

UNIVERSIDADE ESTADUAL MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA LETÍCIA SILVA COELHO

Redução Fotocatalítica de Hg(II) a Hg⁰ em diferentes sistemas reacionais

**Maringá – PR
Fev -2016**

UNIVERSIDADE ESTADUAL MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA LETÍCIA SILVA COELHO

Redução Fotocatalítica de Hg(II) a Hg⁰ em diferentes sistemas reacionais

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientadora: Prof. Dr^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Maringá – PR
Fev-2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

C672r Coelho, Ana Leticia Silva.
Redução fotocatalítica de Hg(II) a Hg⁰ em diferentes sistemas reacionais/ Ana Leticia Silva Coelho. -- Maringá, 2016.
113 f. : il.; color.; tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química


1. Mercúrio. 2. Catalisador. 3. Efluentes industriais. 4. Preservação ambiental. 5. Fotocatálise heterogênea. 6. Dióxido de titânio. 7. Óxido de zinco. 8. Dopagem. I, Santos, Onélia Aparecida Andreo dos. II. Jorge, Luiz Mário de Matos, coord. III. Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.


660,2995 CDD 21.ed.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Ana Leticia Silva Coelho perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Coorientador


Profª Drª Giane Gonçalves Lenzi
Membro


Dr. Valmir Calsavara
Membro

Dedico este trabalho, à minha mãe
Francisca e aos meus irmãos
Joanice e Júnior pelo amor,
dedicação e encorajamento

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fortaleza e refúgio.

Aos meus orientadores, pela paciência e confiança, além do crescimento pessoal e intelectual que me proporcionaram.

A Fernando Alves e Isabella Dancini Pontes pelas análises B.E.T, e por estarem sempre dispostos à compartilhar seus conhecimentos.

A Driano Rezende, Tássia Tonial e Aline Takaoka pelas análises de potencial zeta.

A professora Franciele Sato, e aos mestrandos Adriane, Camilla e Fernando pelas análises FTIR.

Ao professor Dr. Flávio Francisco Ivashita pelas análises de espectroscopia Mossbauer.

A Valmir Calsavara pelas análises DRX.

Ao professor Ambrosio Florêncio de Almeida Neto (Faculdade Engenharia Química – UNICAMP), pelas análises TGA, DTA, DSC e MEV.

A Raphael Menechini Neto, pela orientação durante a etapa de síntese dos catalisadores utilizados neste trabalho.

A Marilene V. S. Rodrigues, pelos socorros durante o uso do Espectrofotômetro de absorção atômica.

A Luís Henrique de Souza, Claudio Vinicius Barbosa Monteiro e Osvaldo Valarini Junior, pela amizade e ajuda durante o período de integralização das disciplinas.

A Tatiane Caroline Ferrari, Christian Mendes Oliveira, Fernanda de Oliveira Tavares, Fabrício Neres de Oliveira e Jean César Marinozi Vicentini, pelo encorajamento, amizade e orientação, que foram fundamentais para conclusão deste trabalho, muito obrigada!

A CAPES pelo apoio financeiro.

Redução Fotocatalítica de Hg(II) a Hg⁰ em diferentes sistemas reacionais

RESUMO

Metais pesados são geralmente não degradáveis e apresentam tempos de meia vida longos, elevando, assim, sua concentração em cadeias alimentares a níveis tóxicos. O mercúrio em uma concentração acima de 0,005 ppm é considerado tóxico, e está incluso na lista de poluentes prioritários da US EPA, com exposição máxima de 200 ppb. O dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO), são semicondutores bastante aplicados na fotocatalise, uma vez que ambos apresentam elevada fotoatividade, baixo custo, boa estabilidade térmica e química. Contudo, esses semicondutores apresentam como limitação longo *band gap* ($E_{\text{ZnO}} = 3,37 \text{ eV}$; $E_{\text{anatase}} = 3,20 \text{ eV}$), o que requer comprimento de onda abaixo de 400 nm para excitação dos mesmos. Assim, é essencial promover a atividade destes semicondutores para região de luz visível reduzindo a recombinação do par elétron/lacuna fotogerado. Para tal fim, é possível modificar a superfície do ZnO e do TiO₂ por meio da dopagem com metais de transição. O Fe³⁺ pode ser considerado o dopante mais apropriado para ZnO e TiO₂, devido ao raio iônico do Fe³⁺ (0,64 Å) ser similar ao do Ti⁴⁺ (0,68 Å) e do Zn²⁺ (0,83 Å). Desta forma, foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente catalisadores à base de TiO₂ e ZnO dopados com diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15% em massa), para uso na redução fotocatalítica do Hg(II) a Hg(0) em reator solar e batelada, em quatro diferentes condições (Ci) reacionais: (C1) solução aquosa de HgCl₂ 120 ppm; (C2) solução aquosa de HgCl₂ 120 ppm e ácido fórmico na concentração de 10 mM; (C3) solução aquosa de HgCl₂ 120 ppm, com oxigênio, disperso no meio reacional; (C4) solução aquosa de HgCl₂ 120 ppm, ácido fórmico na concentração de 10 mM e oxigênio, disperso no meio reacional. Os catalisadores preparados e os óxidos comerciais (ZnO e TiO₂) foram caracterizados por medidas de adsorção-dessorção de N₂ (determinação da área superficial específica, isothermas de adsorção, volume específico e raio médio de poros), difração de raios x (DRX), determinação do ponto de carga zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDX), termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia fotoacústica e espectroscopia Mossbauer. Os resultados mostraram que o ZnO comercial reduziu totalmente o Hg (II) em todas as condições e sistemas reacionais estudados. Contudo, a adição de ferro no ZnO (ZnO/Fe) diminuiu a eficiência de redução do poluente em reator batelada, não demonstrando capacidade de redução do Hg(II) na presença de luz solar. O TiO₂ comercial e aqueles contendo 5, 10 e 15 % de ferro não se mostraram eficientes na redução do Hg em nenhuma condição experimental e sistema reacional estudados. A inserção de 8% , em massa, de ferro na matriz TiO₂ levou a bom desempenho nas condições reacionais dois e quatro, em reator batelada, embora pouca tenha sido a eficiência sob luz solar.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, mercúrio, óxido de zinco, dióxido de titânio, ferro, dopagem.

Photocatalytic Reduction of Hg(II) to Hg⁰ by two reactions systems

ABSTRACT

Heavy metals are usually non-degradable, exhibiting long half-life, raising thus its concentration in food chains to toxic levels.. The mercury in concentration above 0,005 ppm is considered toxic, therefore is included in the list of priority pollutants the US EPA, with maximum exposure of 200 ppb. The titanium dioxide and zinc oxide are semiconductors fairly applied in photocatalysis reactions, because its chemical and thermal stability, high photoactivity, low cost and non-toxicity. However these materials are semiconductors with high energy band gap ($E_{\text{ZnO}} = 3,37 \text{ eV}$; $E_{\text{anatase}} = 3,20 \text{ eV}$), this requires wavelength below 400 nm for excitation thereof. Thus, it is essential to promote the activity of semiconductors for visible light region. In order to reduce recombination of electron/hole pairs, it is possible to modify the surface of ZnO and TiO₂ by doping with transition metals. Iron has been considered an appropriate candidate to doping, owing to the radius of Fe³⁺ (0.64 Å) being similar to that of Ti⁴⁺ (0.68 Å) and Zn²⁺ (0,83 Å). Thus, doped with different iron concentration (5%, 8%, 10% e 15% wt) TiO₂ and ZnO photocatalyst were synthesized by the impregnation method. The photocatalytic reduction of Hg²⁺ to Hg⁰ was performed in batch stirred tank reactor (BSTR) and solar reactor, under four different conditions reactions (Ci): (C1) aqueous HgCl₂ 120 ppm; (C2) aqueous HgCl₂ 120 ppm and formic acid at a concentration of 10 mM; (C3) aqueous HgCl₂ 120 ppm oxygen, dispersed in the reaction medium; (C4) aqueous HgCl₂ 120 ppm formic acid at a concentration of 10 mM and oxygen and dispersed in the reaction medium. Characterization of doped and bare materials was performed by TGA / DSC, BET area, pore diameter and pore volume, PZC, EDX, SEM, DRX, FT-IR, spectroscopy photoacoustic and spectroscopy Mossbauer. The photocatalytic reduction of Hg²⁺ to Hg⁰ was performed in batch stirred tank reactor (BSTR), in the presence of catalysts, under four different conditions reactions. The results showed that the bare ZnO completely reduce Hg (II) in all investigated conditions and reaction systems. However, the addition of iron in the ZnO (ZnO / Fe) decreased pollutant reduction efficiency in batch reactor, showing no reduction ability of Hg (II) in the presence of sunlight. The data show that addition of iron modify the electronic structure of TiO₂ by the incorporation of Fe³⁺ in matrix of semiconductor, although only 8 wt% showed improving the photo-activity in reduction, with a total Hg²⁺ removal ratio for Hg⁰ in BSTR, no reduction ability of Hg (II) was observed in the presence of sunlight. The bare commercial TiO₂ and those containing 5, 10 and 15 (wt%) of iron were not efficient in the reduction of Hg at any experimental condition and reaction system studied.

KeyWords: Heterogeneous photocatalysis, mercury, zinc oxide, titanium dioxide, iron doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Convenções mundiais realizadas para estabelecer protocolos de segurança no uso de Hg..	13
Figura 2 - Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea.	16
Figura 3 - Modificação na estrutura eletrônica de um composto semiconductor com a elevação no número de unidades N monoméricas.	19
Figura 4 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio, (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite.	22
Figura 5 - Estrutura das bandas TiO ₂ (a)TiO ₂ puro, (b) TiO ₂ dopado pelo método de impregnação....	23
Figura 6 - Estruturas cristalinas ZnO	25
Figura 7 - Influência da massa de catalisador na velocidade da reação fotocatalítica.	28
Figura 8 - Isotermas de adsorção /dessorção de N ₂	36
Figura 9 - Montagem esquemática do sistema reacional batelada (sistema descontínuo): (A) Ventilador; (B) Lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo; (C) Tubo de quartzo; (D) Recipiente 1L; (E) Jaqueta de resfriamento.	44
Figura 10 - Representação esquemática do reator solar (sistema contínuo): (A) Tubos de borosilicato; (B) Reservatório de solução; (C) Bomba.	45
Figura 11 – Perfis de TGA/DSC para amostras TiO ₂ /Fe: (A) TiO ₂ Fe 5; (B) TiO ₂ Fe 8; (C) TiO ₂ Fe10 e (D) TiO ₂ Fe15.	50
Figura 12 - Perfis de TGA/DSC para amostras ZnO/Fe:(A) ZnOFe5;(B) ZnOFe8;(C) ZnOFe10;(D) ZnOFe15.	51
Figura 13 - Difratoogramas de Raios X para amostras TiO ₂ e TiO ₂ /Fe, não calcinadas e calcinadas. * α-Fe ₂ O ₃ ; (a) fase anatase	53
Figura 14 - Difratoogramas de Raios X para amostras ZnO e ZnO/Fe, não calcinadas e calcinadas. * ZnO ₂ Fe ₄ ; (a) fase wurtzita	53
Figura 15 – Micrografia do catalisador 5%Fe/ TiO ₂ , não calcinado, ampliação de 500 vezes.	55
Figura 16 - Micrografia do catalisador 5%Fe/ TiO ₂ , calcinado, ampliação de 500 vezes.	55
Figura 17 - Micrografia do catalisador 8%Fe/ TiO ₂ , calcinado, ampliação de 500 vezes.	55
Figura 18 - Micrografia do catalisador 8%Fe/ TiO ₂ , calcinado, ampliação de 1500 vezes.	55
Figura 19 - Micrografia do catalisador 10%Fe/ TiO ₂ , não calcinado, ampliação de 100 vezes.	55
Figura 20 - Micrografia do catalisador 15%Fe/ TiO ₂ , não calcinado, ampliação de 2000 vezes.	55
Figura 21 - Micrografia do catalisador 10%Fe/ ZnO, não calcinado, ampliação de 500 vezes.	55
Figura 22 - Micrografia do catalisador 10%Fe/ ZnO, calcinado, ampliação de 500 vezes.	55
Figura 23 - Micrografia do catalisador 15%Fe/ ZnO, não calcinado, ampliação de 2000 vezes.	55
Figura 24- Micrografia do catalisador 15%Fe/ ZnO, calcinado, ampliação de 2000 vezes.	55
Figura 25 - Micrografia do catalisador 15%Fe/ ZnO, não calcinado, ampliação de 5000 vezes.	55
Figura 26 - Micrografia do catalisador 15%Fe/ ZnO calcinado, ampliação de 5000 vezes.	55
Figura 27 - Espectros EDX para amostras TiO ₂ /Fe calcinadas.	56
Figura 28 - Espectros EDX para amostras ZnO/Fe calcinadas.	56
Figura 29 - Espectros FT-IR para ZnO e 8%Fe/ZnO, não calcinadas e ZnO /Fe, com diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa), calcinadas	58
Figura 30 - Espectros FT-IR para TiO ₂ e 8%Fe/TiO ₂ , não calcinadas e, TiO ₂ /Fe, com diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa), calcinadas	60

Figura 31 - Ponto de Carga Zero para amostras à base de TiO_2	61
Figura 32 - Ponto de Carga Zero para amostras a base de ZnO	62
Figura 33 - Espectros Mössbauer para amostras ZnO com diferentes porcentagens de ferro.	63
Figura 34 - Espectros Mossbauer para amostras TiO_2 com diferentes porcentagens de ferro	64
Figura 35- Isotermas de adsorção-dessorção das amostras TiO_2 e ZnO , não calcinadas.	68
Figura 36 - Isotermas de adsorção-dessorção das amostras TiO_2 , contendo 5 e 8% de ferro, calcinadas	68
Figura 37 - Isotermas de adsorção-dessorção das amostras TiO_2 contendo 10 e 15% de ferro, calcinadas.	69
Figura 38 - Isoterma de adsorção-dessorção da amostra ZnO , contendo 5% de ferro, calcinada.	69
Figura 39 - Isoterma de adsorção-dessorção da amostra ZnO , contendo 8% de ferro, calcinada.	70
Figura 40 - Isoterma de adsorção-dessorção das amostras ZnO , contendo 10 e 15% de ferro, calcinadas.	70
Figura 41 – Fotólise de HgCl_2 para quatro diferentes condições reacionais	73
Figura 42 - Adsorção de Hg (II) na superfície do TiO_2 e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO_2/Fe), calcinados.	76
Figura 43 - Porcentagem de remoção de Hg (II), por adsorção, em TiO_2 e em catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO_2/Fe), calcinados ao término da reação.	77
Figura 44 - Adsorção de Hg (II) na superfície do ZnO e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/Fe), calcinados	76
Figura 45 - Porcentagem de remoção de Hg (II), por adsorção, em ZnO e em catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/Fe), calcinados ao término da reação.	78
Figura 46 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de ZnO e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/Fe), calcinados a 400°C	83
Figura 47 - Difratoograma de raios X para catalisador ZnO , calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 2. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano.....	84
Figura 48 - Difratoograma de raios X para catalisador ZnO , calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 1. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano.....	84
Figura 50- Difratoograma de raios X para catalisador ZnO , calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 4. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano.....	85
Figura 49 - Difratoograma de raios X para catalisador ZnO , calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 3. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano.....	85
Figura 51 - Fotocatalisador ZnO , antes e após reação de fotorredução do Hg^{2+}	86
Figura 52 - Solução reacional na presença de ZnO contendo Fe	86
Figura 53 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença do TiO_2 , não calcinado, e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO_2/Fe), calcinados a 400°C	90
Figura 54 - Porcentagem de remoção de Hg (II) por meio da fotocatálise na presença do TiO_2 e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO_2/Fe), calcinados.....	90
Figura 55 - Difratoograma de raios X para catalisador 8% Fe/TiO_2 , calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo somente o cloreto de mercúrio (C1). Sendo: a - anatase e c - calomelano	93
Figura 56 - Difratoograma de raios X para catalisador 8% Fe/TiO_2 , calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo mercúrio e ácido fórmico (C2). Sendo: a - anatase e c - calomelano.....	94
Figura 57- Difratoograma de raios X para catalisador 8% Fe/TiO_2 , calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo mercúrio e oxigênio (C3). Sendo: a - anatase e c – calomelano	94

Figura 58 - Difratoograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO ₂ , calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo mercúrio, ácido fórmico e oxigênio (C4). Sendo: a - anatase e c – calomelano	95
Figura 59 - Difratoograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO ₂ , calcinado, após ensaio de adsorção na presença de solução contendo somente o cloreto de mercúrio (C1).Sendo: a - anatase, c – calomelano	95
Figura 60 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença do ZnO, não calcinado, sob radiação solar.	97
Figura 61 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de 5%Fe/ZnO, calcinado, sob radiação solar	98
Figura 62 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de 8%Fe/TiO ₂ , calcinado, sob radiação solar	98
Figura 63 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença do TiO ₂ , não calcinado, sob radiação solar.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Metais pesados e seus efeitos à saúde humana.	6
Tabela 2 - Padrão de Valor Máximo Permitido para Metais Pesados em Água Potável.	7
Tabela 3 - Concentração máxima permitida de Hg em efluentes.....	10
Tabela 4 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos, sistemas batelada e solar.	46
Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer para amostras ZnO/Fe, <IS> deslocamento isômero; <Qua> desdobramento quadrupolar; <A> área percentual; <Bhf> campo magnético.....	63
Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer para amostras TiO ₂ /Fe, <IS> deslocamento isômero; <Qua> desdobramento quadrupolar; <A> área percentual; <Bhf> campo magnético.....	64
Tabela 7 - Área Superficial Específica (Sg), Raio Médio (rp) e Volume Específico (V) de Poros.	66
Tabela 8 – <i>Band gap</i> dos catalisadores à base de TiO ₂ e ZnO, contendo diferentes cargas metálicas de ferro, calcinados a 400°C.	71
Tabela 9 – Parâmetros físicos obtidos da caracterização que mais afetaram a atividade fotocatalítica dos catalisadores TiO ₂ e TiO ₂ /Fe. <IS> deslocamento isomérico, <Qua> desdobramento quadrupolar, <Sg >área específica, <Vp> volume de poros, <Rp> raio de poros.....	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. METAIS PESADOS	4
3.2. MERCÚRIO.....	7
3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)	14
3.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	15
3.5. SEMICONDUTORES	18
3.6. DIÓXIDO DE TITÂNIO	21
3.7. ÓXIDO DE ZINCO	24
3.8. PARÂMETROS REACIONAIS.....	26
3.8.1. pH.....	26
3.8.2. Massa de catalisador.....	27
3.8.3. Temperatura	29
3.8.4. Adição de solventes.....	29
3.8.5. Fonte de radiação	31
3.8.6. Concentração de substrato.....	31
3.8.7. Oxigênio dissolvido.....	32
3.9. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES	33
3.9.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
3.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)	34
3.9.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	34
3.9.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	35
3.9.5. Difração de Raios X	37
3.9.6. Espectroscopia Fotoacústica	38
3.9.7. Espectroscopia Mössbauer	38
3.9.8. Ponto de Carga Zero.....	39
4. MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
4.1.1. Material	40
4.1.2. Preparação dos catalisadores	40

4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
4.2.1.	Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)....	41
4.2.2.	Difratometria de Raios X (DRX)	41
4.2.3.	Medidas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio (N ₂)	42
4.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)	42
4.2.5.	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	42
4.2.6.	Espectroscopia Mössbauer.....	43
4.2.7.	Espectroscopia Fotoacústica.....	43
4.2.8.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.3.	SISTEMAS REACIONAIS	43
4.4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	45
4.5.	TESTES CATALÍTICOS	47
4.5.1.	Adsorção.....	47
4.5.2.	Fotólise	47
4.5.3.	Fotocatálise.....	47
4.6.	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE MERCÚRIO	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
5.1.1.	Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
5.1.2.	Difração de Raios X.....	52
5.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX).....	54
5.1.5.	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	61
	62
5.1.6.	Espectroscopia Mössbauer	62
5.1.7.	Adsorção-Dessorção de Nitrogênio (N ₂).....	65
5.1.8.	Espectroscopia Fotoacústica	71
5.2.	TESTES FOTOCATALÍTICOS	72
5.2.1.	Reator Batelada	72
5.2.4.	Testes fotocatalíticos	81
5.2.2.	Reator Solar.....	96
6.	CONCLUSÕES	100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso indispensável à existência de vida na Terra, o homem a utiliza para satisfazer suas necessidades metabólicas e em quase todas suas atividades, sendo atualmente um dos principais problemas ambientais sua crescente contaminação. Dentre os vários elementos poluentes da água estão os metais pesados, como por exemplo, o mercúrio (Hg).

Hodiernamente, o Hg está incluso na lista de poluentes prioritários da US EPA (*United States, Environmental Protection Agency*), com exposição máxima de 200 ppb, sendo a concentração acima de 0,005 ppm considerada tóxica (BUENO *et al.*, 2011; BOTTA *et al.*, 2002).

A introdução do Hg em ecossistemas aquáticos pode ser oriunda de fontes naturais ou decorrente de atividades antrópicas, especialmente, de efluentes industriais. Quando presente em corpos d'água, o Hg apresenta-se principalmente sob a forma de HgCl_2 , os particulados contendo Hg^{2+} , podem ser metilados pela ação de bactérias, como por exemplo, *Desulfovibrio desulfuricans ND132* e *Geobacter sulfurreducens PCA*, resultando em monometilmercúrio (MMHg, CH_3Hg^+) e dimetilmercúrio (DMHg, CH_3HgCH_3). Apesar de representar cerca de 1,5% do Hg total, o MMHg é consideravelmente mais tóxico que o Hg^{2+} , devido às suas características como possibilidade de atravessar as barreiras hematoencefálica e placentária, efeito teratogênico e lipossolubilidade (BUENO *et al.*, 2011; DA PIEVE, STANKOWSKI e HOGAN, 2014; MOHAMED e SALAM, 2014).

Conforme estudo realizado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA), relacionado ao diagnóstico sobre o mercúrio no Brasil em 2013, um fator importante que também dificulta a aplicação de processos de descontaminação são as limitações econômicas. Além disso, faz-se necessário realizar levantamento de informações sobre cada processo de descontaminação bem como suas limitações, inventário atualizado de emissões e resíduos, o que propiciará um melhor controle da contaminação ambiental por Hg.

Os processos convencionais de tratamento de resíduos contendo metais pesados, tais como, precipitação química, coagulação/floculação, evaporação, filtração por membranas, troca iônica, adsorção entre outros, apresentam problemas secundários devido ao uso excessivo de produtos químicos, acumulação de lamas e falta de

eficiência na redução da concentração (OLIVEIRA, 2011; FU e WANG, 2011). No que concerne ao Hg, o mesmo não pode ser degradado biologicamente ou quimicamente, uma vez que seus componentes podem ser convertidos em espécies ainda mais tóxicas (KALIL, ROPHAEL e MOURAD, 2001).

Neste sentido, a fotocatalise heterogênea apresenta-se como um processo alternativo para o tratamento de água poluída com Hg, por meio da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos ao meio ambiente.

A eficiência da fotocatalítica é dependente da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna. Assim sendo, diversas estratégias têm sido adotadas com o propósito de aumentar a eficiência destes materiais no tratamento de efluentes industriais, dentre as quais se encontra a modificação da superfície dos fotocatalisadores pela adição de metais de transição, que atuam ampliando o tempo de vida dos elétrons e das lacunas sobre a superfície dos mesmos, além de diminuir o *band gap* aumentando o espectro de absorção da luz.

No presente trabalho o processo de fotocatalise heterogênea foi estudado no tratamento de efluente sintético contendo cloreto de mercúrio (HgCl_2), em reator batelada e solar. Para tal, catalisadores a base de óxidos TiO_2 e ZnO , comerciais, foram sintetizados pelo método da impregnação com excesso de solvente e a influência da carga metálica de ferro (Fe) (5, 8, 10 e 15%, em massa) nestes óxidos foi investigada. Os catalisadores foram caracterizados por Medidas de Adsorção-Dessorção de N_2 (isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, determinação da área superficial específica, volume específico e raio médio de poros), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDX), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Ponto de Carga Nula, ou carga Zero, (PZC), Espectroscopia de Absorção Fotoacústica, Espectroscopia Mossbauer e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os óxidos comerciais puros e os catalisadores suportados com diferentes cargas metálicas de ferro foram aplicados no tratamento fotocatalítico do efluente sintético utilizando radiação ultravioleta proveniente de lâmpada de vapor de mercúrio 250 W e radiação solar. A avaliação da redução do Hg foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica Varian 50B.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Aplicar o processo de fotocatalise heterogênea na redução de íon mercúrio (Hg^{2+}) a mercúrio metálico, utilizando-se os óxidos ZnO e TiO_2 puros e dopados com Fe, em sistemas reacionais batelada e solar.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar catalisadores à base de TiO_2 e ZnO dopados com diferentes concentrações de Fe;
- Caracterizar os óxidos puros e aqueles contendo diferentes cargas metálicas de ferro;
- Realizar testes catalíticos de adsorção com os óxidos puros e dopados em reator batelada;
- Realizar testes catalíticos de fotólise em reator batelada;
- Realizar testes fotocatalíticos com os óxidos puros e dopados, em reator batelada e solar;
- Avaliar a influência dos diferentes percentuais de Fe nos semicondutores ZnO e TiO_2 , quando os mesmos são aplicados na redução fotocatalítica de Hg^{2+} ;
- Avaliar o efeito da adição de *hole scavenger* na redução fotocatalítica de Hg^{2+} .
- Avaliar a influência da fonte de radiação (UV ou solar) na redução fotocatalítica de Hg^{2+} .

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. METAIS PESADOS

De acordo com Singh *et al.* (2011), metal "pesado" pode ser definido como qualquer metal tóxico independentemente da sua massa atômica ou densidade. Estas substâncias são um membro de um subconjunto mal definido de elementos que exibem propriedades metálicas, e incluem os metais de transição, alguns metalóides, lantanídeos e actinídeos, podendo-se citar como exemplo o antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), crômio VI (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selênio (Se), telúrio (Te), tálio (Tl) e estanho (Sn).

Há muitos anos o homem emprega os metais pesados em diferentes áreas. O chumbo, por exemplo, tem sido usado por pelo menos 5000 anos, sendo originalmente aplicado na síntese de materiais de construção, pigmento para vidros, cerâmicas e tubos para transporte de água. Claude Monet utilizou pigmentos à base de cádmio em suas obras em meados de 1800, até o início de 1900 (JARUP, 2003).

Desde a Revolução Industrial no século XVIII, o homem vem utilizando os recursos naturais em grande escala, o que acarreta muitas vezes em um conjunto de eventos que resultam na degradação do meio ambiente, que tem sido potencializada pelos avanços tecnológicos. Com o propósito de associar desenvolvimento tecnológico com responsabilidade ambiental, a Organização das Nações Unidas (ONU) realizou em Estocolmo em 1972, a primeira reunião direcionada à preservação do meio ambiente. Dentre os fatores abordados na conferência, cabe salientar:

- (1) O futuro do planeta, mudanças climáticas, quantidade e qualidade da água;
- (2) Chuvas ácidas, grandes quantidades de metais pesados e pesticidas;

As emissões de metais pesados para o ambiente ocorrem por diversas vias, incluindo o ar – durante processo de combustão, extração e processamento – água – por meio da mineração, mas principalmente da ejeção de resíduos industriais – e solos pelo uso de pesticidas e fertilizantes, o que conseqüentemente leva à contaminação de águas subterrâneas e culturas.

Quando presentes no solo, os metais pesados atuam modificando as propriedades bioquímicas e biológicas do mesmo, pois ao serem absorvidos pelos organismos que o habitam ocasionam fitotoxicidade e morte destes, alterando o efeito de sua participação nas propriedades do solo. Com exceção do Molibdênio (Mo) e do Selênio (Se), a solubilidade dos metais pesados no solo diminui com o aumento do pH. Para o Cu, por exemplo, a disponibilidade é 100 vezes reduzida quando em meio alcalino, contudo para o Mo verifica-se uma elevação na mesma ordem de grandeza. Muitas das formas tóxicas dos metais pesados catiônicos (Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+}) apresentam baixa mobilidade no solo por formarem complexos de esfera interna (adsorção específica) com os minerais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2004).

Especificamente no que concerne a corpos d'água, os metais pesados apresentam-se sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos/inorgânicos. A interconversão entre as formas citadas está relacionada às condições do meio como pH, força iônica, temperatura, presença de ligantes disponíveis, velocidade das correntezas e atividade biológica. A toxicidade de um metal está relacionada principalmente ao pH do meio e aos teores de carbono (C) dissolvido e/ ou em suspensão, pois a interação com este elemento origina a formação de complexos mais facilmente absorvidos por organismos biológicos. Assim, a forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas aquela que se encontra como cátion ou ligada a cadeias carbônicas. A ação tóxica destes elementos decorre da afinidade dos mesmos com o radical sulfidril (-SH), presente na estrutura proteica das enzimas, alterando as propriedades das mesmas e ocasionando danos ao metabolismo dos seres vivos (LIMA e MERÇON, 2011; AGUIAR e NOVAES, 2002). Alguns tipos de metais pesados e os efeitos adversos provocados pelos mesmos à saúde humana são apresentados na Tabela 1. As quantidades limite para presença destas substâncias em água potável, conforme a Portaria 2914 do Ministério da Saúde são retratadas na Tabela-2.

Vinte anos após a primeira conferência mundial ambiental, realizou-se no Rio de Janeiro a ECO 92, com a instauração da Agenda 21, que tem como propósito firmar compromissos da sociedade com o desenvolvimento sustentável e, com isto, promover padrões de consumo e produção sustentáveis (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015).

Tabela 1- Metais pesados e seus efeitos à saúde humana.

Poluente	Principais Fontes	Efeito na saúde humana
Arsênio	Pesticidas, fungicidas, fundições de metais	Bronquite, dermatite, envenenamento
Cádmio	Soldagem, galvanoplastia, pesticidas, fertilizantes, baterias, plantas de fissão nuclear	Disfunção renal, câncer de pulmão, elevação da pressão arterial, osteoporose, bronquite, desordem gastrointestinal, câncer de medula
Chumbo	Tintas, pesticidas, fumaças automotivas, mineração, queima de carvão mineral	Retardo mental, atraso no desenvolvimento, encefalopatia infantil, paralisia congênita, surdez neural, danos agudos ou crônicos ao sistema nervoso, danos ao fígado e rins
Manganês	Soldagem e combustíveis	Inalação ou contato causam danos ao sistema nervoso central
Mercúrio	Pesticidas, baterias, indústria de papel	Tremores, gengivite, aborto espontâneo, acrodinia, envenenamento do protoplasma, danos ao sistema nervoso
Zinco	Refinarias, manufatura de bronze, processos de metalização	Corrosão da pele, degeneração neurônios
Cromo	Mineração, extração recursos minerais	Fadiga, irritabilidade, danos ao sistema nervoso central
Cobre	Mineração, produção pesticidas, indústria química	Danos ao fígado e rins, anemia, irritação intestinal e estomacal

Fonte: Singh *et al.*, 2011.

A integralização da Agenda 21 no Brasil é exercida pela Comissão de Política de Desenvolvimento Sustentável (CPDS) do Ministério do Meio Ambiente (MMA). Especial atenção tem sido dada por este órgão à elaboração e implantação da Política Nacional de Segurança Química, objetivando a boa gestão dos produtos químicos, assegurando que substâncias químicas sejam produzidas e usadas de forma responsável, minimizando a formação de áreas contaminadas com produtos perigosos, prevenindo danos ao meio ambiente e à saúde humana.

Tabela 2 - Padrão de Valor Máximo Permitido para Metais Pesados em Água Potável.

Parâmetro	Valor Máximo Permitido (mg/L)
Antimônio	0,005
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cobre	2
Cromo	0,05
Ferro	0,3
Mercúrio	0,001
Manganês	0,1
Níquel	0,07
Selênio	0,01
Urânio	0,03
Zinco	5

Fonte: Portaria Ministério da Saúde nº 2 914 de 12/12/2011

Os graves problemas ambientais oriundos do descarte de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimulam pesquisas visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos.

3.2. MERCÚRIO

O mercúrio é um metal líquido à temperatura ambiente, conhecido desde os tempos da Grécia Antiga, seu símbolo Hg vem do grego latinizado '*hydrargyrum*' que significa prata líquida (WEAST, 1983).

Desde a antiguidade, há evidências de que o mercúrio foi utilizado em rituais religiosos e em práticas medicinais na China, Índia e Egito. Ainda na China, minerais como cinábrio (HgS) e calomelano (Hg₂Cl₂) foram utilizados na fabricação de pigmentos, cosméticos, sabonetes e laxantes. No século XI, pomadas contendo mercúrio eram usadas pelos árabes no tratamento de doenças de pele e no século XV estas pomadas eram indicadas para o tratamento da sífilis, o qual também incluía a ingestão de comprimidos de calomelano (Hg₂Cl₂). Nos séculos XIX e XX, o óxido mercúrico (HgO), calomelano, cinábrio e monometilmercúrio, eram amplamente

utilizados como diuréticos, antissépticos, para tratamento de doenças crônicas, agudas e de pele. Com a descoberta da penicilina em 1940 e da clorotiazida (diurético) em 1957, os compostos mercuriais deixaram de ser utilizados no tratamento de enfermidades (MANSUR, 2011).

A liberação e propagação de minerais contendo mercúrio, bem como Hg elementar na crosta terrestre, corpos hídricos e atmosfera ocorrem por meio de emissão de fuligem de vulcões, falhas terrestres e oceânicas, águas superficiais e solos (ação de bactérias), mas especialmente pela ação antrópica. Em ambiente aquático o mercúrio se encontra principalmente na forma de HgCl_2 , quando este composto é reduzido ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$), Hg é emitido para atmosfera. Nesta, o tempo de residência do mercúrio elementar (Hg^0) é de um ano ou mais, enquanto para o Hg^{2+} esse valor é menor que duas semanas, devido principalmente à baixa volatilidade e à alta solubilidade deste cátion em água. Deste modo, quando Hg^0 presente na atmosfera é convertido à Hg^{2+} - pela interação com halogênios, por exemplo - pode ser depositado em corpos hídricos ou solos por precipitação. A mobilidade do mercúrio seja através da atmosfera ou água depende de alguns fatores, por exemplo, pH, temperatura, características do solo, irradiação solar (DA PIEVE, STANKOWSKI e HOGAN, 2014).

O Brasil não possui reservas de Hg, sendo este importado de outros países. O mercúrio metálico destina-se à produção de cloro-soda, fabricação de lâmpadas, instrumentos não-eletrônicos e utensílios para uso médico, cirúrgico, odontológico e de laboratórios bem como amalgamação de ouro (CETESB, 2014). Sendo que os limites legais estabelecidos para exposição ocupacional ao Hg variam, conforme a Agência Ambiental Americana (EPA) a ingestão de até 0,021 mg de Hg inorgânico em um adulto de aproximadamente 87 kg é considerada aceitável. Para a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) – EUA, não é permitido que se exceda o valor de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$. Para a *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) – EUA o limite de exposição é de $0,05 \text{ mg.m}^{-3}$ para uma jornada diária de trabalho de 8 horas. No Brasil tal especificação é estabelecida pela Norma Regulamentadora 15 (NR 15) da Portaria 3214, de 1978 do Ministério do Trabalho e Emprego, sendo de $0,04 \text{ mg.m}^{-3}$ para uma jornada de trabalho de 48 horas semanais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013).

Atualmente, segundo o Ministério do Meio Ambiente, há registro de 80 documentos – em nível federal - “entre leis, decretos, portarias, instruções normativas e resoluções, abordando o “tema” mercúrio nas suas diversas formas: mercúrio em

produtos e em processos, emissões, agrotóxicos, medicamentos, serviços de saúde, resíduos e mineração”.

De maneira geral, as atividades geradoras de resíduos sólidos contendo Hg são distribuídas de forma não homogênea, conforme a região do país, embora a região Sudeste - especialmente os estados de São Paulo e Rio de Janeiro – apresente maior produção de rejeitos contendo Hg, seja por meio de efluentes líquidos, resíduos sólidos ou na forma de vapor – indústria química e eletrônica.

Segundo estudo da Toxisphera Associação de Saúde Ambiental, 23% da fabricação brasileira de cloro (Cl), faz uso de células de mercúrio na linha de produção. Em 2010 essa tecnologia gerou uma produção de 296374 toneladas de cloro, havendo uma perda de 4519 kg de mercúrio, a qual em grande parte é diretamente lançada na atmosfera. No Brasil oito empresas produzem Cl: Aracruz (RS), Braskem (AL e BA), Canexus (ES), Carbocloro e Solvayindupa (SP), DowBrasil (BA), Pan-Americana (RJ) e Produquímica Igarassu (PE).

“No processo que utiliza células de mercúrio são empregados um catodo de mercúrio e um anodo de titânio recoberto de platina ou óxido de platina. O catodo consiste num depósito no fundo da célula de eletrólise, e o anodo situa-se acima deste, a pouca distância. A célula é preenchida com solução de cloreto de sódio e, com uma diferença de potencial adequada, processa-se a eletrólise. A pequena e constante perda de mercúrio dessas plantas provoca sérios danos ambientais e à saúde humana, elevando a concentração de metilmercúrio” (TOXISPHERA ASSOCIAÇÃO DE SAÚDE AMBIENTAL, 2013).

Devido aos efeitos adversos causados ao meio ambiente, as células de mercúrio têm sido substituídas por células de membrana, por meio das quais se produz 30% do cloro em escala mundial – embora algumas indústrias apresentem resistência em modificar sua linha de produção. Há cerca de 50 plantas em todo o mundo que ainda utilizam esta tecnologia poluente, sendo quatro delas localizadas no Brasil (TOXISPHERA ASSOCIAÇÃO DE SAÚDE AMBIENTAL, 2013).

A Tabela 3 apresenta os padrões de lançamento de efluentes, segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, considerando a classificação de corpos de água.

Tabela 3 - Concentração máxima permitida de Hg em efluentes

Corpo de Água	Concentração Limite Hg
Água doce - classe 1 ^{a*}	0,0002 mg/L
Água doce - classe 3 ^b	0,002 mg/L
Água salina - classe 1 ^c	0,0002 mg/L
Água salina - classe 2 ^d	1,8 µg/L
Água salobra - classe 1 ^e	0,0002 mg/L
Água salobra - classe 2 ^f	1,8 µg/L
Água de efluentes	0,01 mg/L

Fonte: CONAMA, Resolução nº 357 de 17 março de 2005.

A capacidade do mercúrio de formar amálgamas é conhecida há bastante tempo, o que faz com que este composto seja utilizado em grandes quantidades no garimpo para captura de ouro (Au). Estima-se que para cada 1 kg de ouro garimpado usa-se 1,5 kg de mercúrio. Presume-se que entre 1980 e 1990, 1080 toneladas de Hg metálico foram despejadas nas áreas de garimpagem, na Região Amazônica – principal área de garimpo de Au, estes valores chegam a 130 toneladas por ano. Acredita-se, contudo, que esta estatística seja sub-dimensionada, uma vez que não se considera a quantidade de mercúrio utilizada no contrabando de ouro (RELATÓRIO MERCADO DE MERCÚRIO NO BRASIL, 2006).

Por outro lado, as lâmpadas fluorescentes reduzem 80% do consumo de energia, além de possuírem vida útil e eficiência luminosa de 4 a 15 e 3 a 6 vezes, respectivamente, superiores às incandescentes. Todavia, o vapor de Hg presente nas

* Água doce classe 1^a – podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho. Água doce classe 3^b – podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário; dessedentação de animais. Água salina classe 1^c – podem ser destinadas à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; proteção das comunidades aquáticas; aquicultura e atividade de pesca.

Água salina classe 2^d – podem ser destinadas à pesca amadora e recreação de contato secundário;

Água salobra classe 1^e – podem ser destinadas à recreação de contato primário; proteção das comunidades aquáticas; aquicultura e atividade de pesca; abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

Água salobra classe 2^f – podem ser destinadas à pesca amadora e à recreação de contato secundário.

