



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

SUELI FARIAS DE SOUZA

PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE BROMOFENOL

Campina Grande – Paraíba

Dezembro de 2010

SUELI FARIAS DE SOUZA

PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE BROMOFENOL

Dissertação Apresentada ao Mestrado de Ciência e
Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual
da Paraíba, em cumprimento às exigências para a
obtenção do título de mestre.

Orientador: Wilton Silva Lopes

Co-orientador: Aldre Jorge Morais Barros

Campina Grande – Paraíba

Dezembro de 2010

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

S729p Souza, Sueli Farias de.
Preparação de óxidos de zinco e avaliação da atividade fotocatalítica na degradação do azul de bromofenol [manuscrito]. /Sueli Farias de Souza. – 2010.
49 f.: il. color.

Digitado

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 2010.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Química”.

“Co-Orientação: Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros, Departamento de Química”

1. Óxido de zinco. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Degradação. 4. Azul de bromofenol. I. Título.

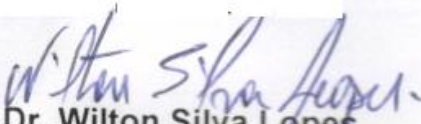
22. ed. CDD 541.3

SUELI FARIAS DE SOUZA

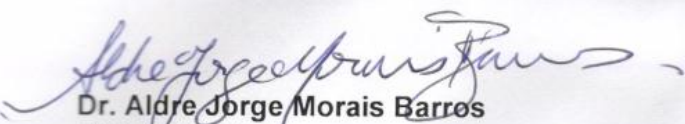
PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE BROMOFENOL

Dissertação Apresentada ao Mestrado de Ciência e
Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual
da Paraíba, em cumprimento às exigências para a
obtenção do título de mestre.

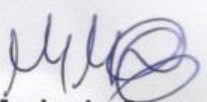
Aprovada em 17/12/2010



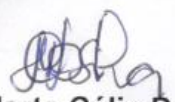
Dr. Wilton Silva Lopes
Presidente da banca



Dr. Aldre Jorge Morais Barros
Membro da banca



Dr.ª. Marta Maria da Conceição
Membro da banca



Dr.ª. Marta Célia Dantas Silva
Membro da banca

Dedico

Ao meu ***Deus***, toda a honra e glória pelo que Ele é.

A minha mãe ***Maria de Lourdes*** por seu incentivo e exemplo.

Ao meu esposo ***Leandro*** por sua compreensão e força em estar ao
meu lado nessa jornada.

As minhas filhas ***Ana Luiza*** e ***Letícia*** pelo seu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wilton Silva Lopes pelo seu exemplo, orientação, cooperação, incentivo e transmissão de conhecimento durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Aldre Jorge Moraes Barros por sua colaboração frente ao desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Dr. Valderi Duarte Leite que acreditou em mim e me acompanhou permitindo que eu fizesse parte da equipe que compõe a EXTRABES.

A todo corpo que compõe o Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental da UEPB por seu empenho e dedicação em trabalhar para o crescimento da instituição no qual me orgulho.

Aos meus amigos do MCTA (Diego, Célia, Patricia, Priscila, Tafnys, Vanessa, Hyndria, Marriele, Marcelo, Simone e Deoclecio).

Ao Prof. Antônio Gouveia de Souza do Laboratório de Combustíveis da UFPB pelo auxílio na caracterização dos óxidos.

A todos da UEPB/CCT (professores, secretários e funcionários) que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação e realização desse trabalho.

RESUMO

TÍTULO: PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE BROMOFENOL

O objetivo do estudo proposto foi de sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica do Óxido de Zinco puro e dopado com metais de transição na degradação do Bromofenol através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e artificial. Os óxidos de zinco foram obtidos através do método de síntese por combustão, utilizando a proporção de 0,1% dos reagentes contendo metais de transição com a finalidade de promover a formação dos óxidos sintetizados. Os resultados demonstraram que a inserção dos metais ao óxido de zinco, contribuíram significativamente para aumento de todos os parâmetros obtidos na técnica de BET. Sobretudo, o aumento da área superficial das amostras dopadas, principalmente, quando dopadas com Mn e Ni cujos valores de $A_{S,BET}$ foram de $65,420 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $62,315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. Os espectros apresentados na análise Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV – Visível mostraram a presença de duas bandas nas amostras, com exceção da amostra contendo Ag, no qual a variação de picos evidenciou a interação entre o Zn e os dopantes metálicos. Embora não apresentasse uma área superficial específica considerável o óxido ZnO/Ag apresentou a maior atividade fotocatalítica da degradação do azul de bromofenol. Os resultados demonstraram que a inserção dos metais ao óxido de zinco, contribuíram consideravelmente para aumento da atividade fotocatalítica na degradação do composto azul de bromofenol.

Palavras-chaves: óxido de zinco, fotocatalise heterogênea, degradação, azul de bromofenol.

ABSTRAT

TITLE: PREPARATION OF ZINC OXIDE AND EVALUATION OF THE DEGRADATION PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BROMOPHENOL BLUE

STUDENT: *Sueli Farias de Souza*

ADVISORS: *Prof. Dr. Wilton Silva Lopes*

Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros

The objective of the proposal study was to synthesize, characterize and assess the photocatalytic activity zinc oxide pure and doped with metals of transitions at the bromophenol blue degradation through the heterogeneous photocatalysis process using the light of the sun and the artificial light. The zinc oxides were obtained through the synthesis method by combustion, utilizing the ratio of 0,1% of reagent containing metals of transitions with the objective of providing the formation of synthesized oxides. The results demonstrated that the insertion of the metals to the zinc oxides significantly has contributed to the increase of all obtained parameters at BET technique. Specially, the increase of the area of the doped samples, mainly the samples doped with Mn and Ni, of which the values were $A_{S,BET}$ were 65,420 m² g⁻¹ and 62,315 m² g⁻¹ respectively. The spectra presented at the Espectroscopic analysis of electronic absorption at UV region- Visible showed the presence of two bands in the samples, with exception of the sample containing Ag in which the variation of peaks evidenced the interaction among the Zn and the metallic dopants. Although the oxide did not present a considerable specific superficial area ZnO/Ag presented a major photocatalytic activity in the blue bromofenol degradation. The results demonstrated that the insertion of metal in zinc oxides, contributed considerably to the degradation of the bromophenol blue compound.

Keywords: zinc oxide, heterogeneous photocatalysis, degradation, bromophenol blue.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Potenciais Redox de algumas espécies oxidantes	6
TABELA 2 – Reagentes utilizados para sintetização dos óxidos	15
TABELA 3 – Óxidos obtidos após o processo de combustão.....	20
TABELA 4 - Dados obtidos a partir da análise das curvas TGA/DTA.....	22
TABELA 5 - Picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos óxidos obtidos.....	24
TABELA 6 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras dos óxidos obtidos.....	26
TABELA 7 - Dados da análise de BET das amostras dos óxidos obtidos	26
TABELA 8 - Valores baseados no ajuste exponencial de cinética de primeira ordem, em presença da radiação artificial.....	28
TABELA 9 - Valores baseados no ajuste exponencial de cinética de primeira ordem, em presença da radiação solar.....	30

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema da fotoativação de um semicondutor.....	10
FIGURA 2 - Esquema de síntese dos óxidos	16
FIGURA 3 - Reator fotocatalítico usado para avaliar a degradação do corante utilizando os catalisadores preparados	18
FIGURA 4 - Processo para avaliar a degradação do corante utilizando radiação solar	19
FIGURA 5 - Curvas TGA/DTA dos óxidos obtidos.....	21
FIGURA 6 - Espectros UV-Vis das amostras dos óxidos obtidos.....	23
FIGURA 7 - Espectros IV dos óxidos obtidos.....	25
FIGURA 8 - Ajuste exponencial de cinética de primeira ordem das amostras dos óxidos obtidos em relação a radiação UV artificial.....	27
FIGURA 9 - Ajuste exponencial de cinética de primeira ordem das amostras dos óxidos obtidos em relação a radiação solar.....	29

SUMÁRIO

<i>Lista de Tabelas.....</i>	<i>i</i>
<i>Lista de Figuras.....</i>	<i>ii</i>
1- Introdução.....	1
2- Objetivos.....	3
2.1 – <i>Objetivos Geral.....</i>	3
2.2 – <i>Objetivos Específicos.....</i>	3
3- Fundamentação Teórica.....	4
3.1 – <i>Processos Oxidativos Avançados.....</i>	4
3.1.1 – <i>Principais Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....</i>	6
3.2 – <i>Fotocatálise Heterogênea.....</i>	8
3.2.1 – <i>Utilização de Semicondutores em Processos de Fotocatálise Heterogênea.....</i>	12
3.3 – <i>Métodos de Preparação de Óxidos.....</i>	13
3.3.1 – <i>Síntese por Combustão.....</i>	14
4- Metodologia.....	15
4.1- <i>Local da Pesquisa</i>	15
4.2- <i>Reagentes Utilizados.....</i>	15
4.3- <i>Síntese dos Óxidos.....</i>	15
4.4- <i>Técnicas de Caracterização.....</i>	17
4.4.1- <i>Estudo Térmico.....</i>	17
4.4.2- <i>Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Visível.....</i>	17
4.4.3- <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....</i>	17
4.4.4- <i>Medidas da área específica por isotermas de BET.....</i>	17
4.5- <i>Avaliação da atividade fotocatalítica.....</i>	17
5- Resultados.....	20
5.1- <i>Síntese dos Óxidos.....</i>	20
5.2- <i>Caracterização dos óxidos.....</i>	20
5.2.1- <i>Estudo Térmico.....</i>	20
5.2.2- <i>Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Visível.....</i>	23
5.2.3- <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....</i>	24
5.2.4- <i>Medidas da área específica por isotermas de BET.....</i>	26
5.3- <i>Avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores na presença de radiação</i>	
UV artificial e solar.....	27
6- Conclusões.....	31
7- Referências Bibliográficas.....	33

1.0 – INTRODUÇÃO

Os modelos de desenvolvimento adotados pelo homem não têm levado em conta, há muito tempo, as questões ambientais, como resultado, diversos problemas ambientais surgem a cada momento, muitos deles praticamente irreversíveis e de extrema relevância. Como exemplo, pode-se mencionar as consequências ambientais da expansão do uso de produtos químicos, principalmente substâncias cuja toxicidade chega a afetar a saúde humana (ESPLUGAS et al., 2007).

