



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE DE
FOTOCATALISADORES SUPOSTADOS DE ÓXIDO DE ZINCO EM
ZEÓLITAS**

Tese apresentada por
Vagner Roberto Batistela ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, SETEMBRO/2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE DE FOTOCATALISADORES
SUPPORTADOS DE ÓXIDO DE ZINCO EM ZEÓLITAS**

Tese de doutorado apresentada por **Vagner Roberto Batistela** ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Noboru Hioka

CO-ORIENTADORA: Prof. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Maringá, Setembro de 2016.

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

B326s Batistela, Vagner Roberto
 Síntese, caracterização e atividade de
fotocatalisadores suportados de óxido de zinco em
zeólitas / Vagner Roberto Batistela. -- Maringá,
2016.
 128 f. : il. col., figs., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Noboru Hioka.
 Coorientadora: Profa. Dra. Nádia Regina Camargo
Fernandes-Machado.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

 1. ZnO. 2. Zeólitas. 3. Fotocatálise. 4.
Catalisadores. 5. LED. I. Hioka, Noboru, orient. II.
Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, coorient.
III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa
de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD 22.ed. 541.395

ECSL



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Vagner Roberto Batistela**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 28 de setembro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA:

.....
Prof. Dr. Noboru Hioka
PRESIDENTE - DQI/UEM

.....
Prof. Dra. Nádia Regina Camargo F. Machado
MEMBRO - DEQ/UEM

.....
Prof. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
MEMBRO - DQI/UEM

.....
Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
MEMBRO - UTFPR

.....
Prof. Dra. Ana Maria Ferrari Lima
MEMBRO - UTFPR

*Dedico esta tese a todos aqueles que
persistem em realizar seus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar e amparar nos momentos difíceis.

Ao Prof. Hioka, meu grande mestre e amigo, que me acompanha com seus ensinamentos desde a graduação

À Profa. Nádia, pela amizade, orientações e conselhos.

À Profa. Sílvia Fávaro pela ajuda nas caracterizações de catalisadores.

Ao Prof. Henrique Santana da UEL pelas análises de Raman.

À Lidiane pelas análises de espectroscopia fotoacústica.

Aos amigos do NUPESF, em especial ao Leonardo Bávaro, Laís, Camila, Paulão, Flávia e Patrícia.

Aos amigos do LABCAT, em especial à Patrícia, ao Fernando e ao Valmir.

Ao LATI/DEQ pelas análises de fisiossorção de CO₂ dos catalisadores.

Aos meus alunos, grandes companheiros, Fabíola, Dione, Beatriz, Leonardo Fogaça, Thaís, Marcela, Ana e Caio.

Aos amigos, Jaqueline, Jorge, Lilian, Solange, Tartari, Otávio, Tânia, Vanessa, William e Elerson.

Ao Centro de Tecnologia e Departamento de Tecnologia da UEM.

Ao Programa de Pós-graduação em Química, especialmente aos secretários Claudemir e Cristina.

Ao Fernando, da Segura Informática, pelo apoio na manutenção dos equipamentos.

À minha família.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a elaboração desse trabalho e à minha formação.

*“A menos que modifiquemos a
nossa forma de pensar, não
seremos capazes de resolver os
problemas causados pela forma
como nos acostumamos a ver o
mundo.”*

Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE DE FOTOCATALISADORES DE ÓXIDO DE ZINCO SUPORTADO EM ZEÓLITAS

Diversas abordagens têm sido propostas para facilitar o maior uso da fotocatalise para o tratamento de poluentes recalcitrantes. Uma delas, consiste em buscar fotocatalisadores com propriedades semelhantes ao do mais estudado (TiO_2) e uma outra, de que a fase foto-ativa possa ser economizada, e se possível, reutilizada. Nesse sentido, essas duas abordagens são envolvidas no presente estudo: catalisadores de ZnO suportados em zeólitas. Sintetizou-se catalisadores de ZnO impregnados em três zeólitas de uso comercial NaA, NaY e USY por métodos de impregnação úmida e deposição. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, difratometria de raios-X, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, análise textural mediante fissiossorção de N_2 e CO_2 e ponto de carga zero. A atividade fotocatalítica foi investigada usando o ácido salicílico ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) como substrato modelo para a reação de fotodegradação em dois sistemas foto-reatores diferentes: o primeiro, consistindo de um foto-reator convencional com lâmpada de mercúrio de alta pressão de 250 W sem o bulbo e o segundo, um mini-reator consistindo de um dispositivo LED-UV de 5W com monitoramento contínuo e simultâneo da fotorreação no interior de cubetas de quartzo via espectrofotometria UV-Vis. Os catalisadores sintetizados por impregnação úmida tiveram a cristalização do ZnO regulada pelo tamanho dos microporos. No catalisador 10NaA, o ZnO cristalizou na parte externa em cristalitos pequenos e no 10NaY e 10USY no interior dos microporos. Como consequência, a atividade desses três catalisadores foi baixa. Os catalisadores obtidos por deposição apresentaram cristalitos de ZnO maiores e com maior porcentagem de cristalinidade o que contribuiu para maior atividade destes do que aqueles preparados por impregnação úmida. Dos três catalisadores obtidos por deposição, o mais ativo para a degradação do ácido salicílico foi o 10USY, provavelmente por ser o que apresenta a maior área externa ($83,5 \text{ m}^2/\text{g}$) o que favorece o ataque das espécies oxidativas ao substrato. Estudos de pH foram realizados indicando que este parâmetro exerce influência significativa na fotodegradação do AS com ZnO puro mas pouco afeta na ação dos catalisadores

suportados. Dessa forma, em pH 8,0, a dosagem ótima do catalisador foi de 3,00 g/L. Comparativamente os estudos entre os foto-reatores convencional e com dispositivo LED-UV, as constantes de velocidade para a degradação do ácido salicílico foram menores nas condições ótimas com o sistema LED-UV ($[\text{ZnO}] = 0,20 \text{ g/L}$; $k = 5,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) em relação ao foto-reator convencional ($[\text{ZnO}] = 3,00 \text{ g/L}$; $k = 18,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), em pH 8,0. Mesmo assim, o sistema LED-UV com monitoramento contínuo foi considerado um sistema satisfatório e muito interessante para o estudo de reações fotocatalíticas.

Palavras-chave: ZnO, zeólitas, fotocatalise, catalisadores, LED.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ACTIVITY OF PHOTOCATALYSTS SUPPORTED OF ZINC OXIDE IN ZEOLITES

Several approaches have been proposed to facilitate greater use of photocatalysis to treat recalcitrant pollutants. One of them consists in seeking photocatalysts with similar properties to the most studied (TiO_2) and another of the photo-active phase can be saved and reused if possible. In this sense, these two approaches are involved in this study: ZnO catalysts supported on zeolites. It was synthesized ZnO catalysts impregnated in three industrial use zeolites NaA, NaY and USY by wet impregnation and deposition methods. The catalysts were characterized by atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, textural analysis by physisorption N_2 and CO_2 and zero point charge. The photocatalytic activity was investigated using the salicylic acid ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) as a model substrate for the photodegradation reaction in two two different systems: the first consisting of a conventional photo-reactor with high-pressure mercury lamp 250 W without bulb and the second, a mini-reactor consisting of an LED-UV device 5W with continuous and simultaneous monitoring of the photoreaction within quartz cuvettes via UV-Vis spectrophotometry. The catalysts synthesized by the wet impregnation ZnO crystallization were governed by the size of the micropores. In the catalyst 10NaA, ZnO crystallized in the outer into small crystallites and 10NaY and 10USY within the micropores. As a result, the activity of these three catalysts was low. The catalysts obtained by deposition showed crystallites larger of ZnO and with a higher percentage of crystallinity which contributed to increased activity of these than those prepared by wet impregnation. Of the three catalysts obtained by deposition, the most active for the degradation of salicylic acid was the 10USY likely to be the one with the largest outdoor area ($83.5 \text{ m}^2 / \text{g}$) which favors the attack of oxidative species to the substrate. pH studies performed indicated that this parameter has a significant influence on AS photodegradation with pure ZnO but little effect on the action of the supported catalysts. Thus, at pH 8.0, the optimal dosage of the catalyst was 3.00 g/L. Comparatively studies between conventional photo-reactors and LED -UV device , the rate constants for degradation of salicylic acid were lower in optimal conditions with the LED -UV

