos estruturais. O CeO₂ apresenta uma estrutura cristalina do tipo fluorita cuja estrutura cúbica de face centrada apresenta o íon metálico cercado por oito ânions O²⁻ [21]. Na presença de um metal de transição, o pequeno tamanho do cristal do óxido de cério pode favorecer a formação de espécies de oxigênio altamente redutíveis[22]. Estas propriedades podem ser bastante interessantes na

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

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

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

Materiais e métodos

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

Os catalisadores de $Ti_{(1-x)}Ce_xO_2$ foram preparados pelo método sol-gel para vários teores molares, x, de óxido de cério através da mistura das soluções **A** e **B**. A solução **A** consistiu na solubilização do $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ em água e HNO_3 , sendo que as quantidades de H_2O e HNO_3 foram ajustadas para razões molares $H_2O/Ti(OH_3)_4 = 25$ e $HNO_3/Ti(OH_3)_4 = 0,5$. A solução **B** consistiu na complexação do $Ti(OH_3)_4$ com ácido acético com razão molar ácido acético/ $Ti(OH_3)_4 = 4$ para redução da taxa de hidrólise desse precursor. Fez-se a diluição do complexo formado através da adição de isopropanol na razão de volume isopropanol/ $Ti(OH_3)_4 = 1$ mantendo-se a solução sob agitação durante 1 hora. A solução **A** foi adicionada à solução **B** sob agitação por duas horas. A gelatinização foi efetuada em temperatura ambiente e a secagem a 100°C. Os géis secos foram

calcinados a 250°C por 6 horas e 450°C por 24 horas.

Caracterização Textural

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

Filtração

A comparação entre as velocidades de filtração foi realizada utilizando um litro de cada suspensão de TiO_2 0,5 g L⁻¹ em um sistema de filtração a vácuo com 80 kPa (Marconi) utilizando membrana filtrante com poros de 0,22 μm e 47 mm de diâmetro (Millipore).

Testes Fotocatalíticos

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

Resultados e discussão

Os valores de área específica BET, volumes e diâmetros médios de poros dos materiais estudados são apresentados na Tabela I. Observa-se que a área específica e o volume de poro aumentam cerca de 160% e 125% respectivamente quando o teor molar de CeO_2 varia de 0% para 5%. Por outro lado, o diâmetro médio de poros não sofre variação significativa com o aumento do teor de cério. Entretanto, o TiO_2 P25 da Degussa apresenta uma distribuição bimodal de diâmetro médio de poros. Isso leva a crer que as mudanças texturais se devem à adição de cério e ao modo de preparação.

Composição	Área Específica (m^2/g)	Volume de Poro (cm^3/g)	Diâmetro Médio de Poro (Å)
TiO_2 Sol-Gel	$42,4 \pm 0,2$	0,08	91
$\text{Ti}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{O}_2$	$54,5 \pm 0,2$	0,08	64
$\text{Ti}_{0,995}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_2$	$73,7 \pm 0,2$	0,11	65
$\text{Ti}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_2$	$90,4 \pm 0,3$	0,15	76
$\text{Ti}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2$	$110,2 \pm 0,2$	0,18	77
TiO_2 P25 (Degussa)	$47,2 \pm 0,1$	0,11	88 e 148

Tabela 1 – Características Texturais dos Catalisadores TiO_2 - CeO_2

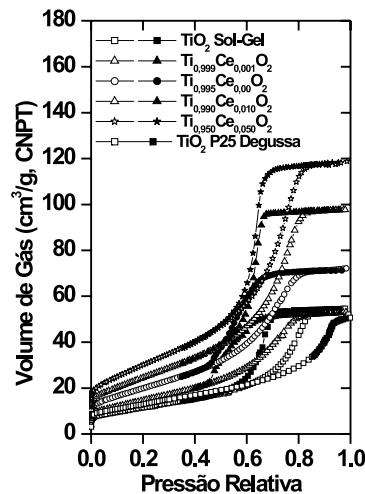


FIGURA 1 – Isotermas de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos) em função do teor molar CeO_2 .

A Figura 1 apresenta as isotermas para os materiais estudados assim como para o TiO_2 P25 Degussa. Esse último apresenta isotermas do Tipo 2 com histerese do tipo H3, característica de materiais com predominância de poros com formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. Os catalisadores contendo cério apresentam isotermas do Tipo 4 com histereses do tipo H2, típicas de materiais com predominância de mesoporos, cujos poros são do tipo “vidro tinteiro”[31-32]. Indicando que o método de preparação assim como a inclusão do CeO_2 alteram a forma dos poros obtidos.

Outros aspectos importantes ligados às características texturais são: o fato que o sol obtido na preparação do catalisador ser muito mais estável que o do precursor de TiO_2 puro, o que favorece a obtenção de filmes com o sol que contêm cério, e o fato deste catalisador formar suspensões mais translúcidas que decantam e são filtradas mais facilmente que as obtidas com o TiO_2 P25.

O TiO_2 forma suspensões altamente estáveis (opacas com aspecto leitoso), é relativamente inerte e apesar de não ser tóxico pode causar problemas quando lançado no ambiente, devido a alta capacidade de espalhar luz, desta forma deve ser removido da suspensão. A separação das partículas de TiO_2 da suspensão, pelos métodos convencionais, é muito difícil e as eficiências de remoção são consideradas baixas. A microfiltração é uma técnica eficiente, mas de alto custo para separar as partículas finas de TiO_2 [33]. A adição de CeO_2 ao TiO_2 favorece a separação do catalisador da suspensão por decantação e filtração. O tempo de filtração das soluções de TiO_2 puro (Degussa e Sol-Gel) é quase 10 vezes maior do que o tempo de filtração das suspensões de amostras contendo o catalisador com cério. Embora os cristalitos do catalisador sejam menores que do TiO_2 puro e com maior área específica, a aglomeração dos cristalitos em suspensão é maior devido a diminuição das cargas de superfície do catalisador $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$.