Atualmente, estima-se que possam existir cerca de 30 milhões de compostos orgânicos. Vários países têm identificado a presença de compostos orgânicos em águas de abastecimento e efluentes de estações de tratamento de esgotos. Em meio às substâncias detectadas estão os micropoluentes orgânicos (METCALF & EDDY, 2003).

Os micropoluentes orgânicos quando introduzidos no meio aquático, mesmo presente em pequenas concentrações, têm o potencial de desencadear uma série de efeitos nocivos, afetando assim as águas de abastecimento, ecossistema e, conseqüentemente, a saúde humana (ESPLUGAS et al., 2007).

Diversos estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de métodos avançados de tratamento que sejam capazes de remover completamente esse tipo de poluente orgânico, visto que os sistemas convencionais de tratamento de esgoto e água potável não são capazes de realizar esse tipo de tratamento com eficiência adequada. Os micropoluentes orgânicos são compostos de elevada toxicidade que se apresentam em concentrações muito baixas de µg/L a ng/L e abrangem uma gama de compostos.

Os sistemas de tratamento mais comuns utilizados na remoção de micropoluentes orgânicos envolve técnicas como adsorção por carvão ativado, filtração ou extração, não apresentam resultados satisfatórios quanto a mineralização dessas substâncias, somente auxiliam na transferência de fase do composto sem que o poluente seja degradado (ESPLUGAS et al., 2007; GUILLARD et al., 2007; MÉNDEZ-ARRIAGA et al., 2009).

Há várias décadas têm sido testados processos capazes de destruir poluentes orgânicos. Os processos fotoquímicos são apontados como rotas eficazes no que se refere à descontaminação ambiental. Estes processos se caracterizam pela utilização da radiação UV, associados a outros processos como ozonização, peroxidação ou ambos. Existe a necessidade de avaliar as condições relacionadas ao custo e benefício dos tratamentos. Uma

das alternativas seria a utilização de catalisadores em processos oxidativos avançados (POA).

Os processos envolvendo POA tem como vantagem em relação aos processos convencionais de tratamento, o fato de não utilizar substâncias químicas, como oxidantes e redutores. O catalisador em uso durante o processo pode ser removido e reaproveitado, e a fonte de energia luminosa pode ser a energia solar.

Os processos oxidativos avançados se caracterizam por transformar grande parte de contaminantes orgânicos em água e ânions inorgânicos através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila. (BAIRD, 2002; ANDREOZZI et al., 2003; TEIXEIRA e JARDIM et al., 2004).

Os processos envolvendo POA são: a ozonização, ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), fenton, oxidação eletroquímica, radiólise γ , plasma (não térmico), descarga eletro-hidráulica, oxidação em água sub e supercrítica, processos fotoquímicos, fotólise da água, fotólise de peróxido de hidrogênio (UV/H_2O_2), decomposição do ozônio (UV/O_3), foton-fenton e a fotocatalise heterogênea (VELANI, 2005).

O processo de fotocatalise heterogênea envolve reações catalíticas onde ocorre a absorção de luz pelo catalisador. Neste processo a luz incide na superfície da partícula do catalisador atuando como reagente fotoexcitante as espécies reagentes, favorecendo gradativamente a quebra das moléculas do poluente até degradá-lo (CHATZITAKIS et al., 2008).

O desafio de oxidar e mineralizar os micropoluentes orgânicos por meio da fotocatalise heterogênea está na produção de semicondutores que se enquadrem as condições adequadas como: alta estabilidade, bom desempenho, baixo custo e que tenham uma alta atividade fotocatalítica. Para isso, se faz necessário a síntetização e caracterização de semicondutores, bem como uma avaliação de sua atividade com o intuito otimizar o processo de degradação.

A aplicação de técnicas de fotocatalise heterogênea envolvendo a utilização de semicondutores como o óxido de zinco vem sendo utilizado para degradar corantes como o alaranjado de metila, azul de metileno e corantes oriundos de efluentes de indústrias têxteis. Estas tem sido usadas devido sua alta estabilidade e bom desempenho, tanto na sua forma pura como dopado (CUN et al., 2002; HEIGHT et al., 2006).

Nesse estudo foram produzidos óxidos através do método de síntese por combustão, para obtenção de ZnO puro e dopado com metais de transição. O material produzido foi caracterizado e avaliado quanto a sua atividade fotocatalítica através do processo de fotocatalise heterogênea na degradação do azul de bromofenol.

2.0 - *Objetivos*

2.0 - OBJETIVOS

2.1- *Objetivo Geral*

Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica do óxido de zinco puro e dopado com metais de transição na degradação do azul de bromofenol através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e artificial.

2.2 - *Objetivos Específicos*

- Sintetizar óxidos de zinco puro e dopado através de síntese por combustão;
- Caracterizar os óxidos obtidos através de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Visível, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, área superficial específica por isothermas (BET);
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos obtidos utilizando radiação solar e UV-artificial na degradação do azul de bromofenol.

3.0 - Fundamentação Teórica

3.0 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Segundo a União Europeia existem mais de 100.000 produtos químicos registrados (EINECS), dos quais 30.000 – 70.000 são utilizados diariamente. Estima-se que anualmente cerca de 300 milhões de toneladas de compostos sintéticos, englobando compostos industriais e de consumo, consigam de alguma forma alcançar fontes de água. Isso acontece devido a descargas de efluentes não tratados lançados em corpos aquáticos, influenciando na qualidade da água (SCHRIKS et al., 2009).

O fato é que muitos dos compostos químicos depositados no solo, ar e água apresentam um alto potencial de contaminação que se acumula no ambiente caracterizando-os como micropoluentes. A contaminação por micropulentes pode se tornar um problema crescente para abastecimento de água potável, uma vez que estes produtos constituem um grupo de substâncias com elevados níveis de toxicidade (THIRUVENKATACHARI et al., 2007; SCHRIKS et al., 2009).

Os processos como filtração, extração e carvão ativado, convencionalmente aplicados para remoção de micropoluentes têm apresentado resultados superficiais, isso porque, essas técnicas auxiliam na transferência de fase do poluente sem promover sua mineralização. Os processos oxidativos avançados se apresentam como uma alternativa na degradação e mineralização de micropoluentes – convertendo-os a total mineralização ou quebrando as cadeias orgânicas tornando-as menores e passíveis a tratamento secundários (THIRUVENKATACHARI et al., 2007).

3.1- Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que utilizam oxidantes fortes com a finalidade de promover a degradação ou mineralização de contaminantes tóxicos nos mais diversos meios, inclusive o meio aquático. Esses processos incluem tecnologias como o O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV , Fenton, Foto-Fenton, TiO_2/UV e ZnO/UV que se caracterizam por um fator comum: a geração de radicais hidroxila (EVGENIDOU et al.,

2007). A característica fundamental dos POA se baseia na utilização dos radicais hidroxila, que é bastante reativo e de baixa seletividade, ou seja, esses processos dependem fortemente da taxa de geração de radicais livres, haja vista, acelerar o processo de quebra das moléculas orgânicas (ANDREOZZI et al., 2003). Os radicais hidroxila se originam de reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

A degradação de compostos orgânicos envolvendo o radical hidroxila pode ocorrer de várias formas, através da abstração de hidrogênio, da transferência de elétrons e da adição de radicais às insaturações carbono-carbono (WILL et al., 2004). Esses radicais atacam moléculas orgânicas subtraindo um átomo de hidrogênio ou adicionando elétrons às duplas ligações, favorecendo diminuição da molécula ou a destruição de uma gama de contaminantes orgânicos mineralizando-os em água e ânions inorgânicos. (ANDREOZZI et al., 2003; AKYOL et al., 2004; TROVÓ et al., 2008; ANTONIOU et al., 2009; MÉNDEZ-ARRIAGA et al., 2009). Os POA são versáteis porque eles oferecem várias opções para a produção de radicais livres, dependendo das necessidades do tratamento (PÉREZ-ESTRADA et al., 2005). Alguns mecanismos são representados através das equações abaixo (WILL et al., 2004):

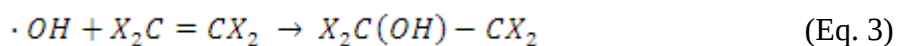
1. Mecanismo de abstração de hidrogênio:



2. Mecanismo de transferência de elétrons:



3. Mecanismo de adição de radicais às insaturações carbono-carbono:



O processo de degradação de compostos orgânicos envolvendo oxidantes tem relação direta com o potencial redox da espécie química. Na Tabela 1 são apresentados os potenciais redox de algumas espécies oxidantes.

Os potenciais redox demonstram as capacidades que cada espécie possui de oxidar substâncias, sendo assim, quanto maior o potencial redox melhor será atividade oxidante da espécie. Devido ao alto poder oxidante dos radicais hidroxilas, cujo valor do potencial redox é inferior somente ao do flúor, os POA têm sido amplamente estudado devido a mobilidade

iônica das espécies envolvidas em meio aquoso, o que favorece de despoluição de ambientes aquáticos.

TABELA 1: Potenciais Redox de algumas espécies oxidantes

<i>Espécie</i>	<i>Potencial Redox (V)</i>
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

As reações envolvendo POA podem sofrer influência de alguns fatores como: concentração do contaminante orgânico, presença de oxidantes auxiliares, característica da fonte luminosa, sistema de operação, geometria, parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH e presença de ânions. Estes processos podem ser classificados em: não-fotoquímicos (processos nos quais não se utiliza radiação UV) e fotoquímicos (processos nos quais se utiliza radiação UV associada a outro processo) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser subdivididos em dois sistemas típicos, são eles:

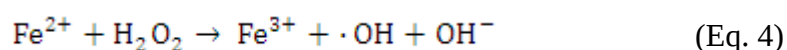
- **Processos Homogêneos:** são processos que apresentam característica monofásica;
- **Processos Heterogêneos:** são processos que ocorrem em sistema polifásico na presença de **catalisadores sólidos (semicondutor sólido)**.

