



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THIAGO ORCELLI

**EFEITOS DECORRENTES DA PORCENTAGEM DE FERRO
EM ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM FERRO NA
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Londrina
2013

THIAGO ORCELLI

**EFEITOS DECORRENTES DA PORCENTAGEM DE FERRO
EM ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM FERRO NA
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Keiko Takashima

Londrina
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

O64e Orcelli, Thiago.
Efeitos decorrentes da porcentagem de ferro em óxido de zinco dopado com ferro na fotocatalise heterogênea / Thiago Orcelli. – Londrina, 2013.
67 f. : il.

Orientador: Keiko Takashima.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.
Inclui Bibliografia: f. 60-67

1. Físico-química – Teses. 2. Fotocatálise – Teses. 3. Óxido de zinco – Teses. 4. Semicondutores dopados – Teses. I. Takashima, Keiko. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.183

THIAGO ORCELLI

**EFEITOS DECORRENTES DA PORCENTAGEM DE FERRO EM
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM FERRO NA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA.**

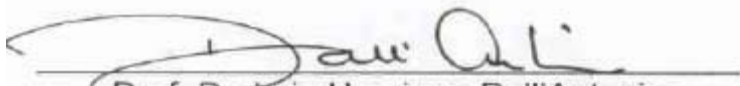
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^a. Dra. Keiko Takashima

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dra. Keiko Takashima
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Londrina, 28 de fevereiro de 2013

Dedico este trabalho a minha querida e amada esposa Ana Paula, ao meu pai, Angelo Orcelli e meus irmãos Danilo e Junior.

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha orientadora Dra. Keiko Takashima não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade .

Ao Professor Dr. Luiz Henrique Dall`Antonia pelas valiosas discussões e sugestões que contribuíram no desenvolvimento desta dissertação;

Ao Rômulo A. Ando, Osvaldo Capello, Fauze Anaissi e Alexandre Urbano pelas análises realizadas;

Aos professores do Programa de Mestrado em Química, que contribuíram para a elevação do meu conhecimento, com muita dedicação e atenção;

A todos os funcionários e técnicos do Departamento, e em especial a Ivanira, pela colaboração indispensável no meu desenvolvimento no laboratório;

Aos colegas de pesquisa Vanildo e Wallace;

Aos companheiros e amigos de mestrado Rodolfo, Eduardo, Talita, Krystiane.

Aos meus queridos sogros Marilei e Deoclecio por todo carinho e apoio nos momentos de necessidade e por ter trazido ao mundo a pessoa mais importante da minha vida.

Aos meus eternos amigos Breno, Alvaro, Cindy e Lucas, pelos valiosos momentos de descontração e companheirismo;

A toda minha família;

A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e menos dolorosa minha caminhada;

À Capes pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado....

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”

Carl Sagan

ORCELLI, Thiago. **Efeitos decorrentes da porcentagem de ferro em óxido de zinco dopado com ferro nafotocatálise heterogênea**. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

RESUMO

Entre os processos de oxidação avançada, a fotocatalise heterogênea mediada por semicondutores como ZnO e TiO₂ tem sido bastante pesquisada, devido à capacidade de remoção de contaminantes com demanda química de oxigênio relativamente baixas (< 2,0 g L⁻¹). O conhecimento da camada superficial através de caracterizações estruturais e morfológicas viabiliza a compreensão do mecanismo de adsorção dos contaminantes assim como a atividade fotocatalítica. Assim, este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da variação de porcentagem de ferro em óxido de zinco dopado com ferro para diferentes temperaturas de calcinação como 400, 600 e 800 °C com relação ao ZnO sintetizado. Porcentagens de ferro, respectivamente iguais a 1, 3 e 5% foram adicionados à solução aquosa de corante direct red 23 (DR23) a fim de avaliar a descoloração. O sólido cristalino de ZnO, obtido a partir de nitrato de zinco e água foi caracterizado por difração de raios-x. O óxido misto mostrou duas fases apenas quando foi calcinado a 800 °C nas proporções de 1, 3 e 5 % de ferro. O tamanho do cristalito foi calculado a partir da equação de Debye para partículas esféricas e variou de 16 a 69 nm. O tamanho do cristalito aumentou em função da temperatura de calcinação e diminuiu à medida que se aumentou a quantidade de ferro. A energia de band-gap, obtida por reflectância difusa, apresentou valores de 3,37 a 3,79 eV. A atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi determinada através da constante de velocidade de descoloração (k_{obs}) do corante direct red 23 (DR23, 7,5 x10⁻⁵ mol L⁻¹) usando respectivamente o óxido de zinco e os óxidos mistos (0,3 g L⁻¹) a 30 °C. O maior valor de k_{obs} foi obtido para o óxido misto calcinado a 400 °C com 5% de ferro. Os óxidos mistos apresentaram maior atividade na descoloração fotocatalítica do corante DR23 em comparação ao ZnO puro.

Palavras-chaves: Fotocatálise. Corante. ZnO. Caracterização de superfície.

ORCELLI, Thiago. **Effects resulting from the iron percentage in zinc oxide doped with iron in the heterogeneous photocatalysis.** Dissertation in Chemistry – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

ABSTRACT

Among the advanced oxidation processes, the heterogeneous photocatalysis mediated by semiconductors such as ZnO and TiO₂ has attracted considerable attention due to the removal ability of contaminants with relatively low level (less than 2 g L⁻¹) of chemical oxygen demand. The knowledge of the surface layer through the structural and morphological aspects of the photocatalysts enable the understanding of the adsorption capacity as well as the photocatalysis efficiency. Thus, this work aimed to study the effect of the iron percentage in zinc oxide doped with iron in different calcination temperatures as 400, 600, and 800 °C in comparison to the synthesized ZnO. Iron amounts of 1, 3, and 5% respectively in these mixed oxides were added to the aqueous solution of direct red 23 (DR23) diazodye in order to evaluate its decolorization. The crystalline solid of ZnO, obtained from zinc nitrate/agar, was characterized by x-ray diffraction. The mixed oxide showed two phases in its structure only when it was calcined at 800 °C in proportions of 1, 3 and 5% iron. The crystallite size of the oxides was calculated from Debye equation for spherical particles and varied from 16 to 69 nm. The crystallite size enhanced as a function of the calcining temperature and presented the smallest one for the largest iron amount (5%) in the mixed oxides. The energy band-gap, obtained by diffuse reflectance, showed values from 3.37 to 3.79 eV. The photocatalytic activity of these oxides was determined through the decolorization rate constant (k_{obs}) of direct red 23 (DR23, 7.5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) diazo dye using synthesized zinc oxide and mixed oxides (0.3 g L⁻¹) respectively at 30 °C. The best value of k_{obs} was observed for the mixed oxide calcined at 400 °C with 5% iron. All the mixed oxides presented higher ability in comparison to ZnO for the photocatalytic decolorization of DR23 diazo dye.

Keywords: Photocatalysis. Azodye. ZnO. Surface characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura química de alguns azo corantes..... | 15 |
| Figura 2 – Espectro UV-Vis do diazo corante direct red 23 em solução aquosa (pH neutro)..... | 16 |
| Figura 3 – (a)Estrutura wurtzita de ZnO, (b)Defeito por excesso de cátions nas posições intersticiais em AX e (c)Diagrama de energia das bandas em semiconductor tipo-n | 20 |
| Figura 4 – (a) Estrutura da Fe ₂ O ₃ , (b) Defeito por falta de cátions estrutura do retículo AX e (c) Diagrama de energia das bandas em semiconductor tipo-p | 20 |
| Figura 5 – Ilustração da fotoativação de um semiconductor em meio aquoso. | 22 |
| Figura 6 – Estrutura molecular do ágar-ágar. | 24 |
| Figura 7 – Diagrama esquemático utilizado na obtenção da lei de Bragg. | 26 |
| Figura 8 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg (Phillips HPL-N125W) | 35 |
| Figura 9 – Difractogramas de raios-X de (a) Fe ₂ O ₃ , (b) ZnO e óxido de zinco e ferro (c) 5, (d) 3 e (e) 1 % de ferro calcinados a 400°C | 36 |
| Figura 10 – Difractogramas de raios-X de (a) Fe ₂ O ₃ , (b) ZnO e óxido de zinco e ferro (c) 5, (d) 3 e (e) 1 % de ferro calcinados a 600 °C..... | 38 |
| Figura 11 – Difractogramas de raios-X de (a) Fe ₂ O ₃ , (b) ZnO e óxido de zinco e ferro (c) 5, (d) 3 e (e) 1 % de ferro calcinados a 800 °C..... | 39 |
| Figura 12 – Espectro de reflectância difusa de ZnO e óxidos mistos de Zn e Fe contendo 1, 3 e 5% de Fe calcinados a 400 °C (a) ampliado na região de 2,0 a 4,0 eV (b) | 41 |
| Figura 13 – (a) Espectro de reflectância difusa dos óxidos sintetizados a 800 °C com aplicação dos modelo de K-M e Tauc. (b) Óxido de zinco dopado com 5% de ferro com aplicação dos modelo de K-M e Tauc. | 42 |
| Figura 14 – Esquema das bandas de valência representativo e de condução do semiconductor: não dopado e dopado..... | 43 |
| Figura 15 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 400 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco e d) oxigênio na amostra. | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 600 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) Zinco e (d) Oxigênio na amostra | 44 |
| Figura 17 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 800 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos c) Zinco e d) Oxigênio na amostra..... | 45 |
| Figura 18 – (a) espectro de EDX para ZnO calcinado a 400 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco, d) oxigênio e (f) ferro na amostra | 46 |
| Figura 19 – (a) espectro de EDX para ZnO calcinado a 600 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco, (d) oxigênio e (f) ferro na amostra..... | 47 |
| Figura 20 – (a) espectro de EDX para ZnO calcinado a 800 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco, (d) oxigênio e (f) ferro na amostra..... | 47 |
| Figura 21 – Imagens MEV de ZnO calcinado a 400 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15.000 vezes e (c) 60.000 vezes..... | 49 |
| Figura 22 – Imagens MEV de ZnO calcinado a 600 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15.000 vezes e (c) 60.000 vezes..... | 49 |
| Figura 23 – Imagens MEV de ZnO calcinado a 800 °C com aumentos de (a) 800vezes, (b) 15.000vezes e (c) 60.000 vezes..... | 50 |
| Figura 24 – Imagens MEV de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 400 °C com aumentos de (a) 800vezes, (b) 15.000vezes e (c) 60.000 vezes | 50 |
| Figura 25 – Imagens MEV de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 600 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15000 vezes e (c) 60000 vezes..... | 51 |
| Figura 26 – Imagens MEV de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 800 °C com aumentos de (a) 800vezes, (b) 15000 vezes e (c) 60000 vezes. | 51 |
| Figura 27 – Espectros no infravermelho do gel de ágar-ágar e nitrato de zinco formado e seco a 80 °C (a), do gel formado e calcinado a 200 (b), 400 (c) e 600 °C (d) | 52 |
| Figura 28 – Espectros no infravermelho do gel de ágar-ágar e nitrato de zinco com 5 % de nitrato férrico formado a 80 °C e seco (a), do gel formado e calcinado a 200 (b), 400 (c) e 600 °C (d). | 54 |
| Figura 29 – Curva TG/DTA do gel de ágar-ágar formado..... | 55 |
| Figura 30 – Curva TG/ DTA de ágar-ágar e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$;..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 – Curva TG / DTA de ágar-ágar e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 5% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 57 |
| Figura 32 – Variações espectrais na descoloração e degradação de direct red 23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em suspensão aquosa de Zn:Fe 5% de Fe sintetizado e calcinado a 600°C ($0,3 \text{ g L}^{-1}$) em função do tempo de irradiação a 30°C | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Tamanho médio de cristalitos em diferentes temperaturas e concentrações de ferro de óxido de zinco | 40 |
| Tabela 2 – Energia de band-gap de ZnO e óxidos mistos de Zn e Fe contendo 1, 3 e 5% de Fe..... | 41 |
| Tabela 3 – Percentagens (m/v) de Zn e Fe usadas na preparação dos óxidos mistos e calculadas para Zn e Fe por fluorescência de raios-X | 48 |
| Tabela 4 – Atribuição de bandas do sólido a 80 °C | 53 |
| Tabela 5 – Constante de velocidade (k_{obs}) de DR23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a 30°C, obtida pela irradiação do fotocatalisador sintetizado ($0,3 \text{ g L}^{-1}$) a 30 °C..... | 59 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|---|
| POAs | Processos de oxidação avançados |
| DRX | Difração de raios-X |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| EDX | Espectrometria de energia Dispersiva de raios-X |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | ASPECTOS GERAIS | 15 |
| 1.2 | PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs) | 17 |
| 1.2.1 | Processos UV/H ₂ O ₂ | 17 |
| 1.2.2 | Processo UV/O ₃ | 18 |
| 1.2.3 | Processo Fenton e foto-Fenton | 18 |
| 1.2.4 | Semicondutores | 19 |
| 1.2.5 | Fotocatálise Heterogênea | 21 |
| 1.2.6 | Fatores que influenciam o processo fotocatalítico | 22 |
| 1.3 | MÉTODOS DE PREPARAÇÃO..... | 23 |
| 1.3.1 | Método sol-gel..... | 23 |
| 1.3.1.1 | Método sol-gel convencional..... | 23 |
| 1.3.1.2 | Método sol-gel proteico | 24 |
| 1.3.1.2.1 | <i>Ágar-ágar</i> | 24 |
| 1.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 25 |
| 1.4.1 | Difração de Raios-X | 25 |
| 1.4.2 | Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) | 26 |
| 1.4.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 27 |
| 1.4.4 | Microanálise por Energia Diispersiva de Raios-X (EDX)..... | 28 |
| 1.4.5 | Análise Térmica..... | 28 |
| 1.4.5.1 | Análise termogravimétrica (TGA)..... | 29 |
| 1.4.5.2 | Análise térmica diferencial (DTA)..... | 29 |
| 1.4.6 | Espectroscopia no Infravermelho..... | 29 |
| 2 | OBJETIVOS | 31 |
| 2.1 | GERAIS..... | 31 |
| 2.2 | ESPECIFICOS..... | 31 |
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 32 |
| 3.1 | MATERIAIS E REAGENTES..... | 32 |
| 3.2 | PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO..... | 32 |
| 3.3 | PREPARAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E FERRO..... | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.4 | PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO..... | 33 |
| 3.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS. | 33 |
| 3.6 | FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. | 34 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO..... | 36 |
| 4.1.1 | Difração de Raios-X | 36 |
| 4.1.2 | Reflectância Difusa | 40 |
| 4.1.3 | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) | 43 |
| 4.1.3.1 | ZnO | 43 |
| 4.1.3.2 | Óxidos de Zn:Fe..... | 45 |
| 4.1.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 48 |
| 4.1.4.1 | ZnO | 48 |
| 4.1.4.2 | Óxidos de Zn:Fe..... | 50 |
| 4.1.5 | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier | 52 |
| 4.1.6 | Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)..... | 55 |
| 4.2 | FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. | 58 |
| 5 | CONCLUSÃO | 61 |
| | REFERÊNCIAS | 62 |

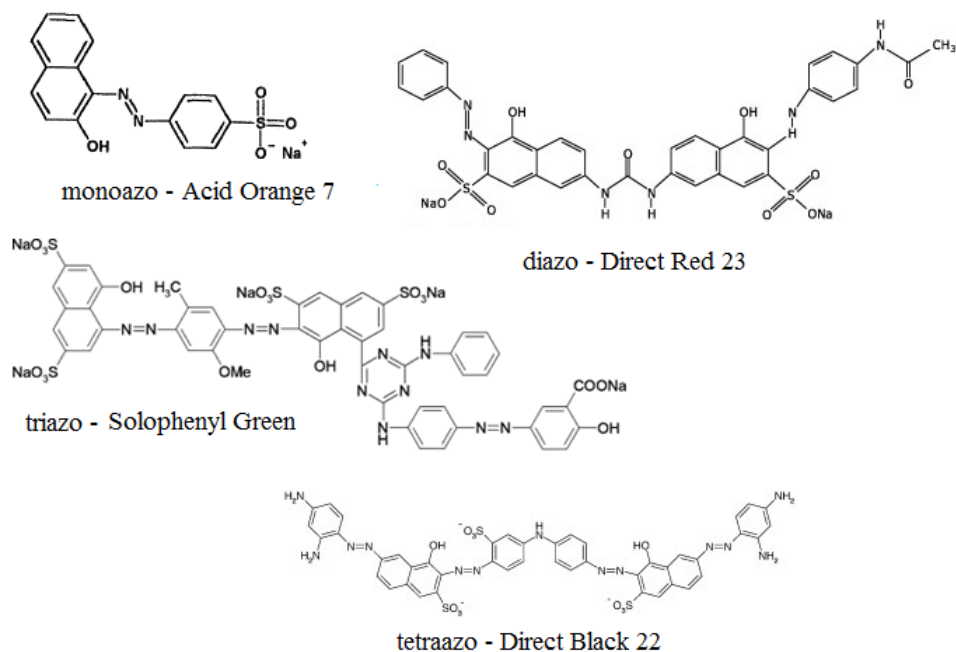
1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

O desenvolvimento de indústrias em regiões urbanas gera problemas relacionados ao descarte de rejeitos que provocam contaminação de mananciais, do ar e do solo. Estes rejeitos provocam em seres humanos, doenças respiratórias, alergias, intoxicação, entre outros danos. Dentre os diversos segmentos industriais, a indústria têxtil têm sido uma das responsáveis pela contaminação de mananciais através do descarte de efluentes de forma inadequada, na etapa de tingimento das fibras. Neste processo há consumo de grandes quantidades de água, que geram quantidades expressivas de efluentes líquidos e resíduos sólidos. A coloração intensa do efluente deve-se a perda de aproximadamente 20% da produção total para o meio ambiente.^{1, 2}

Cerca de 60% dos corantes utilizados são do tipo azo, caracterizados por um ou mais grupos azo (-N=N-) ligados aos átomos de carbono sp^2 como anéis benzênicos ou naftalênicos. São classificados de acordo com o número de grupos azo presentes, como mono, di, tri e tetra e alguns destes azo corantes são apresentados na Fig. 1.^{3,4}

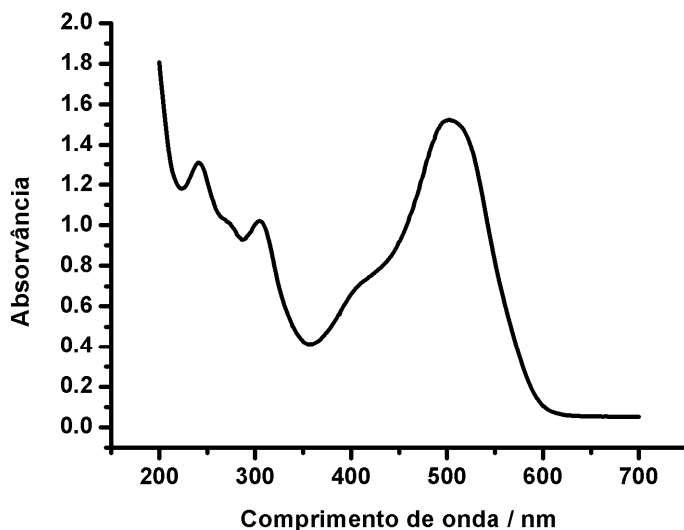
Figura 1 – Estrutura química de alguns azo corantes.



