

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL
CAMPUS POÇOS DE CALDAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

PATRÍCIA GONÇALVES

**SÍNTESE DE MATERIAIS À BASE DE TiO_2 , ZnO E SiO_2 : TRATAMENTO DE
ÁREAS DEGRADADAS E EFLUENTES**

Poços de Caldas/MG
2017

PATRÍCIA GONÇALVES

**SÍNTESE DE MATERIAIS À BASE DE TiO₂, ZnO E SiO₂: TRATAMENTO DE
ÁREAS DEGRADADAS E EFLUENTES**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Tania Regina Giraldi.
Coorientador: Prof. Dr. Roberto Bertholdo.

Poços de Caldas/MG
2017

G635s Gonçalves, Patrícia.

Síntese de materiais à base de TiO_2 , ZnO e SiO_2 : tratamento de áreas degradadas e efluentes / Patrícia Gonçalves. – Poços de Caldas, 2017.

102 f. –

Orientadora: Tania Regina Giraldi.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Dióxido de titânio. 2. Óxido de zinco. 3. Dióxido de silício. 4. Rodamina B. 5. Fotocatálise. 6. Manganês. 7. Adsorção. I. Giraldi, Tania Regina. II. Título.

CDD: 660

PATRÍCIA GONÇALVES


**SÍNTESE DE MATERIAIS À BASE DE TiO₂, ZnO E SiO₂: TRATAMENTO DE
ÁREAS DEGRADADAS E EFLUENTES**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Aprovada em: 27/04/2017

Prof^a. Tania Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 


Prof^o. Rodrigo Fernando Costa Marques

Instituição: Universidade Estadual Paulista

Assinatura: 

Prof^a. Cíntia Soares de Castro

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela constante presença e minha família por todo o suporte.

À banca examinadora pela consideração, atenção e disponibilidade.

À orientadora Tania, cujos auxílio e colaboração, aliados aos seus amplos conhecimentos transmitidos, paciência e dedicação, foram indispensáveis na execução deste trabalho. Pelos momentos de comemoração e alegria sempre que algo saía como planejado ou nos surpreendia, e pela ajuda nos momentos difíceis em que nada parecia dar certo. Pelo incentivo, apoio, carinho e confiança em cada momento. Por me mostrar outros caminhos que eu não conseguiria ver sozinha. Faltariam palavras para tanto a agradecer.

Ao coorientador Roberto por todo suporte e colaboração essenciais para este trabalho. Pelos conselhos, ensinamentos e dedicação em todos os momentos. Pela paciência nas ocasiões em que não acertei de primeira. Pela confiança depositada em mim. Só tenho a agradecer.

Ao Adriano por toda a colaboração, conselhos e incentivos nos momentos difíceis. Pela grande paciência em todos os momentos de amolação e desespero. Por todo o conhecimento compartilhado e por me ajudar a pensar em possibilidades e em meios. Por crer que poderia funcionar e por me levar a crer.

À Tania, Roberto, Gian e Adriano por terem toda a paciência do mundo e por se disponibilizarem para vários momentos de discussões e reflexões na busca das melhores respostas para este trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, pela assistência em todos os momentos. Principalmente à Alessandra, Bruno, Cochise, Marcos, Guilherme, Marcel, Mansueto, Eveline e Luana por sempre terem feito o possível e o impossível para ajudar e pela confiança.

A todos os professores que, durante todo o período de pós-graduação, contribuíram com seus ensinamentos. Especialmente Marlus, Rafael, Rodrigo, Everson, Tatiana e Cíntia.

À Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pela oportunidade. A todos os integrantes do programa pelo acolhimento, colaboração, apoio e por todos os esforços e empenho para melhoria constante do programa. Sobretudo ao Marlus e Mayara.

A todos da Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos que me receberam maravilhosamente bem, por terem cedido seu tempo e equipamentos. Agradeço muitíssimo

principalmente à Elaine, Adriana, Viviane, Francine, Ariane, Kárcio e Henrique. E especialmente à Jessica e Camila por terem me ajudado em tudo todos os dias e ainda por terem me acolhido em seu lar.

Aos amigos do mestrado, Luan, Rafael, Marcela, Diego Valim, Diego Nicola, Sabrina, Rafaela, Leonardo, Pedro, Celso, Bruno Dias, Bruno Remédio, Josivan e Matheus pelos conhecimentos compartilhados e momentos de alegria partilhados.

Ao Pedro e Leonardo pela companhia, risadas, reflexões e “pitangas choradas” em dias de laboratório.

Ao Yuri e Izadora pelos auxílios no laboratório e pela boa companhia.

Ao Christian, Maria Carolina e Paula pela ajuda em ensaios.

Aos colegas de laboratório pela companhia diária, amizade e aos momentos de colaboração: Karine, Shena, Ailton, Rafael, Ana Gabriela, Mirela, José, Carolina, Luiz, Stephânia, Lucíola, Lia, André, Thiago e Andréia.

À Carmen, Jeferson e Raphael por toda a colaboração neste trabalho e pela amizade. Agradeço imensamente.

Aos grandes amigos que mesmo longe sempre estiveram muito perto: Beatriz, Lillian, Paulo, Eliza, Clícia, Caroline e Aline. E especialmente à Mirabelle, Pâmela, Jéssica e Paula por toda ajuda, conselhos, apoio, paciência e companhia. Muito obrigada por tudo mesmo.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada. Desejo que o universo retribua imensamente a cada um.

As pessoas têm estrelas que não são as mesmas. Para uns, que viajam, as estrelas são guias. Para outros, os sábios, são problemas.

(SAINT-EXUPÉRY, 1966, p.89)

RESUMO

As atividades do setor industrial e minerário são essenciais para o desenvolvimento da sociedade, porém causam diversos impactos ambientais, tais como contaminação de efluentes por corantes e metais tóxicos. A fim de mitigar esses tipos de impactos, o presente trabalho teve como objetivo a síntese dos materiais TiO_2 , ZnO e SiO_2 , e seu estudo de viabilidade de aplicação na degradação de corantes por fotocatalise e na remoção de metais por adsorção. Os óxidos foram sintetizados por dois métodos: precursores poliméricos (PP) e sol-gel (SG). Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise de área específica por fisissorção de N_2 (BET), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e potencial zeta. O método de síntese não influenciou nas fases cristalinas dos materiais obtidos, visto que ZnO apresentou fase wurtzita, TiO_2 anatase e SiO_2 apresentou característica amorfa. Os materiais apresentaram baixa área específica, entre 4 e $11 \text{ m}^2/\text{g}$, exceto SiO_2 PP, que se destacou por apresentar área específica, de $226 \text{ m}^2/\text{g}$. Por MEV-FEG, verificou-se que, para TiO_2 e SiO_2 , maiores tamanhos médio de partícula foram exibidos pela metodologia SG, enquanto que com ZnO , maiores tamanhos de partículas foram obtidos por PP. Por FTIR, constatou-se que todos os óxidos apresentaram seus respectivos grupos químicos referente às ligações M-O, porém apresentaram resíduos orgânicos de síntese. As variações de área específica e tamanho de partículas não se mostraram significantes diante da resposta fotocatalítica desses materiais. Por outro lado, os resíduos de síntese na superfície das partículas justificam os resultados de fotocatalise. Isto porque a degradação de corante Rodamina B foi a mesma para ZnO SG e ZnO PP (88%), e superior para TiO_2 SG (90%) em relação ao TiO_2 PP (80%). No que diz respeito às características adsorptivas dos materiais, as análises de área específica e potencial zeta merecem destaque. Por meio do potencial zeta, verificou-se que o ZnO SG apresentou estabilidade em pH acima de 10 e ZnO PP acima de 9,5; TiO_2 SG apresentou estabilidade em pH acima de 6 e TiO_2 PP acima de 3; e SiO_2 SG apresentou estabilidade acima de 3,5 e SiO_2 PP acima de 6. Ensaio de adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} indicaram que ZnO , SiO_2 e TiO_2 apresentaram potencial adsorvente. Os melhores resultados de adsorção para os óxidos ocorreram em pH 8 e 8,5. SiO_2 PP se destacou nos estudos adsorção, o qual apresentou maior adsorção de Mn^{2+} (Q_m de $1,49 \text{ mg/g}$) em 90 min de tempo de contato, pH 8,5 e 5 mg/L de adsorvente. Este material apresentou maior área específica e suspensão estável no referido pH, o que justifica a maior adsorção apresentada em relação aos outros óxidos avaliados neste estudo.

Palavras-chave: TiO_2 . ZnO . SiO_2 . Rodamina B. Fotocatalise. Manganês. Adsorção.

ABSTRACT

The activities of the industrial and mineral sector are essential for the development of society, but they cause several environmental impacts, such as contamination of effluents by dyes and toxic metals. In order to mitigate these types of impacts, this study aimed to synthesize the materials TiO₂, ZnO and SiO₂, and its feasibility study of the application on the degradation of dyes by photocatalysis and removal of metals by adsorption. The oxides were synthesized by two methods: polymer precursors (PP) and sol-gel (SG). The materials obtained as powder were characterized by X-ray diffraction (XRD), specific surface area analysis by N₂ physisorption (BET), field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and zeta potential. The synthesis method did not influence the crystalline phases of the obtained materials since ZnO presented wurtzite phase, TiO₂ anatase and SiO₂ presented amorphous characteristic. The materials showed low specific surface area, between 4 and 11 m²/g, except for SiO₂ PP, which stood out with a specific surface area of 226 m²/g. By MEV-FEG, it was verified that for TiO₂ and SiO₂ higher average particle sizes were shown by SG methodology, whereas for ZnO, higher average particle size was obtained by PP. By FTIR, it was found that all the oxides presented their respective chemical groups related to the M-O bonds, but also presented organic residues of synthesis. Specific surface area and particle size variations were not significant in the photocatalytic response of the materials. On the other hand, the residues of synthesis on the surface of the particles justify the results of photocatalysis. This is because the degradation of Rhodamine B dye was the same for ZnO SG and ZnO PP (88%), and higher for TiO₂ SG (90%) than TiO₂ PP (80%). Regarding the adsorptive characteristics of the materials, the specific surface area and zeta potential analyzes deserve to be highlighted. By zeta potential, ZnO SG showed stability at pH above 10, and ZnO PP above 9.5; TiO₂ SG presented stability at pH above 6, and TiO₂ PP above 3; and SiO₂ SG presented stability above 3.5, and SiO₂ PP above 6. Adsorption tests of Mn²⁺ metal ions indicated that ZnO, SiO₂, and TiO₂ presented adsorbent potential. The best adsorption results were for the oxides at pH 8 and 8.5. SiO₂ PP stood out in the adsorption tests, which presented higher adsorption of Mn²⁺ (*Q_m* equal 1,49 mg/g) in 90 minutes of contact, pH 8.5, and 5 mg/L of adsorbent. This material presented higher specific surface area and stability in suspension in the pH 8.5, which justifies the higher adsorption presented in relation to the other oxides evaluated in this study.

Keywords: TiO₂. ZnO. SiO₂. Rhodamine B. Photocatalysis. Manganese. Adsorption.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Fórmula estrutural da Rodamina B.....	18
Figura 2 -	Esquema do método dos PP, em que M representa cátions metálicos.	23
Figura 3 -	Esquema de reações envolvidas na degradação de contaminantes na superfície de uma partícula de semicondutor.	27
Figura 4 -	Metodologia dos PP para obtenção das partículas de ZnO.....	32
Figura 5 -	Metodologia dos PP para obtenção das partículas SiO ₂	33
Figura 6 -	Metodologia SG para obtenção das partículas de ZnO.....	35
Figura 7 -	Metodologia SG para obtenção das partículas de SiO ₂	36
Figura 8 -	Sistema utilizado nos ensaios fotocatalíticos.....	40
Figura 9 -	Metodologia seguida nos ensaios de adsorção.	42
Figura 10 -	Etapas seguidas para os ensaios de adsorção.....	43
Figura 11 -	Difratograma de raios X de ZnO SG e ZnO PP.....	44
Figura 12 -	Difratograma de raios X de SiO ₂ SG e SiO ₂ PP.	45
Figura 13 -	Difratograma de raios X de TiO ₂ SG e TiO ₂ PP.....	46
Figura 14 -	Comparação entre os dados experimentais de raios X e o perfil de Rietveld para: a) ZnO SG, b) ZnO PP, c) TiO ₂ SG e d) TiO ₂ PP.....	47
Figura 15 -	Tamanho de cristalito (D) e microdeformação (ε) para ZnO e TiO ₂	48
Figura 16 -	Micrografias por MEV-FEG das amostras obtidas: a) ZnO SG, b) ZnO PP, c) SiO ₂ SG, d) SiO ₂ PP, e) TiO ₂ SG e f) TiO ₂ PP.....	50
Figura 17 -	Imagens de a) ZnO SG e b) ZnO PP evidenciando comportamento ligeiramente facetado.	51
Figura 18 -	Distribuição de tamanho de partícula de a) ZnO SG e b) ZnO PP.	51
Figura 19 -	Distribuição de tamanho de partícula de SiO ₂ PP.....	53
Figura 20 -	Distribuição de tamanho de partícula de a) TiO ₂ SG e b) TiO ₂ PP.	54
Figura 21 -	Espectro FTIR de ZnO PP e ZnO SG.....	55
Figura 22 -	Espectro FTIR de SiO ₂ PP e SiO ₂ SG.....	56
Figura 23 -	Espectro FTIR de TiO ₂ PP e TiO ₂ SG.	57
Figura 24 -	Potencial zeta das partículas de ZnO.	60
Figura 25 -	Potencial zeta das partículas de SiO ₂	60
Figura 26 -	Potencial zeta das partículas de TiO ₂	61
Figura 27 -	Adsorção do corante RB relativa a a) ZnO, b) SiO ₂ e c) TiO ₂	63

Figura 28 --Evolução da concentração relativa da RB em função do tempo de irradiação relativa a a) ZnO, b) SiO ₂ e c) TiO ₂	65
Figura 29.--Cinética de primeira ordem referente à degradação da RB para diferentes catalisadores: a) ZnO e b) TiO ₂	66
Figura 30. - Efeito do pH na adsorção de íons de Mn ²⁺ para os óxidos sintetizados por SG e PP: a) ZnO, b) SiO ₂ e c) TiO ₂ do 1º e 2º TT. Condições: 1 g/L de adsorvente, 1 h de tempo de contato e 2 mg/L de Mn ²⁺	69
Figura 31 - Efeito da concentração de SiO ₂ PP na adsorção de íons de Mn ²⁺	71
Figura 32 - Cinética de adsorção de íons metálicos de Mn ²⁺	72
Figura 33 - Isoterma de adsorção de íons metálicos de Mn ²⁺	73
Figura 34 - Linearização da isoterma de adsorção de íons metálicos de Mn ²⁺	73
Figura 35 - Interferência construtiva (AA') e destrutiva (BB') entre ondas.	88
Figura 36 - Vibrações moleculares de deformação axial e angular. Os sinais de “+” e “-” representam movimentos para dentro e para fora do plano da figura, respectivamente.	96
Figura 37 - Partícula coloidal com carga superficial negativa em uma suspensão.	100
Figura 38 - Potencial zeta de acordo com o pH e estabilidade de uma suspensão coloidal genérica.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de rede refinados e volume de célula unitária para ZnO e TiO ₂	47
Tabela 2 - Área específica, volume e tamanho de poro dos óxidos.	49
Tabela 3 - Resumo dos resultados das caracterizações dos materiais sintetizados.	58
Tabela 4 - Dados de potencial zeta e estabilidade dos óxidos.	62
Tabela 5 - Valores de k', R ² e t _{1/2} das amostras, sob irradiação UVC.	67
Tabela 6 - Condições utilizadas nos ensaios, constantes da isoterma de Langmuir de adsorção de Mn ²⁺ e fator de separação.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	– Ácido cítrico
AAS	– Espectrometria de absorção atômica
BET	– Método de Brunauer, Emmett e Teller
BV	– Banda de valência
BC	– Banda de condução
CONAMA	– Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	– Demanda biológica de oxigênio
DQO	– Demanda química de oxigênio
DRX	– Difração de raios X
EG	– Etileno glicol
FTIR	– Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HR-CS AAS	– Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua
INB	– Indústrias Nucleares do Brasil
IT	– Isopropóxido de titânio
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	– Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
PI	– Ponto isoelétrico
POA	– Processos oxidativos avançados
PP	– Precursores poliméricos
RB	– Rodamina B
SG	– Sol-gel
TEOS	– Tetraetilortossilicato
Unifal-MG	– Universidade Federal de Alfenas
UV	– Ultravioleta
UVC	– Ultravioleta C
Vis	– Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
3	JUSTIFICATIVA	17
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1	CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTES AQUÁTICOS	18
4.2	ZnO, SiO ₂ E TiO ₂	19
4.3	MÉTODOS DE SÍNTESE.....	22
4.3.1	Método dos precursores poliméricos	22
4.3.2	Método sol-gel	24
4.4	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	25
4.5	ADSORÇÃO	28
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE	30
5	MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS	31
5.1.1	Método dos precursores poliméricos	31
5.1.1.1	ZnO.....	31
5.1.1.2	SiO ₂	32
5.1.1.3	TiO ₂	33
5.1.2	Método sol-gel	34
5.1.2.1	ZnO.....	34
5.1.2.2	SiO ₂	35
5.1.2.3	TiO ₂	36
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
5.2.1	Difração de raios X	37
5.2.2	Área específica (BET)	37
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	38
5.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	38
5.2.5	Potencial zeta	38
5.3	ENSAIOS REALIZADOS	39
5.3.1	Ensaio de adsorção de corante	39
5.3.2	Ensaio fotocatalítico	39

5.3.3	Ensaio de adsorção de íons metálicos	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	44
6.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CORANTE E ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS ...	62
6.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	67
6.3.1	Estudo do pH	68
6.3.2	Estudo da concentração de adsorvente	70
6.3.3	Estudo cinético	71
6.3.4	Isoterma de adsorção	72
7	CONCLUSÕES	75
8	TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A - Difração de raios X (DRX)	88
	APÊNDICE B - Área específica por meio de isotermas de adsorção de N ₂ segundo Brunauer-Emmett-Teller (BET)	92
	APÊNDICE C - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	94
	APÊNDICE D - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	95
	APÊNDICE E - Espectrofotometria UV-Vis	97
	APÊNDICE F - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	98
	APÊNDICE G - Potencial zeta.....	100
	ANEXO A - Boletim de análise de água de drenagem de mina da INB	102

1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional e, conseqüentemente, de bens de consumo está ligado diretamente ao crescimento do setor industrial e minerário. Essas atividades antropogênicas são responsáveis por impactos ambientais expressivos, porém são essenciais para o desenvolvimento da sociedade. Assim, atualmente, há uma busca cada vez maior pela mitigação de tais impactos e pelo desenvolvimento sustentável, a fim de preservar os recursos existentes, bem como a fauna e a flora.

Dentre os problemas ambientais recorrentes, dois merecem destaque: a geração de efluentes têxteis e a drenagem ácida de minas. Nas atividades industriais, sobressai-se a geração de efluentes contaminados com corantes provenientes, majoritariamente, das indústrias alimentícia, têxtil e de corantes, contendo cerca de 10 a 20% do total de corantes utilizados nos processos iniciais de tingimento (MURUGESAN et al., 2007). Esses efluentes podem apresentar grande risco à vida humana e aquática quando descartados no meio ambiente sem tratamento prévio.

A fotocatalise tem merecido grande atenção no tratamento de efluentes contendo corantes devido sua sustentabilidade por utilizar catalisadores inofensivos ao meio ambiente, sendo aplicada na degradação desses contaminantes orgânicos. Entre os fotocatalisadores mais utilizados e de maior eficiência, encontram-se ZnO e TiO₂, largamente aplicados por se tratarem de óxidos semicondutores de alta atividade fotocatalítica, baixo custo e inócuos (RAHMAN et al., 2013; YAO et al., 2013).

A drenagem ácida de minas consiste na geração de contaminantes oriundos de processos de mineração de minérios com sulfetos associados. É caracterizada por pH ácido (entre 2 e 3), existência de metais tóxicos e deposição de materiais particulados. Estas características podem influenciar na biodiversidade dos corpos d'água receptores e na qualidade d'água, que não pode ser reutilizada (RODRIGUEZ, 2010), e assim sendo, a descontaminação dessas águas é de fundamental relevância no processo de mineração, beneficiamento de minérios e descomissionamento de minas.

Os estudos de adsorção de metais têm se destacado cada vez mais na descontaminação de efluentes contendo metais tóxicos, utilizando-se diversos materiais como adsorventes, tais como carvão ativado (ÜÇER; UYANIK; AYGÜN, 2006), serragem de origens variadas (AHMAD et al., 2009; BOŽIĆ et al., 2009; YU et al., 2001), zeólita natural (ERDEM;

KARAPINAR; DONAT, 2004) e óxidos de diferentes tipos (LIN et al., 2010; XIN et al., 2012), com destaque para SiO₂ (YUAN et al., 2014).

O presente trabalho, então, possui o intuito de investigar a viabilidade de aplicação de materiais à base de TiO₂, ZnO e SiO₂, para auxiliar na descontaminação ambiental tanto em áreas degradadas quanto na degradação de corantes, a fim de minimizar os impactos ambientais expostos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar materiais à base de TiO_2 , ZnO e SiO_2 , a serem aplicados na degradação de corantes e adsorção de íons metálicos.

Os objetivos específicos são:

- a) Sintetizar partículas de TiO_2 , ZnO e SiO_2 pelos métodos dos precursores poliméricos e sol-gel;
- b) Caracterizar os óxidos por difratometria de raios X (DRX), área específica por fisissorção de N_2 (BET), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e potencial zeta;
- c) Aplicar os materiais sintetizados em ensaios fotocatalíticos para a degradação do corante Rodamina B;
- d) Aplicar os óxidos sintetizados na adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} .

3 JUSTIFICATIVA

O crescimento industrial deve estar aliado à minimização dos impactos ambientais de forma a alcançar o desenvolvimento sustentável almejado. A drenagem ácida de minas e a geração de efluentes com poluentes orgânicos, oriundos de atividades industriais minerárias e têxteis, respectivamente, merecem especial atenção. Assim, este trabalho torna-se justificável, no âmbito de descontaminação ambiental, por visar o estudo da potencial aplicação dos óxidos sintetizados na adsorção de metais tóxicos e na degradação de corantes contaminantes.

Ademais, a escolha dos métodos de síntese sol-gel e precursores poliméricos, além de fins comparativos, justifica-se por se tratarem de métodos consolidados e por permitirem controle de tamanho de partícula, fator de interesse para o trabalho, dado que almeja-se obter partículas nanométricas com maior área específica possível, já que essa propriedade está relacionada com a capacidade adsortiva e fotocatalítica do material.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Agropecuária, mineração e lançamento de efluentes doméstico e industriais sem tratamento estão dentre as principais atividades antropogênicas responsáveis pelo crescimento da poluição em ecossistemas aquáticos ao longo das últimas décadas.

A contaminação em ambientes aquáticos pode ser por poluentes tanto orgânicos quanto inorgânicos. Na categoria de poluentes orgânicos se encontram corantes sintéticos, como a Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, FIGURA 1), que se trata de um corante de xanteno, solúvel em água e com propriedades fluorescentes. Apesar de ser largamente utilizada na indústria têxtil e alimentícia devido a sua cor intensa e baixo custo (LU et al., 2012), estudos apontam que a Rodamina B apresenta características cancerígenas, mutagênicas (NESTMANN; KOWBEL; ELLENTON, 1980) e tóxicas (HOOD; JONES; RANGANATHAN, 1989). Tais características levaram à proibição do uso deste corante em alimentos em alguns países (LU et al., 2012), porém ele ainda é muito empregado na indústria têxtil e o lançamento inadequado desses efluentes industriais provocam contaminação de ecossistemas aquáticos.

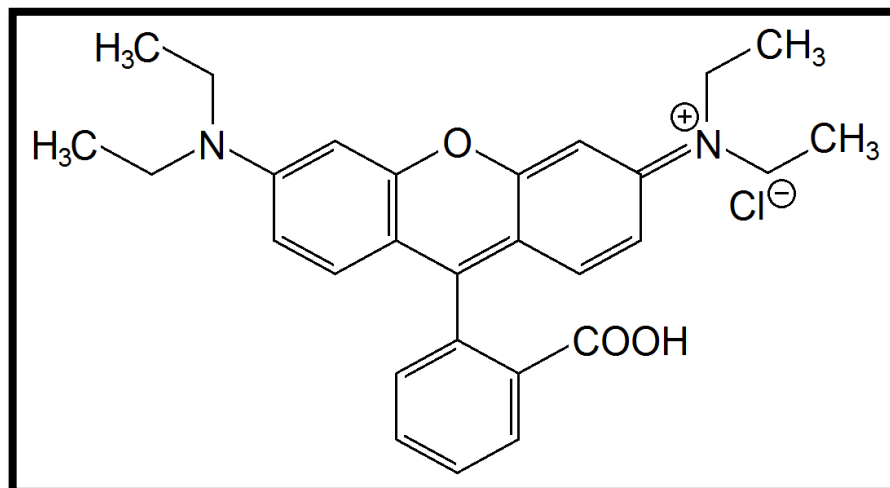


Figura 1 - Fórmula estrutural da Rodamina B.
Fonte: Da autora.

Metais como cobalto, cobre, manganês e zinco são benéficos aos seres vivos pois participam de processos vitais em seus organismos, porém em altas quantidades eles passam a

se tornar tóxicos e contaminar o meio ambiente. A presença de manganês em altas concentrações em corpos d'água, oriunda geralmente de processos industriais como mineração e beneficiamento de minérios, causa poluição inorgânica devido ao fato do metal não ser biodegradável, apresentar toxicidade e poder se acumular nos seres humanos e animais, causando reações adversas (GILLISPIE et al., 2016). Dessa forma, a presença de manganês em efluentes é controlada no país de acordo com a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo o valor máximo de concentração de manganês dissolvido permitido para lançamento de efluentes de 1,0 mg/L.

O controle da concentração de manganês presente em água de drenagem de minas, também é importante em processos de descomissionamento. É o caso da unidade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), localizada em Caldas-MG, na qual no passado foi minerado urânio e hoje, encerrada suas atividades, encontra-se em processo de descontaminação. Nessa unidade, a presença do elemento manganês se encontra maior que 30 mg/L (ANEXO A), podendo chegar a maiores concentrações. Assim, estudos sobre técnicas para a diminuição da concentração do metal em questão é importante para descontaminação ambiental e para o atender às normas estabelecidas pelo CONAMA.

4.2 ZnO, SiO₂ E TiO₂

ZnO, SiO₂ e TiO₂ são óxidos amplamente estudados para auxiliar na descontaminação ambiental. TiO₂ e ZnO são óxidos semicondutores aplicados em processos fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos (JIA et al., 2010; KUO et al., 2007; RAHMAN et al., 2013). O SiO₂, por sua vez, é vastamente usado na adsorção de metais tóxicos (XIA et al., 2010; WANG et al., 2015).

O ZnO é um semicondutor altamente explorado no campo fotocatalítico devido ao seu valor de energia de *bandgap*, de 3,37 eV, sua baixa taxa de recombinação elétron/buraco e alta estabilidade térmica (RAHMAN et al., 2013). Nanoestruturas de ZnO têm sido muito estudadas para aplicação na degradação fotocatalítica de corantes nocivos ao meio ambiente. Sun, Qiu e Liang (2008) sintetizaram nanofitas de ZnO que apresentaram boa atividade fotocatalítica, com decomposição de mais de 94% do corante alaranjado de metila em um tempo de cinco horas. Nanotubos, produzidos por Kuo et al. (2007), apresentaram boa atividade

fotocatalítica na fotodegradação de Rodamina B e 4-clorofenol, com degradação de aproximadamente de 95 e 70%, respectivamente, em 300 min.

O ZnO tem recebido especial atenção também devido a sua elevada atividade fotocatalítica comparado ao bastante empregado TiO₂. Sakthivel et al. (2003) realizaram um estudo comparativo da eficiência fotocatalítica do ZnO e TiO₂, sob radiação solar, na degradação do corante ácido marrom 14. A degradação completa do corante ocorreu dentro de 360 e 420 min utilizando ZnO e TiO₂, respectivamente, indicando que o ZnO é o fotocatalisador mais efetivo na degradação do corante em questão. O ZnO também, no trabalho de Lizama et al. (2002), foi evidenciado como catalisador mais eficiente do que o TiO₂ na degradação do corante reativo azul 19.