3.1.1 – Principais Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

- **Fotólise:** é um processo no qual o composto orgânico é destruído pelo contato direto com a radiação UV (CANONICA et al., 2008). Neste tipo de tratamento observa-se que quanto maior for a emissão de fótons maior a degradação do poluente (LAU et al., 2005). A fotólise, assim como qualquer outro processo, depende de fatores que influenciem no melhoramento das reações de degradação do poluente. Segundo LAU (2005), utilizando a fotólise com comprimento de onda de 254nm é possível alcançar a maior taxa de degradação inicial em pH 3, devido a reações adicionais envolvendo

o formação de ácido benzóico o que possibilitou remover até 90% do di-n-butil-phthalato (DBP) em um período de exposição a radiação de 60 min. Este processo pode ser utilizado isoladamente ou combinado com um oxidante forte com a finalidade de melhorar a eficiência do processo;

- **Fenton:** são processos que envolvem a utilização de um oxidante forte, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), combinado com Fe^{2+} possibilitando a formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$), de alto poder oxidante, que é capaz de mineralizar compostos orgânicos (PERÉZ-ESTRADA et al., 2005). A formação desses radicais em tratamento envolvendo o Fenton segue o mecanismo proposto:



Os radicais hidroxilas formados podem reagir com o Fe^{2+} originando íons férricos, que reagem com o peróxido de hidrogênio, o que possibilita a formação dos íons Fe^{2+} e radical peroxil ($\text{HO}_2^\bullet$). O radical peroxil reagem com o Fe^{3+} originando Fe^{2+} e O_2 ;

- **Foto-Fenton:** é um processo que combina a utilização do Fenton e a radiação UV, o que contribui para uma maior eficiência na produção de radicais hidroxila, isso porque a radiação UV favorece na foto-redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} promovendo a recuperação do íon ferroso e gerando mais radicais hidroxila. Segundo PERÉZ-ESTRADA (2005), as condições controladas de pH ácido em torno de 3,0, apresentaram melhor eficiência na degradação de fármacos;
- **Fotocatálise Heterogênea:** é um processo em que se utiliza um semicondutor sólido associado a radiação UV a fim de promover a transição eletrônica, e assim gerar radicais hidroxila usados para degradar compostos orgânicos (AKYOL et al., 2004; EVGENIDOU et al., 2007; GUILLARD et al., 2007; CHATZITAKIS et al., 2008).

Recentemente, os estudos realizados com a utilização de processos oxidativos avançados apontam para otimização tanto da aceleração quanto da eficiência na degradação de compostos químicos, através da utilização de processos híbridos de tratamento como: $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$, Foto-Fenton, Sonolisis, Fenton/ UV/TiO_2 (MÉNDEZ-ARRIAGA et al.,

2009). A principal vantagem dos processos heterogêneos é que após a adsorção e mineralização do composto orgânico o catalisador se mantém inerte e pode ser regenerado ao fim do processo. Esses processos podem ser considerados vantajosos, uma vez que, além de levar poluentes orgânicos a completa destruição podem ser executados utilizando-se a temperatura ambiente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). As vantagens dos POA são:

- ✓ Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ✓ São muito usados para compostos refratários e outros tratamentos;
- ✓ Transforma produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- ✓ Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- ✓ Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- ✓ Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- ✓ Tendo sido utilizado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- ✓ Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- ✓ Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- ✓ Possibilitam tratamento *in situ*.

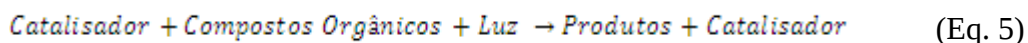
3.2 – Fotocatálise Heterogênea

Os processos envolvendo a fotocatálise heterogênea tiveram início em 1972, através do trabalho desenvolvido pelos cientistas Fujishima e Honda, no qual através dos seus estudos envolvendo a oxidação da água utilizaram o TiO_2 e o irradiaram em uma célula fotoeletroquímica gerando como produtos da reação hidrogênio e oxigênio (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A utilização da fotocatálise heterogênea vem atraindo muita atenção dos estudiosos devido às aplicações importantes, como a desinfecção de água, degradação e mineralização completa de contaminantes orgânicos em águas residuais e purificação do ar e separação da água para produção de hidrogênio (KENANAKISA et al., 2010).

É um processo oxidativo avançado onde se utiliza a radiação UV em meio aquoso e um catalisador sólido, semicondutor, ao contrário dos sistemas envolvendo a fotocatálise homogênea que não utilizam um catalisador sólido, para degradar compostos orgânicos. Os semicondutores são sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária utilizada quimicamente para transmitir e/ou controlar uma corrente elétrica, utilizados para acelerar a

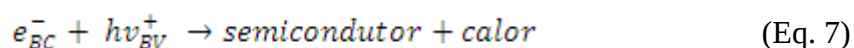
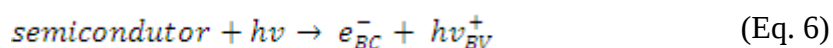
reação favorecendo o equilíbrio químico sem sofrer alteração química (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A Equação 5 demonstra de forma genérica como ocorre este processo.



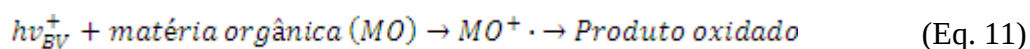
Os semicondutores são sólidos, cuja condutividade elétrica se limita as faixas entre, a condutividade elétrica de condutores e não-condutores. Porém, os elétrons em algumas condições podem superá-las apresentando condutividade elétrica (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Os não-condutores possuem descontinuidade de energia muito grande, fato que desfavorece a promoção eletrônica, enquanto que nos condutores, não ocorrem a promoção eletrônica, porque os níveis de energia são contínuos.

Devido à característica de alto poder de degradação este processo se apresenta como uma técnica promissora de despoluição ambiental e remediação. (KANDAVELU et al., 2004; GUILLARD et al., 2007).

No processo de fotocatalise heterogênea os semicondutores são utilizados para absorver energia na forma de fótons, que ao receber a radiação UV, favorecem o surgimento de duas regiões energéticas: a banda de valência (BV) (região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC) (região de energia mais alta). Com a geração dessas duas regiões energéticas surge uma zona de energia chamada “band-gap” (Equações 6 e 7) . Band-gap é a “quantidade” de energia necessária para que o elétron consiga migrar da banda de valência para a banda de condução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



Os elétrons produzidos na lacuna de energia migram para a superfície do catalisador gerando ânions superóxidos, que aumentam a eficiência do processo promovendo a separação das moléculas de água gerando radicais hidroxilas (equações 8, 9 e 10). Por fim, os radicais hidroxilas gerados oxidam os compostos orgânicos devido à sua alta capacidade oxidante (Equação 11) (PALOMINOS et al., 2009).



As características oxidantes do radical hidroxila, gerado por ação da lacuna e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula de catalisador, possam ser oxidadas até completa mineralização. As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica ou, reagir com OH^- ou H_2O oxidando-as a $HO^{\cdot}$. Um fator limitante da reação fotocatalítica é, portanto, a recombinação dos elétrons nas vacâncias, antes da etapa de ativação (HEIGHT et al., 2006). Na Figura 1 é apresentado o esquema da fotoativação de um semiconductor.

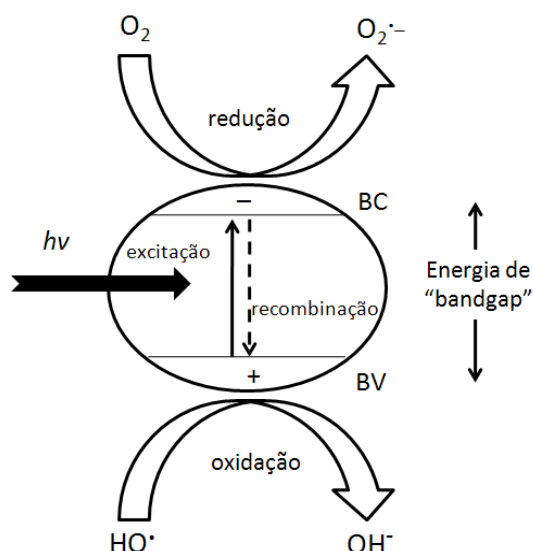


FIGURA 1: Esquema da fotoativação de um semiconductor

Fonte: Adaptada de TEIXEIRA e JARDIM, 2004

A abertura do “band-gap” gera condutividade elétrica devido à migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, com isso o semiconductor acelera o processo de degradação e mineralização de compostos na fotocatalise heterogênea (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os processos de fotocatalise heterogênea podem sofrer interferências ao longo das reações, devido alguns fatores como pH, concentração do catalisador, concentração do contaminante, intensidade luminosa, presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3), dopagem do catalisador e a temperatura.

O efeito do pH sobre a degradação dos compostos orgânicos utilizando óxidos semicondutores está relacionada com o equilíbrio ácido-base referentes as reações que ocorrem na superfície do catalisador, ou seja, o efeito do pH no desempenho fotocatalítico está associado a interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o substrato (COMPARELLI et al., 2005).

Segundo COMPARELLI (2005), utilizando o ZnO como catalisador, os melhores resultados de degradação de corantes da categoria azo, classe importante de substâncias que promovem cor, foram alcançados sob condições de pH 6,0. No caso de corantes têxteis como o RB-19 o valor ideal de remoção foi obtido em condições de pH 11,0 (AKYOL et al., 2004).

O aumento na concentração do catalisador bem como a concentração do poluente, pode causar uma aglomeração das partículas resultando na perda de área superficial disponível a receber luz. Além do mais, a concentração do catalisador varia de acordo com as características como a área de superfície, o tamanho das partículas, a taxa de recombinação eletrônica e entre outros. Estudos realizados com ZnO na degradação do inseticida organofosforado metilparation, demonstraram que a concentração ótima do catalisador foi de 500 mg/L (EVGENIDOU et al., 2007). A intensidade luminosa esta relaciona a capacidade fotoquímica atribuída a processos de degradação fotocatalíticos, a luz incidente sobre o catalisador condiciona a geração da lacuna de energia *band-gap* (CANONICA et al., 2008).

A presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3) e a dopagem do catalisador auxiliam na transferência de elétrons para fora da banda de condução dos semicondutores evitando o rearranjo de elétrons. A dopagem de catalisadores com metais nobres, como Ag, Au, Cu e Pt em nanopartículas de semicondutores podem reforçar as atividades fotocatalíticas. A dupla camada de carga em todas nanopartículas metálicas facilitam o armazenamento dos elétrons melhorando a cinética e a eficiência do processo de transferência de carga (WU e TSENG, 2006).

Segundo WU e TSENG (2006), a influência da temperatura varia de acordo com as características físico-químicas do composto a ser degradado. Embora a temperatura seja um

fator importante de interferência em processos fotocatalíticos, o oxigênio exerce maior influência nesses processos do que a temperatura.