Estes corantes são de difícil remoção dos meios aquáticos através de processos tradicionais como adsorção,^{5,6} coagulação,⁷⁻⁹ e sedimentação,¹⁰ e por possuírem efeitos mutagênicos e/ou carcinogênicos.

Dentre os azo corantes apresentados na Fig. 1 neste trabalho foi utilizado directred 23, DR23, Colour Index (C.I.) 29160, com denominação segundo o CAS como ácido 3-[[4-(acetilamino)fenil]azo]-4-hidroxi-7-[[[5-hidroxi-6-(fenilazo)-7-sulfo-2-naftalenil]-mino]carbo-nil]amino]-2-naftale-nosulfonato de sódio, com fórmula molecular $C_{35}H_{27}N_7O_{10}S_2Na_2$ e massa molar $815,73 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta coloração vermelha e coeficiente de absorvidade molar, ϵ , igual a $2,54 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($r = 0,999$) determinado experimentalmente em meio aquoso. Possui três bandas com absorção máxima em 243, 305 e 503nm; as duas primeiras são correspondentes aos carbonos dos grupos aromáticos com ligações insaturadas conjugadas $-C=C-$ e a última devido aos dois grupos $-N=N-$ capazes de absorver radiação na faixa da luz visível, Fig. 2. Em solução aquosa apresentou $\text{pH} = 7 \pm 1,5$.

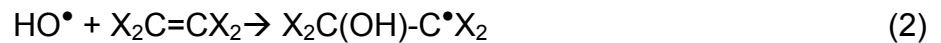
Figura 2 – Espectro UV-Vis do diazo corante directred 23 em solução aquosa (pH neutro).



Deste modo, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas para a remoção de corantes dos efluentes. Entre elas, uma das alternativas para o tratamento de rejeitos têxteis são os processos de oxidação avançados (POA).^{11, 12}

1.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)

Os processos de oxidação avançados são caracterizados pela formação do radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$. Este radical é extremamente reativo com elevado poder oxidante, $E^0=2,80\text{ V}$, inferior apenas ao flúor, F , $E^0=3,03\text{ V}$.¹ É pouco seletivo e a constante de velocidade de formação é da ordem de 10^8 a $10^9\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$. O radical $\text{HO}\bullet$ é capaz de abstrair H das moléculas, RH , eq. 1, se ligar a duplas ligações, $\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$, eq. 2, ou mesmo reagir por transferência de elétron, RX , eq. 3.¹³



O radical hidroxila pode ser gerado através de reações que envolvem oxidantes fortes, na presença de radiação ultravioleta,¹ como ozônio, O_3 e peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , semicondutores, como dióxido de titânio, TiO_2 e óxido de zinco, ZnO , entre outros. Entre os POAs podemos destacar, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$,¹⁴ UV/O_3 ,¹⁵ Fenton,¹⁶ foto-Fenton,¹⁷ e fotocatalise heterogênea.¹⁸⁻²⁰

1.2.1 Processos $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , em solução aquosa se decompõe na presença de radiação UV, de 253,7 nm, em dois radicais hidroxila com potencial de oxidação de $E^0=+1,78\text{ V}$.¹ O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H_2O_2 com UV é a quebra da molécula em dois radicais hidroxila, eq. 4. A recombinação destes radicais transforma em H_2O_2 , eq. 5.^{21, 22}



O processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ tem se mostrado eficiente no tratamento de águas contaminadas com compostos refratários como nitrosaminas, vários alifáticos halogenados, aromáticos, águas subterrâneas contaminadas, químicos da indústria de papel e corantes de indústrias têxteis.^{11, 12}

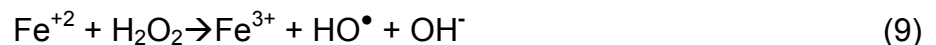
1.2.2 Processo UV/O₃

A decomposição induzida por radiação UV no ozônio em sistemas aquosos foi proposta ocorrer em duas etapas uma das quais envolvendo a fotólise, eq. 6 e subsequente produção de radicais HO• por meio da reação de oxigênio O(¹D) com água, eq 7. No entanto, tem sido observado que a fotólise de ozônio dissolvido em água conduz à produção de peróxido de hidrogênio, eq. 8.²³

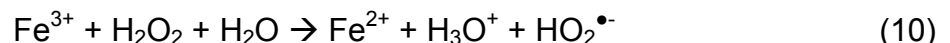


1.2.3 Processo Fenton e Foto-Fenton

No processo Fenton a geração do radical hidroxila é obtida através da reação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íon ferroso (Fe²⁺), como apresentado na eq. 9.

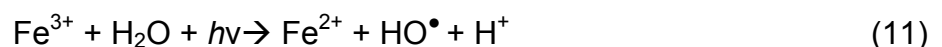


A baixa velocidade envolvida na regeneração do íon férrico com peróxido de hidrogênio é considerada determinante no processo de oxidação, como mostrado na eq. 10.



Dentre os vários processos de oxidação avançados, o processo Fenton tem sido bastante empregado devido aos reagentes envolvidos, Fe²⁺ e H₂O₂, possuírem baixo custo e serem atóxicos. A transferência de massa é ilimitada, pois a reação ocorre em meio homogênea. Devido a estas características, o processo Fenton tem sido aplicado em diversas áreas, incluindo o tratamento de efluentes industriais.^{24,25}

No processo foto-Fenton, a velocidade de regeneração do íon férrico aumenta significativamente, devido à interação com a luz, produzindo radical hidroxila, eq. 11.



A fotorredução de Fe⁺³ a Fe⁺² é responsável pelo aumento do efeito oxidativo do processo. No processo cíclico, o Fe⁺² regenerado reage novamente

com o peróxido de hidrogênio, eq. 9, além de ocorrer a geração adicional do radical hidroxila.²⁵

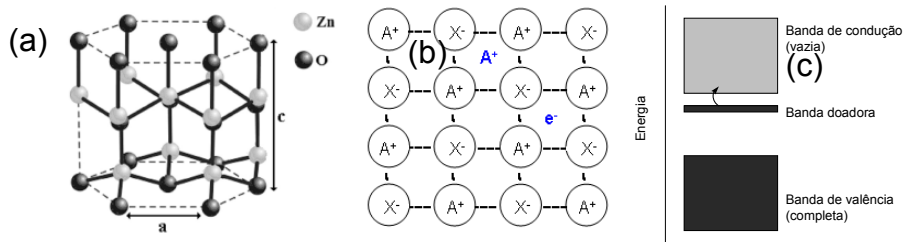
1.2.4 Semicondutores

A condutividade elétrica dos sólidos depende da separação entre a banda de valência, BV e a banda de condução, BC. São classificados como condutor quando não houver separação entre BV e BC; semicondutor quando houver separação entre as bandas e neste caso, se a radiação incidente tiver $E > E_{bg}$, os elétrons são promovidos da BV para BC, gerando o par elétron / lacuna, e^-/h^+ e isolante, quando a separação entre as bandas é muito grande e impede a promoção eletrônica.

Os semicondutores possuem duas regiões: a banda de valência, BV, na qual os elétrons não possuem movimento livre e a banda de condução, BC onde os elétrons são livres para se moverem e assim, produzem condutividade elétrica similar aos metais.^{4, 11} Estas bandas são separadas pela zona de band gap, relacionada a E_{bg} , ou seja, a energia mínima necessária para excitar o elétron da banda de valência de menor energia para banda de condução de maior energia.

O óxido de zinco, semicondutor do tipo-n apresenta a estrutura cristalina wurtzita em sistema hexagonal como mostrado na Fig.3a. Possui energia de *band-gap* de 3,37 eV, energia de ligação dos excitons de 60 meV. O ZnO é um composto não estequiométrico, isto é, o número de átomos não é expresso por números inteiros, pois é representado pela fórmula geral $Zn_{1+\delta}O$. A presença de elétrons adicionais, mostrados na Fig. 3b, de um composto genérico AX, com excesso de íons positivos, A^+ , ocupam posições intersticiais do retículo para manutenção da neutralidade elétrica de ZnO.^{26, 27}

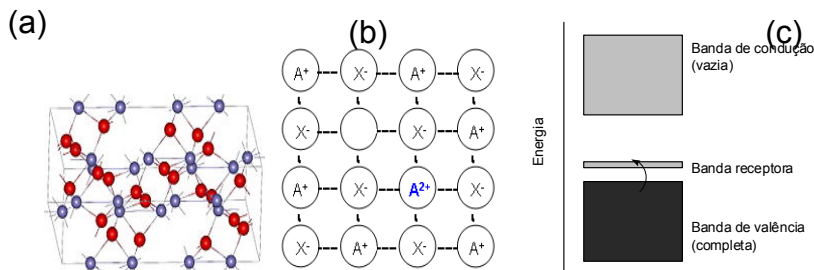
Figura 3 – (a) Estrutura wurtzita de ZnO (b) Defeito por excesso de cátions nas posições intersticiais em AX e (c) Diagrama de energia das bandas em semiconductor tipo-*n*.



Assim, os elétrons adicionais nos cristais de ZnO estão livres e formam uma banda estreita, Fig. 3c, que pode fornecer elétrons à banda vazia ou de condução. Estes elétrons são móveis e caracterizam o óxido de zinco como semiconductor tipo-*n*, em que *n* representa o portador de carga negativo.^{28, 29}

O óxido de ferro, Fe_2O_3 (hematita) mostrado na Fig. 4a, possui energia de band-gap de 2,4 eV, embora este composto tenha fórmula expressa por números inteiros, Fe_2O_3 , o material não ocorre com fase estável a baixas pressões. Esta instabilidade provoca oxidação na proporção dos íons metálicos e por consequência a formação de buracos, ou seja, $Fe_{1-x}O$. Como pode ser observado no composto genérico AX da Fig. 4b que resulta em semiconductor do tipo-p, em que *p* indica lacunas, ou portadores de carga positiva que forma uma banda estreita que recebe e^- da banda de condução como observado na Fig. 4c. A estrutura cristalina da hematita é do tipo romboédrico com defeitos (lacunas).³⁰

Figura 4 – (a) Estrutura de Fe_2O_3 , (b) Defeito por falta de cátions na estrutura do retículo AX e (c) Diagrama de energia das bandas em semiconductor tipo-*p*.



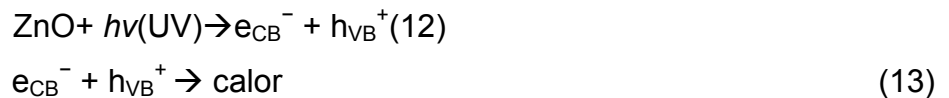
Recentemente diversas novas rotas têm sido desenvolvidas para sintetizar nanopartículas de óxido de zinco através de processos como oxidação,³¹ sínteses por sol-gel,³² polimerização,³³ precipitação,³⁴ hidrotérmico,³⁵ entre outros.

A obtenção de materiais para aumentar a eficiência de fotodegradação de poluentes pesquisas tem sido desenvolvida na produção de óxidos mistos constituídos por semicondutores do tipo n e p.

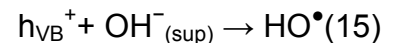
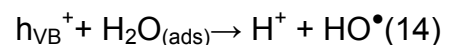
Deste modo o óxido de ferro tem sido investigado no processo de fotocatalise por ser um composto estável na transformação de sulfatos e oxalatos. Os óxidos de ferro são amplamente distribuídos na natureza e tem grande importância nos processos do ecossistema.^{36, 37}

1.2.5 Fotocatalise Heterogênea

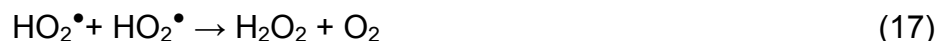
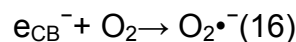
O ZnO ao ser irradiado com energia igual ou superior a 3,37 eV, faz com que o elétron da banda de valência seja promovido para a banda de condução, gerando o par elétron lacuna, eq. 12. Este par pode sofrer recombinação interna, eq. 13, e oxidar a H₂O adsorvida, eq. 14, ou oxidando OH⁻, eq. 15, para formar o radical hidroxila, HO[•].^{1, 4}



Em 1972, quando Fujishima e Honda relataram em seu trabalho a quebra fotolítica de água em oxigênio e hidrogênio utilizando uma célula fotoeletroquímica possuindo um ânodo de TiO₂, a fotocatalise tem se tornado a maior área de investigação.³⁸

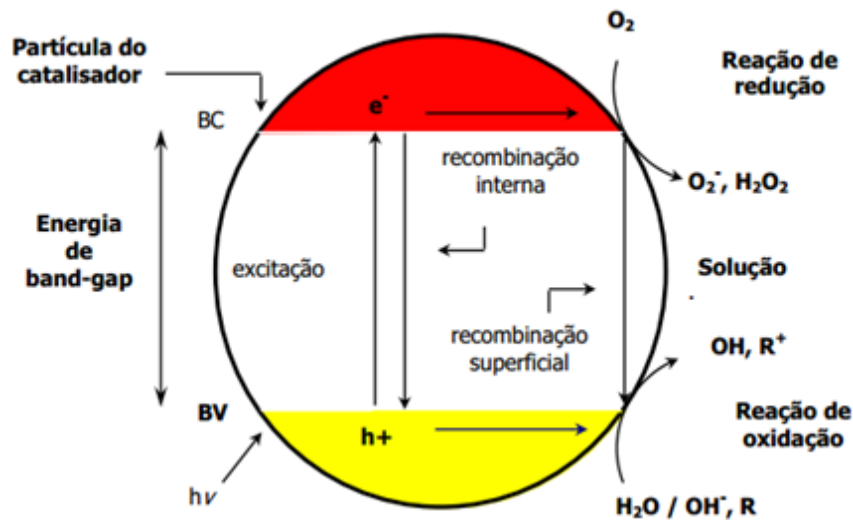


Por outro lado, as reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução, e⁻_{bc}, e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido, O₂^{•-}, eq. 16, o qual pode produzir peróxido de hidrogênio, eq. 17; que por sua vez, produz radical hidroxila, eq. 18.³⁹⁻⁴¹

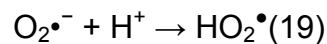


As reações envolvidas na fotoativação de semicondutor em meio aquoso é ilustrado na Fig. 5.

Figura 5 – Ilustração da fotoativação de um semicondutor em meio aquoso.



Okamoto e colaboradores⁴² em 1985 investigaram sobre a importância do papel de oxigênio nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da BC do íon radical superóxido, $O_2^{\bullet-}$, eq. 19, evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações. Isto forma o peróxido de hidrogênio a partir de dois radicais hidroperoxila, eq. 20. Há formação do ânion hidroperoxila, eq. 21. O ânion hidroperoxila reage com próton para formar o peróxido de hidrogênio, eq. 22.



1.2.6 Fatores que Influenciam o Processo Fotocatalítico

A degradação e a descoloração fotocatalíticas de azocorantes têm sido investigadas para aumentar o processo fotocatalítico variando-se diversos parâmetros como concentração inicial do corante, efeito da concentração do semicondutor, efeitos do pH, efeito de oxidantes como H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, a dopagem e a forma cristalina do ZnO ,⁴³ intensidade luminosa e tempo de irradiação.