Francisco[32] constatou, através de DRX (Difração de Raios-X), diminuição dos cristalitos de TiO_2 com a adição de CeO_2 . A interação Ce-O-Ti na superfície do TiO_2 bloqueia as espécies Ti-O na interface prevenindo a aglomeração seguida de crescimento. O íon Ti^{4+} na interface entra na rede do CeO_2 para substituir os íons Ce^{4+} e o estado de oxidação do Ti^{4+} é mantido pela coordenação com

oito átomos de oxigênio. Desta maneira, ocorre uma menor hidroxilação da superfície do sistema $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ ou seja, ocorre uma diminuição de cargas na superfície. Diminuindo as repulsões entre as partículas é favorecida a formação de aglomerados em suspensão que sedimentam mais rapidamente. Deve-se notar também que a massa molar do óxido de cério é 204,2 g mol⁻¹ e a do óxido de titânio 159,7 g mol⁻¹, a densidade do TiO_2 é 3,5 g cm⁻³ e do CeO_2 7,6 g cm⁻³, com a incorporação de CeO_2 no TiO_2 ocorre um aumento da massa do cristalito e da densidade. Desta forma, o catalisador $\text{TiO}_2/\text{CeO}_4$ sedimenta mais facilmente, assim como é mais facilmente filtrado.

Outro aspecto extremamente importante é o fato que o sol obtido na preparação do catalisador ser muito mais estável que o do TiO_2 puro, o que favorece a obtenção de filmes.

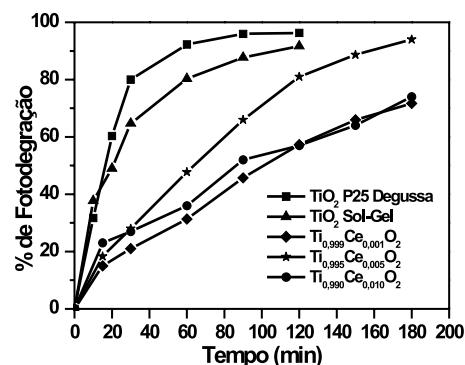


FIGURA 2 - Degradação do hidrogenoftalato de potássio em função do tempo de irradiação.

Os perfis de degradação em função do tempo estão mostrados na Figura 2. A fotodegradação do hidrogenoftalato de potássio foi quase 100% após duas horas de irradiação, para as amostras de TiO_2 puros (Degussa e Sol-gel). Para as amostras contendo CeO_2 , a degradação do composto modelo, após duas horas, é superior a 80% para catalisadores com teor de 0,5% de CeO_2 e próximo de 60% para as demais amostras. Após três horas de reação a amostra contendo 0,5% de CeO_2 também degrada praticamente 100% do poluente. Para os catalisadores TiO_2 puros a

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

É conhecido que o CeO_2 exerce um efeito promotor nas reações de oxidação[20], desta forma, esperava-se, a princípio, que o CeO_2 aumentaria a foto-atividade do TiO_2 , além de melhorar as propriedades texturais. No entanto, esse efeito promotor não aconteceu proporcionalmente ao aumento do teor de cério na amostra. O melhor resultado foi obtido para a amostra contendo 0,5 mol% de CeO_2 . Após 180 minutos de irradiação esta amostra teve o mesmo desempenho que as amostras de TiO_2 puro (Degussa e Sol-gel) com a vantagem de ter formado uma solução mais translúcida e com tempo de decantação e filtração cerca de 10 vezes menor. Amostras contendo teor de cério acima de 1 mol% apresentam foto-atividade menor do que a do TiO_2 puro. Essa menor atividade pode estar relacionada com a formação de uma fina camada de cério sobre o TiO_2 que bloqueia a redução do Ti^{4+} para Ti^{3+} pelos elétrons fotogerados na superfície do catalisador quando ativado pela luz UV. A diminuição na quantidade de Ti^{3+} , leva uma redução da quantidade de O_2 adsorvida e um consequente aumento da taxa de recombinação e, por consequência, uma menor fotoatividade do catalisador. A formação desta película foi reportada por Francisco[32] quando estudaram a modificação de TiO_2 pela adição de cério visando à obtenção de suportes estáveis para catalisadores de cobre suportados.

Conclusões

A adição de CeO_2 ao TiO_2 aumenta significativamente a área superficial do TiO_2 , mas a atividade para fotocatálise não é aumentada na mesma proporção. Uma matriz de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ com percentagem de cério próximo de 0,5 mol % apresentam atividade similar ao TiO_2 puro. As suspensões com este catalisador decantam mais rapidamente e são mais facilmente filtradas, permitindo remoção com custo menor.

Agradecimentos

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

Recebido em: 07/04/2005

ACEITO EM: 28/07/2005

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

Abstract: This work describes the modification of the TiO_2 , obtained by sol-gel process, with the cerium oxide addition. The material was characterized by N_2 adsorption at 77K. The addition of CeO_2 increases the specific area in 135% and reduces the pores diameter of the catalyst. The catalytic activity was verified by reaction of decomposition of the potassium hidrogenphthalate. The results were compared to the TiO_2 P25 (Degussa).

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

Referências

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