



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 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ obtido via sol-gel: fotocatalise 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 CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise 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(jpdro@ibb.unesp.br)

(Footnotes)

Resumo: Este trabalho descreve um método de modificação do TiO₂ obtido pelo processo sol-gel, através da adição de óxido de cério no momento da síntese. O material foi caracterizado por adsorção de N₂ a 77K. A adição de CeO₂ 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 TiO₂ comercial P25 da Degussa.

Palavras-chave: fotocatalise; CeO₂/TiO₂, sol-gel; caracterização textural; atividade fotocatalítica.

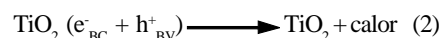
Introdução

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

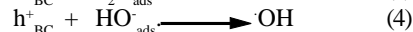
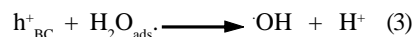
O mecanismo da fotocatalise heterogênea se baseia na ativação de um semicondutor, geralmente o TiO₂ (anatásio), pela luz solar ou artificial (radiação UV). A interação da luz com o semicondutor excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando buracos (h⁺) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes e elétrons na banda de condução:



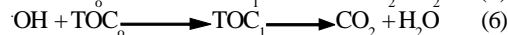
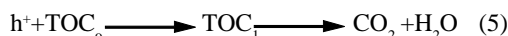
O par e⁻_{BC} / h⁺_{BV} recombinam na superfície ou no interior da estrutura do óxido, em nanosegundos, liberando calor:



Neste mecanismo, tanto a água molecular como a dissociada (grupos OH⁻ ligados à superfície do TiO₂) adsorvida no semicondutor atua no processo catalítico reagindo com buracos fotogerados (h⁺) para formar radicais hidroxilas altamente oxidantes (E°= 2,8 eV)[5]:



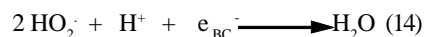
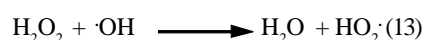
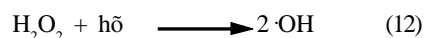
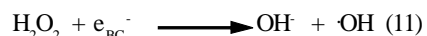
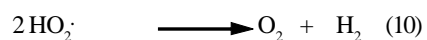
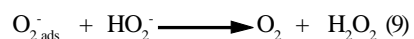
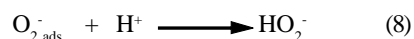
O substrato orgânico reage com as vacâncias de elétrons (buracos) e principalmente com os radicais hidroxilas de acordo com as reações (5) e (6):



Nesse esquema TOC_0 significa o teor de carbono orgânico total inicial e TOC_1 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 $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ [9,10], formando inicialmente o íon-radical superóxido (O_2^-):



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



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

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

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

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

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

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

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

Sendo assim, este trabalho teve por objetivo, desenvolver fotocatalisadores de $Ti_{(1-x)}Ce_xO_2$, pelo processo sol-gel e testá-los frente à reação modelo de mineralização do 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 $H_2O/Ti(OC_3H_7)_4 = 25$ e $HNO_3/Ti(OC_3H_7)_4 = 0,5$. A solução **B** consistiu na complexação do $Ti(OC_3H_7)_4$ com ácido acético com razão molar ácido acético/ $Ti(OC_3H_7)_4 = 4$ para redução da taxa de hidrólise desse precursor. Fez-se a diluição do complexo formado através da adição de isopropanol na razão de volume isopropanol/ $Ti(OC_3H_7)_4 = 1$ mantendo-se a solução sob agitação durante 1 hora. A solução **A** foi adicionada à solução **B** sob agitação por duas horas. A gelatinização foi efetuada em temperatura ambiente e a secagem a $100^\circ C$. Os géis secos foram

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

Caracterização Textural

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

Filtração

A comparação entre as velocidades de filtração foi realizada utilizando um litro de cada suspensão de TiO_2 $0,5\text{ g L}^{-1}$ em um sistema de filtração a vácuo com 80 kPa (Marconi) utilizando membrana filtrante com poros de 0,22 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 $0,5\text{ g L}^{-1}$ de catalisador. Cada mistura foi mantida sob agitação, saturada com oxigênio e irradiada com quatro lâmpadas de 15W, com comprimento de onda predominante de 365 nm e potência total de $5,11\text{ mW cm}^{-2}$. Em intervalos de tempos variados foram retiradas alíquotas de amostras do reator e filtradas com membranas de 0,22 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 céria. 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

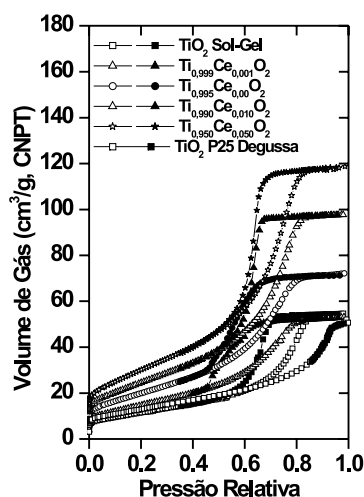


FIGURA 1 – Isotermas de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos) em função do teor molar CeO_2 .