Recentemente, as investigações têm sido direcionadas para melhorar o desempenho do catalisador aumentando a área superficial,⁴⁴ distribuição

uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna.^{44, 45}

A forma cristalina do ZnO pode não ser o fator mais importante para definir a sua atividade. Esta atividade é influenciada pelo método de preparação, estrutura dos cristais, área superficial, distribuição de tamanho, porosidade superficial de grupos hidroxila. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e o processo de oxirredução.⁴⁹

O ZnO pode ser utilizado tanto em suspensão quanto aderido na superfície do reator. Existem reatores nos quais o catalisador é incorporado em filmes de nafion®, de cerâmica ou sílica-gel, na forma de tubos, placas e malha.⁴⁶

A recombinação dos elétrons e lacunas produz diminuição da eficiência quântica. Assim, tem tido muitas tentativas em melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO, reduzindo as reações de recombinação, em particular pela deposição de pequenas quantidades de metal na superfície ou pela dopagem com íons metálicos.^{47, 48}

1.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

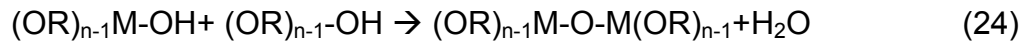
1.3.1 Método Sol-Gel

A síntese de materiais pelo método sol-gel ocorre na transição de sol para gel. O termo sol define a dispersão de partículas coloidais de 1 a 100 nm em fluido, enquanto gel, por estrutura rígida de partículas coloidais, que imobilizam a fase líquida em seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear das partículas que alteram as condições físico-químicas da suspensão.⁵¹

1.3.1.1 Método sol-gel convencional

No processo sol-gel convencional se utiliza como precursor um composto organo-metálico hidrolisável alcóxido metálico, M(OR). Este composto em contato com a água sofre hidrólise. A hidrólise do precursor leva a formação de ligações M-OH, eq. 23. Após a formação de monômero ocorre a reação de adição

que geram cadeias poliméricas, eq. 24, designadas por transição sol-gel. Após secagem do gel, o xerogel é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final.^{52, 53}



1.3.2.2 Método sol-gel protéico

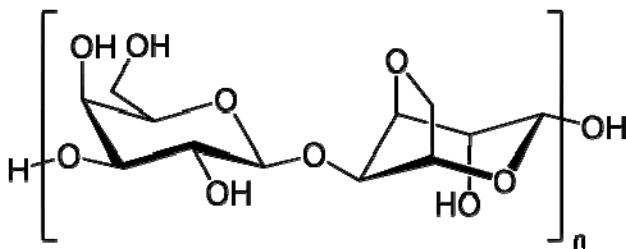
O processo sol-gel protéico é resultante da mistura de sais como cloretos e nitratos em compostos protéicos como água de coco verde, gelatina, ágar-ágar em suspensão coloidal. Estes compostos possuem diversas proteínas ou aminoácidos em suas estruturas, que se ligam aos metais formando cadeias longas, como no processo sol-gel convencionais.^{52,53}

A presença do íon metálico impede de a proteína se decompor aumentando a estabilidade em até 50 vezes. Ao invés de usar água de coco como precursor, utilizou-se neste trabalho a gelatina comercial que possui proteína em sua composição.

1.3.2.2.1 Ágar-ágar

O ágar-ágar também conhecido como ágar ou agarose é um polímero linear, constituído pela repetição da agarobiose. A agarobiose é um dissacarídeo formado por D-galactose e 3,6-anidro-L-galactopiranosose, Fig. 6.

Figura 6 – Estrutura molecular do ágar-ágar.



O ágar-ágar possui propriedade de histerese, ou seja, funde a 85 °C e solidifica entre 32 e 40 °C. Esta propriedade confere equilíbrio adequado entre

fusão fácil e estabilidade do gel em temperaturas relativamente elevadas, atribuindo ao ágar-ágar a capacidade de formar gel físico termorreversível, em concentrações maiores que 1% peso/volume quando resfriada abaixo de 40°C. Isto significa que a transição sol-gel ocorre com aumento progressivo de viscosidade e elasticidade, ou seja, temperatura for aumentada, o gel se liquefaz diferentemente dos géis químicos que formam sistemas completamente irreversíveis. ⁵⁴

Esta síntese foi escolhida por ser de fácil acesso ao reagente ágar-ágar, além de ser de baixo custo, quando comparados aos outros processos sol-gel. Neste trabalho foram sintetizados os óxidos de zinco dopados com ferro em diferentes proporções para aumentar a degradação do diazo corante DR23 por fotocatalise heterogênea com relação ao óxido de zinco sintetizado e comercial.

1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização dos óxidos puros e mistos sintetizados foi feita através da difração de raios-X, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia no infravermelho.

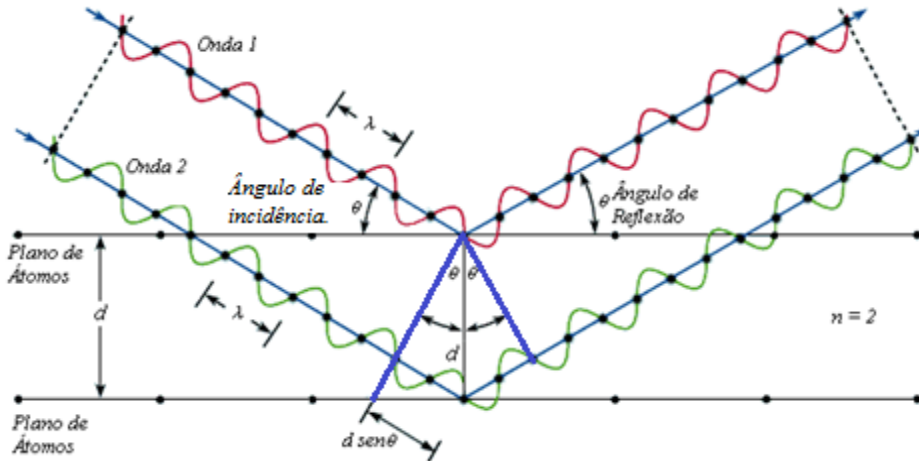
1.4.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X fornece um meio conveniente e prático para identificação qualitativa de sólidos cristalinos, cujos átomos são ordenados de tal maneira que o tamanho das celas unitárias possui a mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios-X. Em 1913, Bragg postulou que o feixe de raios-X incidente com ângulo θ difrata em muitas direções específicas com ângulo 2θ com interferência construtiva pelos planos cristalinos, quando o espaçamento interplanar, d , for igual o múltiplo inteiro, n , do comprimento de onda da radiação incidente, λ , eq. 25, θ representa o ângulo de incidência. ^{55, 56}

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (25)$$

A Fig. 7 apresenta o diagrama esquemático das relações angulares da lei de Bragg.

Figura 7 – Diagrama esquemático utilizado na obtenção da lei de Bragg.



A partir da intensidade de um feixe difratado determina-se o tamanho do cristalito a partir da relação entre a largura a meia altura do pico de difração usando a equação de Scherrer.

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_f \cos \theta} \quad (26)$$

Em que ε , tamanho médio de cristalito, nm; K, fator formal constante para partículas esféricas, 0,89; λ , comprimento de onda, nm; β_f largura integral das linhas de difração em radiano; θ , ângulo de difração de Bragg em radiano.

1.4.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis investiga as propriedades de absorção dos materiais cristalinos ou amorfos e é utilizada para medir a reflectância difusa para posteriormente com estes dados calcular a energia de band gap E_{bg} de semicondutores.

Quando a radiação UV/Vis interage com a superfície de uma amostra opaca ou não, quatro efeitos são possíveis: absorção, transmissão, reflexão e espalhamento. A reflexão da energia radiante pode ser especular ou difusa. Se a radiação possuir reflexões múltiplas de pequenas partículas tem-se a reflectância difusa. As partículas possuem dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação incidente, de 200 a 3000 nm. Através do acessório conhecido como esfera

integradora, acoplado ao espectrofotômetro coletam-se dados de reflexão especular e/ou da reflectância difusa.⁵⁷⁻⁵⁹

A energia de band-gap foi calculada a partir das expressões desenvolvidas por Kubelka-Munk⁶⁰ e Tauc e colaboradores:⁶¹

$$\left(h\nu f(R_{\infty}) \right)^2 = (h\nu - E_g) \quad (27)$$

em que $h\nu$, a energia do fóton, $f(R_{\infty})$, função Kubelka-Munk, E_g , energia de *band-gap* óptica. A partir desta equação a energia de band-gap foi obtida plotando $\left(h\nu f(R_{\infty}) \right)^2$, em função da energia da luz incidente, $h\nu$ em eV.

1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica MEV é rotineiramente utilizada para gerar imagens de alta resolução das formas dos objetos e para mostrar variações espaciais na composição química. Na interação do feixe eletrônico com a amostra, os sinais de maior interesse para formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da amostra e são responsáveis pelas imagens de alta resolução, enquanto os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição. A partir da interação do feixe dos elétrons com a amostra, diversos eventos ocorrem, sendo a geração de elétrons secundários e os elétrons retroespalhados os eventos de interesse para a microscopia eletrônica de varredura.

Elétrons secundários são resultantes da interação inelástica, ou seja, o feixe primário ao colidir com o campo elétrico do elétron da amostra transfere energia para o átomo da amostra e o expulsa como elétron secundário. A energia do elétron secundário é, por definição, menor que 50 eV. Se a vacância criada com a geração do segundo elétron for preenchida com outro elétron de orbital mais energético, um raio-X característico será produzido.^{62, 63}

Ao contrário, ao interagir com o campo elétrico do núcleo, os elétrons do feixe primário têm sua direção alterada, sem perda significativa de energia. Este é o exemplo de choque elástico. A perda de energia é inferior a 1eV. Se este feixe elasticamente espalhado for refletido para fora da amostra, elétrons retroespalhados serão obtidos.⁶²

Na microscopia eletrônica de varredura, o contraste forma-se devido ao número atômico e à topografia da amostra. Regiões da amostra com átomos de maior número atômico emitem mais sinais de retroespalhamento e aparecem mais claras na imagem. Já o contraste devido à topografia permite a visualização da forma, formato e textura dos objetos e é dependente dos coeficientes de retroespalhamento e de elétrons secundários.⁶³

1.4.4 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Diversos equipamentos podem ser acoplados aos detectores, já que muitas informações derivadas da interação entre o feixe primário e amostra, mas a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X-EDX, que atua separando os feixes de raios-X característicos.

O espectro de EDS é construído ao plotar valores de intensidade de raios-X contra energia. Os picos correspondem aos diferentes elementos presentes na amostra. Geralmente os picos são de fácil resolução, no entanto muitos elementos produzem múltiplos picos. Pode ocorrer a sobreposição de picos de energia, particularmente aqueles relativos a raios-X de diferentes níveis de energia, K, L e M; de diferentes elementos.⁶⁴

A técnica apresenta a vantagem de identificar amostras desconhecidas a partir de softwares dos equipamentos. Além disso, pode ser empregado em análises semiquantitativas para determinar composições químicas a partir da altura dos picos, comparando-os como padrão.

1.4.5 Análise Térmica

A análise térmica abrange técnicas em que a propriedade física ou química da substância e/ou produto é medida em função da variação de temperatura controlada e programada em atmosfera específica. Dentre os métodos conhecidos, os mais utilizados para o estudo de superfícies são a análise termogravimétrica (TGA, Thermogravimetric Analysis) e a análise térmica diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis).⁶⁵

1.4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica a massa da amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo. A variação da perda de massa em função da temperatura é chamada curva de decomposição térmica.⁶⁵

Os instrumentos comerciais são constituídos por balança analítica sensível, forno, sistema de gás de purga (N_2 ou ar) e microcomputador para controle, coleta e apresentação de dados. A termobalança mede continuamente a massa enquanto a temperatura e/ou o tempo mudam. As balanças eletromagnéticas têm alta sensibilidade, pequena flutuação térmica e sofrem menor influência da vibração. O forno opera na faixa de -170 a 2800 °C e depende dos materiais sob análise. O chaveamento de gás permite o controle da vazão do fluxo de gás purga.

⁶⁶

1.4.5.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial determina a medição contínua das temperaturas da amostra e do material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos ou resfriados no forno. As variações de temperatura (ΔT) são obtidas pela diferença entre a temperatura de referência T_r , e da amostra T_a , em função do tempo de aquecimento ou resfriamento, ou seja, $dT/dt = \text{constante}$.

Em geral a transição de fase, a desidratação, a redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto a cristalização, oxidação produzem efeitos exotérmicos. As reações de decomposição podem promover tanto processos endotérmicos quanto exotérmicos.^{65, 66}

1.4.6 Espectroscopia no Infravermelho

Para que a molécula absorva a radiação infravermelha ela deve sofrer variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Somente sob estas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de cargas.^{67, 68}

As vibrações podem ser classificadas como estiramento e deformação angular as quais podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações de deformação podem ser de quatro tipos: deformação simétrica no plano (scissoring), deformação assimétrica no plano (rocking), deformação simétrica fora do plano (wagging), deformação assimétrica fora do plano (twisting).⁶⁹

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e investigar a atividade fotocatalítica do óxido de zinco e óxido misto de zinco e ferro na descoloração do DR 23.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar o óxido de zinco e óxido misto de zinco contendo 1, 3 e 5% de ferro pelo método sol-gel calcinando-os respectivamente a 400, 600 e 800°C.
- Caracterizar a estrutura e morfologia dos óxidos sintetizados por difratometria de raios-X; análise térmica diferencial; espectrometria de energia dispersiva de raios-X; espectroscopia reflectância difusa; microscopia eletrônica de varredura; análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho.
- Investigar a atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados através da determinação da constante de velocidade de descoloração do diazocorantedirectred 23 por espectrofotometria UV-Vis.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados neste trabalho os seguintes equipamentos e materiais: balança analítica (OhausAdverturer), béquer, placa aquecedora com agitação (Fisatom 752), banho termostático (Microquímica MQ8TC), mufla (Marconi MA385), reator de vidro borossilicato de parede dupla “home made” (200 mL), lâmpada de vapor de Hg sem bulbo (Phillips HPL-N 125 W), pHmetro (Marte MB-10) acoplado com microeletrodo de vidro (Cole-Palmer 05991-61), difratômetro (PanalyticalX’Pert PRO MPD), microscópio eletrônico de varredura (Philips FEI Quanta 200), espectrofotômetro UV/VIS/NIR (Shimadzu 3101PC), analisador térmico (SEIKO 6300), espectrômetro FT-IR (Shimadzu-3300), espectrômetro UV-Vis (Hitachi U-3000).

Os seguintes reagentes foram utilizados na síntese: nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth 99,5%), água deionizada (MilliQ), ágar-ágar (San Marú), nitrato de ferro nono-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Synth 99,5%), brometo de potássio (KBr, Synth, P.A), triclorometano (CHCl_3 , Synth, P.A).

3.2 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO

Adicionou-se aproximadamente 5,0 g de ágar-ágar em 75 mL de água destilada em béquer de 100 mL. Esta mistura foi agitada por 30 min a 80°C em placa aquecedora para homogeneização. Simultaneamente, 11,25 g de nitrato de zinco foram dissolvidos em 25 mL de água deionizada em béquer de 50 mL e agitados por 30 min a temperatura ambiente. Após este tempo, as duas soluções foram misturadas em béquer de 150 mL; colocada em banho termostático a 80°C em agitação até formação de gel de cor marrom, ou seja, até completa evaporação da água, verificando sempre o pH da solução. Em seguida, o material foi levado para calcinação em mufla durante 8 h a 600 °C. As mesmas rotas foram utilizadas para preparar ZnO a 400 e 800 °C.

3.3 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E FERRO

Procedimento similar ao descrito em 4.1 foi utilizado para preparar os óxidos mistos de zinco e ferro, adicionando-se respectivamente 1, 3 e 5% em átomo de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 99, 97 e 95% de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ átomo/átomo respectivamente.

3.4 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO

Procedimento similar ao descrito em 4.1, foi utilizado para preparar os óxidos de ferro, adicionando-se concentração molar de nitrato de ferro nono-hidratado, correspondente ao de nitrato de zinco hexa-hidratado.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

A estrutura cristalina do óxido de zinco e dos óxidos mistos de Zn e Fe sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, utilizando-se fonte monocromática CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. O passo para contagem foi de 1° min^{-1} . A fase cristalina foi definida por comparação com as fichas cristalográficas JCPDS. A atribuição dos picos difração e a correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir da largura da banda a meia altura dos picos. O tamanho dos cristalitos foi calculado a partir da equação de Debye-Scherrer, eq. 25.

A morfologia e a organização estrutural dos óxidos sintetizados foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV. A determinação qualitativa da composição da amostra foi realizada por espectrometria de energia dispersiva de raios-X, com feixe de 20 kV na ponta do canhão e aumento linear de 800 a 60000 vezes.

A energia de band-gap dos óxidos sintetizados foi determinada a partir dos espectros de absorção de 200 a 800 nm, empregando-se o espectrofotômetro UV/VIS/NIR acoplado à esfera de integração. Após compactação do material para evitar a dispersão de partículas no sistema de detecção do equipamento no porta-amostra. O sulfato de bário foi empregado como referência nestes experimentos.

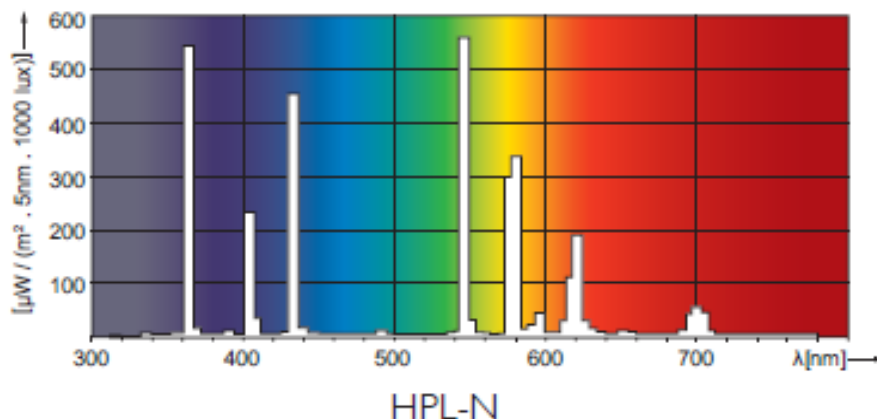
As análises térmicas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), foram realizadas utilizando-se o analisador térmico em atmosfera de ar de 30 a 1000 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A alumina foi utilizada como referência para determinar a perda de massa.

As frequências de vibração dos óxidos de zinco e misto de Zn com 5% de Fe obtidos a 80, 200, 400, 600 e 800 °C foram registrados no espectrômetro FT-IR de 400 a 4000 cm⁻¹. Amostras de óxido de 1 mg e 100 mg de KBr foram maceradas com 3 gotas de clorofórmio para formação de emulsão. Esta emulsão foi colocada em pastilhador e prensada à pressão de 10.000 lb in⁻² para formar o disco transparente. Este disco foi posicionado no percurso do feixe óptico do instrumento.