No campo de adsorção de metais, o ZnO também tem sido aplicado e proporcionado resultados relevantes. Mahdavi, Jalali e Afkhami (2012) realizaram uma pesquisa comparativa para investigar a remoção de Cd(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) de soluções aquosas utilizando nanopartículas de Fe₃O₄, ZnO e CuO como adsorventes. Essas nanopartículas apresentaram potencial para remoção eficaz dos metais pesados a partir de soluções aquosas, sendo que o ZnO se destacou como o mais promissor devido à elevada adsorção de metal.

Nanopartículas de ZnO modificadas com ácido húmico foram preparadas por Mahdavi, Afkhami e Merrikhpour (2015) com o intuito de analisar suas habilidades quanto à remoção de íons de metais pesados: Cd(II), Cu(II) e Ni(II) de soluções aquosas. Tais nanopartículas apresentaram altas capacidades na adsorção desses íons metálicos, se constituindo em boas candidatas para remoções desses íons de meios contaminados.

O SiO₂, por sua vez, tem sido aplicado na fotocatalise combinado a outros compostos, com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica deles, por se constituir numa matriz porosa de alta área específica. Collard et al. (2014) prepararam compósitos mesoporosos mistos de ZnO/SiO₂, variando as quantidades de nanopartículas de ZnO. Tais compósitos foram testados na fotodegradação de Rodamina B e apresentaram bons resultados, sendo que os melhores catalisadores foram os que continham 10 e 20% em peso de nanopartículas de ZnO. Gu e Huang (2013) sintetizaram compósitos de SiO₂/TiO₂ nanotubulares híbridos que se mostraram altamente eficientes na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, sob irradiação UV. O melhor catalisador obtido apresentou mais de 99% de fotodegradação do corante, dentro de 30 min.

Devido a sua alta porosidade e área específica, o SiO₂ (sílica) é muito aplicado na remoção de metais tóxicos no tratamento de águas contaminadas. Materiais à base de sílica porosa com poros e morfologia controlados foram sintetizados por Xia et al. (2010), alterando o

tipo ou comprimento da cadeia alquil do surfactante. Os materiais foram aplicados como adsorventes de As(III), Cd(II), Pb(II), Fe(III) e Mn(II) e apresentaram bons resultados na remoção desses metais de água potável, com exceção do arsênio. Considerando as concentrações iniciais de As(III), Cd(II), Pb(II), Fe(III) e Mn(II) em água potável de 0,40, 0,459, 0,487, 0,490 e 0,514 mg/L, respectivamente, as concentrações finais de Cd(II), Pb(II), Fe(III) e Mn(II) chegaram a praticamente zero após o tratamento com alguns materiais sintetizados, indicando 100% adsorção desses íons metálicos. Já no caso do As(III), sua concentração não variou após tratamento com nenhum dos materiais à base de sílica.

Wang et al. (2015) sintetizaram nanotubos de sílica, controlando a estrutura nanotubular para serem aplicados na adsorção dos metais pesados: Pb(II), Cd(II) e Co(II). Nesse estudo, considerando concentração inicial de Pb(II) de 50 mg/L, nanotubos de sílica se mostraram adsorventes ideais na remoção de Pb(II) com a maior capacidade máxima de adsorção, Q_m (42,82 mg/g para pH 7), porém, com modificação de superfície, esses nanotubos melhoraram expressivamente a Q_m (64,70 mg/g para pH 7) devido à interação entre espécies quelantes. Além disso, Q_m do Pb(II) foi melhorada significativamente com a diminuição do pH para 4, de 47,85 e 72,34 mg/g para nanotubos de sílica originais e modificados, respectivamente. Os nanotubos de sílica originais, bem como os modificados, também apresentaram potencial de adsorção de Cd(II) e Co(II). Para o Cd(II), Q_m foi de 42,44 e 63,96 mg/L para nanotubos de sílica originais e modificados, respectivamente. Já no caso do Co(II), Q_m foi de 43,85 e 67,86 mg/L para nanotubos de sílica originais e modificados, respectivamente. Assim, esses materiais poderiam ser aplicados eficazmente no tratamento de águas contendo metais pesados.

O TiO_2 está entre os óxidos semicondutores mais importantes na aplicação em fotocatalise por possuir adequada energia de *bandgap*, aproximadamente 3,2 eV (ZIOILLI; JARDIM, 1998). A atividade fotocatalítica desse óxido é influenciada por diversos fatores, entre eles: estrutura cristalina, defeitos, impurezas e morfologia. De acordo com o método de obtenção e o tratamento térmico utilizado, pode-se obter TiO_2 com estrutura cristalina rutilo, por meio de maiores temperaturas, ou anatase, sendo que a última é mais fotoativa. Dessa forma, a fase cristalina anatase é a mais utilizada na fotocatalise heterogênea (WANG et al., 2012; ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Jia et al. (2010) avaliaram o potencial fotocatalítico do TiO_2 , sob irradiação UV, aplicado no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, que possuem substâncias orgânicas resistentes à biodegradação. Os resultados indicaram remoção que pode chegar a mais de 60, 70 e 97% de demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO) e

coloração, respectivamente. Assim, o TiO_2 se apresentou um material eficiente e de baixo custo no pré-tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

Nanoestruturas de TiO_2 são utilizadas na adsorção de metais tóxicos devido à sua alta estabilidade química em soluções ácidas e alcalinas e também devido a altas taxas de adsorção, principalmente na fase cristalina anatase (GAO et al., 2004; HU; SHIPLEY, 2013). Hu e Shipley (2013) investigaram o potencial de regeneração de nanoestruturas de TiO_2 comerciais, de fase anatase, para a remoção de Pb(II) , Cu(II) e Zn(II) , utilizando soluções preparadas em laboratório, com pH igual a 2. As nanopartículas de TiO_2 promoveram o tratamento de solução contaminada, simultaneamente, com os metais Pb(II) , Cu(II) e Zn(II) , com mais de 94% de adsorção e 92% de dessorção após quatro ciclos de regeneração. Esses resultados demonstraram que as nanopartículas podem ser reutilizadas para a remoção de metais de soluções aquosas, o que as tornam atrativas econômica e ambientalmente para aplicação na purificação de água.

4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

Existem diversos estudos sobre a minimização dos impactos causados pela drenagem ácida de minas e geração de efluentes têxteis. Nesse âmbito, há o desenvolvimento de materiais para aplicação em áreas degradadas e no tratamento de efluentes com o intuito de adsorver metais tóxicos (HU; CHEN; LO, 2006; LIU; ZHAO; JIANG, 2008; XU et al., 2012; WEI, J. et al., 2014; TU et al., 2014; KIM; LEE; WANG, 2014; MAHFOUZ et al., 2015; TAN et al., 2015; KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2015) e degradar poluentes orgânicos (WANG et al., 2012; ZHAO et al., 2014; ZENG et al., 2014). Dentre vários métodos químicos de síntese utilizados na obtenção de materiais com tais aplicações, dois merecem destaque: o método sol-gel e o método dos precursores poliméricos. Estes dois métodos de síntese foram utilizados no presente trabalho. A seguir estes métodos de síntese serão descritos com maiores detalhes.

4.3.1 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (PP) ou método Pechini é largamente utilizado na síntese de partículas devido às suas diversas vantagens, como simplicidade de

processamento, reprodutibilidade, baixo custo, flexibilidade, não necessita de atmosfera inerte ou monitoramento da temperatura ou tempo, possibilidade de controle estequiométrico, homogeneidade composicional e obtenção de partículas muito finas e nanométricas. Entretanto, as principais desvantagens desse método incluem alto custo de reagentes e aglomeração de partículas (BELYAKOV; KULIKOV, 2011).

Esse método consiste na formação de uma cadeia polimérica, com metais complexados em sítios ativos. Há a constituição de um quelato estável de cátions em solução aquosa, por meio da dissolução de metais complexados em um ácido orgânico, usualmente o ácido cítrico. Uma vez que os metais estejam complexados nos sítios ativos do ácido cítrico, forma-se então o citrato metálico. Um álcool poli-hidroxiolato, geralmente o etileno glicol, é adicionado à solução sob aquecimento de 70 a 110 °C, para que ocorra a polimerização das moléculas de citrato. A mistura é então aquecida a uma temperatura de 120 a 250 °C, o que promove a esterificação das moléculas de álcool complexadas e não-complexadas, gerando água. Considerando que o ácido e o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma solução polimérica com cátions quelados distribuídos ao longo da cadeia polimérica. A substância viscosa resultante, então, é tratada termicamente para eliminação de matéria orgânica e cristalização das partículas (BRITO; GOUVÊA, 2010; BELYAKOV; KULIKOV, 2011).

A Figura 2 ilustra uma representação esquemática das reações químicas envolvidas no método dos precursores poliméricos.

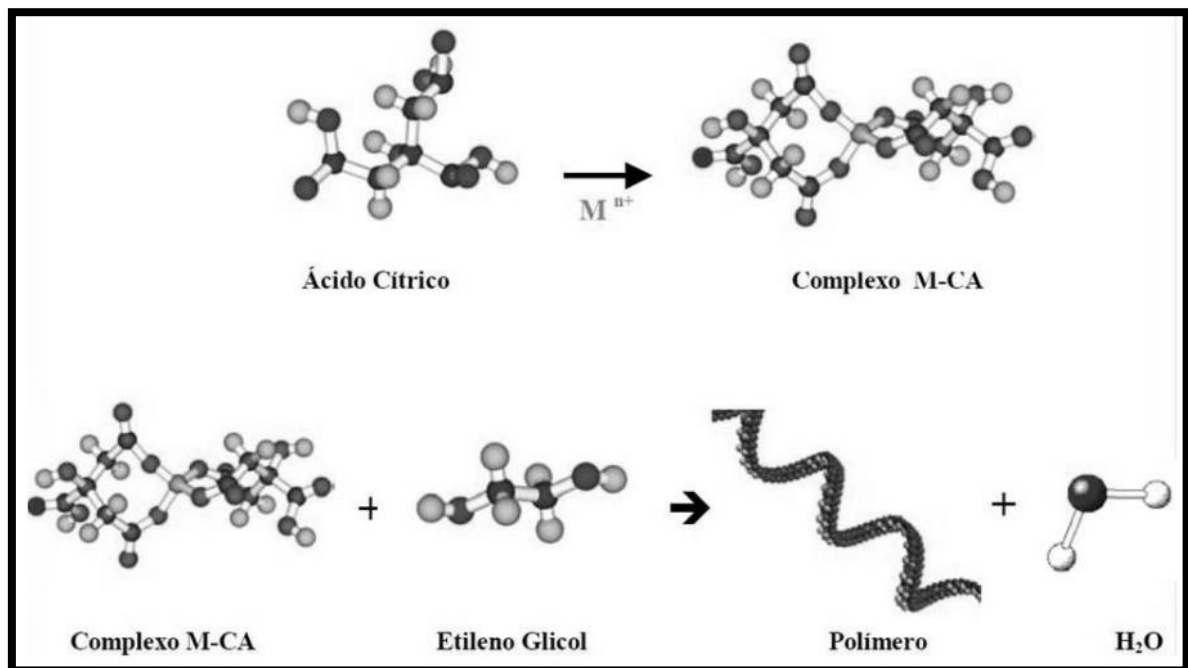


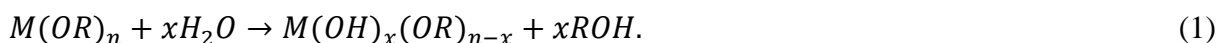
Figura 2 - Esquema do método dos PP, em que M representa cátions metálicos.
Fonte: BRAGA et al. (2014, p.66).

4.3.2 Método sol-gel

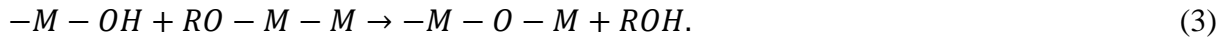
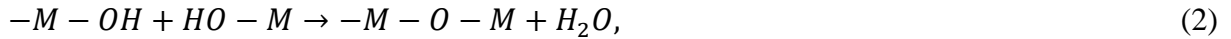
Na síntese de materiais realizada em condições ambiente, sobressai-se o processo sol-gel (SG), pois permite a obtenção de materiais para diversos propósitos, especialmente como agentes sequestrantes de metais (AIROLDI; FARIAS, 2004). Uma dispersão de partículas coloidais (1 a 100 nm de diâmetro) em um fluido constitui o denominado “sol”, enquanto que o termo “gel” se refere a um sistema de estruturas rígidas de partículas com poros submicrométricos (gel coloidal) ou cadeias poliméricas de ordem micrométrica (gel polimérico), capaz de imobilizar a fase líquida nos seus interstícios (HENCH; WEST, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Os géis coloidais se formam através da agregação linear de partículas primárias e os géis poliméricos, geralmente, por reações de polimerização. No processo sol-gel, normalmente são utilizadas soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos como precursores (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Os alcóxidos mais conhecidos e empregados são à base de silício, alumínio, zircônio e titânio (AIROLDI; FARIAS, 2004).

No método sol-gel, primeiramente, ocorre a hidrólise com posterior policondensação das espécies hidratadas e, finalmente, a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas. Há a hidrólise do precursor inorgânico devido à modificação do pH da solução ou adição de água (no caso dos alcóxidos). Velocidades mais lentas e controladas de reação permitem a obtenção de partículas com menores tamanhos. A condensação, por sua vez, pode ocorrer via olação ou oxolação, com cinéticas lenta e rápida, respectivamente. Nesta etapa, o pH também possui papel importante, uma vez que em pH baixo, é possível obtenção de géis poliméricos, enquanto que em pH alto, de géis coloidais (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; LIMA; BERTRAN; THIM, 1998).

Alcóxidos metálicos, geralmente têm fórmula $M(OR)_n$, sendo M um íon metálico e R um grupo alquil. Com a adição de água, o alcóxido é hidrolisado (LIMA; BERTRAN; THIM, 1998), conforme Equação 1.



Após a hidrólise, que pode ocorrer sob condições ácidas ou básicas, há a policondensação e formação de ligações $-M-O-M-$ por desidratação ou desalcolização, como pode-se visualizar nas Equações 2 e 3, respectivamente (LIMA; BERTRAN; THIM, 1998):



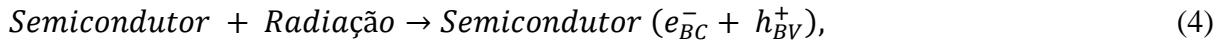
Desta forma, redes poliméricas inorgânicas são formadas progressivamente. Reações de hidrólise e policondensação são governadas por uma série de fatores, incluindo quantidade de água, solventes utilizados, temperatura e pH. Com o ajuste destes fatores, um gel polimérico pode ser formado. A partir das suspensões obtidas, é possível obter filmes finos, nanopartículas na forma de pós e nanopartículas imobilizadas em suportes porosos com elevada área específica. Esse método de síntese apresenta como vantagens a obtenção de partículas com elevada pureza e homogeneidade química, temperaturas de calcinação relativamente baixas e pode ser realizado em temperatura ambiente. Ademais, por meio do controle das taxas de hidrólise e condensação, é possível se obter diferentes graus de homogeneidade e controle de partículas e de uniformidade. Por outro lado, como desvantagens principais esse método tem o alto custo de reagentes, presença de grupos hidroxilas e carbonos residuais e longo tempo de processamento (LIMA; BERTRAN; THIM, 1998).

4.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

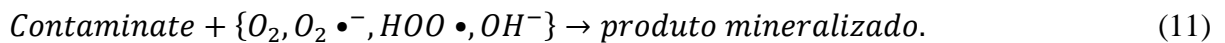
A fotocatalise heterogênea está entre os processos oxidativos avançados (POA) que têm atraído grande atenção, no campo de descontaminação ambiental por serem mais sustentáveis a longo prazo, sendo vastamente estudada para aplicação na degradação de poluentes orgânicos, como corantes (RAHMAN et al., 2013), pesticidas (TEIXEIRA; CANELA, 2007) e fármacos (CRUZ et al., 2010). A fotocatalise heterogênea se baseia na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor, gerando radicais como agentes oxidantes. Tais radicais podem reagir com moléculas orgânicas, as mineralizando a compostos não prejudiciais, como dióxido de carbono e água (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Na fotocatalise há a ativação de um semicondutor, geralmente TiO_2 , ZnO ou CdS , por irradiação, normalmente ultravioleta (UV). Um semicondutor possui banda de valência (BV) e banda de condução (BC), sendo a região compreendida entre tais bandas, denominada *bandgap*. Através da irradiação deste semicondutor, há a absorção de fótons, que quando possuem energia igual ou maior que a energia de *bandgap*, promove a excitação de elétrons (e^-) da BV para a BC, gerando, assim, buracos ou lacunas (h^+) na BV. A eficiência da fotocatalise depende da

retirada do elétron da superfície do semicondutor e da recombinação eficiente do foto gerado por elétron/buraco (e^-/h^+), que resulta na liberação de energia térmica. Os processos supracitados podem ser observados nas seguintes equações (KUNZ et al., 2002; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZIOLLI; JARDIM, 1998; RAHMAN et al., 2013):



Além do radical hidroxila, outros radicais ($O_2 \bullet^-$, $O_2 \bullet$, $HOO \bullet$, $OH \bullet$) são responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos e sua transformação em produtos mineralizados, que são derivadas de oxigênio e formados pela captura de elétrons (e^-) gerados na BC, conforme se pode visualizar nas seguintes expressões (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; RAHMAN et al., 2013):



O mecanismo de reação envolvidos na fotocatalise pode ser observado na figura que se segue:

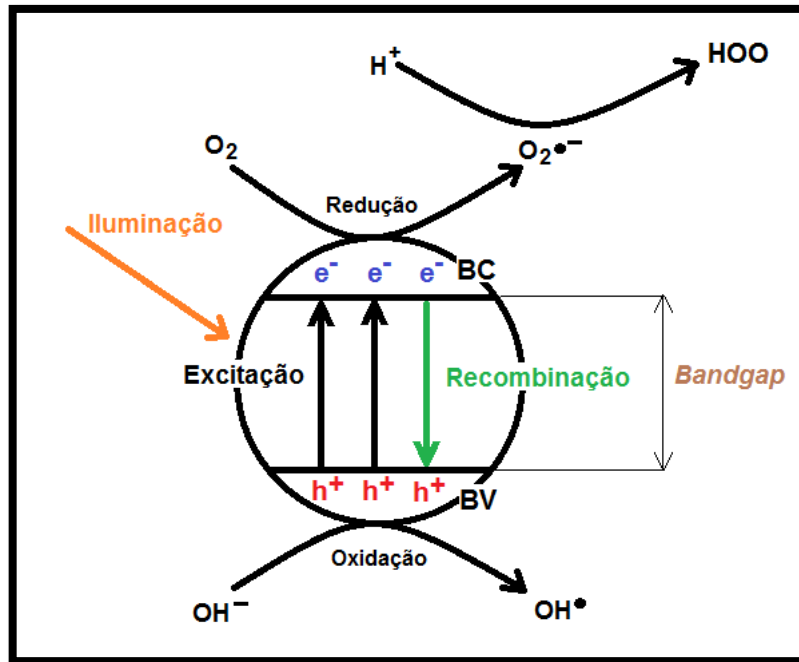


Figura 3 - Esquema de reações envolvidas na degradação de contaminantes na superfície de uma partícula de semicondutor.

Fonte: Da autora.

Uma vez que a descoloração de corante promovida no processo de fotocatalise pode ser monitorada em relação ao tempo, é possível calcular a constante de reação e o tempo de meia vida dos processos em estudo. A Equação 12 relaciona o tempo de degradação com a concentração de corante:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k't, \quad (12)$$

na qual, $k' = k [SA]$, k é a constante de velocidade, $[SA]$ é a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador, t é o tempo de irradiação, C que representa a concentração do corante e C_0 é a concentração inicial de corante (RAHMAN et al., 2013).

A formação de radicais responsáveis pela degradação do corante está correlacionada com elevada constante de velocidade de reação (k') e baixo tempo de meia vida. Porém, para que a constante k' seja alta, o que influencia na cinética de degradação, a concentração de sítios ativos disponíveis também dever ser elevada, pois são grandezas diretamente proporcionais, conforme se pode visualizar na Equação 12.

Já a Equação 13 permite o cálculo do tempo necessário para reduzir pela metade a concentração de compostos orgânicos:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}, \quad (13)$$

em que $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida (RAHMAN et al., 2013).

De acordo com a Equação 12, $-\ln(C/C_0)$ versus t representa uma reta com coeficiente angular igual a constante de velocidade de reação (RAHMAN et al., 2013).

4.5 ADSORÇÃO

Apesar de alguns metais serem essenciais para o organismo humano, em excesso ou em alguns casos, mesmo em baixas quantidades, podem causar problemas de saúde. Especialmente os metais pesados, que podem ser cumulativos, são elementos cancerígenos e mutagênicos em potencial. Nesse contexto, existem diversos métodos para o tratamento de efluentes contaminados com metais, como precipitação, filtração, separação magnética, troca iônica e adsorção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Existem dois tipos de adsorção, a física e a química (quimisorção), que estão relacionados à presença de ligações de moléculas de um fluido a um sólido. A adsorção física ocorre devido a forças intermoleculares, enquanto que a química se deve à formação de ligações químicas e requer transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato. O adsorvente é um sólido que tem o poder de aumentar a concentração de adsorvato, ou seja, de fluido, na sua superfície, por esse motivo é relevante que o adsorvente possua uma alta área específica (BARROW, 1982; TORRES et al., 2004).

Nos processos de adsorção há sempre liberação de calor, que geralmente está relacionado com a quantidade de espécies adsorvidas. Este calor é menor para a adsorção física do que para a química. A adsorção física pode ocorrer somente em temperaturas menores do que a do ponto de ebulição do adsorvato, enquanto que a química pode ocorrer em temperaturas mais altas. A eficiência de adsorção diminui com o aumento da pressão do adsorvato na adsorção química, enquanto que na física, a eficiência aumenta. Na adsorção física há a adsorção de multicamadas, enquanto que na química, há no máximo de uma camada monomolecular (BARROW, 1982).

A adsorção na superfície de um sólido depende de suas características, como estrutura cristalina, morfologia e presença de defeitos e impurezas. Ademais, pode ser influenciada por

fatores como pH, temperatura, concentração de adsorvente e adsorvato e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

A adsorção em um sistema sólido-líquido provém da separação do soluto da solução e de sua concentração na superfície da fase sólida, até que equilíbrio dinâmico é atingido, ou seja, quando há uma distribuição definida de soluto entre as fases líquida e sólida, que é uma medida da posição do equilíbrio na adsorção. Para expressar tal distribuição, costuma-se expressar a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente sólido, como função da concentração do soluto que continua na fase líquida, no equilíbrio, a uma determinada temperatura. Essa forma de expressão é dada por uma isoterma de adsorção (WALTER; WEBER, 2003).

A isoterma de adsorção de Langmuir se constitui numa isoterma semiempírica que descreve a adsorção em monocamada, ou seja, adsorção química, em superfície energeticamente homogênea e sem interação entre adsorvato. A isoterma de Langmuir considera adsorção simples em uma superfície plana com apenas um tipo específico de sítio adsorvente com capacidade finita de adsorção, e pode ser descrita por:

$$Q_e = \frac{Q_m K_l C_e}{1 + Q_m C_e}, \quad (14)$$

em que Q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L), e Q_m e K_l são constantes relacionadas com a capacidade máxima de adsorção do adsorvente na monocamada (mg/g) e energia de adsorção (L/mg) que indica afinidade entre adsorvente e adsorvato, respectivamente. Linearizando-se a Equação 14, obtém-se:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}, \quad (15)$$

e é possível se determinar os parâmetros de adsorção K_l e Q_m por meio dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente (LANGMUIR, 1918).

O tipo da isoterma de Langmuir pode ser determinado pelo valor do fator de separação (R_L), que indica se a adsorção é favorável ou desfavorável e se trata de um parâmetro de equilíbrio adimensional, dado por (TREYBAL, 1980):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_l C_0}, \quad (16)$$

na qual C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg/L). Se $R_L > 1$ o tipo de isoterma é desfavorável, se $R_L = 1$ é linear, se $0 < R_L < 1$ é favorável e se $R_L = 0$ é irreversível.

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

A caracterização dos materiais sintetizados é de fundamental importância para melhor compreensão dos resultados dos ensaios fotocatalíticos e de adsorção de íons metálicos e correlação com o método de síntese empregado. Os tipos de ligações presentes nos óxidos, bem como a presença de possíveis contaminantes na superfície das partículas pode ser verificada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), a fase cristalina e tamanho de cristalito dados por difração de raios X (DRX), morfologia e tamanho de partícula permitida por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), e área específica por fisissorção de N_2 (BET), são de grande relevância na compreensão dos processos fotocatalíticos, bem como a espectrofotometria UV-Vis para a análise e quantificação da fotodegradação do corante orgânico em estudo. Já nos estudos de adsorção de íons metálicos, além das técnicas supracitadas, destaca-se também dados de potencial zeta, juntamente com a espectrometria de absorção atômica para quantificação dos íons metálicos adsorvidos pelos óxidos em estudo. Os fundamentos destas técnicas estão descritos nos Apêndices A ao G.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

As partículas de TiO₂, ZnO e SiO₂ foram obtidas por duas vias, o método dos precursores poliméricos e o método sol-gel, seguindo as metodologias adaptadas de Pechini (1967) e Stöber, Fink e Bohn (1968), respectivamente.

5.1.1 Método dos precursores poliméricos

5.1.1.1 ZnO

Para a obtenção das partículas de ZnO, primeiramente, misturou-se 5,00 g de acetato de zinco P.A. (AZ, Ecibra) e 13,13 g de ácido cítrico (AC, Alfa Aesar) em um béquer, sendo a proporção molar de 1:3 (AZ:AC). Em outro béquer, adicionou-se 8 mL de etileno glicol P.A. (EG, Ecibra), sendo a proporção mássica de 40:60 (EG:AC), e 200 mL de álcool etílico P.A. (Synth). Juntou-se então a mistura do primeiro béquer à solução do segundo e deixou-se conteúdo sob constante agitação e aquecimento de aproximadamente 70 °C em placa de agitação com aquecimento. Para auxiliar na dissolução dos reagentes sólidos, acrescentou-se 6 mL de ácido nítrico P.A. (Synth) à solução. Após essa adição, aumentou-se a temperatura da placa de agitação até sua temperatura máxima a fim de se eliminar o gás marrom composto por NO₂ e obter uma solução viscosa, de coloração marrom escuro.

A solução obtida foi então submetida a dois tratamentos térmicos. O primeiro a 300 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, realizado em mufla com o material obtido no próprio béquer, para eliminação de solventes. Obteve-se deste tratamento um material pirolisado, denominado *puff*. Tal material foi macerado em almofariz de ágata e colocado em mufla para ser cristalizado, a 600 °C/min, durante 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Obteve-se finalmente o pó de ZnO, de aspecto branco.

Os procedimentos anteriormente descritos podem ser observados na Figura 4.