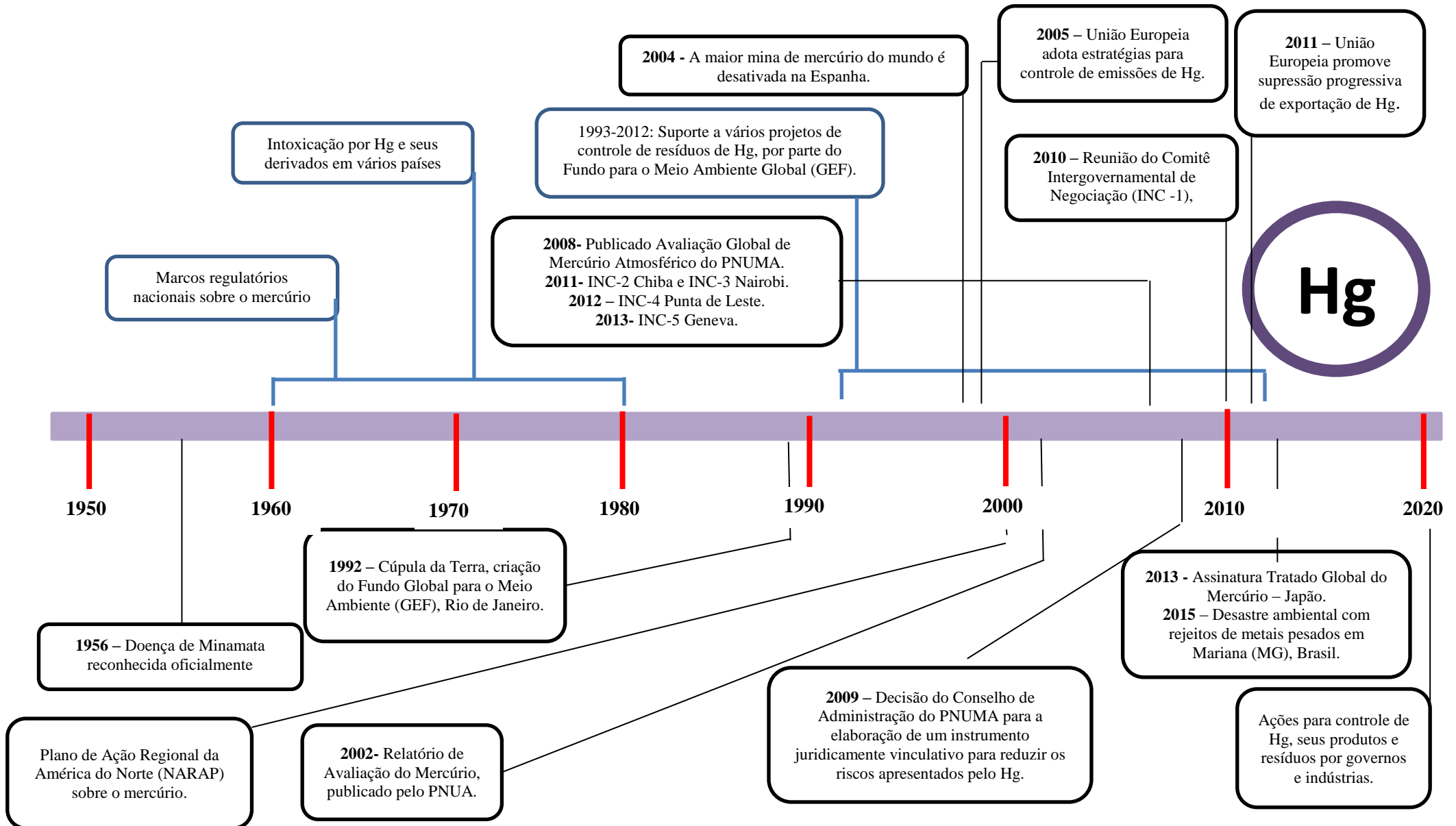
lâmpadas fluorescentes constitui grande problema no que concerne ao descarte das mesmas isto porque acarreta na contaminação de plantas, solos, animais e águas. Valores obtidos da *National Electrical Manufacturers Association* (NEMA) indicam que 0,2% (0,042 mg) do Hg presente nas lâmpadas está sob a forma elementar em estado de vapor, enquanto 99,8% (20,958 mg) estão sob a forma de Hg^{2+} adsorvido sobre a camada fosforosa e o vidro (DURÃO JÚNIOR e WINDMÖLLER, 2008). O descarte de lâmpadas segue os direcionamentos da Norma NBR 10004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

Na odontologia a exposição está relacionada ao Hg elementar utilizado em amálgamas dentárias. Durante o manuseio das mesmas há despreendimento de vapores de Hg, os quais podem ser facilmente absorvidos pelos funcionários – devido principalmente ao ambiente de trabalho ser fechado e quase sempre dotado de ar condicionado, o que dificulta a troca de ar. Especialmente no que concerne às mulheres submetidas ao Hg em ambiente ocupacional observam-se índices significativos de abortos espontâneos, natimortos, má-formação congênita e desordens menstruais quando comparados com o grupo controle. Outras fontes de contaminação por Hg são produção de aço e ferro, pirometalurgia de chumbo, zinco e cádmio, aterros sanitários e lixões, queima de combustíveis fósseis, queima de carvão em usinas termoelétricas, queimadas, dentre outros (RELATÓRIO MERCADO DE MERCÚRIO NO BRASIL, 2006).

Os efeitos toxicológicos - especialmente aqueles relacionados a neurodegeneração e apoptose celular - sobre seres humanos decorrentes do Hg^0 e dos demais compostos derivados deste elemento, bem como a discussão sobre os limites seguros de exposição têm sido amplamente estudados e discutidos, conforme pode ser observado nos trabalhos de Farina *et al.* (2013); Syversen e Kaur (2012); Richardson *et al.* (2011); Bose-O'Reilly *et al.* (2010); Ceccatelli, Daré e Moors (2010); Holmes, James e Levy (2009); Guzzi e La Porta (2008); Castoldi *et al.* (2001).

Assim sendo, o uso contínuo do Hg para diversos fins industriais, aliado às características singulares de propagação do mesmo, resultou na elevada concentração deste elemento no meio ambiente, não constituindo apenas um problema ambiental, representando também um grave problema de saúde pública. Deste modo, diversas têm sido as convenções realizadas (Figura 1) ao redor do mundo com o intuito de estabelecer protocolos internacionais de segurança, além de definir prazos para redução e controle de processos industriais utilizando Hg.

Figura 1 - Convenções mundiais realizadas para estabelecer protocolos de segurança no uso de Hg.



Fonte: Ministério do Meio Ambiente, 2013, Adaptado.

3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Com o propósito de cumprir as normas ambientais, diversos tem sido os estudos realizados com o intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar a toxicidade de efluentes industriais. Sabe-se que o alto nível de contaminação associado aos mesmos, está diretamente relacionado com a presença de compostos recalcitrantes ou refratários, os quais são caracterizados por sua alta estabilidade química, não sendo capazes de serem degradados em sistemas de tratamento biológico usuais. Nestes casos, é necessária a adoção de sistemas de purificação mais efetivos que os convencionais. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) caracterizam-se por permitirem não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização, evitando a ejeção destes compostos nos corpos aquáticos receptores. Entretanto, os POA's ainda apresentam algumas limitações técnicas, tais como a construção de reatores em escala real, custos com energia e o desenvolvimento de catalisadores com baixo custo (BRITO e SILVA, 2012).

Os POA's podem ser definidos como processos que geram radicais hidroxila, em quantidade suficiente para oxidar a maior parte do complexo de produto (s) químico (s) presente (s) na água efluente. Os radicais hidroxila apresentam potencial de oxidação de 2,80V e exibem taxas mais rápidas de oxidação quando comparadas a oxidantes convencionais com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e permanganato de potássio ($KMnO_4$), além de reagirem com diversos poluentes orgânicos e inorgânicos. Os POA's se dividem em sistemas homogêneos, os quais não utilizam catalisadores sólidos, e heterogêneos, que usam catalisadores sólidos. Ambos podem ser realizados na presença ou ausência de radiação (GOGATE e PANDIT, 2004; CARP, HUISMAN e RELLER, 2004; RANADE e BHANDORI, 2014).

Estes processos podem ainda ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos aumentando a biodegradabilidade e reduzindo o tempo de tratamento de compostos refratários, sendo possível também combiná-los com tratamentos físicos, tais como, sedimentação, floculação, destilação, ultrafiltração, entre outros. A complementação destes processos pode suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente (BRITO e SILVA, 2012).

3.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea teve sua origem em 1972, quando Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água, resultando em hidrogênio e oxigênio, por meio da irradiação de eletrodos de dióxido de titânio, usando uma fonte de energia com comprimento de onda maior do que o *band gap* do TiO_2 . Desde então, diversas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (LINSEBIGLER, LU e YATES JÚNIOR, 1995).

De acordo com Lee *et al.*, (2016) e Fechete, Wang e Védrine (2012), fotocatalise heterogênea é o processo no qual há transformações químicas dos participantes da reação, na presença de um fotocatalisador o qual é ativado pela absorção de luz. A fotocatalise heterogênea inclui uma variedade de reações, tais como oxidação total ou parcial, desidrogenação, transferência de hidrogênio, desintoxicação de água, remoção de poluentes gasosos, ação bactericida, entre outros.

A aplicação da fotocatalise em descontaminação ambiental foi explorada primeiramente por Pruden e Ollis (1983a, 1983b), os quais demonstraram a degradação fotocatalítica de clorofórmio e tricloroetileno em suspensão de TiO_2 .

Herrmann (2005), relata que as reações podem ser desenvolvidas em fase gasosa, fase líquida de componentes puros ou soluções aquosas. O princípio clássico da fotocatalise heterogênea consiste de cinco passos independentes:

- 1- Transferência de reagentes da fase fluida para a superfície do semicondutor;
- 2- Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
- 3- Reação durante etapa de adsorção do reagente;
 - 3.1. Absorção de fótons pelo semicondutor;
 - 3.2. Formação dos pares elétron /lacuna;
 - 3.3. Reação pela transferência de elétrons;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Remoção dos produtos da região de interface.

Conforme Pelaez *et al.* 2012 e Lee *et al.*, 2016, o processo de foto excitação pode ocorrer de duas formas:

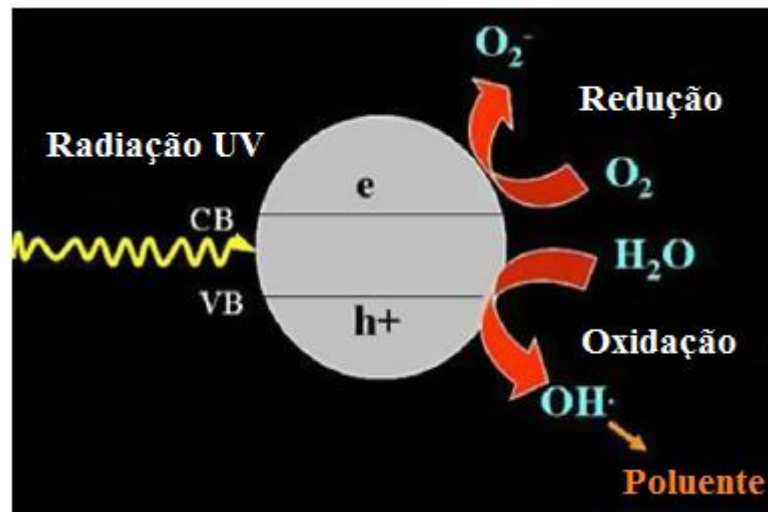
- (a) Primeiramente sob a espécie química adsorvida, a qual é então “ativada” reagindo com o catalisador, sendo este processo designado como “fotoreação catalizada” ;

(b) Primeiramente sob o catalisador, o qual é ativado, permitindo a interação deste com a molécula adsorvida, o fenômeno é denominado “fotoreação sensibilizada”, sendo esta mais característica na fotocatalise heterogênea.

A absorção de fótons pode ser considerada como um dos reagentes da reação de fotocatalise heterogênea, sendo que esta energia não deve ser absorvida pelos poluentes presentes no meio reacional, devendo ser utilizada apenas para promover excitação dos elétrons do semicondutor (HERMANN, 2005).

O processo tem por princípio a ativação do semicondutor por fótons com energia superior ou igual ao *band gap*, por meio da qual há excitação eletrônica, sendo que o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando os pares de elétron/lacuna (e^-/h^+). As lacunas geradas apresentam caráter oxidante, enquanto os elétrons atuam como redutores, o que permite que substratos orgânicos e inorgânicos possam sofrer reações do tipo redox (Figura 2), promovendo transformações físico-químicas no substrato (TAUCHERT e ZAMORA, 2004).

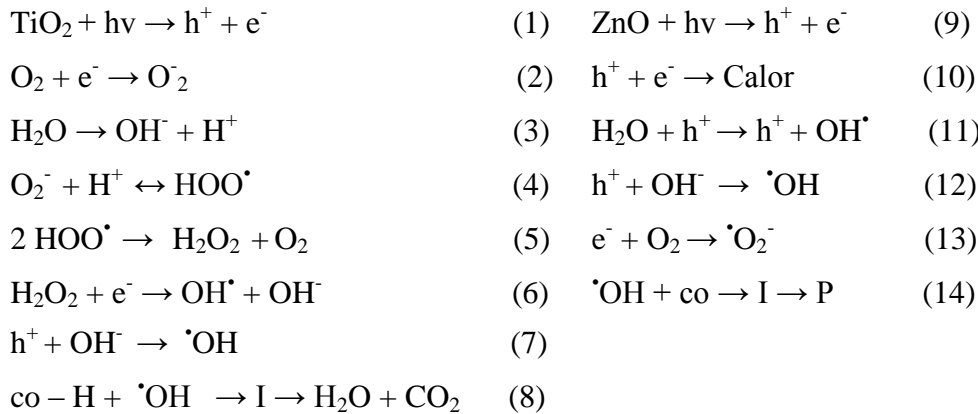
Figura 2 - Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea.



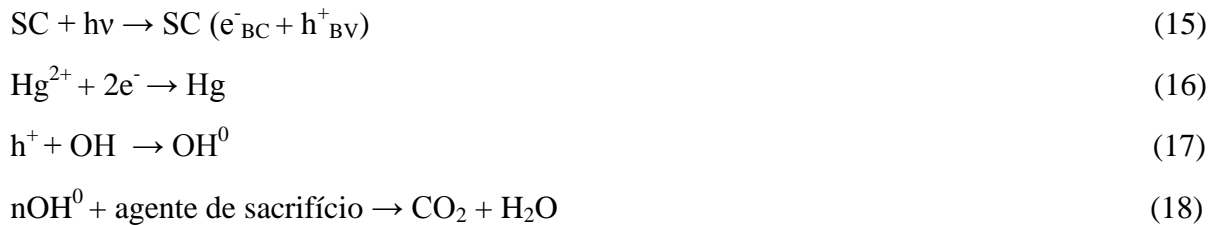
Fonte: Barakat, 2011, Adaptado.

Shinde *et al.* (2011) e Herrmann e Guillard (2000) descrevem um mecanismo de reação fotocatalítica para os semicondutores ZnO e $TiO_{2(anatase)}$, respectivamente. Quando este semicondutor é irradiado com energia igual ou maior que *band gap*, um elétron (e^-) é promovido da banda de valência para a banda de condução, formando lacuna (h^+), conforme apresentado nas equações 1 e 9. Os pares e^-/h^+ podem recombinar-se (equação 10) ou reagir

com outras moléculas, as lacunas podem oxidar moléculas de água adsorvidas ou íons hidróxido originando radicais hidroxila (equações 7 e 11). Estes são fortes agentes oxidantes, reagindo com compostos orgânicos (co) e intermediários (I) formados, os quais reagem com radicais hidroxila resultando no produto final (P) da reação.



No que concerne à redução de metais o mecanismo de reação fotocatalítica é diferente, Tennakone e Ketipearachchi (1995), apresentaram mecanismo para remoção fotocatalítica de Hg em presença de agentes de sacrifício e ausência de O₂ na superfície do TiO₂:



A recombinação das cargas geradas (e⁻/h⁺) constitui a maior limitação do processo de fotocatalise heterogênea, pois quando a recombinação ocorre, o elétron retorna à banda de valência sem reagir com as espécies adsorvidas na superfície do semicondutor, dissipando a energia na forma de calor. Várias estratégias têm sido adotadas com o propósito de aumentar a eficiência fotocatalítica, podendo ser de alterações na morfologia do semicondutor, por meio da elevação da área específica e porosidade, ou modificações químicas, por meio da incorporação de compostos na estrutura do TiO₂ – e adição de *hole scavengers* (agente de sacrifício), por exemplo, oxigênio, metanol, etanol, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido húmico entre outros (PELAEZ *et al.* 2012; RENGARAJ e LI, 2007).

Conforme Carp *et al.* (2004), a eficiência fotocatalítica não está relacionada apenas com a área específica do catalisador, sendo dependente de outros fatores tais como,

disponibilidade de sítios ativos, estrutura cristalina, tamanho de poros, densidade de grupos OH, acidez/basicidade do catalisador e características de adsorção/dessorção.

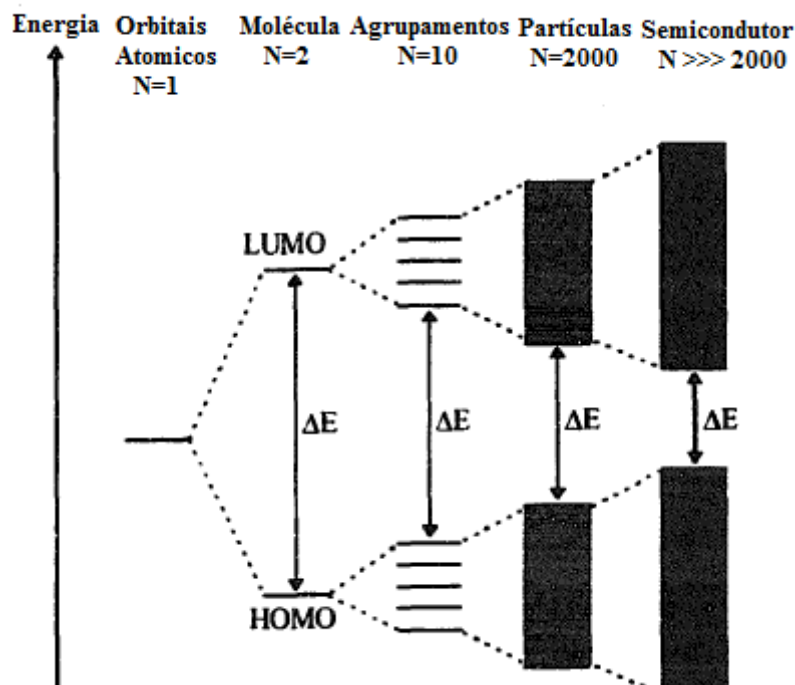
A fotocatalise heterogênea possui amplo campo de atuação. Thabet *et al.* (2014) investigaram o mecanismo relacionado ao efeito antimicrobiano de cepas de *Saccharomyces cerevisiae*; Chawengkijwanich e Hayata (2008), utilizaram dióxido de titânio na produção de filmes aplicados à conservação de alimentos, os quais foram irradiados com luz negra com o propósito de inativar a bactéria *Escherichia coli*. Ni *et al.*, (2007) estudaram a aplicação da fotocatalise heterogênea para produção de hidrogênio a partir da oxidação da água sob atuação do TiO₂. A síntese de nanopartículas cristalinas de TiO₂ solúveis em água, foi realizada por Seo *et al.* (2007), e o efeito fotocatalítico destes compostos foi utilizado para fins terapêuticos – influência sobre células de câncer da pele.

No que concerne às questões ambientais a aplicação desta técnica é ampla, sendo direcionada a estudos na degradação de corantes azo (RAUF, MEETANI e HISAINDEE, 2011; AKPAN e HAMEED, 2009; DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2004; SAKTHIVEL *et al.* 2003;) fungicidas, inseticidas, herbicidas (DANESHVAR *et al.* 2007; KHODJA *et al.* 2001; PISCOPO, ROBERT e WEBER, 2001;); redução de metais, cobre (KU e JUNG, 2001), prata (SHARMA *et al.* 2008), mercúrio (TENNAKONE e KETIPARACHCHI, 1995; AGUADO, CERVERA-MARCH e GIMÉNEZ, 1995), degradação de compostos tóxicos como nitrobenzeno (ROY *et al.* 2013), entre outros.

3.5. SEMICONDUTORES

Conforme relatado em Mills e Hunte (1997), para diversos compostos observa-se que à medida que se aumenta o número N de unidades monoméricas em uma partícula, há decréscimo na energia necessária para fotoexcitar os elétrons presentes na estrutura da mesma. Quando $N \gg 2000$ verifica-se uma sobreposição das camadas eletrônicas dos elementos, os quais passam a exibir bandas eletrônicas, estruturas características de materiais semicondutores (Figura 3).

Figura 3 - Modificação na estrutura eletrônica de um composto semiconductor com a elevação no número de unidades N monoméricas.



Fonte: Mills e Hunte, 1997.

Semicondutores atuam como sensibilizadores em processos redox induzidos por luz, o que está relacionado com a estrutura eletrônica destes materiais, os quais são compostos por uma banda de valência e uma banda de condução, sendo estas separadas pela energia de *gap* ou *band gap*. Quando semicondutores são excitados por luz com energia igual ou superior ao *band gap*, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, originando pares de elétron (e^-) / lacuna (h^+). A energia gerada por este fenômeno pode ser usada eletricamente (células solares), quimicamente (catálise fotoquímica), ou para alterar a própria superfície do semiconductor - super-hidrofilicidade (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004; AKPAN e HAMEED, 2009).

Mills e Hunte (1997), ressaltam que o semiconductor utilizado em reações fotocatalíticas deve satisfazer alguns critérios, devendo ser:

1. fotoativo;
2. capaz de absorver luz visível e próxima ao espectro UV;
3. biologicamente e quimicamente inerte;

4. foto estável (não sofrer corrosão durante as reações);
5. barato.

Diversos semicondutores como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 , CdS e ZnS , têm sido empregados em reações fotocatalíticas para redução ou oxidação de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Com o objetivo de comparar a eficácia de diferentes catalisadores sob as mesmas condições experimentais, Sakthivel *et al.* (2003), estudaram a eficiência de diferentes catalisadores - TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 , CdS – na degradação fotocatalítica do corante ácido marrom 14. Os resultados indicaram ZnO como semicondutor mais ativo na presença de luz solar, o que se deve ao fato deste absorver uma maior fração do espectro solar na região visível ($E_{band\ gap}$: 3,17 eV) do que o TiO_2 , por exemplo. Os catalisadores CdS ($E_{band\ gap}$: 2,26 eV), WO_3 ($E_{band\ gap}$: 2,76 eV) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($E_{band\ gap}$: 2,20 eV) possuem baixa energia de *band gap*, e a recombinação elétron/lacuna ocorre rapidamente, sendo pouco efetivos no processo fotocatalítico proposto. Ademais, durante o período de reação CdS sofre processo de corrosão irreversível. SnO_2 e ZrO_2 apesar de estáveis e não corrosivos demonstram menor atividade, pois com $E_{band\ gap}$: 3,54 eV e $E_{band\ gap}$: 3,87 eV respectivamente, faz com que a energia fornecida não seja suficiente para ativar completamente estes catalisadores.

Com a finalidade de aumentar o espectro de absorção de luz pelos fotocatalisadores faz-se uso de dopantes, como metais nobres e de transição - Au, Fe, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mn, Mo, Nb, W, Ru, Pt e Pd - que atuam reduzindo a energia de *band gap*. Além disso, quando inseridos na matriz do catalisador, tais compostos atuam como uma " armadilha" capturando os elétrons e reduzindo a recombinação e elevando, assim, a formação dos radicais hidroxilas. Porém, alguns parâmetros afetam a fotoatividade de catalisadores dopados, tais como natureza e concentração do íon do dopante, método de síntese e condições de operação da reação de fotocatalise (LEE *et al.* 2016).

A dopagem constitui na inserção de elementos estranhos ao fotocatalisador, sem dar origem a novas formas cristalográficas, fases ou estruturas. Esta técnica normalmente envolve o uso de metais ou não metais, ampliando a atividade catalítica de um semicondutor, por meio da redução da energia de excitação, além disso, é possível aproveitar com eficiência a luz visível - cerca de 43% no espectro solar (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Muthukumaran e Gopalakrishnan (2012), avaliaram o efeito da dopagem do ZnO com cobre (2, 4 e 6%, em mols), por meio do método de co-precipitação. Verificou-se a efetividade da dopagem pela redução da energia de *band gap* de 3,49 eV para 3,43 eV. A

concentração de 6% foi estabelecida como aquela limite para dopagem considerando o método de síntese utilizado. A investigação da efetiva inserção de Cu^{2+} na estrutura do ZnO foi realizada por meio da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, Difração de Raios X e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X. Utilizando o mesmo procedimento de preparo anteriormente citado, Raja, Ramesh e Geetha (2014), estudaram a dopagem do semicondutor ZnO com níquel (Ni) - 3, 6 e 9%, em mols - todas as porcentagens avaliadas foram efetivas para substituição Ni no retículo ZnO, sendo a de 9% a que apresentou melhor eficiência, apresentando a capacidade de absorver maior espectro de energia quando comparado ao ZnO puro.

Ranjit e Viswanathan (1997), utilizaram dois métodos de preparo, co-precipitação e sol-gel, na dopagem do TiO_2 com Fe. Os autores observaram que a fase cristalina – anatase, rutilo, brookita – resultante no catalisador é dependente dos precursores utilizados, pela técnica sol-gel foram identificadas as fases pseudobrookita e rutilo, enquanto anatase foi a única estrutura cristalina gerada pela co-precipitação.

A rota sol-gel foi empregada por Colmenares *et al.* (2006), para dopagem do TiO_2 com diferentes metais - Ag, Fe, Pd, Pt, Zn e Zr. Os catalisadores foram empregados na fotodegradação do 2-propanol. Os resultados mostraram que Pd, Pt e Ag melhoraram a eficiência fotocatalítica quando comparados com TiO_2 puro. Contudo, Fe e Zr não demonstraram bom desempenho na degradação do composto analisado.

Sahu *et al.* (2011) avaliaram a influência de dopantes (Cu, V e Pt, em concentrações variando de 1% a 6%) na aglomeração e dispersão das partículas de TiO_2 em meio aquoso. A concentração e o tipo de dopante modificam os sítios ativos e a distribuição das cargas na superfície do semicondutor, o que está relacionado às distorções causadas pelo dopante na estrutura cristalina do TiO_2 .

3.6. DIÓXIDO DE TITÂNIO

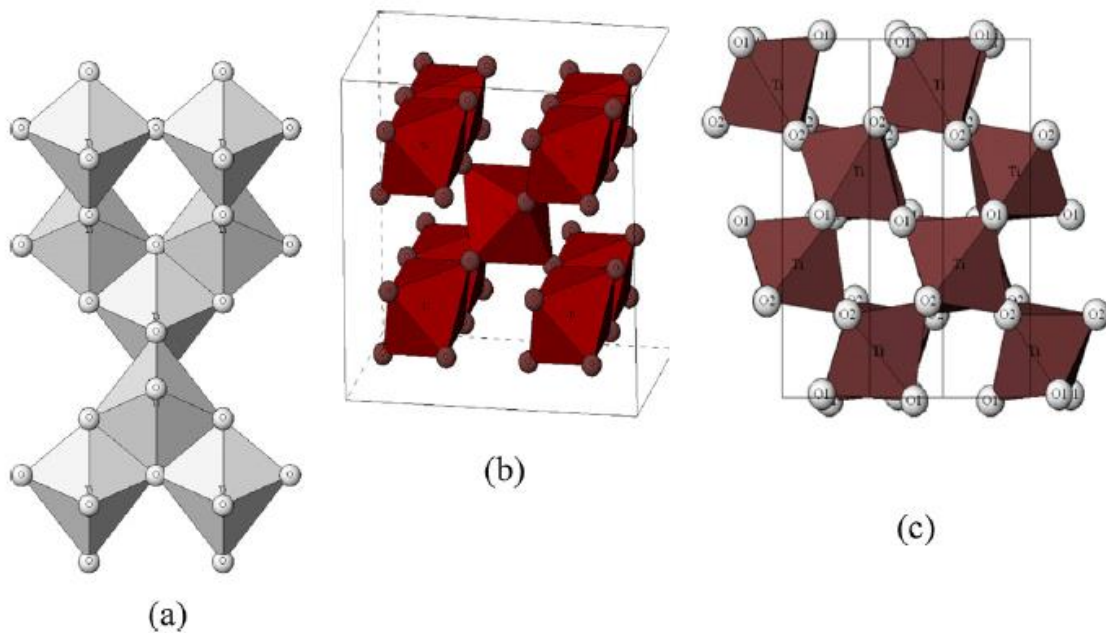
O dióxido de titânio (TiO_2), foi descoberto em 1791 por William Gregor enquanto realizava tratamento de ilmenita (FeTiO_3) com ácido clorídrico para extração de ferro (Fe). O resíduo obtido que se dissolveu apenas em ácido sulfúrico, foi o óxido impuro de um novo elemento, o titânio (Ti) (WEAST, 1983).

TiO_2 é um pó branco fino, inodoro e termicamente estável possui alto poder de refletância e opacidade. É utilizado na produção de tintas, papéis, alimentos, catalisadores, compostos termoplásticos, cosméticos dentre outros. Nos últimos anos a atividade

fotocatalítica do TiO_2 tem-se tornado cada vez mais atrativa para o tratamento de água, isto porque este óxido possui elevada estabilidade química e física, baixo custo, fácil disponibilidade, é estável à corrosão e atóxico, sendo um dos fotocatalisadores mais eficientes para oxidação à temperatura ambiente de muitos compostos orgânicos e inorgânicos considerados perigosos.

O TiO_2 é um semicondutor do tipo n, e apresenta três formas alotrópicas: rutilo ($E_{band\ gap} = 3,0\text{ eV}$), anatase ($E_{band\ gap} = 3,2\text{ eV}$) e brookite ($E_{band\ gap} = 3,2\text{ eV}$) conforme indicado na Figura 4. A fase mais estável é o rutilo. Anatase e brookite são metaestáveis e podem se converter na fase rutilo quando submetidas à temperatura de calcinação maior que 600°C , evidenciando assim que as condições de tratamento térmico podem estar relacionadas ao desempenho deste semicondutor.

Figura 4 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio, (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookite.



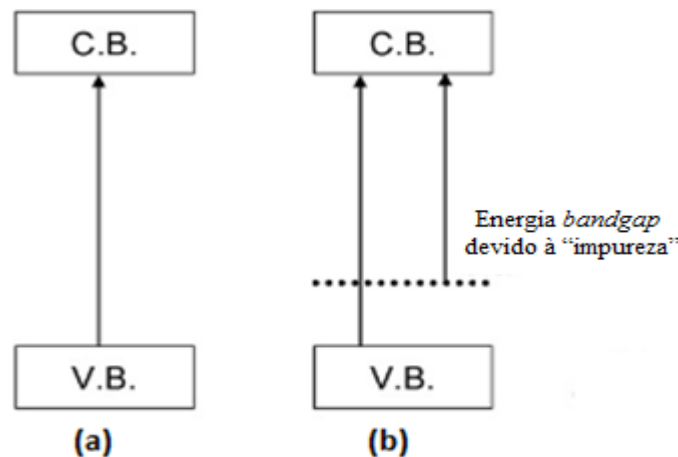
Fonte: Pelaez *et al.* 2012.

Diferentes tipos de TiO_2 são comercializados, diferindo principalmente no método de síntese, estrutura cristalográfica, tamanho/morfologia de partícula, área específica e densidade de grupos $-\text{OH}$. A influência do efeito destas propriedades físicas na atividade catalítica do semicondutor ainda não é clara para muitos poluentes, contudo são percebidos diferentes níveis de atividade catalítica. Tanto anatase quanto rutilo absorvem apenas os raios ultravioletas, sendo o último capaz de absorver aqueles que estão mais próximos à faixa de

luz visível, e assim seria mais adequado para reações fotocatalíticas. Todavia, muitos estudos apontam a fase polimórfica anatase como a mais eficiente para degradação de muitos compostos por meio da fotocatalise heterogênea, embora para oxidação de íons cianeto (CN), por exemplo, rutilo apresente melhor desempenho (LENZI *et al.* 2011; FELTRIN *et al.* 2013).

Em métodos químicos de dopagem convencionais como impregnação e coprecipitação, os dopantes normalmente encontram-se bastante dispersos sobre a superfície do TiO_2 e /ou em camadas delgadas. Em métodos menos tradicionais de dopagem, como a química pela rota sol-gel e a física, pela implantação iônica, observa-se que há maior probabilidade de íons metálicos estarem presentes em posições de substituição no retículo do TiO_2 , sendo mais facilmente observados na fase cristalográfica rutilo, devido aos canais presentes nesta estrutura. Tal fato altera o *gap* das bandas de energia, estendendo a absorção de luz para região visível, todavia, quando presentes em quantidades excessivas, a adição de metais reduz a atividade fotocatalítica, pois estes elementos permanecem em blocos na superfície do TiO_2 , obstruindo os sítios de reação. (SILVA, LANSARIN e MORO, 2013; PELAEZ *et al.* 2012; DI PAOLA *et al.* 2002; LITTER e NAVÍO, 1996; CHOI, TERMIN e HOFFMANN, 1994). Conforme Nasralla *et al.* (2013), Fe^{3+} pode ser considerado o dopante mais apropriado para TiO_2 , devido ao raio iônico (0,64 Å) ser similar ao do Ti^{4+} (0,68 Å), o que facilita a incorporação dos íons Fe^{3+} à estrutura do cristal TiO_2 . Cabe salientar ainda, que Fe^{3+} introduz certo nível de impureza nas bandas do semicondutor, sendo esta responsável pela redução do *band gap*, conforme observado na Figura 5 (Wu *et al.* 2009; Kitano *et al.* 2007).

Figura 5 - Estrutura das bandas TiO_2 (a) TiO_2 puro, (b) TiO_2 dopado pelo método de impregnação.



Fonte: Kitano, *et al.* 2007, Adaptado.

Colmenares *et al.* (2006), ressaltam, contudo, que a atuação do Fe como dopante na matriz TiO₂, apresenta características controversas podendo ser benéfica ou prejudicial, dependendo se esses materiais diminuírem ou elevarem o tempo de recombinação do elétron / lacuna. Estes aspectos segundo Pap *et al.* (2011) e Litter e Navío (1996), estão relacionados ao método de síntese dos catalisadores, precursores utilizados e temperatura de calcinação, parâmetros que afetam a natureza estrutural dos semicondutores, influenciando no desempenho fotoquímico dos mesmos. De acordo com Silva, Lansarin e Moro (2013), ainda no que concerne ao método de síntese, a modificação da região de absorção de luz, pode ser alcançada pela dopagem, sem que, contudo se observe atividade fotocatalítica do semicondutor.

3.7. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor intrínseco do tipo n, com *band gap* direto de 3,37 eV, sendo obtido a partir do mineral zincita, constituindo-se de um pó fino, amorfo e de coloração branca. Por ter alta atividade, ser atóxico e de baixo custo, o ZnO tem sido amplamente aplicado na síntese de catalisadores, bem como materiais luminescentes, varistores, transdutores, materiais piezoelétricos, células solares, entre outros.

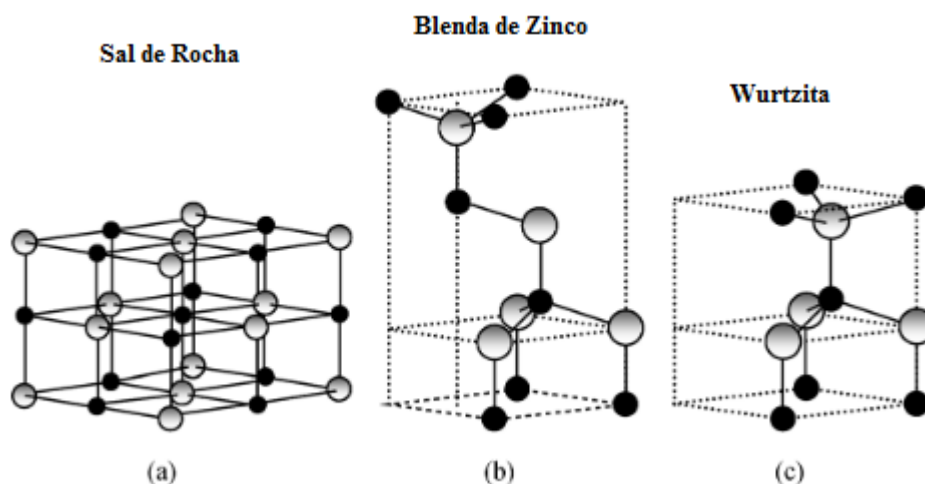
As propriedades químicas e microestruturais das partículas de ZnO são específicas e constituem um fator importante para cada aplicação, por esta razão são utilizados diferentes métodos na síntese – precipitação, microemulsão, decomposição térmica - de partículas de ZnO (MUSIC, *et al.* 2002).

Conforme Morkoç e Özgür (2009), o ZnO apresenta três formas cristalinas: (a) sal de rocha; (b) blenda de zinco e (c) wurtzita (Figura 6). A fase wurtzita é a mais estável termodinamicamente sob condições ambientes, o ZnO geralmente cristaliza-se sob esta forma.

O ZnO apresenta $E_{bandgap}$ e mecanismo de fotodegradação similar ao TiO₂, e tem sido extensivamente empregado na degradação fotocatalítica de águas contaminadas com diferentes poluentes, apresentando como vantagem o fato de absorver mais o espectro solar que o TiO₂, o que faz com que seja considerado um fotocatalisador ideal para utilização de energia solar. Além disso, o ZnO possui mobilidade eletrônica (200-300 cm²V⁻¹s⁻¹) consideravelmente maior que o TiO₂ (0,1-4 cm²V⁻¹s⁻¹), o que favorece uma maior eficiência na transferência dos elétrons. Por conseguinte, a banda de valência do ZnO encontra-se

posicionada ligeiramente abaixo da correspondente banda para TiO_2 , assim os radicais hidroxila gerados pelo ZnO (+3,06 V) apresentam maior potencial de oxidação quando comparados àqueles gerados pelo TiO_2 (+2,7 V) (KUMAR e RAO, 2015; MOHAMED e SALAM, 2014).

Figura 6 - Estruturas cristalinas ZnO



Fonte: Morkoç e Özgür (2009), Adaptado.

A atividade fotocatalítica do ZnO é atribuída ao elevado número de defeitos presentes em sua estrutura cristalina – vacâncias de oxigênio, zinco intersticiais e oxigênio intersticiais - o que proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo (SAKTHIVEL, NEPPOLIAN e SHANKAR, 2003; CHAKRABARTI e DUTTA, 2004).

Recentemente metais de transição como Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , tem sido utilizados como dopantes na matriz ZnO com o propósito de melhorar as propriedades ópticas deste semicondutor (BA-ABBAD *et al.* 2013). Conforme Chakma *et al.* (2013), devido ao raio iônico do Zn^{2+} (0,83 Å) ser próximo ao do Fe^{3+} (0,67 Å), pode-se inferir que este possa adentrar a estrutura cristalina do semicondutor. Embora Bloh, Dillert e Bahnemann (2013), afirmem que o mecanismo de alteração da estrutura de ZnO pela inserção de metais de transição, bem como o aumento ou diminuição da atividade fotocatalítica ocasionados pelos mesmos, não é totalmente esclarecido.

3.8. PARÂMETROS REACIONAIS

Alguns parâmetros experimentais podem influenciar na velocidade de um processo fotocatalítico na degradação de efluentes, sejam estes orgânicos ou inorgânicos. Dentre estes se pode citar: concentração de catalisador, concentração inicial de substrato, temperatura, adição de reagentes de sacrifício, intensidade de radiação, presença/ausência de oxigênio e pH do meio reacional.

3.8.1. pH

O pH da solução de reação, afeta o desempenho do semicondutor, pois atua modificando a carga das partículas, o tamanho e forma dos agregados, e as posições das bandas de condutância e de valência. Especificamente para TiO_2 , nota-se que sob condições ácidas as partículas tendem a aglomerar-se, reduzindo a área específica disponível e conseqüentemente a absorção de fótons (MILLS, DAVIES e WORSLEY, 1993; AKPAN e HAMEED, 2009).

O comportamento anfótero da maioria dos óxidos semicondutores influencia na distribuição de cargas na superfície dos mesmos, sendo um fator importante a ser considerado nas reações de fotocatalise, especialmente quando o poluente presente em solução é de natureza iônica. O ponto de carga zero (PCZ) ou ponto de carga nula, para TiO_2 (Degussa P25) e ZnO é 6,8 e $9,0 \pm 0,3$, respectivamente, assim a superfície do TiO_2 se apresenta carregada positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 6,8$) e negativamente em meio alcalino ($\text{pH} > 6,8$). Para esta última condição observa-se favorecimento da adsorção de Pb^{2+} e Hg^{2+} na superfície do semicondutor devido à atração eletrostática (AGUADO *et al.* 1993; DANESHVAR *et al.* 2004).