3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os experimentos de descoloração fotocatalítica do diazocorantedirectred 23 foram realizados no interior de uma câmara de madeira (50x50x50 cm) com paredes internas revestidas com papel alumínio em reator de vidro borossilicato de parede dupla para circulação de água refrigerada, mantendo a temperatura de 30,0±0,1 °C. A suspensão formada por 0,3 g L⁻¹ do semicondutor e 7,5x10⁻⁵ mol L⁻¹ de DR23 contendo 150 mL em água deionizada, foi agitada a 600 rpm no escuro e irradiada pela lâmpada de vapor de Hg sem bulbo, Fig. 8 posicionada horizontalmente a 22 cm do reator por 4 h. Alíquotas de 1,1mL foram coletadas e filtradas em tempos pré-determinados medindo-se o pH e analisado o espectro UV-Vis registrado de 200 a 700 nm.

Figura 8 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg (Phillips HPL-N 125 W).



A constante de velocidade de descoloração, k_{obs} , do diazocorante foi determinada sob condições de pseudo 1ª ordem, ou seja, com grande excesso de oxidante sobre corante em função do tempo de irradiação, conforme a eq. 28.⁷⁰

$$\ln A_t = -k_{obs}t + \ln A_0 \quad (28)$$

em que A_t representa a absorvância no tempo t e A_0 no tempo zero.

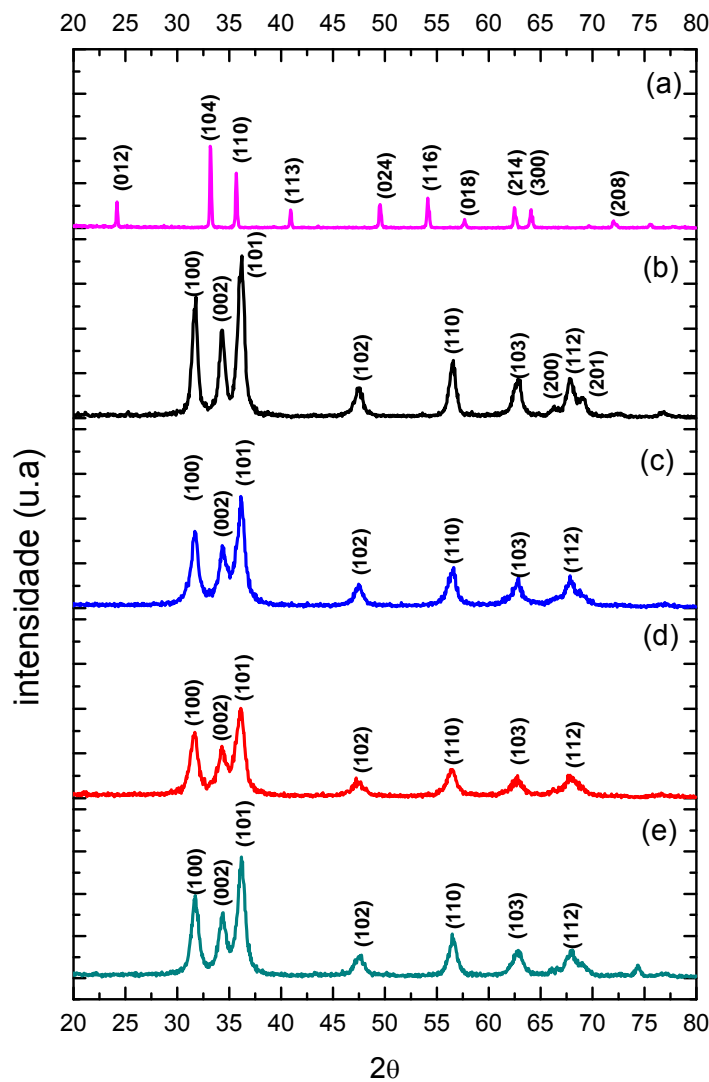
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Difração de Raios-X

A Fig. 9 apresenta os difratogramas de Fe_2O_3 , ZnO e óxidos mistos contendo 1, 3, 5% de ferro, calcinados a 400°C . O óxido de ferro foi utilizado para avaliar a influência do metal na estrutura do óxido de zinco.

Figura 9 – Difratogramas de raios-X de (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO e óxido de zinco e ferro (c) 5, (d) 3 e (e) 1 % de ferro calcinados a 400°C .

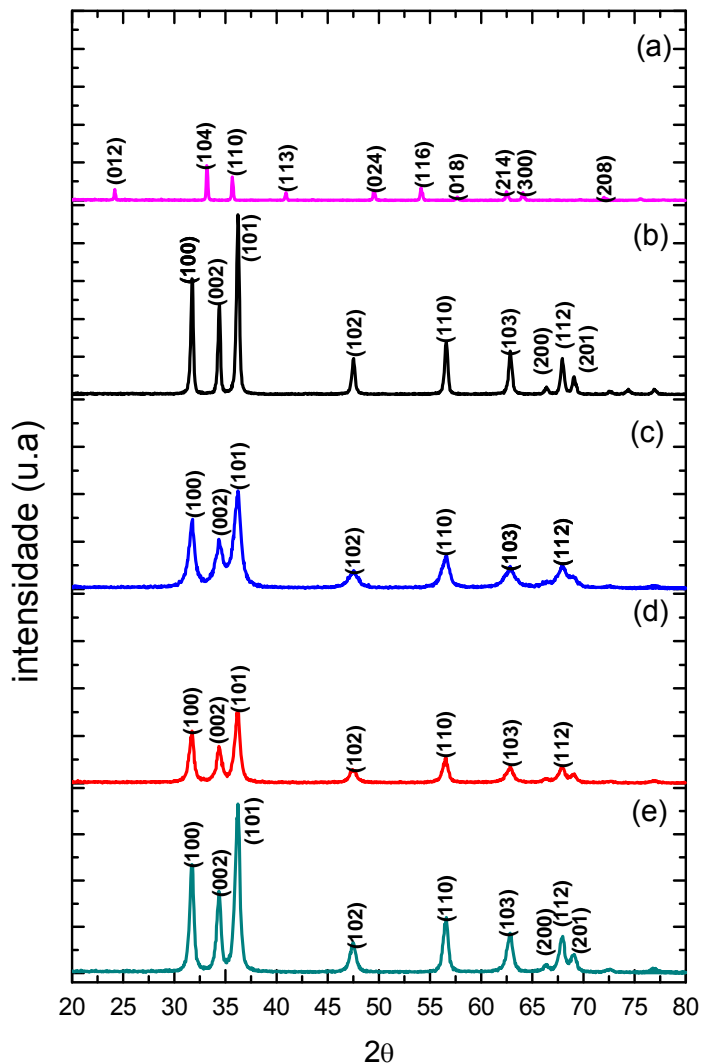


O difratograma da amostra de óxido de ferro calcinado a 400 °C, Fig. 9a, apresentou ângulos relativos à hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estrutura hexagonal do tipo spinélio. Os índices de Müller relativos aos planos são 012; 104; 110; 113; 024; 116; 214; 300; 208 (software X Powder, JCPDF 40-1139).

No óxido de zinco calcinado a 400 °C, Fig. 9b, os índices de Miller dos planos correspondentes ao ZnO, 100; 002; 101; 102; 110; 103; 200; 112; 201; 004; foram observados. Estes planos estão de acordo com a base de dados do software HighScore Plus (n° do cartão 01-089-1397). Ao analisar os difratogramas dos óxidos mistos de zinco e ferro houve uma pequena diferença na quantidade de planos observados, o plano 004 não foi observado. Neste mesmo contexto os índices de Miller referente aos planos 200 e 201 são observados somente no óxido misto de zinco e ferro com 1% de ferro.

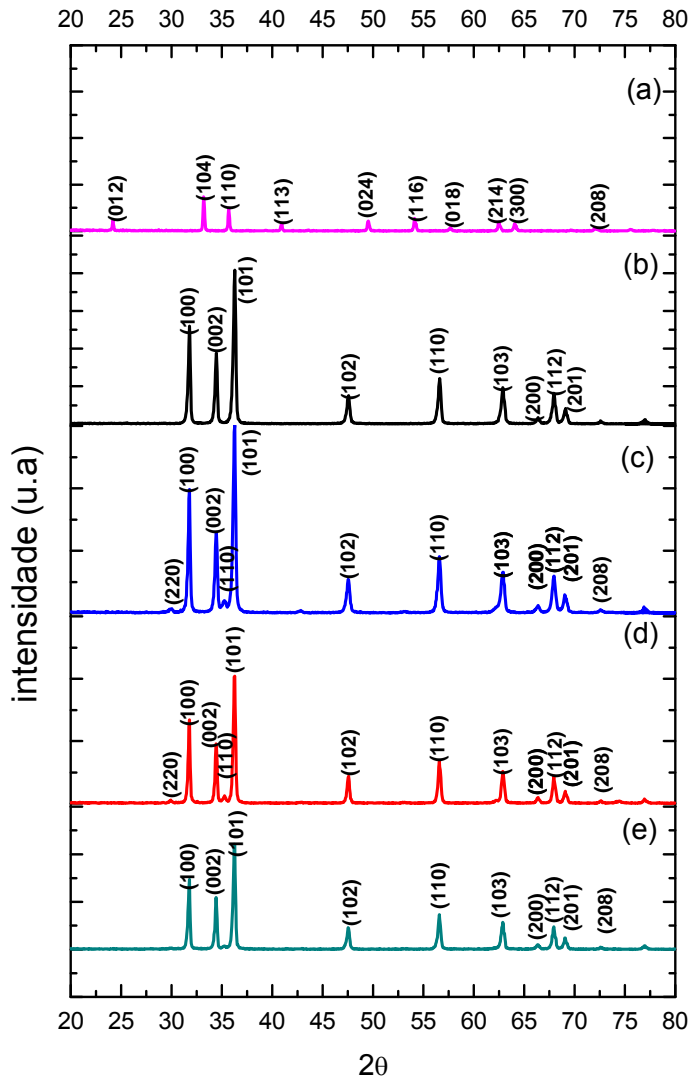
A presença de ferro (Fig. 9c - 9e) na solução inicial provocou mudanças significativas nos picos referentes à estrutura do óxido de zinco, conforme aumenta a concentração de ferro foi observado que os planos 002 e 101 sofrem modificações como o alargamento de suas bases. Ao compararmos com o difratograma de óxido de ferro há um plano, 110, que coincide entre os planos 002 e 101, sendo assim uma explicação para este fenômeno.⁷¹

Figura 10 – Difratomogramas de raios-X de (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO e óxido de zinco e ferro (c) 5, (d) 3 e (e) 1 % de ferro calcinados a 600 °C.



Na Fig. 10 são mostrados os difratogramas dos óxidos de zinco, de ferro e mistos calcinados a 600 °C com diferentes concentrações de ferro. Estes óxidos apresentaram a mesma estrutura e planos quando comparados aos óxidos calcinados a 400 °C. O aumento da temperatura de calcinação aumentou, por exemplo, a intensidade do plano 101 (36,28°) do óxido de zinco de 730 para 1883 u.a. Este aumento demonstra que, segundo a equação de Scherrer, o tamanho dos cristalitos é maior nas partículas dos óxidos. Os planos 200 e 201 (67,94; 72,62 °) foram observados nos difratogramas do óxido de zinco e óxido misto com 1% de ferro devido à maior cristalinidade do material, ou seja, picos bem mais definidos e intensos.^{71,72}

Figura 11 – Difratomogramas de raios-X de (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO e óxido de zinco e ferro (c) 5, (d) 3 e (e) 1 % de ferro calcinados a 800 °C.



Nos difratogramas do óxido de zinco, de ferro e misto calcinados a 800 °C, o óxido férrico Fig. 11a, e o óxido de zinco, Fig. 11b, apresentaram a mesma estrutura cristalina quando calcinados a 400 e 600 °C. Nos óxidos mistos a adição de ferro de 1 a 5 % proporcionou a formação de duas fases cristalinas, sendo uma de ZnO e a outra ZnFeO. Esta última foi identificada pelos planos 220, 110 e 208 (29,79; 35,62; 73,61°) (software HighScore Plus, cartão 01-089-1397 e 01-087-1231, respectivamente). O fato de a dopagem por ferro em óxido de zinco ter diminuído a intensidade dos picos, indica que o ferro seja inserido na solução, modificando a estrutura do sólido.

O aumento de 1 para 5% de Fe diminuiu a intensidade dos picos e aumentou a largura da base do óxido misto calcinado a 800°C. Este aumento o

tamanho do cristalito, segundo a equação de Scherrer mostrado na Tabela 1.⁷³ O óxido misto calcinado a 800 °C apresentou picos mais definidos e estreitos, enquanto a 400°C, há picos com intensidades menores com bases maiores, confirmando a presença de cristalitos menores.

São mostrados na Tabela 1 os tamanhos dos cristalitos, os quais sugerem que a inserção de ferro no óxido diminuiu tamanho do cristalito. Isto aumenta a adsorção de corante no semiconductor devido a sua maior área superficial provocando assim o aumento na atividade fotocatalítica do óxido.

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalitos em diferentes temperaturas e concentrações de ferro de óxido de zinco.

| Temperatura de calcinação / °C | Tamanho do cristalito / nm | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Concentração de íon ferro / % | | | |
| | 0 | 1 | 3 | 5 |
| 400 | 23,95 | 19,67 | 17,31 | 16,65 |
| 600 | 53,01 | 33,01 | 28,67 | 21,60 |
| 800 | 69,34 | 63,56 | 59,96 | 58,67 |

Nos óxidos mistos calcinados a 800 °C os cristalitos são maiores devido à fusão dos cristalitos e deformação da estrutura cristalina pela presença de ferro e zinco. Assim, pode-se inferir que o aumento da temperatura de calcinação provocou rearranjo na estrutura cristalina, fundindo os cristalitos e produzindo partículas maiores e mais estáveis.^{72, 74}

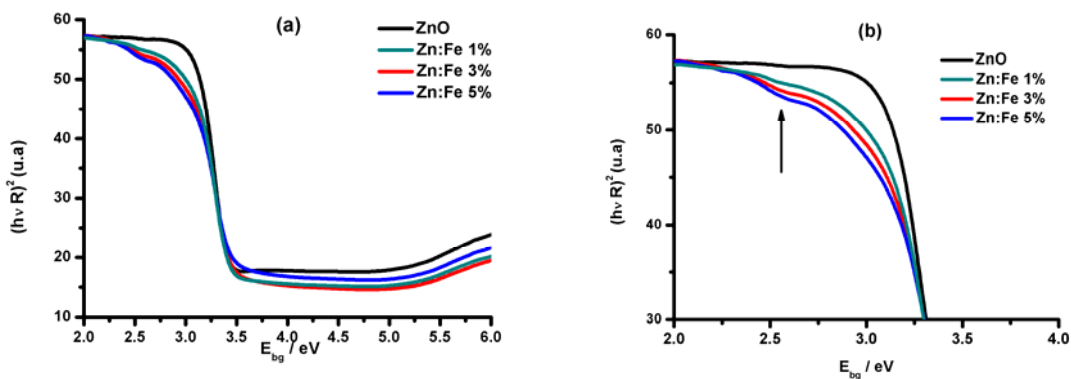
4.1.2 Reflectância Difusa

A Fig.12 mostra os espectros de reflectância difusa, de ZnO e óxidos mistos de zinco com diferentes concentrações de ferro calcinados a 400 °C, construídos a partir da eq. 27. Diferentemente do espectro de ZnO, os óxidos mistos de zinco e ferro contendo 1, 3 e 5% de Fe apresentaram inclinações maiores nos espectros quando convertidos para a função de Tauc, sugerindo maiores valores da energia de band-gap. Verificou-se uma pequena depressão em 2,56 eV nos espectros, ao aumentar a concentração de ferro de 1 a 5% no óxido, Fig. 12b. Assim, o óxido misto contendo 5% de ferro mostrou maior rebaixamento na região

de 2,5 a 2,7 eV. Este comportamento foi atribuído como sendo decorrente da parcela de óxido de ferro presente no composto sintetizado.

Diferentes energias são dissipadas pelo ferro quando irradiado.⁷⁵ Se a concentração de ferro for alta haverá inúmeras reflectâncias, devido as energias de transição do ferro. Contudo, a técnica de reflectância difusa não possui capacidade para identificar as energias de band-gap do óxido de ferro, neste caso a hematita. Desta forma é possível utilizar outras técnicas para verificação de íons ferro em óxidos de ferro, por exemplo, Mössbauer, mas para o presente trabalho esta técnica não será necessária, porque a diferença de carga dos íons não influenciará no band-gap.⁷⁶⁻⁷⁷

Figura 12 – Espectro de reflectância difusa de ZnO e óxidos mistos de Zn e Fe contendo 1, 3 e 5% de Fe calcinados a 400 °C (a) ampliado na região de 2,0 a 4,0 eV (b).



As energias de band-gap dos óxidos calcinados a 400, 600 e 800 °C foram calculadas a partir da eq. 27. O ZnO calcinado de 400 a 800 °C apresentou a mesma energia de band gap de ZnO da literatura, 3,37 eV.⁷⁴

Tabela 2 – Energia de band-gap de ZnO e óxidos mistos de Zn e Fe contendo 1, 3 e 5% de Fe

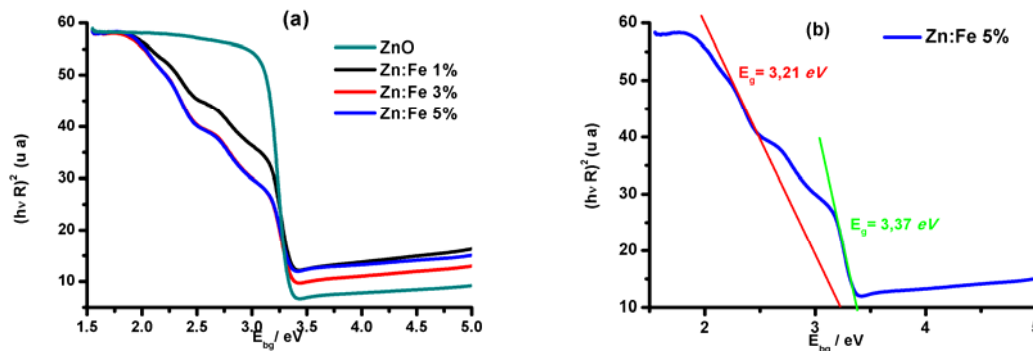
| Temperatura de calcinação / °C | % ferro | Energia de Band-Gap / eV | | | |
|--------------------------------|---------|--------------------------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 3 | 5 | 0 |
| 400 | | 3,37 | 3,45 | 3,50 | 3,53 |
| 600 | | 3,37 | 3,38 | 3,40 | 3,44 |
| 800 | | 3,37 | 3,37 | 3,37 | 3,37 |
| | | --- | 3,17* | 3,19* | 3,21* |

* E_g proveniente da segunda fase de ZnFeO a 800 °C.