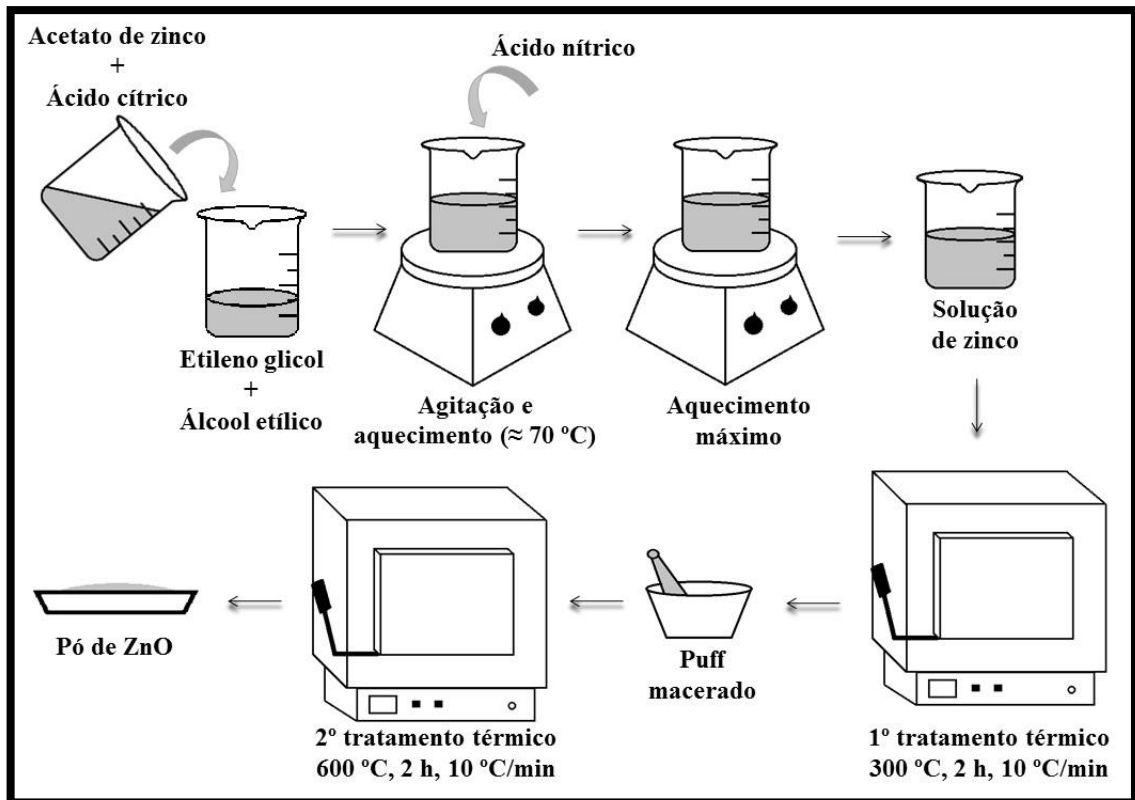


Figura 4 - Metodologia dos PP para obtenção das partículas de ZnO.
Fonte: Da autora.

5.1.1.2 SiO₂

Para se obter as partículas de SiO₂, primeiramente pesou-se 47,96 g de ácido cítrico (Alfa Aesar), colocou-se o reagente num béquer e adicionou-se água destilada. Posicionou-se então o béquer, contendo a solução, sob placa de agitação e aquecimento, para dissolver o AC. Aos poucos, adicionou-se ao béquer, 18,6 mL de tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich), compondo proporção molar de 1:3 (TEOS:AC). A solução foi deixada sob agitação constante e aquecimento, sendo que algumas gotas de ácido nítrico P.A. (Synth) foram adicionadas à solução para auxiliar na dissolução. Finalmente acrescentou-se 28,8 mL de etileno glicol P.A. (Ecibra) ao béquer, com proporção mássica de 40:60 (EG:AC), e depois, observou-se a formação de uma solução viscosa e incolor.

A solução obtida foi então submetida a dois tratamentos térmicos, seguindo as mesmas condições especificadas anteriormente para o ZnO, sendo o primeiro a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, por

2 h e o segundo a 600 °C/min, 10 °C/min, durante 2 h. Obteve-se então o pó de SiO₂ de coloração amarela clara. A metodologia exposta pode ser observada na Figura 5.

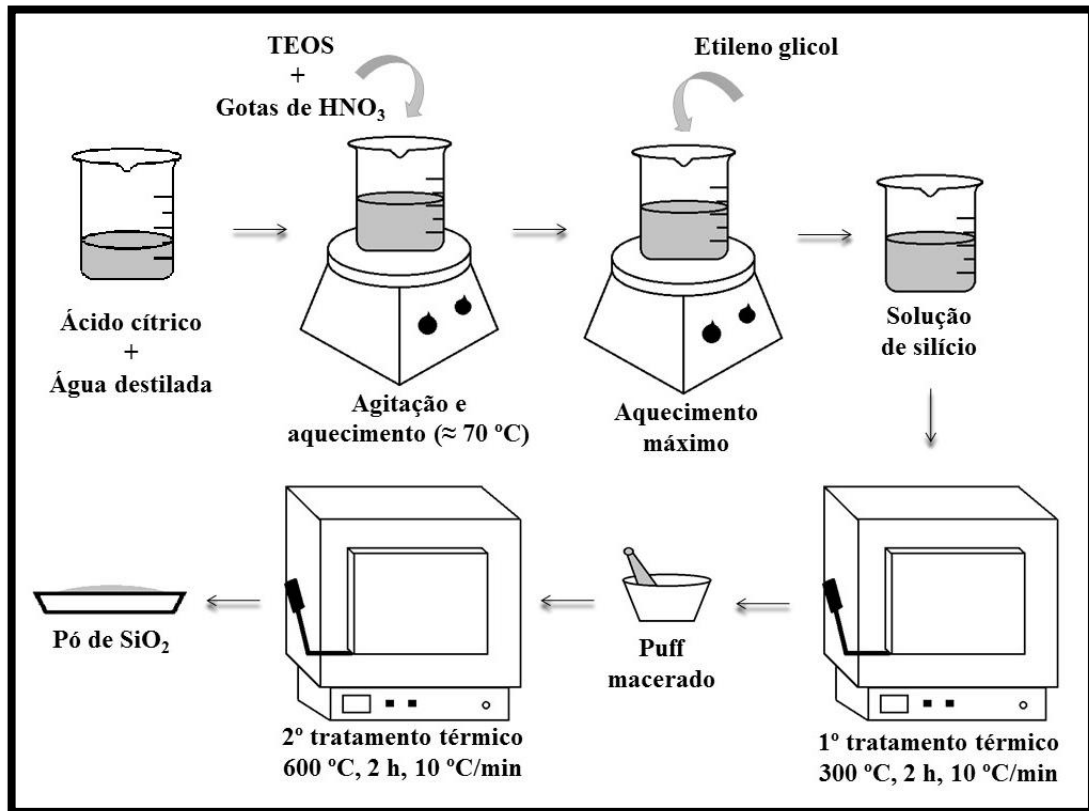


Figura 5 - Metodologia dos PP para obtenção das partículas SiO₂.
Fonte: Da autora.

5.1.1.3 TiO₂

Para obtenção das partículas de TiO₂, primeiramente, pesou-se 36,08 g de ácido cítrico, o qual foi dissolvido em água destilada num béquer, sob agitação e aquecimento em placa de agitação. Foram então adicionados, lentamente, 18,5 mL de isopropóxido de titânio (IT, Sigma-Aldrich), com proporção molar de 1:3 (IT:AC). A solução foi mantida com aquecimento de aproximadamente 70 °C. Acrescentou-se, por fim, 56,0 mL de etileno glicol P.A. (Ecibra) à solução, com proporção mássica de 40:60 (EG:AC), que foi conservada sob agitação e aquecimento máximo, até a formação de uma solução viscosa e de cor marrom escura.

A solução obtida foi então submetida a dois tratamentos térmicos, seguindo as mesmas especificações descritas anteriormente para o ZnO, sendo primeiro a 300 °C, 10 °C/min, por 2

h e o segundo a 600 °C/min, 10 °C/min, durante 2 h. Finalmente, após esse tratamento, foi obtido o pó de TiO₂. Os procedimentos aqui descritos foram análogos aos seguidos para o SiO₂ (FIGURA 5).

5.1.2 Método sol-gel

O método sol-gel empregado na obtenção das partículas foi via básica.

5.1.2.1 ZnO

Para a obtenção das partículas de ZnO, preparou-se, primeiramente, uma solução 0,1 mol/L de acetato de zinco P.A. (Ecibra), utilizando álcool etílico P.A. (Synth) como solvente, em balão volumétrico de 250 mL. Transferiu-se a solução para um béquer e deixou-a sob agitação em placa de agitação. Posteriormente, algumas gotas de hidróxido de amônio P.A. (Isofar) foram adicionadas para promover precipitação por meio de ajuste do pH em pHmetro mPA210 (MS Tecnoyon Instrumentação). Após a solução atingir pH 8, deixou-se ainda a mistura sob agitação por 15 min.

A mistura foi então centrifugada a 345,6 rad/s, em centrífuga SL-700 (Solab), por 40 min. O sobrenadante foi descartado e o material precipitado foi submetido a tratamento térmico, a 520 °C, por 2 h e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Obteve-se, assim, as partículas de ZnO, conforme Figura 6.

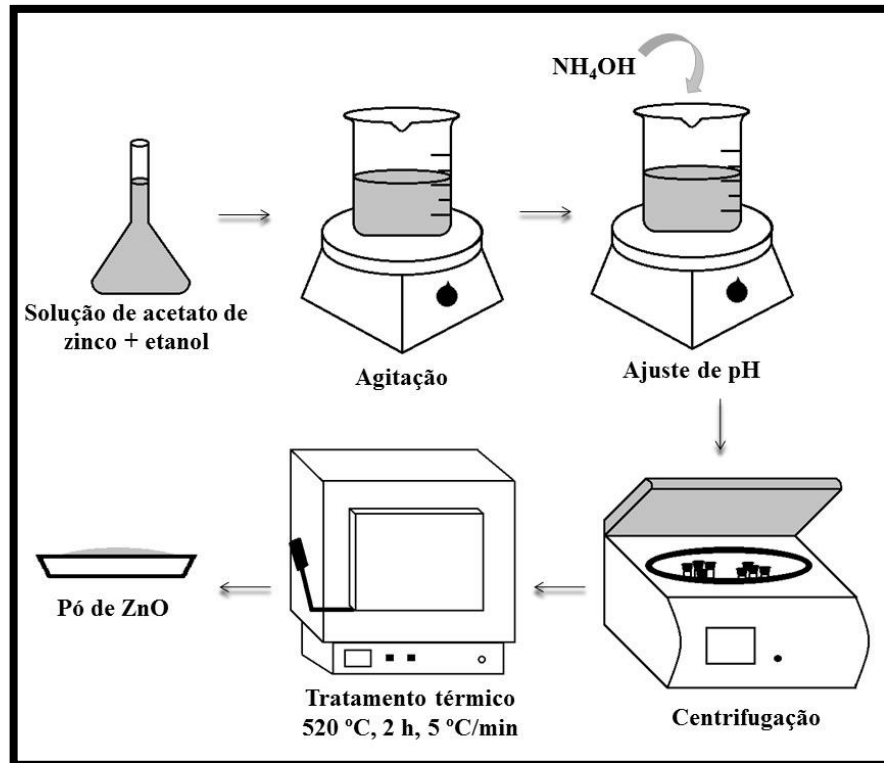


Figura 6 - Metodologia SG para obtenção das partículas de ZnO.
Fonte: Da autora.

5.1.2.2 SiO₂

Em um balão de fundo redondo, sob agitação em placa de agitação, os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: 85,0 mL de álcool isopropílico P.A. (Synth), 16,4 mL de água Milli-Q, 11,45 mL de hidróxido de amônio P.A. (Isofar) e 7,1 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich). Conforme os reagentes foram acrescentados, o balão foi mantido fechado para evitar a evaporação. A mistura foi deixada sob agitação por uma hora e meia e depois foi filtrada a vácuo para a separação das partículas do meio líquido. Após a filtração, o material foi redisperso em isopropanol em banho de ultrassônico, modelo USC-1400A (Unique), e novamente filtrado. Esse processo foi repetido por duas vezes para eliminação de solventes. O material foi então tratado termicamente a 450 °C/min, por 2 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Finalmente se obteve as partículas de SiO₂, como consta na Figura 7.

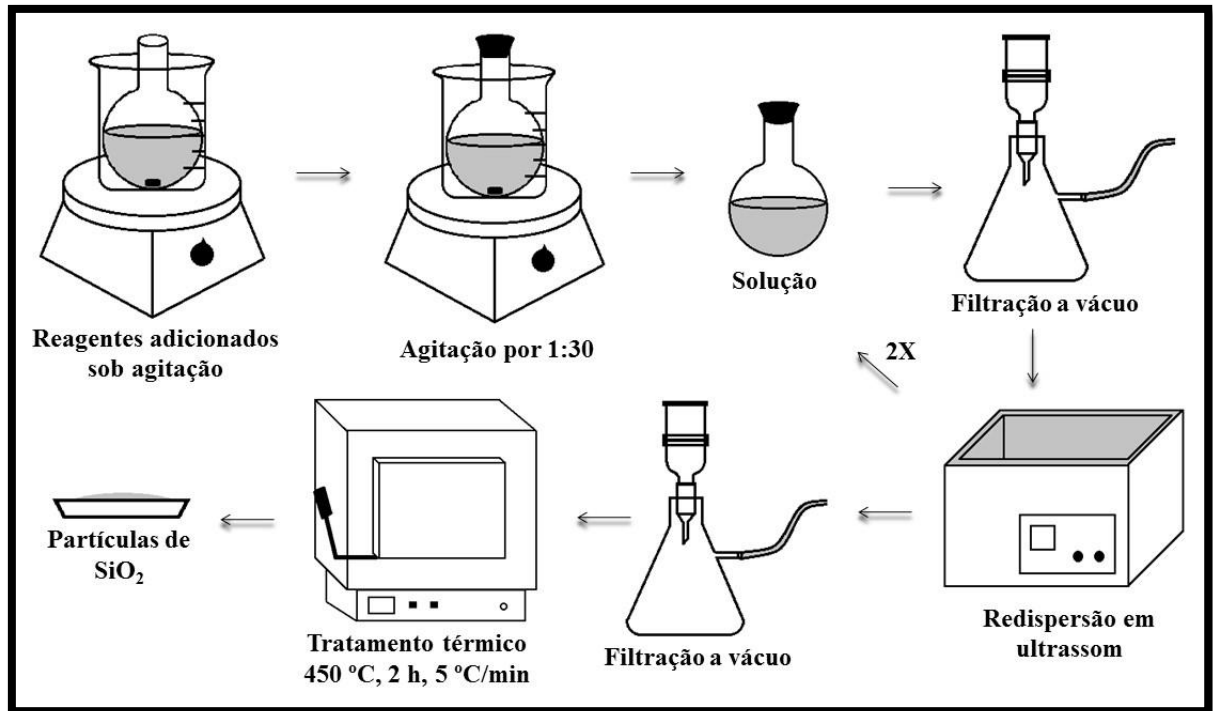


Figura 7 - Metodologia SG para obtenção das partículas de SiO₂.
Fonte: Da autora.

5.1.2.3 TiO₂

A síntese das partículas de TiO₂ foi similar à de ZnO (FIGURA 6). Preparou-se primeiramente uma solução de isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich) de 0,1 mol/L, usando álcool etílico P.A. (Synth) como solvente, em balão volumétrico de 250 mL. Colocou-se a solução em béquer e a deixou agitando em placa de agitação. Acrescentou-se algumas gotas de hidróxido de amônio P.A. (Isofar) e ajustou-se, utilizando pHmetro mPA210 (MS Tecnonon Instrumentação), o pH em 8.

A mistura ainda permaneceu sob agitação por 15 minutos e então foi centrifugada a 345,6 rad/s, em centrífuga SL-700 (Solab), por 40 min. O precipitado foi submetido a tratamento térmico a temperatura de 520 °C/min, por 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As seguintes análises foram realizadas com o intuito de se caracterizar os materiais: difração de raios X (DRX), análise de área específica por fisissorção de N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e potencial zeta. As metodologias de análise estão expostas nos próximos itens.

5.2.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X foi a técnica utilizada para a verificação das fases cristalinas do ZnO, SiO₂ e TiO₂. Foi realizada varredura padrão, com intervalo 2 θ de 10 a 100°, em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, de 30 kV a 30 mA, com monocromador de grafite, da Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos. A partir dos difratogramas obtidos, os parâmetros de rede e volume de célula unitária foram estimados pelo método de Rietveld, utilizando o programa computacional GSAS-EXPGUI, enquanto a microdeformação e tamanho de cristalito foram calculados o método de Williamson-Hall (APÊNDICE A). Os valores de largura a meia altura dos picos de maior intensidade dos óxidos foram estimados no *software* OriginPro 8.

5.2.2 Área específica (BET)

A análise de área específica por fisissorção de nitrogênio, empregando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi realizada em equipamento Micromeritics Gemini VII, *Surface Area and Porosity*, instalado na Unifal-MG, *campus* Poços de Caldas, para todos os óxidos sintetizados. Cerca de 500 mg de material foram previamente preparados no equipamento Micromeritics Vap Prep 061, *Sample Degas System*, também instalado na Unifal-MG, para garantir que a superfície do material estivesse livre de impurezas adsorvidas. O *degas*

foi realizado em rampa de 10 °C/min, a 100°C, 5,0 mmHg/s de taxa de evacuação, 60 min de vácuo.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Para análise de morfologia e tamanho das partículas de ZnO, SiO₂ e TiO₂ foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As amostras foram preparadas em solução aquosa, dispersas em ultrassom de ponteira da marca Branson, *Digital Sonifier*, e gotejada sobre tinta carbono em *stubs*. As análises das amostras nos *stubs* foram realizadas em equipamento JEOL, modelo JSM-6701F, *Field Emission Scanning Electron Microscope*, com tensão de referência de 2,0 kV, da Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos. A partir das imagens obtidas, avaliou-se o tamanho médio das partículas por meio da construção de histogramas de distribuição de tamanho.

5.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais foram também submetidos à análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. As análises foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer Spectrum 1000, instalado na Universidade Federal de São Carlos, com varredura de 4000 a 450 cm⁻¹. Previamente à análise, foram prensadas pastilhas de amostra e KBr com razão mássica de 1:100 (amostra:KBr), sendo o KBr seco a 105 °C por 24 horas.

5.2.5 Potencial zeta

O equipamento Zetasizer Nano da Malvern Instruments, instalado na Embrapa Instrumentação de São Carlos, foi utilizado para análise do potencial zeta variando-se pH entre 1 a 12 das suspensões aquosas de ZnO, SiO₂ e TiO₂. Suspensões compostas por 2 mg de óxido

e 10 mL de água foram dispersas em solução de KCl antes das aferições, em ultrassom de ponteira da marca Branson, *Digital Sonifier*, com 40% de amplitude por 1 min.

5.3 ENSAIOS REALIZADOS

5.3.1 Ensaios de adsorção de corante

ZnO, SiO₂ e TiO₂ foram submetidos a ensaios de adsorção para verificar uma possível adsorção do corante Rodamina B na superfície desses materiais.

Os ensaios de adsorção foram realizados na ausência de iluminação em reator de bancada, utilizando o corante Rodamina B (C.I.45170) P.A. (Synth) e com medidas de absorvância em diferentes intervalos de tempo. Soluções de 25 mL de corante, 5 mg/L, contendo 10 mg de óxido foram transferidas para reatores posicionados sobre agitador magnético de múltiplas posições, sendo que um desses reatores era o branco, ou seja, não possuía o catalisador adicionado à solução de corante.

As suspensões foram mantidas sob agitação por 1 h, no escuro, e a absorvância do sobrenadante foi medida a cada 10 min em espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis, da Agilent, instalado na Unifal-MG, *campus* Poços de Caldas, com varredura de 400 a 800 nm, sendo que o pico de absorvância máxima da Rodamina B é em 554 nm. Os ensaios foram realizados em duplicata.

5.3.2 Ensaios fotocatalíticos

Para a análise da resposta fotocatalítica dos ZnO, SiO₂ e TiO₂ frente à degradação do corante Rodamina B (C.I.45170) P.A. (Synth), foram realizados ensaios em reator de bancada, monitorados por medidas de absorvância em diferentes intervalos de tempo.

Para a realização dos ensaios, primeiro preparou-se solução de 5 mg/L do corante. Colocou-se então 25 mL dessa solução em béquer com 10 mg de óxido e posicionou-o em agitador magnético de múltiplas posições. Este agitador compõe parte do sistema no qual foram

realizados os experimentos, representado na Figura 8. O reator, como um todo, é composto por uma caixa de madeira com quatro lâmpadas UVC (Philips, 15W), 100 a 290 nm (BALOGH et al., 2011), acopladas em sua tampa e um sistema de refrigeração composto por serpentinas de cobre, em sua parede, ligadas a um banho termostático. Esse sistema permitiu realizar análises simultaneamente.

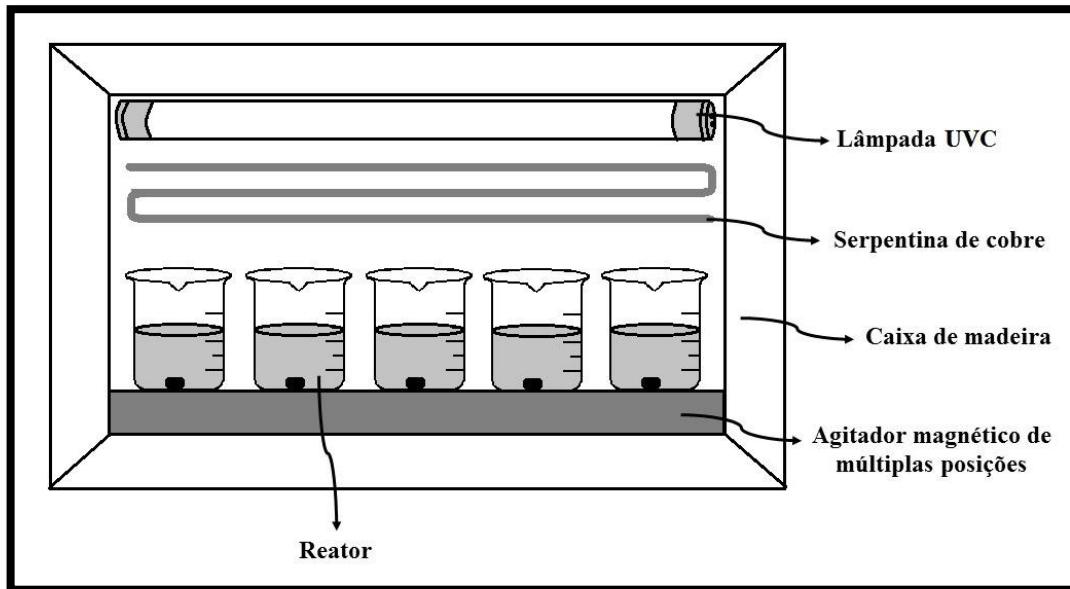


Figura 8 - Sistema utilizado nos ensaios fotocatalíticos.
Fonte: Da autora.

As suspensões contendo os óxidos, sendo uma solução sem catalisador (branco), foram deixadas sob agitação no escuro por 1 h, com lâmpadas e banho termostáticos desligados, e a absorbância dos sobrenadantes foi aferida em espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis, da Agilent, instalado na Unifal-MG, *campus* Poços de Caldas, com varredura de 400 a 800 nm. Posteriormente, as lâmpadas UVC e o banho termostático foram ligados, e as suspensões foram agitadas por 3 h, com medidas de absorbância em intervalo de 15 min na primeira hora, e depois em intervalo de 30 min nas últimas duas horas.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata.

5.3.3 Ensaio de adsorção de íons metálicos

Ensaio de adsorção de íons metálicos foram realizados em meio aquoso e temperatura ambiente (25 °C), utilizando os óxidos sintetizados, a fim de avaliar o potencial de adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} dos óxidos.

Os óxidos descritos anteriormente no item 5.1, SiO_2 SG e PP, ZnO SG e PP e TiO_2 SG e PP, foram denominados do 1º tratamento térmico (1º TT). Tais materiais foram submetidos a outro tratamento térmico a 600 °C, por 6 h, a 10 °C/min e foram aqui denominados do 2º tratamento térmico (2º TT).

Primeiramente, os ensaios de adsorção foram realizados utilizando separadamente os óxidos sintetizados: ZnO SG e PP, SiO_2 SG e PP e TiO_2 SG e PP, do 1º e 2º TT, totalizando 12 materiais, com variação de pH, sendo analisados os pHs 4, 5, 6, 7, 8 e 8,5 para cada material. Preparou-se então uma solução de Mn^{2+} de 2 mg/L utilizando-se acetato de manganês II P.A. tetra hidratado (Vetec) e água Milli-Q. O pH da solução foi ajustado com pHmetro mPA210 (MS Tecnopon Instrumentação), utilizando-se hidróxido de potássio P.A. (Synth) e ácido nítrico P.A. (Synth).

Uma suspensão contendo 1 g/L de óxido, ou seja, material adsorvente, foi preparada utilizando-se a solução de Mn^{2+} com o pH ajustado. A suspensão foi deixada em agitação em agitador para frascos KJ-202 (Global Trade) por 1 h, tempo de contato entre a solução de Mn^{2+} e o material. Após 1 h, a suspensão foi centrifugada em centrífuga SL-700 (Solab) a 324,6 rad/s por 30 min. O sobrenadante foi então analisado em espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, ContrAA@300 (Analytik Jena), instalado na Unifal-MG, *campus* Poços de Caldas, para se determinar as concentrações de Mn^{2+} . A metodologia descrita pode ser observada na Figura 9.

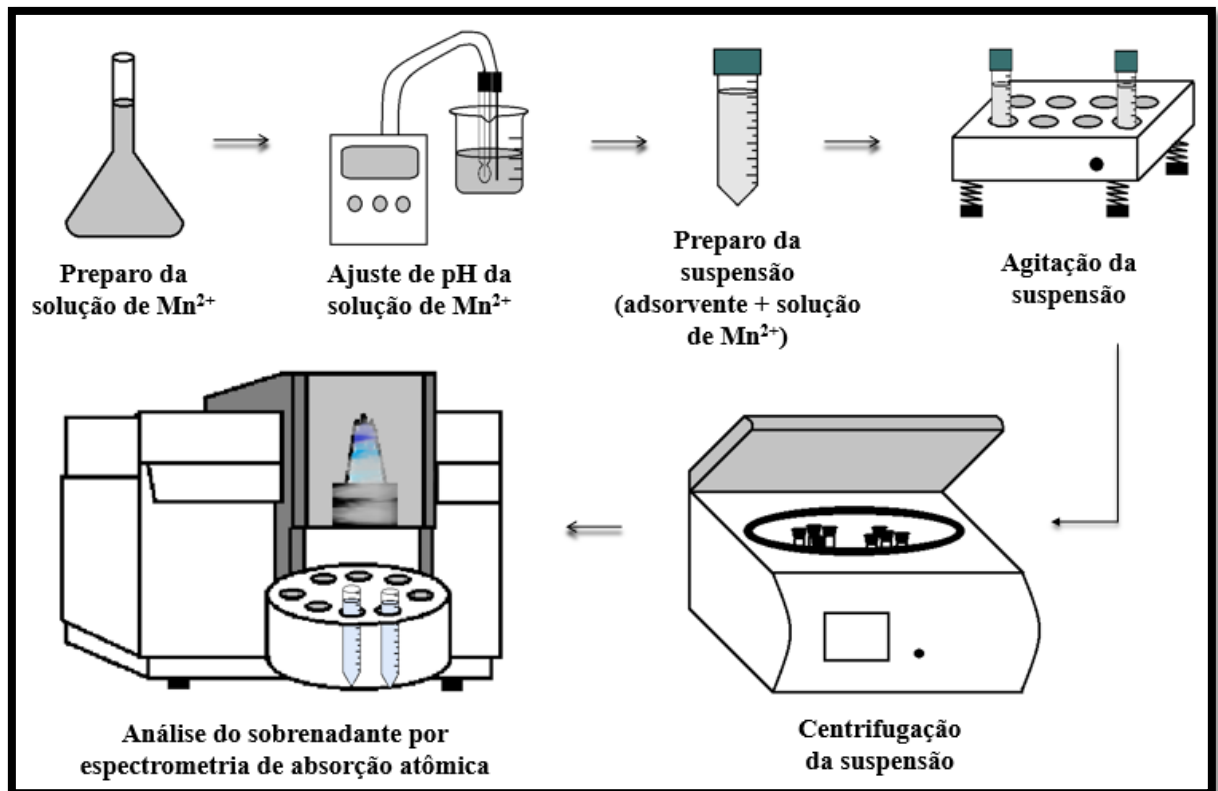


Figura 9 - Metodologia seguida nos ensaios de adsorção.
Fonte: Da autora.

Após os ensaios de adsorção realizados para todos os óxidos com variação de pH, definiu-se o pH e o material a serem utilizados nos próximos ensaios: pH 8,5 e SiO_2 PP 1º TT.

Prosseguiu-se para ensaios de adsorção, conforme Figura 9, utilizando-se pH 8,5, solução de 2 mg/L de Mn^{2+} , 1 h de tempo de contato, com variação da concentração de SiO_2 PP 1º TT de 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5 e 6 g/L. A partir desses ensaios, escolheu-se a concentração de SiO_2 PP 1º TT para ser usada nos próximos ensaios: 5 g/L.