Akpan e Hameed (2009), ao estudarem a oxidação de corantes sobre a superfície do TiO_2 , observaram que alterações no pH influenciavam nas espécies oxidativas. Para pH ácido as lacunas foram consideradas como espécies oxidantes, enquanto que em soluções neutras e alcalinas os radicais hidroxilas eram predominantes, sendo apontada como condição mais eficiente para o processo.

Daneshvar, *et al.* (2004), estudaram o efeito do pH (faixa 4 - 12) na eficiência da degradação fotocatalítica do corante vermelho ácido 14 (AR 14), em suspensão aquosa de ZnO . Para este semicondutor, os melhores resultados obtidos foram aqueles em pH neutro. Em pH ácido (menor que 4) os autores observaram a formação de Zn^{2+} , oriundo da

fotocorrosão do catalisador, sendo que este último fenômeno também foi observado por Rehman *et al.* (2009). Em solução básica há maior formação de radicais hidroxila. Contudo, o AR 14 possui em sua estrutura grupamento sulfúrico, o qual é carregado negativamente em meio alcalino, não sendo sob tal condição, adsorvido na superfície do fotocatalisador.

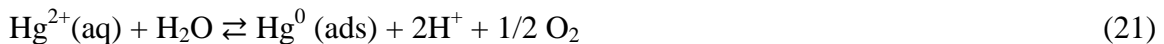
Kumar e Rao (2015), afirmam ainda que em condições muito ácidas ou alcalinas a atividade fotocatalítica do ZnO é reduzida. Assim como observado por Daneshvar, *et al.* (2004), em pH ácido o semicondutor sofre oxidação, de acordo com a equação 19:



Em condições de alcalinidade verifica-se a formação de Zn(OH)₂ ao invés dos radicais hidroxilas sobre a superfície do catalisador (equação 20):



Segundo Litter (1999), a redução fotocatalítica de Hg (II) é fortemente dependente do pH do meio reacional. Para suspensões aeradas contendo HgCl₂ e TiO₂, utilizando-se luz solar como fonte de radiação, a redução é eficiente para a faixa de pH entre 3 e 4.65. Em pH neutro há re-dissolução do Hg⁰ por meio da oxidação pelas lacunas da banda de valência do TiO₂, conforme estequiometria a seguir:



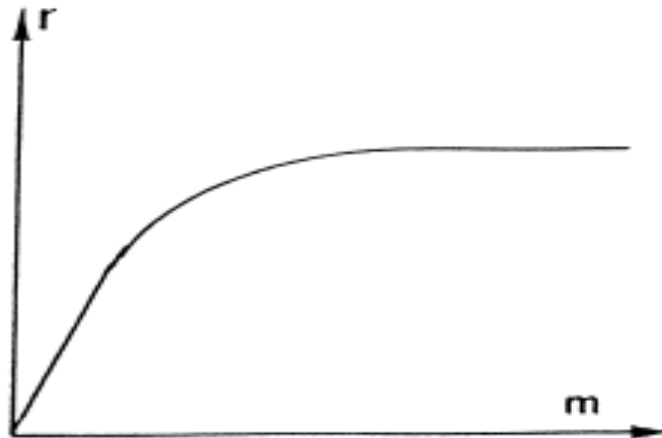
A redução fotocatalítica de Hg (II) também foi avaliada por López-Muñoz *et al.* (2011), os autores utilizaram lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W como fonte de radiação. A concentração inicial de poluente foi de 600 mg.L⁻¹. Em pH 10 o processo foi mais eficiente, em pH 2 todavia, a concentração de mercúrio (II) no meio reacional permaneceu praticamente inalterada para o mesmo tempo de reação.

3.8.2. Massa de catalisador

A velocidade inicial de reação é diretamente proporcional à massa de catalisador até um determinado valor, e passa a partir de certo ponto (Figura 7) a ser relacionada com a geometria e as condições de operação do reator. Assim, no que concerne à fotocatalise heterogênea, a quantidade limite de catalisador corresponde àquela em que a superfície exposta das partículas é totalmente iluminada, quando a massa de catalisador torna-se

excessiva, há encobrimento da superfície fotossensível, não havendo absorção eficiente dos fótons (HERMANN, 2005; HERMANN, 1999). De acordo com Gogate e Pandit, (2004), a massa ótima de catalisador está relacionada com a composição do efluente e sua concentração na solução reacional.

Figura 7 - Influência da massa de catalisador na velocidade da reação fotocatalítica.



Fonte: Herrmann, (1999).

O efeito da concentração de ZnO na fotodegradação de AR 14, foi analisado por Daneshvar *et al.* (2004), e os resultados obtidos estão de acordo com Herrmann (1999). Os experimentos demonstraram que houve aumento na eficiência fotocatalítica até concentração de 160 ppm de catalisador, e com a subsequente elevação desta, verificou-se comportamento contrário. Conforme os autores, à medida que há um aumento na massa de catalisador introduzida no sistema reacional, há também um aumento na superfície ativa, até que a solução em suspensão apresente turbidez capaz de minimizar a penetração de luz UV, assim sendo o volume de suspensão fotoativa diminui.

Ademais, especificamente para o ZnO, quando presente em solução em altas concentrações, observa-se a aglomeração do semicondutor o que reduz a área superficial específica do catalisador, tanto para absorção de luz quanto de substrato, restringindo a eficiência fotocatalítica (LEE *et al.* 2016).

Para a redução fotocatalítica de Hg^{2+} , Aguado *et al.* (1993) verificaram uma maior conversão à medida que a concentração de catalisador aumenta (0,21 g.L⁻¹; 0,50 g.L⁻¹; 0,51 g.L⁻¹; 0,53 g.L⁻¹; 1 g.L⁻¹; 3,05 g.L⁻¹; 7,55 g.L⁻¹), conforme delineamento experimental

proposto. Os autores observaram ainda que no caso de reações com íons, o pH exerça maior influência.

3.8.3. Temperatura

Devido ao fato das reações fotocatalíticas serem ativadas por fótons - energia de ativação na faixa de 5 a 16 kJ - o sistema reacional não requer aquecimento podendo ser operado à temperatura ambiente, sendo a faixa ótima de operação compreendida entre 20° C e 80° C (HERRMANN, 1999; MILL e HUNTE, 1997). A ausência de aquecimento torna a fotocatalise heterogênea bastante atraente para fins ambientais, principalmente para purificação de água, pois não há necessidade de despender energia no aquecimento da solução reacional.

Priyanka e Srivastava (2013), avaliaram a influência da temperatura na degradação fotocatalítica do corante vermelho ácido 1 (Azophloxine), utilizando catalisadores de ZnO dopados com ferro e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como oxidante. A degradação do corante e a remoção da cor foram mais eficientes com a elevação da temperatura de 30° C para 50° C, pois resulta na aceleração da reação entre H₂O₂ e o catalisador, aumentando a taxa de formação dos radicais hidroxila (- OH), os quais tem alto poder de oxidação sobre o corante estudado. A remoção a 60 ° C foi inferior àquela observada a 50 ° C, devido aos efeitos adversos causados à adsorção de OH com a elevação da temperatura (Priyanka e Srivastava, 2013).

Aguado *et al.* (1993), estudaram a influência da temperatura no tratamento fotocatalítico do Hg(II). Para os valores utilizados no delineamento experimental, 25,7° C; 31,2 ° C; 39,8 ° C e 53.3° C, verificou-se que a temperatura não interferiu na redução do Hg (II).

3.8.4. Adição de solventes

Uma forma de impedir a rápida recombinação dos elétrons /lacunas durante o processo fotocatalítico consiste em se adicionar solventes (*hole scavenger*, agentes de sacrifício) ao meio reacional. Quando presentes estas substâncias modificam a superfície do semicondutor, aumentando a distância entre o elétron capturado e a lacuna (RENGARAJ e LI, 2007) e, desta forma melhorando a eficiência do processo.

Tan *et al.* (2003) avaliaram o efeito dos solventes EDTA, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido acético, metanol e etanol na redução fotocatalítica de ânions selenita (IV) e selenato (VI) a selênio elementar (Se) sobre TiO₂. Os resultados mostraram que na ausência de agentes de sacrifício nenhuma redução foi verificada, os melhores resultados foram aqueles na presença de ácido fórmico, seguido de metanol e etanol. Para os demais solventes o comportamento observado foi igual ao da solução pura. A razão para o ácido fórmico ter sido o melhor aditivo orgânico (CHOO⁻), foi atribuída à sua capacidade de ser adsorvido juntamente com Se (IV) e Se (VI) sobre a superfície do semicondutor, reagindo com os radicais hidroxilas, proporcionando, assim, a redução do metal.

No que concerne ao mercúrio, López-Muñoz *et al.* (2011) investigaram o efeito da presença de 2 mM de metanol, ácido fórmico e oxálico na fotoredução de Hg (II). Os três agentes de sacrifício tiveram efeito benéfico na redução do Hg²⁺, sendo os resultados condicionados ao pH. Em pH 2, o ácido oxálico apresentou melhor desempenho que os demais compostos, já para pH entre 4,5 e 7 os ácidos oxálico e fórmico foram mais eficientes e tiveram efeitos semelhantes. Em pH 10 não se verificou diferença entre os três aditivos.

Wang, Pehkonen e Ray (2004), avaliaram o efeito da concentração de ácido fórmico na redução fotocatalítica do Hg²⁺ sob irradiação de lâmpada de Xenon (450 W). Conforme os autores, na ausência de espécies orgânicas, as lacunas foto-geradas podem reagir com a água, conforme estequiometria apresentada na equação (22), porém este é um processo lento. Desta forma o propósito de adicionar o referido ácido à solução de HgCl₂ consiste em fazê-lo reagir com as lacunas foto-geradas evitando a recombinação e⁻/h⁺ direcionando, desta forma, o mecanismo para a reação de redução do Hg²⁺.



Os resultados mostraram que o ácido fórmico acelerou a taxa de redução do Hg(II), mesmo em concentrações menores que 0,5 mM. Para as concentrações 5mM, 10mM e 20mM, os perfis de redução foram semelhantes. Segundo os autores, há três razões para a escolha do ácido fórmico como *hole scavenger*:

- (1) O ácido fórmico absorve luz apenas em comprimento de onda abaixo de 260nm, consequentemente os resultados obtidos são oriundos apenas da reação de fotocatalise (presumindo-se que não há influência da reação de fotólise);
- (2) A molécula de ácido fórmico é pequena, sendo facilmente adsorvida pela superfície do TiO₂, proporcionando a oxidação do ácido pelas lacunas;

(3) Os produtos da oxidação do ácido fórmico são CO_2 e H_2O .

3.8.5. Fonte de radiação

O comprimento de onda corresponde à energia de ativação necessária para excitar o elétron da banda de valência. O fluxo de fótons utilizado no processo fotocatalítico pode ser oriundo tanto de fontes artificiais, tais como, luz negra, lâmpada de vapor de mercúrio e xênon, como de luz solar. Conforme Bayarri *et al.* (2007), na fotocatalise heterogênea normalmente faz-se uso das radiações UV –A (320-380 nm) e UV-B (280-320 nm).

O Sol fornece um fluxo UV próximo à superfície da terra de 20 a 30 W.m^{-2} , irradiando 0,2 a 0,3 mol-fótons. $\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ na região de 300 a 400 nm, podendo ser a fonte de luz necessária ao processo fotocatalítico. Esta fonte natural de irradiação pode fornecer a energia necessária à ativação do TiO_2 , bem como de outros semicondutores. Apesar da atividade fotocatalítica ainda ser maior quando se utilizam fontes artificiais de radiação UV com catalisadores que absorvam nessa região, o desenvolvimento de catalisadores ativos sob radiação visível (maior parte da radiação emitida pelo Sol) tem permitido a obtenção de sistemas mais ativos sob a radiação natural do Sol do que sob fontes artificiais de radiação (FERRARI-LIMA, 2013).

3.8.6. Concentração de substrato

A concentração inicial de substrato é de extrema importância, uma vez que apenas a quantidade de substrato adsorvida na superfície do fotocatalisador contribui para o processo fotocatalítico e não aquela remanescente em solução. A velocidade da reação de degradação relaciona-se com a formação dos radicais OH, mas principalmente com o equilíbrio de adsorção, pois este determina a velocidade de reação dos reagentes sobre a superfície do catalisador (SAKTHIVEL *et al.* 2002).

Lee *et al.* (2016) e Carp, Huisman e Reller (2004), inferem que a velocidade da reação de degradação fotocatalítica de poluentes exibe um comportamento de saturação. A eficiência do processo de degradação decresce à medida que se eleva a concentração de poluentes, isto porque a uma determinada concentração X de poluentes todos os sítios do catalisador se encontrarão ocupados, mantendo a eficiência do processo constante. Além disso, o número de sítios ativos na superfície catalítica permanece constante para uma dosagem fixa de

catalisador, intensidade de luz e período de irradiação. Por conseguinte, a excessiva quantidade de poluente, pode impedir os fótons de alcançarem a superfície do catalisador.

Para baixas concentrações de compostos residuais, o processo de degradação fotocatalítica é condicionado pela geração, migração e recombinação dos pares e^-/h^+ . Assim, a velocidade de degradação aumenta linearmente com a concentração de resíduo (CARP *et al.* 2004).

No que se refere aos reagentes com coloração, tais como os corantes, o excesso de concentração dos mesmos reduz o número de fótons que chegam à superfície do semicondutor, resultando em menos radicais OH formados e consequentemente se verifica um decréscimo na porcentagem de degradação (RAUF *et al.* 2011).

3.8.7. Oxigênio dissolvido

A influência do oxigênio em reações fotocatalíticas é controversa, pois quando presente, este componente pode atuar evitando a recombinação elétron/lacuna, ou no caso de metais pode competir com este poluente pelos elétrons fotogerados. Para substratos orgânicos a eficiência do processo fotocatalítico é significativamente melhorada, sendo o oxigênio capaz, por exemplo, de induzir o mecanismo de clivagem de anéis aromáticos (LITTER, 1999; FOX e DULAY, 1993).

Carp, Huisman e Reller (2004), inferem que elevadas concentrações de oxigênio acarretam na redução da velocidade de reação, isto porque a superfície do catalisador torna-se altamente hidroxilada inibindo a adsorção de poluentes orgânicos nos sítios ativos do mesmo.

Conforme Botta, *et al.* (2002), a redução fotocatalítica do Hg(II) por meio dos semicondutores ZnO e TiO₂ puros está intrinsecamente relacionada às condições iniciais da reação. No que se refere ao oxigênio, em condições neutra e ácidas verifica-se que o mesmo inibe a deposição de Hg sobre a superfície do semicondutor, uma vez compete com os elétrons gerados, sendo reduzido à H₂O₂. Contudo, a completa ausência de O₂ também não é favorável à reação de fotoredução. Para meio reacional suprimido de O₂ na presença de compostos orgânicos como metanol e etanol observa-se alta eficiência no processo de redução do cátion Hg²⁺.

3.9. CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Catalisadores são materiais complexos, assim faz-se necessário relacionar o processo catalítico às propriedades destes compostos. Neste contexto, a caracterização dos mesmos é fundamental, pois permite explicar algumas das principais propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade.

3.9.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) análises térmicas são definidas como: “Um grupo de técnicas nas quais, uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”.

O efeito do calor sobre materiais catalíticos acarreta em alterações químicas – como reações de desidratação e oxidação – e físicas – por exemplo, perda de massa, reorganização dos cristais e alterações de cristalinidade – sendo utilizada também para determinar a estabilidade térmica destes materiais.

O princípio das análises de TGA e DSC consiste em dispor a amostra em um cadinho (Alumina - $T_{\text{máx}}=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou de Platina - $T_{\text{máx}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$) e, em seguida este é colocado em contato com sensor de temperatura o qual está inserido dentro de um forno. A atmosfera ao redor da amostra é específica (N_2 , O_2 , He ou Argônio) e estabilizada, com o propósito de evitar reações com outros gases. O aquecimento dentro do forno é controlado por um programador de temperatura, sendo a velocidade de aquecimento escolhida de forma a ser a mais adequada para cada tipo de amostra em análise (HAINES, 1995).

Desta forma, as análises térmicas (TGA e DSC) são técnicas de caracterização nas quais a variação de massa de uma dada amostra é acompanhada em função da temperatura à qual está submetida, em condição de atmosfera controlada. Uma das aplicações da técnica TGA é determinar por meio da obtenção dos perfis, as condições do processo de calcinação, que é a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados, acompanhada da retirada de contaminantes orgânicos e compostos não redutíveis. Por sua vez, uma das aplicações da técnica DSC consiste em determinar, por meio dos perfis, os efeitos do calor associados às diferentes reações que ocorrem com o aumento da temperatura

3.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia de energia dispersiva é possível analisar a microestrutura e a microanálise química de materiais sólidos.

O princípio de funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra ponto a ponto por meio da varredura da mesma. A interação entre os elétrons e a amostra gera uma variedade de sinais – elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X - os quais para serem detectados devem retornar à superfície da amostra e atingem os detectores, os sinais obtidos são enviados à uma tela catódica, através da qual é possível obter a imagem e determinar quais elementos químicos estão presentes na amostra.

Para que haja interação do feixe com a amostra é necessário que a mesma seja condutora, o que favorece o nível de emissão dos elétrons. Para tal, faz-se uso de vários métodos físicos de deposição de íons, dentre os quais *sputtering*, que consiste em envolver a amostra com uma camada de ouro, a qual deve ser fina para não influir na resolução da imagem, mas suficientemente espessa, para garantir uma boa produção de elétrons secundários, que serão usados para formar a imagem.

3.9.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Por meio da FT-IR é possível analisar as interações superficiais das moléculas. Estas, quando submetidas a uma determinada frequência na região do infravermelho absorvem energia que é capaz de ocasionar vibrações das ligações químicas das mesmas. Cada tipo de ligação química absorve uma frequência específica de radiação infravermelha.

O processo instrumental normalmente tem os seguintes passos:

- (a) Energia infravermelha é emitida de uma fonte, passa por uma abertura que tem por finalidade controlar a quantidade de energia inserida sobre a amostra;
- (b) O feixe passa pelo interferômetro de Michelson – consiste de um conjunto de espelhos, um dos quais é móvel. A movimentação do espelho bloqueia e transmite cada comprimento de onda do feixe incidente, de modo que a cada instante, o feixe que sai do interferômetro possui um espectro diferente;

- (c) A amostra é atingida pelo feixe primário, as frequências características de energia da amostra são absorvidas;
- (d) O feixe passa para o detector para medição final;
- (e) O sinal obtido pelo detector é enviado para o computador. Por meio da transformada de Fourier, o computador extrai as frequências individuais que foram absorvidas, e registra por meio de um gráfico o espectro no infravermelho.

Para determinar o espectro de absorção no infravermelho de um composto, deve-se preparar uma “célula” com a amostra. Há três modos de preparar materiais sólidos para análise espectroscópica. O primeiro envolve a mistura de finas partículas da amostra com KBr. Para tornar esta matriz uniforme, a mistura é submetida a alta pressão formando uma pastilha. O KBr é transparente ao espectro infravermelho, permitindo varredura na faixa espectral $4000-400\text{cm}^{-1}$, tendo como desvantagem o fato de ser altamente higroscópico. O segundo método, Nujol, envolve a formação de uma suspensão da amostra com óleo mineral (Nujol). O terceiro envolve o mesmo princípio descrito anteriormente, mas utilizando-se solvente, normalmente tetracloreto de carbono (CCl_4). A desvantagem destas técnicas é que os solventes absorvem algumas faixas espectrais, encobrindo estas quando presentes na amostra (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ e VYVYAN, 2009).

3.9.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2

De acordo com Anderson e Boudart, (1981), o desempenho e a eficiência de um catalisador em grande parte relacionam-se com as características físicas e a geometria dos sítios ativos, isto porque o número, a forma e o tamanho dos poros afetam a extensão da área específica acessível do catalisador. O desenvolvimento de métodos para medida da estrutura – ou textura aborda alguns parâmetros tais como, área superficial e porosidade específica, forma e distribuição de poros.

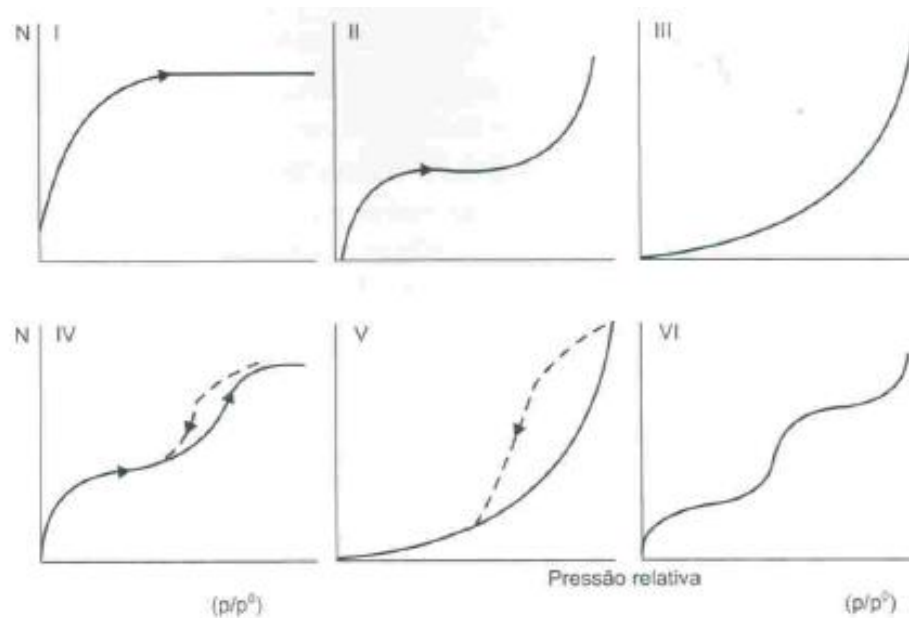
O princípio de medida da área superficial específica (método B.E.T) de um sólido por fisisorção de gás consiste na determinação do número de moléculas deste composto – normalmente N_2 – requerida para cobrir a superfície do sólido formando uma monocamada sobre a mesma.

As isotermas de adsorção-dessorção (Figura 8) podem ser divididas em seis tipos característicos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989):

- (a) Tipo I – são observadas em sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (p/p_0) tende a 1 e depende do volume de poros.

- (b) Tipo II – são características de sólidos não porosos ou macroporos. A quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$.
- (c) Tipo III – dificilmente encontradas, ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.
- (d) Tipo IV – correspondem à isoterma tipo II, quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese, na qual a quantidade adsorvida é sempre maior em qualquer pressão relativa ao longo da curva de dessorção quando comparado à adsorção.

Figura 8 - Isotermas de adsorção /dessorção de N_2 .



Fonte: Schmal, (2011).

- (a) Tipo V – são raramente encontradas, assim como as isotermas do tipo III, características de sólidos mesoporosos ocorrendo o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese.
- (b) Tipo VI – ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam uma adsorção camada a camada.

Para iniciar a análise os materiais devem ser submetidos a um pré-tratamento por meio de degaseificação o qual tem por finalidade promover a dessorção de espécies presentes na

superfície do sólido, podendo ser realizado em temperatura ambiente ou altas temperatura, pressão atmosférica ou pressão reduzida.

O procedimento técnico de análise consiste em passar o gás sobre a amostra -resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K). Sob tais condições o N₂ é adsorvido fisicamente pela amostra, segue-se o aquecimento da mesma a partir do qual é possível dessorver uma parcela do N₂, cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Assim, a partir do volume de N₂ obtido na análise e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

3.9.5. Difração de Raios X

A partir da difratometria de raios X é possível analisar a microestrutura de materiais cristalinos, isto porque grande parte destes sólidos apresenta átomos ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando se incide um feixe de raios X em um cristal, há uma interação com os átomos presentes no material, originando o processo de difração que ocorre segundo a Lei de Bragg (equação 23), a qual estabelece relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (23)$$

Em que:

n - é o número de interferências positivas, comumente considerado igual à unidade;

λ - comprimento de onda dos raios X;

d - é a distância interplanar ou reticular no plano hkl (índice de Miller);

θ - o ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura (FERRARI- LIMA, 2013; ALBERS, *et al.* 2002).

3.9.6. Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que combina calorimetria e espectroscopia, detectando a absorção de luz por meio do som. Teoricamente pode ser aplicada a materiais em qualquer estado de agregação (sólido, líquido ou gás), além de ser uma técnica não destrutiva, ou seja, após análise a amostra pode se retirada da célula e utilizada (SMITH, 2011; ANDERSON e PRATT, 1985).

O procedimento para análise consiste em inserir a amostra no espectrofotômetro em uma célula, sendo a mesma isolada do ambiente por meio de uma janela (usualmente feita de KBr) transparente à radiação no infravermelho. Este passo tem como propósito estabilizar a atmosfera presente no interior do equipamento, sendo esta composta principalmente de ar ou hélio. Quando a radiação atinge a amostra a mesma é aquecida, e a onda de calor proveniente desta também aquece o ar expandindo-o. A vibração mecânica ocasionada devido à expansão e contração da amostra e da camada de gás provoca um ruído, o qual é detectado por um microfone, transformando o som em um sinal elétrico que é enviado a um amplificador e enviado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de *band gap* do material (SMITH, 2011; FERRARI-LIMA, 2009).

3.9.7. Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante através da qual um fóton γ pode ser emitido ou absorvido por um núcleo, sem perda de energia devido ao recuo, desde que este núcleo esteja incorporado em uma matriz sólida. O nuclídeo mais favorável para a observação do efeito Mössbauer é o ^{57}Fe que é um constituinte natural de diversos compostos químicos inorgânicos, biológicos, minerais, ligas amorfas, cristalinas e nanocristalinas. Na catálise esta técnica permite obter informações sobre o estado de valência e a distribuição do ferro na superfície e estrutura cristalina dos catalisadores.

Em geral, o espectrômetro Mössbauer é composto de um transdutor de velocidade, o qual é responsável pelo movimento da fonte radioativa na forma de uma onda, comandado por um controlador eletrônico com frequência e velocidade máxima ajustáveis. A radiação transmitida é medida por um detector, o qual gera um sinal proporcional à energia detectada. Este sinal é diferenciado, amplificado e selecionado por um módulo, que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados são enviados a um computador no qual, os espectros são analisados.

3.9.8. Ponto de Carga Zero

Por meio da síntese por impregnação com excesso de solvente, o metal é colocado em contato com o óxido com a finalidade de criar pequenas partículas com elevada área superficial específica, entretanto a inserção do metal modifica a distribuição de cargas na superfície do óxido (ANDERSON e BOUDART, 1981). O ponto de carga zero (PZC), também denominado ponto de carga nula, é designado como o pH no qual a superfície do catalisador não está carregada. A determinação do pH_{PZC} permite prever o comportamento da distribuição de cargas na superfície catalítica em solução. Se o pH da solução é maior que o PZC a superfície do catalisador encontra-se desprotonada e carregada negativamente. Para pH menor que o PZC, a superfície apresenta-se protonada e carregada positivamente. Este aspecto influencia no processo fotocatalítico, uma vez que determina a adsorção das espécies na superfície do catalisador.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A composição química, a natureza da fase ativa, o tipo de suporte, o método de síntese e a presença de dopantes a serem utilizados na preparação de catalisadores são de extrema importância, pois influenciam nas propriedades dos mesmos, tais como, atividade, seletividade e estabilidade. Deste modo, o objetivo deste trabalho é comparar o desempenho de diferentes óxidos semicondutores (ZnO e TiO₂) e de catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, avaliando a influência do tipo de óxido semicondutor e da adição e teor de ferro (5%, 8%, 10% e 15%, em massa) na superfície dos mesmos, na redução fotocatalítica de mercúrio (II) a mercúrio metálico.

4.1.1. Material

Os óxidos comerciais e o sal metálico precursor empregado para preparar os catalisadores foram:

- Óxido de titânio IV (Sigma-Aldrich com 99,9% de grau de pureza);
- Óxido de zinco (Dinâmica, 99,9% de pureza);
- Nitrato de ferro (III) nonaidratado (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza).

Os reagentes utilizados como agente de sacrifício e para síntese das soluções reacional e padrão foram:

- Cloreto de mercúrio - HgCl₂ (Merck P.A);
- Ácido fórmico (Synth, 85% P.A);
- Ácido nítrico (Synth, 65% P.A).

4.1.2. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro foram sintetizados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente. Basicamente, a metodologia utilizada consistiu em misturar o TiO₂ com água desionizada, e na mistura resultante, sob lenta agitação, adicionar o nitrato de ferro (III) nonaidratado, previamente dissolvido em água desionizada, na quantidade necessária para preparar o material na composição desejada (5, 8, 10 e 15%, em massa de ferro). Em seguida, a solução foi mantida sob agitação por 12 horas,

tempo necessário para ocorrer a impregnação do TiO_2 com o ferro. O mesmo procedimento foi utilizado para preparar os catalisadores à base de ZnO contendo diferentes cargas metálicas de ferro. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo, em evaporador rotatório, com ligeiro aquecimento, precedendo-se secagem em estufa a 100°C por 12 horas. Os óxidos, comerciais, puros (TiO_2 e ZnO), bem como os materiais obtidos foram submetidos à calcinação em mufla, em atmosfera oxidante (ar), por 4 horas a 400°C , temperatura determinada pela análises de TGA e descritas no item 3.2.1, a seguir. A temperatura de 400°C foi atingida de acordo com uma rampa de aquecimento, com a seguinte programação: velocidade de aquecimento de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até atingir 100°C , permanecendo nesta temperatura por 1 hora; velocidade de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 200°C , permanecendo nesta por 1 hora; velocidade de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 300°C , permanecendo nesta por mais 1 hora; e finalmente, velocidade de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 400°C , permanecendo por 4 horas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinar a melhor temperatura de calcinação, realizou-se ATG dos óxidos após a etapa de secagem, em equipamento Analisador Termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50M e Microbalança Analítica Mettler Toledo modelo MX5. A massa de sólido utilizada nas análises foi de cerca de 1g, que após pesagem foi colocada em cadinho de alumínio. A faixa de temperatura das análises se encontrou entre a temperatura ambiente (por volta de 25°C) e 1000°C , sendo empregada uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para todos os experimentos. A vazão volumétrica do gás de tratamento, neste caso, o nitrogênio (N_2), foi mantida em $50\text{ mL}/\text{min}$. Por sua vez, com a finalidade de identificar a energia envolvida no processo com o aumento da temperatura, realizou-se as análises de DSC, no mesmo equipamento e quantidade de amostra utilizados nas análises TGA. Neste caso, a faixa de temperatura utilizada em todos os experimentos se encontrou entre a temperatura ambiente e 500°C , para uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão do gás de tratamento (N_2) de $50\text{ mL}/\text{min}$.

4.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas para amostras preparadas pelo método da impregnação com excesso de solvente, bem como para os óxidos comerciais puros (TiO_2 e ZnO), calcinados e não

calcinados, foram obtidos em um Difratorômetro de raios X, D8 Advance da Bruker, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, ($V= 40 \text{ KV}$, $I= 35 \text{ mA}$). Os parâmetros utilizados foram: ângulo (2θ) entre 29 e 70° ; passo de $0,01^\circ$; velocidade de $0,28^\circ/\text{min}$. Os dados foram analisados conforme os dados JCPDS.

4.2.3. Medidas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio (N_2)

A área superficial específica (S_g), volume específico (V) e raio médio (r_p) de poros, bem como as isotermas de adsorção foram determinados no equipamento Quanta Chrome modelo Nova 1200 utilizando adsorção de N_2 a 77 K . Antes das análises, as amostras não calcinadas e calcinadas foram submetidas a um tratamento térmico a 373 K e 573 K , respectivamente, sob vácuo por 8 horas para as não calcinadas e 6 horas para as calcinadas, com o propósito de eliminar água e materiais adsorvidos nos poros das amostras durante a manipulação das mesmas.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

As análises de MEV e EDX foram realizadas para determinar a morfologia e a composição qualitativa dos materiais sintetizados, bem como dos óxidos puros, calcinados e não calcinados. Para recobrimento das amostras usou-se um equipamento de recobrimento metálico Sputter Coater Emitech, modelo K450, e, a espessura de camada de ouro foi estimada em 200 \AA . Para as micrografias utilizou-se microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X Leo Electron Microscopy, modelo MEV Leo 440i e modelo EDS 6070. Para os espectros de raios X a tensão de aceleração foi de 20 kV e corrente de feixe igual a 700 pA .

4.2.5. Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do PCZ, ou ainda chamado de ponto de carga nula, foi realizada no equipamento Beckman Coulter Delsa (TM) Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer utilizando o software Particle Analyzer DelsaTMNano UI versão 3.73. Antes da análise propriamente dita, uma massa de $0,06 \text{ g}$ de material foi adicionada a 15 mL de solução nitrato de potássio $0,001 \text{ mols/L}$. Os diferentes valores de pH, inicial, foi ajustado em $2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ e 11 por meio da adição de gotas de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol/L}$ (meio ácido) e $\text{NaOH } 0,1$

mol/L (meio básico). Foram traçadas curvas de variação do pH em função da dispersão de luz eletroforética (DLE) em mV (milivolts), para a obtenção do valor de PCZ, que correspondeu ao valor no eixo das abscisas onde a variação do pH foi zero.

4.2.6. Espectroscopia Mössbauer

As análises com Espectroscopia Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente em espectrômetro (Halder Elektronik GmbH modelo MA 531). O equipamento foi calibrado com um absorvedor de ferro metálico e as medidas usando o ^{57}Fe como sonda nuclear foram realizadas por meio de radiação γ ^{57}Fe , emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Para a realização das medidas de espectroscopia Mössbauer, as amostras em pó foram encapsuladas em pequenos recipientes cilíndricos (porta-amostra) de acrílico, com aproximadamente $25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, quantidade esta calculada para otimizar a medida. Os espectros Mössbauer foram analisados por meio do programa NORMOS.

4.2.7. Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica foi utilizada para determinar a energia mínima de excitação dos elétrons da banda de condução para a banda de valência, que corresponde à energia de *band gap*. As condições de análise foram: 0,2g de amostra, frequência de 23Hz, tempo de amostragem de 300ms com 3 médias e tempo de espera de 1s por medida, fenda de 3,16, filtro BP/F/2F e ganho de 12.

4.2.8. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

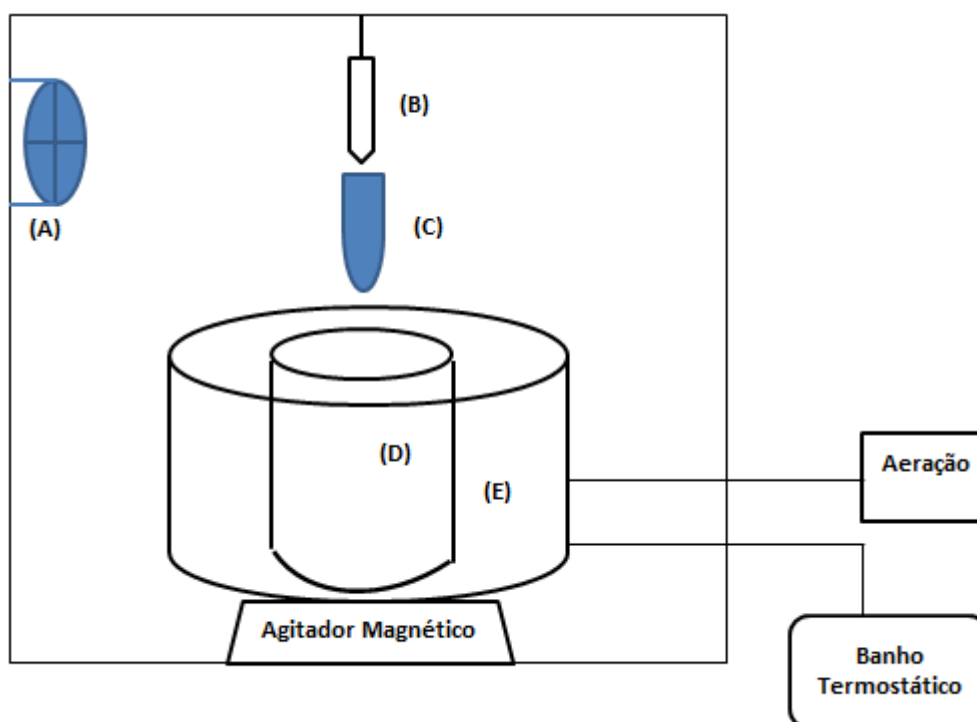
Com o propósito de investigar a configuração dos grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores, medidas de transmitância no infravermelho (FTIR) foram realizadas utilizando Espectrômetro Bruker, resolução 4 cm^{-1} ; 128 scans; faixa espectral $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

4.3. SISTEMAS REACIONAIS

Os óxidos comerciais puros calcinados e os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente calcinados foram avaliados quanto à sua atividade na redução fotocatalítica de $\text{Hg}^{(\text{II})}$ a $\text{Hg}^{(0)}$. Os testes de redução foram realizados em fase líquida

em uma unidade de reação fotocatalítica em escala de bancada (Figura 9), sistema descontínuo, e em reator solar (Figura 10), sistema contínuo.

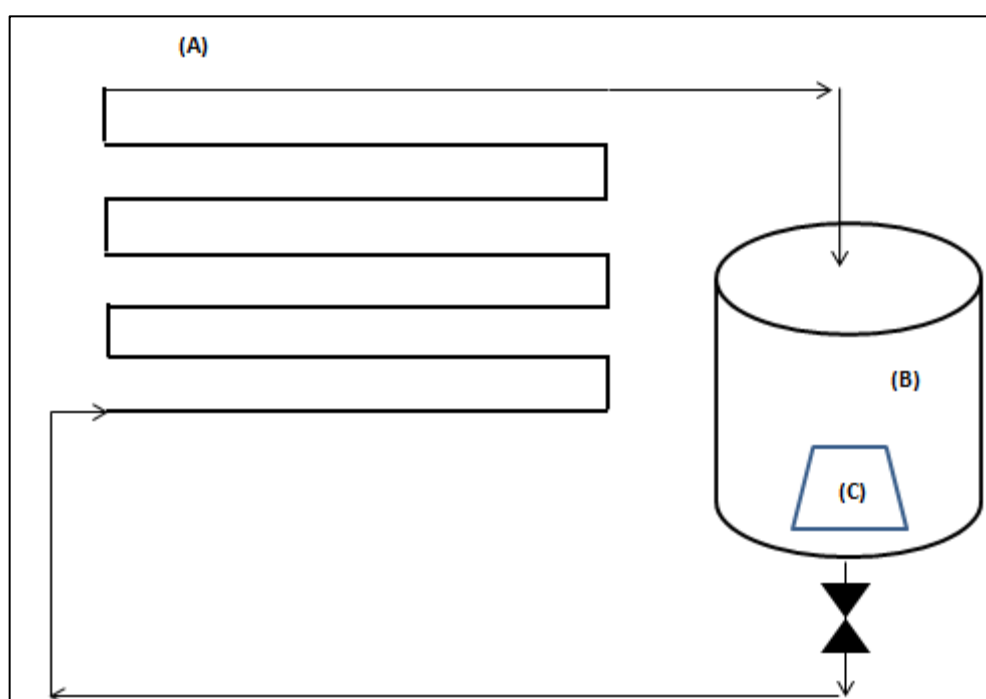
Figura 9 - Montagem esquemática do sistema reacional batelada (sistema descontínuo): (A) Ventilador; (B) Lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo; (C) Tubo de quartzo; (D) Recipiente 1L; (E) Jaqueta de resfriamento.



O sistema reacional em batelada constitui-se de um recipiente com capacidade para 1 L, equipado com jaqueta de água, para resfriamento, agitação magnética, que tem por objetivo manter o catalisador em suspensão, e aeração por meio de borbulhamento de ar. A irradiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio 250 W, sem bulbo de proteção, isolada por um tubo de quartzo. A reação foi realizada na pressão atmosférica e temperatura de 20 °C, a qual foi mantida por meio de banho termostático de aquecimento/resfriamento com recirculação de água. A unidade foi isolada do ambiente, por meio de lâmina de alumínio, para evitar vazamento da fonte luminosa, além de isolar o sistema da iluminação ambiente.