Nesta tabela, as energias de band gap dos óxidos mistos calcinados a 400 e 600 °C foram maiores que 3,37 eV, enquanto a 800 °C, se mantiveram constantes em 3,37 eV. Por outro lado, o óxido misto apresentou uma segunda fase com E_{bg} de 3,17; 3,19; e 3,21 eV respectivamente para os óxidos contendo 1, 3 e 5% de Fe nesta temperatura.

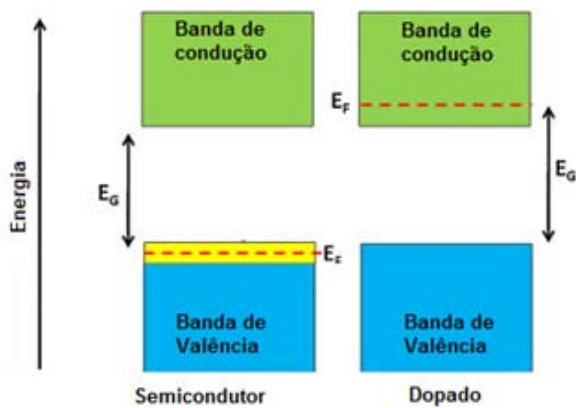
As energias de band-gap dos óxidos mistos calcinados a 800 °C foram calculados, aplicando-se o modelo de Kubelka-Munk e modelo de Tauc apresentados na Fig. 13. O óxido misto contendo 5% de Fe (Fig.13b) apresentou duas energias de band-gap respectivamente em 3,37 e 3,21 eV. Como foi discutido na difração de raios-X (6.1.1), o aumento da temperatura de calcinação segregou as fases para ZnO e ZnFeO.

Figura 13 – (a) Espectro de reflectância difusa dos óxidos sintetizados a 800 °C com aplicação dos modelos de K-M e Tauc. (b) Óxido de zinco dopado com 5% de ferro com aplicação dos modelos de K-M e Tauc.



As energias de band-gap da Tabela 2 mostram que os óxidos mistos sintetizados a 400 e 600 °C apresentaram alargamento da energia de band-gap, devido ao aumento da densidade eletrônica nos orbitais do óxido. Este efeito é conhecido como Burstein-Moss.⁷⁸ Quando a concentração dos portadores de carga aumenta, isto é, devido ao ferro, o nível de energia de Fermi move-se para a banda de condução formando a “cauda da banda”, que resulta na ocupação completa dos estados abaixo da banda de condução. Desta forma, as absorções para a banda de condução podem ocorrer mais facilmente mesmo com o aumento da energia de band-gap, Fig.14.

Figura 14 – Esquema das bandas de valência representativo e de condução do semicondutor: não dopado e dopado.



4.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

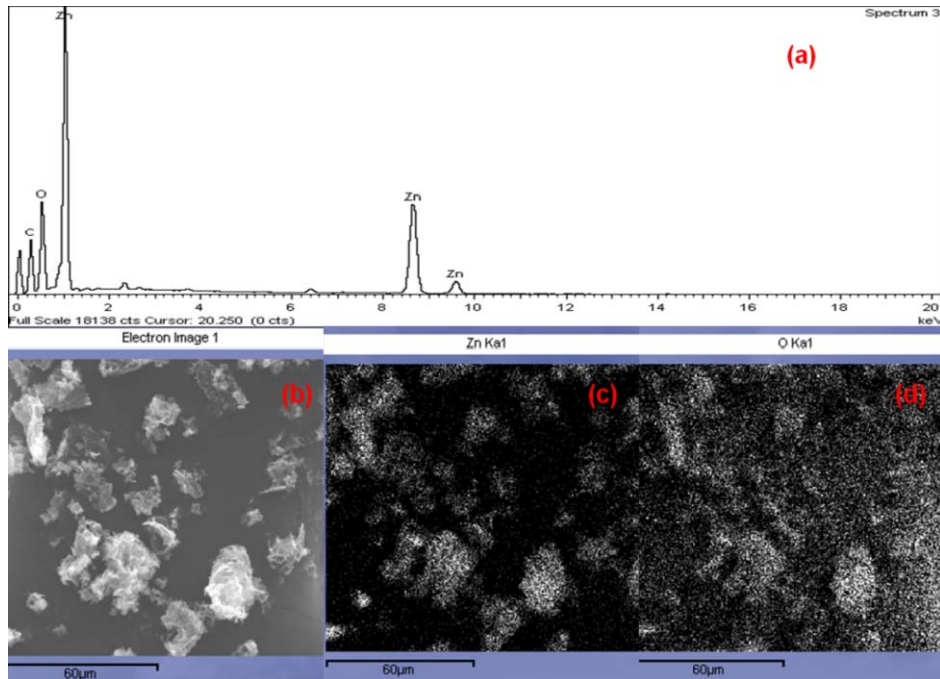
4.1.3.1 ZnO

Os espectros e imagens EDX são resultantes de 5 regiões da amostra, tomadas aleatoriamente, e mostram a distribuição dos elementos químicos presentes. As Fig. 15, 16 e 17 mostram os espectros e as imagens EDX do óxido de zinco sintetizado, resultantes da calcinação a 400, 600 e 800 °C, respectivamente. O carbono presente nos espectros de EDX deve-se a fita de carbono colocada sobre o porta-amostra, “stub”.

O zinco, Fig. 15c e oxigênio, Fig. 15d, do óxido de zinco, calcinado a 400 °C, estão distribuídos uniformemente como mostra a Figura 15b. As energias 0,6; 8,8 e 9,6 keV estão relacionadas ao zinco e, são referentes à transição dos elétrons de diferentes níveis de energia.

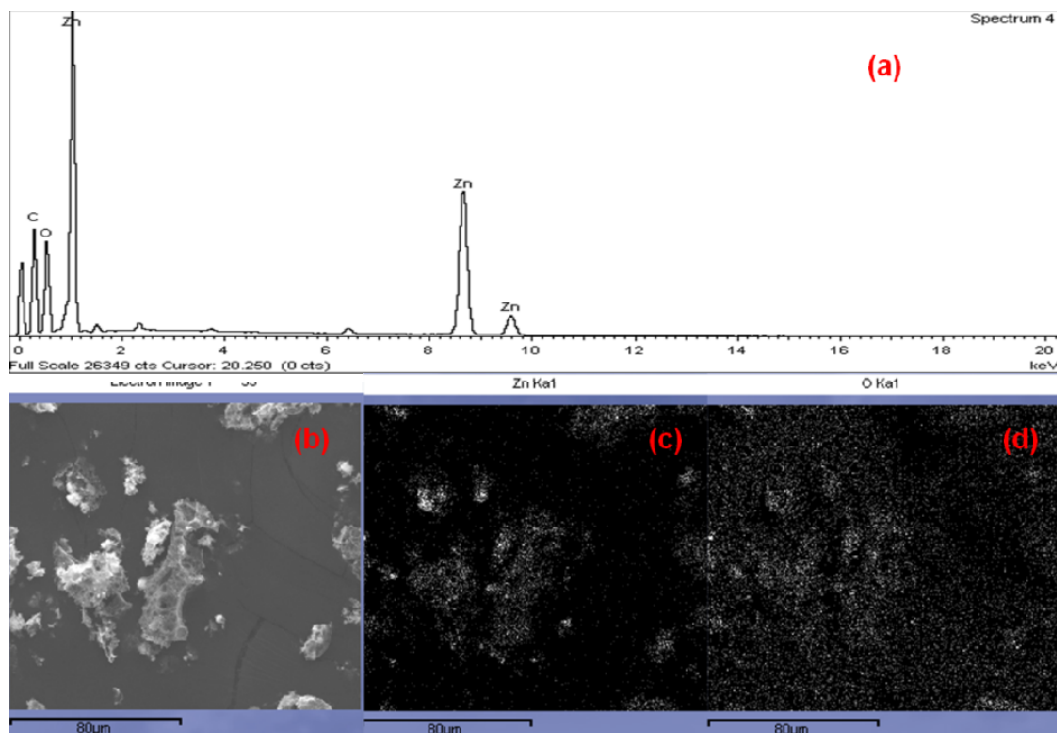
Nos espectros de ZnO, calcinados a 400 e 600 °C, as energias equivalentes a 1,5; 2,4 e 6,4 eV são referentes ao alumínio do porta-amostra. Isto não ocorreu a 800 °C, pois as intensidades dos picos de Zn e O foram muito maiores.

Figura 15 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 400 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos, (c) zinco e (d) oxigênio na amostra.



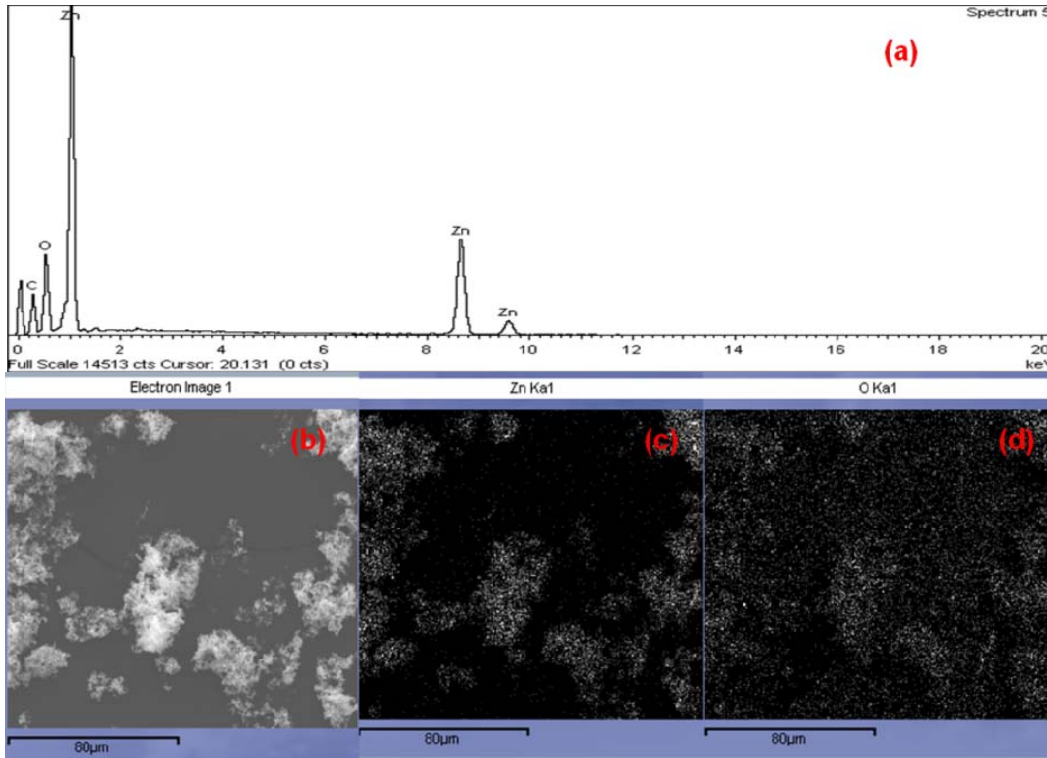
A distribuição dos elementos Zn, Figura 16c, e O, Figura 16d, mostraram que o ZnO calcinado de 600 °C (Fig. 16) tem distribuição uniforme em todos os pontos analisados.

Figura 16 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 600 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) Zinco e (d) Oxigênio na amostra.



O ZnO calcinado a 800 °C (Fig. 17a) apresentou as energias 0,6; 8,8 e 9,6 keV referentes ao átomo de zinco (Fig. 17c) e 0,57 keV de oxigênio (Fig. 17d).

Figura 17 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 800 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) Zinco e (d) Oxigênio na amostra.



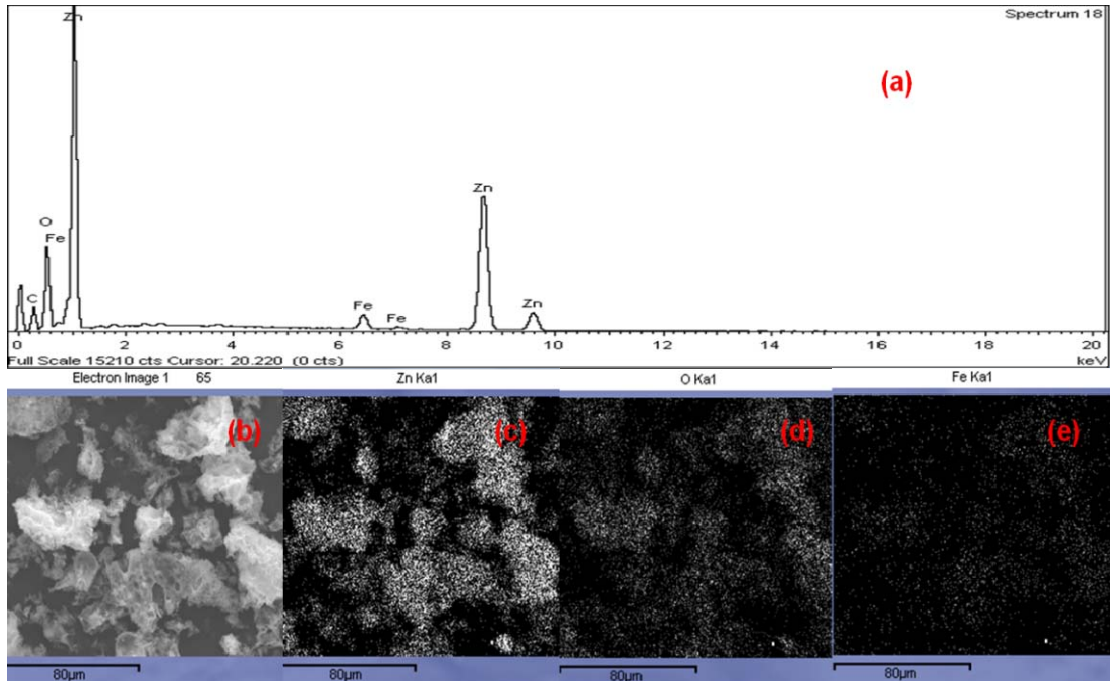
4.1.3.2 Óxidos mistos de zinco e ferro

O aumento da concentração de ferro de 1 a 5% não modificou significativamente os espectros e distribuição dos átomos. Deste modo, será discutido apenas o EDX dos óxidos com 5% de ferro em diferentes temperaturas de calcinação. Os EDX dos óxidos misto de zinco e ferro calcinados em 400, 600 e 800°C são apresentados nas Fig. 18, 19 e 20, respectivamente. Os espectros dos óxidos mistos calcinados a 400 e 600 °C aparecem também as energias correspondentes ao alumínio do porta-amostra. As energias que aparecem em 6,4 e 7,1keV correspondem ao ferro. Como o Al possui mesma energia, ⁷⁹o aumento significativo na intensidade destas energias foi atribuído à presença de Fe.

O óxido misto de zinco e ferro calcinado a 400 °C mostrou que oxigênio, zinco e ferro estão presentes na estruturada amostra na Fig. 18a. As

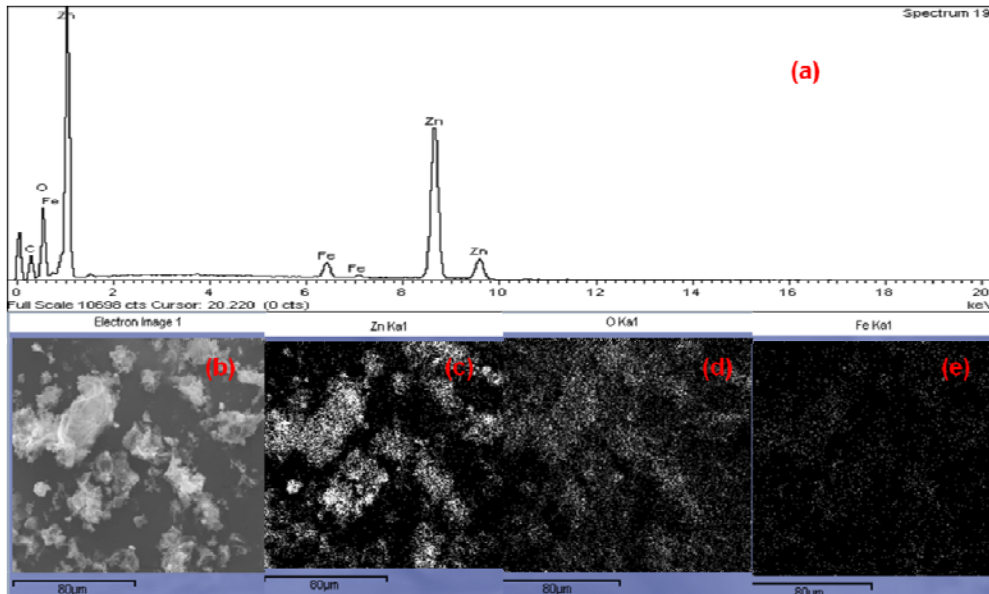
imagens do óxido misto de zinco e ferro apresentaram distribuição uniforme dos elementos Zn (Fig. 18c) e O (Fig. 18d), constituintes de áreas analisadas (Fig. 18b).

Figura 18 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 400 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco, (d) oxigênio e (e) ferro na amostra.