Ensaios de adsorção para estudo cinético, segundo Figura 9, foram realizados nas condições de pH 8,5, solução de 2 mg/L de Mn^{2+} , 5 g/L de SiO_2 PP 1º TT e variação do tempo de contato de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Por meio desse estudo, elegeu-se 90 min de tempo de contato para ser empregado no ensaio de adsorção seguinte.

Para estudo de isoterma, ensaios de adsorção (FIGURA 9) foram feitos com pH 8,5, 5 g/L de SiO_2 PP 1º TT, 90 min de tempo de contato e variação da concentração de Mn^{2+} de 0,05, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 e 50 mg/L.

As etapas seguidas para os ensaios de adsorção constam na Figura 10. Ressalta-se que todos os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata e foram feitos brancos para todos os ensaios.

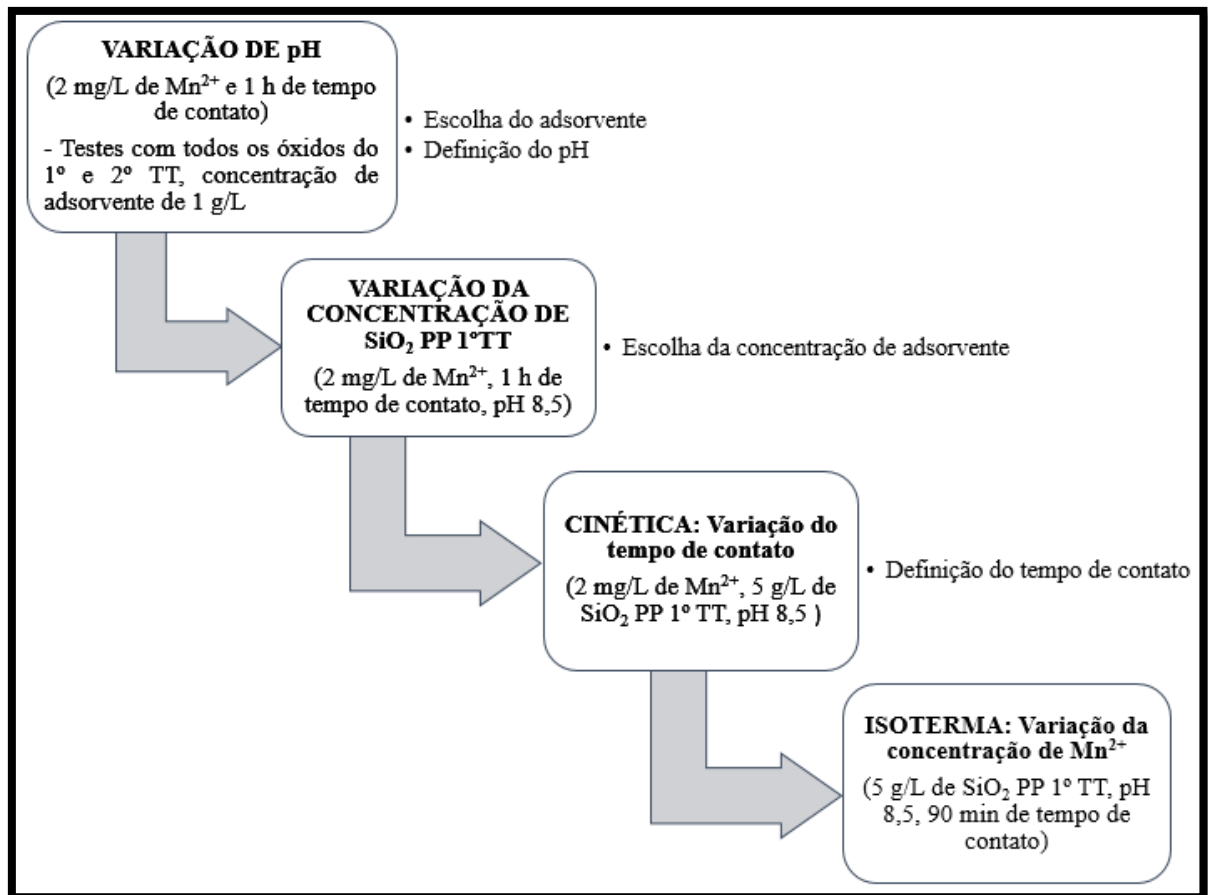


Figura 10 - Etapas seguidas para os ensaios de adsorção.
Fonte: Da autora.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas no presente trabalho são apresentados nas Figuras 11, 12 e 13. Os difratogramas, relativos aos ZnO PP e ZnO SG, contidos na Figura 11, apresentaram-se similares, sendo possível a identificação da fase wurtzita hexagonal para ambas as amostras, pois suas difrações estão de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451. Não foi observada a presença de fases cristalinas secundárias. Nota-se então que, independentemente do método de síntese utilizado, não houve diferença na fase cristalina dos ZnO obtidos.

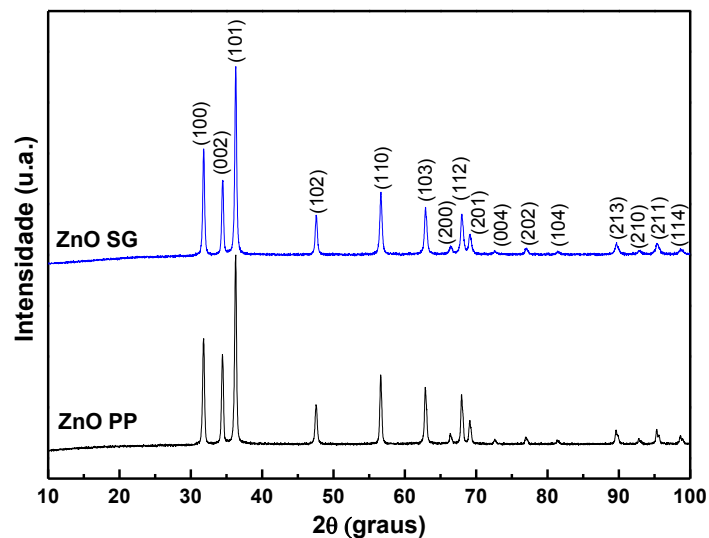


Figura 11 - Difratograma de raios X de ZnO SG e ZnO PP.
Fonte: Da autora.

Guo et al. (2015) e Milão et al. (2010), pelo método dos PP, bem como Chen et al. (2008), Beltrán, Barrero e Punnoose (2015) e Arshad et al. (2011), pelo método SG, obtiveram nanopartículas de ZnO que exibiram estrutura wurtzita hexagonal com difratogramas compatíveis ao deste estudo.

Os difratogramas apresentados na Figura 12 representam a fase amorfa dos SiO₂ obtidos pelos métodos PP e SG, com halos amorfos centralizados próximos a 22 e 23°, respectivamente. Não se nota estrutura cristalina organizada em nenhum dos casos.

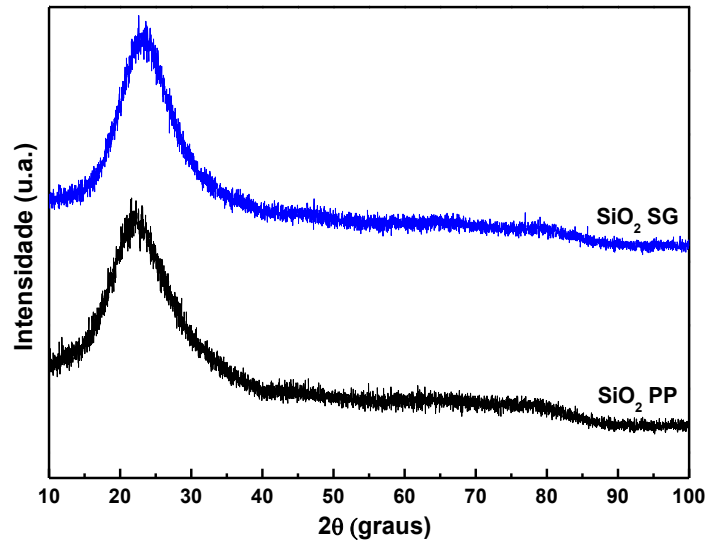


Figura 12 - Difratoograma de raios X de SiO₂ SG e SiO₂ PP.
Fonte: Da autora.

Ribeiro, Kiminami e Costa (2014), pelo método dos PP, e Martínez et al. (2006) e Le, Thuc e Thuc (2013), por SG, sintetizaram nanopartículas de SiO₂, com diferentes tratamentos térmicos, entre 600 e 900 °C, que se apresentaram amorfas, com picos alargados centralizados entre 22 e 23°, valores análogos aos deste trabalho.

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de TiO₂. Ambos possuem picos característicos da fase cristalina anatase tetragonal, conforme ficha cristalográfica JCPDS 21-1272. Vale ressaltar que nenhuma das amostras apresentou fase rutilo. Este é um fator positivo, uma vez que a estrutura anatase é mais ativa em estudos de fotocatalise (GAO et al., 2004; HU; SHIPLEY, 2013). Enfim, não houve distinção entre a fase cristalina, independentemente do método de síntese empregado e também não foram identificadas fases cristalinas secundárias para nenhum óxido sintetizado.

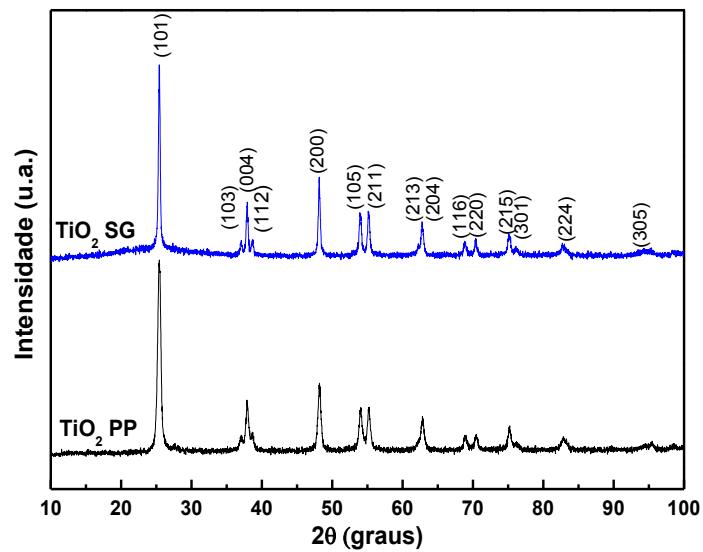


Figura 13 - Difratograma de raios X de TiO_2 SG e TiO_2 PP.
Fonte: Da autora.

Nanopartículas de TiO_2 de fase anatase, com difratogramas similares ao desse estudo, foram obtidas por Ronconi et al. (2008) e Ribeiro et al. (2013), através do método dos PP, e também por Hung et al. (2008) e Wang et al. (2012), pelo método SG. Por outro lado, há trabalhos reportados na literatura que apresentaram TiO_2 tanto na fase anatase quanto na fase rutilo (LIBANORI et al., 2008; WANG et al., 2012).

A Figura 14 apresenta uma comparação entre os dados experimentais de raios X e o perfil ajustado pelo refinamento de Rietveld. Estes perfis foram bastante semelhantes para todas as amostras e as diferenças entre eles estão próximas a uma linha contínua. Além disso, todos os valores para o critério de convergência, χ^2 , estavam próximos da unidade, ou seja, da idealidade (TOBY, 2006). Portanto, esses resultados indicam que a qualidade dos refinamentos foi satisfatória para todas as amostras.

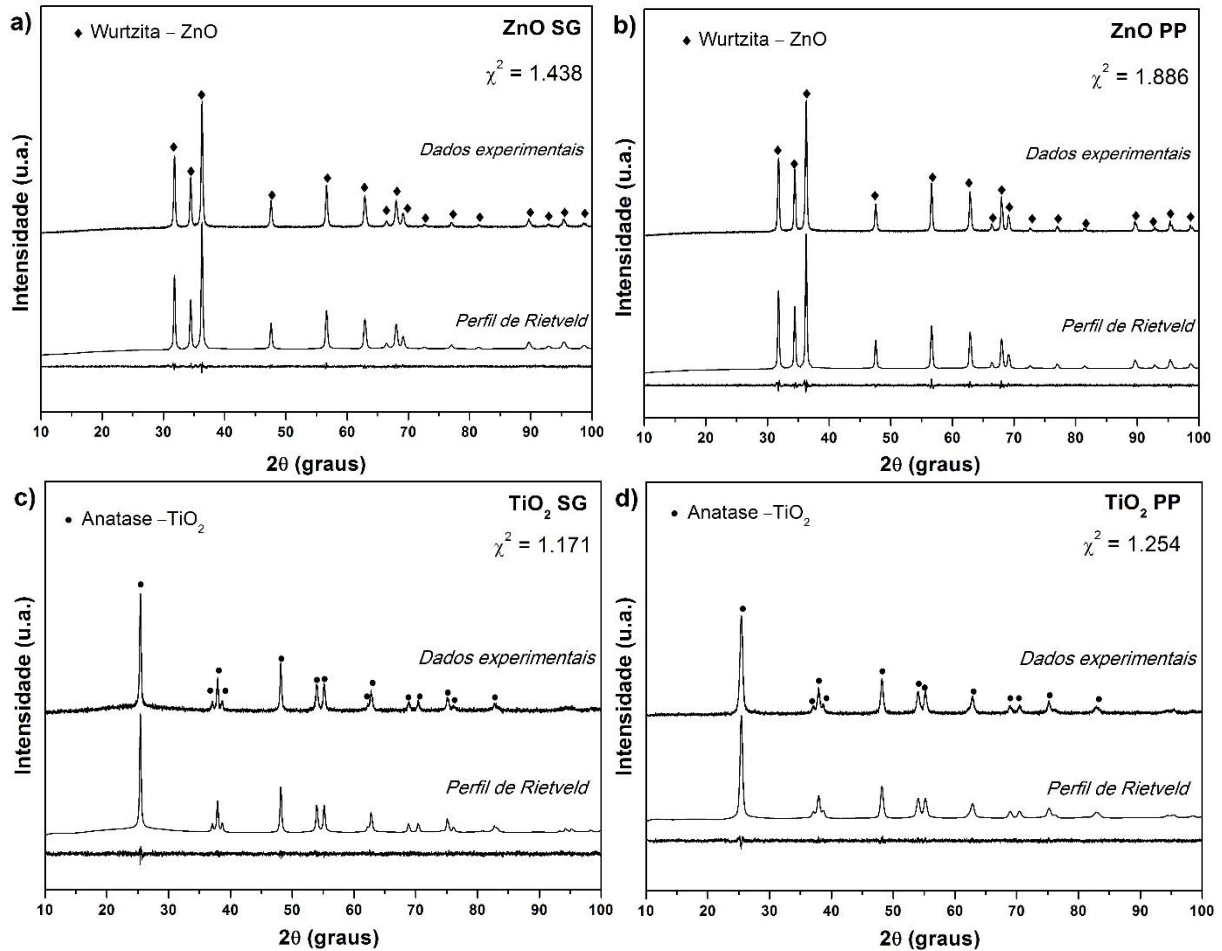


Figura 14 - Comparação entre os dados experimentais de raios X e o perfil de Rietveld para: a) ZnO SG, b) ZnO PP, c) TiO₂ SG e d) TiO₂ PP.

Fonte: Da autora.

Além da identificação das fases cristalinas, a análise dos difratogramas de raios X permitiu também realizar cálculo de parâmetros de rede (a , b e c) e volume de célula unitária (V) (TABELA 1) utilizando-se o refinamento de Rietveld, de microdeformação (ε) e tamanhos de cristalito (D) do ZnO e TiO₂ (FIGURA 15), por meio da equação de Williamson–Hall (EQUAÇÃO 28, APÊNDICE A).

Tabela 1 - Parâmetros de rede refinados e volume de célula unitária para ZnO e TiO₂.

<i>Amostra</i>	<i>a, b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å³)</i>	<i>a, b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å³)</i>
ZnO SG	3,2495	5,2056	47,603	<i>Ficha cristalográfica JCPDS 36-1451</i>		
ZnO PP	3,2502	5,2072	47,639	3,2492	5,2054	47,593
TiO ₂ SG	3,7877	9,5236	136,634	<i>Ficha cristalográfica JCPDS 21-1272</i>		
TiO ₂ PP	3,7840	9,5111	136,190	3,7840	9,5140	136,228

Fonte: Da autora.

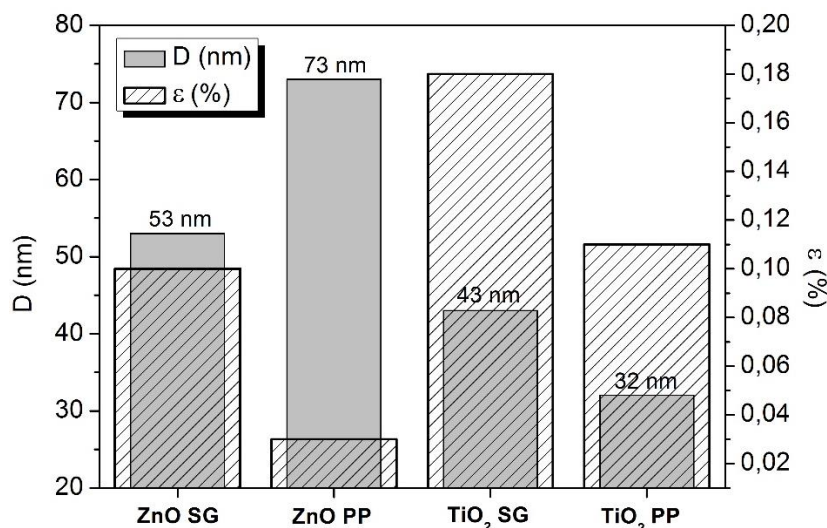


Figura 15 - Tamanho de cristalito (D) e microdeformação (ε) para ZnO e TiO₂.
Fonte: Da autora.

Os parâmetros de rede e volume de célula unitária exibidos por ZnO SG, ZnO PP, TiO₂ SG e TiO₂ PP apresentaram-se bastante próximos aos de suas respectivas fichas cristalográficas (TABELA 1). Portanto, pode-se afirmar que as amostras apresentam alta cristalinidade e grande similaridade com as fases indexadas. As pequenas diferenças observadas para esses valores podem ser decorrentes de defeitos iônicos criados durante a síntese, o que pode afetar os valores dos parâmetros da rede e do volume da célula unitária, conseqüentemente.

Quanto ao tamanho de cristalito, todas as amostras são nanocristalinas (FIGURA 15). ZnO PP apresentou maior tamanho de cristalito (73 nm) do que ZnO SG, enquanto o TiO₂ PP apresentou menor tamanho de cristalito (32 nm) em relação a TiO₂ SG. Quanto à microdeformação, maiores valores foram encontrados para ZnO SG (0,10%) e TiO₂ SG (0,18%). As amostras obtidas pelo método PP apresentaram menores valores de microdeformações do que por SG. Este fenômeno pode estar relacionado à criação de menor número de defeitos estruturais durante o estágio de síntese por PP, o que tende a deformar menos a estrutura em relação ao método SG.

Barros et al. (2006) e Guo et al. (2015), pelo método dos PP, obtiveram cristalitos de ZnO de 31,9 e 38 nm, respectivamente. Arshad et al. (2011) e Suwanboon et al. (2013), por sua vez, relataram nanopartículas de ZnO sintetizadas via SG, com tamanho de cristalito de 27,1 e 32,9 nm, respectivamente.

Ribeiro et al. (2013) e Costa et al. (2006) reportaram tamanho de cristalito de 17 e 15 nm, respectivamente, para TiO₂ sintetizado pelo método dos PP, valores que foram estimados pela equação de Scherrer e que se diferenciaram do presente estudo. Já Hung et al. (2008) e Araña et al. (2010), por SG, relataram tamanho de cristalito de 13,9 e 36,9 nm, respectivamente.

Em Hung et al. (2008) o valor se diferenciou bastante do atual estudo, enquanto que em Araña et al. (2010) apresentou proximidade.

Apesar de alguns valores de tamanho de cristalitos reportados na literatura terem sido aqui apresentados, vale ressaltar que os parâmetros de síntese como: precursores utilizados, temperatura e tempo de tratamento térmico, pH, entre outros, afetam diretamente o tamanho de cristalito dos óxidos obtidos. Desta forma, não há como fazer um comparativo com os valores obtidos no presente trabalho, uma vez que as condições supracitadas não são completamente as mesmas das utilizadas neste trabalho.

As áreas específicas obtidas pelo método de fisissorção de nitrogênio, utilizando o método de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET) dos óxidos sintetizados, bem como volume e tamanho médio de poro, se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 - Área específica, volume e tamanho de poro dos óxidos.

Amostra	Área específica (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Tamanho médio de poro (nm)
<i>ZnO PP</i>	4	0,0045	4,2
<i>ZnO SG</i>	6	0,0029	3,7
<i>SiO₂ PP</i>	226	0,0541	1,8
<i>SiO₂ SG</i>	6	0,0013	4,4
<i>TiO₂ PP</i>	11	0,0206	6,2
<i>TiO₂ SG</i>	10	0,0134	4,9

Fonte: Da autora.

As áreas superficiais das amostras de ZnO e TiO₂, obtidas por ambos os métodos, foram semelhantes. Porém no caso do SiO₂, a amostra obtida pelo método PP apresentou alta área específica, com maior valor em relação ao SiO₂ SG (TABELA 2). Comparando-se com sílicas comerciais comuns, como AEROSIL® 380 e TRISYL® 300, de áreas específicas de 380 e 300 m²/g, respectivamente, a área específica do SiO₂ PP foi menor.

SiO₂ PP apresentou volume de poro superior em relação às outras estudadas neste trabalho. Já quanto aos tamanhos médios de poro, observa-se que o SiO₂ PP apresentou menor valor, de 1,8 nm, que corresponde a escala microporosa. O tamanho médio de poro das demais amostras foram da ordem de 3,7 a 6,2 nm, que corresponde a escala mesoporosa (ASEFA; TAO, 2012).

As dimensões e morfologia das partículas de ZnO, SiO₂ e TiO₂ analisadas por MEV-FEG estão representadas nas micrografias da Figura 16. Tais imagens revelam, no geral, partículas com maiores dimensões em amostras sintetizadas pelo método SG, com exceção do ZnO.

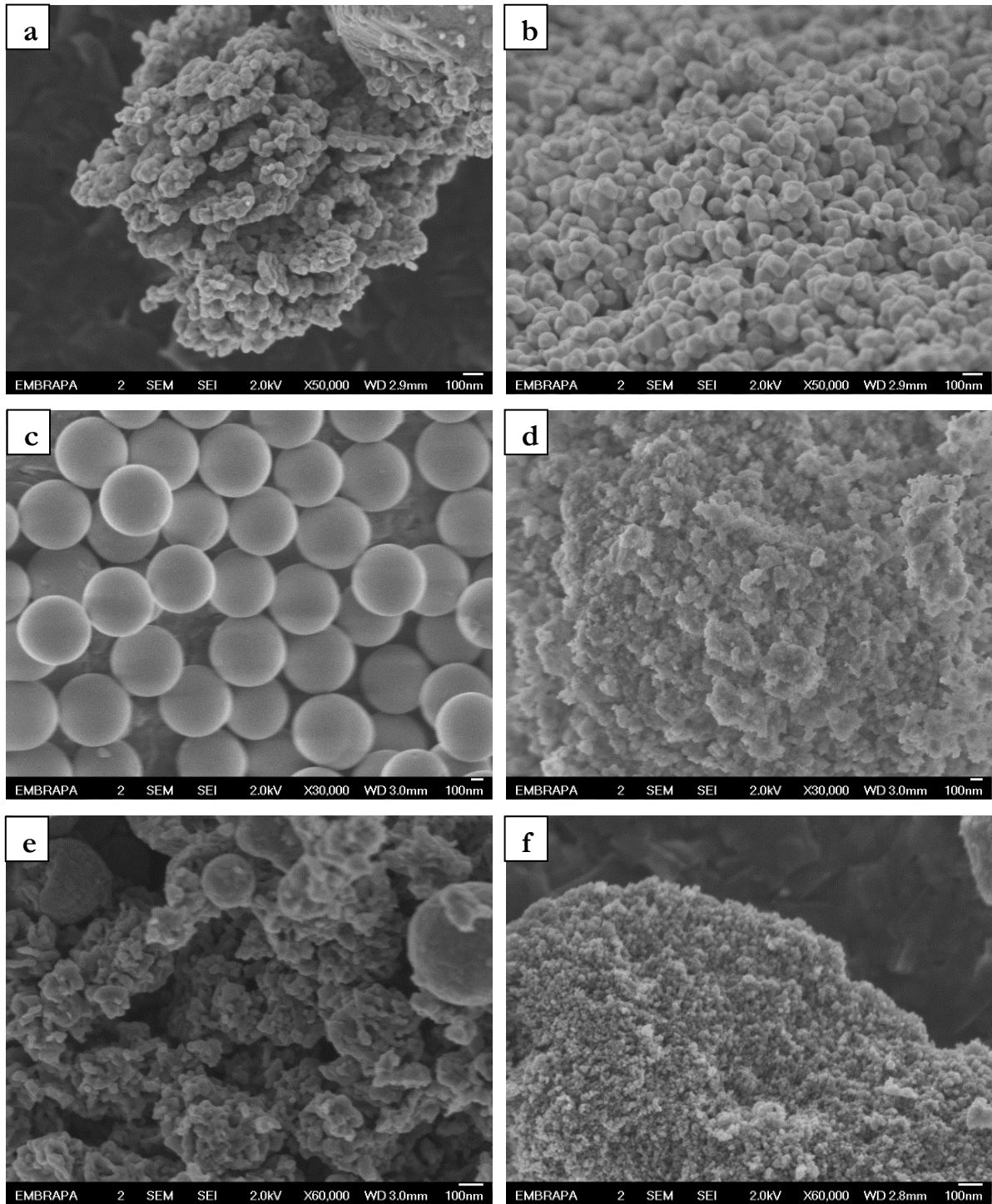


Figura 16 - Micrografias por MEV-FEG das amostras obtidas: a) ZnO SG, b) ZnO PP, c) SiO₂ SG, d) SiO₂ PP, e) TiO₂ SG e f) TiO₂ PP.

Fonte: Da autora.

As partículas de ZnO SG (FIGURA 16a), apresentaram-se aglomeradas, porém ordenadas e com comportamento ligeiramente facetado (FIGURA 17a), típico da estrutura hexagonal da fase wurtzita. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos, como em Nascimento et al. (2012).

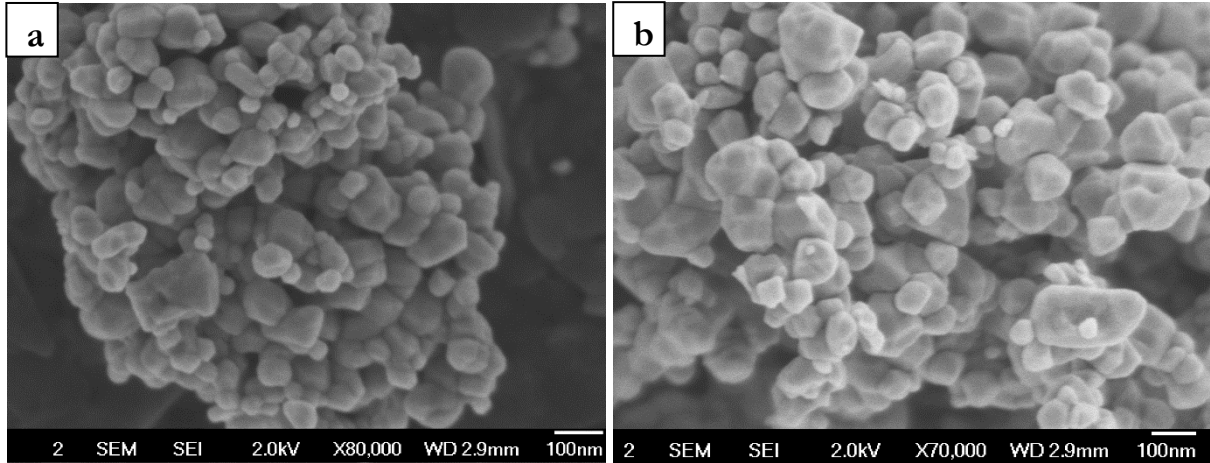


Figura 17 - Imagens de a) ZnO SG e b) ZnO PP evidenciando comportamento ligeiramente facetado. Fonte: Da autora.