Por sua vez, o reator solar utilizado é do tipo CPC (“Compound Parabolic Concentrators”) com volume efetivo de efluente de reação de 6 litros. A estrutura do reator foi construída com ferro chato na forma de cantoneira. A superfície refletora é constituída de chapas de alumínio curvadas e, sobre elas estão dispostos em série tubos de borosilicato [Figura 10 – (A)].

Figura 10 - Representação esquemática do reator solar (sistema contínuo): (A) Tubos de borosilicato; (B) Reservatório de solução; (C) Bomba.



4.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para os ensaios experimentais, em reator batelada e solar, preparou-se o efluente sintético, uma solução aquosa contendo o HgCl_2 , na concentração inicial de 120 ppm. No reator batelada adicionou-se 500 mL desta solução, a qual foi mantida a $20\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética constante, na presença / ausência de oxigênio, e na presença / ausência de solução 10 mM de ácido fórmico (*hole-scavenger*), de acordo com as condições a serem analisadas. Para os ensaios em reator solar, adicionou-se 6000 mL da solução aquosa contendo HgCl_2 , na presença / ausência de oxigênio, e na presença / ausência de solução 10 mM de ácido fórmico (*hole-scavenger*). O sistema não possui mecanismo de agitação, bem como de controle de

temperatura. Não houve ajuste do pH da solução, sendo este mantido na condição natural. O tempo de reação foi de 3 horas, para quantificar o decréscimo da concentração de Hg (II). Durante a reação, alíquotas de 3 mL da suspensão foram coletadas em intervalos regulares (0, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos), sendo filtradas com membrana Millipore 0,45 μm para retirada dos catalisadores. As leituras foram realizadas por meio de espectrofotômetro de absorção atômica SpectrAA – 10 Plus VARIAN, com corrente de trabalho de 4mA, fenda de 0,2, chama redutora (ar + acetileno) e $\lambda = 253,7 \text{ nm}$, na presença de uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio (VARIAN), obtendo-se assim a concentração residual de mercúrio. A Tabela mostra as condições experimentais utilizadas, tanto no reator batelada quanto no reator solar.

Tabela 4 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos, sistemas batelada e solar.

Parâmetros da reação	Condições experimentais reator batelada	Condições experimentais reator solar
Temperatura	20 °C	-
Pressão	Atmosférica	Atmosférica
Tempo total de reação	180 minutos	180 minutos
Concentração de Hg(II)	120 ppm	120 ppm
Concentração de catalisador	1 g.L ⁻¹	1 g.L ⁻¹
Volume reator	1000 mL	6 000 mL
Volume efluente da reação	500 mL	10 000 mL

Para avaliar a eficiência da redução do Hg(II) a Hg(0), foram adotados quatro tipos diferentes de meio reacional, a saber:

- Solução aquosa contendo Hg(II), na concentração de 120ppm, e catalisador;
- Solução aquosa contendo Hg(II), na concentração de 120ppm, catalisador e oxigênio;
- Solução aquosa contendo Hg(II), na concentração de 120ppm, catalisador e ácido fórmico 10 mM como agente de sacrifício (*hole scavenger*);
- Solução aquosa contendo Hg(II), na concentração de 120ppm, catalisador, oxigênio e ácido fórmico 10 mM como agentes de sacrifício (*hole scavenger*).

4.5. TESTES CATALÍTICOS

4.5.1. Adsorção

Antes das reações de redução fotocatalíticas propriamente ditas, foram realizados ensaios em reator batelada na ausência de luz UV, para verificar se ocorria a adsorção do mercúrio (II) na superfície dos óxidos comerciais puros calcinados (TiO_2 e ZnO), bem como na superfície dos catalisadores sintetizados, calcinados. Os testes de adsorção foram realizados de acordo com a metodologia e condições experimentais descritas no item 3.4.

4.5.2. Fotólise

Da mesma forma, antes dos ensaios de redução fotocatalíticos propriamente ditos, foram realizados testes em reator batelada, na presença de luz UV, fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W, e ausência de catalisador. Os ensaios foram realizados visando avaliar a fotorredução do Hg(II) apenas na presença de luz pela ocorrência da fotólise. A metodologia e as demais condições experimentais foram mantidas conforme descritas no item 3.4.

4.5.3. Fotocatálise

Os testes fotocatalíticos foram executados em reator batelada na presença dos catalisadores preparados, calcinados, e na presença de óxidos puros, também calcinados, os quais foram mantidos em suspensão por meio de agitação magnética. Luz artificial, fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W, foi utilizada como fonte de radiação, conforme já descrito anteriormente. Os ensaios com incidência de luz solar (luz natural), na presença dos catalisadores que apresentaram os melhores resultados em reator batelada, foram conduzidos de forma similar. O procedimento experimental e as demais condições experimentais foram seguidos conforme descrito no item 3.4.

4.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE MERCÚRIO

Para determinação da concentração de Hg (II) presente no efluente do reator, ao final do tempo de reação, foi necessário preparar soluções padrão para calibração do equipamento de absorção atômica.

As soluções padrão de mercúrio foram preparadas conforme método analítico descrito no manual da VARIAN. Basicamente, a técnica consiste em dissolver 1,354 g de cloreto de mercúrio em 10 mL de ácido nítrico, seguindo-se a diluição em 1 L de água desionizada para obter a concentração de 1000 µg /mL de Hg. A partir desta solução foram realizadas novas diluições para obter os padrões presentes na curva de calibração, nas concentrações de 10, 20, 30, 50, 80, 100 e 120 ppm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os perfis de TGA obtidos por meio das análises termogravimétricas para os pós TiO_2 contendo carga metálica de 5, 8, 10 e 15%, em massa, de Fe, não calcinados foram semelhantes, apresentando em torno de 3,5% de perda de massa da temperatura ambiente até 400 °C, exibindo em seguida ganho de cerca de aproximadamente 3,25% (Figura 11), o que pode estar relacionado à desidratação e à oxidação das mesmas, ou ainda devido a entradas/saídas de alguns gases adsorvidos na superfície dos pós, decorrente da reorganização estrutural dos cristais, constante, com o aumento da temperatura (SCHMAL, 2011; ALMEIDA, 2012). Os picos endotérmicos presentes nos perfis DSC para estas mesmas amostras justificam os efeitos do calor associados às reações de desidratação, enquanto os picos exotérmicos justificam as reações de oxidação (IONASHIRO, 2004).

Para as amostras à base de ZnO dopadas com Fe, não calcinadas, os perfis TGA (Figura 12) indicam que a porcentagem de perda de massa foi maior do que nas correspondentes amostras à base de TiO_2 . Tal característica é mais evidente para o catalisador 15%Fe/ZnO (ZnOFe15) (Figura 12D), no qual os patamares são observados com maior nitidez, devido à maior porcentagem de nitrato de ferro na amostra, havendo assim maior decomposição deste precursor. A perda de massa observada desde a temperatura ambiente até 400°C pode ser atribuída às perdas de H_2O , N_2 e O_2 . Após 400 °C, a massa da amostra permanece praticamente constante, indicando estabilidade térmica a partir desta temperatura. Os picos endotérmicos presentes nos resultados de DSC também foram equivalentes, sendo detectados picos endotérmicos e exotérmicos, os quais justificam os efeitos do calor associados às reações químicas e alterações físicas, sendo os picos endotérmicos relacionados às perdas de massa associadas à desidratação e decomposição, enquanto os exotérmicos explicam possíveis alterações físicas de cristalização e reações de oxidação (IONASHIRO, 2004).

Figura 11 – Perfis de TGA/DSC para amostras TiO₂/Fe: (A) TiO₂Fe 5; (B) TiO₂Fe 8; (C) TiO₂Fe10 e (D) TiO₂Fe15

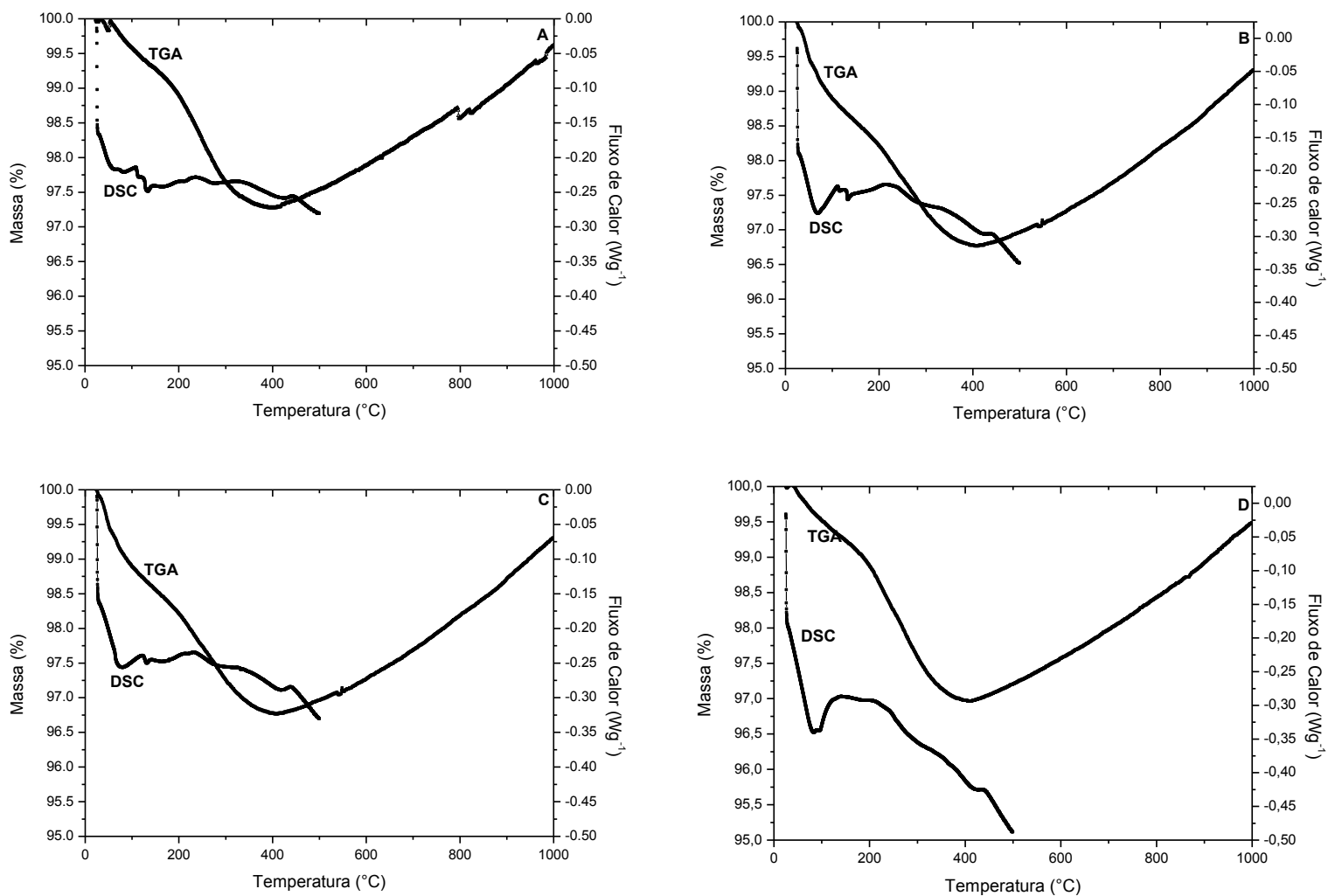
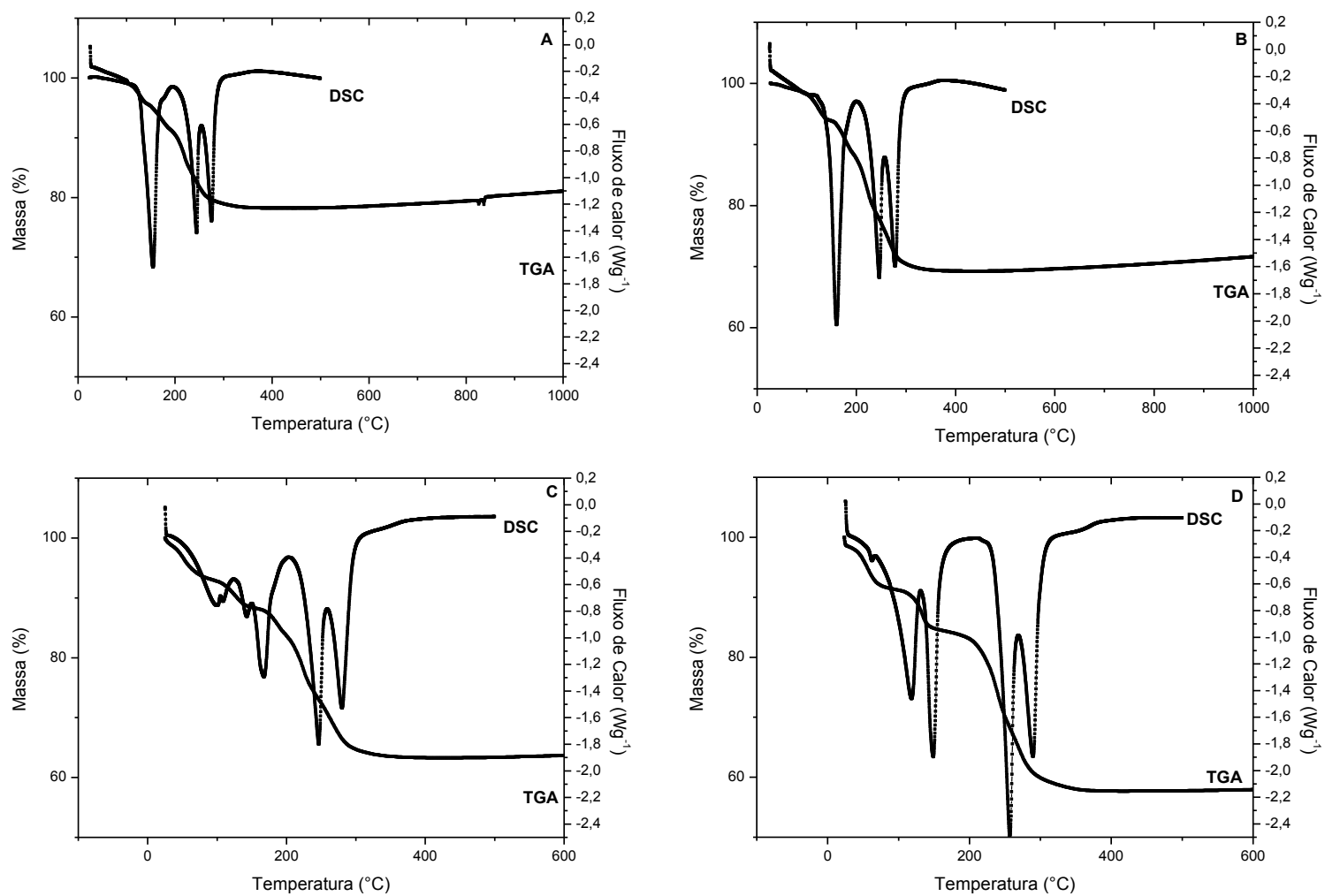


Figura 12 - Perfis de TGA/DSC para amostras ZnO/Fe:(A) ZnOFe5;(B) ZnOFe8;(C) ZnOFe10;(D) ZnOFe15.



5.1.2. Difração de Raios X

Os difratogramas obtidos para as amostras de TiO₂ puro (TiO₂p), 5%Fe/TiO₂ (TiO₂Fe5) e 15%Fe/TiO₂ (TiO₂Fe15) não calcinadas e calcinadas (designadas pelo índice c), bem como para amostras de ZnO puro (ZnOp), 5%Fe/ZnO (ZnOFe5) e 15%Fe/ZnO (ZnOFe15), não calcinadas e calcinadas (ZnOc, ZnOFe5c e ZnOFe15c) estão apresentados na Figuras 13 e 14, respectivamente. Os picos observados foram comparados com o banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (1995).

Os dados de difração obtidos para as amostras Fe/TiO₂, não calcinadas e calcinadas mostram que o tratamento térmico não afetou a cristalinidade da titânia, sendo que a fase anatase ($2\theta = 25,32^\circ; 36,95^\circ; 37,81^\circ; 38,58^\circ; 48,04^\circ; 53,9^\circ; 55,07^\circ; 62,13^\circ; 62,7^\circ$ e $68,77^\circ$), foi observada em todas as amostras, conforme ICSD 84-1285. As amostras de TiO₂ dopadas com cargas metálicas de Fe de 5 e 8%, em massa, apresentaram estrutura cristalina semelhante à do TiO₂ puro. Contudo, para as amostras contendo 10 e 15% de Fe (em massa), verificou-se a presença de picos ($2\theta = 24,36^\circ; 33,31^\circ; 35,86^\circ; 40,98^\circ; 49,62^\circ; 57,60^\circ$ e 64°) relativos à fase hematita (α -Fe₂O₃), sendo a intensidade dos mesmos amplificada à medida que se aumentou a porcentagem de ferro nas amostras, o que também foi observado por Ganesh *et al.* (2012).

Para as amostras de Fe/ZnO, observa-se após a calcinação uma definição das regiões cristalinas de ZnO na forma de wurtzita ($2\theta = 31,78^\circ; 34,44^\circ; 36,27^\circ; 47,55^\circ; 56,60^\circ; 62,86^\circ; 66,37^\circ; 67,94^\circ$ e $69,08^\circ$), conforme JCPDS PDF # 36-1451 e Chakma, Bhasarkar e Moholkar *et al.* (2013) e Nirmala *et al.* (2010). Os difratogramas obtidos para as amostras contendo ferro não calcinadas, apresentam perfil típico de material amorfo, o que demonstra a necessidade do tratamento térmico para ordenação dos átomos no cristal e obtenção de uma fase cristalina. As amostras contendo 5 e 15%, em massa, de ferro na matriz ZnO, submetidas à calcinação, apresentaram o mesmo perfil de cristalinidade obtido para o ZnO puro, embora observa-se a formação de picos de Ferrita de Zinco (ZnFe₂O₄), nas amostras contendo ferro, conforme ICSD 22-1012 e Carvalho *et al.* (2012). Resultados similares foram obtidos para os catalisadores contendo cargas metálicas de 8 e 10%, em massa, de ferro.

Figura 13 - Difratomogramas de Raios X para amostras TiO_2 e TiO_2/Fe , não calcinadas e calcinadas.
* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (a) fase anatase

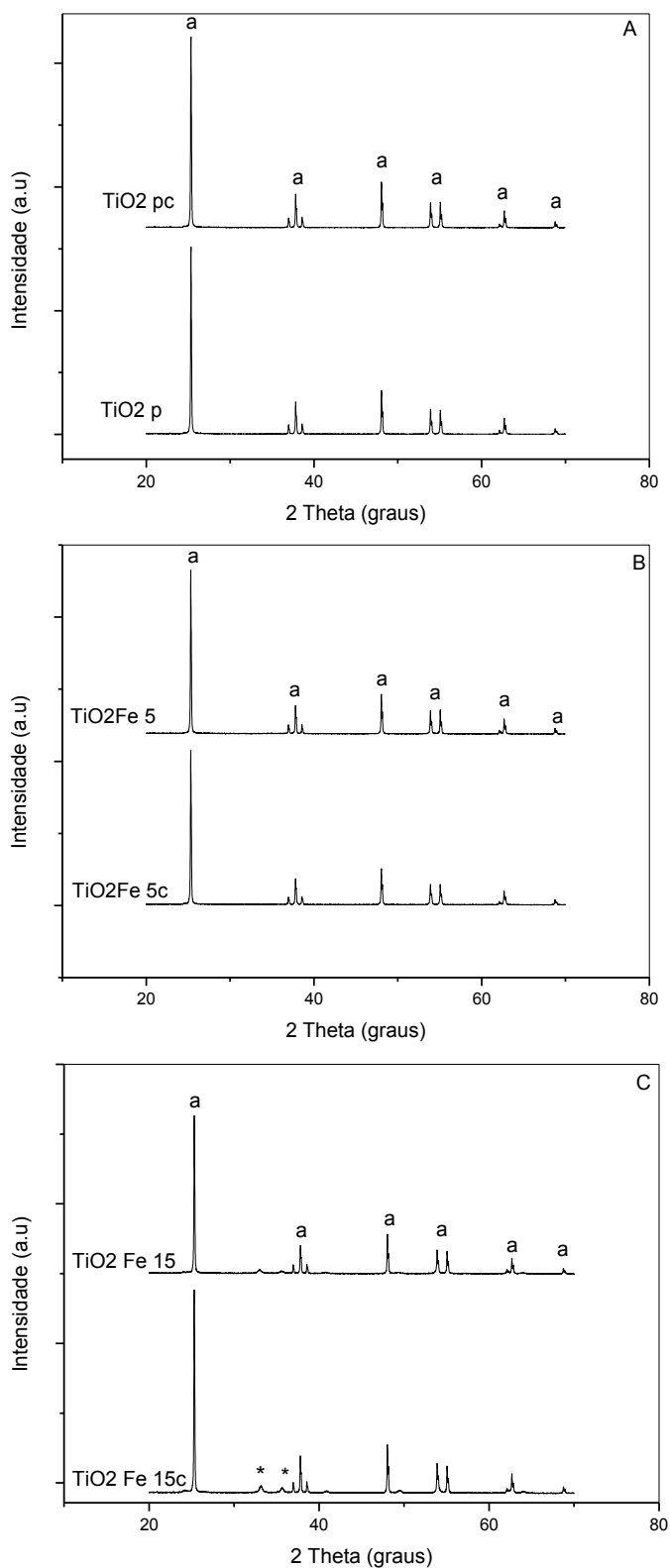
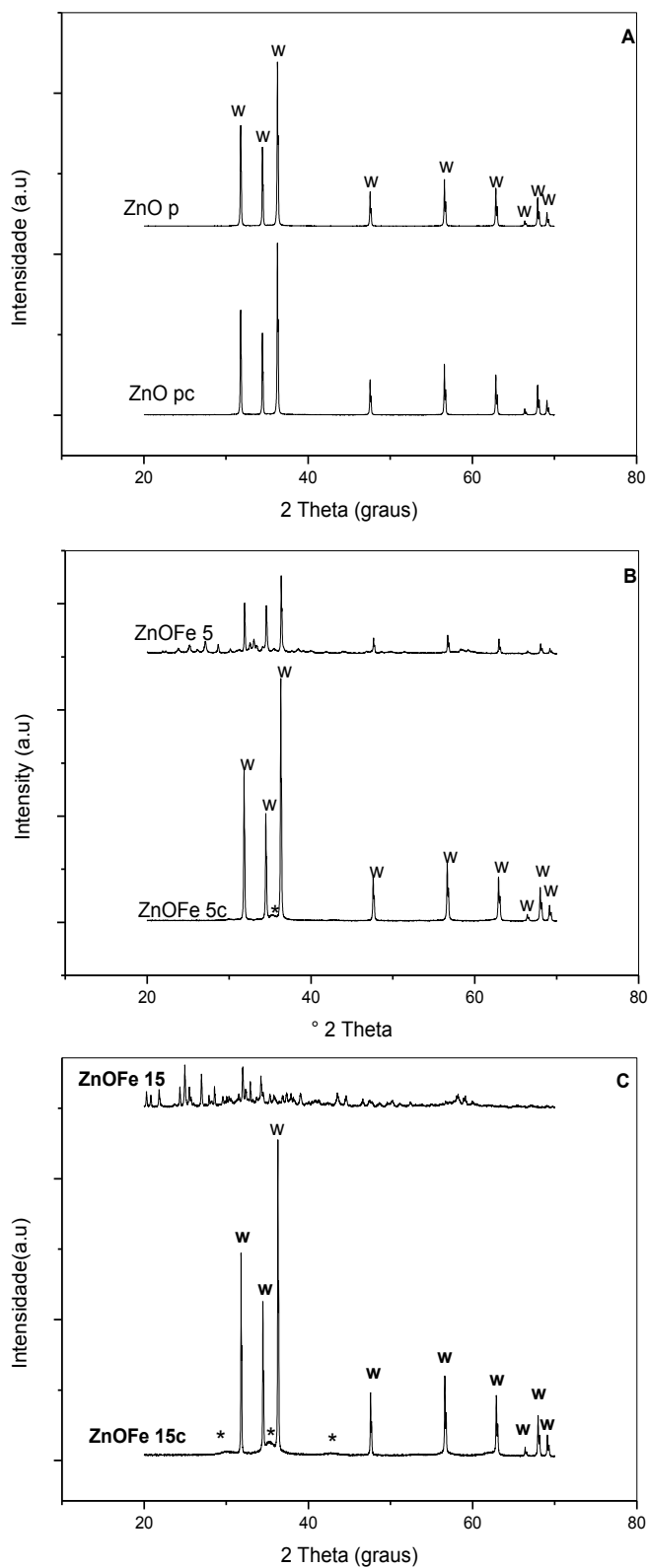


Figura 14 - Difratomogramas de Raios X para amostras ZnO e ZnO/Fe , não calcinadas e calcinadas.
* ZnO_2Fe_4 ; (a) fase wurtzita



5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

Por meio das micrografias das amostras TiO_2 contendo 5% de ferro, não calcinadas e calcinadas, Figuras 15 e 16, respectivamente, observa-se que os materiais apresentam uma estrutura superficial pouco porosa, sendo altamente particulados com distribuição e estrutura não uniformes. Além disso, verifica-se que o tratamento térmico não alterou as características da superfície do catalisador. A amostra com porcentagem de ferro de 8%, em massa, não calcinada, é representada nas Figuras 17 e 18, com ampliações de 500 e 1500 vezes, respectivamente, enquanto àquelas com 10 e 15% de ferro, em massa, não calcinadas, podem ser vistas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

As Figuras 21 e 22 apresentam as micrografias obtidas para amostras de zinco contendo 10%, em massa, de ferro, sem e com tratamento térmico, respectivamente, com ampliação de 500 vezes. De forma geral, observa-se que a calcinação promoveu a formação de aglomerados não uniformes. As amostras contendo 15% de ferro, são representadas nas Figuras 23, 24, 25 e 26, onde se observa novamente o efeito da calcinação na estrutura dos catalisadores: antes do tratamento térmico os aglomerados apresentam estruturação em forma de escamas, e após a calcinação a configuração passa a assemelhar-se a octaedros. Tal fato provavelmente deve ser característico da reestruturação dos óxidos, os quais passaram de uma fase amorfa para uma forma cristalina, com formação do ZnFe_2O_4 , como foi observado nos difratogramas de raios X.

Por meio dos perfis EDX (Figuras 27 e 28) foram identificados os elementos Zn, Ti, O e Fe - além do Au oriundo do preparo da amostra para análise - na superfície dos catalisadores. A redução na porcentagem mássica de Fe encontrada nas amostras pode ser devido à perda de massa do precursor durante a etapa de síntese, sendo possível também estar relacionada ao fato da técnica identificar os elementos presentes na superfície da amostra. No que concerne ao acréscimo observado no percentual de Fe, supõe-se que seja decorrente dos aglomerados, os quais concentram grande quantidade de ferro, ou atribui-se a uma fonte de contaminação externa, como por exemplo, a água utilizada no processo de limpeza da vidraria, uma vez que a mesma contém uma elevada concentração de ferro, a qual é oriunda da tubulação das instalações do laboratório no qual o presente estudo foi realizado.

Figura 15 – Micrografia do catalisador 5%Fe/TiO₂, não calcinado, ampliação de 500 vezes.

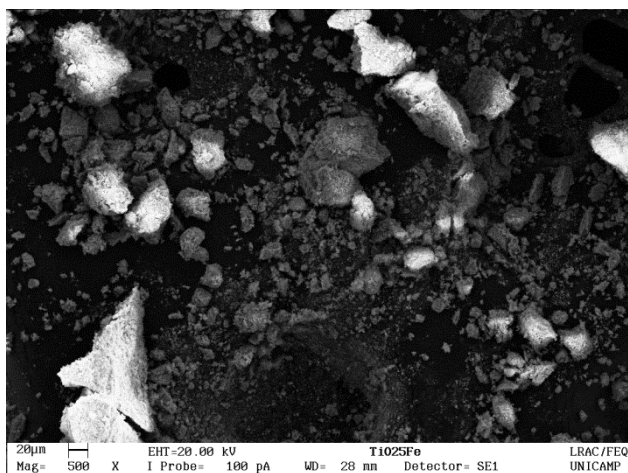


Figura 16 - Micrografia do catalisador 5%Fe/TiO₂, calcinado, ampliação de 500 vezes.

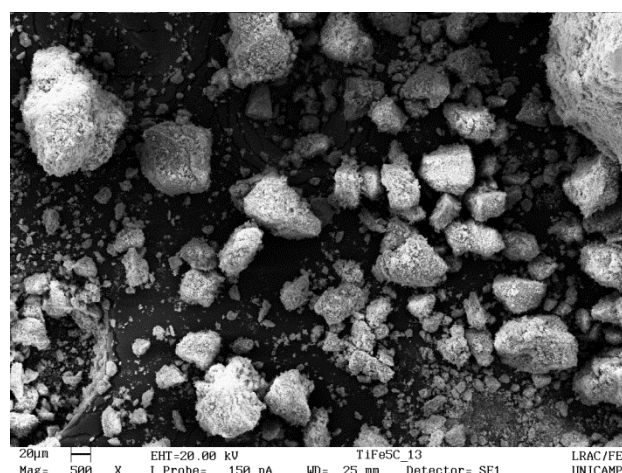


Figura 17 - Micrografia do catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, ampliação de 500 vezes.

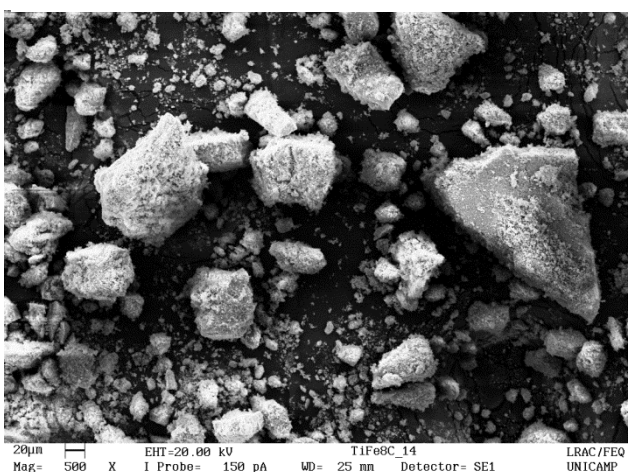


Figura 18 - Micrografia do catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, ampliação de 1500 vezes.

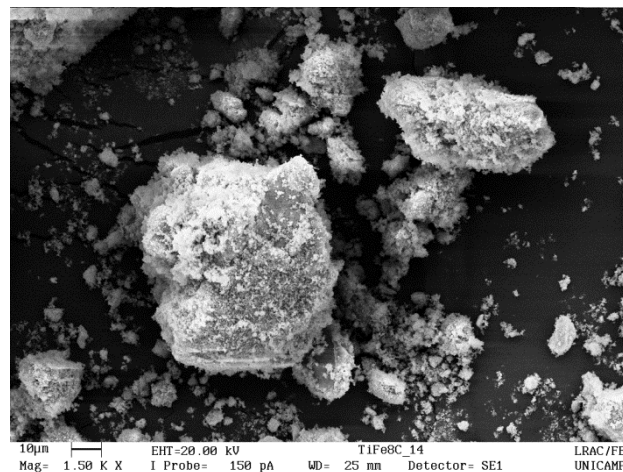


Figura 19 - Micrografia do catalisador 10%Fe/TiO₂, não calcinado, ampliação de 100 vezes.

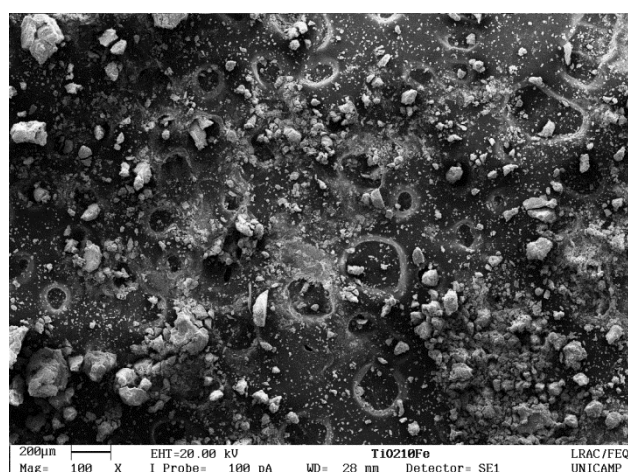


Figura 20 - Micrografia do catalisador 15%Fe/TiO₂, não calcinado, ampliação de 2000 vezes.

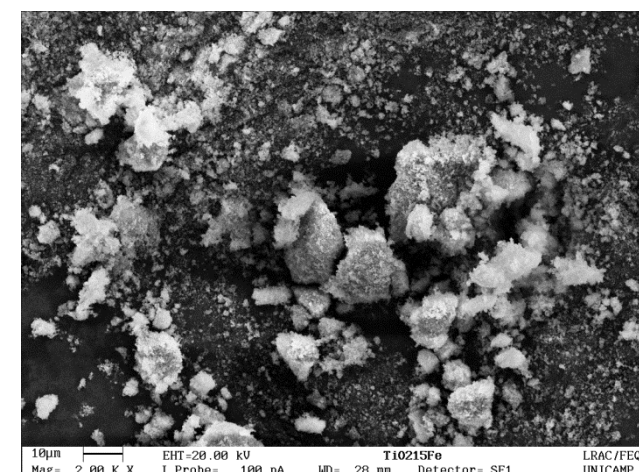


Figura 22 - Micrografia do catalisador 10%Fe/
ZnO, não calcinado, ampliação de 500 vezes.

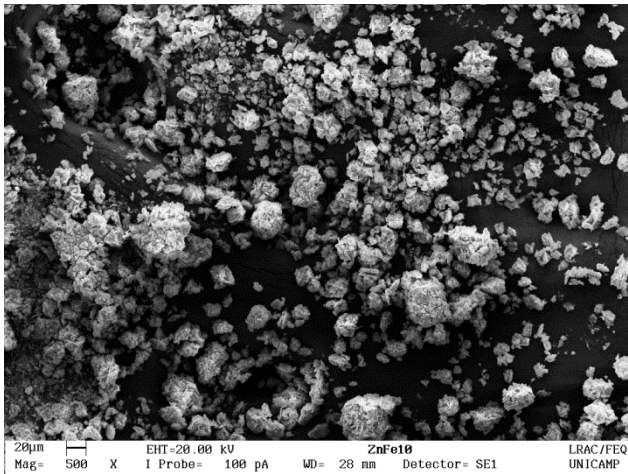


Figura 21 - Micrografia do catalisador 10%Fe/
ZnO, calcinado, ampliação de 500 vezes.

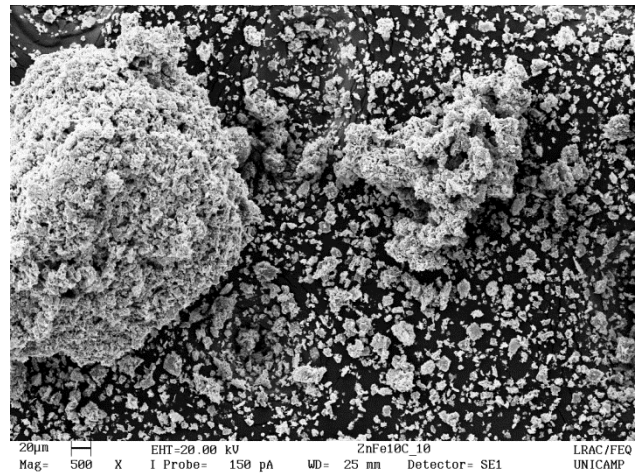


Figura 23 - Micrografia do catalisador 15%Fe/
ZnO, não calcinado, ampliação de 2000 vezes.

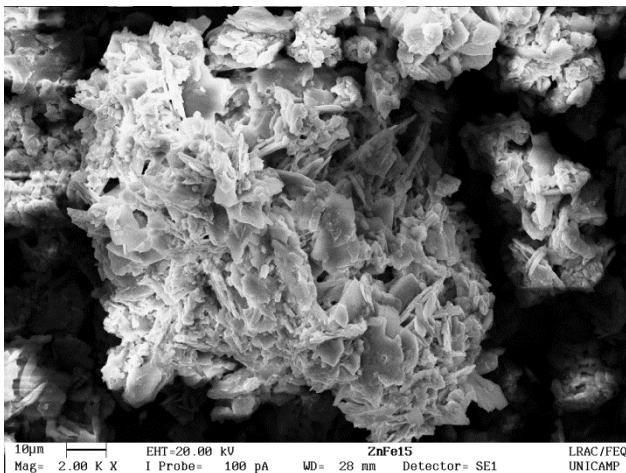


Figura 24 - Micrografia do catalisador 15%Fe/
ZnO, calcinado, ampliação de 2000 vezes.

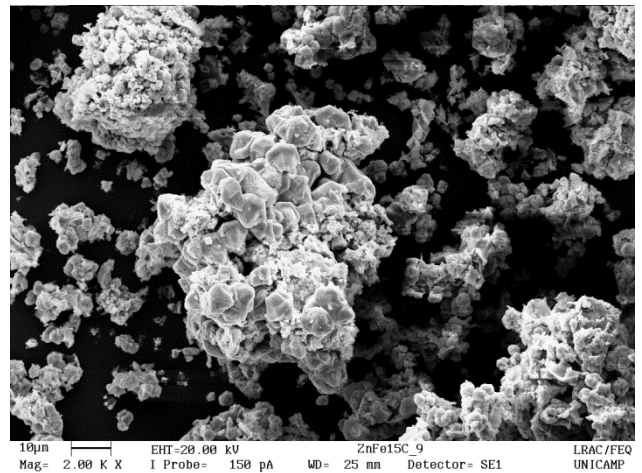


Figura 25 - Micrografia do catalisador 15%Fe/
ZnO, não calcinado, ampliação de 5000 vezes.

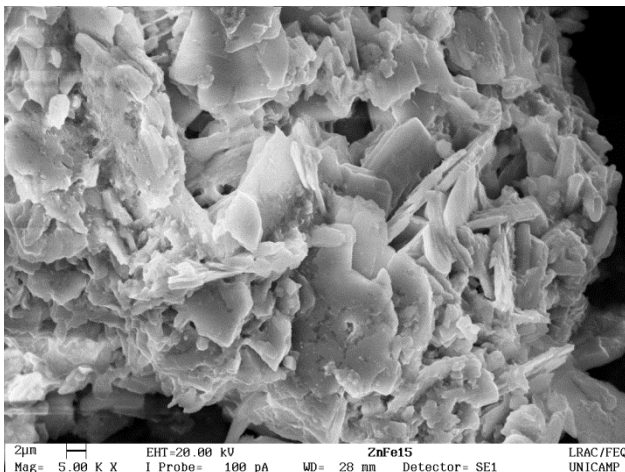


Figura 26 - Micrografia do catalisador 15%Fe/
ZnO calcinado, ampliação de 5000 vezes.

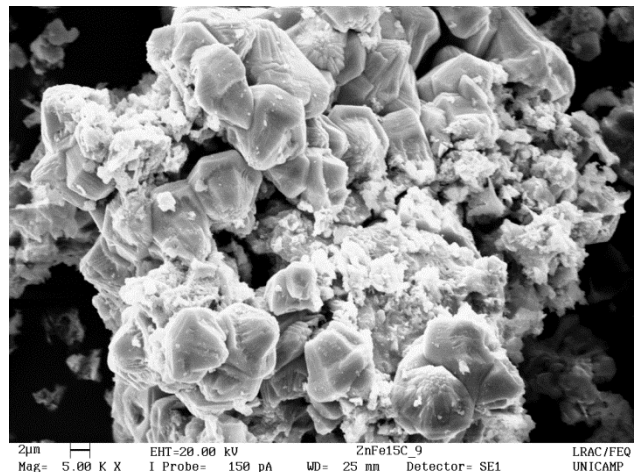


Figura 27 - Espectros EDX para amostras TiO₂/Fe calcinadas.