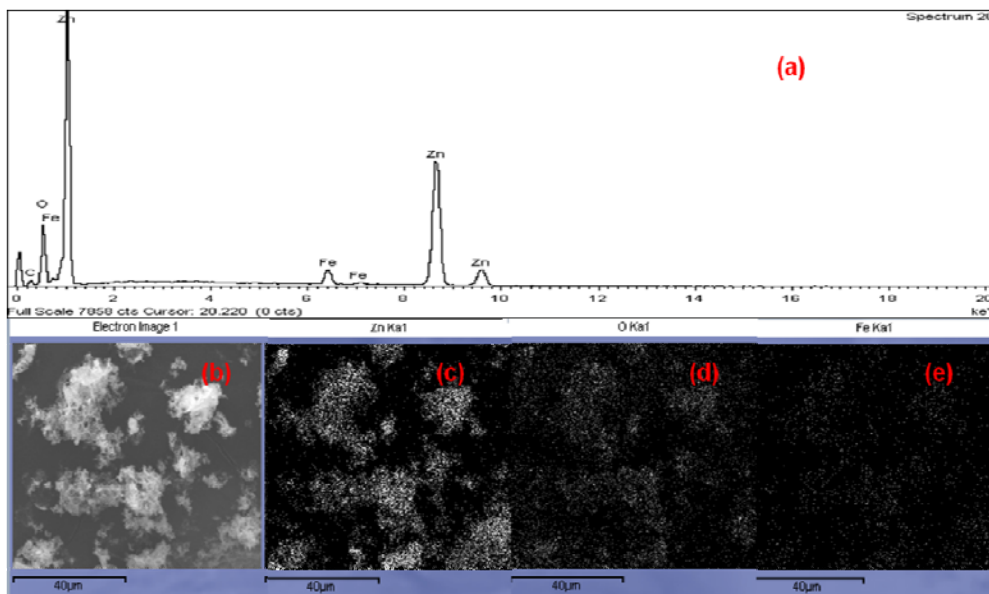
No óxido misto calcinado a 600 °C, cujo espectro EDX é mostrado na Fig. 19a, confirma-se a presença de Zn, O e Fe. As imagens dos elementos Zn (Fig. 19c); O (Fig. 19d); e Fe (Fig. 19e) foram identificadas e mostram que há distribuição de todos os elementos em todos os pontos da amostra

Figura 19 – (a) Espectro de EDX para ZnO calcinado a 600 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco, (d) oxigênio e (f) ferro na amostra.



O espectro EDX do óxido calcinado a 800 °C (Fig. 20a) apresenta os picos característicos de zinco, oxigênio e ferro com distribuição uniforme na área analisada.

Figura 20 – (a) espectro de EDX para ZnO calcinado a 800 °C, (b) imagem e distribuição dos elementos (c) zinco, (d) oxigênio e (f) ferro na amostra.



As percentagens de Zn e Fe foram obtidas por análise quantitativa através da fluorescência de raios-X. Os valores encontrados são ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentagens (m/v) de Zn e Fe usadas na preparação dos óxidos mistos e calculadas para Zn e Fe por fluorescência de raios-X.

| Zn | Fe | Zn | Fe |
|----|----|-------|------|
| 95 | 5 | 95,90 | 3,99 |
| 97 | 3 | 98,21 | 1,53 |
| 99 | 1 | 99,51 | 0,31 |

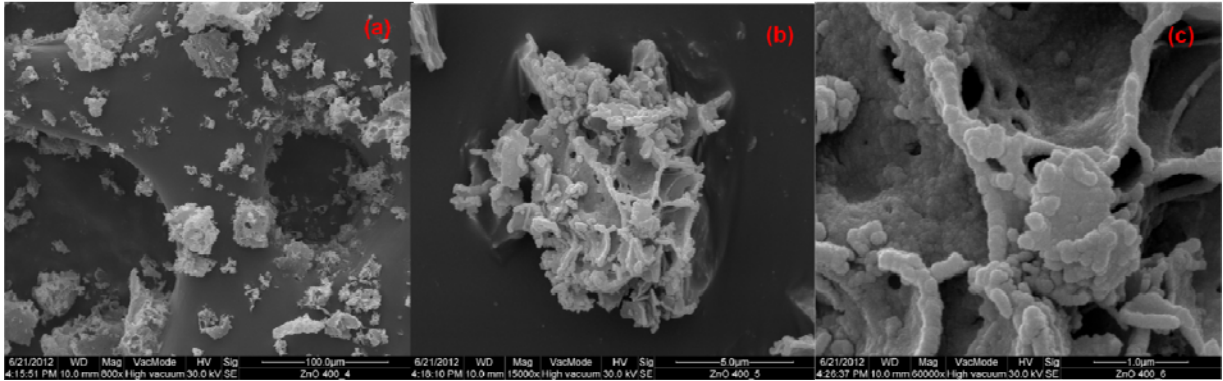
As percentagens de Zn e Fe estão de acordo com a concentração inicial de zinco e ferro, ou seja, confirmam a produção de óxido de zinco com inserção de ferro na estrutura. Por outro lado, há formação de uma segunda fase (ZnFeO) após acalinação a 800 °C resultado da substituição do zinco pelo ferro nos óxidos contendo de 1 a 5 % de ferro.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.1.4.1 ZnO

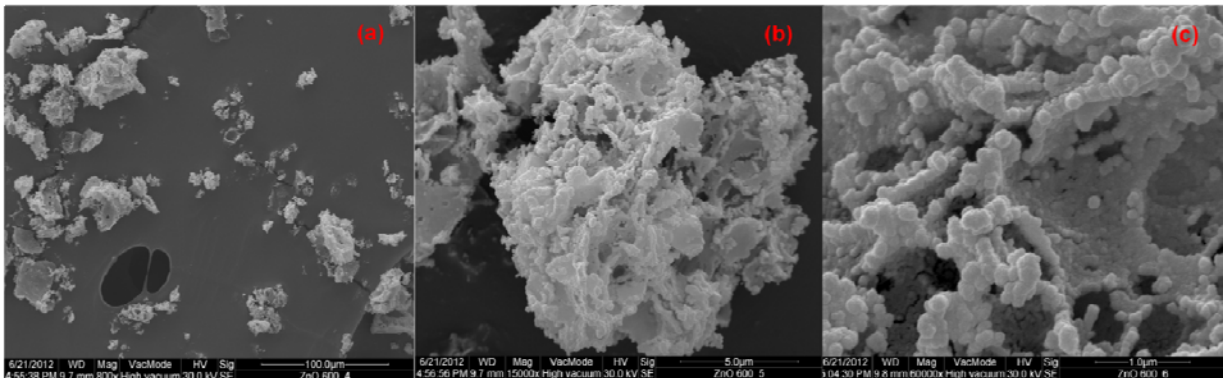
As imagens obtidas por MEV do óxido de zinco calcinado a 400 °C por 8h são mostradas na Fig. 21 com aumento de 800 vezes, Fig. 21a, 15.000 vezes, Fig. 21b e 60.000 vezes, Fig. 21c. Estas imagens mostram que o óxido de zinco calcinado a 400 °C apresenta aglomeração de partículas do óxido e nas extremidades há presença de partículas esféricas, Fig. 21c. Os cristalitos a 400 °C são menores como indicados na equação de Scherrer, calculados a partir dos difratogramas de raios-X.

Figura 21 – Imagens MEV de ZnO calcinado a 400 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15.000 vezes e (c) 60.000 vezes.



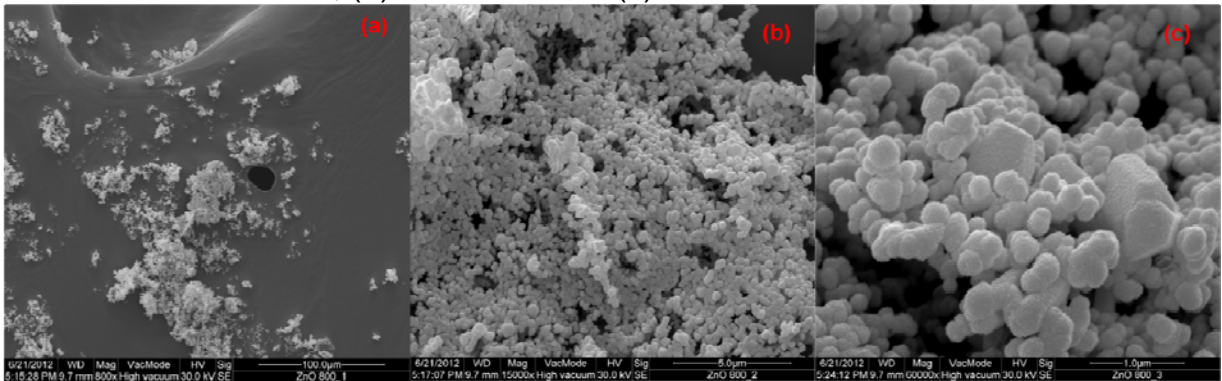
As imagens do óxido de zinco calcinado em 600 °C, Fig. 22, não mostrou alteração visível na morfologia em relação à calcinação de 400 °C.

Figura 22 – Imagens MEV de ZnO calcinado a 600 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15.000 vezes e (c) 60.000 vezes.



Em 800°C houve alteração na morfologia e organização estrutural das partículas de ZnO, Fig. 23. O aumento significativo no tamanho das partículas pode ser justificado pela fusão dos cristalitos ao elevar a temperatura de calcinação Fig.23c.⁸⁰

Figura 23 – Imagens MEV de ZnO calcinado a 800 °C com aumentos de (a) 800vezes, (b) 15.000vezes e (c) 60.000 vezes.

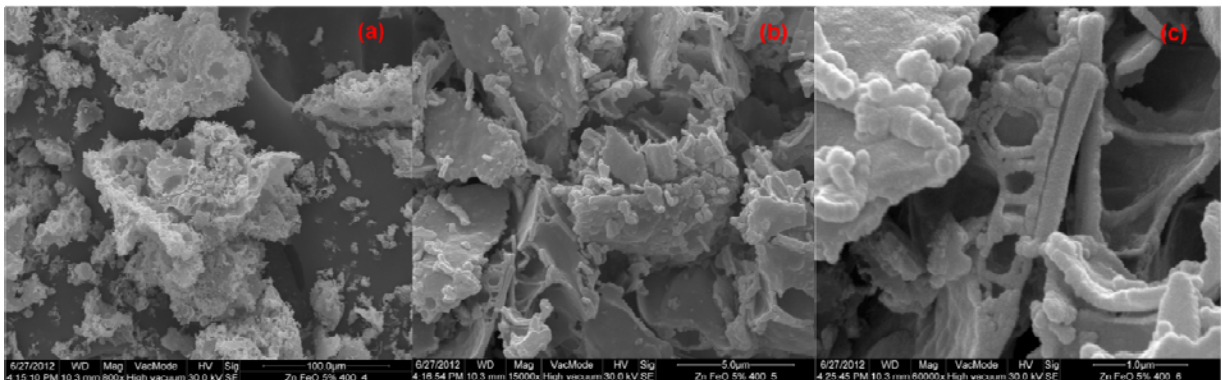


4.1.4.2 Óxido de Zn:Fe

Como o aumento da concentração de ferro de 1 a 5 % no óxido de zinco praticamente não alterou a morfologia da mistura, serão discutidas as imagens do óxido de zinco com 5% de ferro, calcinadas respectivamente a 400, 600 e 800 °C, mostradas nas Fig. 24, 25 e 26.

As imagens do óxido de zinco e 5% ferro calcinado a 400 °C são mostradas na Fig. 24, com aumentos de 800 vezes, Fig. 24a, 15.000 vezes, Fig. 24b, e 60.000 vezes, Fig. 24c. Nestas imagens verifica-se que as partículas do óxido estão aglomeradas. Nas suas extremidades não há formação de partículas esféricas. A morfologia apresenta maior número de poros em relação ao ZnO.

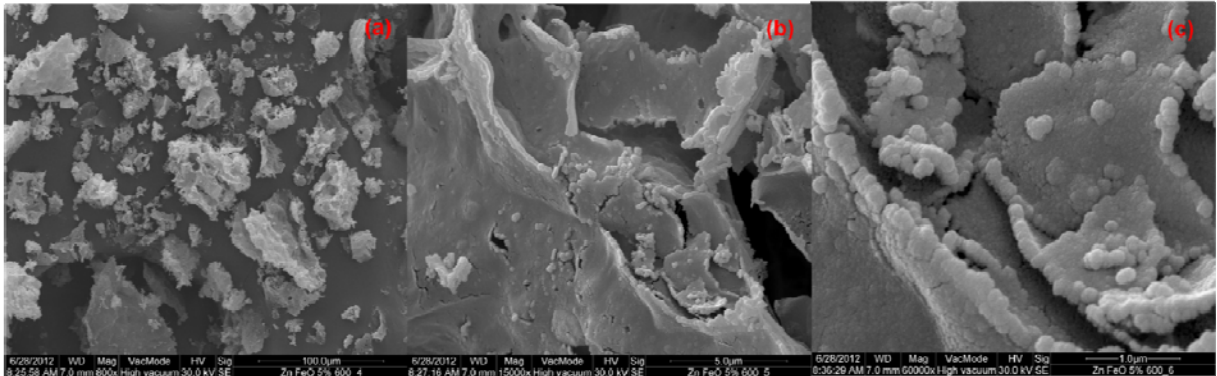
Figura 24 – Imagens MEV de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 400 °C com aumentos de (a) 800vezes, (b) 15.000vezes e (c) 60.000 vezes.



As imagens do óxido de zinco e 5% ferro calcinado a 600 °C são apresentadas na Fig. 25, com aumentos de 800 vezes, Fig. 25a, 15.000 vezes, Fig.

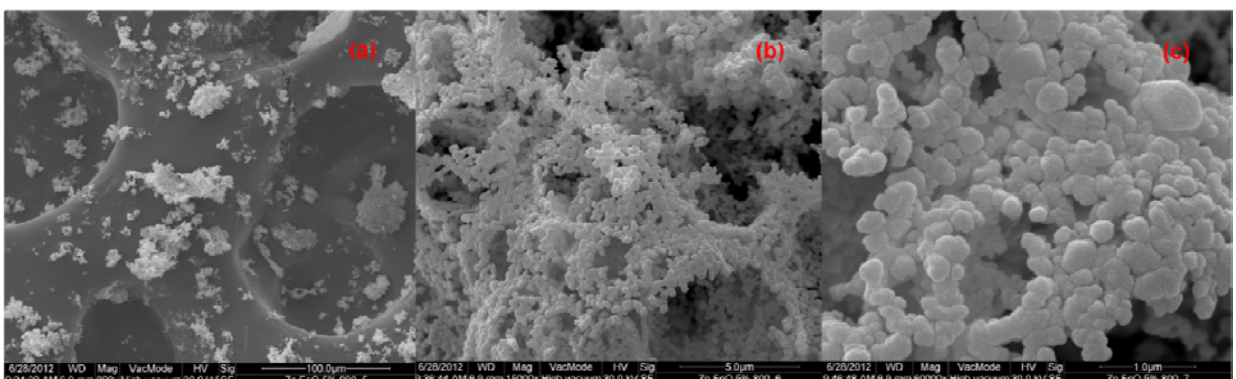
25b, e 60.000 vezes, Figura 25c. A Fig. 25 mostram aglomerado de partículas no centro das placas do óxido sintetizado. Nesta temperatura há presença de partículas esféricas nas extremidades, como foi observado nas imagens MEV do ZnO calcinado em 400 °C.

Figura 25 – Imagens MEV de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 600 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15.000 vezes e (c) 60.000 vezes.



O óxido misto calcinado a 800 °C apresentou forma mais particulada e esférica, Fig. 26c, que a 400 e 600 °C. Portanto a variação de calcinação aparentemente afeta a morfologia. No difratograma do óxido misto de zinco e ferro com 5% Fe, foram observadas duas fases de cristais provenientes da segregação de fases observadas nas imagens MEV.

Figura 26 – Imagens MEV de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 800 °C com aumentos de (a) 800 vezes, (b) 15.000 vezes e (c) 60.000 vezes.

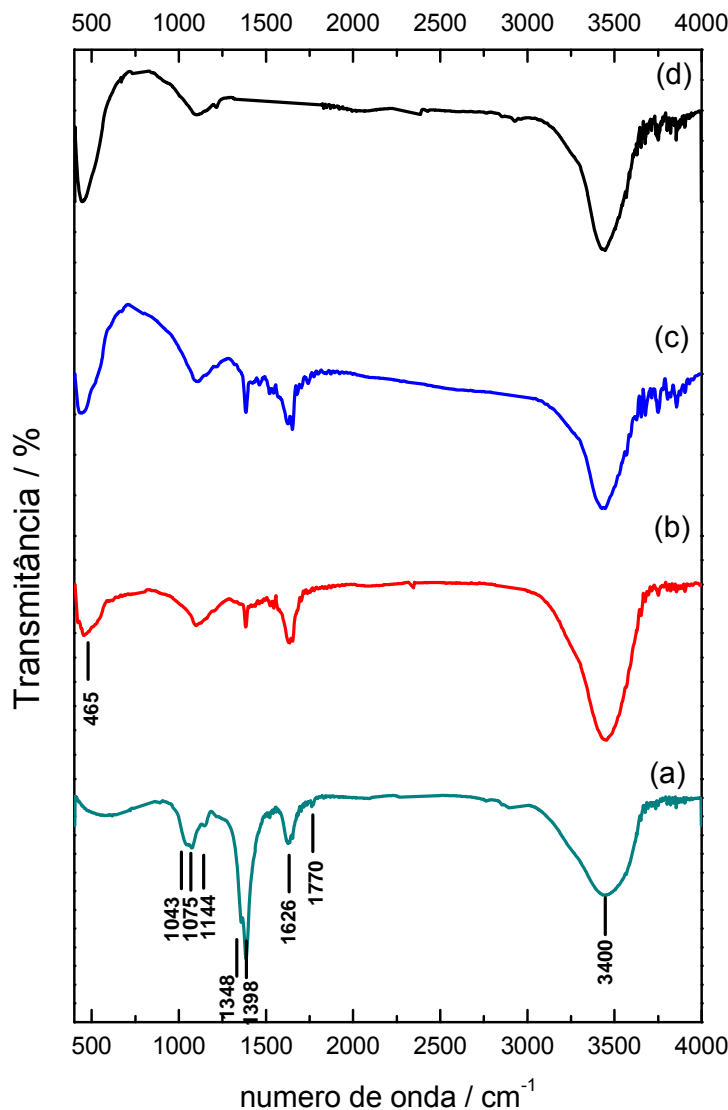


O aumento na temperatura de calcinação provocou segregação das fases e prejudicou a inserção de ferro no óxido de zinco.⁸³

4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho do gel formado durante a preparação a 80 °C e seco no dessecador e após a calcinação do gel a 200, 400 e 600°C são apresentados na Fig. 27.