system ($[\text{ZnO}] = 0.20 \text{ g/L}$; $k = 5,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) compared to conventional photo-reactor ($[\text{ZnO}] = 3.00 \text{ g/L}$; $k = 18,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) at pH 8.0. Still, the LED-UV system with continuous monitoring was considered a satisfactory system and very interesting for the study of photocatalytic reactions.

Keywords: ZnO, zeolites, photocatalysis, catalysts, LED.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
AS	Ácido salicílico
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
COT	Carbono orgânico total
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difratometria de raios-X
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica
FAU	Faujasita
$k_{297\text{nm}}$	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem monitorada em 297 nm
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LED-UV	Dispositivo LED para foto-reações com monitoramento contínuo em cubeta
LTA	<i>Linde Type A</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NaA	Zeólita A na forma sódica
NaX	Zeólita X na forma sódica
NaY	Zeólita Y na forma sódica
PAS	<i>Photoacoustic spectroscopy</i>
pH_{pcz}	ponto de carga zero
POAs	Processos oxidativos avançados
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
t-plot	Método t-plot
USY	Zeólita Y ultraestabilizada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Introdução.....	20
1 Apresentação	20
2 Objetivos	22
2.1 Geral	22
2.2 Específicos	22
3 Fundamentação teórica e revisão bibliográfica	23
3.1 Princípios da Fotocatálise Heterogênea.....	23
3.2 Principais parâmetros que afetam a fotodegradação catalisada	25
3.3 Avaliação termodinâmica e cinética de fotorreações	27
3.4 Características e ação fotocatalítica do ZnO.....	31
3.5 Características adequadas para suportes de fotocatalisadores	32
3.6 Características de zeólitas	34
3.7 Ação fotocatalítica de catalisadores suportados em zeólitas	39
3.8 Métodos de quantificação do radical hidroxilo	40
3.9 Técnicas instrumentais aplicadas no estudo de fotocatálise	41
CAPÍTULO 2 - Materiais e métodos	47
1 Reagentes.....	47
2 Métodos	47
2.1 Síntese dos catalisadores	47
2.2 Caracterização dos catalisadores.....	48
2.3 Fotodegradação do ácido salicílico (AS).....	52
2.3.1 Preparação das soluções de AS.....	52
2.3.2 Foto-reator convencional com lâmpada de Hg	52
2.3.3 Fotodegradação do AS em cubeta com dispositivos de LED-UV	55
CAPÍTULO 3 - Resultados e discussões	58
1 Síntese e caracterização dos catalisadores.....	58
1.1 Composição.....	58
1.2 Determinação de Zn extraível.....	60
1.3 Difratomia de raios-X (DRX)	61
1.4 Espectroscopia ATR-FTIR	63
1.5 Espectroscopia Raman.....	70