A Figura 1 apresenta as isotermas para os materiais estudados assim como para o TiO_2 P25 Degussa. Esse último apresenta isoterma do Tipo 2 com histerese do tipo H3, característica de materiais com predominância de poros com formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. Os catalisadores contendo céria apresentam isotermas do Tipo 4 com histereses do tipo H2, típicas de materiais com predominância de mesoporos, cujos poros são do tipo “vidro tinteiro”[31-32]. Indicando que o método de preparação assim como a inclusão do 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 contém 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 $204,2 \text{ g mol}^{-1}$ e a do óxido de titânio $159,7 \text{ g mol}^{-1}$, a densidade do TiO_2 é $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ e do CeO_2 $7,6 \text{ g cm}^{-3}$, com a incorporação de CeO_2 no TiO_2 ocorre um aumento da massa do cristalito e da densidade. Desta forma, o catalisador $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ sedimenta mais facilmente, assim como é mais facilmente filtrado.

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

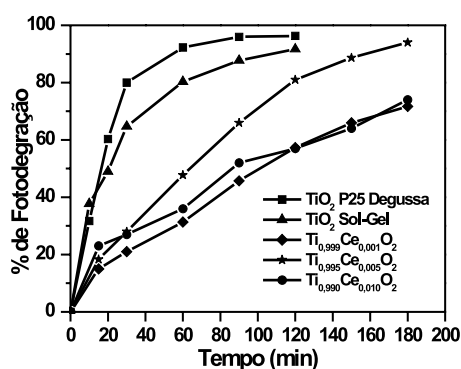


FIGURA 2 - Degradação do hidrogenoftalato de potássio em função do tempo de irradiação.

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 céria 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 céria 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 céria 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 adsorvido e um conseqüente aumento da taxa de recombinação e, por conseqüência, uma menor fotoatividade do catalisador. A formação desta película foi reportada por Francisco[32] quando estudaram a modificação de 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 fotocatalise não é aumentada na mesma proporção. Uma matriz de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ com percentagem de cério próximo de 0,5 mol % apresentam atividade similar ao TiO_2 puro. As suspensões com este catalisador decantam mais rapidamente e são mais facilmente filtradas, permitindo remoção com custo menor.

Agradecimentos

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

Recebido em: 07/04/2005

Aceito em: 28/07/2005

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

Abstract: This work describes the modification of the 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 hydrogenphthalate. 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 Heterogênea. La Plata: Argentina por Gráfica. 2001, 266p.
- [4] S. M. Rodriguez, C. Richter, J. B. Gálvez, M. Vicent, Solar Energy 5 (1996) 401.
- [5] R. F. P. Nogueira, W. F. A. Jardim, Química Nova 21 (1998) 69.
- [6] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- [7] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, Solar Energy 5 (1996) 421.
- [8] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, Chemosphere 40 (2002) 1047.
- [9] A. Safaradeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, Solar Energy 5 (1996) 439.
- [10] R. L. 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. Narayana, T. Rajiah, V. Venkat Rao, Applied Catalysis A 163 (1997) 123.
- [15] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam, 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. Gavrilo, G. A. Zenkovets, Kinetics and Catalysis 2 (1993) 34.
- [24] G. M. Pajonk, Applied Catalysis 72 (1991) 217.
- [25] H. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger, Appl. Catal. 39 (1988) 267.
- [26] G. M. Pajonk, HCR Adv. Educ. Rev. 2 (1995) 129.
- [27] S. J. Gregg, K. S. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd. Ed., London, Academic Press Inc., 1982.
- [28] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1. Pure Appl. Chem. 31 (1972) 578.
- [29] S. Lowell, Introduction to Powder Surface Area. New York, John Wiley & Sons, 1979.
- [30] P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods Fine Particle Technology. GA, USA, Micromeritics Instruments Corporation, 1997.
- [31] M. M., Dubinin, Zh. Fiz. Khim. 34 (1960) 959.
- [32] M. S. P. Francisco, Catalisadores de cobre suportados sobre óxido misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ preparado pelo método sol-gel: caracterizações físico-químicas e testes catalíticos – oxidação do metanol. São Carlos – SP, 2001, 138 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciências de Materiais – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- [33] P. Fernandez-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F. J. de las Nieves, Water Research 37 (2003) 3180.