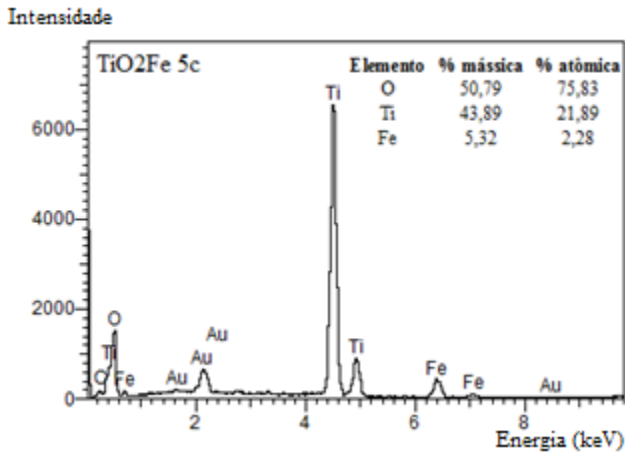
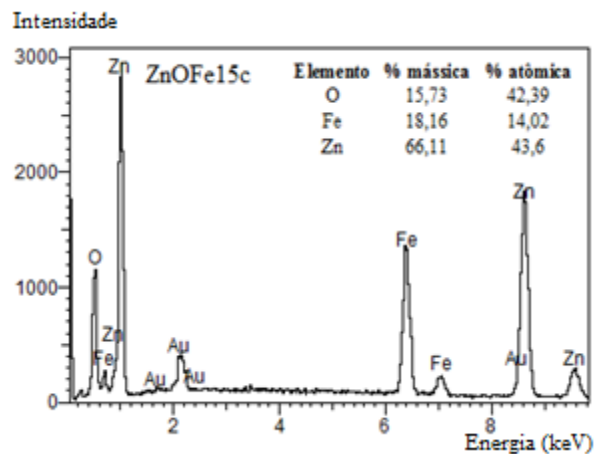
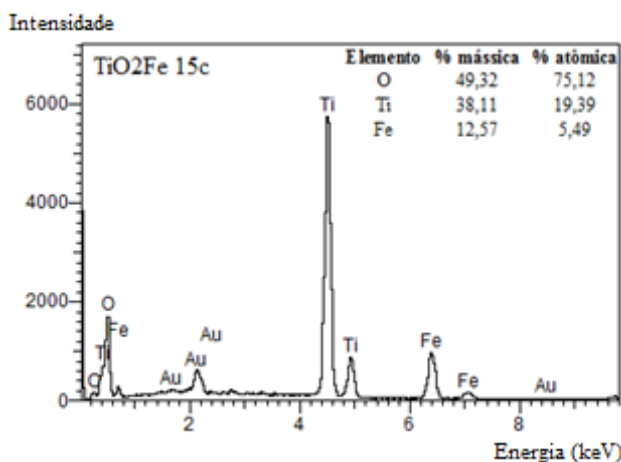
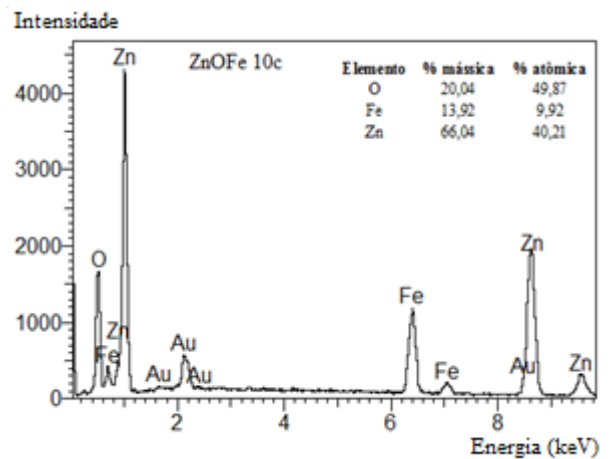
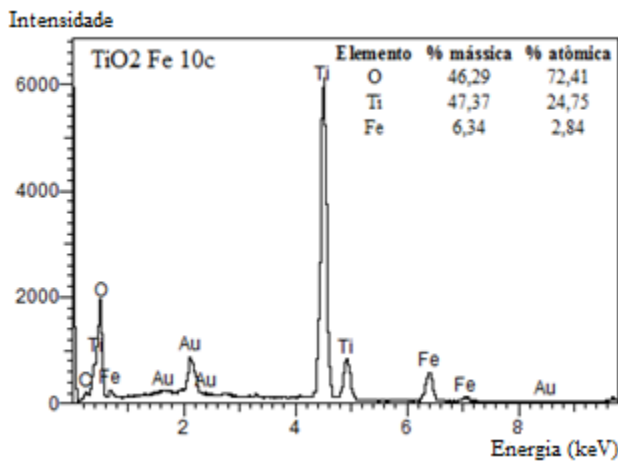
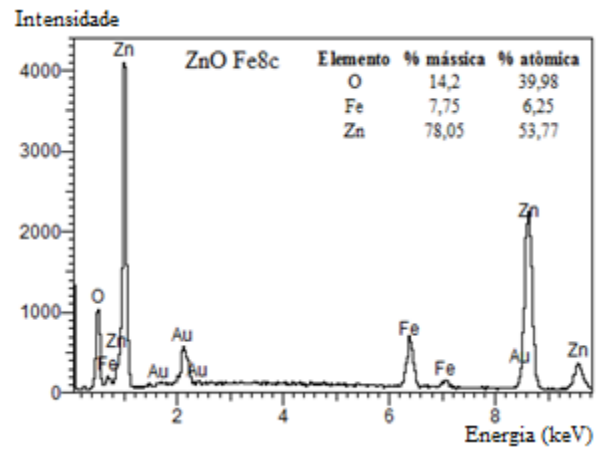
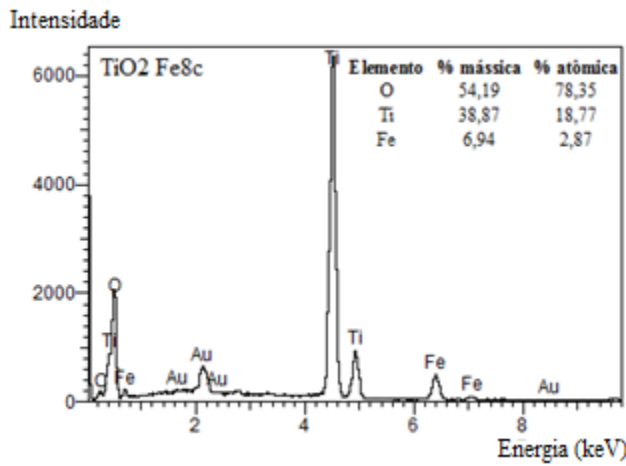
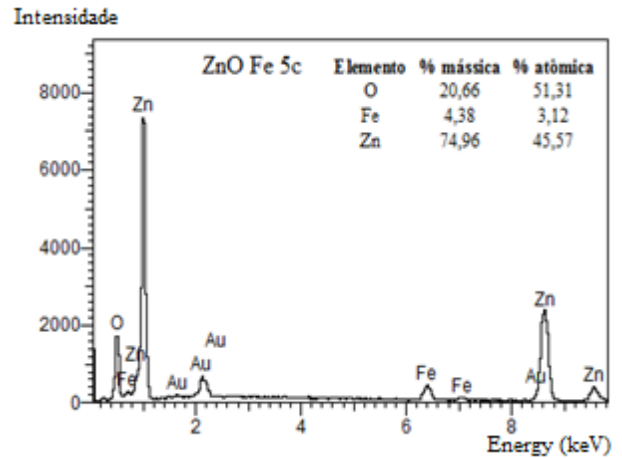


Figura 28 - Espectros EDX para amostras ZnO/Fe calcinadas.



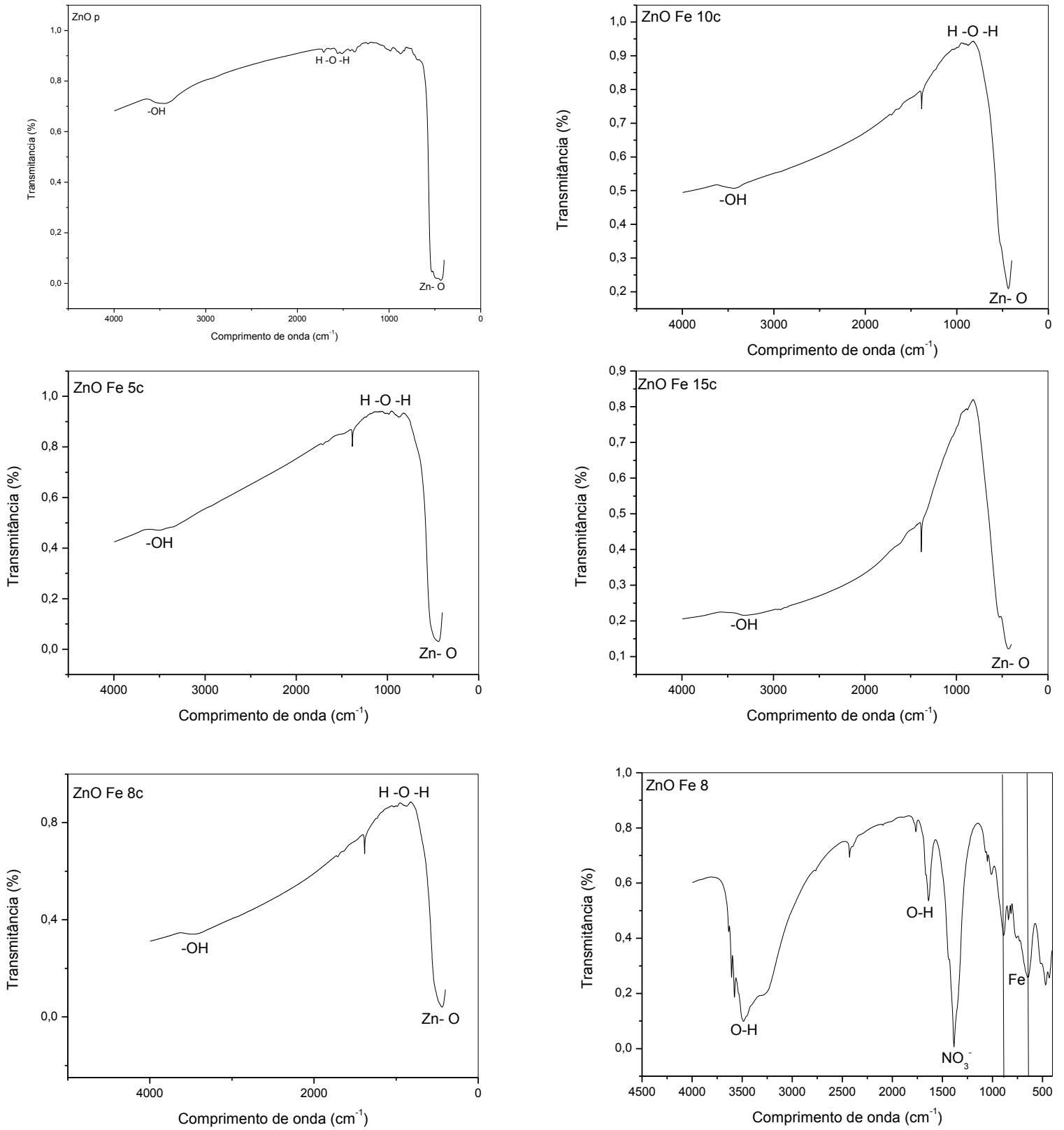
5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os resultados da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) obtidos para o ZnO puro e 8%Fe/ZnO (ZnO Fe 8), não calcinadas, bem como para as amostras contendo diferentes cargas metálicas de ferro (5%Fe/ZnO, 8%Fe/ZnO, 10%Fe/ZnO e 15%Fe/ZnO), calcinadas, designadas pelo índice c, são apresentados na Figura 29. De acordo com os resultados obtidos observa-se que a adição de ferro na superfície do ZnO exerce pouca ou nenhuma influência nos espectros de FT-IR, uma vez que as amostras apresentaram espectros semelhantes.

As bandas presentes na faixa 400 - 700 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Zn-O (CHAKMA, BHASARKAR e MOHOLKAR, 2013; KHAN e KHALID, 2009; BECHERI *et al.* 2008) e os picos em torno de 1378 cm^{-1} designam as vibrações H-O-H presentes na estrutura dos cristais ZnO, as quais podem ser oriundas da água utilizada durante a síntese do semiconductor (RAJA; RAMESH e GEETHA, 2014). Por sua vez, as vibrações entre 3450 e 3500 cm^{-1} indicam a presença de grupos hidroxila OH (MAYA- TREVIÑO *et al.* 2015; CHAKMA, BHASARKAR e MOHOLKAR, 2013; KHAN e KHALID, 2009; BECHERI *et al.* 2008). Conforme Chakma, Bhasarkar e Moholkar, (2013) e Pandiyarajan, Udayabhaskar e Karthikeyan (2012), os picos que aparecem na faixa 800- 1500 cm^{-1} podem ser atribuídos à incorporação do Fe^{3+} na estrutura de ZnO. Observa-se ainda que à medida que a porcentagem de ferro é elevada, os picos correspondentes aos grupamentos H-O-H e Zn-O são minimizados, enquanto a banda na faixa 800- 1500 cm^{-1} torna-se mais intensa.

As amostras não calcinadas apresentaram perfis diferentes de vibração das moléculas. De acordo com o apresentado na Figura 29 as bandas observadas de 3700 a 3300 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupamentos hidroxilas das moléculas de H_2O e as localizadas entre 669 e 836 cm^{-1} correspondem aos átomos de ferro. Em 1380 cm^{-1} observa-se vibrações correspondentes ao estiramento causado pelo NO_3^- (MAYA- TREVIÑO *et al.* 2015; DA SILVA; MANGRICH e WYPYCH, 2014; RAJA; RAMESH e GEETHA, 2014; VALETIM DA SILVA *et al.* 2014; CHAKMA, BHASARKAR e MOHOLKAR, 2013; KHAN e KHALID, 2009; BECHERI *et al.* 2008).

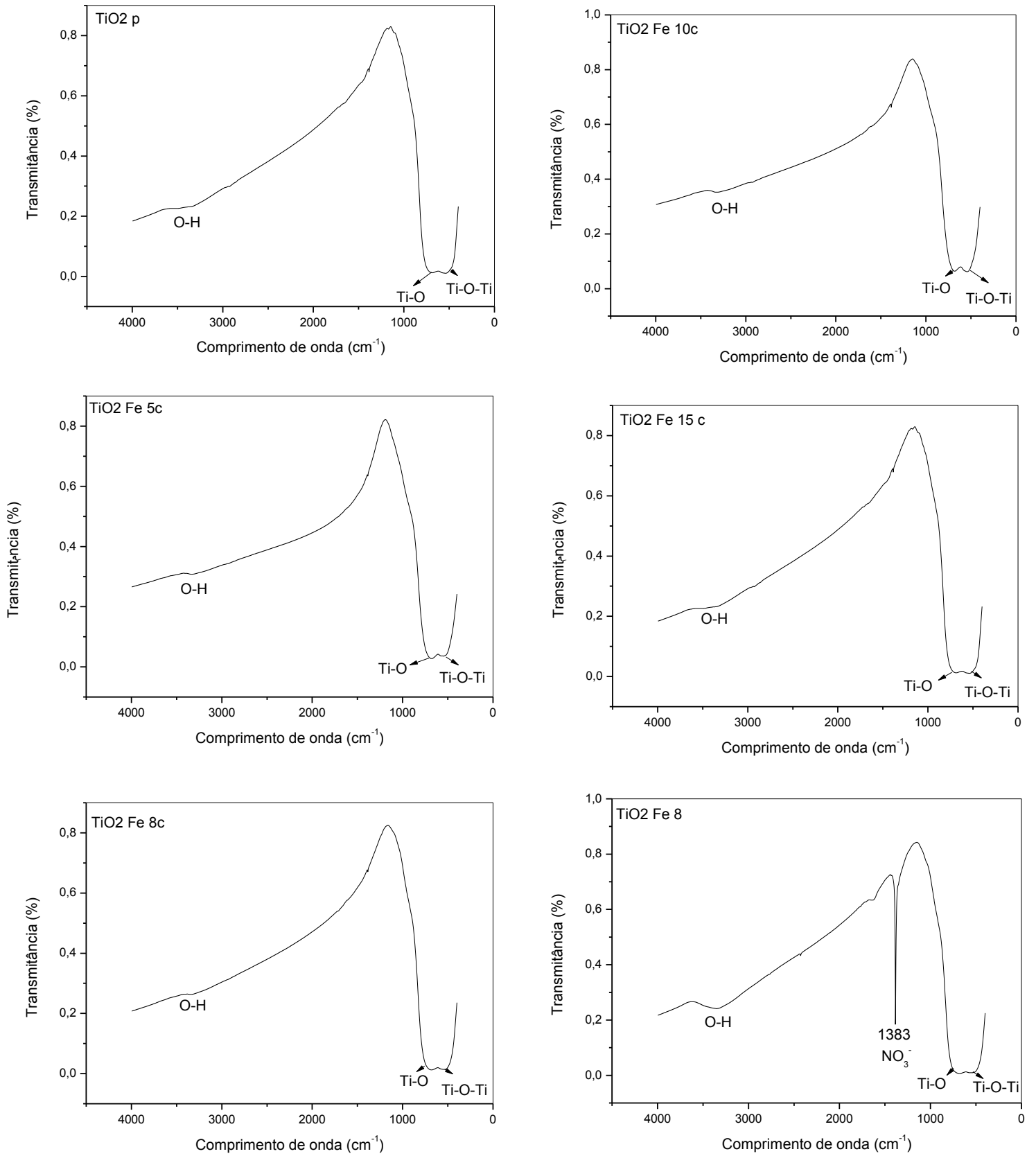
Figura 29 - Espectros FT-IR para ZnO e 8%Fe/ZnO, não calcinadas e ZnO /Fe, com diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa), calcinadas



Os espectros FTIR para as amostras de TiO_2 puro e 8%Fe/ TiO_2 (TiO_2Fe 8), não calcinadas, bem como para as amostras contendo diferentes cargas metálicas de ferro (5%Fe/ TiO_2 , 8%Fe/ TiO_2 , 10%Fe/ TiO_2 e 15%Fe/ TiO_2), designadas pelo índice c, calcinadas a 400 °C por 4 horas são apresentados na Figura 30.

As amostras contendo 5, 8, 10 e 15% de ferro, em massa, não calcinadas, apresentaram perfis semelhantes entre si, diferindo daquelas calcinadas. Analisando os espectros obtidos para a amostra pura e com Fe (5, 8, 10 e 15%), calcinadas, nota-se a presença de bandas de transmitância tênues entre 3400 e 3600 cm^{-1} . Estas frequências de vibração são atribuídas ao grupo O-H. Na região abaixo de 1000 cm^{-1} , as bandas estão relacionadas aos diferentes modos de vibração do TiO_2 entre 653 e 550 cm^{-1} são características das ligações Ti-O e entre 495 e 436 cm^{-1} estão relacionadas a Ti-O-Ti. Para a amostra contendo 8% de ferro sem tratamento térmico (TiO_2 Fe 8) observa-se a presença de bandas de transmitância entre 3400 e 3600 cm^{-1} mais expressiva do que as observadas nos catalisadores calcinados. Ainda comparativamente a estes há a presença de uma nova banda entre 1400 e 1350 cm^{-1} , centralizada em torno de 1383 cm^{-1} , relativa à presença de íons NO^{-3} . Na região abaixo de 1000 cm^{-1} observam-se novamente as bandas características das vibrações atribuídas ao TiO_2 (GHARAGOZLOU e BAYATI, 2015; HUNG *et al.* 2007).

Figura 30 - Espectros FT-IR para TiO_2 e 8%Fe/ TiO_2 , não calcinadas e, TiO_2 /Fe, com diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa), calcinadas



5.1.5. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os resultados obtidos com as análises de Ponto de Carga Zero (PCZ) para o TiO_2 puro, calcinado, bem como para as amostras contendo 15%, em massa, de ferro, calcinada e não calcinadas são apresentados na Figura 31. Por sua vez, os resultados obtidos com as análises de Ponto de Carga Zero (PCZ) para o ZnO puro, calcinado, e para o ZnO contendo 15%, em massa, de ferro, não calcinado, são apresentados na Figura 32.

Os valores para PCZ encontrados para os catalisadores ZnO e TiO_2 puros, calcinados, foram de 9 e de 6, respectivamente. De fato, os valores obtidos para o TiO_2 puro estão de acordo com os apresentados na literatura, uma vez que o valor obtido para a fase cristalina anatase é próximo dos encontrados por Kosmulski (2009), pH_{PZC} igual a 5,6, e por Gavrioloaiei e Gavrioloaiei (2008), pH_{PZC} entre 5,8 e 7,2. No que diz respeito ao ZnO , o valor obtido está de acordo com o que foi observado por Kosmulski (2009), um pH_{PZC} na faixa de 8,6 – 9,5, bem como com o obtido por Alias e Mohamad (2014), um pH_{PZC} entre 8 e 9.

Figura 31 - Ponto de Carga Zero para amostras à base de TiO_2 .

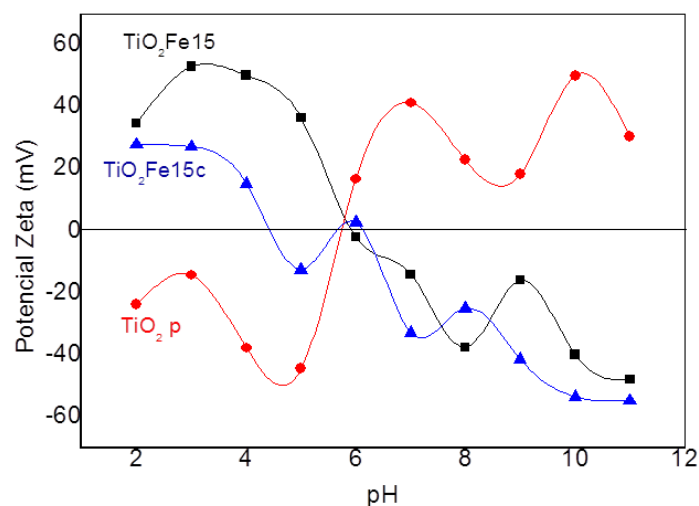
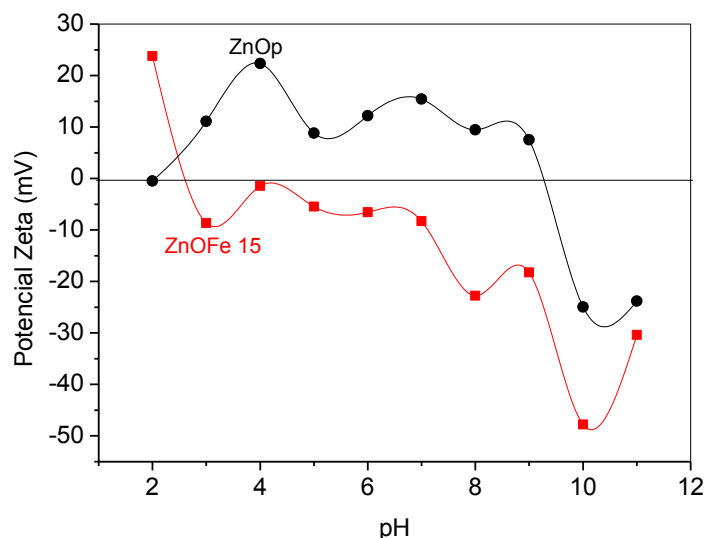


Figura 32 - Ponto de Carga Zero para amostras a base de ZnO.



Nota-se que a adição de ferro na matriz dos óxidos e o tratamento térmico afetaram a distribuição das cargas na superfície dos semicondutores. As amostras à base de TiO_2 contendo 15% de ferro, não calcinadas e calcinadas, apresentaram PZC de 5,8 e de 4,4 respectivamente. A redução do pH das amostras contendo ferro quando comparada à titânia pura também foi observado por Babic *et al.* (2012), sendo tal fato supostamente devido à presença dos íons Fe^{3+} e da inserção destes na estrutura cristalina do TiO_2 , o que acarreta alteração do número de coordenação do cátion e na distribuição de cargas na estrutura cristalina.

5.1.6. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer e os parâmetros hiperfinos para as amostras à base de ZnO com diferentes cargas metálicas de Fe (5, 8, 10 e 15%), calcinadas a 400°C , estão apresentados na Tabela 5 e Figura 33, respectivamente.

Observa-se que todas as amostras à base de ZnO, contendo diferentes porcentagens de ferro, apresentaram dubletos bem definidos com deslocamentos isoméricos de $0,34 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar $0,47\text{-}0,49 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, dos quais podem ser atribuídos aos íons Fe^{3+} dispersos em estrutura octaédrica, todavia, o óxido de zinco apresenta estrutura cristalina hexagonal, enquanto o espinélio do ZnFe_2O_4 apresenta dois sítios na estrutura, um tetraédrico e outro octaédrico. Assim, por meio dos valores de IS e área espectral ($A= 100\%$) supõe-se que todo o ferro presente na amostra está contido na estrutura do ZnO, apenas como espécie ZnFe_2O_4 (SHARMA *et al.* 2009; SINGH *et al.* 2008; CHINNASAMY *et al.* 2000).

Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer para amostras ZnO/Fe, <IS> deslocamento isômero; <Qua> desdobramento quadrupolar; <A> área percentual; <Bhf> campo magnético

Amostra	Espectro	T(K)	<IS> (mm.s ⁻¹) ±0.01	<Qua> (mm.s ⁻¹) ±0.01	Bhf (T)	A (%)
ZnOFe5c	Dubleto	300	0,34	0,47	-	100
ZnOFe8c	Dubleto	300	0,34	0,47	-	100
ZnOFe10c	Dubleto	300	0,34	0,47	-	100
ZnOFe15c	Dubleto	300	0,34	0,49	-	100

Figura 33 - Espectros Mössbauer para amostras ZnO com diferentes porcentagens de ferro.

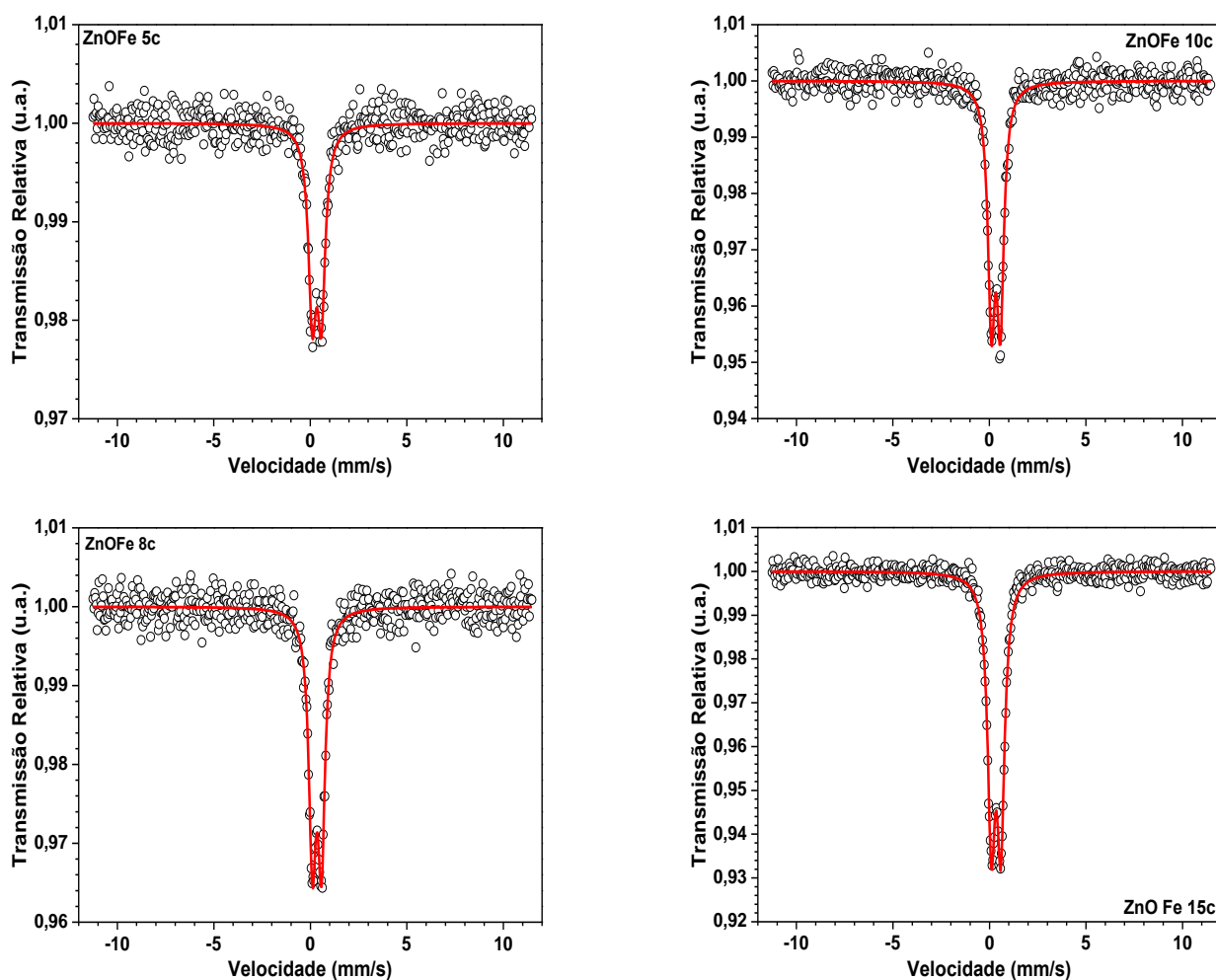
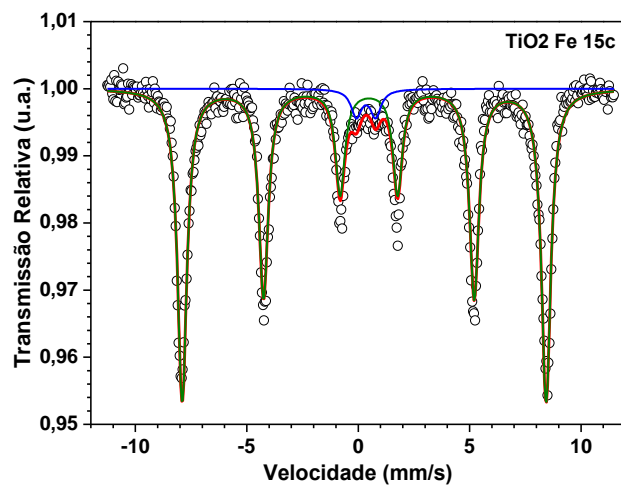
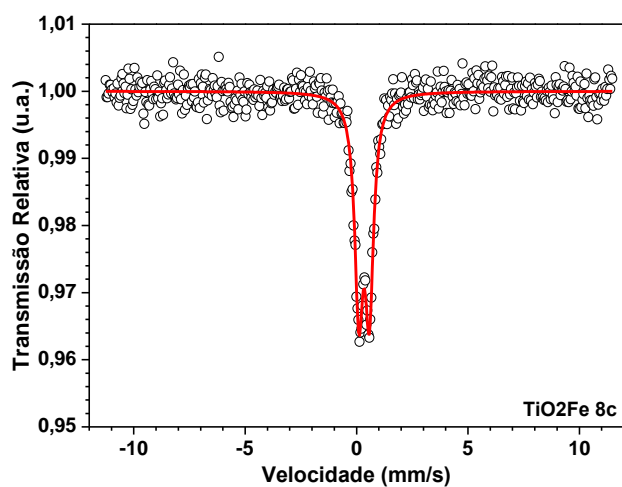
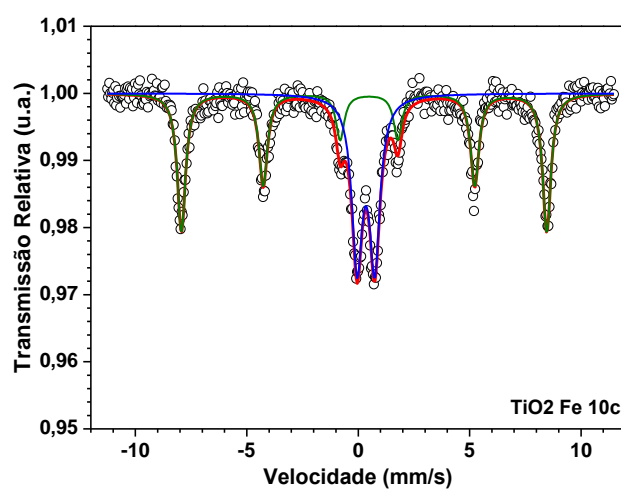
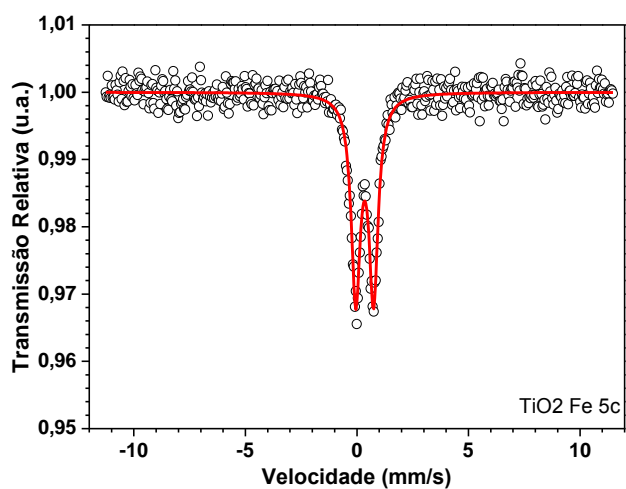


Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer para amostras TiO₂/Fe, <IS> deslocamento isômero; <Qua> desdobramento quadrupolar; <A> área percentual; <Bhf> campo magnético.

Amostra	Espectro	T(K)	<IS> (mm.s ⁻¹) ±0.01	<Qua> (mm.s ⁻¹) ±0.01	Bhf (T)	A (%)
TiO ₂ Fe 5c	Dubleto	300	0,35	0,8	-	100
TiO ₂ Fe 8c	Dubleto	300	0,34	0,47	-	100
TiO ₂ Fe 10c	Dubleto	300	0,35	0,79	-	43
	Sexteto		0,37	-0,22	50,8	
TiO ₂ Fe 15c	Dubleto	300	0,35	0,86	-	4,6
	Sexteto		0,37	-0,21	50,6	95,4

Figura 34 - Espectros Mossbauer para amostras TiO₂ com diferentes porcentagens de ferro



A Tabela 6 e a Figura 34 mostram respectivamente, os parâmetros e os espectros para as amostras à base de dióxido de titânio com diferentes cargas metálicas de ferro. Os espectros obtidos apresentaram dubletos bem definidos com deslocamento isomérico entre 0,34 e 0,37 mm.s⁻¹ e desdobramento quadrupolar, indicando a presença de Fe³⁺ octaédricos, dispersos na matriz TiO₂ ou ocupando posições de compensação de cargas. As oscilações observadas no desdobramento quadrupolar, podem ser atribuídas aos diferentes ambientes ocupados pelo Fe³⁺ na estrutura da anatase, devido a uma possível variação no tamanho dos cristais (CASTRO *et al.* 2009; JANES, KNIGHTLEY e HARDING, 2004).

Segundo Zhu *et al.* (2007) para concentrações de ferro superiores a 2%, há possibilidade do metal não estar somente inserido na estrutura cristalina do dióxido de titânio, podendo também precipitar na superfície do mesmo formando uma variedade de aglomerados. Para as amostras contendo 10 e 15%, em massa, de carga metálica de ferro, observou-se nos espectros a formação de sexteto. Segundo Zboril, Mashlan e Petridis (2002) e Costa *et al.* (2005), valores correspondentes a IS = 0,37 mm.s⁻¹, Qua = -0,21 mm.s⁻¹ e Bhf = 51 T, podem ser utilizados para identificar hematita (α -Fe₂O₃) em amostras sintéticas ou naturais. O sexteto presente na amostra TiO₂ Fe15c, é mais intenso que o dubleto, sendo a área espectral da hematita correspondente a 95,4 % do Fe vigente, inferindo-se que a elevação da concentração de Fe induz a formação de aglomerados de hematita, desfavorecendo a inserção do Fe³⁺ na estrutura cristalina do TiO₂.

5.1.7. Adsorção-Dessorção de Nitrogênio (N₂)

Os valores obtidos com as medidas de adsorção-dessorção de N₂ para área superficial específica (Sg), volume específico (Vp) e raio médio (Rp) de poros para os catalisadores TiO₂, ZnO, ZnO/Fe e TiO₂/Fe, com as diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa) não calcinados e calcinados (designados pelo índice c) encontram-se na Tabela 7.

Para as amostras à base de TiO₂ contendo 5% e 15% de ferro, a calcinação diminuiu a área superficial específica, o raio médio e o volume de poros e conduziu a um aumento de tais parâmetros para aquelas amostras contendo 8% e 10% de ferro em TiO₂. Por sua vez, para as amostras à base de ZnO, com diferentes cargas metálicas de ferro (Fe/ZnO), o tratamento térmico atuou reduzindo a área superficial específica, o raio médio e o volume de poros, nas amostras contendo 5% e 8% de ferro e aumentando os valores destas propriedades naquelas contendo 10% de ferro. Para a amostra contendo 15% de ferro os valores da área superficial específica, o raio médio e o volume de poros mantiveram-se constantes. Segundo Da Silva e

Lansarin (2013), a redução pode ser associada com o fato de o tratamento térmico ter promovido uma sinterização dos poros, ou ainda, pode-se relacionar tal fato à migração de partículas ou cristais menores para partículas maiores, bem como a uma maior interação do metal com o suporte (SCHMAL, 2011).

Tabela 7 - Área Superficial Específica (Sg), Raio Médio (rp) e Volume Específico (V) de Poros.

Amostra	Sg m ² /g	Rp Å	V (cm ³ /g)
TiO ₂ c	10	22	0,001
TiO ₂ Fe5c	7	13	0,0003
TiO ₂ Fe8c	14	20	0,0092
TiO ₂ Fe10c	18	25	0,0166
TiO ₂ Fe15c	15	20	0,0106
TiO ₂ Fe5	8	20	0,0054
TiO ₂ Fe8	11	17	0,0048
TiO ₂ Fe10	4	19	0,0019
TiO ₂ Fe15	19	20	0,0012
ZnOc	5	28	0,007
ZnOFe5c	4	29	0,0038
ZnOFe8c	6	18	0,0032
ZnOFe10c	6	23	0,0048
ZnOFe15c	8	26	0,0095
ZnOFe5	12	22	0,0097
ZnOFe8	17	23	0,0150
ZnOFe10	12	23	0,0105
ZnOFe15	8	27	0,0080

Analisando as amostras à base de TiO₂ dopadas com ferro, calcinadas a 400°C, observa-se um acréscimo nos valores obtidos para a área superficial específica, raio médio e no volume de poros à medida que a porcentagem de ferro aumenta até a razão de 10%, o que provavelmente está associado à inserção das partículas de ferro na matriz do TiO₂, o que evita a aglomeração do metal (MOHAMED e SALAM, 2014). Comportamento contrário é observado para o catalisador contendo 15% de ferro, para o qual ocorre diminuição destes parâmetros. A razão para isso pode ser a elevada porcentagem de ferro, que forma uma camada mais espessa bloqueando os poros do TiO₂ (ZHANG, ZHOU e LEI, 2005). Tais resultados podem ser também justificados com os dados obtidos a partir da espectroscopia

Mössbauer, para os quais se verifica que a adição de 15%, em massa, de ferro na superfície da titânia forma aglomerados de hematita, não sendo perceptível a inserção do metal na estrutura cristalina do semicondutor.

Para as amostras de Fe/ZnO, calcinadas, ocorre um aumento da área à medida que a porcentagem de ferro aumenta. Conforme observado pelo DRX, MEV e espectroscopia Mössbauer, a adição de ferro propiciou a formação de uma nova estrutura cristalina ZnFe_2O_4 , que segundo Hameed *et al.* (2014) e Li, Liu e Zhu (2014) possui área específica da ordem de $10,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Isto indica que a área específica dos aglomerados ZnFe_2O_4 deve ter sido considerada nas medidas de adsorção-dessorção de N_2 (método B.E.T.), consequentemente aumentando a área superficial específica do material obtido e, o aumento observado para a área superficial específica, neste caso, ser oriunda dos valores obtidos para a área do ZnO juntamente com a área da ferrita de zinco. Embora de acordo com Srivastava e Srivastava, (2013); Rauf, Meetam e Hisaindee, (2011) e Schmal (2011), o metal pode influenciar na formação de defeitos estruturais que se disseminam pelo suporte elevando a área e a porosidade.

Os materiais à base de TiO_2 contendo diferentes cargas de ferro apresentaram maior área superficial do que os materiais similares à base de zinco.