3.2.1- Utilização de Semicondutores em Processos de Fotocatálise Heterogênea

Os grupos de semicondutores usados em processos de fotocatalise heterogênea envolvem, geralmente, substâncias provenientes de óxidos e sulfetos. Isso porque esses grupos possuem propriedades que favorecem a separação e mobilidade das cargas eletrônicas sobre a superfície dos semicondutores (HEIGHT et al., 2006; HUNG et al., 2008). Os semicondutores para serem utilizados nos processos de fotocatalise heterogênea devem apresentar algumas características tais como (CUN et al., 2002):

Ser fotoativo com radiação que compreenda um intervalo UV-VIS próximo, para que seja possível utilizar a luz solar como fonte de ativação do semicondutor;

1. Apresentar um potencial redox da banda de condução positiva o suficiente para desencadear a mineralização da matéria orgânica;
2. Ser fotoestável, ou seja, deve ser resistente a fotocorrosão anódica ou catódica;
3. Ser eficiente na catálise da reação de redução do oxigênio;
4. Deve apresentar baixa toxicidade, haja vista, a possibilidade de fotocorrosão para alguns semicondutores que possuem íons que são extremamente tóxicos;
5. Deve apresentar baixo custo, uma vez que esse ponto é fator determinante quanto a aplicação do semicondutor na indústria.

As técnicas de oxidação fotocatalítica envolvendo a ação de semicondutores, tem potencial de aplicação para mineralização completa de muitos compostos tóxicos orgânicos não biodegradáveis. A exemplo de semicondutores como o TiO_2 onde a degradação fotocatalítica sobre a superfície de partículas ainda é baixa, devido à taxa de recombinação rápida dos elétrons fotogerados. Para que haja uma diminuição na taxa de recombinação de elétrons e aumentar a eficiência na transferência de carga interfacial, são utilizados metais de transição afim de dopar os semicondutores acoplando-os a metais nobres (QIN et al., 2008). Dentre os semicondutores que apresentam essas características está o óxido de zinco, que apresenta energia de band-gap de 3,35 eV e comprimento de onda de 370 nm, isso significa que com essa energia os fótons podem migrar da banda de valência (BV) para a banda condução (BC) (VELANI, 2005).

3.3 – Métodos de preparação de óxidos

São muitos os métodos para se obter partículas de ZnO, estes por sua vez com o objetivo de adquirir partículas com menor tamanho possível, com elevada área superficial específica, uniformidade no tamanho e geometria das partículas, e ausência da porosidade interna. Os métodos de utilizados para sintetizar óxidos podem ser o método de sol-gel, reação por combustão via líquida, síntese hidrotérmica, spray-dryer e o método Pechini.

- ❖ **Método de sol-gel** : Os materiais são obtidos através do processo químico, por meio da transformação de uma solução, resultante de uma reação de agentes químicos, em gel. A solução sofre uma polimerização, adquirindo a consistência de uma gelatina. A baixa temperatura possibilita maior controle na manipulação do material, até mesmo em escala nanométrica. Isso permite incorporar à estrutura diversos tipos de materiais, inclusive orgânicos, para diferentes aplicações. Através do sol-gel é possível controlar uma série de variáveis, como a porosidade, o estado físico, a composição química, a homogeneidade, a viscosidade e a resistência mecânica (QIN et al, 2008);
- ❖ **Método de reação por combustão**: No método de reação de combustão ocorrem reações redox entre os produtos de decomposição de nitrato e a uréia. Durante a combustão o calor gerado pela reação aumenta a temperatura possibilitando a formação de uma espuma suavemente aglomerada e bem-cristalizada (YU et al., 2008a);
- ❖ **Método de síntese hidrotérmica**: Em reações de síntese hidrotérmica os mecanismos de reação modificam-se pelo fato de apresentar-se as reações em presença de água e condições de pressão e temperatura próximas no ponto crítico. Usando *água supercrítica*¹ como meio de reação permite obter materiais de tamanho nanométrico em grandes quantidades em muito pouco tempo;
- ❖ **Método de síntese por Spray dryer**: É um método utilizado para produzir substâncias em forma de pó seco de um líquido ou chorume de secagem rápida com um gás quente;

¹ Aumentando significativamente a pressão e temperatura da água atinge o ponto crítico. Neste ponto, a pressão é incapaz de impedir a ferver. Se a temperatura exceder 374 °C e ferve a água neste momento a pressão é 221 vezes a pressão atmosférica normal. Estes valores são a pressão e temperatura crítica da água, acima destes termos temos água supercrítica.

- ❖ **Método de Pechini:** É um método baseado na formação de uma resina polimérica via poliesterificação entre um complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos (ácido cítrico e ácido málico) e um polihidroxiálcool tal como o etilenoglicol, formando um polímero orgânico. O processo envolve a desidratação de um ácido carboxílico e um álcool, através de uma reação de esterificação.

3.3.1 Síntese por combustão

A síntese por reação de combustão convencional (combustão por solução) tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza (YU et al., 2008a). Para que o catalisador obtido apresente resultados satisfatórios deve se levar em consideração variáveis tais como: efeito da taxa de reação (cinética), o pH da solução, a composição, a pressão, a temperatura de pré-aquecimento e também dos fluxos convectivos criados no decorrer da combustão.

O princípio da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos. A característica decisiva do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. A combustão da mistura com uréia, um combustível utilizado na formação de pós com cristais e atua como agente complexante para íons metálicos, geralmente, ocorre com uma auto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A alta temperatura da combustão pode evaporar as impurezas, gerando óxidos cristalinos, homogêneos e de alta pureza (TONIOLO, 2009).

4.0 – METODOLOGIA

4.1 - Local da pesquisa

A pesquisa foi realizada nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos (EXTRABES - UEPB) na área pertencente à Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA), no município de Campina Grande – PB, entre as coordenadas geográficas de 07° 13'11" S e 35°52'31" O e altitude de 550 m.

4.2 - Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados para sintetizar o óxido de zinco, procedência, fórmula moleculares e massa molar, são apresentados na Tabela 2:

TABELA 2: Reagentes utilizados para síntetização dos óxidos.

Nome do reagente	Formula molecular	Massa molar (g/mol)	Fabricante
Sulfato de zinco	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,56	VETEC
Sulfato de manganês	MnSO_4	151,00	VETEC
Nitrato de prata	AgNO_3	169,87	FISONS
Sulfato de Cobre II	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,50	VETEC
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,90	VETEC
Sulfato de Níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262,86	VETEC
Uréia	NH_3CONH_3	60,06	SIGMA

4.3 - Síntese dos Óxidos

A proporção dos reagentes foi estabelecida levando em consideração as respectivas quantidades molares, acrescentando aos óxidos 0,1 % do dopante.

Utilizando um cadinho de sílica vítrea acrescentou-se sulfato de zinco – 0,5 mol/L, sulfato de manganês – 0,01 mol/L e Uréia – 0,5 mol/L.

A uréia foi utilizada como agente redutor durante a reação de formação do óxido, enquanto os sulfatos de zinco e manganês como os agentes oxidantes. Da mesma forma, procedeu-se com os demais dopantes.

As soluções adquiridas após mistura foram submetidas ao aquecimento à temperatura de aproximadamente 480°C, ocasionando a combustão.

Os óxidos foram em seguida transferidos em um cadinho para uma mufla da marca EDG equipamentos, marcando inicialmente 30 °C, até atingir à temperatura de 600°C, com velocidade de 30°C/min permanecendo no equipamento por 90 min até a sua calcinação. Após a permanência de 90 min, retirou-se o material já calcinado, pulverizou e acondicionou em um recipiente apropriado. O fluxograma da obtenção dos óxidos que foi utilizado está sendo apresentado na Figura 2.

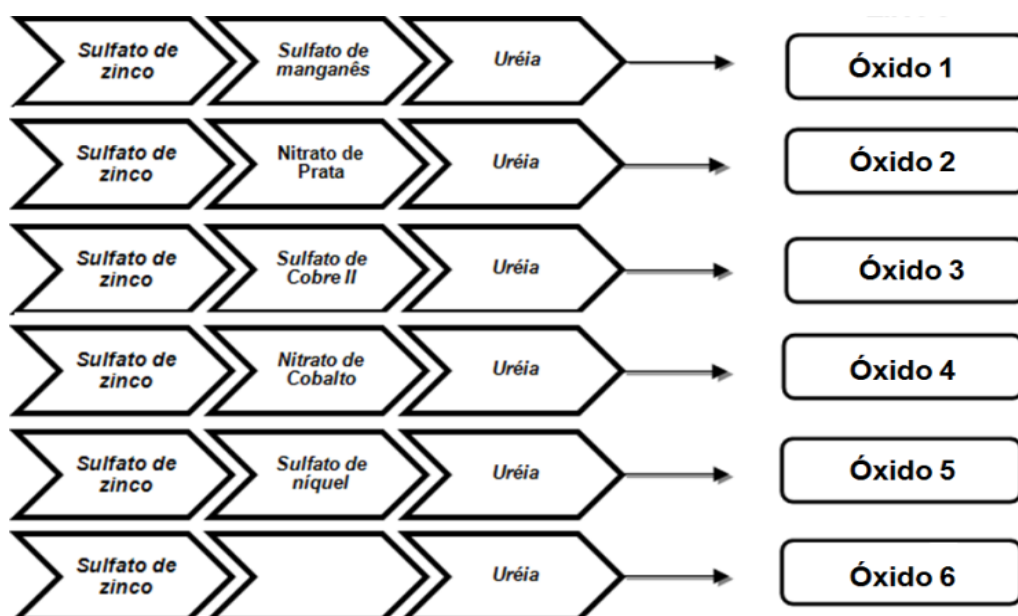


FIGURA 2: Esquema de síntese dos óxidos.

4.4 - Técnicas de caracterização

4.4.1 – Estudo Térmico

O estudo térmico das amostras foi realizado pela análise das curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), obtidas simultaneamente em um analisador térmico TA Instruments, modelo SDT-2960, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 110 mL min⁻¹, cuja razão de aquecimento foi de 20 °C min⁻¹, no intervalo de temperatura entre ambiente – 1000 °C, utilizando cadinho de alumina para acondicionamento das amostras. A massa média das amostras foi de 10,00±0,50 mg.

4.4.2 - Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV – Visível

Os espectros de absorção molecular ou eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Visível), realizadas num espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 50 Bio, na região compreendida entre 190 a 800 nm.

4.4.3- Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. Utilizando-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier Bruker, modelo IF66 na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹.

4.4.4- Medidas da área específica por isothermas de BET

Os valores de área específica dos pós de ZnO foram obtidos a partir de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio realizadas em amostras cuja massa média aproximada foi de 359 mg, os dados foram obtidos a -196°C num equipamento Bel modelo BelsorpII-Mini.