Figura 27 – Espectros no infravermelho do gel de ágar-ágar e nitrato de zinco formado e seco a 80°C (a), do gel formado e calcinado a 200 (b), 400 (c) e 600 °C (d).



O espectro da emulsão preparada a 80°C, Fig. 27a, apresentou uma banda bastante intensa em 3400 cm⁻¹, relativa aos grupos funcionais OH do ágar-ágar. Esta intensidade pode ser atribuída à presença de material orgânico. Em 2940

cm^{-1} a banda fraca referente ao estiramento assimétrico C-H do grupo CH_3 do ágar-ágar.

A banda em 1770 cm^{-1} foi atribuída como estiramento simétrico de O-O do grupo funcional COOH, presente na composição do ágar-ágar. Em 1626 cm^{-1} foi atribuída à deformação de O-H referente à água adsorvida. A 1392 cm^{-1} foi atribuída à banda de deformação assimétrica do C-H do grupo CH_3 do ágar-ágar. Em 1348 cm^{-1} é observado à banda fraca de deformação do C-H referente ao grupo -CH- presente no anel do ágar-ágar. A 1144 cm^{-1} foi atribuído a banda fraca de estiramento C-O do grupo -COH.

Outra banda fraca em 1075 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C-O referente ao grupo -CO-C do anel. Em 1043 cm^{-1} a banda fraca de C-O referente ao -CO-C fora do anel. Estas atribuições são mostradas na Tabela 3.

O espectro no infravermelho da emulsão colocada na mufla a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, Fig. 27b apresentou a banda característica de grupos funcionais OH em 3490 cm^{-1} de menor intensidade, quando comparado à emulsão de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Fig. 27a. A banda em 1626 cm^{-1} foi atribuída à deformação de O-H referente à água adsorvida. À banda em 1392 cm^{-1} foi atribuída à banda fraca de deformação assimétrica do C-H do grupo CH_3 . Nesta temperatura o aparecimento de banda em 465 cm^{-1} apresentou sinais de formação do óxido de zinco.

Tabela 4 – Atribuição de bandas do sólido a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

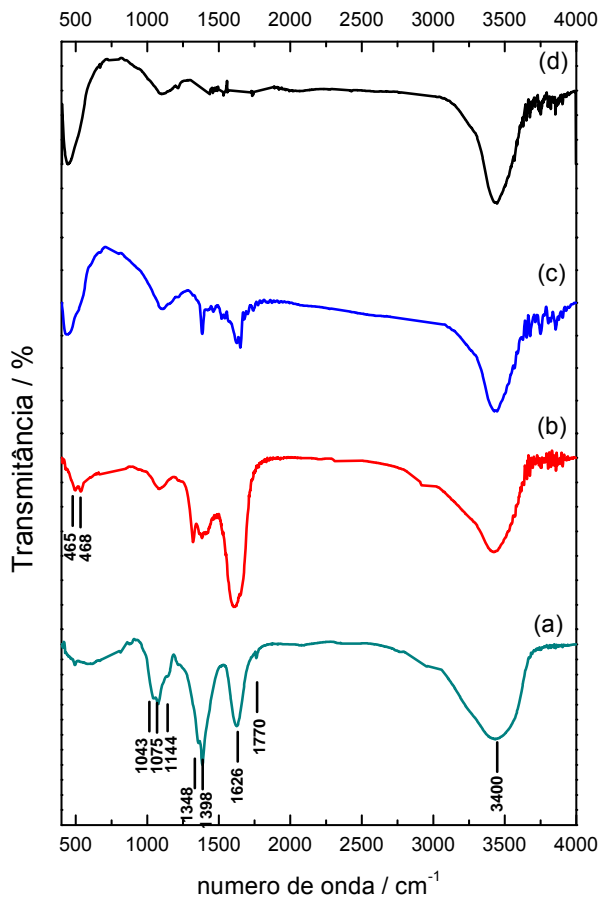
| $\lambda^{-1} / \text{cm}^{-1}$ | Grupo Funcional | Atribuição |
|---------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 3400 | O-H | Estiramento O-H |
| 1770 | COOH | Estiramento O-O |
| 1626 | H-O-H | Deformação O-H |
| 1392 | CH_3 | Deformação assimétrica C-H |
| 1348 | -CH- | Deformação C-H |
| 1144 | C-OH | Estiramento C-O |
| 1075 | -CO-C | Estiramento C-O |
| 1043 | -CO-C | Estiramento C-O |
| 468 | Fe-O | Ligação Fe-O |
| 465 | Zn-O | Ligação Zn-O |

No espectro da emulsão calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, Fig. 27c, as bandas 3490 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} e 1144 cm^{-1} referentes ao ágar-ágar foram novamente observadas e a banda em 465 cm^{-1} referente ao Zn-O tornou-se mais intensa. Quando calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ o espectro apresentou as bandas características

dos grupos funcionais de água adsorvida em 3400 cm^{-1} e 1144 cm^{-1} . A partir destes espectros, foi inferido que a partir de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ todos os compostos orgânicos presentes no ágar-ágar foram decompostos assim como a formação de óxido devido à banda característica a 465 cm^{-1} .

A Fig. 28a mostra os espectros no IV do gel coletado a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a preparação do óxido misto de zinco com 5% de Fe. As bandas são similares às da Fig. 27a ($3490, 1770, 1626, 1392, 1348, 1144, 1075$ e 1043 cm^{-1}), para as quais as atribuições são mostradas na Tabela 3.

Figura 28 – Espectros no infravermelho do gel de ágar-ágar e nitrato de zinco com 5 % de nitrato férrico formado a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seco (a), do gel formado e calcinado a 200 (b), 400 (c) e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d).



As bandas que ocorrem em $3490, 1626, 1392$ e 1348 cm^{-1} no gel calcinado a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 28b) são mais intensas, comparando-se com as da Fig. 27b. Nesta temperatura observaram-se ainda as bandas em 468 e 465 cm^{-1} , decorrentes dos estiramentos Zn-O e Fe-O respectivamente.

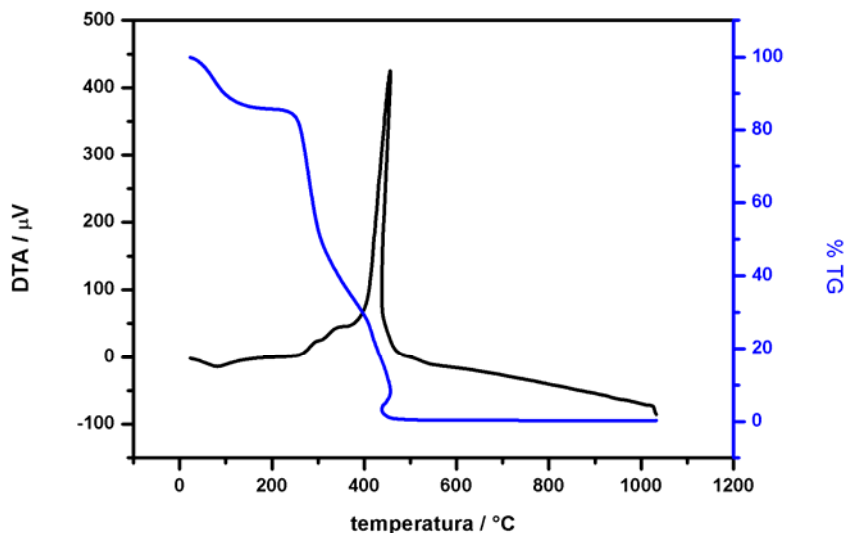
A 400 °C foi observada a presença de bandas em 3400, 1626, 1392 e 1144 cm^{-1} . Em 467 cm^{-1} somente uma banda foi observada, isto é, como consequência da sobreposição das bandas de Zn-O e Fe-O.

O aumento da temperatura a 600 °C resultou na decomposição total do ágar-ágar, pois foram observadas apenas bandas características de água referentes à adsorção de água pelo óxido.

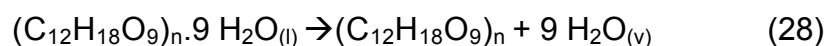
4.1.6 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Fig. 29 apresenta as curvas TG e DTA do ágar-ágar em meio aquoso em atmosfera de ar. Estas curvas mostram que o ágar-ágar sofre decomposição característica de óxidos e polímeros. A massa inicial de ágar-ágar foi de 10,996 mg.

Figura 29 – Curva TG/DTA do gel de ágar-ágar.

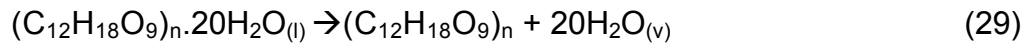


A primeira perda de massa de 19,9% ocorreu em 79,50 °C, ou seja, equivalente à desidratação de 9 moléculas de H_2O adsorvidas na superfície, conforme a eq. 28.



Esta desidratação ocorreu endotermicamente conforme pode ser observada em 79,50 °C na curva DTA. A 302,38 °C ocorreu outra perda de massa

correspondente a 43,3% referente à perda de água de hidratação, também endotermicamente, devido ao alto poder higroscópico do ágar-ágar.

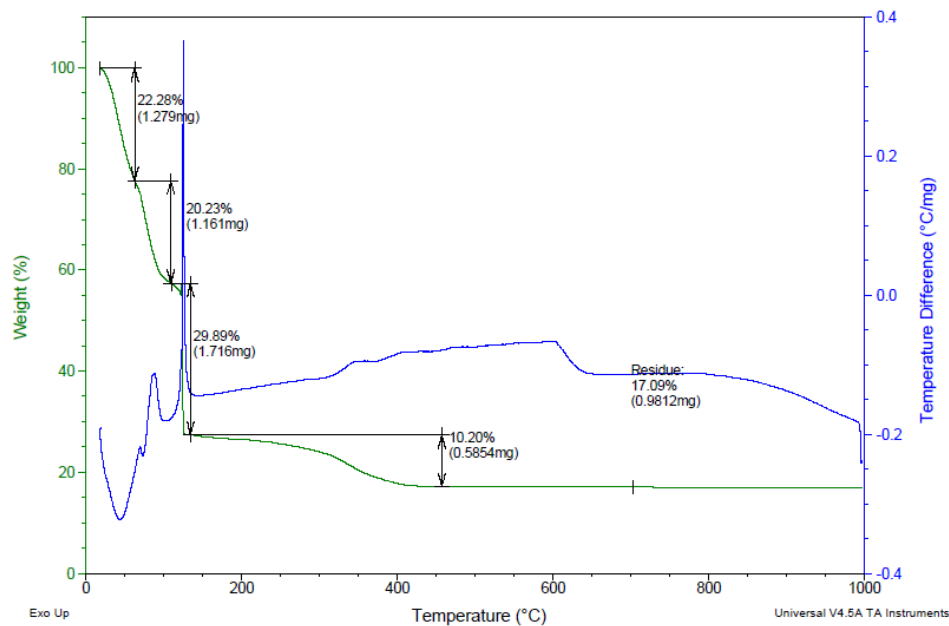


Em 448,54 °C houve perda de massa de 28,1% exotérmico, correspondente à decomposição do ágar-ágar proveniente da combustão.

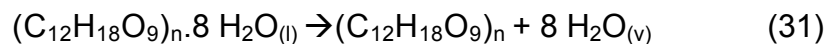


A Fig. 30 apresenta as curvas de DTA da emulsão formada por ágar-ágar com nitrato de zinco. As curvas DTA mostraram as temperaturas nas quais as perdas de massa ocorreram exotérmica e endotermicamente.⁸⁴ A massa inicial da emulsão foi de 5,74mg.

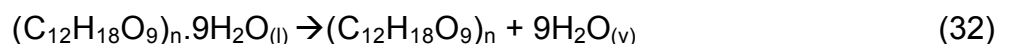
Figura 30 – Curva TG / DTA de ágar-ágar e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.



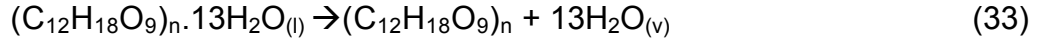
A primeira perda de massa de 22,28% ocorreu em 49,50 °C, ou seja, equivalente à desidratação de 8 moléculas de H_2O adsorvidas na superfície, conforme a eq. 31.



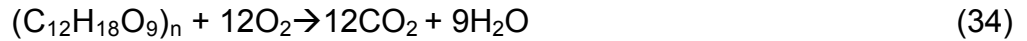
Esta desidratação ocorrendotermicamente conforme pode ser observada em 49,50 °C na curva DTA. A 79,38 °C ocorreu outra perda de massa correspondente a 20,23% referente à perda de água de hidratação, exotermicamente, devido ao alto poder higroscópico do ágar-ágar.



A 125,4 °C ocorreu outra perda de massa correspondente a 29,89% referente à perda de água de hidratação, exotermicamente, devido ao alto poder higroscópico do ágar-ágar.



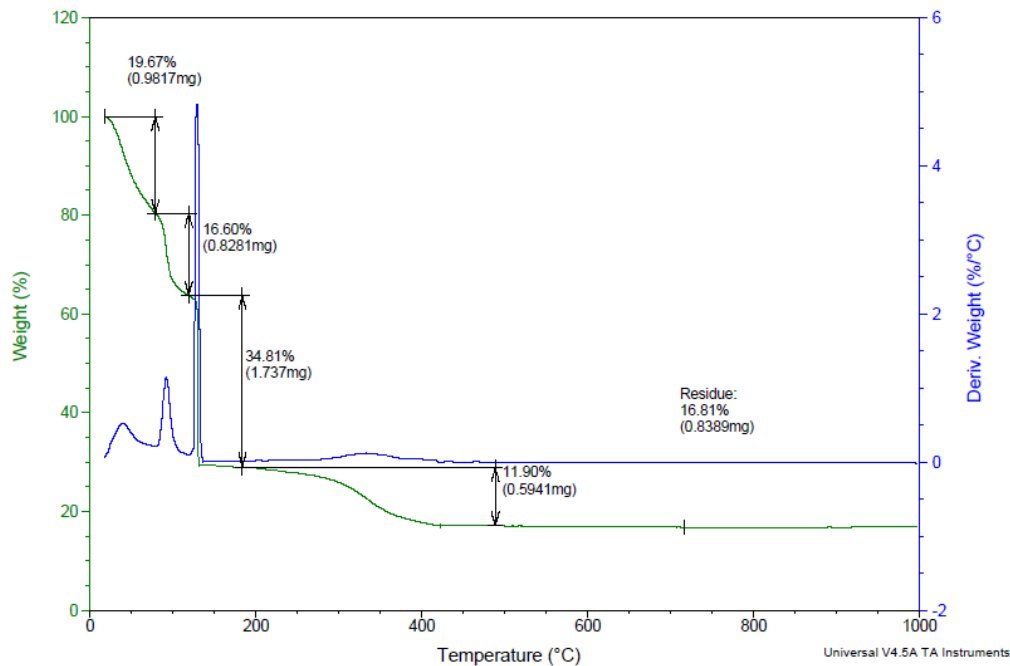
Em 345,3 °C houve perda de massa de 10,2% exotermicamente, correspondente à decomposição do ágar-ágar proveniente da combustão.



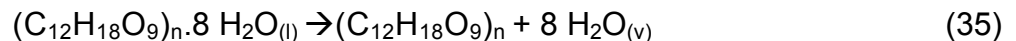
Ao final da calcinação da emulsão o resíduo foi de 17,09% ou 0,98 mg do massa da solução inicial, sendo esta porção o óxido de zinco.

A Fig. 31 apresenta as curvas de TG/DTA da emulsão formada por ágar-ágar com nitrato de zinco e 5% de nitrato de ferro.⁸⁴ A massa inicial da emulsão foi de 4,99 mg.

Figura 31 – Curva TG / DTA de ágar-ágar e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 5% de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

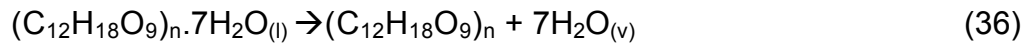


A perda de massa de 19,67% ocorreu em 51,50 °C, ou seja, equivalente à desidratação de 8 moléculas de H_2O adsorvidas na superfície, conforme a eq. 35.

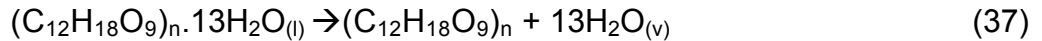


Esta desidratação ocorreu exotermicamente conforme pode ser observada em 51,50 °C na curva DTA. A 81,38 °C ocorreu outra perda de massa

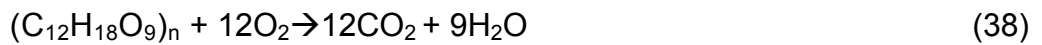
correspondente a 16,60% referente à perda de água de hidratação, exotermicamente, devido ao alto poder higroscópico do ágar-ágar.



A 135,4 °C ocorreu outra perda de massa correspondente a 34,81% referente à perda de água de hidratação, exotermicamente, devido ao alto poder higroscópico do ágar-ágar.



Em 380,3 °C houve perda de massa de 11,9% exotermicamente, correspondente à decomposição do ágar-ágar proveniente da combustão.



Ao final da calcinação da emulsão a 1000 °C o resíduo foi de 16,81% ou 0,83mg de massa da solução inicial, ou seja, 4,99 mg, referente a massa de óxido de zinco.