A maioria das partículas de ZnO SG apresentaram dimensões na ordem de 40 nm, conforme o histograma de distribuição de tamanho de partículas representado pela Figura 18a.

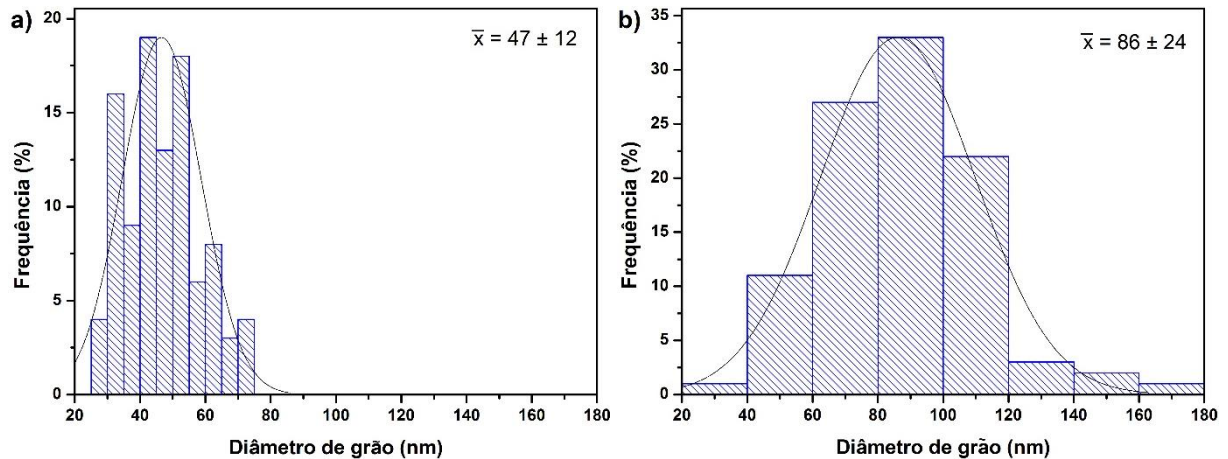


Figura 18 - Distribuição de tamanho de partícula de a) ZnO SG e b) ZnO PP. Fonte: Da autora.

No estudo de Arshad et al. (2011), partículas de ZnO, sintetizadas também por SG, utilizando cloreto de zinco como precursor, apresentaram morfologia esférica, com diâmetro médio de 55 nm, valor que se aproxima ao do atual trabalho. Essa proximidade pode estar associada ao fato da temperatura de tratamento térmico e tempo aplicado, calcinação a 400 °C por 2 h, estarem próximos aos utilizados no presente trabalho.

As partículas ZnO PP (FIGURAS 16b e 17b), por sua vez, se mostraram estruturadas da mesma forma que as partículas ZnO SG, majoritariamente com tamanhos de cerca de 80 nm, conforme histograma de distribuição de tamanho de partículas da Figura 18b.

Nascimento et al. (2012), pelo método dos PP, obtiveram partículas de ZnO com tamanho médio de 540 nm, significativamente maior que os tamanhos observados nesse estudo. Guo et al. (2015), por sua vez, encontraram partículas de ZnO por PP, também de formato aproximadamente esférico e diâmetros de 10 a 60 nm, relativamente menores, porém mais próximos aos encontrados neste estudo. Apesar de Nascimento et al. (2012) terem utilizado as mesmas razões do presente trabalho entre ácido cítrico e cátion metálico (razão molar de 3:1) e entre etileno glicol e ácido cítrico (razão mássica de 60:40), os autores empregaram reagente precursor distinto (cloreto de zinco) e maiores temperaturas de tratamento térmico (350 °C/2 h e 800 °C/2 h, para 1° e 2° tratamento térmico, respectivamente) quando comparado com o atual trabalho, o que pode justificar os maiores tamanhos de partículas obtidos. Guo et al. (2015), por sua vez, utilizaram nitrato de zinco como precursor, razão molar entre o precursor e o ácido cítrico de 2:1, razão molar entre etileno glicol e ácido cítrico de 5:1 e temperaturas de tratamento térmico de 400 °C/2 h e 700 °C/1 h. Embora as condições de síntese sejam diferentes do presente trabalho, inclusive maiores temperaturas de tratamento térmico, os valores de tamanho de partícula se aproximaram mais do presente estudo.

Analisando-se comparativamente os histogramas presentes na Figura 18, pode-se afirmar que, no caso do ZnO SG, a distribuição de tamanho de partícula é mais uniforme e apresenta menor variação de tamanho, de 25 a 75 nm, enquanto o tamanho de partícula do ZnO PP varia de 20 a 180 nm. Além disso, pode-se observar nesses histogramas que, no geral, o tamanho de partícula do ZnO PP é maior, porém ZnO PP e ZnO SG apresentam valores próximos de área específica.

As partículas de SiO₂ SG (FIGURA 16c) apresentaram-se esféricas, maciças e monodispersas, com distribuição de tamanhos uniforme, com diâmetros próximos a 620 nm. Estes perfis das partículas justificam apresentar menor área específica e menor volume de poros em relação às partículas SiO₂ PP (TABELA 2). Ressalta-se ainda que, nesse caso, devido ao fato dessas partículas apresentarem uniformidade no tamanho e dispersão, não foi construído um histograma de distribuição de tamanho de partícula.

Shang et al. (2011) observaram em seu estudo, microesferas de SiO₂ sintetizadas por SG, monodispersas, sem agregação, com tamanho médio de partícula de 300 nm, relativamente menores aos encontrados no presente estudo, e com distribuição de tamanho também uniforme. Rao et al. (2005) sintetizaram, via SG, partículas de sílica de dimensões distintas, variando de

20 a 460 nm, modificando a razão de reagentes e temperatura. Rahman et al. (2006) também obtiveram, por SG, partículas de SiO₂ de distintos tamanhos através da alteração da razão TEOS/NH₃. Para uma razão de TEOS/NH₃ maior ou igual a 0,6, partículas de aproximadamente 30 nm foram sintetizadas, já para uma razão menor, partículas de 90 a 250 nm foram obtidas. Os reagentes tetraetilortossilicato e etanol foram utilizados nos três trabalhos e hidróxido de amônio foi usado por Shang et al. (2011) e Rao et al. (2005), enquanto Rahman et al. (2006) utilizaram cloreto de amônio. Diferentes temperaturas de tratamento térmico foram usadas nesses trabalhos. As sínteses de Rao et al. (2005) e Shang et al. (2011) foram realizadas em temperatura ambiente, enquanto que a temperatura de tratamento térmico para Rahman et al. (2006) foi de 500 °C/2 h. As diferentes proporções entre reagentes e temperaturas utilizadas nos trabalhos citados podem ter influenciado na obtenção de diferentes valores de tamanhos de partículas.

Já as partículas de SiO₂ PP apresentam menor tamanho e alto grau de aglomeração. (FIGURA 16d), com maioria na ordem de 70 nm, de acordo com o histograma da Figura 19. Seus tamanhos de partícula apresentaram bastante variação, 20 a 130 nm, diferentemente das de SiO₂ SG que foram praticamente uniformes, porém bem maiores.

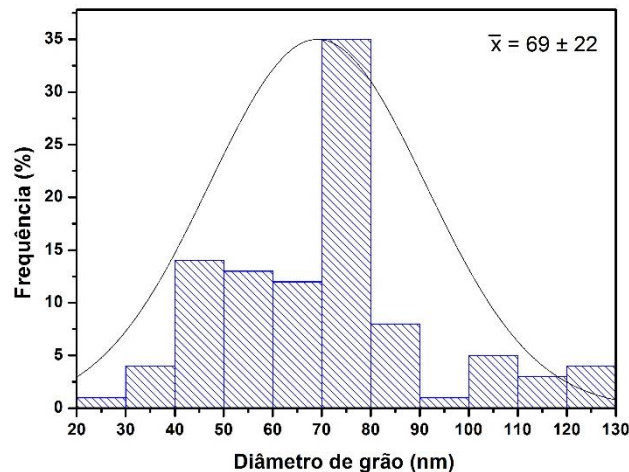


Figura 19 - Distribuição de tamanho de partícula de SiO₂ PP.
Fonte: Da autora.

As partículas de TiO₂ SG possuíram dimensão na ordem de 49 nm (FIGURA 20a), irregulares e com formação de aglomerados esféricos (FIGURA 16e). Já as partículas TiO₂ PP, conforme Figura 16f, apresentaram-se irregulares, aglomeradas e com diâmetros menores que as TiO₂ SG, com tamanho médio de 20 nm (FIGURA 20b). Pelas imagens das Figura 16e e 16f, observa-se que TiO₂ SG apresentou morfologia com maior porosidade do que TiO₂ PP.

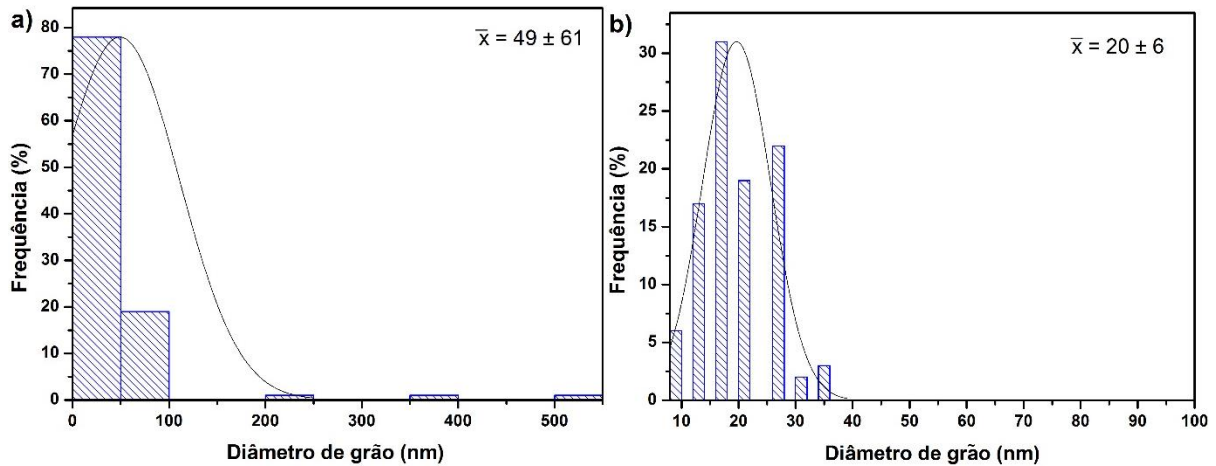


Figura 20 - Distribuição de tamanho de partícula de a) TiO₂ SG e b) TiO₂ PP.
Fonte: Da autora.

De acordo com os histogramas presentes na Figura 20, verifica-se que a variação de tamanho das partículas de TiO₂ SG é muito maior do que das TiO₂ PP. TiO₂ SG apresenta duas populações de tamanho de partículas. A população principal possui tamanho de 20 a 100 nm (97%) e a outra de cerca de 500 nm. A população secundária corresponde a aglomerados provavelmente originados do processo de nucleação e crescimento de partículas durante síntese e tratamento térmico. Os tamanhos de partícula de TiO₂ PP se apresentam bem menores, variando de 8 a 38 nm. No entanto, TiO₂ PP e TiO₂ SG possuem valores similares de área específica.

Delekar et al. (2012), por SG, obtiveram partículas com dimensões variando de 7 a 12 nm, menores que as encontradas no presente trabalho. Valores próximos aos de Delekar et al. (2012) de tamanhos médios de partículas de TiO₂ foram obtidos por Bahadur, Jain e Pasricha (2011), na faixa de de 16 a 19 nm, também por SG. Tratamentos térmicos similares, foram empregados para ambos os estudos mencionados, de 500 °C/5 h em Delekar et al. (2012) e 550 °C/2 h em Bahadur, Jain e Pasricha (2011), o que pode ter influenciado em valores de tamanhos de partículas próximos entre si.

O diâmetro de partícula médio do TiO₂ encontrado, utilizando o método dos PP, em Nascimento et al. (2012) foi de 15 nm, dimensão bastante compatível com as obtidas neste trabalho, mesmo com distinta temperatura de tratamento térmico, 450 °C/1 h. Vargas et al. (2011), por sua vez, por essa mesma metodologia, observaram partículas de TiO₂, obtidas por diferentes tratamentos térmicos, de formatos também irregulares, com bordas suaves e tamanhos aproximados a 10 nm.

O tamanho médio de partícula dos óxidos sintetizados se mostrou diretamente relacionado com suas respectivas áreas superficiais. De acordo com as considerações feitas e

os resultados expostos, é possível observar essa relação, em que os óxidos que apresentaram maior área específica, TiO₂ PP, ZnO SG e SiO₂ PP, apresentaram menor tamanho de partícula.

A Figura 21 ilustra os espectros FTIR das amostras de ZnO obtidas por meio dos dois métodos de síntese.

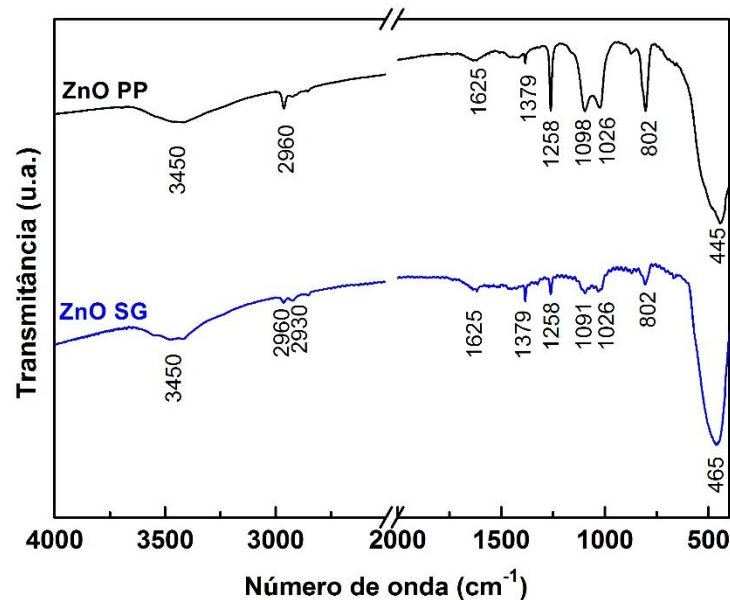


Figura 21 - Espectro FTIR de ZnO PP e ZnO SG.
Fonte: Da autora.

Nestes espectros, é possível observar bandas intensas atribuídas às vibrações de estiramento da ligação Zn-O que aparecem na região de 445 e 465 cm⁻¹ (GIRALDI et al., 2011). As bandas largas observadas na região de 3450 cm⁻¹ e também as em torno de 1625 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações do grupo O-H. As bandas observadas em 2960 e 2930 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos dos grupos C-H. As demais bandas observadas são relativamente mais intensas nos espectros das amostras ZnO PP do que na amostra ZnO SG, sendo que em 802 cm⁻¹ são observados os estiramentos O-C=O; e as bandas em torno 1026, 1091, 1098, 1258 e 1379 cm⁻¹ podem ser atribuídas a vibração C-O ou C-O-C (WAHAB et al., 2008).

A Figura 22 apresenta os espectros FTIR das amostras de SiO₂ SG e SiO₂ PP.

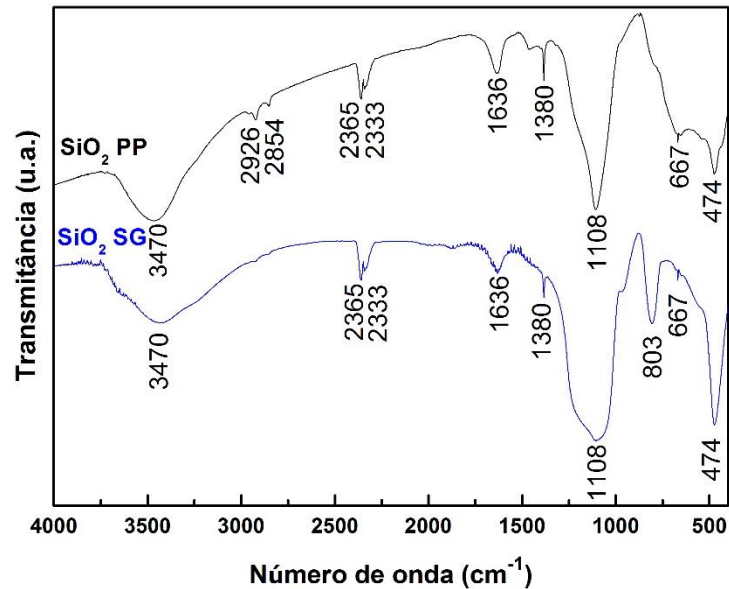


Figura 22 - Espectro FTIR de SiO₂ PP e SiO₂ SG.
Fonte: Da autora.

Os espectros obtidos apresentaram bandas típicas de sílica, localizadas em número de onda entre 474 e 1108 cm⁻¹. A banda mais pronunciada é localizada na região de 1108 cm⁻¹ que, são atribuídas aos estiramentos simétricos dos grupos Si-O-Si. A banda na região de 803 cm⁻¹ pode ser atribuída também ao estiramento simétrico do grupo Si-O-Si (KIM et al., 2014; LÓPEZ et al., 1999). As bandas em 474 cm⁻¹ correspondem a vibrações de ligação do Si-O-Si, enquanto que a em 667 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração do grupo Si-O. Já a banda observada em 1380 cm⁻¹ corresponde à ligação C-H. As bandas em 1636 e 3470 cm⁻¹ são associadas a vibrações de deformação e estiramento dos grupos OH e H-O-H de moléculas de água. As bandas em 2333 e 2365 cm⁻¹, por sua vez, são devido ao CO₂ presentes no ar. Já as bandas em 2854 e 2926 cm⁻¹ são características do estiramento assimétrico e simétrico do C-H₂.

A Figura 23 ilustra os espectros das amostras de TiO₂ obtidas pelos dois métodos de síntese. As bandas intensas observadas em 500 e 600 cm⁻¹ correspondem às ligações O-Ti-O (COSTA et al., 2006). Já a banda observada em 1380 cm⁻¹ corresponde à ligação C-H, a qual mostra-se relativamente mais intensa na amostra TiO₂ PP.

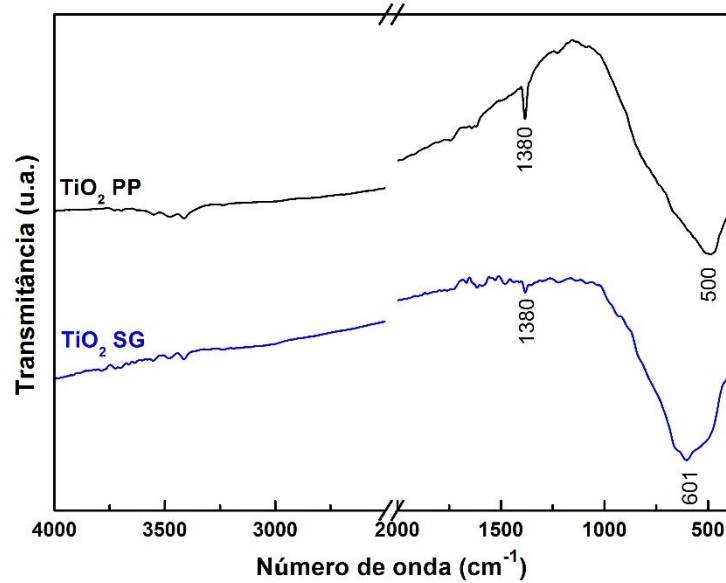


Figura 23 - Espectro FTIR de TiO_2 PP e TiO_2 SG.

Fonte: Da autora.

Segundo os resultados de FTIR, os materiais apresentaram, além dos grupos funcionais característicos de cada óxido, outros grupos contendo carbono e oxigênio, os quais indicam a presença de resíduos orgânicos dos precursores utilizados em ambos os métodos de síntese. Estes resíduos persistem mesmo após tratamento térmico.

A presença de espécies adsorvidas na superfície das partículas pode influenciar no seu crescimento, uma vez que estas espécies adsorvidas, por impedimento estérico, podem impedir um maior contato entre as partículas e, conseqüentemente, estas podem ter seu crescimento impedido (GIRALDI et al., 2012), acarretando em menor tamanho de partícula e maior área específica. Esse fato pode ser evidenciado na amostra TiO_2 PP, a qual apresentou grupo orgânico residual no espectro FTIR (1380 cm^{-1}) em maior intensidade do que TiO_2 SG ao mesmo tempo em que exibiu menor tamanho de partícula que TiO_2 SG, porém área específica próxima. Já no caso das amostras ZnO PP e ZnO SG, ambas apresentaram resíduos orgânicos em seus espectros.

Vale ressaltar, que além dos resíduos orgânicos poderem influenciar no crescimento das partículas, eles ainda podem competir com sítios ativos da superfície das partículas, podendo resultar em uma menor atividade fotocatalítica. Por outro lado, pode contribuir com a estabilidade das partículas em suspensão, como também favorecer a adsorção de íons metálicos. Este favorecimento pode ocorrer caso as espécies adsorvidas apresentem carga negativa, o que pode promover a interação com o íon positivo a ser adsorvido.

Uma vez que as técnicas discutidas anteriormente são complementares umas às outras, a Tabela 3 apresenta estes resultados agrupados a fim de compreender a influência do método de síntese nas propriedades dos óxidos.

Tabela 3 - Resumo dos resultados das caracterizações dos materiais sintetizados.

Amostra	Área específica (m²/g)	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)	Fase cristalina
<i>ZnO PP</i>	4	73	86	Wurtzita
<i>ZnO SG</i>	6	53	47	Wurtzita
<i>SiO₂ PP</i>	226	-	69	Amorfa
<i>SiO₂ SG</i>	6	-	620	Amorfa
<i>TiO₂ PP</i>	11	32	20	Anatase
<i>TiO₂ SG</i>	10	43	49	Anatase

Fonte: Da autora.

Quanto ao ZnO, o precursor acetato de zinco se mostrou um precursor favorável na obtenção da fase wurtzita, tanto em SG quanto PP. Além disso, ao comparar os dois métodos, o tamanho de cristalito é similar. No caso da síntese SG, a dissociação do sal em meio alcoólico permitiu total formação de Zn²⁺, e, com quantidade controlada de água, a ocorrência da hidrólise e policondensação com consequente formação de cristalitos na faixa de 53 nm. No caso do método PP, a distribuição homogênea dos cátions na estrutura polimérica permitiu, após tratamento térmico, formação de cristalitos na ordem de 73 nm. No entanto, verifica-se que as partículas obtidas por PP apresentaram maior dimensão do que obtidas por SG. Este resultado é justificado pela maior temperatura de tratamento térmico em que as partículas obtidas por PP foram submetidas, quando comparado ao método SG. Isto leva a ocorrência do processo de sinterização. De fato, a literatura reporta o fenômeno de sinterização de nanopartículas de ZnO tratadas termicamente a 500 °C (GIRALDI et al., 2011), o que evidencia que a temperatura de tratamento térmico promove ocorrência deste fenômeno.

No caso do SiO₂, o precursor TEOS também demonstrou um precursor adequado na obtenção de sílica amorfa nos métodos dos PP e SG, por meio de complexação do Si²⁺, no caso de PP, e hidrólise, policondensação hidrolítica ao redor de átomos de silício e posterior formação de grupos siloxanos intermediários, no caso de SG. O método SG proporcionou comportamento uniforme na dispersão e na distribuição de tamanho (FIGURA 16c), o que indica que as reações de hidrólise e policondensação foram adequadamente controladas. O

método PP, por sua vez, conduziu a menores tamanhos de partícula e, conseqüentemente, à maior área específica em relação ao SiO₂ SG.

Quanto ao TiO₂, o precursor isopropóxido de titânio foi favorável na obtenção da fase anatase em ambos os métodos de síntese para o TiO₂. No entanto, acredita-se que no processo SG tenha hidrólise sem controle, isto é, a adição de excesso de água, que provavelmente tenha proporcionado uma precipitação abrupta, o que pode ter tornado a síntese de difícil controle de tamanho de partículas. Conseqüentemente, o controle de tamanho de cristalitos e morfologia das partículas se torna difícil. De fato, ao comparar o tamanho de cristalitos e de partículas de TiO₂ obtidos por SG e PP, observa-se que o método PP promoveu a formação tanto de cristalitos quanto de partículas menores do que o mesmo material obtido por SG. Isto porque o método PP promove a complexação do metal (no caso Ti⁴⁺), o que permitiu maior controle da síntese e, conseqüentemente, formação de menores cristalitos. A formação destes menores cristalitos, por sua vez, permitiu a formação de menores partículas, apesar da maior temperatura de tratamento térmico em relação ao SG. Apesar da diferença de tamanhos de cristalitos e partículas, a área específica do TiO₂ obtida por ambos os métodos foi similar.

A análise do potencial zeta permite o conhecimento das cargas superficiais ao redor das partículas dos materiais e assim é possível a determinação da estabilidade dessas partículas quando em suspensões. Esta propriedade está relacionada com as atrações coulômbicas e forças de repulsão entre as partículas e as espécies presentes no meio. Essas informações são, juntamente com as de área específica, importantes no estudo da adsorção de íons metálicos.

Por meio da análise do gráfico de pH em função do potencial zeta de ZnO SG e ZnO PP (FIGURA 24) pode-se observar que estes materiais apresentam menor potencial em suspensão. A faixa de estabilidade para ZnO PP e ZnO SG, acima de +30 mV e/ou abaixo de -30 mV (HUNTER, 1981), foi verificada a partir de pH próximo a 10 para ambos os óxidos e o ponto isoelétrico (PI) apresentou-se em pH 3,2 e 3,5, respectivamente. No entanto, a ZnO SG apresentou um efeito anômalo entre os pHs 6 e 9. Neste caso, o potencial zeta aumentou para um valor máximo de +15 mV em pH 7,5.

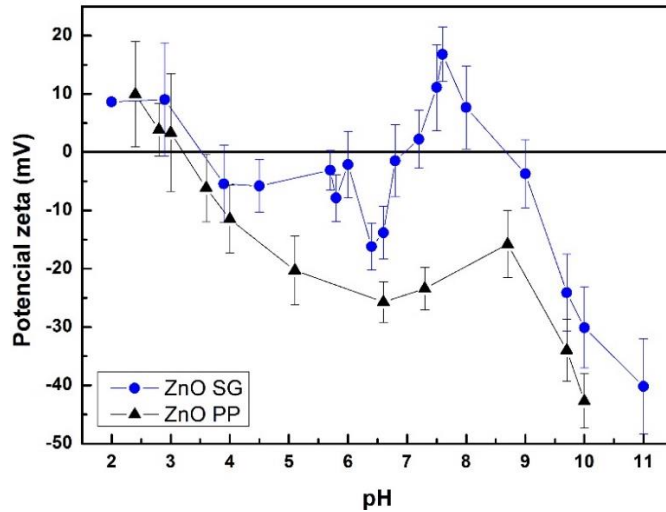


Figura 24 - Potencial zeta das partículas de ZnO.
Fonte: Da autora.

No estudo de Ba-Abbad et al. (2013), o ponto isoelétrico para partículas de ZnO sintetizadas por SG foi determinado em pH próximo a 9,1 para temperaturas de calcinação de 400, 500 e 600 °C, e apresentaram estabilidade em pH menor que 5 e maior que 10,5. No trabalho de Serier et al. (2011), ZnO foi sintetizado, via PP, com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos em atmosferas de ar e argônio. Neste estudo, a temperatura de tratamento térmico não alterou significativamente os valores do PI. Por outro lado, verificou-se que a atmosfera de tratamento térmico influenciou no PI (8,0 em atmosfera de argônio e 9,5 em ar). Isto devido à presença de diferentes cargas adsorvidas na superfície das partículas, oriundas da atmosfera.

Os resultados de potencial zeta para SiO₂ SG e SiO₂ PP podem ser visualizados na representação gráfica da Figura 25.