4.5 - Avaliação da atividade fotocatalítica

A partir de uma solução de azul de bromofenol 10 ppm, foi determinado o pico máximo de absorção numa faixa de comprimento de onda (λ) de 320 nm a 900 nm, para determinação do comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção do corante. O pico máximo de absorção determinado foi em 590 nm, assim todas as medidas de

absorbância nos experimentos de atividade fotocatalítica foram determinados nesse comprimento de onda. O pH medido na solução do azul de bromofenol 10 ppm foi 4,36.

Para determinação da atividade com radiação artificial foi utilizado um reator fotocatalítico composto por uma câmara de madeira de 0,46m de altura, 0,70m de comprimento e 0,40m de largura, onde foram acopladas três lâmpadas germicidas do tipo FL T8 de 15W cada, que emitiam radiação UV no comprimento de onda de 254 nm, e um sistema de agitação eletromagnético composto por três agitadores da marca FANEM, modelo 257, sobre estes foram colocados três béqueres de 1L, nos quais estavam contidas o corante e o óxido. A superfície destas se encontrava a uma distância de 0,11m das lâmpadas. O sistema foi operado por duas horas para cada catalisador analisado.

O catalisador foi utilizado numa proporção de 0,05 % (m/v), e 400 mL do corante. Foram adicionados nos béqueres contendo a solução do corante azul de bromofenol os catalisadores sintetizados a partir do óxido de zinco, submetidos a agitação magnética e retirada uma alíquota em intervalos regulares de 15 minutos. Após coletada a amostra foi centrifugada numa centrífuga marca Damon numa velocidade de 3.000 rpm por 8 minutos e em seguida a absorbância era determinada em um espectrofotômetro. A solução do corante permaneceu durante um período de 120 minutos na câmara. A Figura 3 mostra o reator fotocatalítico utilizado durante os experimentos.



FIGURA 3: Reator fotocatalítico usado para avaliar a degradação do corante utilizando os catalisadores preparados.

Para determinação da atividade fotocatalítica na presença de luz solar, foi utilizada a mesma proporção do catalisador (0,05% m/v) e mesmo volume de corante (400 mL). As soluções foram irradiadas com luz solar durante um período de 180 minutos no horário de 11 as 14 horas. As amostras também foram retiradas a cada 15 minutos, em seguida eram centrifugadas nas mesmas condições dos experimentos com radiação artificial sendo em seguida determinada a absorbância da amostra. Na Figura 4 e apresentado uma foto do experimento usado para avaliação da atividade fotocatalítica com radiação solar.



FIGURA 4: Processo para avaliar a degradação do corante utilizando radiação solar.

5.0 - RESULTADOS

5.1 - Síntese dos Óxidos

Na Tabela 3 são apresentadas as fórmulas dos óxidos obtidos após o processo de combustão.

TABELA 3: Óxidos obtidos após o processo de combustão

Óxido	Percentual do Dopante
ZnO	ZnO
Zn/Mn	ZnO: Mn (0,1%)
Zn/Ag	ZnO:Ag (0,1%)
Zn/Cu	ZnO:Cu (0,1%)
Zn/Co	ZnO:Co (0,1%)
Zn/Ni	ZnO:Ni (0,1%)

5.2 – Caracterização dos óxidos

5.2.1- Estudo Térmico

As curvas TGA/DTA dos óxidos obtidos estão apresentados na Figura 5. Na tabela 4 estão apresentados os dados obtidos a partir da análise das curvas TGA/DTA.

A amostra de ZnO apresentou dois estágios de decomposição. No primeiro estágio ocorreu uma perda de massa de 6,72% referente a remoção de moléculas de água presente no sal, e decomposição de fração nitrogenada remanescente da síntese. O segundo estágio apresentou uma perda de massa de 47,10%, devido à reorganização do estrutural dos cristais do sal submetido à decomposição térmica, fato este demonstrado pela predominância de cinco eventos exotérmicos na análise DTA, com maior liberação de energia no segundo evento com $-316,8 \text{ J g}^{-1}$. O teor de cinzas desta amostra evidencia a presença do óxido de zinco puro.

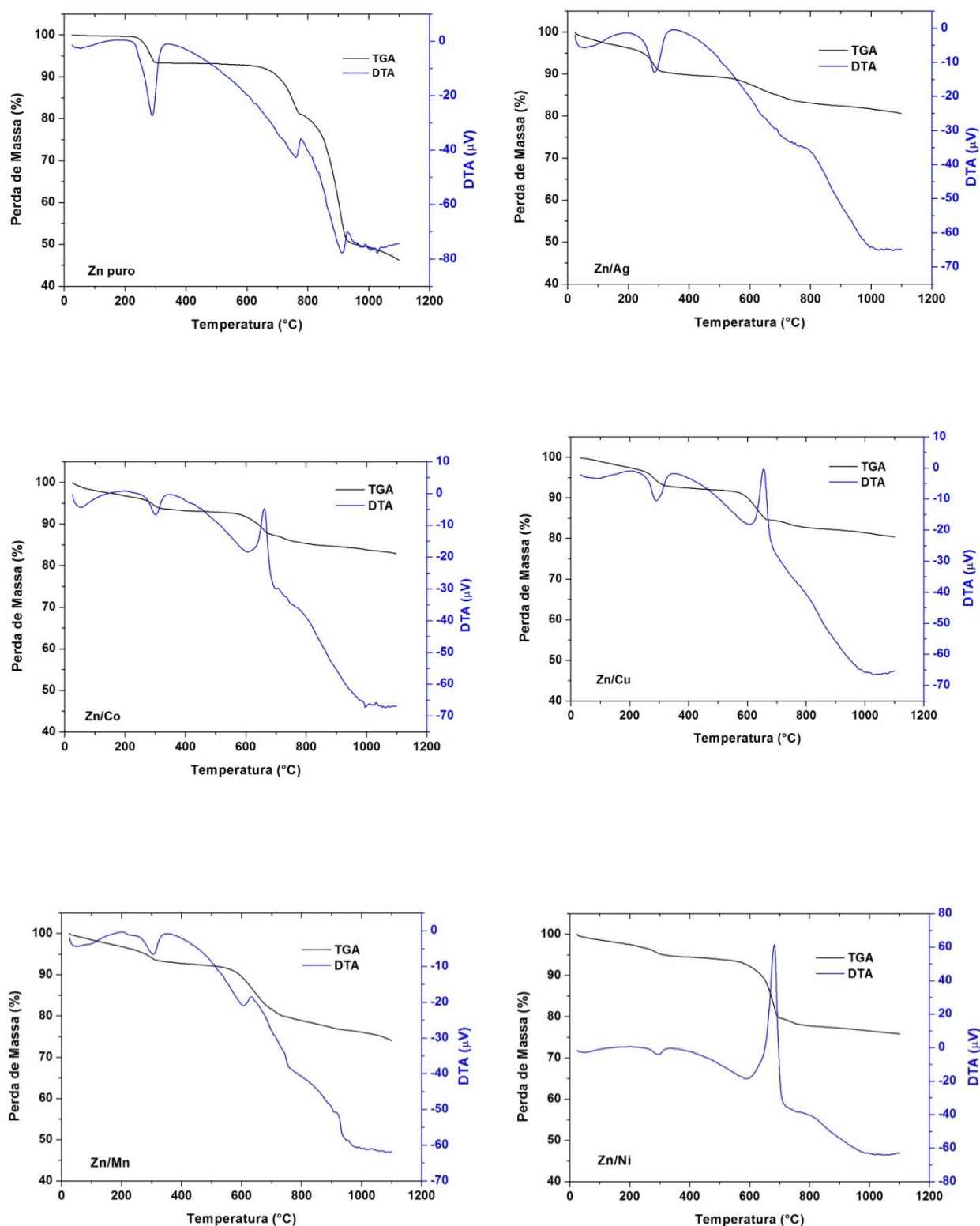


FIGURA 5: Curvas TGA/DTA dos óxidos obtidos.

TABELA 4: Dados obtidos a partir da análise das curvas TGA/DTA.

Amostra	Estágio ou Evento	Parâmetros					
		TGA				DTA	
		T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	PM* (%)	Cinza (%)	T _{pico} (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
ZnO	1°	23,0	397,0	6,72	46,18	126,0	-26,6
	2°	397,0	1099,0	47,10		221,0	-316,8
	3°					606,0	56,0
	4°					851,0	-189,5
	5°					951,0	-128,0
ZnO/Ag	1°	23,0	303,0	10,33	80,63	124,0	-93,0
	2°	303,0	1099,0	9,04		341,0	-158,0
	3°					721,0	-269,0
ZnO/Co	1°	25,0	412,0	6,65	83,13	130,0	-82,5
	2°	412,0	1099,0	10,22		238,0	-75,5
	3°					470,0	-457,4
	4°					792,0	-1680,0
ZnO/Cu	1°	25,0	441,0	7,64	80,59	163,0	-38,6
	2°	441,0	1099,0	11,77		232,0	-120,0
	3°					363,0	-596,0
	4°					761,0	-2020,0
ZnO/Mn	1°	25,0	409,0	7,18	74,12	155,0	-75,4
	2°	409,0	1098,0	18,70		208,0	-79,0
	3°					513,0	3,1
	4°					800,0	-824,0
ZnO/Ni	1°	25,0	432,0	5,48	76,06	84,0	10,0
	2°	432,0	1098,0	18,46		572,0	1300,0
	3°					888,0	-430,6

*PM é a perda de massa

As amostras de óxido de zinco dopado com metais apresentaram também dois estágios de decomposição. No primeiro estágio, observou-se que as temperaturas tiveram uma variação entre 23 e 441 °C, com perda de massa entre 5,48 e 10,33% de ZnO/Ni e ZnO/Ag, respectivamente. No segundo estágio, as temperaturas iniciais tiveram uma variação entre 303 e 441 °C para ZnO/Ag e ZnO/Cu, as temperaturas finais oscilaram em torno de 1098,5 °C para todas amostras. A perda de massa referentes às amostras dopadas variaram entre 9,04 e 18,70% para ZnO/Ag e ZnO/Ni. Fração de cinzas nas amostras variaram entre 74,12% (ZnO/Mn) a 83,13% (ZnO/Co). Este comportamento pode ser atribuído à constituição físico-química das amostras, bem como, as diferentes relações molares e características químicas de cada metal que foi agregado ao ZnO (GONÇALVES et al., 2002; BHARALI et al, 2004), promovendo uma maior estabilidade térmica a este tipo de composto.