Os óxidos puros (TiO_2 e ZnO), bem como os catalisadores à base desses óxidos, preparados com as diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa), apresentaram um perfil muito próximo ao da isoterma tipo II, indicando adsorção em camadas múltiplas sobrepostas predominantes em estruturas mesoporosas. A Figura 35 mostra as isotermas obtidas para o TiO_2 e ZnO , não calcinados, enquanto que as Figuras 36 a 40 mostram as isotermas obtidas para os catalisadores à base dos óxidos puros, preparados com diferentes cargas metálicas de ferro (5, 8, 10 e 15%, em massa), calcinados a 400°C .

Figura 35- Isotermas de adsorção-dessorção das amostras TiO_2 e ZnO , não calcinadas.

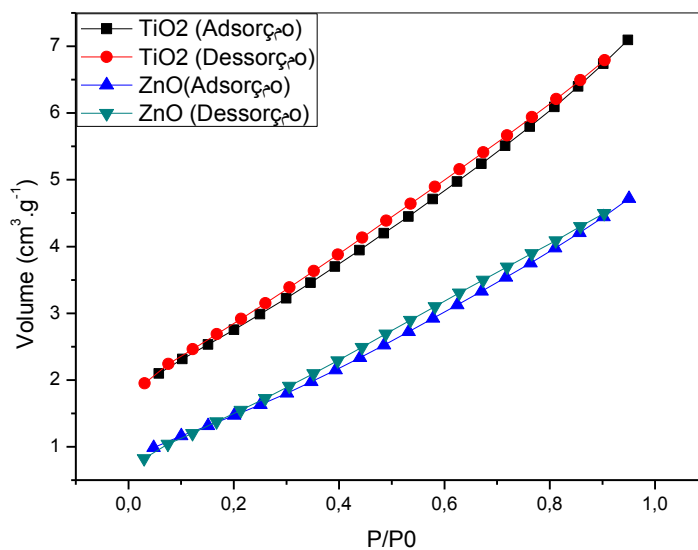


Figura 36 - Isotermas de adsorção-dessorção das amostras TiO_2 , contendo 5 e 8% de ferro, calcinadas

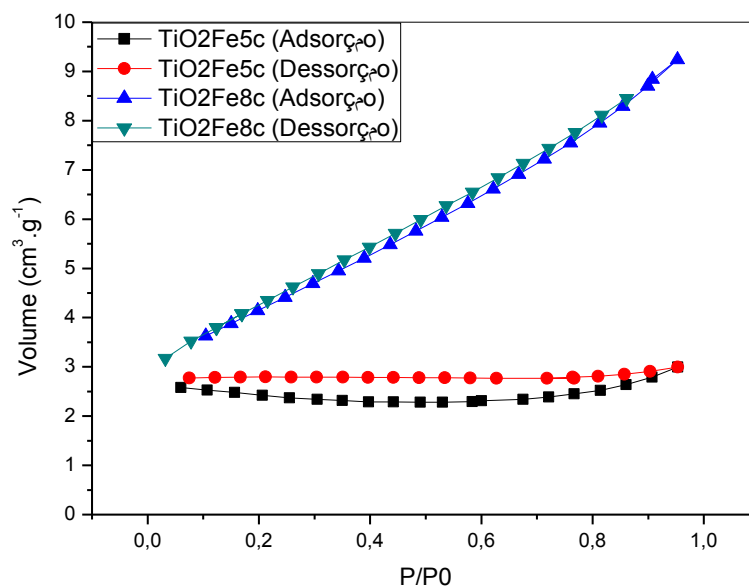


Figura 37 - Isotermas de adsorção-dessorção das amostras TiO_2 contendo 10 e 15% de ferro, calcinadas.

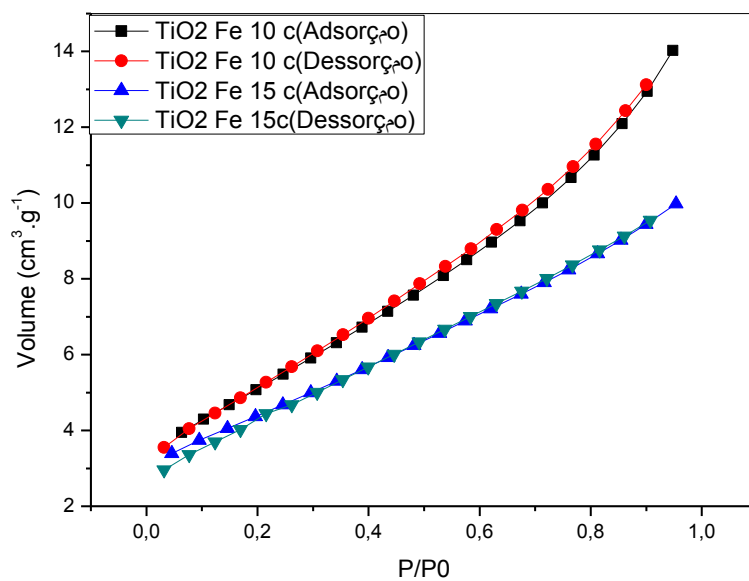


Figura 38 - Isoterma de adsorção-dessorção da amostra ZnO , contendo 5% de ferro, calcinada.

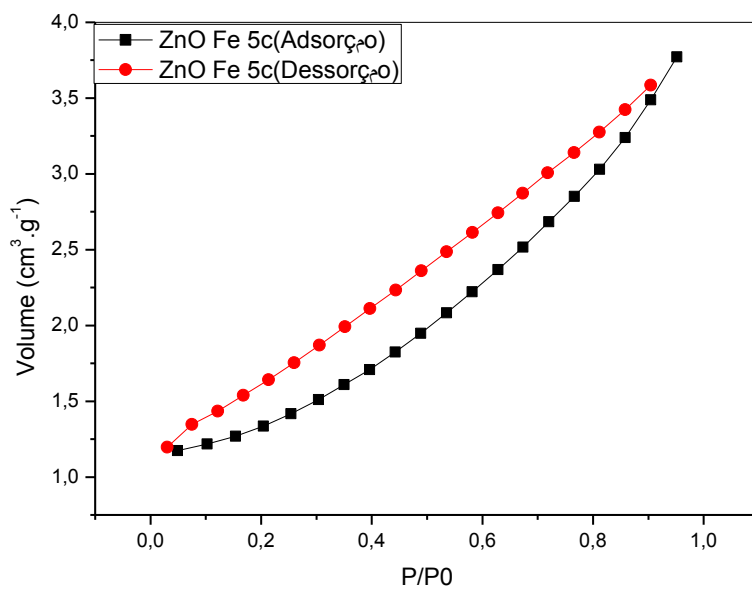


Figura 39 - Isoterma de adsorção-dessorção da amostra ZnO, contendo 8% de ferro, calcinada.

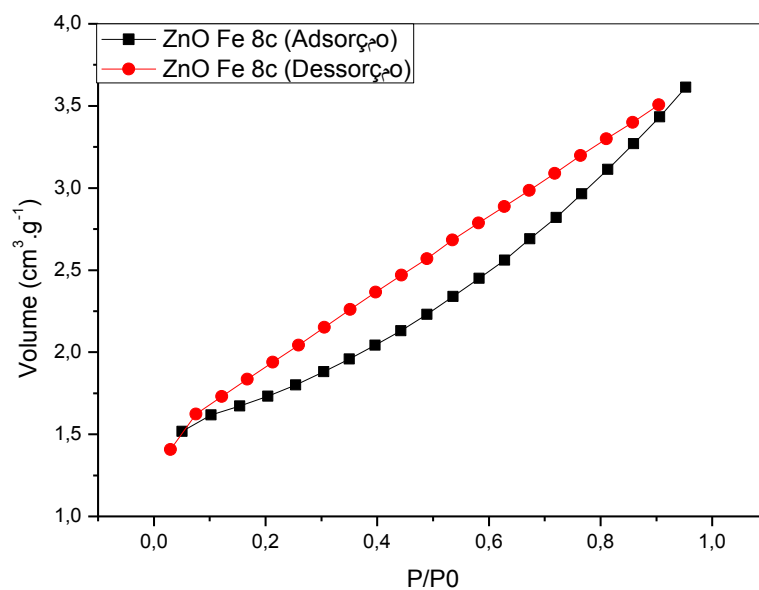
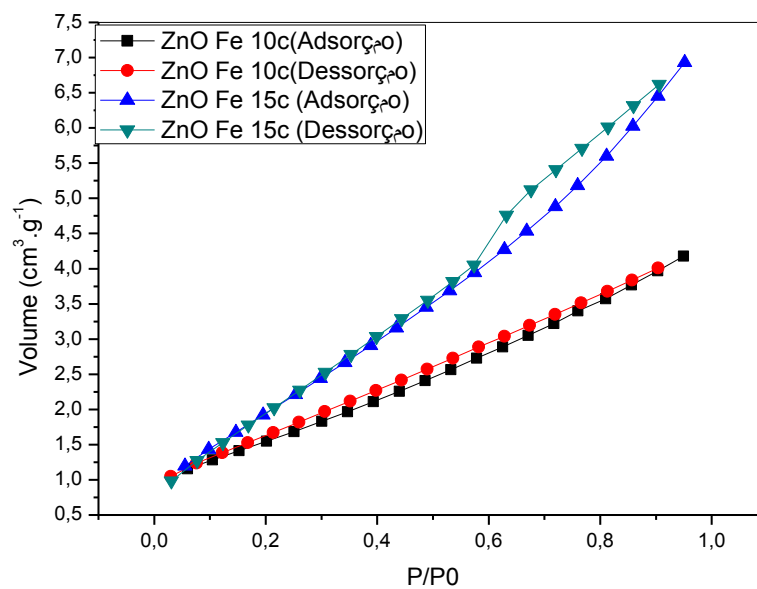


Figura 40 - Isoterma de adsorção-dessorção das amostras ZnO, contendo 10 e 15% de ferro, calcinadas.



5.1.8. Espectroscopia Fotoacústica

Os resultados obtidos com a espectroscopia fotoacústica para a titânia e zinco, dopadas com diferentes cargas metálicas de ferro, calcinadas, são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – *Band gap* dos catalisadores à base de TiO₂ e ZnO, contendo diferentes cargas metálicas de ferro, calcinados a 400°C.

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)	Comprimento de onda λ (nm)
TiO ₂ Fe5c	1,73	716,76
TiO ₂ Fe8c	1,65	751,51
TiO ₂ Fe10c	1,628	761,67
TiO ₂ Fe15c	1,633	759,33
ZnOFe5c	1,94	639,17
ZnOFe8c	1,83	677,60
ZnOFe10c	1,84	673,91
ZnOFe15c	1,55	800

Para os óxidos puros TiO₂ e ZnO, os valores experimentais obtidos foram de 3,22 eV e 3,18 eV, respectivamente. Estes valores são próximos daqueles encontrados na literatura. De fato, segundo Lenzi *et al.* (2011) e Colmenares *et al.* (2006) a fase cristalina anatase apresenta *band gap* de 3,22 eV. Para o óxido de zinco Mohamed e Salam (2014) e Ba-abbad *et al.* (2013), encontraram valor de *band gap* de 3,37 eV, enquanto Aydim *et al.* (2013) e Sakthivel *et al.* (2003) relatam valores de *band gap* para este semicondutor da ordem de 3,19 eV e 3,17 eV, respectivamente. Desta forma, o valor encontrado para o *band gap* do ZnO também está de acordo com o obtido na literatura e a margem de erro obtida pode estar relacionada aos parâmetros utilizados no tratamento dos dados.

Por sua vez, observa-se pelos resultados obtidos que a adição de ferro nos óxidos puros provoca uma efetiva redução do *band gap* para todos os catalisadores estudados quando comparados aos semicondutores puros, independente da carga metálica de ferro. Aydim *et al.* (2013) avaliaram o efeito de diferentes cargas de ferro na redução do *band gap* do ZnO, preparado pela rota sol-gel. Os autores observaram que todas as concentrações de ferro foram

capazes de dopar o semicondutor, sendo que as energias de *band gap* obtidas foram 3,08; 2,83; 2,79 e 2,75 eV para os catalisadores contendo 5, 10, 15 e 20%, em massa, de ferro, respectivamente. Desta forma, observa-se que os valores obtidos neste trabalho contrastaram com os observados por Aydim *et al.* (2013). Contudo, Cheng *et al.* (2004) mostraram que a adição de 0,5% de $ZnFe_2O_4$ como dopante, preparado pela rota sol-gel e calcinado a 400°C por 2 horas, proporcionou uma redução da energia de *band gap* para 2,86 eV quando comparado ao dióxido de titânio puro ($E_{bandgap\ TiO_2} = 3,2\ eV$). Supõe-se assim, a possibilidade do $ZnFe_2O_4$ ter introduzido certo grau de impureza que foi suficiente para reduzir o *band gap* do óxido puro.

Os resultados obtidos para os catalisadores à base de TiO_2 , contendo diferentes cargas metálicas de ferro, apresentaram redução considerável nos valores de *gap* quando comparados ao TiO_2 puro. Os valores de *band gap* obtidos para os catalisadores de 5%Fe/ TiO_2 , 8%Fe/ TiO_2 , 10%Fe/ TiO_2 e 15%Fe/ TiO_2 foram de 1,73; 1,65; 1,628 e 1,633 eV, respectivamente. Estes resultados concordam com os obtidos por Ganesh *et al.* (2012) quando se considera que a inserção de ferro na matriz do TiO_2 induz a um *band gap* indireto, sendo a energia deste *band gap* de 1,233 eV obtido para catalisador contendo 5% de ferro, contudo, quando se considera que o catalisador possui *band gap* direto o valor reportado passa para 2,904 eV.

Na análise dos espectros de fotoacústica obtidos neste trabalho considerou-se que todos os catalisadores possuem *gap* direto tais quais os óxidos puros, embora Ganesh *et al.* (2012) reportem que a inserção de ferro e o aumento da concentração deste nos semicondutores modifica o potencial de absorção das bandas, o que está relacionado às diversas modificações ocasionadas pela presença do metal, tais como alterações no tamanho das partículas, área superficial específica, entre outros.

5.2. TESTES FOTOCATALÍTICOS

5.2.1. Reator Batelada

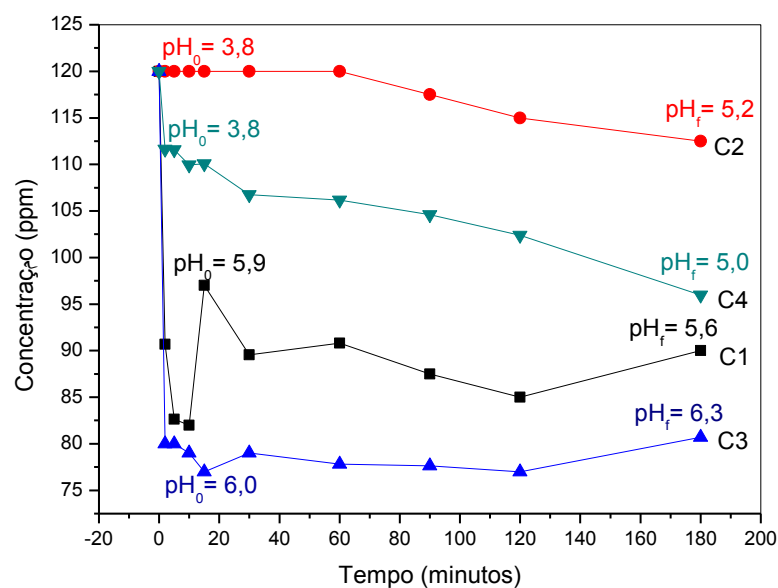
Antes dos testes fotocatalíticos propriamente ditos foram realizados ensaios para verificar a ocorrência da fotólise, reação na presença de luz e ausência de catalisadores e, ensaios para verificar a capacidade de adsorção do contaminante na superfície do catalisador, ensaios na presença do catalisador e ausência de luz, em reator batelada, cujos resultados são apresentados a seguir.

5.2.2. Testes de Fotólise

Para os testes de fotólise, foi utilizada uma lâmpada de vapor mercúrio em alta pressão de 250W. Os experimentos foram realizados em quatro diferentes condições (Ci) reacionais, a saber: (C1) solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 , também denominada de solução pura; (C2) solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 e ácido fórmico na concentração de 10 mM; (C3) solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 e oxigênio, disperso no meio reacional; (C4) solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 , ácido fórmico na concentração de 10 mM oxigênio, disperso no meio reacional.

Os resultados obtidos (Figura 41) mostram que ao final do tempo de reação (3 horas) a radiação UV-A (315 a 400 nm) e UV-B (280 a 315 nm), emitida pela lâmpada, foi capaz de reduzir em média 33,4% da concentração inicial de poluente quando se utilizou condição reacional 3. Para as condições C1, C2 e C4 a redução média ao final do tempo de reação foi de 22,92%, 6,25% e 18,75%, respectivamente. Todavia, de maneira geral, os perfis de redução do Hg(II) mostraram flutuações no decorrer do tempo de reação. Para C3 e C1, por exemplo, verificou-se uma maior redução média, de 35,83% e 31,7%, respectivamente, com 15 minutos de reação. Assim, observa-se uma inconstância no comportamento de redução nos testes de fotólise, conforme observado na Figura 41.

Figura 41 – Fotólise de HgCl_2 para quatro diferentes condições reacionais



5.2.3. Testes de Adsorção

Para os testes de adsorção foi utilizado 1 g de catalisador por litro de solução (1g/L), com agitação magnética, na ausência de irradiação, nas quatro diferentes condições reacionais, descritas anteriormente. O pH da solução não foi ajustado, sendo no tempo zero correspondente à condição natural da solução. O pH foi aferido por meio de pHmetro no tempo zero e ao final de cada reação. Para a solução aquosa contendo somente o HgCl_2 o pH inicial para todos os experimentos variou entre 5 e 5,7, enquanto para aquelas com adição de 10 mM de ácido fórmico esta faixa foi de 3,5 a 3,8.

Os resultados obtidos para os testes de adsorção realizados na presença do TiO_2 comercial, não calcinado, e dos catalisadores à base de TiO_2 , preparados pelo método da impregnação úmida, contendo 5, 8, 10 e 15%, em massa, de ferro (denominados: $\text{TiO}_2\text{Fe}5\text{c}$, $\text{TiO}_2\text{Fe}8\text{c}$, $\text{TiO}_2\text{Fe}10\text{c}$, $\text{TiO}_2\text{Fe}15\text{c}$), calcinados a 400°C , estão apresentados na Figura 42. Os resultados mostram uma inconstância nos valores obtidos, apresentando grandes flutuações nos perfis de adsorção (concentração de mercúrio, ppm, em função do tempo de adsorção, min), nos quais não se observa nenhuma condição de equilíbrio. Provavelmente, o mercúrio adsorve fracamente sobre a superfície dos catalisadores e depois de algum tempo é parcialmente dessorvido, causando as flutuações observadas. Por sua vez, a porcentagem de remoção para cada catalisador em cada condição experimental é apresentada na Figura 43.

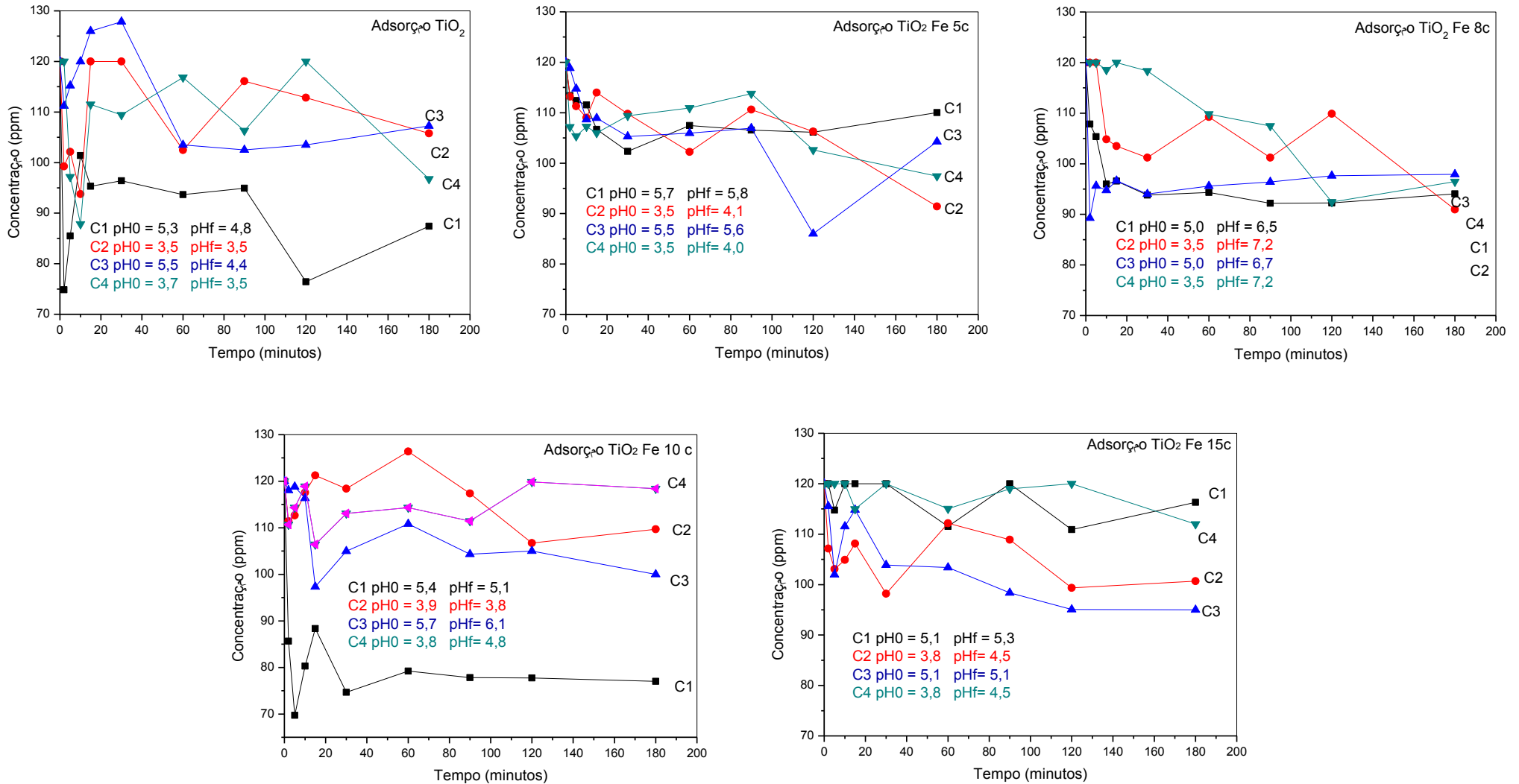
De acordo com os resultados obtidos, para o ensaio realizado com a solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 (condição 1), 37,6% de Hg(II) é adsorvido na superfície da titânia comercial, não calcinada, para 2 minutos de teste embora ao final deste (3 horas de experimento) este valor seja de 27,15%. Este comportamento também é observado quando os ensaios são realizados nas outras condições experimentais (C2, C3 e C4). Para o meio reacional contendo a solução aquosa com 120 ppm de HgCl_2 e 10mM de ácido fórmico (C2), a maior porcentagem de remoção por adsorção foi de 21,87%, para dez minutos de experimento. Após 3 horas de ensaio a porcentagem de remoção caiu para 11,86%. Na presença da solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 e oxigênio disperso no meio (C3) este valor foi de 14,6% para 90 minutos de teste e, ao final do experimento foi de 10,6%. Para o sistema composto pela solução aquosa contendo 120 ppm de HgCl_2 , ácido fórmico na concentração de 10 mM e oxigênio, disperso (C4), a remoção foi de 19%, para 5 minutos de teste e permaneceu neste valor até o final do experimento.

Para o catalisador contendo 5% em massa de ferro na superfície da titânia ($\text{TiO}_2\text{Fe}5\text{c}$), a porcentagem de remoção ao final do ensaio foi de 8,3%, 23,8%, 13,10% e 18,8%, quando se

utilizou as condições experimentais C1, C2, C3 e C4, respectivamente. Todavia para a condição C1 houve uma maior porcentagem de remoção (11%) em 15, 90 e 120 minutos.

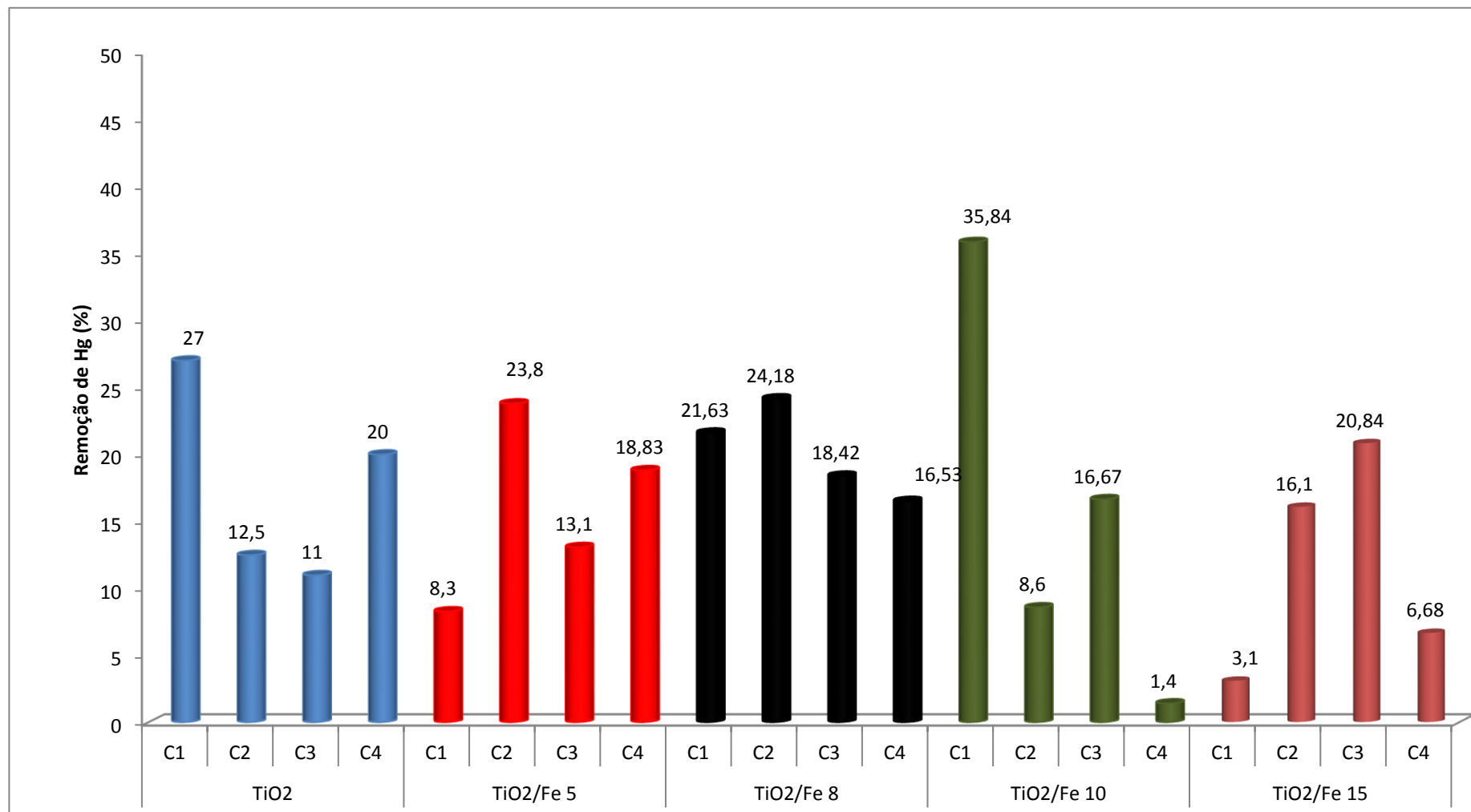
De forma geral, sobre a superfície do catalisador contendo 8% em massa de ferro ($\text{TiO}_2\text{Fe}8\text{c}$) a adsorção do Hg(II) foi mais uniforme nas quatro condições estudadas, para 180 minutos de teste. Para solução aquosa contendo 120 ppm de Hg(II), a porcentagem de remoção foi de 21,6%. Para o meio contendo HgCl_2 e ácido fórmico a porcentagem final de remoção foi de 24,2%. Para a solução aquosa contendo HgCl_2 e oxigênio, por sua vez, a porcentagem final de remoção foi de 18,45% enquanto que para a solução aquosa contendo HgCl_2 , ácido fórmico e oxigênio o percentual final foi de 16,53%.

Figura 42 - Adsorção de Hg (II) na superfície do TiO₂ e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO₂/ Fe), calcinados.



pH₀ : pH da solução no início da reação; pH_f : pH ao término da reação

Figura 43 - Porcentagem de remoção de Hg (II), por adsorção, em TiO₂ e em catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO₂/Fe), calcinados ao término da reação.



Quando em solução pura, isto é, solução aquosa contendo somente o cloreto de mercúrio, o catalisador 10% Fe/TiO₂, calcinado, adsorveu 35,8% do Hg(II) após 3 horas de experimento. Contudo, quando oxigênio esteve presente no meio a ser tratado, este valor foi reduzido à metade sendo de 16,7%. Para experimentos realizados na presença de ácido fórmico, após 3 horas de teste, ainda havia 91,4% do íon mercúrico inicial, enquanto que para solução contendo ácido fórmico e oxigênio a remoção por adsorção foi de aproximadamente 1,4%.

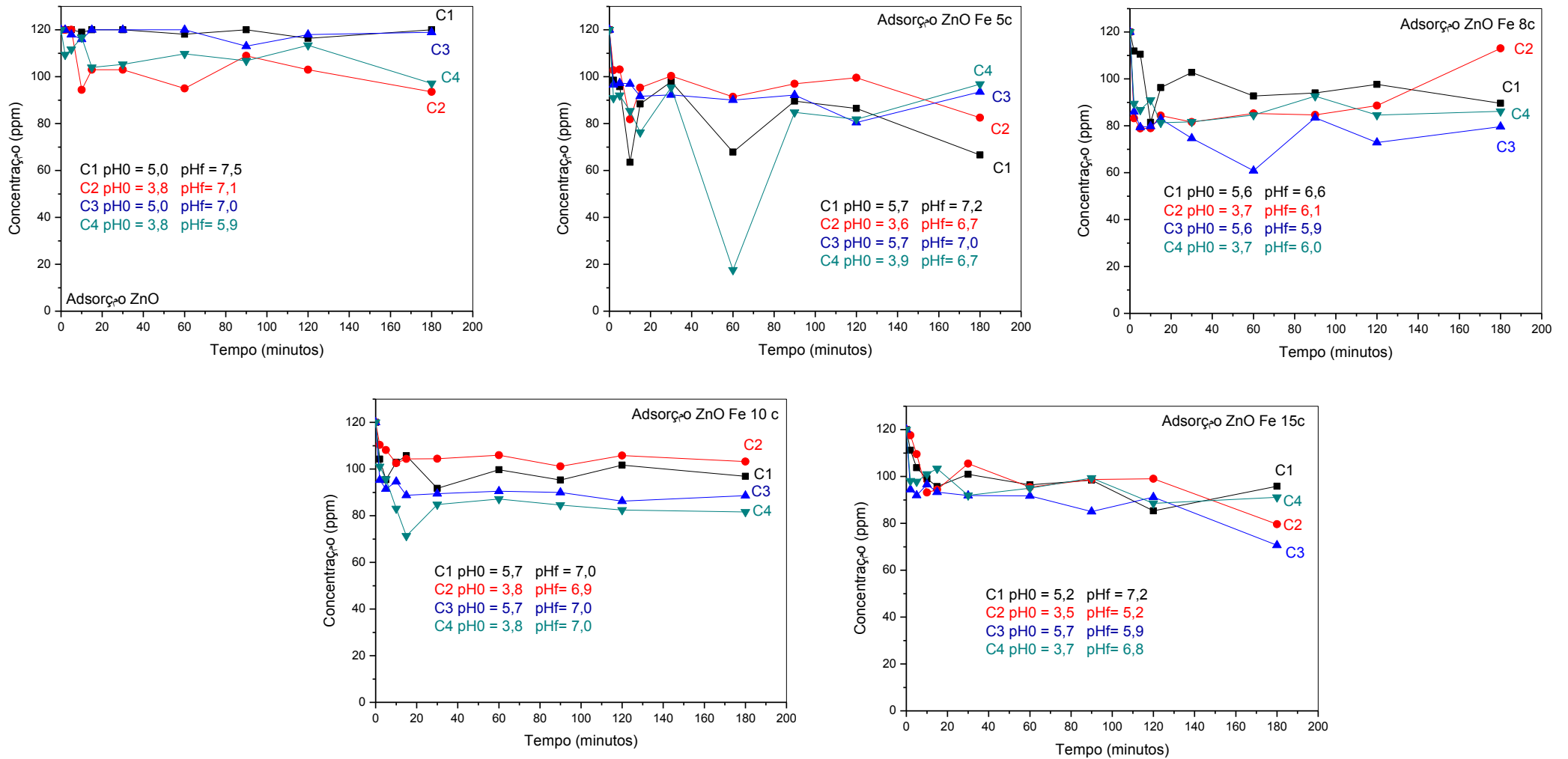
Para o catalisador 15%Fe/TiO₂, calcinado, a adsorção foi mais significativa quando os experimentos foram realizados com a solução aquosa contendo ácido fórmico (16,11%) e com solução aquosa contendo oxigênio (20,84%). Contudo, quando ambos, ácido fórmico e oxigênio, estavam presentes no meio a ser tratado, sendo a capacidade do catalisador em adsorver o mercúrio foi de 6,7%. Diferentemente do obtido para os demais catalisadores a menor capacidade de adsorção (3,1%) foi aquela para o meio contendo apenas HgCl₂.

Segundo Aguado *et al.* (1995), a capacidade que o catalisador tem em adsorver o poluente é decorrente da concentração de poluente e do pH do meio. A adsorção de Hg (II) sobre titânia pura foi avaliada pelos autores em pH 2,3, 6,2 e 11,3, observando-se forte e rápida adsorção (menos de 15 minutos) em todas as condições de pH para concentrações menores de 2 ppm. Contudo, para concentrações maiores do que 4 ppm há uma fraca adsorção do poluente.

Por conseguinte, existe pouca afinidade entre o mercúrio e superfícies óxidas em condições ácidas, além disso a natureza do Hg (II) muda em meio aquoso, justamente devido às condições de acidez e alcalinidade. Em pH 2, HgCl₂ é a espécie predominante na solução, enquanto que em pH em torno de 4,5 há formação de HgClOH e o efeito deste composto deve ser considerado. A presença de ácido fórmico exerce pouca influência sobre a adsorção de Hg (II) em TiO₂ (LÓPEZ-MUÑOZ *et al.* 2011).

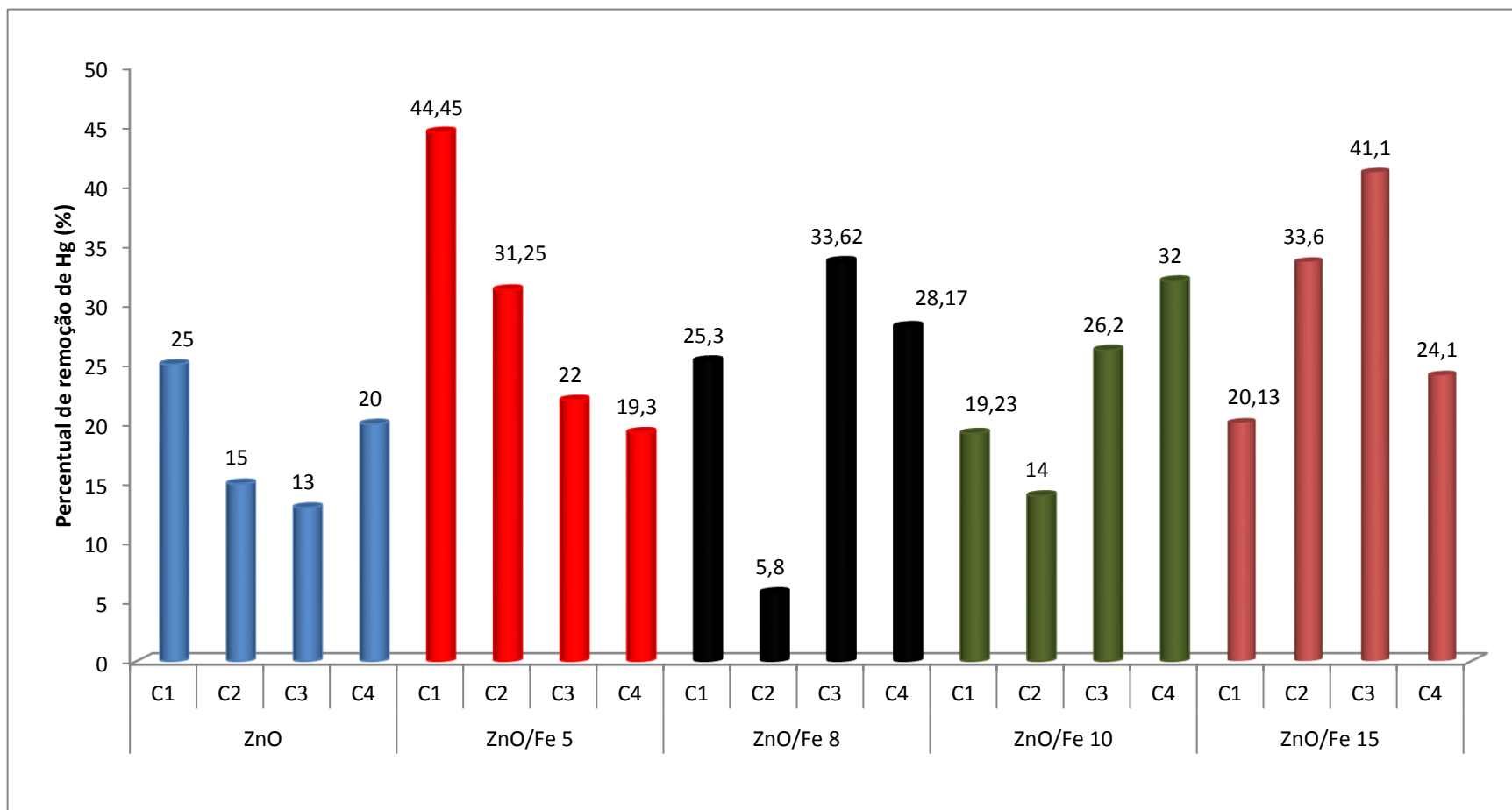
As Figuras 44 e 45 mostram os resultados obtidos com os testes de adsorção realizados na presença do ZnO puro, não calcinado e dos catalisadores à base de ZnO contendo diferentes cargas metálicas de ferro (5%Fe/ZnO, 8%Fe/ZnO, 10%Fe/ZnO e 15%Fe/ZnO), calcinados a 400°C. De acordo com os resultados obtidos os catalisadores ZnO e ZnO/Fe apresentam perfil análogo aos catalisadores TiO₂ e TiO₂/Fe, embora em alguns casos a porcentagem de remoção daqueles tenha sido maior.

Figura 44 - Adsorção de Hg (II) na superfície do ZnO e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/ Fe), calcinados



pH₀ : pH da solução no início da reação; pH_f : pH ao término da reação

Figura 45 - Porcentagem de remoção de Hg (II), por adsorção, em ZnO e em catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/ Fe), calcinados ao término da reação.



O ZnO puro, quando presente no meio contendo a solução aquosa e 120 ppm de cloreto de mercúrio, não demonstrou capacidade em adsorver o Hg(II) sendo o mesmo observado para solução aquosa contendo o cloreto de mercúrio e oxigênio (0,83% de remoção do Hg do meio). Na presença da solução aquosa contendo ácido fórmico e da solução aquosa contendo ácido fórmico e oxigênio a capacidade adsortiva do semiconductor ao final do tempo do experimento (3 horas) passa a ser de 22% e 19%, respectivamente.

Para os catalisadores 5%Fe/ZnO, calcinados, observa-se percentual de remoção por adsorção de 44,45%, 31,24%, 22% e 19,3% para as condições C1, C2, C3 e C4, respectivamente. Este perfil é mantido para os demais catalisadores. Para 8%Fe/ZnO, calcinado, a maior porcentagem de remoção foi verificada para a solução contendo oxigênio (33,62 %), o que também foi observado para o catalisador 15%Fe/ZnO, calcinado, (41%). Para o catalisador 10%Fe/ZnO, também calcinado, a maior capacidade de adsorção foi obtida para a condição reacional C4, com remoção de aproximadamente 32%.