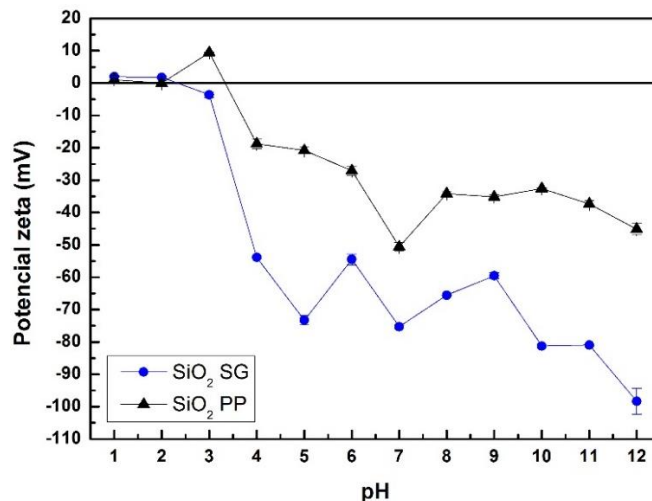


Figura 25 - Potencial zeta das partículas de SiO₂.
Fonte: Da autora.

As curvas referentes aos óxidos obtidos pelos dois métodos de síntese apresentam um perfil semelhante, porém o SiO_2 SG possuiu valor menor de potencial zeta, o que indica maior estabilidade em suspensão. O SiO_2 PP tem estabilidade em pH maior que 6, enquanto que SiO_2 SG, em pH maior que 3,5. Portanto pode-se afirmar que a estabilidade do último é maior. O ponto isoelétrico para esses dois materiais apresenta um valor de pH de aproximadamente 2,1 (FIGURA 25), valor condizente com dados obtidos na literatura (OH et al., 2010; PENKOVA et al., 2009). Verifica-se ainda, que em nenhuma faixa de pH este material apresenta potencial zeta positivo. Isto é, a carga superficial negativa é predominante nestes materiais.

A Figura 26 apresenta a curva de potencial zeta do TiO_2 PP e TiO_2 SG. Estas amostras exibiram ponto isoelétrico similares, em pH próximo a 4,2 e 4,8, respectivamente. As curvas relativas aos dois métodos, também neste caso, se assemelham, indicando que este material apresenta estabilidade em pH maior que 6 e em pH entre 2 e 3, como também apresenta caráter anfótero, característica atribuída ao fato de apresentarem estabilidade em potencial zeta positivo e negativo.

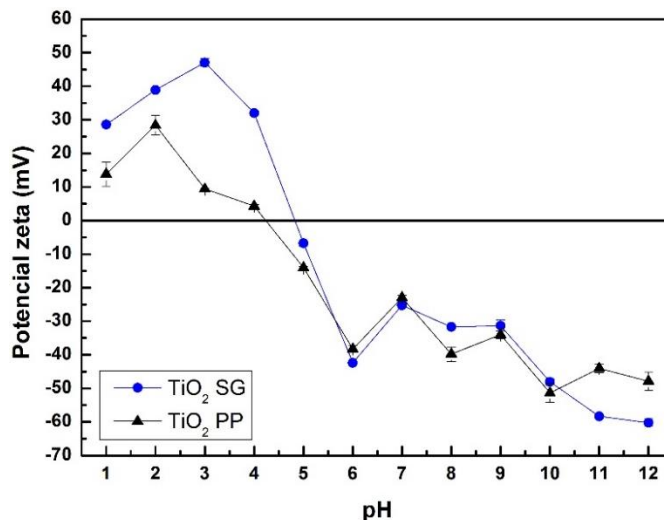


Figura 26 - Potencial zeta das partículas de TiO_2 .

Fonte: Da autora.

Soares et al. (2011) obtiveram nanopartículas de TiO_2 pelo método dos PP com PI em pH igual a 2,6, próximo ao determinado por Mourão, Malagutti e Ribeiro (2010), que sintetizaram TiO_2 pelo método dos PP com PI em pH igual a 2,4, porém distintos dos valores do presente estudo. Em ambos os estudos, as partículas foram submetidas a tratamento térmico de 450 °C. No presente estudo, TiO_2 PP foi submetido a tratamento térmico de 600 °C, ou seja, de maior temperatura, o que possivelmente promoveu um PI em pH maior.

Desta forma, fica claro que o método de síntese e condições de tratamento térmico, como atmosfera e temperatura, são fatores que influenciam na estabilidade das partículas. Isto porque a presença de espécies adsorvidas na superfície das partículas, ou, ainda, de defeitos como vacâncias, determina as características superficiais das partículas, como, por exemplo, carga superficial. Esta carga superficial, por sua vez, em interação com um meio líquido, pode tornar as partículas estáveis ou não em determinados pHs.

Os resultados acerca do potencial zeta e estabilidade dos óxidos podem ser resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados de potencial zeta e estabilidade dos óxidos.

Amostra	PI	Estabilidade
<i>ZnO PP</i>	pH = 3,2	pH > 9,5
<i>ZnO SG</i>	pH = 3,5	pH > 10
<i>SiO₂ PP</i>	pH = 2,1	pH > 6
<i>SiO₂ SG</i>	pH = 2,1	pH > 3,5
<i>TiO₂ PP</i>	pH = 4,2	pH > 6 e pH ≈ 2
<i>TiO₂ SG</i>	pH = 4,8	pH > 6 e pH ≈ 3

Fonte: Da autora.

6.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CORANTE E ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os materiais sintetizados foram utilizados em ensaios fotocatalíticos na degradação do corante Rodamina B (RB), sob radiação UVC, 100-290 nm (BALOGH et al., 2011). Similar experimento foi realizado na ausência de luz, para verificar possível fenômeno de adsorção das moléculas de RB na superfície das partículas dos óxidos. A Figura 27 ilustra resultados dos ensaios de adsorção.

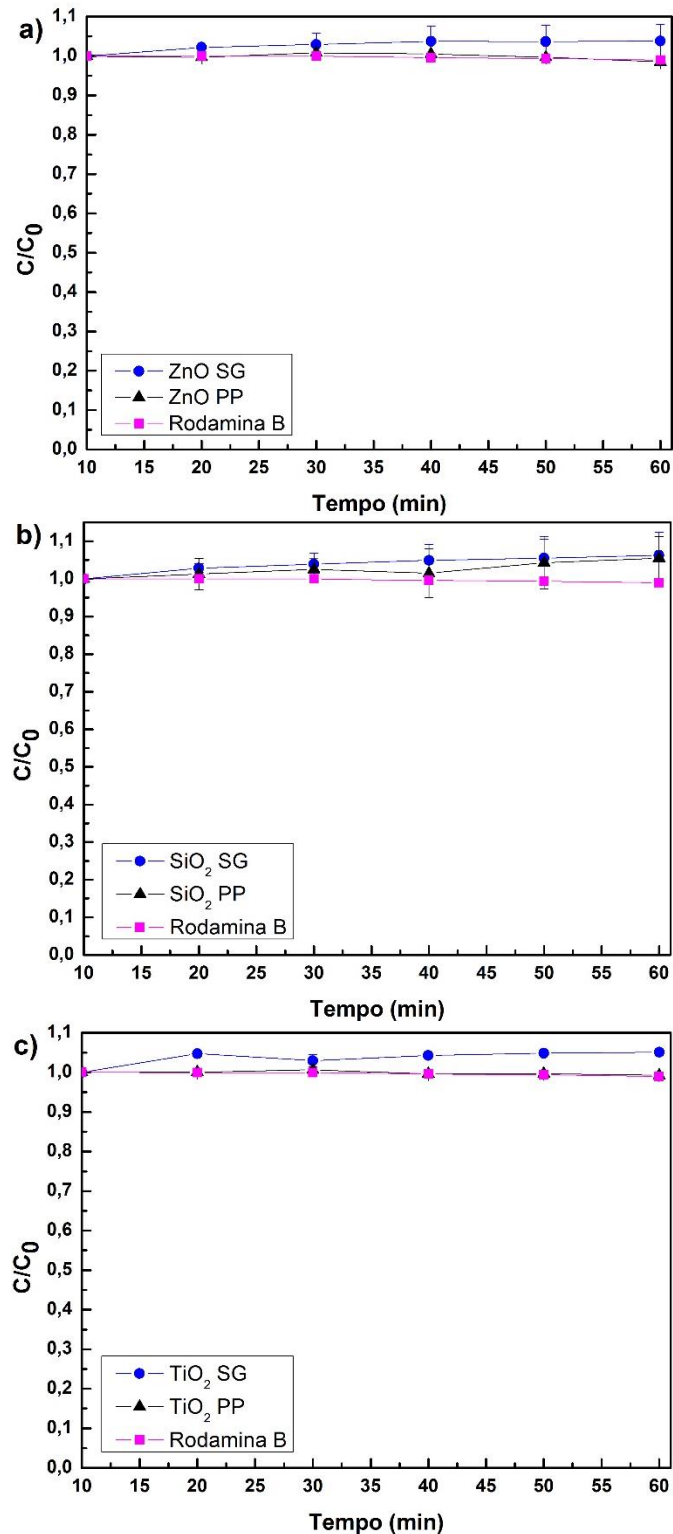


Figura 27 - Adsorção do corante RB relativa a a) ZnO, b) SiO₂ e c) TiO₂.
Fonte: Da autora.

Verifica-se que não ocorreu adsorção do corante na superfície das partículas. Além disso, também foram realizados experimentos sob radiação UVC da solução de RB sem os catalisadores, para verificação da ocorrência de fotólise. Estes resultados estão apresentados juntamente com os resultados de fotocatalise (FIGURAS 28 e 29). Verifica-se que ocorreu uma

pequena descoloração da solução na ausência de radiação UVC, podendo ser considerada desprezível. Isto indica que ocorreu pequena fotólise, mas que a fotocatalise ainda é necessária para promover a degradação de RB.

As Figuras 28 e 29 apresentam resultados dos ensaios fotocatalíticos utilizando os óxidos sintetizados supracitados, sob radiação UVC.

Observa-se que as amostras de ZnO e TiO₂ SG promoveram maior remoção de cor das soluções do que de SiO₂. Estes resultados são justificados pelo fato do ZnO e TiO₂ serem semicondutores (RAHMAN et al., 2013; WANG et al., 2012), promovendo a cinética de primeira ordem representada pela Figura 29.

Na Figura 28b pode-se observar que SiO₂ PP promoveu uma pequena degradação da RB, de cerca de 35% em 180 minutos, o que pode estar relacionada com alta área específica, associada ao possível fenômeno de sensibilização. Este fenômeno ocorre em moléculas que absorvem radiação (e conseqüentemente apresentam cor). Os fótons provenientes da radiação UVC promovem a migração de elétrons presentes nos orbitais HOMO para os orbitais LUMO. Estes elétrons entram em contato com a superfície da partícula do SiO₂, podendo, assim, reduzir espécies do meio aquoso promovendo a geração de radicais livres e, conseqüentemente, a degradação do corante (IM et al., 2011). Por outro lado, a baixa eficiência no processo de degradação de RB utilizando SiO₂ pode ser justificada pelo fato deste material não ser um semicondutor (CHO et al., 2014). Desta forma, a discussão continuará acerca dos resultados obtidos para ZnO e TiO₂.

De acordo com a Figura 28a, verifica-se que tanto ZnO SG quanto ZnO PP promoveram degradação de 88% do corante em 180 minutos. De acordo com os dados já discutidos anteriormente, ZnO SG apresentou tamanho de partícula bem menor e área específica semelhante ao ZnO PP (TABELA 3). No entanto, estes fatores não foram majoritários nas propriedades fotocatalíticas, uma vez que, apesar destas discretas diferenças, ambos apresentaram mesma eficiência fotocatalítica. Por outro lado, de acordo com resultados obtidos por FTIR (FIGURA 21), observou-se que ambas as amostras apresentam resíduos de síntese adsorvidos em sua superfície. Esses resíduos podem competir com os sítios ativos do fotocatalisador (GIRALDI et al., 2012) e, assim, prejudicar a eficiência da fotocatalise. Sendo assim, apesar da eficiência fotocatalítica ter sido significativa, poderia ter sido ainda melhor caso a superfície das partículas estivesse livre de resíduos de síntese.

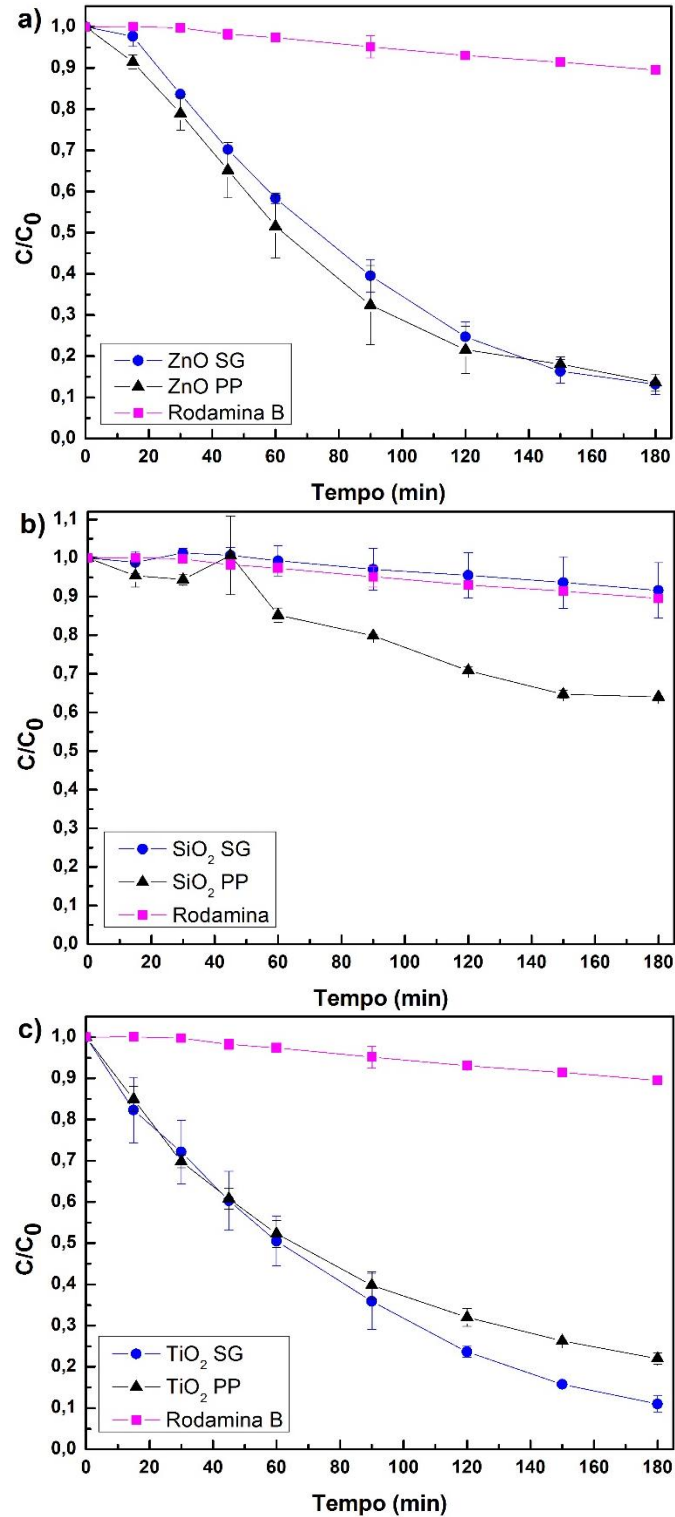


Figura 28 - Evolução da concentração relativa da RB em função do tempo de irradiação relativa a a) ZnO, b) SiO₂ e c) TiO₂.

Fonte: Da autora.

Em relação aos resultados de fotocatalise utilizando TiO₂ (FIGURA 28c), observa-se que TiO₂ SG promoveu degradação, em 180 min, de 90% do corante, enquanto TiO₂ PP degradou 80%. Apesar de TiO₂ PP apresentar menor tamanho de partícula e área específica

próxima ao do TiO_2 SG, esse material apresentou espécies C-H adsorvidas na superfície (FIGURA 23), o que possivelmente corresponde a resíduos de síntese. Esse fato pode ter proporcionado uma menor atividade fotocatalítica uma vez que esses resíduos são competidores de sítios ativos. TiO_2 SG também apresentou espécies adsorvidas em sua superfície, evidenciado em seu espectro da Figura 23, em 1380 cm^{-1} , porém em menor intensidade do que TiO_2 PP.

Nas Figuras 29a e 29b há a representação gráfica de $-\ln(C/C_0)$ versus t , obtidos a partir dos gráficos representados pelas Figura 28a e 28c, respectivamente. Analisando os perfis das curvas, uma cinética de primeira ordem pode ser observada para todos os casos, indicando que todas as degradações apresentam o mesmo mecanismo.

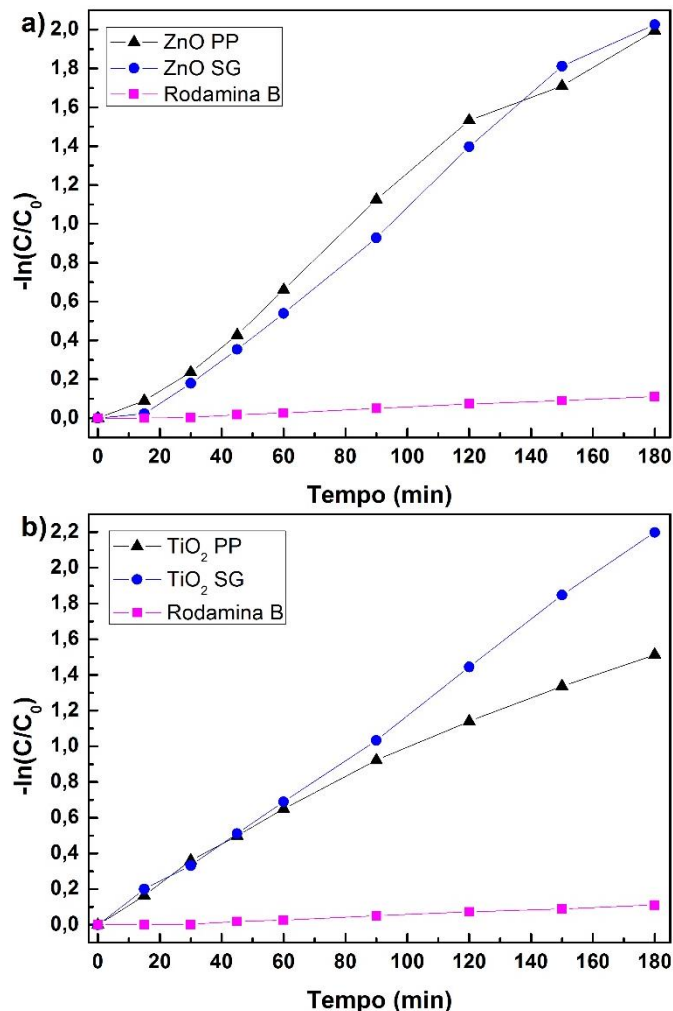


Figura 29 - Cinética de primeira ordem referente à degradação da RB para diferentes catalisadores: a) ZnO e b) TiO_2 .

Fonte: Da autora.

A Tabela 5 contém os valores de k' , obtidos a partir das Figuras 29a e 29b, e seus respectivos tempos de meia vida, calculados por meio das Equações 12 e 13, respectivamente.

Tabela 5 - Valores de k' , R^2 e $t_{1/2}$ das amostras, sob irradiação UVC.

Amostra	Irradiação UVC		
	k' (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
ZnO PP	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,988	56
ZnO SG	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,985	58
TiO ₂ PP	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,984	82
TiO ₂ SG	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,998	56

Fonte: Da autora.

Pode-se observar na Tabela 5 que, para o ZnO, as reações apresentaram valores de k' e $t_{1/2}$ bastante próximos, o que indica que ambos apresentam velocidade de reação e tempo de meia vida semelhantes.

Já os valores de k' e $t_{1/2}$ dos TiO₂ se mostraram relativamente distintos, se destacando o TiO₂ SG com o maior k' e, conseqüentemente, menor $t_{1/2}$, e portanto, com a maior velocidade de fotodegradação. Isso se deve ao fato do TiO₂ PP apresentar resíduos orgânicos adsorvidos em sua superfície em maior quantidade, como evidenciado anteriormente, ocasionando assim menor atividade fotocatalítica, mesmo apresentando menor tamanho de partícula e área específica semelhante. Ademais, vale dizer que o TiO₂ SG apresentou valores idênticos de k' e $t_{1/2}$ aos do ZnO PP e próximos aos do ZnO SG. Os três óxidos, portanto, podem ser considerados igualmente eficientes na degradação do corante em estudo.

6.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

O estudo da adsorção do Mn^{2+} foi um trabalho investigativo, no qual a primeira etapa consistiu na escolha da amostra mais promissora. Após a escolha desta amostra, foi feito um estudo de cinética e isoterma de adsorção. A sequência dos resultados é apresentada a seguir.

6.3.1 Estudo do pH

Os resultados dos ensaios de adsorção de Mn^{2+} com variação de pH para os óxidos do 1º e 2º TT são apresentados na Figura 30. O 2º TT foi realizado com o intuito de eliminar resíduos de síntese, constatados nas análises de FTIR para os materiais do 1º TT (FIGURAS 21-23), e investigar seu efeito nos ensaios de adsorção.

É evidente na Figura 30 que o pH possuiu grande influência na adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} , uma vez que ele influencia na carga superficial e estabilidade das partículas em suspensão. Para todas os materiais adsorventes testados, a adsorção mostrou-se relativamente maior nos pHs básicos 8 e 8,5. Isso decorre da carga superficial e estabilidade das partículas em suspensão (potencial zeta abaixo de -30 mV), que está presente, majoritariamente, em pHs maiores que 6 (TABELA 4), nos quais as partículas possuem superfície negativa (FIGURA 37), o que é favorável para que haja adsorção do Mn^{2+} . Vale ressaltar que não foi observada precipitação do Mn^{2+} nos pHs mais altos, fato comprovado pela medição da concentração da solução sem adsorvente (branco).

De acordo com a Figura 30, verifica-se que ZnO apresentou adsorção na ordem de 45% somente em pH 8,5. Abaixo deste pH, a adsorção não passou de 23%. Isto é, das três composições estudadas, o ZnO apresentou a menor adsorção. As amostras de TiO_2 e SiO_2 PP apresentaram maior adsorção em pHs acima de 8,0. Embora o SiO_2 SG tenha a maior estabilidade entre os óxidos aqui estudados (TABELA 4), o seu resultado de adsorção não está entre os melhores para nenhum pH em específico. Ademais, os maiores valores médios de adsorção, relativos aos seis pHs em questão, foram apresentados majoritariamente pelos óxidos sintetizados pelo método PP.

No geral, os óxidos do 1º e 2º TT apresentaram curvas de adsorção com mesma tendência de comportamento entre si, para ZnO, SiO_2 e TiO_2 (FIGURA 30). No entanto, os melhores resultados de adsorção foram exibidos pelos óxidos do 1º TT para os três óxidos em questão, na maioria dos pHs estudados.

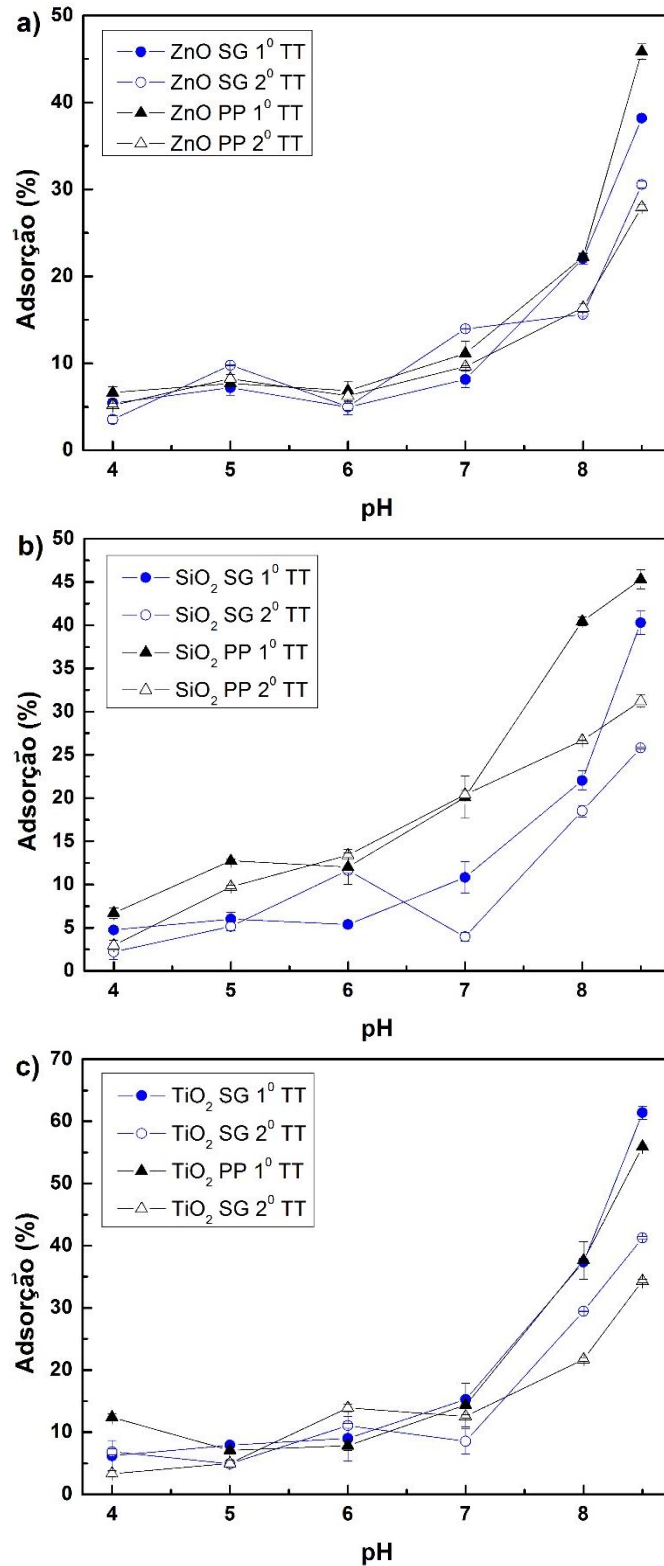


Figura 30 - Efeito do pH na adsorção de íons de Mn^{2+} para os óxidos sintetizados por SG e PP: a) ZnO, b) SiO_2 e c) TiO_2 do 1^o e 2^o TT. Condições: 1 g/L de adsorvente, 1 h de tempo de contato e 2 mg/L de Mn^{2+} .

Fonte: Da autora.

Considerando o ZnO, SiO_2 e TiO_2 do 1^o TT apresentaram espécies adsorvidas em sua superfície (FIGURAS 21-23) para ambos os métodos de síntese, tais espécies podem ter

favorecido o fenômeno de adsorção. Essas espécies, provenientes de carboxilas (FIGURAS 21-23), apresentam carga negativa, podendo assim contribuir com a adsorção do íon de Mn^{2+} . Com o aumento da temperatura e/ou tempo do tratamento térmico e consequente eliminação de resíduos orgânicos, pode ter ocorrido aglomeração e crescimento de partículas (GIRALDI et al., 2012), os quais, por sua vez, podem ter influenciado na diminuição da área específica das partículas, fator que desfavorece a adsorção. No entanto, estas hipóteses não foram investigadas por meio de caracterizações dos óxidos do 2º TT, uma vez que suas capacidades de adsorção se apresentaram abaixo das do 1º TT.

Já que os melhores resultados de adsorção de Mn^{2+} foram correspondentes a óxidos do 1º TT, conforme exposto anteriormente, as discussões seguintes serão referentes a esses óxidos.

De uma maneira geral, TiO_2 SG proporcionou o maior valor médio de adsorção, em pH 8,5 (61,41%). No entanto, observa-se que o SiO_2 PP apresentou boa adsorção tanto em pH 8,0 quanto em pH 8,5, isto é, em uma maior faixa de pH. Além disso, entre os materiais analisados, o SiO_2 PP apresentou área específica em torno de 50 vezes maior em relação aos outros materiais, como também maior volume de poro (TABELA 2) e maior estabilidade em suspensão, com predomínio de carga superficial negativa (TABELA 4).

Desta forma, SiO_2 PP foi a amostra selecionada para o estudo de cinética e isoterma de adsorção do Mn^{2+} , e o pH de estudo escolhido foi 8,5. Vale ressaltar que estudos já existentes na literatura reportam que esta faixa de pH promove melhor adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} . Nos estudos de Liang et al. (2000), os quais utilizaram nanopartículas de dióxido de titânio, e Akhbarizadeh, Shayestefar e Darezereshki (2013), os quais utilizaram nanopartículas de maghemita, de adsorção e remoção de manganês, respectivamente, foram encontrados pHs ótimos similares, de 8 e 8,5 respectivamente.