A análise das curvas DTA das amostras de óxido de zinco dopado com metais apresentaram quatro eventos para ZnO/Co, ZnO/Cu e ZnO/Mn, e três eventos para as amostras ZnO/Ag e ZnO/Ni. A maioria das amostras apresentou maiores perdas de energia para suas vizinhanças em temperaturas acima de 700 °C, com exceção da amostra ZnO/Ni que apresentou no segundo evento uma absorção de energia de 1300 J g⁻¹ com temperatura de pico de 572 °C.

SILVA (2000) ao investigarem a decomposição térmica do precursor Zn(C₂H₃O₂)₂ .2H₂O, observou-se através da curva TG/DTG que o precursor apresentou perda de massa em duas etapas. Verificou-se que entre 38 e 122 °C o precursor perdeu 16% de sua massa e entre 122-297 °C perdeu 58% de sua massa. A primeira perda de massa correspondeu à perda das duas moléculas de água de hidratação do acetato de zinco.

5.2.2- Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV – Visível

Na Figura 6 estão apresentados os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível das amostras dos óxidos obtidos. Na Tabela 5 são apresentados os picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos óxidos obtidos.

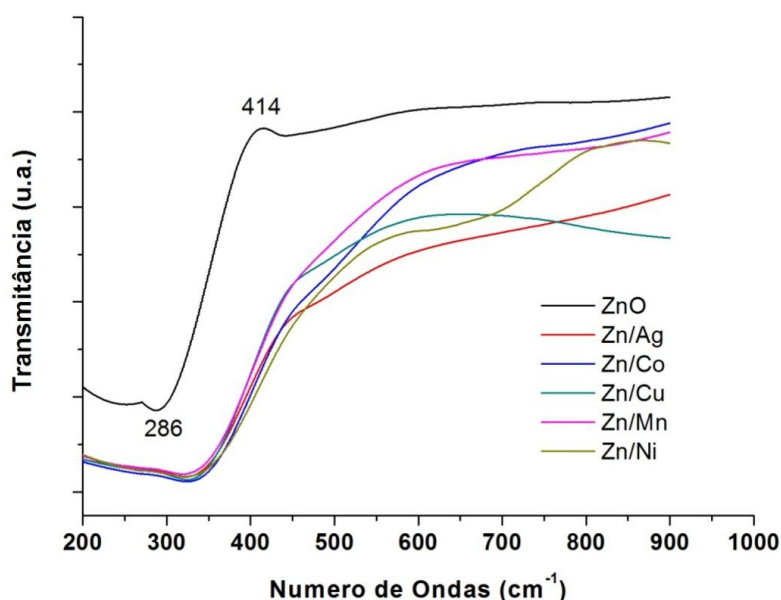


FIGURA 6: Espectros UV-Vis das amostras dos óxidos obtidos.

TABELA 5: Picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos óxidos obtidos.

Amostra	Região no UV (nm)
ZnO	286; 414
ZnO/Ag	323
ZnO/Co	324; 751
ZnO/Cu	319; 646
ZnO/Mn	324; 683
ZnO/Ni	324; 603

Os espectros UV-Vis mostram a presença de duas bandas de absorção nas amostras, com exceção da amostra ZnO/Ag, que apresentou apenas uma banda em 323 nm. A primeira banda situou-se próxima a 286 nm, decorrente da transição denominada $n \rightarrow \pi^*$, onde o elétron não-ligante (n) é promovido para um orbital antiligante (π^*). Nas amostras dopadas com metal, observou-se o deslocamento desta banda para 324 nm, com exceção da amostra ZnO/Cu, que apresentou a formação de uma banda para 319 nm. A segunda banda de absorção situou-se próximo de 414 nm para amostra ZnO, enquanto que nas amostras dopadas, esta banda foi deslocada a valores acima de 600nm. Segundo PAVIA et al. (1996), este fato está associado à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ decorrente da transição eletrônica de um orbital ligante para um orbital antiligante.

5.2.3 - Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Os óxidos sintetizados apresentaram espectros vibracionais de alta frequência que correspondem a faixa de 4000 à 400 cm^{-1} de absorção na região do infravermelho (IV) respectivamente. Na Tabela 6 são apresentados o resultado das principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras dos óxidos obtidos.

Os espectros IV na Figura 7 apresentam bandas em torno de 450 cm^{-1} , que pode ser atribuída a ligações do tipo $\nu(\text{M-O})$ nas amostras contendo metais, reforçado pela presença de banda de vibração de 540 e 423 cm^{-1} devido estiramentos atribuídos às ligações dos óxidos metálicos, como por exemplo, poliedros de coordenação formados entre o zinco e os metais (CANDEIA, 2004). Foram observadas bandas de vibração entre 1079 a 1169 cm^{-1} , que podem estar atribuídas a presença de ligações do tipo $\nu(\text{CO})$ decorrente da uréia, usado na obtenção dos óxidos metálicos. As bandas correspondentes as ligações $\nu(\text{CO}_3^-)$ tiveram

variação em torno de 1158 a 1406 cm^{-1} . As hipóteses apresentadas são reforçadas pela maior decomposição das amostras em temperaturas acima de 500 °C (NAKAMOTO, 1970; MADARÁSZ et al, 2009). PARDESHI e PATIL (2009) ao estudarem o efeito da morfologia e do cristalito do óxido de zinco, observaram bandas na região do infravermelho semelhantes aos encontrados neste trabalho.

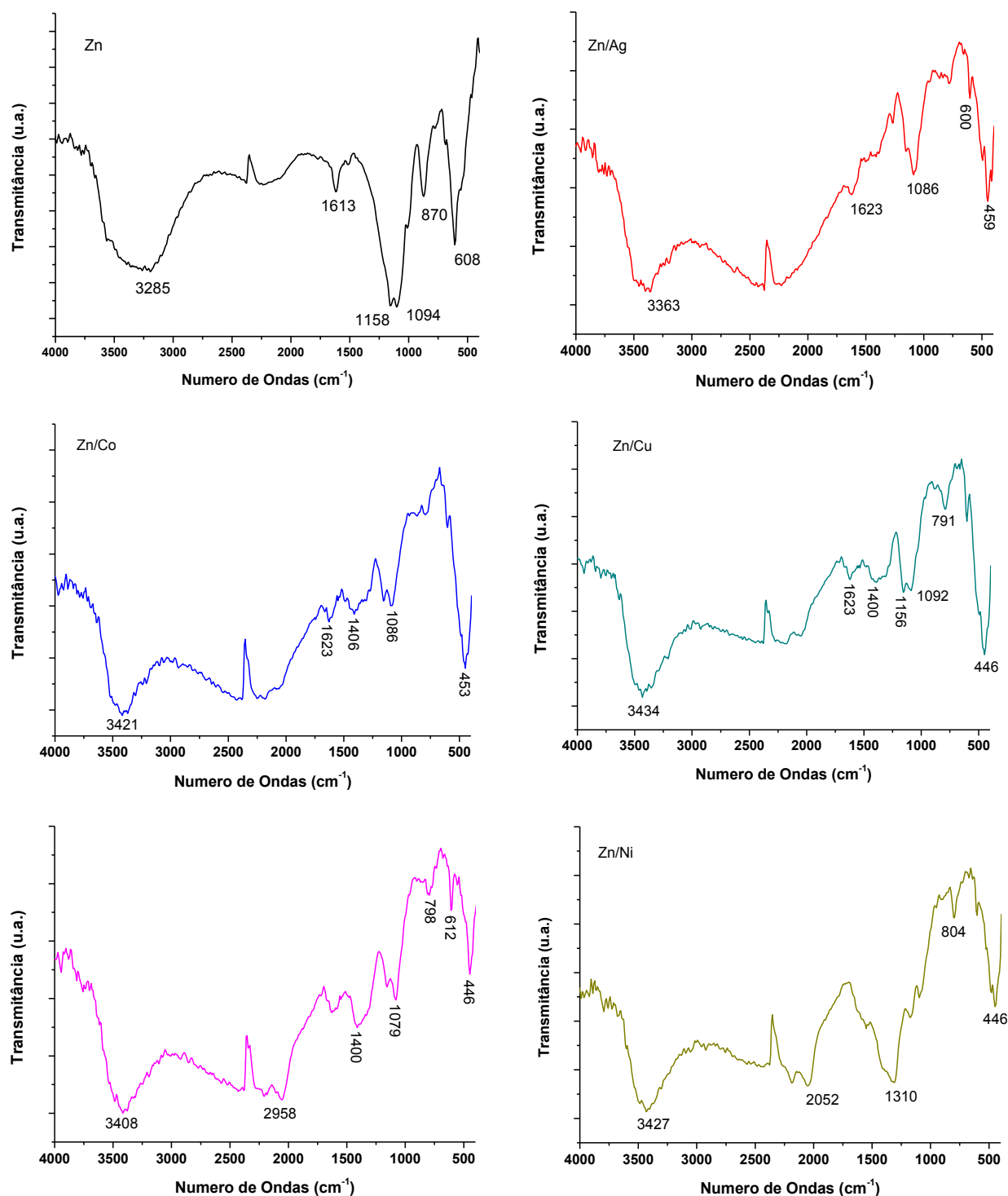


FIGURA 7: Espectros IV dos óxidos obtidos.

TABELA 6: Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras dos óxidos obtidos.

Amostra	Número de Ondas (cm ⁻¹)				
	$\nu(\text{H-N})$	$\nu(\text{X}^{\text{a}}-\text{O})$	$\nu(\text{CO}_3^-)$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-O})$
ZnO	3285(F)	1613(f)	1158(F)	1094(F)	-
ZnO/Ag	3363(F)	1623(f)	1259(f)	1086(m)	459(m)
ZnO/Co	3421(F)	1623(f)	1406(f)	1086(f)	453(F)
ZnO/Cu	3434(F)	1623(f)	1402(f)	1092(f)	446(F)
ZnO/Mn	3408(F)	1623(f)	1400(f)	1079(f)	446(f)
ZnO/Ni	3427(F)	1546(f)	1310(F)	1169(f)	446(f)

^aPode ser nitrogênio (N) ou enxofre (S); ^bAs observações em parênteses esta relacionada à intensidade (F – Forte; f – fraca; m – média) de cada banda de vibração (ν) na região do infravermelho.