Sheela *et al.* (2012), ressaltam que um dos fatores que mais afeta a capacidade de adsorção de íons metálicos na superfície do ZnO é o pH, isto porque este não afeta apenas a estrutura do adsorvente, mas também do adsorbato. Além disso, a adsorção de metais pesados é atribuída a diferentes mecanismos de troca-iônica, os íons metálicos podem mover-se através dos poros do ZnO, dos canais presentes na estrutura cristalina, podendo ainda substituir grupos hidroxila na superfície do semiconductor.

5.2.4. Testes fotocatalíticos

Nos testes fotocatalíticos utilizou-se 1 g de catalisador por litro de solução (1g.L^{-1}). Os experimentos foram conduzidos em reator batelada, na presença de irradiação oriunda de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (250W) para as quatro diferentes condições reacionais, descritas anteriormente. O volume reacional foi de 500 mL o qual foi mantido sob agitação constante com o propósito de manter o catalisador em suspensão, propiciando a maior uniformidade possível de radiação sobre os materiais catalíticos. O pH da solução não foi ajustado, sendo no tempo zero correspondente à condição natural da solução. O pH foi aferido por meio de pHmetro no tempo zero e ao final de cada reação, visando verificar sua variação com o desenvolvimento da reação. Para solução aquosa contendo somente o HgCl_2 o pH inicial para todos os experimentos variou entre 5 e 4,7, enquanto para aquelas contendo 10 mM de ácido fórmico o valor do pH ficou na faixa 3,5-3,8.

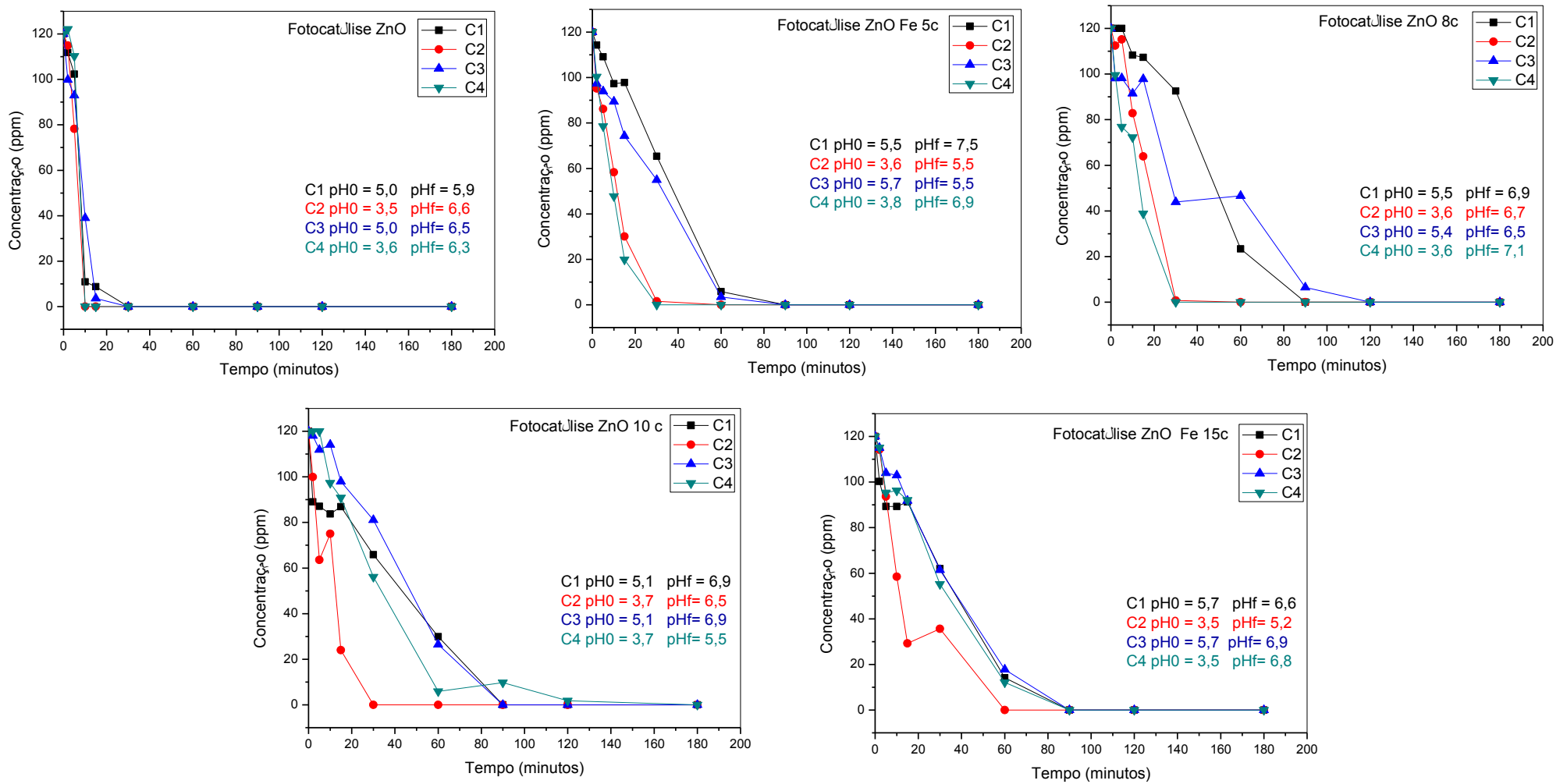
A Figura 46 aborda os resultados obtidos com os ensaios fotocatalíticos realizados na presença do ZnO puro, e na presença dos catalisadores à base de ZnO, preparados pelo

método da impregnação com excesso de solvente, com diferentes cargas metálicas de ferro (5%Fe/ZnO, 8%Fe/ZnO, 10%Fe/ZnO e 15%Fe/ZnO), calcinados a 400°C. De acordo com os resultados obtidos o catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o ZnO puro, não calcinado, quando a reação foi realizada no meio reacional contendo ácido fórmico como *hole scavenger*. Nestas condições, a fotorredução do mercúrio foi muito rápida, com 100% de redução nos limites de detecção da espectrometria de absorção atômica chama (FAAS), não sendo possível detectar a presença de Hg(II) no meio reacional com 10 minutos de reação.

Na presença da solução aquosa contendo somente o cloreto de mercúrio na concentração de 120 ppm (C1) e da solução aquosa contendo o HgCl₂ e o oxigênio (C3) a completa redução do Hg(II) foi observada para 30 minutos de reação, enquanto que na presença da solução aquosa contendo o cloreto de mercúrio, oxigênio e 10mM de ácido fórmico (C4), o tempo necessário para a completa redução do Hg(II) foi de 15 minutos.

As Figuras 47 a 50, por sua vez, mostram os difratogramas obtidos com as análises de Difração de Raios X para o catalisador ZnO comercial, não calcinado, após a reação de redução fotocatalítica do Hg(II) para as quatro condições reacionais descritas anteriormente. De acordo com os resultados obtidos observa-se a presença de calomelano (Hg₂Cl₂) ($2\theta = 28,16; 32,85; 33,50; 37,91; 58,21$) na superfície do semicondutor, o que é característico de condições reacionais ácidas e neutras. Os picos de Hg₂Cl₂ apresentaram maior intensidade quando a fotorredução foi realizada na presença das condições reacionais C2 (solução aquosa contendo mercúrio e ácido fórmico), C3 (solução aquosa contendo mercúrio e oxigênio), C4 (solução aquosa contendo mercúrio, ácido fórmico e oxigênio) sendo pouco evidente na condição reacional C1 (solução aquosa contendo somente o cloreto de mercúrio).

Figura 46 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de ZnO e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/ Fe), calcinados a 400°C



pH₀ : pH da solução no início da reação; pH_f : pH ao término da reação

Figura 47 - Difratoograma de raios X para catalisador ZnO, calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 2. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano

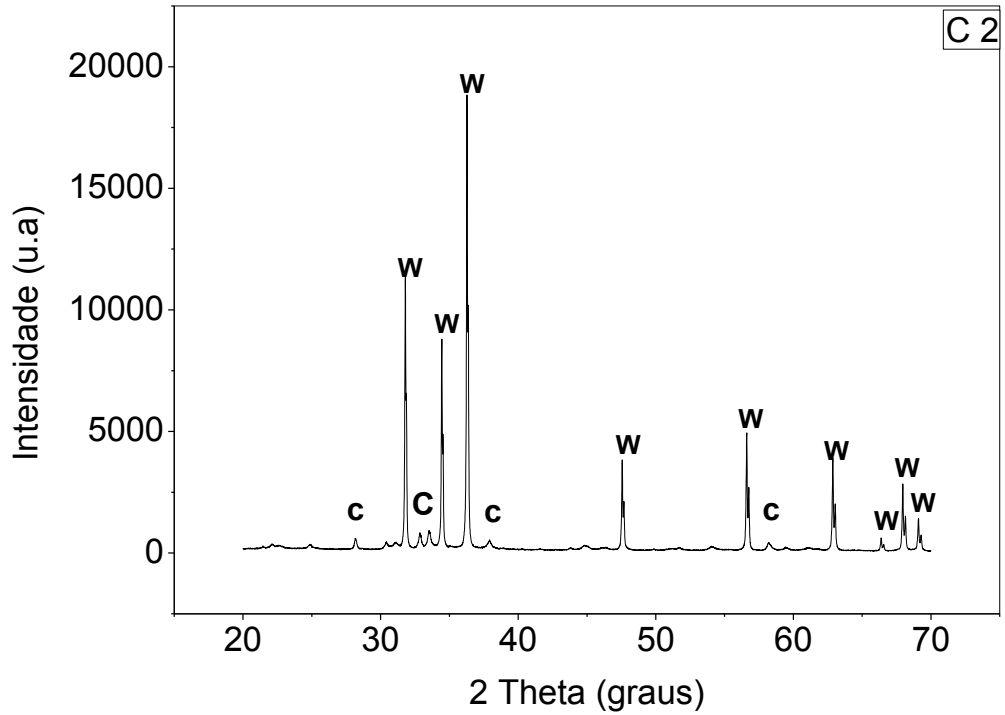


Figura 48 - Difratoograma de raios X para catalisador ZnO, calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 1. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano

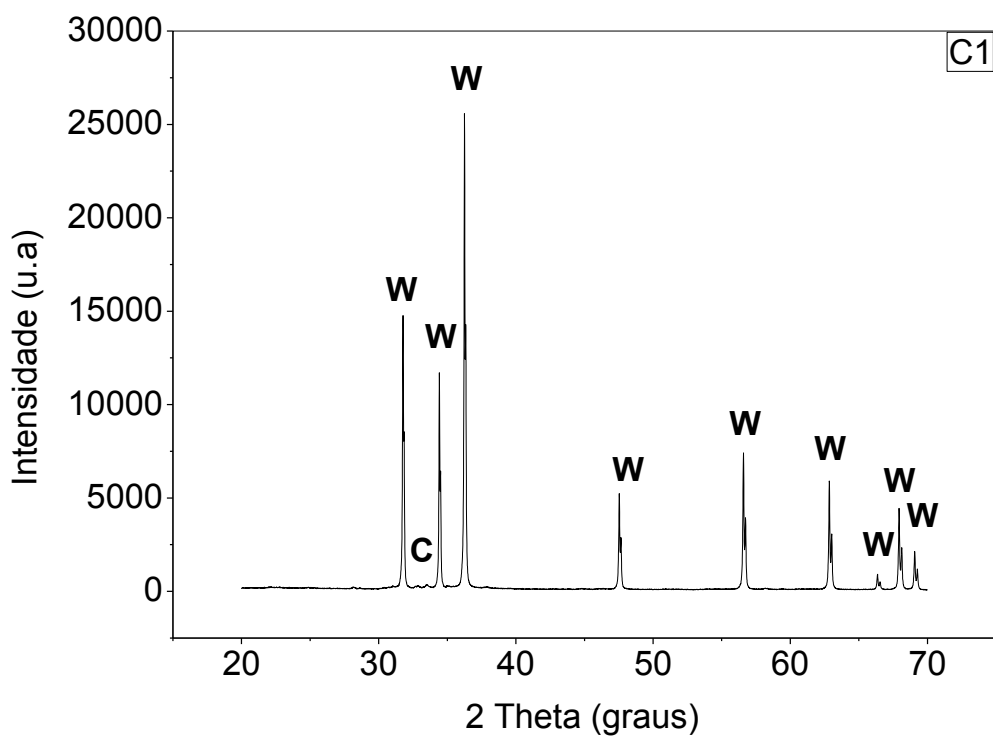


Figura 50 - Difratoograma de raios X para catalisador ZnO, calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 3. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano

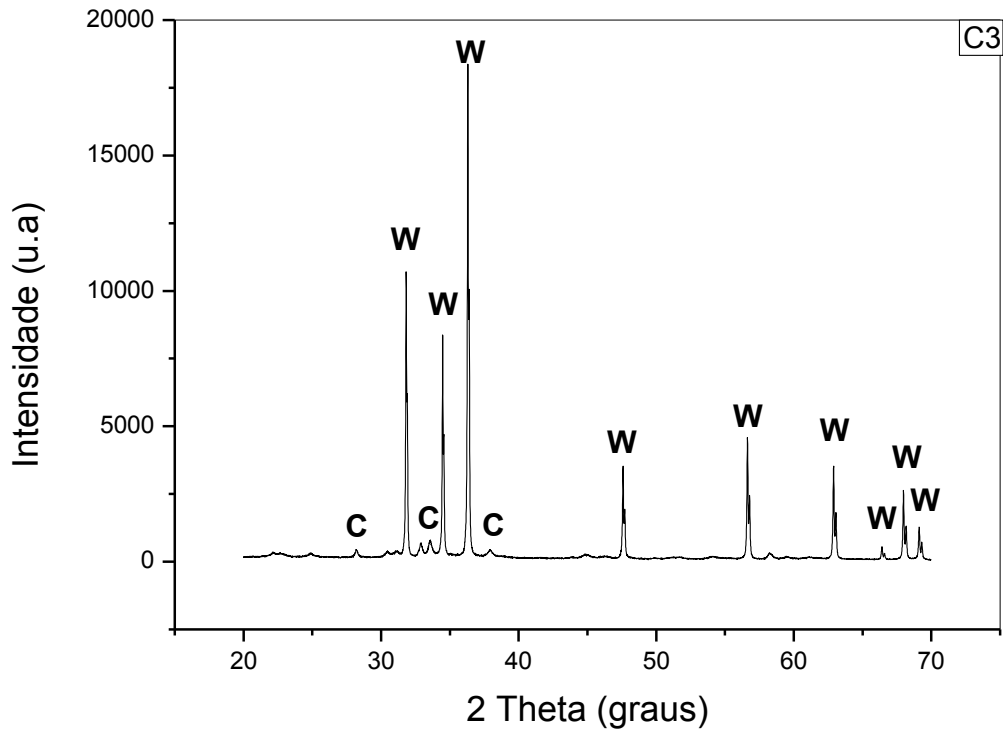
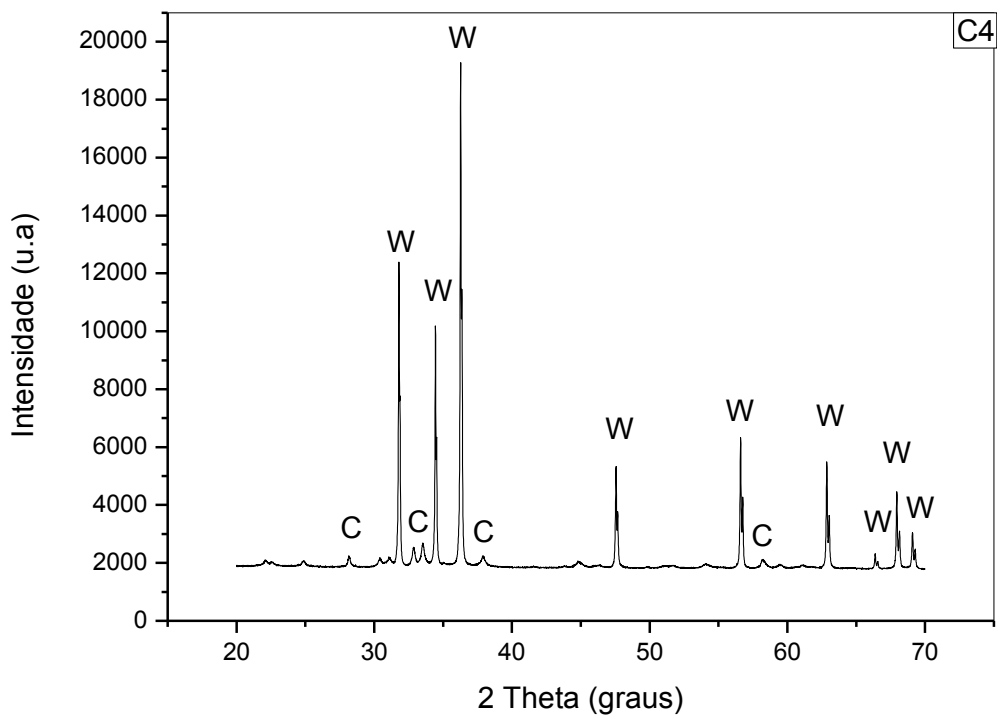


Figura 49- Difratoograma de raios X para catalisador ZnO, calcinado, após reação fotocatalítica na condição reacional 4. Sendo: w - óxido de zinco e c - calomelano



Aguado, Cervera-March e Giménez (1993) reportam na literatura que a deposição de compostos mercuriais sobre a superfície catalítica é evidenciada pela coloração cinza. De fato, o catalisador ZnO apresenta uma coloração branca, antes da reação fotocatalítica e uma coloração cinza, após os ensaios de fotorredução do cloreto de mercúrio, como pode ser visto por meio da Figura 51. A Figura 52, por sua vez apresenta uma fotografia típica da coloração (vermelho alaranjada) do sistema reacional na presença ZnO como catalisador, contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/Fe).

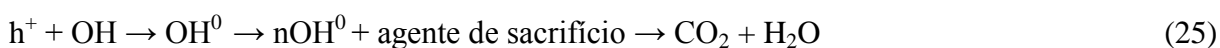
Figura 51 - Fotocatalisador ZnO, antes e após reação de fotorredução do Hg^{2+} .



Figura 52 - Solução reacional na presença de ZnO contendo Fe.



Segundo Tennakone e Ketipearachchi (1995), a fotoredução do íon mercúrico ocorre por meio da sua reação com o elétron proveniente da banda de valência, enquanto as lacunas reagem com *hole scavenger* (ácido fórmico 10 mM). Assim, a presença do ácido atua minimizando a recombinação elétrons/lacunas (e^-/h^+) justificando os resultados obtidos para óxido ZnO puro. No que concerne ao O_2 , em condição ácida o mesmo pode ser reduzido a H_2O_2 pelos elétrons, competindo com o íon metálico pelos mesmos, ou ainda atuar oxidando o Hg^0 a HgO (BOTTA *et al.* 2002), de acordo com as reações apresentadas nas Equações 24 a 27.



Para os catalisadores à base de ZnO contendo diferentes cargas metálicas de ferro (ZnO/Fe) também observou-se completa remoção de Hg(II) do meio reacional, embora em média o tempo necessário para tal tenha sido entre 30 e 90 minutos de reação. O catalisadores 5%Fe/ZnO e 8%Fe/ZnO, mostraram melhor desempenho quando o meio reacional foi composto pela solução aquosa contendo mercúrio, ácido fórmico e oxigênio (condição 4), na qual o tempo necessário para completa redução de Hg(II) foi de 30 minutos. Para os catalisadores 10%Fe/ZnO e 15%Fe/ZnO, por sua vez, o meio reacional contendo cloreto de mercúrio e ácido fórmico (condição 2), foi a mais apropriada, sendo o tempo necessário para a fotorredução do íon mercurico de 30 e 60 minutos, respectivamente.

Por outro lado, de acordo com os resultados obtidos com a difração de raios X, uma nova fase cristalina, a ferrita de zinco, ($ZnFe_2O_4$) foi observada quando o ferro foi adicionado na superfície do ZnO (ZnO /Fe). Conforme reportado por Harish *et al.*,(2012) este composto também pode ser utilizado em reações de fotocatalise heterogênea, pois possui um *band gap* de 1,9 eV, sendo considerado um material promissor para aplicações fotocatalíticas sob luz solar. Entretanto, os autores ressaltam que $ZnFe_2O_4$, possui baixa eficiência quântica, e para solucionar este problema uma das estratégias é dopá-lo com metais como a prata. Assim sendo, presume-se que a ferrita de zinco não acarretou em benefícios na modificação superficial ou estrutural do ZnO. Conforme análise dos resultados FT-IR, observa-se que à medida que se eleva a quantidade de ferro na matriz ZnO há diminuição das bandas correspondentes ao grupamento H - O - H, os quais podem corresponder aos sítios de

adsorção do Hg(II), limitando uma das etapas do mecanismo de fotocatalise. Soma-se a isso o fato da solução reacional adquirir uma coloração vermelho alaranjada (Figura 53) a qual é característica do ZnFe_2O_4 sendo a mesma intensificada à medida que se eleva a proporção de ferro na superfície do óxido ZnO, o que pode ter minimizado a absorção de fótons pelo meio reacional quando comparada à solução pura contendo apenas ZnO que possui coloração esbranquiçada.

Por meio das Figuras 54 e 55, observam-se os resultados obtidos com os ensaios fotocatalíticos realizados na presença do TiO_2 puro, não calcinado, e na presença dos catalisadores à base de TiO_2 , preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, com diferentes cargas metálicas de ferro (5%Fe/ZnO, 8%Fe/ZnO, 10%Fe/ZnO e 15%Fe/ZnO), calcinados a 400°C . De acordo com os resultados obtidos, a reação realizada com o TiO_2 puro presente no meio reacional contendo somente o cloreto de mercúrio (condição C1) demonstrou eficiência de redução de 13,4%, ao final das 3 horas de reação. Para os meios reacionais compostos pelas condições C2 (solução aquosa contendo mercúrio e ácido fórmico), C3 (solução aquosa contendo mercúrio e oxigênio) e C4 (solução aquosa contendo mercúrio, ácido fórmico e oxigênio) a porcentagem de redução do Hg(II) foi de 26,4%, 26% e 24,14%, respectivamente.

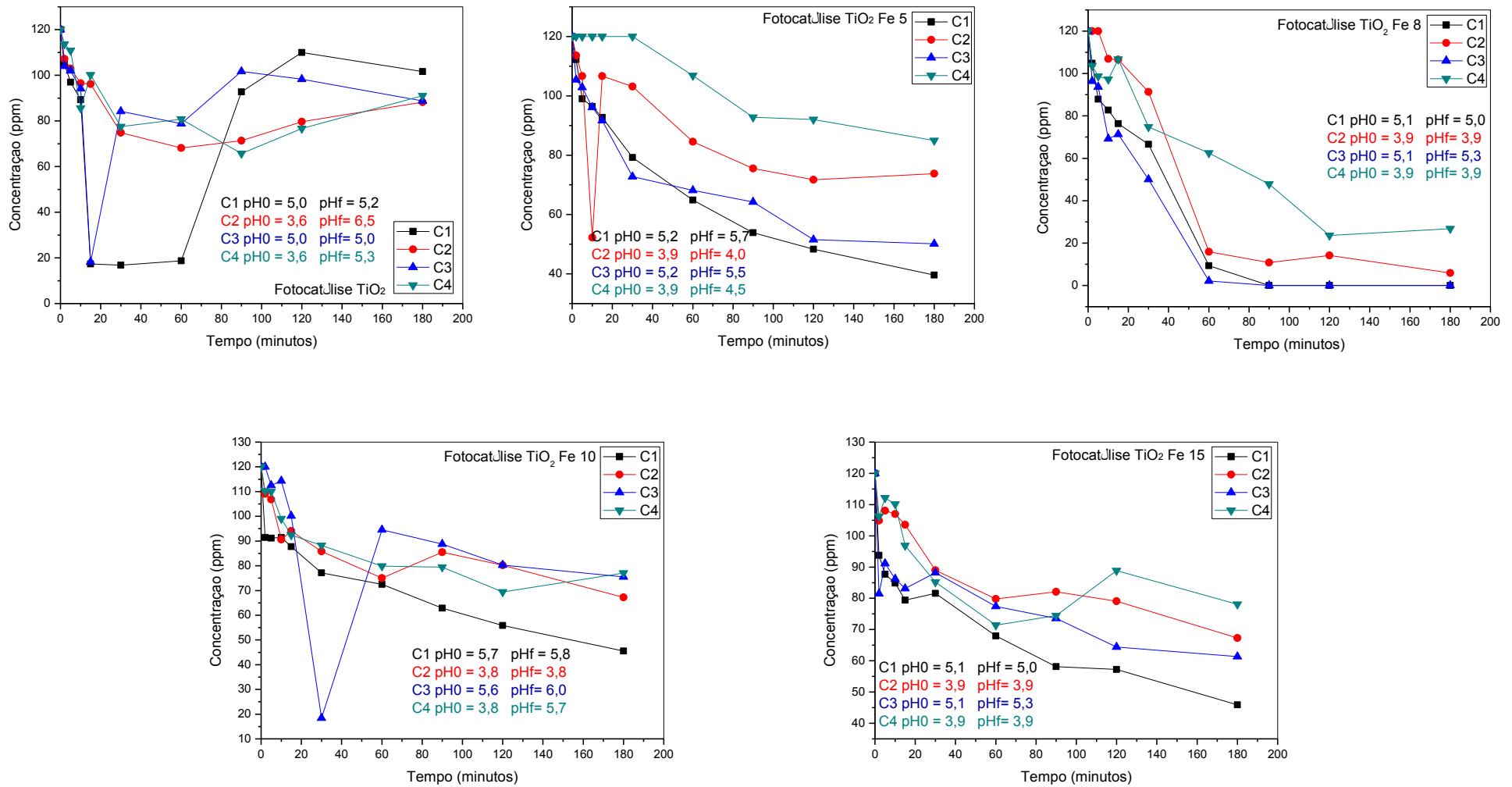
Aguado *et al.* (1995) ressaltam que em meio aquoso a superfície da titânia, e de todos os óxidos em geral, adsorve íons H_3O^+ , e isto modifica o ponto de carga zero do semicondutor influenciando na adsorção do metal sobre o mesmo. Além disso, com o decorrer do tempo de reação a quantidade de irradiação que incide sobre a superfície do TiO_2 é reduzida devido ao Hg^0 adsorvido, conseqüentemente a geração de pares elétron/lacuna também é minimizada afetando a eficiência fotocatalítica do óxido. Segundo López-Munõz *et al.* (2011), a influência de aditivos orgânicos está diretamente relacionada ao pH do meio reacional sendo que em condições ácidas tais compostos não possuem efeito sobre a redução do Hg(II) na superfície da titânia.

Observa-se, de acordo com os resultados obtidos, que ocorreu 67% de redução do Hg(II) quando a reação foi realizada na presença do catalisador 5%Fe/ TiO_2 e da solução aquosa contendo somente o cloreto de mercúrio (C1). Para as condições reacionais 2, 3 e 4 este percentual foi de 38,6%; 58,2% e 29,3% respectivamente.

Apesar de não demonstrar eficiência em todos as condições experimentais estudadas, o catalisador 8%Fe/ TiO_2 foi o único que demonstrou capacidade de reduzir completamente o Hg(II) - conforme limite de detecção do FAAS - quando a reação foi realizada com a solução aquosa contendo somente o cloreto de mercúrio (C1) e com a solução contendo cloreto de

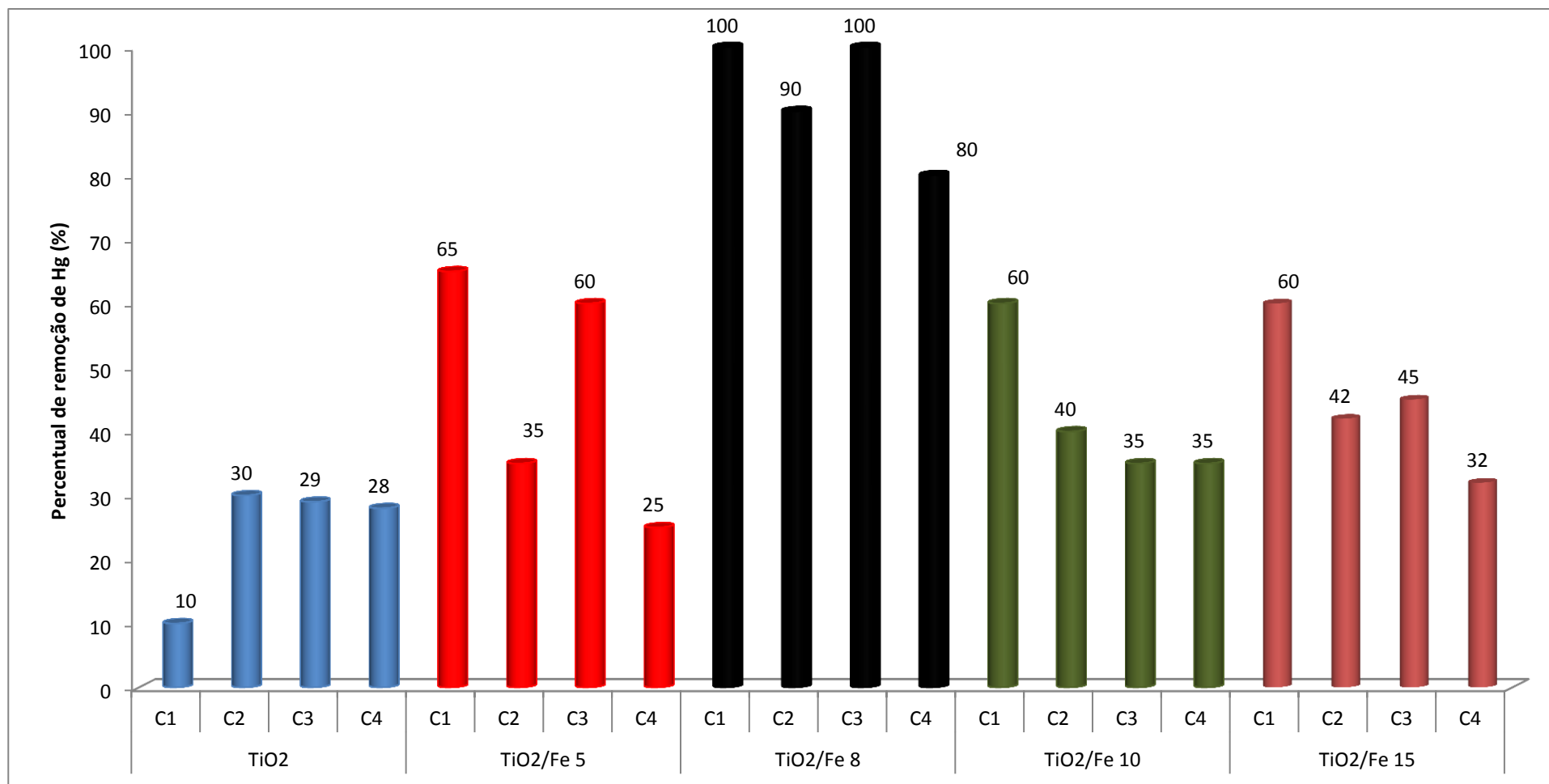
mercúrio e oxigênio (C3). Para a condição experimental C2, o percentual de redução foi de 95%, enquanto para a C4 este valor foi de 77,7%.

Figura 53 - Redução fotocatalítica do Hg(II) na presença do TiO₂, e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO₂/ Fe), calcinados a 400°C



pH₀ : pH da solução no início da reação; pH_f : pH ao término da reação

Figura 54 - Porcentagem de remoção de Hg (II) por meio da fotocatalise na presença do TiO₂ e dos catalisadores contendo diferentes cargas metálicas de ferro (TiO₂/Fe), calcinados, ao término da reação.



O catalisador contendo 8% de Fe demonstrou melhor eficiência no processo de redução fotocatalítica do Hg^{2+} em relação aos demais catalisadores TiO_2/Fe . Esperava-se, contudo, desempenho semelhante também do óxido contendo 5% de Fe, uma vez que, segundo os dados da espectroscopia Mössbauer, o mesmo apresentou características de dopagem. Assim pode-se justificar tal fato por meio dos valores de desdobramento quadrupolar, sendo $0,49 \text{ mm.s}^{-1}$ e $0,80 \text{ mm.s}^{-1}$ para $5\% \text{Fe}/\text{TiO}_2$ e $8\% \text{Fe}/\text{TiO}_2\text{Fe}$, respectivamente, sendo possível que o Fe^{3+} ocupe sítios diferentes dentro da estrutura de cada catalisador. Ademais, o catalisador $8\% \text{Fe}/\text{TiO}_2$ possui área superficial específica de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,0092 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que o catalisador $5\% \text{Fe}/\text{TiO}_2$ apresenta uma área superficial específica e volume de poros da ordem de $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e de $0,0003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, indicando a possibilidade de maior redução pelo catalisador com 8% de ferro quando comparado ao catalisador contendo 5% de ferro, conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros físicos obtidos da caracterização que mais afetaram a atividade fotocatalítica dos catalisadores TiO_2 e TiO_2/Fe . <IS> deslocamento isomérico, <Qua> desdobramento quadrupolar, <Sg> área específica, <Vp> volume de poros, <Rp> raio de poros.

Catalisador	<IS> (mm.s^{-1})	<Qua > (mm.s^{-1})	<Sg> ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	<Vp> ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	<Rp> (Å)	Melhor Condição Reacional (Fotocatálise)	Concentração Residual de Hg (ppm)
TiO_2 p	-	-	10	0,001	22	C2, C3, C4	90
$\text{TiO}_2\text{Fe} 5$	0,35	0,8	7	0,0003	13	C1	40
$\text{TiO}_2\text{Fe}8$	0,34 0,35	0,47	14	0,0092	20	C3 e C4	0*
$\text{TiO}_2\text{Fe}10$	(dubleto) 0,37	0,79	18	0,00166	25		
	(sexteto) 0,35	-0,22				C1	50
$\text{TiO}_2\text{Fe}15$	(dubleto) 0,37	0,86	15	0,0106	20		
	(sexteto)	-0,21				C1	45

- (ensaios não realizados para amostra, espectroscopia Mossbauer é utilizada apenas para detecção de Fe); * dentro dos limites do FAAS.

Os catalisadores contendo 10 e 15%, em massa, de ferro não apresentaram eficiência na redução do Hg(II), o que segundo Litter e Navío (1996) e Zhu *et al.*, (2005) é atribuído à presença de hematita a qual "inativa" as propriedades fotocatalíticas do TiO₂.

As Figuras 55 a 58 mostram os difratogramas obtidos com as análises de Difração de Raios X para o catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após a reação de redução fotocatalítica do Hg(II) para as quatro condições reacionais descritas anteriormente. A Figura 59, por sua vez, apresenta o difratograma obtido para o catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após o ensaio de adsorção do Hg(II) para meio reacional contendo somente o cloreto de mercúrio (C1). De acordo com os resultados obtidos observa-se a formação de picos de calomelano em todas as condições reacionais, apresentando maior intensidade na condição reacional 1 (solução aquosa contendo cloreto de mercúrio) ($2\theta = 21,31^\circ; 28,3^\circ; 33,17^\circ; 40,6^\circ; 43,86^\circ; 46,8^\circ$) e condição 3 (solução aquosa contendo mercúrio e oxigênio) ($2\theta = 21,51^\circ; 28,5^\circ; 32,98^\circ; 43,67^\circ; 46,19^\circ$). O difratograma obtido após os ensaios de adsorção mostrou a ausência de picos referentes aos compostos mercuriais. Resultados similares foram obtidos com os demais catalisadores.

Figura 55 - Difratograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo somente o cloreto de mercúrio (C1). Sendo: a - anatase e c - calomelano

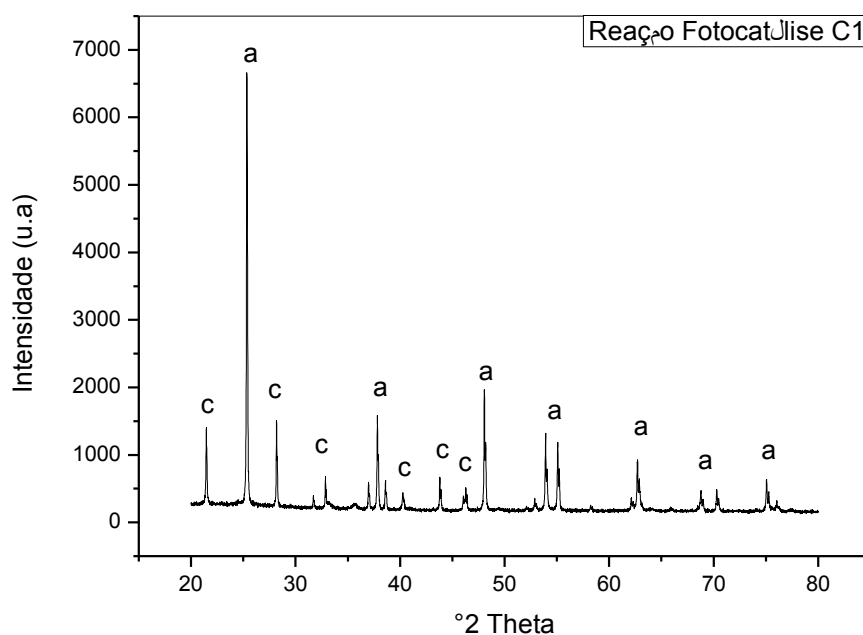


Figura 56 - Difratoograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo mercúrio e ácido fórmico (C2).