6.3.2 Estudo da concentração de adsorvente

A Figura 31 apresenta a porcentagem de adsorção de Mn^{2+} em função da concentração de SiO_2 PP em suspensão.

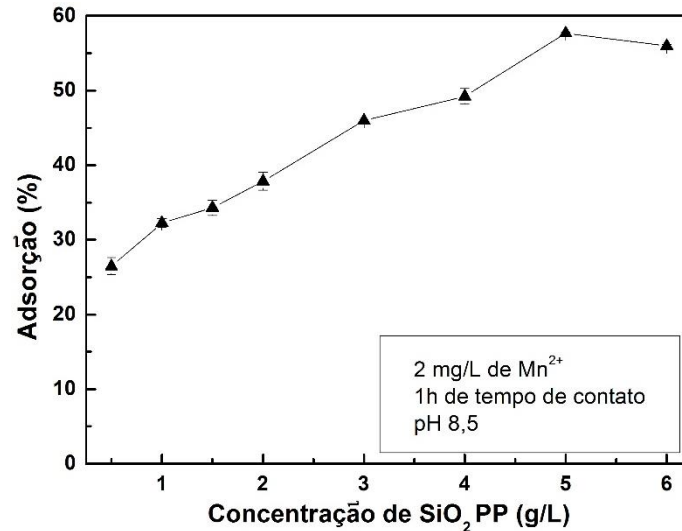


Figura 31 - Efeito da concentração de SiO₂ PP na adsorção de íons de Mn²⁺.
Fonte: Da autora.

De acordo com a representação gráfica da Figura 31 é possível afirmar que a adsorção se apresentou maior com o aumento da concentração do material adsorvente, SiO₂ PP. No entanto, observa-se que na concentração de 5 g/L foi atingida a máxima adsorção de Mn²⁺, de 57,68%. Em 6 g/L verifica-se que a porcentagem de adsorção se manteve praticamente constante, chegando a 55,96%. A estabilização da adsorção após 5 g/L é provavelmente advinda do fato de que o aumento da concentração de adsorvente pode promover maior número de choques entre as partículas, dificultando, assim, o processo de adsorção em suas superfícies.

Considerando-se que a concentração de 5 g/L de SiO₂ PP resultou na maior adsorção de Mn²⁺, esta foi a concentração escolhida para ser fixada nos demais ensaios de adsorção estudados.

6.3.3 Estudo cinético

O estudo cinético de adsorção de íons metálicos de Mn²⁺, no qual se pode observar o efeito do tempo de contato entre a solução de Mn²⁺ e o adsorvente SiO₂ PP, pode ser visualizado na Figura 32. Com o passar do tempo a adsorção de Mn²⁺ aumentou, até que alcançou a seu valor máximo em 150 min, de 74,45%.

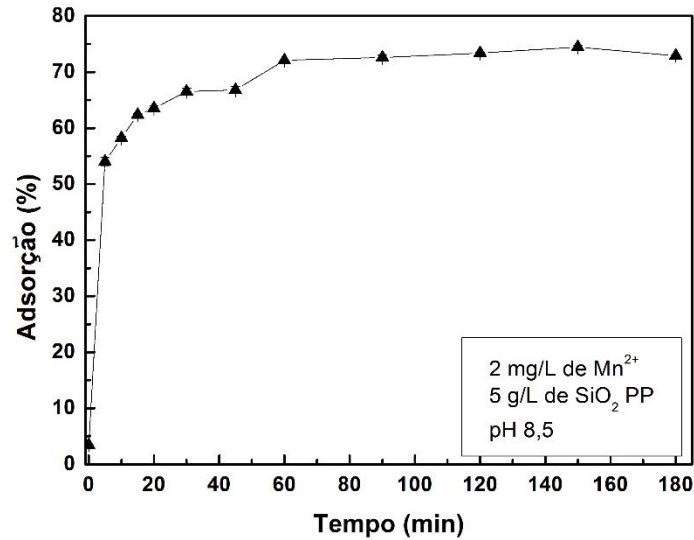


Figura 32 - Cinética de adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} .
Fonte: Da autora.

Observa-se que em 60 min é atingido o equilíbrio de adsorção/dessorção, dado que após esse tempo a porcentagem de adsorção permanece constante. Portanto, pode-se dizer que o tempo de 60 min previamente estipulado nos ensaios anteriores foi adequado para os estudos do atual trabalho. Entretanto, para garantir o equilíbrio adsorção/dessorção, o tempo de contato eleito para o estudo de isoterma foi de 90 min.

6.3.4 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção contida na Figura 33 representa a adsorção de Mn^{2+} em função de sua concentração e segue o modelo de Langmiur (LANGMUIR, 1918; TREYBAL, 1980). Observa-se que com o aumento da concentração de material adsorvente (C_e), há o aumento da quantidade de íons metálicos de Mn^{2+} adsorvida por grama de adsovente (Q_e).

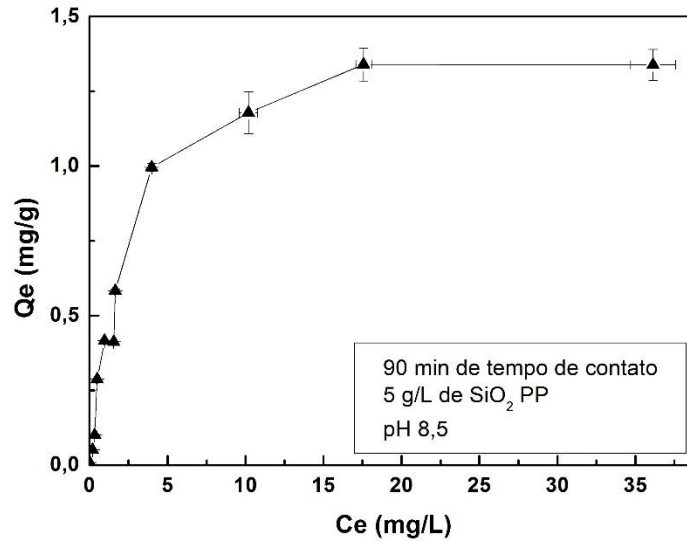


Figura 33 - Isoterma de adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} .
Fonte: Da autora.

O maior valor de Q_e apresentado por SiO_2 PP, de acordo com a isoterma de adsorção (FIGURA 33), foi de 1,34 mg/g em um tempo de contato de 90 min, 5 mg/L de concentração de adsorvente e pH 8,5.

A Figura 34 apresenta a linearização da isoterma de adsorção (FIGURA 33) segundo o modelo de Langmuir para adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} .

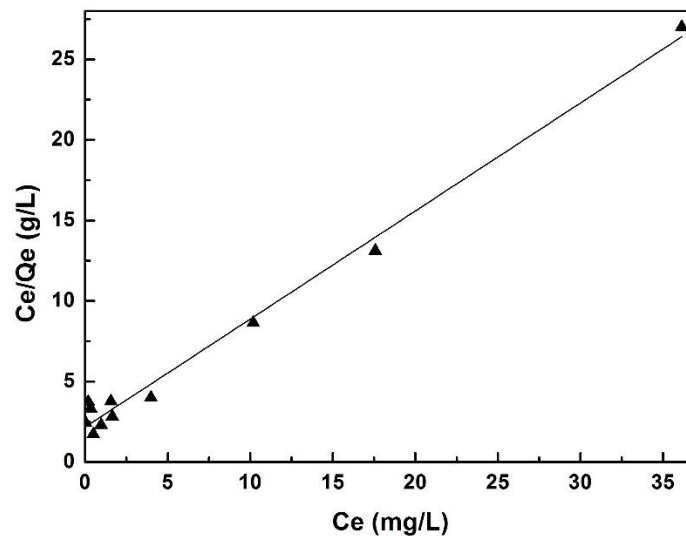


Figura 34 – Linearização da isoterma de adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} .
Fonte: Da autora.

R_L foi calculado, utilizando-se a Equação 16, a partir dos valores de K_l e Q_m (TABELA 6) obtidos por meio da equação da reta do gráfico contido na Figura 34, $y = 0,6705x + 2,1739$. O valor de R_L está entre o intervalo de 0 e 1 (TABELA 6), o que indica que a adsorção é favorável.

Tabela 6 - Condições utilizadas nos ensaios, constantes da isoterma de Langmuir de adsorção de Mn^{2+} e fator de separação.

pH	Concentração de SiO_2 PP (g/L)	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	R_L
8,5	5	0,31	1,49	0,988	0,985

Fonte: Da autora.

Por meio da análise da Figura 34 e pelo valor de R^2 (TABELA 6), pode-se observar que os dados experimentais se ajustaram ao modelo linear de Langmuir, ou seja, a adsorção ocorre em monocamadas e trata-se de adsorção química. Esse fenômeno, possivelmente, está associado aos microporos (TABELA 2) apresentados por esse material, que impedem a formação de multicamadas adsorvidas.

Savova et al. (2003) avaliaram a influência da textura e propriedades de superfície de carvão ativado na adsorção de íons de Mn^{2+} em solução aquosa e reportaram valores de Q_m e K_L , variando de 4,76 a 10,20 mg/g e 0,55 a 1,12 Lmg⁻¹, respectivamente. Esses valores indicam que os carvões ativados apresentaram maior capacidade máxima de adsorção do que o SiO_2 PP estudado no presente trabalho. Porém, essa maior capacidade adsorptiva pode estar associada às altas áreas superficiais (109 a 1175m²/g) e volume de poro (0,275 a 0,838cm³/g) apresentada por esses materiais.

Analisando-se os resultados dos estudos de adsorção realizados, pode-se dizer que SiO_2 PP apresentou potencial de adsorção de Mn^{2+} satisfatório, considerando que se tratam de estudos investigativos. Porém, ponderando a nível de aplicação, o SiO_2 PP apresenta vantagens, como separação simples da suspensão, síntese simples e rápida e alta área específica. Esta última, quando aliada a outras técnicas, como modificação de superfície, podem contribuir para gerar resultados ainda melhores de adsorção de íons metálicos.

7 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados do presente trabalho, pode-se afirmar que os métodos de síntese dos PP e SG permitiram a obtenção de partículas de ZnO, TiO₂ e SiO₂. Ambas as metodologias resultaram nas mesmas fases cristalinas para TiO₂ e ZnO, e amorfa para SiO₂. Para o TiO₂ e ZnO, o método dos PP repercutiu em similar área específica e menor tamanho médio de partícula. Ainda, nas duas metodologias, foram identificados resíduos orgânicos de síntese.

As amostras foram obtidas em escala nanométrica, exceto SiO₂ SG que apresentou tamanho de partículas de 620 nm. Por outro lado, as amostras apresentaram baixa área específica, exceto SiO₂ PP que apresentou área de 226 m²/g. ZnO PP e ZnO SG e TiO₂ SG se sobressaíram nos ensaios fotocatalíticos com degradação do corante RB de aproximadamente 90%. Constatou-se que o TiO₂ PP proporcionou menor degradação e atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂ SG por possuir maior quantidade de resíduos orgânicos em sua superfície.

Os resultados dos ensaios de adsorção de Mn²⁺ revelaram a influência exercida pelo pH, concentração de adsorvente e adsorvato, e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato. Maiores valores de adsorção foram exibidos em pHs básicos, 8 e 8,5 para ZnO, SiO₂ e TiO₂, indicando o potencial de adsorção dos óxidos sintetizados. O método dos PP e o 1° TT proporcionaram, no geral, melhores adsorções.

SiO₂ PP 1° TT se destacou na adsorção de Mn²⁺, o que pode estar relacionado com sua alta área específica, volume e tamanho médio de poro e estabilidade em suspensão com presença de cargas negativas. No estudo de isoterma, o valor de Q_m foi de 1,49 mg/g para as condições ótimas de 90 min de tempo de contato, 5 mg/L de concentração de adsorvente e pH 8,5.

Enfim, o presente trabalho permitiu evidenciar que os materiais em estudo podem ser multifuncionais, uma vez que apresentaram aplicabilidade tanto em fotocatalise quanto em adsorção de íons metálicos.

8 TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se realizar estudos de variação de pH, concentração de adsorvente, cinética e isoterma de adsorção de íons metálicos de Mn^{2+} para os demais óxidos do 1º TT. Analisar os efeitos da temperatura na adsorção de íons de Mn^{2+} para esses óxidos, inclusive para SiO_2 PP do 1º TT, e investigar seus potenciais de dessorção e reutilização. Ademais, tem-se o intuito de avaliar o potencial de adsorção de outros íons metálicos utilizando os materiais mencionados.

Especificamente para estudos de adsorção de Mn^{2+} utilizando TiO_2 PP e SG tem-se o intuito de dar continuidade em trabalhos de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. et al. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. **Desalination**, v. 247, n. 1-3, p.636-646, out. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2009.01.007.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p.84-88, fev. 2004. DOI: 10.1590/s0100-40422004000100018.
- AKHBARIZADEH, R.; SHAYESTEFAR, M. R.; DAREZERESHKI, E. Competitive Removal of Metals from Wastewater by Maghemite Nanoparticles: A Comparison Between Simulated Wastewater and AMD. **Mine Water and The Environment**, v. 33, n. 1, p.89-96, nov. 2013. Springer Nature. DOI: 10.1007/s10230-013-0255-3.
- AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p.1784-1790, 2008. DOI: 10.1590/s0100-40422008000700033.
- ARAÑA, J. et al. Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p.346-354, 11 out. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.08.011.
- ARSHAD, M. et al. Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 33, p.8378-8381, ago. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.047.
- ASEFA, T.; TAO, Z. Mesoporous silica and organosilica materials — Review of their synthesis and organic functionalization. **Canadian Journal Of Chemistry**, v. 90, n. 12, p.1015-1031, dez. 2012. Canadian Science Publishing. DOI: 10.1139/v2012-094.
- AZAM, A. et al. Formation and characterization of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, n. 1-2, p.399-402, abr. 2010. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.028.
- BA-ABBAD, M. M. et al. The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p.63-70, fev. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.076.
- BAHADUR, N.; JAIN, K.; PASRICHA, R. Selective gas sensing response from different loading of Ag in sol-gel mesoporous titania powders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 159, n. 1, p.112-120, nov. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.snb.2011.06.058.
- BALOGH, T. S. et al. **Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção**. Anais Brasileiros de Dermatologia, v. 86, n. 4, p. 732-742, 2011.

BARROS, B. S. et al. Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. **Inorg Mater**, v. 42, n. 12, p.1348-1351, dez. 2006. Pleiades Publishing Ltd. DOI: 10.1134/s0020168506120119.

BARROW, G. M. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Reverté Ltda, 1982.

BELTRÁN, J. J.; BARRERO, C. A.; PUNNOOSE, A. Understanding the role of iron in the magnetism of Fe doped ZnO nanoparticles. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 23, p.15284-15296, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: 10.1039/c5cp01408e.

BELYAKOV, A. V.; KULIKOV, N. A. Production of nanopowders of yttrium-aluminum garnet by the Pechini method. **Refract Ind Ceram**, v. 52, n. 1, p.61-62, maio 2011. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11148-011-9366-1.

BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 18, n. 1, p.58-67, set. 2015. Bimestral. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/HRAAS_1.pdf>. Acesso em: 26 set. 2016.

BOŽIĆ, D. et al. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p.684-692, nov. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.055.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 9, n. 2, p.60-73, jul. 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/431/309>>. Acesso em: 20 set. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA n. 430**, de 13 de maio de 2011.

BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p.228-236, jul. 2010. DOI: 10.1590/s0366-69132010000300004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p.309-319, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/ja01269a023.

CAO, C. et al. Characterization of non-conductive materials using field emission scanning electron microscopy. **Seventh International Symposium on Precision Mechanical Measurements**, p.1-7, 26 jan. 2016. SPIE-Intl Soc Optical Eng. DOI: 10.1117/12.2211862.

CHANG, H. et al. Application of scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: FE-SEM, ESEM-EDS, and EDS mapping for studying the characteristics of topographical microstructure and elemental mapping of human cardiac calcified deposition. **Anal Bioanal Chem**, v. 406, n. 1, p.359-366, 8 nov. 2013. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s00216-013-7414-z.

CHEN, K. J. et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p.5791-5795, jul. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.080.

CHO, H. W. et al. Effects of size and interparticle interaction of silica nanoparticles on dispersion and electrical conductivity of silver/epoxy nanocomposites. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 15, 21 abr. 2014. AIP Publishing. DOI: 10.1063/1.4871669.

COLLARD, X. et al. Synthesis of novel mesoporous ZnO/SiO₂ composites for the photodegradation of organic dyes. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 184, p.90-96, jan. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.09.040.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p.255-259, dez. 2006. DOI: 10.1590/s0366-69132006000400007.

CRUZ, L. H. et al. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p.1270-1274, 2010. DOI: 10.1590/s0100-40422010000600010.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. London: AddisonWesley, MA, 1956.

DAVIS, W. M. et al. Quantitative Fourier transform infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p.2913-2928, maio 1999. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0045-6535(98)00486-x.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELEKAR, S. D. et al. Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 263, p.536-545, dez. 2012. Elsevier DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.09.102.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p.309-314, dez. 2004. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.028.

GAO, Y. et al. Adsorption of cadmium on anatase nanoparticles effect of crystal size and pH. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p.9585-9593, out. 2004. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/la049334i.

GILLISPIE, E. C. et al. Soil weathering as an engine for manganese contamination of well water. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 18, p.9963-9971, 20 set. 2016. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/acs.est.6b01686.

GIRALDI, T. R. et al. Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 4, p.3635-3640, 1 abr. 2011. American Scientific Publishers. DOI: 10.1166/jnn.2011.3801.

GIRALDI, T. R. et al. Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2-3, p.505-511, out. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.07.018.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis. **Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, v. 86, n. 10, p.957-957, out. 1982. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/bbpc.19820861019.

GU, Y.; HUANG, J. Precise size control over ultrafine rutile titania nanocrystallites in hierarchical nanotubular silica/titania hybrids with efficient photocatalytic activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 33, p.10971-10981, 10 jul. 2013. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/chem.201300649.

GUO, B. et al. The antibacterial activity of Ta-doped ZnO nanoparticles. **Nanoscale Res Lett**, v. 336, n. 10, p.1-10, 21 ago. 2015. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1186/s11671-015-1047-4.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p.33-72, jan. 1990. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/cr00099a003.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p.171-180, 1995.

HOOD, R. D.; JONES, C. L.; RANGANATHAN, S. Comparative developmental toxicity of cationic and neutral rhodamines in mice. **Teratology**, v. 40, n. 2, p.143-150, ago. 1989. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/tera.1420400207.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms. **J. Environ. Eng.**, v. 132, n. 7, p.709-715, jul. 2006. American Society of Civil Engineers (ASCE). DOI: 10.1061/(asce)0733-9372(2006)132:7(709).

HU, J.; SHIPLEY, H. J. Regeneration of spent TiO₂ nanoparticles for Pb (II), Cu (II), and Zn (II) removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 8, p.5125-5137, 27 jan. 2013. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11356-013-1502-7.

HUNG, W. et al. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p.2205-2213, dez. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.07.079.

HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. Sydney: Academic Press, 1981.

IM, J. S. et al. Effects of multi-element dopants of TiO₂ for high performance in dye-sensitized solar cells. **Journal Of Alloys And Compounds**, p.573-579, nov. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.11.011.

JIA, C. et al. UV-TiO₂ photocatalytic degradation of landfill leachate. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 217, n. 1-4, p.375-385, 1 set. 2010. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11270-010-0594-7.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.734-738, out. 2004. DOI: 10.1590/s0100-40422004000500011.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. M.; MAMBA, B. B. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p.222-231, set. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.066.

KIM, I.; LEE, M.; WANG, S. Heavy metal removal in groundwater originating from acid mine drainage using dead *Bacillus drentensis* sp. immobilized in polysulfone polymer. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p.568-574, dez. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.05.042.

KIM, S. et al. Adsorption of Co(II) and Mn(II) ions on mesoporous silica SBA15 functionalized with amine groups. **Materials Transactions**, v. 55, n. 9, p.1494-1499, 2014. Japan Institute of Metals. DOI: 10.2320/matertrans.m2014128.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002. DOI: 10.1590/s0100-40422002000100014.

KUO, T. et al. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 21, p.5143-5147, out. 2007. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/cm071568a.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of The American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p.1361-1403, set. 1918. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/ja02242a004.

LE, V. H.; THUC, C. N. H.; THUC, H. H. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. **Nanoscale Res Lett**, v. 8, n. 1, p.1-10, 2013. Springer Nature. DOI: 10.1186/1556-276x-8-58.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o ensino médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 2, p.1-9, jun. 2012. DOI: 10.1590/s1806-11172012000200015.

LIANG, P. et al. Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 368, n. 6, p.638-640, nov. 2000. Springer Nature. DOI: 10.1007/s002160000546.

LIBANORI, R. et al. Effect of TiO₂ surface modification in Rhodamine B photodegradation. **J Sol-gel Sci Technol**, v. 49, n. 1, p.95-100, 15 ago. 2008. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s10971-008-1821-1.

LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p.608-613, out. 1998. DOI: 10.1590/s0100-40421998000500013.

LIN, L. et al. Surface area and pore size tailoring of mesoporous silica materials by different hydrothermal treatments and adsorption of heavy metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1-3, p.223-231, out. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.08.032.

LIU, J.; ZHAO, Z.; JIANG, G. Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 18, p.6949-6954, 15 set. 2008. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/es800924c.

LIZAMA, C. et al. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p.235-246, nov. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0920-5861(02)00222-5.

LÓPEZ, T. et al. Support effect on Cu–Ru/SiO₂ sol–gel catalysts. **Materials Letters**, v. 41, n. 6, p.309-316, dez. 1999. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0167-577x(99)00148-2.

LU, Q. et al. Discovery of environmental Rhodamine B contamination in paprika during the vegetation process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 19, p.4773-4778, 16 maio 2012. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/jf300067z.

MAHDAVI, S.; AFKHAMI, A.; MERRIKHPOUR, H. Modified ZnO nanoparticles with new modifiers for the removal of heavy metals in water. **Clean Techn Environ Policy**, v. 17, n. 6, p.1645-1661, 14 jan. 2015. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s10098-015-0898-9.

MAHDAVI, S.; JALALI, M.; AFKHAMI, A. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 8, 5 jul. 2012. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11051-012-0846-0.

MAHFOUZ, M. G. et al. Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: Equilibrium and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p.198-209, fev. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.061.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MARTÍNEZ, J. R. et al. Rietveld refinement of amorphous SiO₂ prepared via sol–gel method. **Materials Letters**, v. 60, n. 29-30, p.3526-3529, dez. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.03.044.

MILÃO, T. M. et al. Zn_{0.97}M_{0.03}O (M = Co, Fe, and V) pigments: thermal, structural, and optical characterization. **J Therm Anal Calorim**, v. 103, n. 3, p.873-877, 4 nov. 2010. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s10973-010-1107-z.

- MOLINA, R. et al. Potential environmental influence of amino acids on the behavior of ZnO nanoparticles. **Chemosphere**, v. 83, n. 4, p.545-551, abr. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.020.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p.284-292, jul. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.05.007.
- MURUGESAN, K. et al. Decolourization of reactive black 5 by laccase: Optimization by response surface methodology. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p.176-184, jan. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.04.020
- NASCIMENTO, G. S. et al. Evaluation of the catalytic activity of oxide nanoparticles synthesized by the polymeric precursor method on biodiesel production. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 23, p.3020-3026, 13 nov. 2012. Cambridge University Press (CUP). DOI: 10.1557/jmr.2012.349.
- NESTMANN, E; KOWBEL, D; ELLENTON, J. Mutagenicity in Salmonella of fluorescent dye tablets used in water tracing. **Water Research**, v. 14, n. 7, p.901-902, 1980. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0043-1354(80)90271-7.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.69-72, fev. 1998. DOI: 10.1590/s0100-40421998000100011.
- OH, M. et al. Preparation of monodispersed silica particles coated with ceria and control of coating thickness using sol-type precursor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 355, n. 1-3, p.1-6, fev. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.038.
- OLIVEIRA, M. C. et al. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p.188-190, abr. 2001. DOI: 10.1590/s0100-40422001000200007
- ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p.113-119, ago. 1997. DOI: 10.1590/s0366-69131997000300003.
- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **US Patent 3.330.697**, jul. 1967.
- PENKOVA, A. et al. Gold nanoparticles on silica monospheres modified by amino groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 3, p.530-534, jan. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.07.041.
- PERKAMPUS, H. H. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**. Berlin: Springer-verlag, 1992.

RAHMAN, I. A. et al. Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 32, n. 6, p.691-699, jan. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.05.004.

RAHMAN, Q. I. et al. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 91, p.170-174, jan. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.09.044.

RAO, K. S. et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 1, p.125-131, set. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.019.

RIBEIRO, P. C.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p.2035-2039, jan. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.115.

RIBEIRO, P. C. et al. Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Mat. Res.**, v. 16, n. 2, p.468-472, abr. 2013. . DOI: 10.1590/s1516-14392012005000176.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p.151-152, jan. 1967. International Union of Crystallography (IUCr). DOI: 10.1107/s0365110x67000234.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p.65-71, jun. 1969. International Union of Crystallography (IUCr). DOI: 10.1107/s0021889869006558.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.807-812, out. 2004. DOI: 10.1590/s0100-40422004000500021.

RODRIGUEZ, R. P. **Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. 2010. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

RONCONI, C. M. et al. Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1-2, p.435-438, out. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.060.

SAINT-EXUPÉRY, A. **O pequeno príncipe**. 12. ed. Rio de Janeiro: Editora Agir, 1966.

SAKTHIVEL, S. et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p.65-82, abr. 2003. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0927-0248(02)00255-6.

SANTOS, R. L. P. et al. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄ sintetizada por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.3, p.145-150,2011. ISSN 1809-8797. Disponível em:

<<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/230/220>>.
Acesso em: 28 dez. 2016.

SAVOVA, D. et al. The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. **Carbon**, v. 41, n. 10, p.1897-1903, jan. 2003. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00179-9.

SERIER, H. et al. Infrared absorptive properties of Al-doped ZnO divided powder. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 6, p.1523-1529, jun. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.03.041

SHANG, Y. et al. Sol-gel preparation and characterization of uniform core-shell structured LaInO₃: Sm³⁺/Tb³⁺@SiO₂ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p.837-844, jan. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.105.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007.

SOARES, G. B. et al. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p.287-294, ago. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.05.018.

SOUZA JUNIOR, I. G. et al. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 31, n. 6, p.1355-1365, dez. 2007. DOI: 10.1590/s0100-06832007000600014.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p.62-69, jan. 1968. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.

SUN, T.; QIU, J.; LIANG, C. Controllable fabrication and photocatalytic activity of ZnO nanobelt arrays. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 3, p.715-721, jan. 2008. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/jp710071f.

SUWANBOON, S. et al. Optical, photocatalytic and bactericidal properties of Zn_{1-x}La_xO and Zn_{1-x}Mg_xO nanostructures prepared by a sol-gel method. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p.5597-5608, jul. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.075.

TAN, L. et al. Removal of uranium (VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p.307-315, ago. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.110.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p.1830-1834, 2007. DOI: 10.1590/s0100-40422007000800007.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p.79-

83, abr. 1987. International Union of Crystallography (IUCr). DOI: 10.1107/s0021889887087090.

TILLER, K. G; SMITH, L. H. Limitations of EGME retention to estimate the surface area of soils. **Aust. J. Soil Res.**, v. 28, n. 1, p.1-26, 1990. CSIRO Publishing. DOI: 10.1071/sr9900001.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p.67-70, mar. 2006. Cambridge University Press (CUP). DOI: 10.1154/1.2179804.

TORRES, J. F. I. et al. **Cinética de las reacciones químicas**. Barcelona: Edicions de La Universitat de Barcelona, 2004.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1980.

TU, Y. et al. XANES evidence of molybdenum adsorption onto novel fabricated nano-magnetic CuFe₂O₄. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p.343-349, maio 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.084.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; AYGÜN, Ş.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 47, n. 3, p.113-118, jan. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.06.012.

VARGAS, M. A. et al. TiO₂ sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini): estructura de la resina intermedia. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, n. 5, p.267-272, 30 out. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.3989/cyv.352011.

WAHAB, R. et al. Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 461, n. 1-2, p.66-71, ago. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.029.

WALTER, J.; WEBER, J. R. **Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos**. 2. ed. Barcelona: Reverté S.A., 2003.