5.2.4 - Medidas da área específica por isotermas de BET

Na Tabela 7 são apresentados os dados obtidos pela técnica BET para as amostras, representados pelo volume médio (V_m), área superficial ($A_{S,BET}$), volume total do poro (V_{TP}) e diâmetro médio do poro (d_{BET}).

Os resultados apresentados mostraram que a inserção dos metais ao óxido de zinco, contribuiu consideravelmente para o aumento dos valores de todos os parâmetros obtidos por meio desta técnica. Sobretudo, o aumento da área superficial das amostras dopadas, principalmente, com os metais Mn e Ni, cujos valores ($A_{S,BET}$) foram de 65,420 m² g⁻¹ e 62,315 m² g⁻¹ respectivamente. Estudos mencionam que a eficiência de catalisadores heterogêneos está relacionada ao aumento da superfície de contato entre o substrato e o catalisador.

TABELA 7: Dados da análise de BET das amostras dos óxidos obtidos.

Amostras	V_m (cm ³ g ⁻¹)	$A_{S,BET}$ (m ² g ⁻¹)	$V_{\text{Total Poro}}$ (cm ³ g ⁻¹)	d_{BET} (nm)
ZnO	2,291	9,974	0,006	2,212
ZnO/Ag	9,336	40,636	0,022	2,197
ZnO/Co	8,915	38,801	0,022	2,228
ZnO/Cu	13,669	59,495	0,028	1,864
ZnO/Mn	15,030	65,420	0,036	2,208
ZnO/Ni	14,317	62,315	0,029	1,868

5.3 - Avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores na presença de radiação UV artificial e solar

Na Figura 8 são apresentados o ajuste exponencial de cinética de primeira ordem das amostras dos óxidos obtidos em relação a radiação UV artificial.

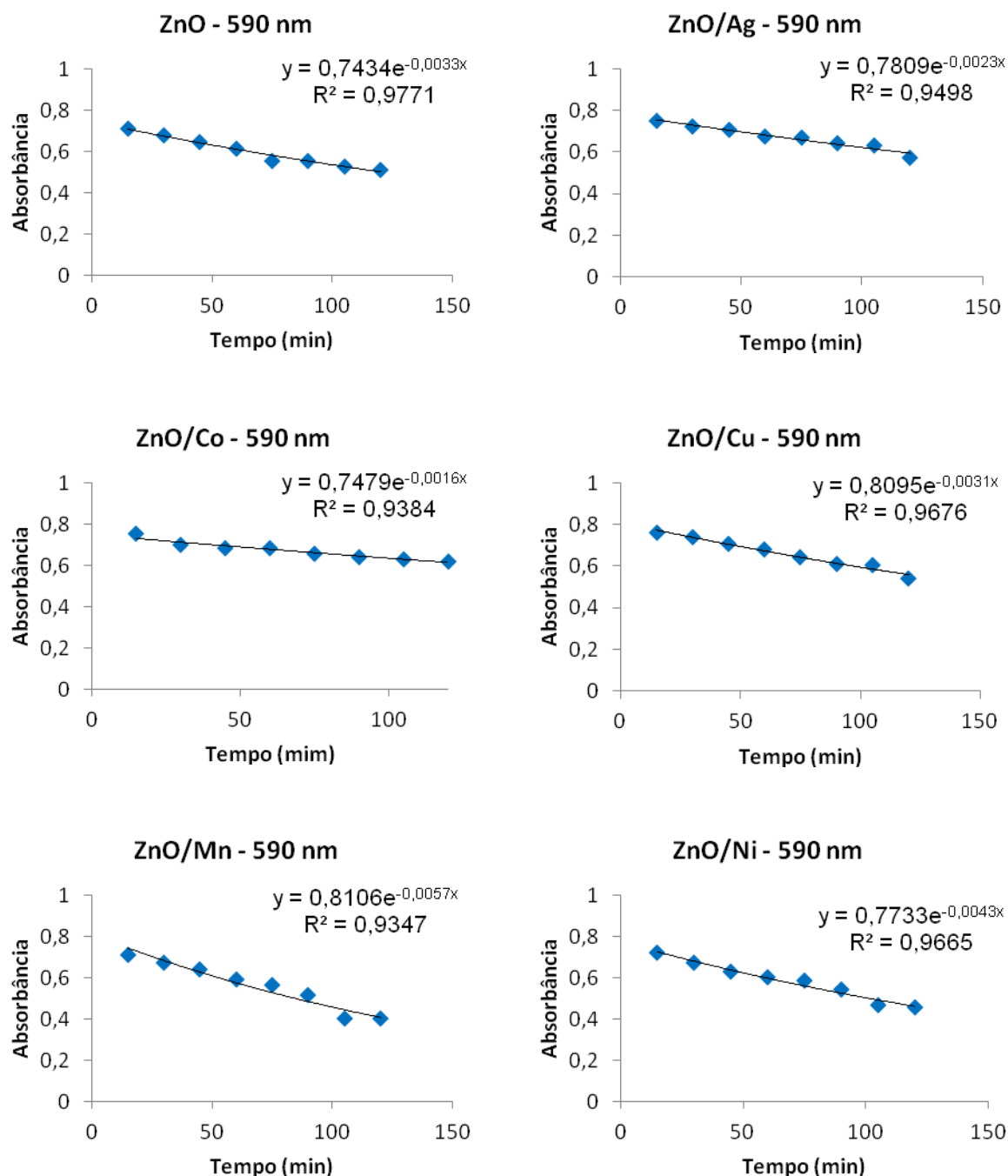


FIGURA 8: Ajuste exponencial de cinética de primeira ordem das amostras dos óxidos obtidos em relação a radiação UV artificial.

Na Figura 8 são apresentados os perfis da degradação do azul de bromofenol na presença dos óxidos dopados com metais (Ag^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}), o nível de absorção em função do tempo (min) utilizando como padrão de leitura das amostras um comprimento de onda (λ) igual a 590 nm.

A partir dos gráficos de degradação foram ajustadas equações exponenciais para determinação da constante de degradação de primeira ordem (k) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$). Os valores da constante e do tempo de meia vida para a degradação do corante na presença dos catalisadores estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8: Valores baseados no ajuste exponencial de cinética de primeira ordem, em presença da radiação artificial.

Catalisador	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Zn/Mn	0,0057	121,60	0,9347
Zn/Ni	0,0043	161,20	0,9665
ZnO	0,0033	210,04	0,9771
Zn/Cu	0,0031	223,60	0,9676
Zn/Ag	0,0023	301,34	0,9498
Zn/Co	0,0016	433,21	0,9384

Na presença de radiação artificial o catalisador que apresentou menor tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) na degradação do corante foi o óxido de zinco dopado com manganês (Zn/Mn), com o valor igual a 121,60 minutos e um $k = 0,0057 \text{ min}^{-1}$. E o que apresentou maior $t_{1/2}$ nas mesmas condições foi o óxido de zinco dopado com cobalto (Zn/Co), cujo valor foi de $t_{1/2} = 433,21 \text{ min}$, apresentando assim uma taxa constante de decomposição de $k = 0,0016 \text{ min}^{-1}$.

Na Figura 9 são apresentados os perfis da degradação do corante azul de bromofenol a 10 ppm através de ajustes exponenciais de cinética de primeira ordem das amostras dos óxidos obtidos em relação a radiação solar.

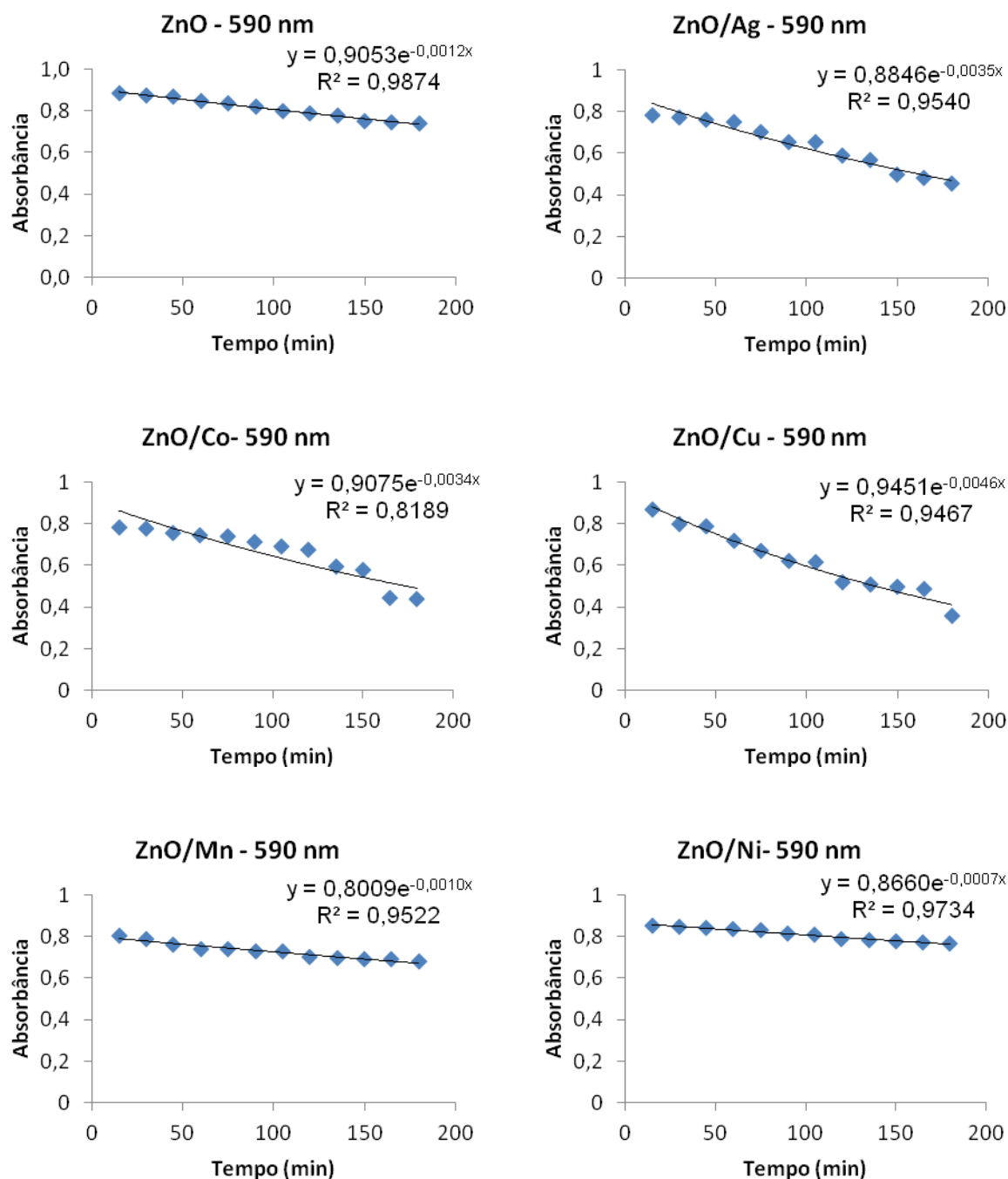


FIGURA 9: Ajuste exponencial de cinética de primeira ordem das amostras dos óxidos obtidos em relação a radiação solar.