Sendo: a - anatase e c - calomelano

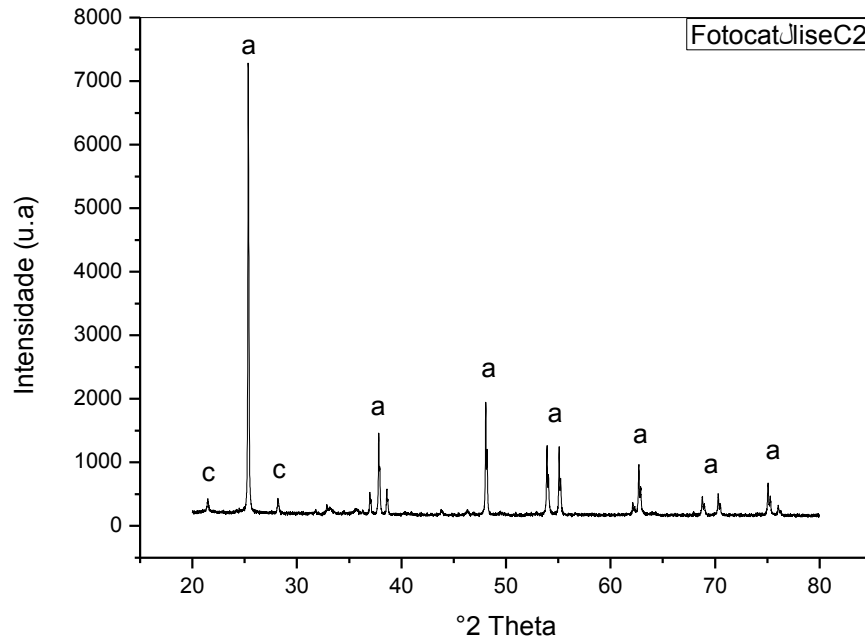


Figura 57- Difratoograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo mercúrio e oxigênio (C3). Sendo: a - anatase e c – calomelano

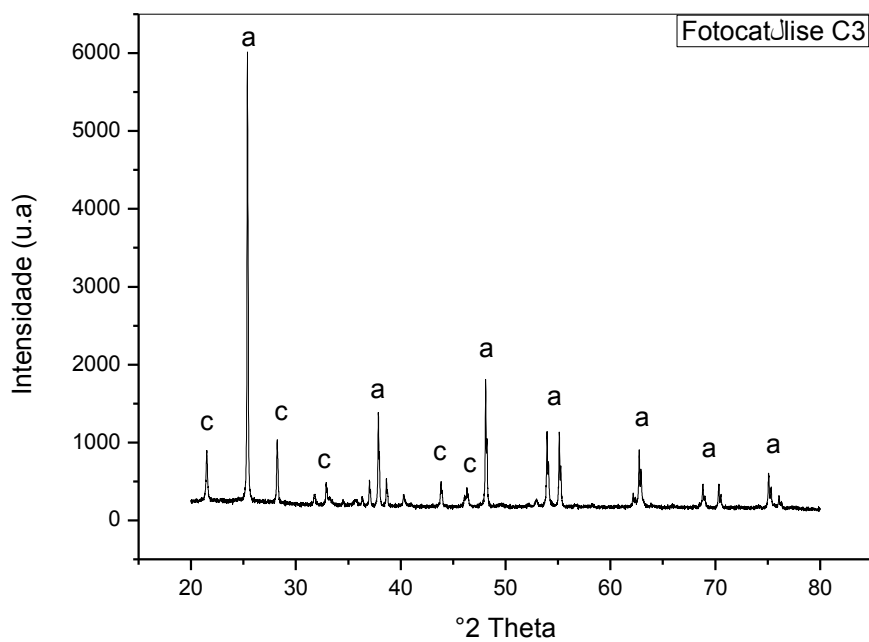


Figura 58 - Difratoograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após reação fotocatalítica na presença de solução contendo mercúrio, ácido fórmico e oxigênio (C4). Sendo: a - anatase e c – calomelano

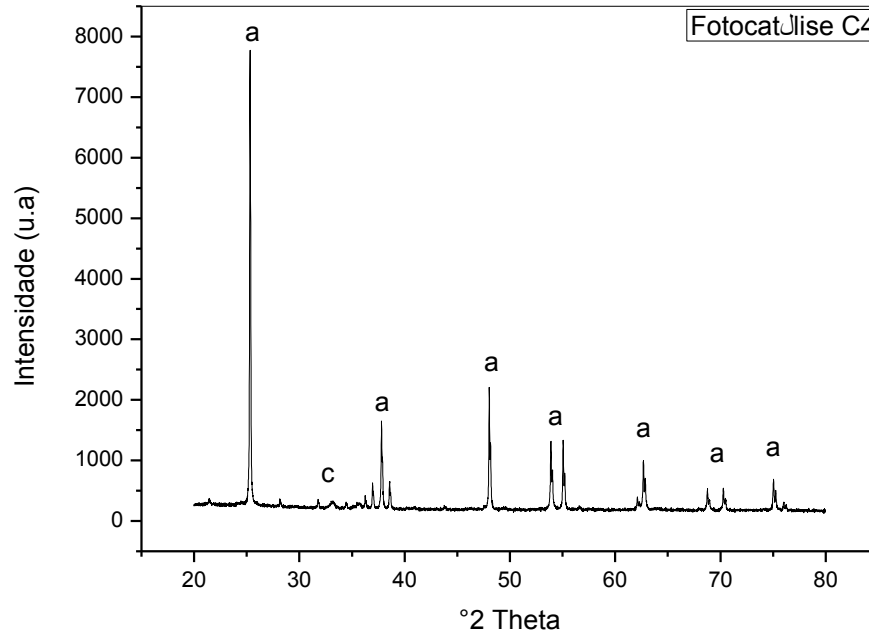
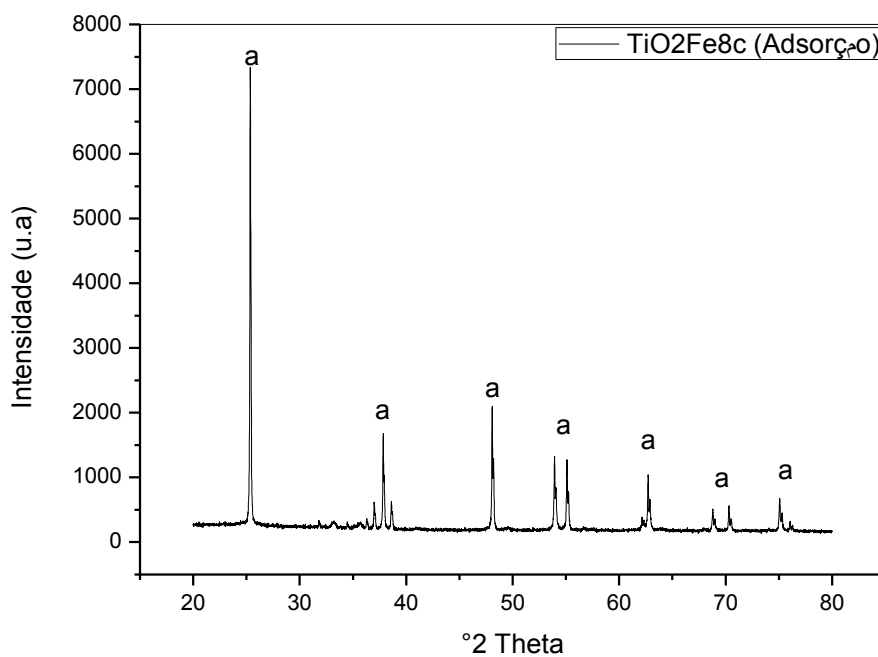


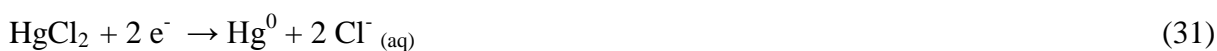
Figura 59 - Difratoograma de raios X para catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, após ensaio de adsorção na presença de solução contendo somente o cloreto de mercúrio (C1). Sendo: a - anatase, c- calomelano



De acordo com Hung *et al.* (2007), o Fe^{3+} presente na estrutura cristalina do catalisador pode minimizar a recombinação dos elétrons e das lacunas por meio das reações representadas nas equações 28 e 29, a seguir:



Considerando os resultados obtidos para o catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, utilizando o meio reacional descrito pela condição C1, pode-se inferir que os íons de Fe reagem com as lacunas fotogeradas, permitindo assim que os íons Hg^{2+} possam reagir com elétrons, sendo os mesmos completamente reduzidos. Para as condições reacionais em que houve adição de ácido fórmico, verificou-se a presença de picos de calomelano menos expressivos, o que segundo López – Muñoz *et al.* (2011), pode ser atribuído à maior acidez do meio quando comparado com a solução contendo somente o cloreto de mercúrio, que minimiza o potencial de redução das bandas do TiO₂, além de acarretar em distintos potenciais de redução, levando à formação de diferentes espécies de mercúrio no meio reacional. Ainda conforme os autores, a variação do pH influencia no estado químico do mercúrio (HgCl_2), o qual modifica o equilíbrio químico nos processos de adsorção e fotocatalise. Assim, as equações 30 a 32 apresentam mecanismo de redução do Hg^{2+} conforme a variação do pH da solução.



5.2.2. Reator Solar

Para os ensaios de fotorredução catalítica sob radiação solar foram utilizados os óxidos puros ZnO e TiO₂, não calcinados, o catalisador 5%Fe/ZnO, calcinado, por conter o menor percentual de zincita de ferro e o catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado, que demonstrou capacidade de redução de Hg (II) sob luz UV. Os resultados mostraram que ZnO (Figura 61)

foi o único catalisador capaz de reduzir Hg(II) nas quatro condições reacionais anteriormente mencionadas, para tempo de reação de 90 minutos.

Para o catalisador 5%Fe/ZnO/Fe, calcinado, pouca foi a redução do Hg(II) sob radiação solar (Figura 62), o que pode ser atribuído à presença da ferrita de zinco e, como reportado anteriormente a presença deste composto alterou as bandas da superfície catalítica. Ademais ZnO_2Fe_4 possui baixo *band gap*, o que propicia uma rápida recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+) e eficiência quântica, além proporcionar a coloração vermelho alaranjada à solução reacional o que pode limitar a absorção de luz.

Os catalisadores TiO_2 , (Figura 63) e 8%Fe/ TiO_2 , calcinado, (Figura 64) também não se mostraram eficientes na redução do Hg(II) sob radiação solar. Sabe-se que o TiO_2 não apresenta boa atividade catalítica sob luz solar, sendo, desta forma, esperados os resultados obtidos. Entretanto nota-se que o catalisador 8%Fe/ TiO_2 , calcinado, apresentou um bom nível de redução (70,6%) quando a reação foi realizada com a solução aquosa contendo somente o cloreto de mercúrio (condição experimental 1). Desta forma, a não efetividade pode estar relacionada ao fato do sistema reacional não possuir agitação, o que acarreta na sedimentação de grande parte do catalisador inserido no meio reacional, ocasionando a saturação da superfície catalítica devido à elevada concentração de Hg(II) na solução de reação. Além disso, observou-se ainda que durante as reações a evaporação de parte da água contida na solução, por meio da condensação da mesma nos tubos de borosilicato, estas condições de temperatura desfavorecem a adsorção de poluente sobre a superfície do catalisador.

Figura 60 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença do ZnO, não calcinado, sob radiação solar.

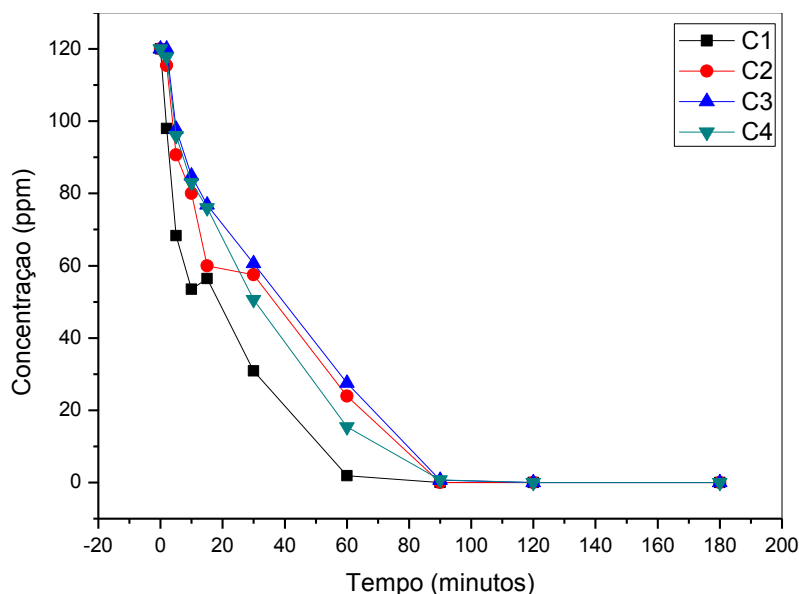


Figura 61 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de 5%Fe/ZnO, calcinado, sob radiação solar

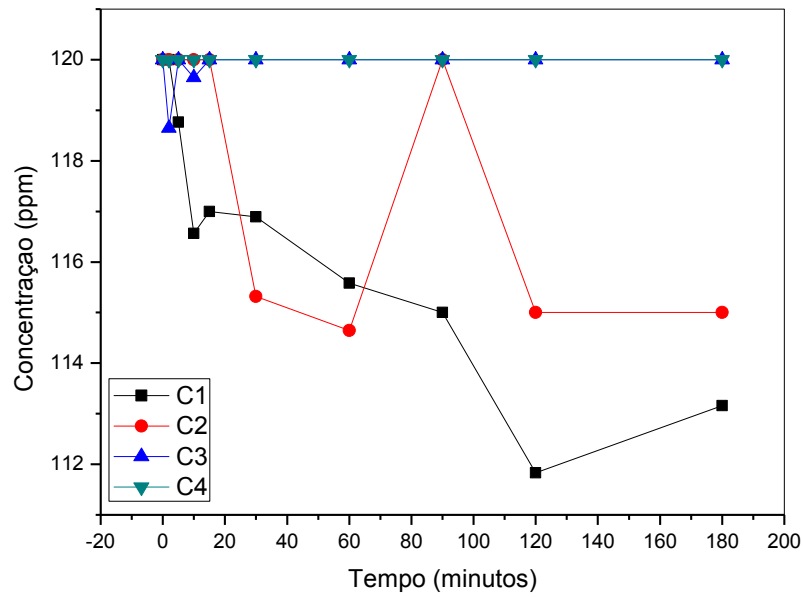


Figura 62 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença do TiO₂, não calcinado, sob radiação solar.

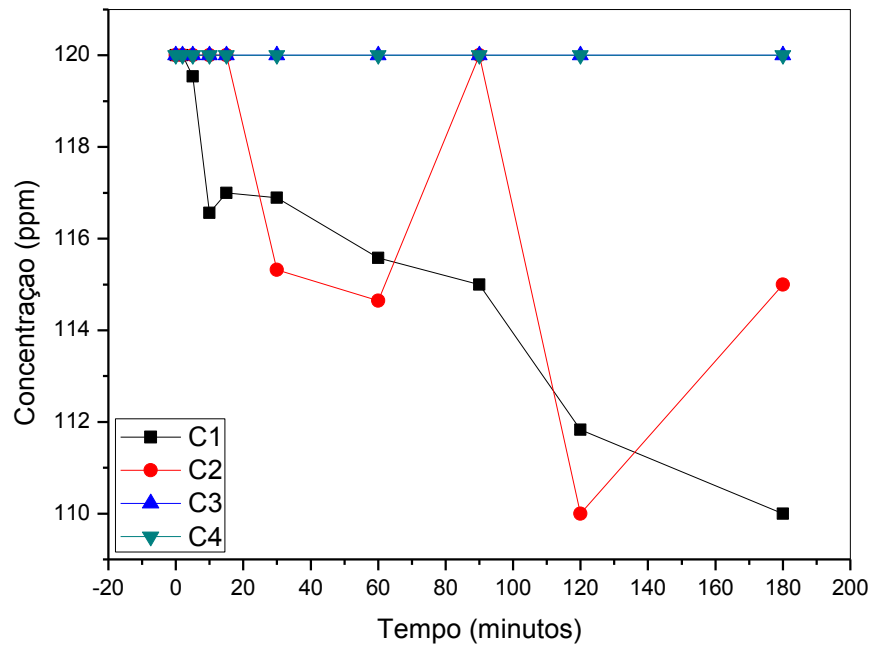
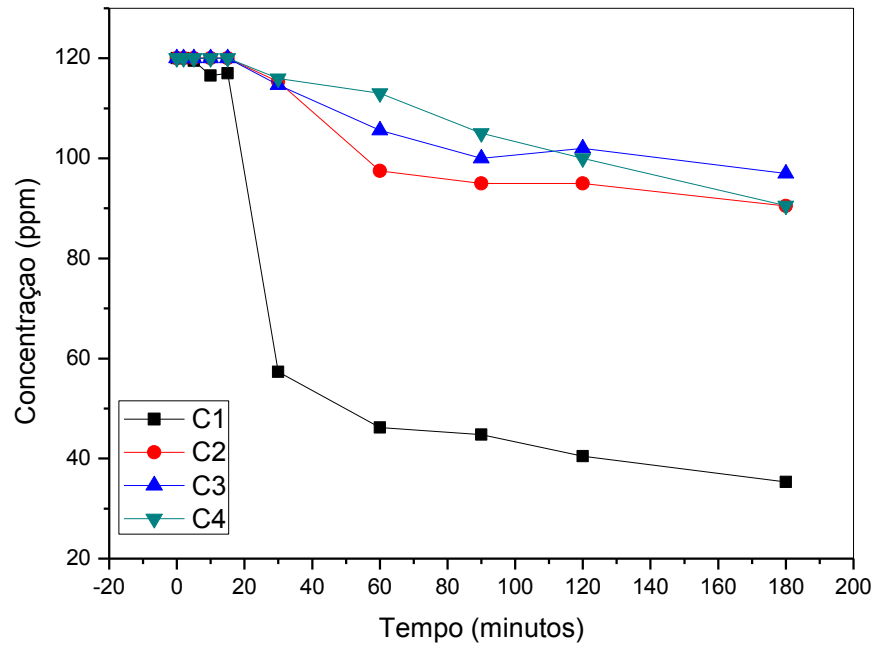


Figura 63 - Redução fotocatalítica do Hg (II) na presença do 8% Fe /TiO₂, calcinado, sob radiação solar.



6. CONCLUSÕES

Os testes de fotólise realizados demonstraram perfis inconstantes sem qualquer condição de equilíbrio, sendo o mesmo comportamento verificado para os testes de adsorção utilizando os catalisadores TiO_2 , TiO_2/Fe , ZnO e ZnO/Fe .

O óxido puro ZnO apresentou eficiência na fotorredução do Hg(II) em todas as condições experimentais e sistemas reacionais utilizados neste trabalho. Observou-se ainda que para as reações realizadas em reator batelada na presença de *hole scavenger*, a completa redução do Hg^{2+} - dentro dos limites de detecção do equipamento - foi alcançada mais rapidamente.

Os resultados deste trabalho mostram que a dopagem de ferro realizada por meio da impregnação com excesso de solvente não foi satisfatória para o semicondutor ZnO , sendo observada a formação uma nova fase cristalina (ZnO_2Fe_4), embora todos os catalisadores propostos contendo Fe tenham apresentado capacidade de redução do Hg(II) , observou-se menor eficiência no processo de fotorredução do Hg(II) , quando comparado ao óxido puro.

O óxido puro TiO_2 não demonstrou capacidade de redução do Hg(II) em nenhuma condição e sistema reacional utilizados neste trabalho, o que foi atribuído principalmente às condições de acidez das soluções utilizadas, assim a presença de agente de sacrifício não exerce influência sobre a redução fotocatalítica de Hg^{2+} . Os catalisadores 5% Fe/TiO_2 , 10% Fe/TiO_2 e 15% Fe/TiO_2 , calcinados a 400°C , não demonstraram capacidade de redução do Hg(II) em nenhuma condição ou sistema reacional avaliados neste trabalho. O catalisador 8% Fe/TiO_2 , calcinado, foi o único que apresentou capacidade de reduzir Hg(II) presente na solução aquosa pura, bem como presente na solução aquosa contendo oxigênio, o que pode ser atribuído à efetividade da dopagem, área superficial específica e volume de poros do catalisador. Entretanto, sob radiação solar, não foi possível, nas condições estudadas, obter completa redução de Hg(II) .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUADO, M. A; CERVERA-MARCH, S; GIMÉNEZ, J. Continuous photocatalytic treatment of mercury (II) on titania powders. Kinetics and catalyst activity. **Chemical Engineering Science**, v.50, p.1561-1569, 1995.

AGUIAR, M. R. M. P; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p.1145-1154, 2002.

AKPAN, U. G; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.550-529, 2009.

ALBERS, A. P. F; MELCHIADES, F. G; MACHADO, R; BALDO, J. B; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48, p. 34-37, 2002.

ALIAS, S. S; MOHAMAD, A. A. Synthesis of Zinc Oxide by Sol–Gel Method for Photoelectrochemical Cells. Malaysia ,Springer editor, 2014.

ALMEIDA, W. M. **Síntese e Avaliação da Atividade Fotocatalítica do Ag₂O/TiO₂ na degradação de corante**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

ANDERSON, J.R; BOUDART, M. Catalysis Science and Techonology. Springer-Verlag, United States of America, 1985.

ANDERSON, J. R; PRATT, K. C. Introduction to Characterization and Testing of Catalysts. Academic Press, Australia, 1985.

AYDIN, C; ABD EL-SAKED, M. S; ZHENG, K; YAHIA, I. S. YAKUPHANOGLU, F. Synthesis, diffuse reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol–gel calcination technique. **Optics & Laser Technology**, v. 48, p. 447–452, 2013.

BA-ABBAD, M. M; KADHUM, A. A. H; MOHAMAD, A. B; TAKRIFF, M. S; SOPIAN, K. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol–gel technique. **Chemosphere**, v. 91, p. 1604–1611, 2013.

BABIC, B; GULICOVSKI, J; DOHCEVIC-MITROVIC, Z; BUCEVACA, D; PREKAJSKI, M; ZAGORACA, J; MATOVIC, B. Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped titanium dioxide nanopowders. **Ceramics International**, v.38, p.635-640, 2012.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v.4, p.361-377, 2011.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N. GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS S.; Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, p. 231–239, 2007.

BECHERI, A; DURR, M; LO NOSTRO, P; BAGLIONI, P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV- absorbers. **J. Nanopart Res**, v.10, p.679-689, 2008.

BLOH, J.Z; DILLERT, R; BAHNEMANN,D. W. Zinc oxide photocatalysis: Influence of iron and titanium doping and origin of the optimal doping ratio. **Chem Cat Chem**, v.5, p. 774-778, 2013.

BOSE-O'REILLY, S; MCCARYY, K. M; STECKLING, N; LETTMEIER, B. Mercury exposure and children's health. **Curr Probl Pediatr Adolesc Health Care**, v.40, p.186-215, 2010.

BOTTA, S.G; RODRIGUEZ, D.J; LEYVA, A.G; LITTER, M.I. Features of the transformation of Hg^{II} by heterogeneous photocatalysis over TiO₂. **Catalysis Today**. v.76, p.247-258, 2002.

BRITO, N. N; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista eletrônica de engenharia civil**, v.1, p.36-47, 2012.

BUENO, P.C; RODRIGUES, J.C; LEMOS, A.F; MALASPINA, F.G; MATSUI, C.T; ROHLFS, D.B. Exposição humana a mercúrio: subsídios para o fortalecimento das ações de vigilância em saúde. **Cad. Saúde Colet**. v.19, p.443-447, 2011.

CARP, O; HUISMAN, C.L; RELLER, A; Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33–177, 2004.

CARVALHO, M. D; FERREIRA, L. P; BORGES, R. P; GODINHO, M. Investigation of the iron site localization in doped ZnO. **Journal of solid state chemistry**, v.185, p.160-165, 2012.

CASTOLDI, A. F; COCCINI, T; CECCATELLI, S; MANZO, L. Neurotoxicity and molecular effects of methylmercury. **Brain Research Bulletin**, v. 55, p. 197–203, 2001.

CASTRO, A. L; NUNES, M.R; CARVALHO, M. D; FERREIRA, L. P; JUMAS, J. C; COSTA, F. M; FLORÊNCIO, M. H. Doped titanium dioxide nanocrystalline powders with high photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v.182, p.1838-1845, 2009.

CECCATELLI, S; DARÉ, E; MOORS, M. Methylmercury-induced neurotoxicity and apoptosis. **Chemico-Biological Interactions**, v.188, p.301-308, 2010.

CHAKRABARTI, S; DUTTA, B.K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Harzadous Material B**, v.112, p.269-278, 2004.

CHAKMA, S; BHASARKAR, J. B; MOHOLKAR, V.S. Preparation, characterization and application of sonochemically doped Fe³⁺ into ZnO particles. **International Journal of Research in Enginerring and Technology**, v. 2, p.177-183, 2013.

CHAWENGIJWANICH, C; HAYATA, Y. Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. **International Journal of Food Microbiology**, v. 123, p. 288–292, 2008.

CHENG, P; LI, W; ZHOU, T, JIN, Y, GU, M. Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 168, p. 97–101, 2004.

CHINNASAMY, C. N; NARAYANASAMY, A; PONPANDIAN, N; CHATTOPADHYAY, K; GUÉRAULT, H; GRENECHE, J. M. Magnetic properties of nanostructured ferromagnetic zinc ferrite. **J.Phys. Condens**, v.12, p.7795-7805, 2000.

CHOI, W; TERMIN, A; HOFFMANN, M. R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. **J. Phys. Chem**, v.98, p.13669-13679, 1994.

COLMENARES, J. C; ARAMENDÍA, M. A; MARINAS, A; MARINAS, J. M; URBANO, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 120–127, 2006.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Contaminação por mercúrio no estado de São Paulo. São Paulo, 41 p. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/Ddsa/area_sanidade_avicola/legislacoes_avicolas/federal/resolucao_conama_357_05.pdf>

COSTA, A. M. L. M; MARINKOVIC, B. A; SUGUIHIRO, N. M; SMITH, D. J; DA COSTA, M. E. H. M; PACIORNIK, S. Fe-doped nanostructured titanates synthesized in a single step route. **Materials Characterization**, v.99, p.150-159, 2015.

DANESHVAR, N; SALARI, D; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.162, p. 317-322, 2004.

DANESHVAR, N; ABER, S; DORRAJJ, M. S. S; KHATAEE, A. R; RASOULIFARD, M. H. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. **Separation and Purification Technology**, v.58, p.91-98, 2007.

DA PIEVE, F; STANKOWSKI, M; HOGAN, C. Eletronic structure calculations of Mercury mobilization from mineral phases and photocatalytic removal from water and the atmosphere. **Science of the total environment**. v. 493, p.596-605, 2014.

DA SILVA, V; MANGRICH, A. S; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **R. Bras. Ci. Solo**, v.37, p. 821-830, 2014.

DI PAOLA, A; MARCI, G; PALMISANO, L; SCHIAVELLO, M; UOSAKI, K; IKEDA, S; OHTANI, B. Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. **J. Phys. Chem B**, v.106, p. 637 -645, 2002

DUKES, F. M; IUPPA, E; MEYER, B; SHULTZ, M. J. Differing photo-oxidation mechanisms: Electron transfer in TiO₂ versus iron-doped TiO₂. **Langmuir**, v.28, p.16933-16940, 2012.

DURÃO JÚNIOR, W. A; WINDMÖLLER, C. C. A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. **Química Nova na Escola**, v.28, p.15-19, 2008.

FARINA, M; AVILA, D. S; ROCHA, J. B. T; ASCHNER, M. Metals, oxidative stress and neurodegeneration: A focus on iron, manganese and mercury. **Neurochemistry International**, v. 62, p. 575–594, 2013.

FECHETE, I; WANG, Y; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v.189, p.2-27, 2012.

FELTRIN, J; SARTOR, M. N; NONI Jr; A; BERNARDIN, A.M; HOTZA,D; LABRINCHA,J.A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**. v.59. p.620-632. 2013.

FERRARI-LIMA, A. M. **Fotodegradação de Efluente de Terminal de Combustível com Catalisadores Dopados**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989.

FOX, M. A; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chem. Rev**, v.93, p. 341-357, 1993.

FU, F ;WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p.407-418, 2011.

GANESH, I; KUMAR, P. K; GUPTA, A. K; SEKHAR, P. S. C; RADHA, K; PADMANABHAM, G; SUNDARARAJAN, G. Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications. **Processing and Application of Ceramics**, v. 6, p. 21–36, 2012.

GAVRILOAIEI, T; GAVRILOAIEI, D. Determination of surface charge for metal oxides. **Geologie**, v. 54 , p. 11-18 ,2008.

GHARAGOZLOU, M; BAYATI, R. Photocatalytic characteristics of single phase Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles sensitized with vitamin B12. **Materials Research Bulletin**, v.61, p. 340–347, 2015.

GOGATE, P. R; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, p. 501-551, 2003.

GHARAGOZLOU, M; BAYATI, R. Photocatalytic characteristics of single phase Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles sensitized with vitamin B12. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 340-347, 2015.

GUZZI, G; LA PORTA, C. A. M. Molecular mechanisms triggered by Mercury. **Toxicology**, v.244, p, 1-12, 2008.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. England. Springer Science+Bussiness Media Dordrecht, 1995.

HAMEED, A. S; BAHIRAEI, H; REDDY, M. V; SHOUSHARI, M. Z; VITTAL, J. J; ONG, C. K; CHOWDARI, B. V. R. Lithium Storage Properties of Pristine and (Mg, Cu) Codoped ZnFe₂O₄ Nanoparticles . **Applied Material & Interfaces**, v.6, p. 10744-10753, 2014.

HARISH, K.N; NAIK, B; KUMAR, P; VISWANATH, R. Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd–Zn ferrites under sunlight. **Catalysis Science & Tecnology**, v.2, p.1022-1039, 2012.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**. v.53. p.115-129. 1999.

HERRMANN, J. M; GUILLARD, C. Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. **Surface chemistry and catalysis**, v. 3, p.417-422, 2000.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, p.49-65, 2005.

HOLMES, P; JAMES, K. A. F. LEVY, L. S. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? **Science of the Total Environment**, v.40, p.171-182, 2009.

HUNG, W. C; FU, S. H; TSENG, J. J; CHU, H; KO, T. H; Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. **Chemosphere**, v.66, p.2142-2152, 2007.

IBHADON, A. O; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, v.3, p.189-218, 2013.

IONASHIRO, M; GIOLITO. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: Giz editorial, 2004.

JANES, R; KNIGHTLEY, L.J; HARDING, C. J. Structural and spectroscopic studies of iron (III) doped titania powders prepared by sol-gel synthesis and hydrothermal processing. **Dyes and Pigments**, v.62, p.199-212, 2004.

JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v.68, p. 167-182, 2003.

KHALIL, L. B; ROPHAEL, M. W; MOURAD,W. E. The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photoctalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.36. p.125-130, 2002.

KHAN, A. A. K; KHALID, M. Synthesis of nano-sized ZnO and polyaniline-zinc oxide composite: characterization, stability in terms of DC electrical conductivity retention and application in ammonia vapor detection. **Journal of Applied Polymer Science**, v.117, p.1601-1607, 2010.

KHODJA, A. A; SEHILI, T; PILICHOWSKI, J. F; PIERRE, B. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 231–239, 2001.

KITANO, M; MATSUOKA, M; UESHIMA, M; ANPO, M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, p.1-14, 2007.

KOSMULSKI, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 14–25, 2009.

KU, Y; JUNG, I. L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v.35, p.15-142, 2001.

KUMAR, S.G; RAO, K. S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v.5, p.306-3351, 2015.

LEE, K. M; LAI, C. W; NGAI, K. S; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v.88, p.428-448, 2016.

LENZI, G. G; FÁVERO, C. V. B; COLPINI, L. M. S; BERNABE, H; BAESSO, M. L; SPECCHIA, S; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v.270, p.241-247, 2011.

LI, J; LIU, Z; ZHU, Z. Magnetically separable ZnFe₂O₄, Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ and ZnO/ZnFe₂O₄ hollow nanospheres with enhanced visible photocatalytic properties. **Royal Society of Chemistry Advances**, v.4, p. 51302–51308, 2014.

LIMA, V. F; MERÇON, F. Metais pesados no ensino da química. **Química Nova na Escola**, v.33, p. 199-205, 2011.

LINSEBIGLER, A. L; LU, G; YATES JÚNIOR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results. **Chem. Rev**, v.95, p.735-758, 1995.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied catalysis B: Environmental**. v.23. p.89-114. 1999.

LITTER, M. I; NAVÍO, J. A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 9, p.171-181, 1996.

LÓPEZ-MUÑOZ, M.J; AGUADO, J; ARENCIBIA, A; PASCUAL, R. Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous photocatalysis with TiO₂. **Applied catalysis B: Environmental**, v.104, p.220-228, 2011.

MANSUR, L. C. Review of the use of mercury in historic and current ritualistic and spiritual practices. **Environmental Medicine**, v.16, p.314-320, 2011.

MAYA-TREVIÑO, M. L; VILLANUEVA-RODRÍGUEZ, M; GUZMÁN-MAR, J.L; HINOJOSA-REYES, L; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Comparison of the solar

photocatalytic activity of ZnO–Fe₂O₃ and ZnO–Fe⁰ on 2,4-D degradation in a CPC reactor. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v.14, p. 543-549, 2015.

MAYRINCK,C; RAPHAEL, E; FERRARI, J.L; SCHIAVON, M.A. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Rev. Virtual Quim**, v.6, p.1185-1204, 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Diagnóstico preliminar sobre o mercúrio no Brasil. Brasília, 106 p. 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola. Disponível em: < www.mma.gov.br/port/conama/processos/.../LODOMETAL.pdf >

MILLS, A; HUNTE, S.L; Na overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v.108. p. 1-35. 1997.

MOEZZI, A; MCDONAGH, M; CORTIE, M. B. Zinc oxide particle: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v.185-186, p. 1-22, 2012.

MOHAMED, R. M.; SALAM, M. A. Photocatalytic reduction of aqueous mercury (II) using multi-walled carbon nanotubes.Pd-ZnO nanocomposite. **Material Research Bulletin**, v.50, p.85-90, 2014.

MORKOÇ, H., OZGÜR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. United Kingdom: Wiley-VCH, 2009.

MORO, C. C; LANSARIN, M. A; BAGNARA, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Quim. Nova**, v.35, p.1560-1565, 2012.

MUSIC, S; POPOVIC, S; MALJKOVIC, M; DRAGCEVIC, D. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v.347, p.324-332, 2002.

MUTHUKUMARAN, S; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. **Optical Materials**, v.34, n. 11, p.1946-1953, 2012.

NASRALLA, N; YEGANEHB, M; ASTUTI, Y; PITICHAROENPHUNA, S; SHAHTAHMASEBI, N; KOMPANY, A; KARIMIPOUR, M; MENDIS, B. G; POOLTON, N. R. J; SILLER, L. Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂nanoparticles prepared by sol–gel method. **Scientia Iranica**, v. 20, p.1018-1022, 2013.

NI, M; LEUNG, M. K. H; LEUNG, D. Y. C; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.11, p. 401–425, 2007.

NIRMALA, M; NAIR, M.G; REKHA,K; ANUKALIANI,A; SAMDARSHI, S. K; NAIR, R.G. Photocatalytic activity of ZnO nanopowders Synthesized by DC Thermal Plasma. **African Journal of Basic & Applied Sciences**, v.2, p.161-166, 2010.

OLIVEIRA, J.R.C. **Remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas utilizando cortiça**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal. 2011.

PAP, Z; DANCIU, V; CEGLÉD, Z; KUKOVECZ, Á; OSZKÓ, A; DOMBIE, A; MOGYORÓSI, K. The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.101, p.461-470, 2011.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S; VYVYAN, J. R. Introduction to spectroscopy. United States of America: Cengage. 2009. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=uX0GAAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=pavia+lampman+e+kriz+2009&ots=IoXbWcx0U&sig=ZqwXtW8flbovLwMb6dKI1gxRfZg#v=onepage&q=pavia%20lampman%20e%20kriz%202009&f=false>>

PELAEZ, M; NOLA, N. T; PILLAI, S.C; SEERY, M. K; FALARAS, P; KONTOS, A.G; DUNLOP, P.S.M; HAMILTON, J.W.J; BYRNE, J.A; O'SHEA,K; ENTERAZI, M.H; DIONYSIOU, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B:Environmental**. v.125. p. 331– 349, 2012.

PISCOPO, A; ROBERT, D; WEBER, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and *para*-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.35, p. 117-124, 2001.

PRIYANKA, SRIVASTAVA, V.C. Photocatalytic oxidation of dye bearing waste water by iron doped zinc oxide. **Industrial e Engineering Chemistry Research**. v.52. p.17790-17799, 2013.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis- The degradation of trichloroethylene in water. **Journal Catalysis**, v.83, p.404-417, 1983a.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science and Technology**, v. 17, p.628-631, 1983b.

RAJA, K; RAMESH, P. S; GEETHA, D. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 183–188, 2014.

RANADE, V. V; BHANDRI, V. M. Industrial wastewater treatment, recycling, and reuse. United Kingdom: Elsevier, 2014. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=XiETAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Ranade+e+Bhandori&ots=XktaHDIjls&sig=ZN5Me9no8uVXeRBK9VeJOMlhQ#v=onepage&q=Ranade%20e%20Bhandori&f=false>>

RANJIT, K.T., VISWANATHAN, B. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped. **J. Photochem. Photobiol.** v.108, p.79–84, 1997.

RAUF, M. A; MEETANI, M. A; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v.276, p.13-27, 2011.

REHMAN, S; ULLAH, R; BUTT, A. M; GOHAR, N. D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 560–569, 2009.

RELATÓRIO MERCADO DE MERCÚRIO NO BRASIL, 36 p. 2006. Disponível em: <http://www.acpo.org.br/campanhas/mercurio/relatorio_mercado_portugues.pdf>.

RENGARAJ, S; LI, X. Z. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. **Chemosphere**, v.66, p.930-938, 2007.

RICHARDSON, G. M; WILSON, R; ALLARD, D; PURTILL, C; DOUMA, S; GRAVIÈRE, J. Mercury exposure and risks from dental amalgam in the US population, post-2000. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4257- 4268, 2011.

ROY, P; PERIASAMY, A. P; LIANG, C; CHANG, H. T. Synthesis of graphene-ZnO-Au nanocomposites for efficient photocatalytic reduction of nitrobenzene. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 6688-6695, 2013.

SAHARAN, V. K; PANDIT, A. B; KUMAR, P. S. S; ANANDAN, S. Hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation technique for the degradation of acid red 88 dye. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p.1981-1989, 2012.

SAKTHIEVEL, S; NEPPOLIAN, B; SHANKAR, M. V; ARABINDOO, B; PALANICHAMY, M; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.77, p.65-82, 2003.

SAHU, M; SUTTIPONPARNIT, K; SUVACHITTANONT, S; CHARINPANITKUL, T; BISWAS, P. Characterization of doped TiO₂ nanoparticle dispersions. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v.9, p.2648-2652, 2007.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro, Synergia editor, 2011.

SEO, J. W; CHUNG, H; KIM, M; LEE, J; CHOI, I; CHEIN, J. Development of Water-Soluble Single-Crystalline TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Cancer-Cell Treatment. **Small: nano micro**, v.3, p.850-853, 2007.

SHARMA, J. C; SHARMA, J. G; GUPTA, N; BHARDWAJ, S. Photocatalytic reduction of silver (I) to metallic silver over SrWO₄. **Int. J. Chem. Sci**, v. 6, p. 509-518, 2008.

SHEELA, T; NAYAKA, Y. A; VISWANATHA, R; BASAVANNA, S; VENKATESHA, T. G. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. **Powder Technology**, v. 217, p. 163–170, 2012.

SHINDE, S. S; SHINDE, P.S; BHOSALE, C. H; RAJPURE, K. Y. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: biology**, v.3, p.425- 433, 2011.

SILVA, W. L; LANSARIN, M.A; MORO, C.C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Quim. Nova**, v.36, p.382-386, 2013.

SINGH, J. P; SRIVASTAVA, R. C; AGRAWAL, H. M; KUSHWAHA, R. P. S. ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopic study of nanostructured zinc ferrite. **Hyperfine Interact**, v.183, p.221-228, 2008.

SINGH, R; GAUTAM, N; MISHRA, A; GUPTA, R. Heavy metals and living systems: An overview. **Indian Journal of pharmacology**, v.43, p. 246-253, 2011.

SMITH, B. C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Copyrighted Material, United States of America, Second edition, 2011.

SRIVASTAVA, P; SRIVASTAVA, V. C; Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p.17790-17799, 2013.

SYVERSEN, T; KAUR P. The toxicology of mercury and its compounds. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v.26, p.215-226, 2012

TAN, T; BEYDOUN, D; AMAL, R. Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, p. 273-280, 2003.

TENNAKONE, K; KETIPEARACHCHI, U. S. Photocatalytic method for removal of mercury from contaminated water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.5, p.343-349, 1995.

THABET, S; SIMONET, F; LEMAIRE, M; GUILLARD, C; COTTONA, P. Impact of Photocatalysis on fungal cells: depiction of cellular and molecular effects on *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied and Environmental Microbiology**, v.80, p. 7527–7535, 2014.

TAUCHERT, E; ZAMORA, P.P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.9. p.197-201, 2004.

TOXISPHERA ASSOCIAÇÃO DE SAÚDE AMBIENTAL. Atmosféricas de mercúrio da indústria de cloro-álcalis no Brasil: medição de mercúrio na atmosfera do entorno de quatro fábricas de cloro-álcalis no período de 31 de maio a 07 de junho de 2012. 44 p. 2013. Disponível em: <http://www.zeromercury.org/phocadownload/Projects_/Brazil/REPORT_CHLOR_ALKALI_BRZ_2013.pdf>

WANG, X; PEHKONEN, S. O; RAY, A. K. Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts. **Electrochimica Acta**, v.49, p.1435-1444, 2004.

WANG, Y; WANG, Q; ZHAN, X; WANG, F; SAFDAR, M; HE, J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, v.5, p.8326-8339, 2013.

WEAST, R. C. Handbook of chemistry and physical. United States of America: CRC Press, 1983.

WU, Y; ZHANG, J; XIAO, L; CHEN, F. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.88, p.525-532, 2009.

ZBORIL, R; MASHLAN, M; PETRIDIS, D. Iron (III) oxides from thermal process – Synthesis, structural and magnetic properties, mossbauer spectroscopy characterization, and applications. **Chem. Mater**, v.14, p.969-982, 2002.

ZHANG, X; ZHOU, M; LEI, L. Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by diferente metal organic chemical deposition methods. **Applied Catalysis A: General**, v.282, p.285-293, 2005.

ZHANG, F; NRIAGU, J.O; ITOH, H. Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO₂-modified sewage sludge carbon. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.167, p.223-228, 2004.

ZHU, J; ZHENG, W; HE, B; ZHANG, J; ANPO, M. Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.216, p.35-43, 2004.

ZHU, S; SHI, T; LIU, W; WEI, S; XIE, Y; FAN, C; LI, Y. Direct determination of local structure around Fe in anatase TiO₂. **Physica B**, v.396, p.177-180, 2005.

ZHU, S; SHI, T; LIU, W; WEI, S; XIE, Y; FAN, C; LI, Y. Direct determination of local structure around Fe in anatase TiO₂. **Physica B**, v.396, p.177-180, 2007.