WANG, L. et al. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p.72-79, fev. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.088.

WANG, P. et al. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p.533-544, abr. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.034.

WANG, S. et al. Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol-gel technique. **Applied Surface Science**, v. 263, p.260-265, dez. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.09.040.

WEI, J. et al. Magnetic separation of uranium by CoFe_2O_4 hollow spheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 228-234, abr. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.035.

WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 2, p.149-151, abr. 1981. International Union of Crystallography (IUCr). DOI: 10.1107/s0021889881008996.

WILLIAMSON, G. K; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p.22-31, jan. 1953. Elsevier BV. DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.

XIA, K. et al. Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p.554-564, nov. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.060.

XIN, X. et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe_3O_4 nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p.132-140, mar. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.016.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 424, p.1-10, maio 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023.

YAO, X. et al. One-step and large-scale synthesis of anatase TiO_2 mesocrystals along [001] orientation with enhanced photocatalytic performance. **Crystengcomm**, v. 15, n. 47, p.10246-10254, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: 10.1039/c3ce41505h.

YU, B. et al. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption removal of lead and comparison of its adsorption with copper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p.83-94, jun. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0304-3894(01)00198-4.

YUAN, L. et al. Introduction of Bifunctional Groups into Mesoporous Silica for Enhancing Uptake of Thorium(IV) from Aqueous Solution. **Acs Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, n. 7, p.4786-4796, 9 abr. 2014. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/am405584h.

ZENG, S. et al. Magnetically separable $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p.218-228, dez. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2014.07.093.

ZHAO, X. et al. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p.164-174, ago. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.113.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.319-325, jun. 1998. DOI: 10.1590/s0100-40421998000300013.

APÊNDICE A - Difração de raios X (DRX)

Raios X se tratam de radiações eletromagnéticas de alta energia, com comprimentos de onda entre 0,5 e 2,5 Å. Quando raios X incidem sobre um material, a difração ocorre devido à existência de certas relações de fase entre duas ou mais ondas espalhadas, sendo que fases diferentes (BB') levam a interferências destrutivas, em que as amplitudes das ondas se subtraem, enquanto que fases iguais (AA') implicam em interferências construtivas, em que as amplitudes das ondas são somadas (CULLITY, 1956). Tais interferências podem ser observadas na Figura 35.

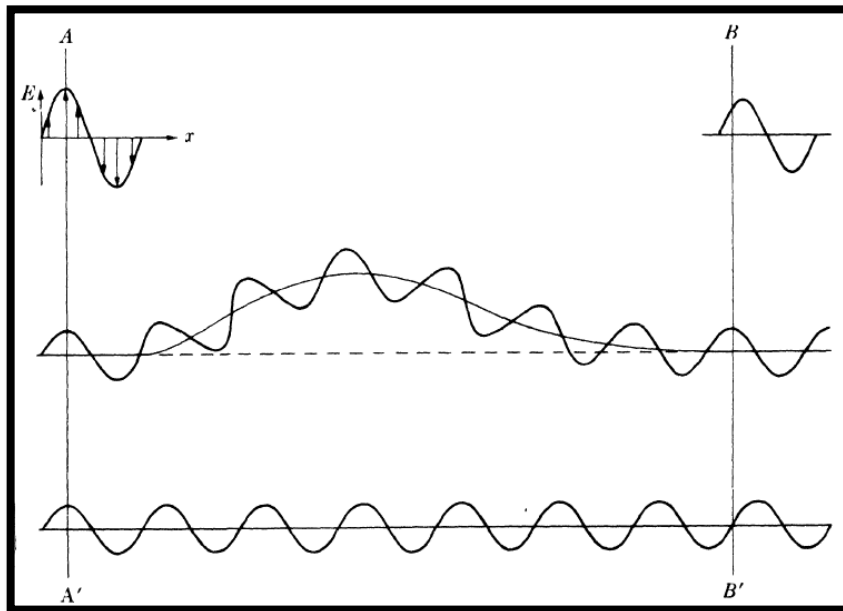


Figura 35 - Interferência construtiva (AA') e destrutiva (BB') entre ondas.
Fonte: CULLITY (1956, p. 79).

Dessa forma, a difração se configura, basicamente, em um fenômeno de dispersão no qual os átomos do material cristalino contribuem ao se dispor periodicamente numa rede, o que permite que os raios dispersos por eles tenham determinadas relações de fase. Para que haja a difração então, dois aspectos são essenciais, o movimento de onda capaz de proporcionar interferência dos raios X e de um conjunto de centros de dispersão, os átomos de um cristal. Assim, a difração somente ocorre quando o movimento das ondas é da mesma ordem de grandeza da distância de repetição entre os centros de dispersão, ou seja, os planos cristalinos (CULLITY, 1956), exigência que decorre da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (17)$$

em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes sobre o material, d é a distância entre os planos entre os átomos e θ é o ângulo de difração (CULLITY, 1956).

O tamanho de cristalito de um material pode ser estimado, a partir de um difratograma de raios X, pela equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (18)$$

na qual D é o tamanho de cristalito (nm; K trata-se de uma constante de valor igual a 0,94; λ é o comprimento de onda (nm), sendo que no caso da utilização do cobre, é de 0,154 nm; β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade do difratograma; e θ é o ângulo de Bragg (RAHMAN et al., 2013).

Além da equação de Scherrer, outros métodos de maior precisão são utilizados para refinamento e cálculo de tamanho de cristalito, entre eles o de Rietveld e Williamson-Hall. O método de Rietveld é principalmente utilizado quando há sobreposição de picos em um difratograma, fornecendo também informações sobre microdeformação. Assim, trata-se de um refinamento de estrutura (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969; SANTOS et al., 2011). O algoritmo envolvido no método é realizado por programas computacionais como TOPAS, DBWS e GSAS, que possuem diferentes funções de ajustes de dados.

O método de Rietveld consiste no ajuste do padrão de difração experimental com o padrão de difração teórico, calculado a partir de dados cristalográficos. Tal ajuste é feito por minimização dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas (y_{cal}) e observadas (y_{obs}) no i -ésimo θ , resultando no erro residual minimizado pelo programa, S_y , (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969; WILES; YOUNG, 1981):

$$S_y = \sum_i \frac{1}{\sqrt{y_{obs}}} (y_{obs} - y_{cal})^2. \quad (19)$$

A intensidade dos picos de difração calculada, y_{cal} , é obtida por:

$$y_{cal} = S_R \sum_p S_p A_b \sum_k |F(hkl)|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_s L_k P_k + y_{bi}, \quad (20)$$

em que: S_R é função de ajuste dos efeitos de rugosidade de superfície, que se encontra fora do somatório por ser característico do material e não de casa fase; S_p é o fator de escala da fase cristalina p de um material policristalino, sendo dado pela razão entre y_{cal} e y_{obs} ; Ab é um fator de absorção; $F(hkl)$ é o fator de estrutura dado por um número complexo e relacionado à amplitude da onda resultante; $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é função de perfil que se aproxima os efeitos das características instrumentais e do material; As é uma função de assimetria de perfil; L_k tem relação com os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; P_k é função de orientação preferencial; e y_{bi} tem relação com a radiação de fundo (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969; WILES; YOUNG, 1981).

Para o programa GSAS, S_R é dado por:

$$S_R = \frac{1 - A_{B_1}(\text{sen}(\theta))^{-1} - 1 - A_{B_2}(\text{sen}(\theta))^{-2}}{1 - A_{B_1} + A_{B_1}A_{B_2}}, \quad (21)$$

na qual A_{B_1} e A_{B_2} se tratam de parâmetros refináveis. Já o fator de absorção Ab é implementando de acordo com o deslocamento angular dos picos ($2\theta'$) em função de 2θ , conforme:

$$2\theta' = 2\theta + \sum_i \frac{f_i As}{tg(2\theta)} + S_s \cos\theta + T_s \text{sen}(2\theta), \quad (22)$$

em que T_s de transparência é o refinamento do fator de absorção, associada à absorção efetiva da amostra; f_i é função da magnitude da assimetria; e S_s está relacionado à correção da posição do material no porta amostra em relação à fonte de raios X e o detector (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969; WILES; YOUNG, 1981).

A função de perfil utilizada por GSAS é a Pseudo-Voigt modificada por Thompson, Cox e Hastings (1987), Φ_m :

$$\Phi_m = \eta L(\Gamma) + (1 - \eta)G(\Gamma), \quad (23)$$

na qual, Γ é o alargamento (largura do pico a meia altura) total do perfil provocado pelo alargamento Gaussiano (Γ_G) e Lorentziano (Γ_L) e η é o parâmetro de mistura, dado por:

$$\eta = 1,36603 \frac{\Gamma_L}{\Gamma} - 0,47719 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma}\right)^3. \quad (24)$$

Os alargamentos são calculados pelas seguintes equações:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0,2}, \quad (25)$$

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos\theta} + Ytg\theta, \quad (26)$$

$$\Gamma_G = \left(Utg^2\theta + Vtg\theta + W + \frac{Z}{\cos^2\theta} \right)^{0,5}, \quad (27)$$

nas quais: Z e Y que variam de acordo com $(1/\cos\theta)$ podem ser relacionados com o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer (EQUAÇÃO 18); os parâmetros U e X que variam com $tg\theta$ podem ser relacionados com a microdeformação de rede; e Z é a modificação realizada para o alargamento Gaussiano devido ao tamanho de cristalitos (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969; THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987).

Após o refinamento de parâmetros estruturais realizado pelo método de Rietveld, o gráfico do método de Williamson-Hall pode ser utilizado para calcular a microdeformação (ε) e tamanho de cristalito por meio da Equação 28, com a maioria dos parâmetros iguais aos da Equação 18 (WILLIAMSON; HALL, 1953).

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda}\text{sen}\theta. \quad (28)$$

Por meio de regressão linear, ε e D podem ser calculados a partir dos coeficientes angular ($4\varepsilon/\lambda$) e linear ($1/D$) do gráfico, respectivamente.

APÊNDICE B - Área específica por meio de isotermas de adsorção de N₂ segundo Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A área específica total (m²/g) de um material é resultado da soma entre as superfícies de exposição externa e interna das partículas. Para a determinação desta área são comumente utilizados métodos baseados na adsorção química de uma molécula orgânica polar (adsorvato) por meio da formação de uma monocamada sobre a superfície de um adsorvente (TILLER; SMITH, 1990, SOUZA JUNIOR et al., 2007).

Já para a determinação da área específica externa das partículas, um método largamente empregado é o que se baseia na adsorção física de moléculas não polares, comumente a molécula de N₂, na superfície externa da partícula, em baixa temperatura (SOUZA JUNIOR et al., 2007). Obtém-se, assim, isotermas de adsorção de N₂, que representam a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente de acordo com a concentração de equilíbrio do soluto, em baixa pressão. Então é possível se calcular a área específica de um material a partir da área ocupada pela molécula de N₂ e do volume de N₂ necessário para recobrimento de sua superfície em monocamada, por meio de isotermas de adsorção (GREGG; SING, 1982; SOUZA JUNIOR et al., 2007).

Construir isotermas de adsorção é de suma importância quando se deseja saber sobre a área específica e a estrutura porosa de um material, pois suas características influenciam no formato da isoterma obtida, que é função do tipo de porosidade do sólido. Brunauer, Emmett e Teller (1938), BET, foram pioneiros no estudo das formas das isotermas de adsorção, propondo uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de materiais sólidos, a equação de BET:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{(c-1)}{V_m c} \right] \frac{P}{P_0}, \quad (29)$$

em que P é a pressão do gás, P_0 corresponde à pressão de saturação de vapor na temperatura de adsorção, V é o volume total de gás adsorvido, V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada e c é o volume de gás requerido para formar a primeira camada unimolecular completa adsorvida, sendo dado pela expressão:

$$c = e^{\frac{(Q_1-Q_L)}{RT}}, \quad (30)$$

na qual, Q_1 é o calor de adsorção na primeira camada, Q_L corresponde ao calor molar de condensação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A construção de um gráfico de $P/V(P_0 - P)$ por P/P_0 origina uma reta com coeficientes angular e linear iguais a $(c - 1)/V_m c$ e $1/V_m c$, respectivamente, sendo possível, através deles, a obtenção de V_m . Desta forma, se pode calcular a área específica (A) de um material utilizando-se a seguinte equação:

$$A = \frac{N\sigma V_m}{v}, \quad (31)$$

em que, N é o número de Avogadro, σ é igual a área ocupada por uma molécula de gás e v é o volume molar do gás. Quando o gás nitrogênio é utilizado, A corresponde a $4,35V_m^{13}$ (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

APÊNDICE C - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de informações sobre morfologia e elementos químicos contidos em materiais de forma instantânea, sendo muito utilizada na análise de nanomateriais sólidos. Na MEV, um feixe de elétrons incide sobre a superfície do material, varrendo-a de ponto a ponto numa malha retangular e o sinal do detector é transmitido à uma tela catódica com varredura em sintonia com tal feixe. A imagem é formada a partir da amplificação do sinal resultante da interação entre o feixe incidente e o material. A imagem resultante ainda apresenta aparência de tridimensionalidade. Dentre os sinais utilizados para obtenção de imagens estão os elétrons secundários, retroespalhados, transmitidos, absorvidos e *Auger*, sendo os dois primeiros os mais utilizados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) trata-se de uma microscopia de alta resolução e permite a observação de nanoestruturas com resolução de cerca de até 1 nm. Além da alta resolução, esta microscopia ainda apresenta como vantagens em relação à MEV: grande profundidade de campo, alta riqueza de detalhes, fácil operação, melhor qualidade de imagem e maior sensibilidade (CHANG et al., 2013; CAO et al., 2016).

Os canhões de emissão de campo (*field emission gun* – FEG), por meio da aplicação de tensão, que gera um campo elétrico elevado, permitem a emissão de elétrons em temperatura ambiente. A superfície de incidência não deve conter nenhuma camada de contaminação para que haja emissão de elétrons, assim, utiliza-se alto vácuo na região do canhão, o que acarreta nas principais desvantagens desse equipamento: alto custo e dificuldade de operação (MANNHEIMER, 2002).

Por meio das imagens obtidas por MEV-FEG, bem como as por MEV, é possível se obter a distribuição de tamanho de partícula, utilizando-se a contagem de grãos.

APÊNDICE D - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação no infravermelho é um tipo de onda eletromagnética com comprimento de onda entre 730 e 10^5 nm no espectro eletromagnético. Na espectroscopia no infravermelho são produzidos espectros de absorção e/ou transmissão, em que o comprimento de onda da radiação incidente absorvida ou transmitida pode ser aferido (LEITE; PRADO, 2012).

Os átomos vibram em frequência específica que depende de suas massas e das forças elétricas de ligações interatômicas. Assim, cada molécula possui frequências características de vibração, absorvem ondas eletromagnéticas de determinadas frequências e geram então um espectro de absorção específico quando ocorre ressonância entre as frequências de vibração característica e a radiação infravermelha incidente. Dessa forma, é possível identificar e diferenciar distintas moléculas de acordo com o espectro gerado (LEITE; PRADO, 2012).

Na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, radiação com determinados comprimentos de onda é dividida em dois feixes, sendo um fixo e um móvel. Com a variação das distâncias percorridas por ambos os feixes, sequências de interferência destrutivas, ou seja, variações na intensidade de radiação são detectadas, obtendo-se assim, um interferograma. Este interferograma é convertido pela transformada de Fourier do domínio do tempo para o de frequências. A passagem da radiação por um material compreende uma larga faixa de energia, originando, assim, um espectro completo de infravermelho (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A espectroscopia FTIR tem uma série de vantagens em relação às técnicas mais tradicionais, entre elas, altas resoluções, menos ruídos, menor tempo de análise e maior rendimento energético (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007; DAVIS et al., 1999).

A técnica de espectroscopia no infravermelho está relacionada com às vibrações moleculares, ou seja, a vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia associada com a região do infravermelho no espectro eletromagnético. Quando ocorre absorção da radiação infravermelha pela molécula, há variação do momento de dipolo elétrico da molécula, o que ocasiona o seu movimento vibracional ou rotacional e origina os espectros (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

As vibrações moleculares se apresentam, basicamente, em dois tipos: vibrações de deformação axial (ν), ou estiramento, e de deformação angular (δ), conforme se pode observar na Figura 36. As deformações axiais podem ser simétricas ou assimétricas, e correspondem a oscilações radiais das distâncias entre os núcleos. Já as deformações angulares ocorrem devido

a mudanças dos ângulos entre as ligações e podem ser simétricas, tesoura no plano e sacudida fora do plano, ou assimétricas, balanço no plano e torção fora do plano (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

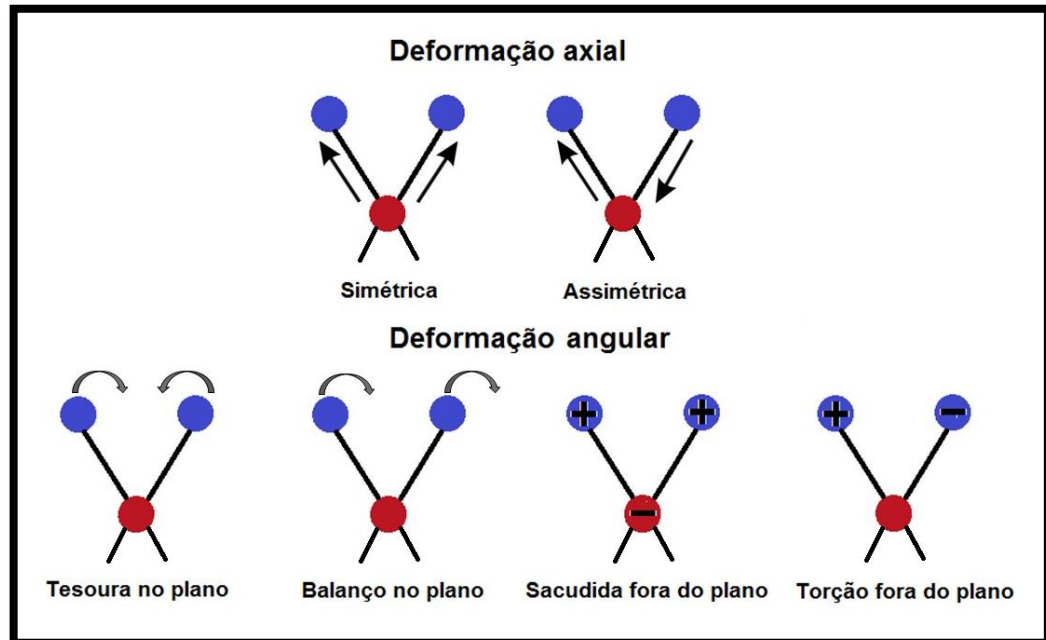


Figura 36 - Vibrações moleculares de deformação axial e angular. Os sinais de "+" e "-" representam movimentos para dentro e para fora do plano da figura, respectivamente.

Fonte: Da autora.

APÊNDICE E - Espectrofotometria UV-Vis

A espectrofotometria UV-Vis trata-se de uma técnica analítica muito utilizada devido, dentre outros fatores, ao seu custo relativamente baixo, facilidade de operação e interpretação de resultados, sensibilidade e grande aplicabilidade (OLIVEIRA et al., 2001).

Na espectrofotometria há absorção de radiação, nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético, por amostras que podem estar no estado gasoso, líquido ou sólido. A intensidade dessa absorção depende da estrutura eletrônica de cada molécula, o que justifica a ampla aplicação dessa técnica em várias espécies orgânicas e inorgânicas (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

Para medidas de absorção de radiação em comprimento de onda específico na espectrofotometria, a absorvância (A) é dada por:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc, \quad (32)$$

na qual: I_0 é a intensidade de radiação incidente; I é a intensidade de radiação transmitida pela amostra; ϵ é a absorvância molar, característica de cada espécie absorvente; b é o caminho percorrido pelo feixe através da amostra; e c é a concentração da espécie absorvente (PERKAMPUS, 1992; ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

APÊNDICE F - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

A espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*, AAS) tem sido largamente empregada na identificação de elementos presentes em baixas concentrações em materiais de interesse. A instrumentação básica empregada nessa técnica é composta por: fonte de luz para emissão do espectro do elemento de interesse; célula de absorção contendo uma chama para produção de átomos do material a ser analisado, por meio de nebulização; monocromador para dispersão da luz e seleção do comprimento de onda; detector para medir a intensidade de luz, transformá-la em sinal elétrico e amplificá-lo; e registrador que registra os resultados após o sinal ser processado. Os átomos do material absorvem energia luminosa emitida pela fonte de luz, em determinado comprimento de onda, e passam de seu estado fundamental para o excitado. A presença de maior número de átomos aumenta a quantidade de radiação absorvida e, assim, é possível se determinar a quantidade do elemento presente por meio da variação da quantidade de luz transmitida. A quantidade de radiação absorvida está associada à concentração do elemento de interesse (AMORIM et al., 2008; BORGES et al., 2015).

Na espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*, HR-CS AAS), a fonte de radiação empregada é uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão que permite intensidade de emissão cerca de 1 a 3 vezes maior do que das lâmpadas de cátodo oco, comumente utilizadas em técnicas de AAS. A HR-CS AAS utiliza um feixe duplo simultâneo, possível devido à utilização de um arranjo linear de dispositivo de carga acoplada (*charge coupled device*, CCD) como detector, e um monocromador de alta resolução *double-echelle* para a separação de linhas. Isso confere à essa técnica alto poder de resolução, melhor que 2 pm por pixel em 200 nm, e ainda possibilita a distinção de linhas espectrais, que não é possível nas técnicas convencionais de AAS. Essa distinção permite, por sua vez, a correção da intensidade da fonte, da absorção de fundo e de interferências ocasionadas devido à sobreposição de linhas e espectros. A utilização do sistema de feixe duplo simultâneo ainda possibilita a correção da transmissão da radiação, como nos gases de chama, por exemplo (AMORIM et al., 2008; BORGES et al., 2015).

Dentre outras vantagens, a técnica de HR-CS AAS possui condutância óptica superior devido à elevada intensidade de fonte de radiação, o que influencia na ótima razão sinal/ruído

que ela detém; capacidade de análise multielementar sequencial, rápida e automatizada, utilizando o detector adequado; e melhor desempenho na identificação de elementos em baixas concentrações em amostras complexas (AMORIM et al., 2008; BORGES et al., 2015).

APÊNDICE G - Potencial zeta

O potencial zeta pode ser descrito como a diferença de potencial entre a partícula e o plano situado entre a dupla camada elétrica e a suspensão. Trata-se da diferença de potencial entre o meio de dispersão e a fase estacionária do fluido ligada à partícula. A dupla camada elétrica é comprimida com o aumento da força iônica, assim, o potencial zeta diminui com o aumento dessa força (HUNTER, 1981; MOLINA et al., 2011).

Na Figura 37 pode-se observar a dupla camada elétrica gerada ao redor de uma partícula de carga negativa, a distribuição e concentração de íons. Na superfície da partícula há o potencial de superfície, na camada de Stern, o potencial de Stern e no plano entre a dupla camada elétrica e o fluido, o potencial zeta (HUNTER, 1981).

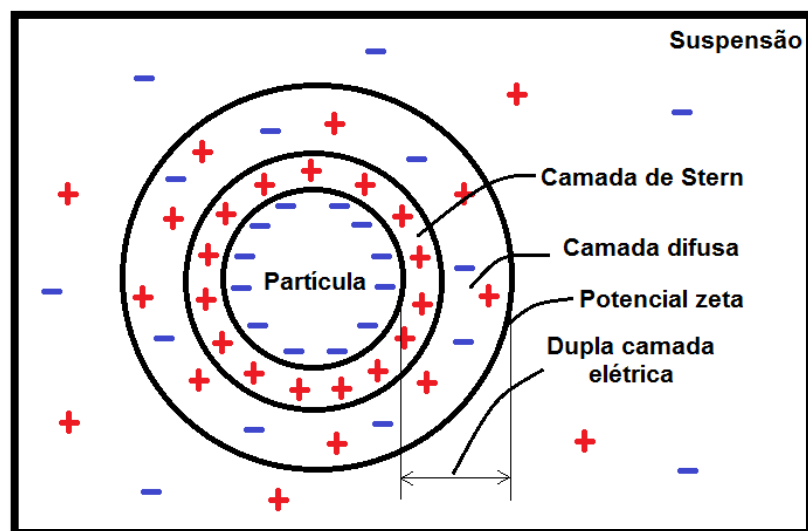


Figura 37 - Partícula coloidal com carga superficial negativa em uma suspensão.
Fonte: Da autora.

O potencial zeta é um parâmetro indicativo da estabilidade da suspensão coloidal e está relacionada com a capacidade das partículas coloidais adsorver íons e moléculas dipolares. As suspensões apresentam estabilidade, ou seja, as partículas apresentam repulsão entre si, cargas em sua superfície e potencialidade de adsorção, em potencial zeta maior que 30 mV e menor do que -30 mV (HUNTER, 1981), conforme pode-se observar na Figura 38.

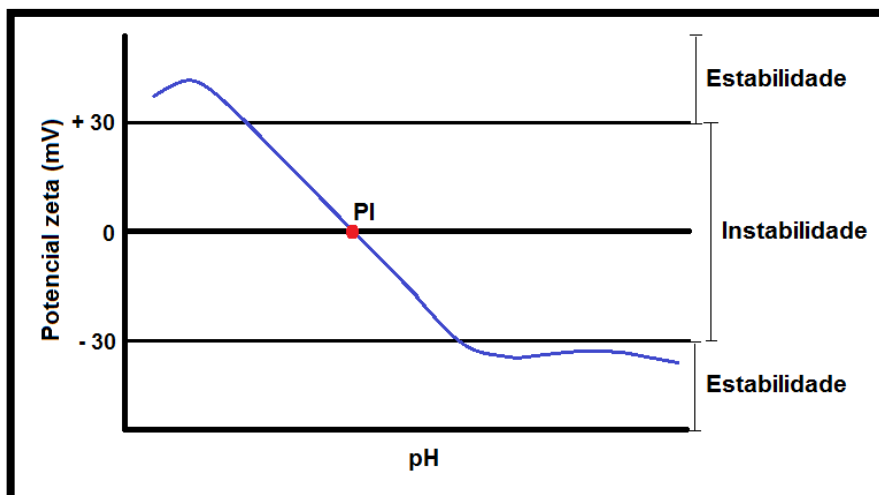


Figura 38 - Potencial zeta de acordo com o pH e estabilidade de uma suspensão coloidal genérica.
Fonte: Da autora.

Na superfície de partículas sólidas existem cargas positivas e negativas. A densidade de carga superficial no material em óxidos depende do pH da solução e do balanço de sítios negativos, neutros e positivos da superfície. Em pHs ácidos, há o predomínio de sítios negativos, enquanto que em pHs básicos, de sítios positivos. Quando a quantidade de sítios positivos se iguala a de negativos, há o ponto de carga zero, ou ponto isoelétrico (PI), Figura 38, o que caracteriza uma superfície neutra (HUNTER, 1981; ORTEGA et al., 1997).

ANEXO A - Boletim de análise de água de drenagem de mina da INB



LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
 GEDEC.M - COSAM.M
 BOLETIM DE ANÁLISE

ÓRGÃO REQUISITANTE: COSIN.M (Tratamento de Resíduos) Data: 29/06/2016
 ORD. PROD. ATIV.: 45802001

Elemento	pH	Turbidez	O.G.	Ba	S.S.	Fluoreto	Al	Mn	Fe	Ca	SO ₄	Ni	Zn	U		
Unidade	-	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
Método	Potenc.	Turbidim.	IAUTM074	ICP	IAUTM004	IAUTM027	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	IAUTM011		
Valores de Referência - CONAMA 430/11 - Art. 16 - Lançamento de Efluentes	5,0 a 9,0	-	20	5,0	-	10,0	-	1,0	15,0	-	-	2,0	5,0	-		
RESULTADOS																
Nº	Identificação da amostra															
1	027E	20/06/2016	4,57	0,15	-	0,019	<0,9	9,18	10,67	27,46	<0,003	165,49	468	0,044	0,863	0,036
1	027E	13/06/2016	4,60	0,14		0,021	<0,9	7,69	6,95	30,25	<0,007	224,27	677	0,049	0,65	0,069

Determinações químicas na fração SOLÚVEL

O.G.: Óleos e Graxas

Obs.: S. S. : Sólidos em Suspensão