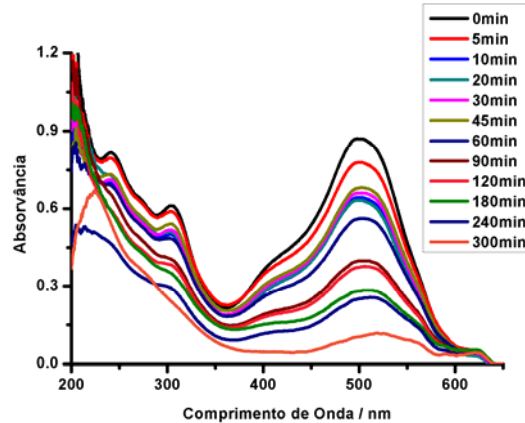
Estas informações confirmam que o ágar-ágar sofre decomposição após 400 °C como foi discutido na seção 6.1.5 sobre a espectroscopia no infravermelho.

4.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A caracterização das propriedades do material é importante, pois o conhecimento da composição da superfície e do interior do sólido, ⁶³conduz à compreensão de como ocorrem a interação entre a superfície e o substrato e conseqüentemente a capacidade de adsorção e de fotocatalise.

A descoloração e degradação do diazocorante DR23 mediada pelos óxidos sintetizados em função do tempo de irradiação foram monitorados espectrofotometricamente como mostrado na Fig. 32. Uma vez caracterizados os óxidos sintetizados realizou-se a fotocatalise do diazocorante DR23 na presença dos óxidos sintetizados, conforme discutido em 4.5.

Figura 32 – Variações espectrais na descoloração e degradação de directred 23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em suspensão aquosa de Zn:Fe 5% de Fe calcinado a 600°C ($0,3 \text{ g L}^{-1}$) em função do tempo de irradiação a 30°C.



As constantes de velocidade de descoloração, k_{obs} , do diazocorante DR23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a 30°C foram determinadas usando-se $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de óxido de zinco ou óxido misto de zinco e ferro, contendo 1, 3 e 5% de Fe e calcinadas em 400 e 600°C , mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Constante de velocidade (k_{obs}) de DR23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a 30°C , obtida pela irradiação do fotocatalisador sintetizado ($0,3 \text{ g L}^{-1}$) a 30°C .

| Fotocatalisador | | $k_{obs}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$ | | % Descoloração | | ΔpH | |
|-----------------|------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| % Zn | % Fe | 400°C | 600°C | 400°C | 600°C | 400°C | 600°C |
| 100 | 0 | 6,21 | 4,71 | 46,9 | 32,3 | 0,81 | 0,91 |
| 99 | 1 | 6,73 | 5,07 | 54,3 | 45,6 | 1,14 | 2,67 |
| 97 | 3 | 7,31 | 5,76 | 65,4 | 52,4 | 1,30 | 2,81 |
| 95 | 5 | 7,94 | 6,22 | 87,4 | 70,1 | 1,30 | 2,70 |

A tabela também mostra a porcentagem de descoloração do corante e o ΔpH da solução. A maior descoloração (87,5%) foi observada na fotocatalise com o óxido misto de zinco e ferro com 5% de ferro.

Conforme a Tabela 5, tanto o ZnO sintetizado e calcinado a 400°C quanto a 600°C apresentaram constantes de velocidade mais elevadas respectivamente iguais a $6,21 \times 10^{-3}$ e $4,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ que o produto comercial (Nuclear), cujo valor foi de $3,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Estas suspensões mantiveram o pH em torno de 6,5. Por outro lado, a elevação da temperatura de calcinação para 600 e 800°C diminuiu as constantes de velocidade para $4,71 \times 10^{-3}$ e $1,26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e respectivamente diminuição do pH das solução para 5,5. Observou-se também que o óxido misto calcinado a 800°C com 5% de Fe diminuiu a atividade fotocatalítica,

pois a constante de velocidade de $2,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ é cerca de três vezes menor em relação a 400°C e ao redor de cinco vezes com respeito ao ZnO.

As constantes de velocidade de descoloração de DR23 na presença de ZnO sintetizado a 600°C , $4,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, mostrou atividade fotocatalítica menor em relação à calcinação em 400°C , sugerindo dificuldade de adsorção e conseqüentemente de descoloração. A 600°C , a adição de ferro, aumentou gradativamente a atividade fotocatalítica dos óxidos como apresentada na Tabela 5.

O menor valor da constante de velocidade de ZnO $1,26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ foi do óxido de ZnO calcinado a 800°C , menor que o valor do ZnO comercial ($3,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). A 800°C os óxidos sintetizados contendo 1 e 3 % de ferro não apresentaram atividade fotocatalítica, pois a banda com absorvância máxima de DR23 em 503 nm praticamente não se alterou com a irradiação em 240 min, enquanto que com 5% de Fe foi de $2,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Quando se irradiou a suspensão na presença de 1, 3 e 5% de ferro a 400°C os k_{obs} de descoloração de DR23 foram respectivamente iguais a $6,73 \times 10^{-3}$, $7,31 \times 10^{-3}$ e $7,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Estes resultados indicaram que a constante de velocidade com inserção de ferro aumentou em comparação ao ZnO, tanto sintetizado quanto comercial. Usando-se a proporção de 3% de Fe a constante de velocidade aumentou para $7,31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e quando se utilizou 5%, este valor aumentou para $7,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. É relevante mencionar que nesta proporção, a constante de velocidade atingiu o maior valor dentre todas as condições investigadas, indicando maior quantidade de sítios ativos que proporcionaram maior reatividade com o diazocorantedirectred 23.

5 CONCLUSÃO

A síntese sol-gel protéico foi satisfatória para preparação de óxido de zinco e óxido misto de zinco e ferro, por produzir óxido de zinco a baixo custo de forma simples e eficiente.

A atividade fotocatalítica tanto para o ZnO quanto para o óxido misto de zinco e ferro aumentou com diminuição de temperatura de calcinação.

O óxido de zinco calcinado a 400 e 600°C apresentou k_{obs} maior que o ZnO comercial.

A diminuição do tamanho dos cristalitos nos óxidos de zinco e mistos de zinco e ferro calcinados a 400 °C aumentou a área superficial e consequentemente a adsorção de corante.

A presença de grupos funcionais OH, CH₃ e C-O-C do ágar-ágar aumentou a atividade fotocatalítica, tanto para óxido de zinco quanto para óxido misto de zinco e ferro, quando calcinados a 400 °C.

Não houve segregação de fases do óxido misto de zinco e ferro, devido a o tamanho das partículas estarem entre 16,6 a 33,1 nm nas temperaturas de calcinação de 400 e 600°C

A maior atividade fotocatalítica do óxido misto de zinco com 5% de ferro calcinado a 400 °C foi atribuída à inserção de ferro na estrutura do zinco.

A formação de duas fases de óxido de zinco e ferro (1, 3 e 5% de ferro) calcinado a 800 °C diminuiu a atividade fotocatalítica.

REFERÊNCIAS

1. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. 1993**95** 671-698.
2. PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater, *IWA Publishing*, London, UK, 2004 5-7.
3. ZOLLINGER, H.; *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd ed. Rev., VCH: Weinheim, **1991**165-241.
4. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.T. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. **1995**69-95.
5. NASUHA, N.; HAMEED, B.H.; DIN, A.T.M.; Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 2010 **175** 126-132.
6. MARTIN, M.J.; ARTOLA, A.; BALAGUER, M.D.; RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2003 **94**231-239.
7. AHMAD, A.L.; PUASA, S.W.. Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process. *Chemical Engineering Journal* 2007**132** 257-265.
8. RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; CRESPI, M.. Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. *Desalination* 2010 **252**53–59.
9. SHAKIR, K.; ELKAFRAWY, A.F.; GHONEIMY, H.F.; ELRAB BEHEIR, S.G.; REFAAT, M. Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. *Water Research* 2010 **44**1449–1461.
10. ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.P. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination* 2010 **261** 186-190.
11. KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-Assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations- a review. *Applied Catalysis B*. 2004 **49** 1-14.
12. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*. 2002 **25** 78-82.
13. ABE. R..Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2010 **11** 179–209.
14. ALHAMEDI, F.H.; RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S.. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination* 2009**239** 159–166.

15. GÜL, S.; ÖZCAN-YILDIRIM, Ö.. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal* 2009 **155** 684–690.
16. MASARWA, A.; RACHMILOVICH-CALIS, S.; MEYERSTEIN, N.; MEYERSTEIN, D. Oxidation of organic substrates in aerated aqueous solutions by the Fenton reagent. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005 **249** 1937–1943.
17. ELMORSI, T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; ABD EL BARY, H. M. H.. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2010 **174** 352-358.
18. HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMEDA, A. J. F.; ALAMA, S. S.; HOSSAIN, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *Journal of Hazardous Materials*. 2007 **147** 471-478.
19. LUCILHA, A. C.; BONANCÊA, C. E.; BARRETO, W. J.; TAKASHIMA, K. Adsorption of the direct red 23 diazo dye on the zinc oxide surface: a spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*. 2010 **75** 389-393.
20. GEORGEKUTTY, R.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008 **112** 13563-13574.
21. ARSLAN, I.; AKMEHMET, T.; TUHKAMEN, T. Advanced Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV Processes. *Environmental Technology*. 1999 **20** 921-931.
22. INCE, N. H.; GONENC, D. T.. Treatability of a Textile Azo Dye by UV/H₂O₂. *Environmental Technology*. 1997 **18** 179-185.
23. TEHRANI-BAGHA, A.R.; MAHMOODI, N.M.; MENGER, F.M.. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination* 2010 **260** 34–38.
24. CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S.. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*. 2001 **35** 1047–1051.
25. KAVITHA, V., PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* 2004 **55** 1235–1243.
26. CHOO, S.; JUNG, S.H.; LEE, K. Morphology - Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic Complex Structures. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008 **112** 12769-12775.
27. BIGDELI, F.; MORSALI, A.. Synthesis ZnO nanoparticles from a new Zinc(II) coordination polymer precursor. *Material Letters*. 2010 **64** 4-5.

28. WANG, Z. H.; GENG, D.Y.; HAN, Z.; ZHANG, Z.D. Characterization and optical properties of ZnO nanoparticles obtained by oxidation of Zn nanoparticles. *Material Letters*. 2009 **63** 2533–2535.
29. KANG, H. S.; AHN, B. D.; KIM J. H.; KIM, G. H.; LIM, S. H.; CHANG, H. W.; LEE, S. Y. Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant. *Applied Physics Letters*. 2006 **88** 202108-202114.
30. CHO, Y. M.; CHOO, W. K.; KIM, H.; KIM, D.; IHM, Y. E.. Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO thin films. *Applied Physics Letters* 2002 **80** 3358-3362.
31. SONG R, LIU Y, HE L. Synthesis and characterization of mercaptoacetic acid-modified ZnO nanoparticles. *Solid State Science*. 2008 **10** 1563–1567.
32. ZAK, A.K.; MAJID, W.H.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Synthesis and characterization of ZnO particles prepared in gelation media. *Material Letters*. 2011 **65** 70-73.
33. JAJARMI, P. Fabrication of pure ZnO nanoparticles by polymerization method *Material Letters*. 2009 **63** 2646-2648.
34. IDA, Y.; WATASE, S.; SHINAGAWA, T.; WATANABE, M.; CHIGANE, M.; INABA, M.; TASAKA, A.; IZAKI, M. Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver(I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenerated Acid. *Chemistry of Materials*. 2008 **20** 1254-1256.
35. XU, H. Y.; WANG, H.; ZANG, Y.; HE, W.; ZHU, M.; YAN, H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable Morphology. *Ceramics International*. 2004 **30** 93-97.
36. BACHHAV, M.; DANOIX, R.; DANOIX, F.; HANNOYER, B.; OGALE, S.; VURPILLOT, F. Investigation of wustite (Fe_{1-x}O) by femto second laser assisted atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 2011 **111** 584-588.
37. PULGARIN, C.; KIWI, J.; Iron Oxide-Mediated degradation, Photodegradation, and Biodegradation of Aminophenols. *Langmuir*. 1995 **11** 519-526.
38. FUJISHIMA, A.; HONDA, K.. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972 **238** 37-38.
39. SILVA, C.G.D.A.; FARIA, J.L.. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003 **155** 133-143.
40. SILVA, C. G.; WANG, W.; FARIA J. L. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006 **181** 314-324.
41. CAREY, A.E.; GOWEN J. A.; PCBs in agricultural and urban soil. *National Conference on Polychlorinated Biphenyls*, November 1975, Chicago 195-198.

42. OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A.; Heterogeneous of phenol over TiO₂ powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1985 **58** 2015-2022.
43. SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C.; LAYEK, S.; VERMA, H.C.. Effect of iron doping concentration on magnetic properties of ZnO nanoparticle *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009 **321** 2587-2591.
44. MURUGANANDHAM, M.; CHEN, I. S.; WU, J. J. Effect of temperature on the formation of macroporous ZnO bundles and its application in photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* 2009 **172** 700-706.
45. KANG, H. S.; AHN, B. D.; KIM J. H.; KIM, G. H.; LIM, S. H.; CHANG, H. W.; LEE, S. Y. Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant. *Applied Physics Letters*. 2006 **88** 202108.
46. BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988 **100** 31-50.
47. JEONG, Y. H.; HAN, S. J.; PARK, J. H.; LEE, Y. H.. "A critical examination of room temperature ferromagnetism in transition metal-doped oxide semiconductors," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004 **281** 1976-1980.
48. CHIEN, C. H.; CHIOU, S. H.; GUO, G. Y.; YAO, Y. D.. "Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004 **282** 275-278
49. PECHINI, M. P. Methodology of preparing lead and alkaline: earth, titanates and niobates and coating method using the same to for a capacitor. *US Patent* 3.330.697 **1967**.
50. BHANDARKAR, S. Sol-Gel Processing for Optical Communication Technology. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004 **87** 1180-1199.
51. MENEZES, A. S.; REMEDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R.; GOES, J.; JARDIM, P. M.; MIRANDA, M. A. R.. Sintering of nanoparticles of alpha-Fe₂O₃ using gelatin. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007 **353** 1091-1094.
52. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, Inc.: San Diego, 1990 303-353.
53. HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*. 1990 **90** 33-72.
54. WILLIAMS, P. W.; PHILLIPS, G. O. **Handbook of hydrocolloids**. Cambridge. Woodhead. 2000.
55. GUINIER, A., **X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. W. H. Freeman and Company; 1963 121-142.

56. CULLITY, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1968 240-250.
57. WENDLANDT, W.W.; HECHT, H.G. **Reflectance Spectroscopy**, Wiley Interscience, New York, 1966 1-30.
58. Kortüm, G. Regular and Diffuse Reflection. In *Reflectance Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, 1969; 5–71.
59. HEAVENS, O.S.; **Optical Properties of Thin Solid Films**, Butterworths, London, 1955 130-149.
60. KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift für Physik (Journal of Applied Physics / ed. coop under the German Physical Society)* **12** 1931 593-601.
61. TAUC, R.; GRIGOROVICI, J.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Journal of Physics C: Physics State Solid*, **15** 1966 627-636.
62. GOODHEW P.J., HUMPHREYS F.J. **Electron Microscopy and Analysis**. Taylor & Francis Ltd, 4 Hohn Street, London 1988 1-37.
63. KANE P.F., LARRABEE F. **Characterization of Solid Surface**. New York: Plenum Press, 1974 403-418.
64. ABRAHAM, A. **The principles of Nuclear Magnetic Resonance**. Cambridge University Press. Cambridge, UK. 1968 151-210.
65. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova*. 1995 **18** 305-309.
66. MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M. F. V.; LUIZ, J.M. Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria. *Química Nova*. 2000 **23** 113-120.
67. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Bookman. Porto Alegre, 2002 205-235.
68. MICHELSON, A. A. On the Application of Interference Methods to Spectroscopic Measurements. *Philosophical Magazine*. 1892 **34** 280-299.
69. BELL, R. J. **Introductory Fourier Transform Spectroscopy**. New York: Academic Press, 1972 1-15.
70. ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8th ed. New York. Oxford. 2006.
71. KÖSTER-SCHERGER, O.; SCHMID, H.; VANDERSCHAEGHE, N.; WOLF, F.; MADERW, W. ZnO with additions of Fe₂O₃: microstructure, defects and Fe solubility. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007 **90** 3984-3990.

72. WANG, C.; CHEN, Z.; HE, Y.; LI, L.; ZHANG D. Structure, morphology and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system. *Applied Surface Science* 2009 **255** 6881–6887.
73. SHIM, J. H.; HWANG, T.; LEE, S.; PARK, J. H.; HAN, S-J.; JEONG, Y. H.. Origin of ferromagnetism in Fe- and Cu-codoped ZnO. *Applied Physics Letters*. 2005 **86** 082503.
74. WANG, N.; CAO, X.; WU, Q.; ZHANG, R.; WANG, L.; YIN, P.; GUO, L. Hexagonal ZnO Bipyramids: Synthesis, Morphological Evolution, and Optical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009 **113** 21471.
75. WANG, Z. H.; GENG, D.Y.; HAN, Z.; ZHANG, Z.D. Characterization and optical properties of ZnO nanoparticles obtained by oxidation of Zn nanoparticles. *Material Letters*. 2009 **63** 2533–2535.
76. LIU, X.; ZHONG, W.; GU, B.; DU, Y. Exchange-coupling interaction in nanocomposite SrFe₁₂O₁₉/γ-Fe₂O₃ permanent ferrites. *Journal of Applied Physics*, 2002 **92** 1028-1032.
77. LU, J. G.; FUJITA, S.; KAWAHARAMURA, T. Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO: Al films. *Journal of Applied Physics*. 2007 **101** 8 083705.
78. Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review A*. 1954 **93** 632-638.
79. LU, H.; WANG, Y.; LIN, X. Structures, varistor properties, and electrical stability of ZnO thin films. *Materials Letters*. 2009 **63** 2321-2327.
80. SALWA, A.M.; ABDEL, H.; ABEER, M. K. Effect of different additions on the crystallization behavior and magnetic properties of magnetic glass–ceramic in the system Fe₂O₃–ZnO–CaO–SiO₂. *Journal of Advanced Research* 2012 **3** 167-175.