De forma similar ao que foi realizado para os experimentos com radiação UV artificial, foram determinados os parâmetros cinéticos k e $t_{1/2}$ para os experimentos com radiação solar utilizando os mesmos catalisadores preparados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9: Valores baseados no ajuste exponencial de cinética de primeira ordem, em presença da radiação solar

Óxido	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
Zn/Cu	0,0046	150,68	0,9467
Zn/Ag	0,0035	198,04	0,9540
Zn/Co	0,0034	203,86	0,8189
ZnO	0,0012	577,62	0,9874
Zn/Mn	0,0010	693,15	0,9522
Zn/Ni	0,0007	990,21	0,9734

Analizando dados apresentados na Tabela 9, observou-se que o menor t_{1/2} para degradação do corante foi obtido na presença do catalisador de óxido de zinco dopado com níquel (Zn/Ni), com valor igual a 990,21 minutos, e taxa de decomposição igual a 0,0007 min⁻¹. O maior valor de k foi obtido quando foi utilizado o óxido de zinco dopado com cobre (Zn/Cu), k = 0,0046 min⁻¹ e t_{1/2} de 150,68 min, demonstrando que para sistemas naturais se faz necessário um maior tempo de exposição do corante a luz, devido a oscilação dos níveis de radiação com o passar do dia. O maior tempo de exposição possibilitará melhores resultados na degradação, problema que não ocorre em sistema artificial devido a capacidade de controle na monitoração do sistema e estabilidade no fornecimento de radiação UV. Segundo FERREIRA (2005), utilizando fotocatalisador o TiO₂ na degradação de matéria orgânica presente em efluente secundário foi possível obter valores semelhantes aos encontrado neste trabalho. HEWER (2006) ao estudar a fotocatalise com TiO₂ dopado com prata (Ag⁺) e cobre (Cu²⁺), observou um aumento da capacidade de degradação do substrato utilizado em sua pesquisa, comportamento parecido com os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9.

ALI et al (2010) estudando a degradação do azul de metileno com concentração de 5 mg L⁻¹, encontrou constante de degradação (k) em torno de 7,98 x 10⁻⁴ min⁻¹.

Quanto a dopagem do ZnO por metais, observou-se que a adição de metais pode favorecer o aumento do potencial de fotodegradação do óxido de zinco, o que possibilitou uma variação bastante considerável quanto ao processo de degradação do azul de bromofenol submetido a fotocatalise heterogênea utilizando os óxidos de zinco sintetizados por meio de combustão.

6.0 – CONCLUSÕES

Foram sintetizados seis óxidos, sendo cinco dopados com metais de transição. Após a síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

- ✓ Foram obtidos catalisadores em forma de pó insolúveis em água a partir de óxido de zinco utilizando a síntese por combustão;
- ✓ Baseado nos dados de TG e DTA ficou constatado que os óxidos sintetizados apresentaram duas etapas de decomposição. Essa perda de massa esta associada a remoção de moléculas de água e decomposição de fração orgânica remanescente da síntese;
- ✓ Os espectros UV-visível dos óxidos apresentam duas bandas, com exceção da amostra ZnO/Ag, que apresentou apenas um banda em 323 nm;
- ✓ Os espectros IV apresentaram bandas de vibração entre 1079 a 1169 cm^{-1} , que podem estar atribuídas a presença de ligações do tipo $\nu(\text{CO})$ decorrente da uréia, usado na obtenção dos óxidos metálicos;
- ✓ Os resultados demonstraram que a dopagem contribuiu para aumento considerável da área superficial, principalmente, quando dopadas com os metais Mn e Ni , cujos, valores ($A_{\text{S,BET}}$) foram de 65,420 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 62,315 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente;
- ✓ Na presença radiação artificial o catalisador que apresentou menor tempo de meia vida ($t_{1/2}$) na degradação do corante foi o óxido de zinco dopado com manganês (Zn/Mn) e o que apresentou maior $t_{1/2}$ nas mesmas condições foi o óxido de zinco dopado com cobalto (Zn/Co);

- ✓ Quando foi utilizada radiação solar o menor $t_{1/2}$ para degradação do corante foi obtido na presença do catalisador de óxido de zinco dopado com níquel (Zn/Ni), enquanto o maior tempo foi obtido quando foi utilizado óxido de zinco dopado com cobre (Zn/Cu).

7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKYOL, A.; YATMAZ, H.C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 19–24, 2004.
2. ALI, A. M.; EMANUELSSON, E. A. C.; PATTERSON, D. A. Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars van Krevelen mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, p. 1689-181, 2010.
3. ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319–1330, 2003.
4. ANTONIOU, M. G.; NAMBIAR, U.; DIONYSIOU, D. D. Investigation of the photocatalytic degradation pathway of the urine metabolite, creatinine: The effect of pH. *Water Research* 43, 3956 – 3963, 2009.
5. BAIRD, C. Química Ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 29, 511-514.
6. BHARALI, P.; SAIKIA, R.; BORVAH, R. K.; GOSDWANEE, R. L. A comparative study of thermal decomposition behavior of Zn-Cr, Zn-Cr-Al and Zn-Al type layered double hydroxides, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v 78, n° 3, p. 831-838, 2004.
7. CANDEIA, R. A. Síntese e caracterização de pigmentos cerâmicos à base de ferrita. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2004.

8. CANONICA, S.; MEUNIER, L.; GURTEN, U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*, 42, 121-128, 2008.
9. CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research*, 42, 386 – 394, 2008.
10. COMPARELLI, R.; FANIZZA, E.; CURRI, M.L.; COZZOLI, P.D.; MASCOLO, G.; AGOSTIANO, A. UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 1–11, 2005.
11. CUN, W.; JINCAI, Z.; XINMING, W.; BIXIAN, M.; GUOYING, S.; PING'AN, P.; JIAMO, F. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 269–279, 2002.
12. ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631–642, 2007.
13. EVGENIDOU, E.; KONSTANTINO, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; ALBANIS, T. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 124, 156–162, 2007.
14. FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Tese de doutorado, EESC-USP, São Carlos, 2005.
15. GONÇALVES, A. S.; LIMA, S. A. M.; DAVALOS, M. R. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método pechini. *Eclética Química*, v 27, n° especial, p. 293-304, 2002.

16. GUILLARD, C. ; BALDASSARE, D. ; DUCHAMP, C. ; GHAZZAL, M.N. ; DANIELE, S. Photocatalytic degradation and mineralization of a malodorous compound (dimethyldisulfide) using a continuous flow reactor. *Catalysis Today* 122, 160–167, 2007.
17. HEIGHT, M. J.; PRATSINIS, S. E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 305–312, 2006.
18. HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial de TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação de mestrado, IQ-USP, São Paulo, 2006.
19. HUNG, W. ; CHEN, Y.; CHU, H.; TSENG, T. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. *Applied Surface Science* 255, 2205–2213, 2008.
20. KANDAVELU, V.; KASTIEN, H.; THAMPI, K. Ravindranathan. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 101–111, 2004.
21. KENANAKIS, G.; GIANNAKOUDAKIS, Z.; VERNARDOU, D.; SAVVAKIS, C.; KATSARAKIS, N. Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes. *Catalysis Today* 151, 34–38, 2010.
22. LAU, T.K. ; CHU, W. ; GRAHAM, N. The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study. *Chemosphere*, 60, 1045–1053, 2005.
23. MADARÁSZ, J.; BRASLEANU, A.; CRISAN, RĂILEANU, M.; POKOL, G. Evolved gas analysis of amorphous precursors for S-doped TiO₂ by TG-FTIR and TG/DTA-MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v 97, n° 1, p. 265-271, 2009.

24. MÉNDEZ-ARRIAGA F.; TORRES-PALMA, R.A.; PÉTRIER, C.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; PULGARIN, C. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Research*, 43, 3984 – 3991, 2009.
25. METCALF & EDDY, Inc. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4th, McGraw Hill, 2003. 1818p.
26. NAKAMOTO, K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley Interscience, New York, 1970.
27. PALOMINOS, R. A.; MONDACA, M. A.; GIRALDO, A.; PENUELA, G.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H. D. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 144, 100–105, 2009.
28. PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 308, p. 32,40, 2009.
29. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. 2nd Ed. Harcourt Brace College Publishers, New York, 1996
30. PÉREZ-ESTRADA, L.A; MALDONADO, M. I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BALLESTEROS, M. M.; MALATO, S. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 101(7), 219–226, 2005.
31. QIN, H.; GU, G.; LIU, S. Preparation of nitrogen-doped titania using sol–gel technique and its photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics* 112, 346–352, 2008.
32. SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B. ; KOOL, M. M.E.; VOOGT, P.; WEZEL, A. P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*. (2009), doi:10.1016/j.watres.2009.08.023.

33. SILVA, M.C.D. Estudo termoanalítico e cinético dos complexos bis(dialquilditiocarbamato)Zn(II), Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2000.
34. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno temático 3: Processos Oxidativos Avançados (conceitos teóricos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP: 2004. p. 16.
35. THIRUVENKATACHARI, R.; KWON, T. O.; JUN, J. C.; BALAJI, S.; MATHESWARAN, M.; MOON, I. S. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). *Journal of Hazardous Materials* 142, 308–314, 2007.
36. TONIOLO, J. C. Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2009. p. 20
37. TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198, 215–220, 2008.
38. VELANI, V. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do TiO₂ puro e dopado com Ce e Nd. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2005. p. 2
39. WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology* 34, 51-57, 2004.
40. WU, J.; TSENG, C. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, 51–57, 2006.

41. YU, Jiaoxian; LIU, Suwen; XIU, Zhiliang; YU, Weina; FENG, Guangjian. Combustion synthesis and photocatalytic activities of Bi³⁺-doped TiO₂ nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds* 461, L17–L19, 2008a.