1.6 Análises de microscopia de transmissão (MET).....	71
1.7 Análise textural	73
1.8 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	79
1.9 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	82
2 Aplicações em Fotocatálise Heterogênea.....	84
2.1 Fotocatálise do AS por ZnO em foto-reator convencional.....	84
2.1.1 Descrição do sistema físico-químico.....	84
2.1.2 Efeito da dosagem de ZnO	85
2.1.3 Efeito do pH.....	89
2.1.4 Efeito da forma física do fotocatalisador (pó e particulado granulado).....	92
2.1.5 Avaliação do processo fotocatalítico por Análise Multivariada	93
2.2 Fotodegradação do AS com ZnO suportado em zeólitas	96
2.2.1 Atividade dos catalisadores obtidos por impregnação úmida e deposição.....	96
2.2.2 Estudo dos catalisadores obtidos por deposição	100
2.2.2.1 Efeito do pH.....	100
2.2.2.2 Efeito da dosagem de catalisador	102
2.3 Fotocatálise do AS por ZnO em sistema LED-UV	107
2.3.1 Descrição do sistema físico-químico.....	107
2.3.2 Análise das curvas cinéticas	109
2.3.3 Comparações entre o foto-reator convencional e o sistema LED-UV	111
CAPÍTULO 4 – Considerações finais.....	113
1 Conclusões	113
2 Perspectivas de trabalhos futuros.....	114
REFERÊNCIAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de fotoexcitação de um semicondutor, no caso TiO_2 . Fonte: adaptado de HERRMAN, 2010 e JARDIM; NOGUEIRA, 1998.	24
Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal-gema; (b) blenda; (c) wurzita. Fonte: retirada de ÖZGÜR et al., 2005.....	32
Figura 3 - Esquema da estrutura primária de uma zeólita, onde M^+ representa o cátion de compensação. Fonte: adaptado de MARTINS;CARDOSO (2006).....	35
Figura 4 - Estruturas de zeólitas. À esquerda a zeólita sodalita; no centro a Linde Type A (LTA) e à direita a fausajita (FAU). Fonte: RICHARDS, 2006.....	35
Figura 5 - a) Estrutura da zeólita A, resultante da formação de 8 caixas sodalitas e 12 caixas DR4. b) cubo simples D4R e c) Estrutura sodalita. Fonte: adaptado de IZA, 2016.	36
Figura 6 - Estrutura da zeólita Y (FAU). Fonte: KULPRATHIPANJA, 2010.	37
Figura 7 - Processos de desaluminação e dessilicação. Fonte: retirado de GOUNDER, 2014, sem ser traduzido para a língua portuguesa.	39
Figura 8 - Estrutura molecular de substratos: A) Ácido benzóico; B) Ácido salicílico; e C) Ácido acetilsalicílico.	41
Figura 9 - Esquema da reflexão de um feixe de raios-X por dois planos paralelos separados por uma distância d. Fonte: retirado de UFRGS, 2016.	42
Figura 10 - Representação esquemática da superfície de um fotocatalisador em função do pH.....	46
Figura 11 – Parte interna do foto-reator convencional, constituído de uma caixa metálica, uma lâmpada de vapor de Hg sem o bulbo, reator externo e duas ventoinhas laterais.	53
Figura 12 - Sistema de dissipação de calor do reator convencional (externo à caixa). .	53
Figura 13 - À esquerda: sistema interno do foto-reator com a lâmpada a 10 cm na posição horizontal em relação ao béquer reacional, junto com a mangueira de retirada de alíquotas e as ventoinhas laterais. À direita: sistema de coleta de amostra, com seringa de 3,0 mL, conector e mangueira fina e longa (externa ao foto-reator).....	54
Figura 14 - A) Sistema de LED-UV; B) cubeta de quartzo comum e a adaptada com fita preta contendo catalisador e a barra metálica no seu interior e C) LED-UV ligado e posicionado sobre a cubeta.....	56

Figura 15 - Difractogramas dos catalisadores de ZnO suportados em NaA, obtidos por impregnação úmida, e ZnO comercial. O símbolo • indica os sinais do ZnO.....	61
Figura 16 - Difractogramas dos catalisadores de ZnO suportados em NaY e em USY obtidos pela técnica de impregnação úmida.	62
Figura 17 - Difractogramas dos catalisadores 10NaY, 10USY e 10NaA sintetizados pelo método da deposição. O símbolo • indica os sinais do ZnO.	63
Figura 18 - Espectro de ATR-FTIR de ZnO comercial (Sigma Aldrich) não suportado.	64
Figura 19 - Espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores de 5% e 10% de ZnO em zeólita A, obtidos por impregnação úmida.	66
Figura 20 - Espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores de 5% e 10% de ZnO em zeólita Y, obtidos por impregnação úmida.	67
Figura 21 - Espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores de 5% e 10% de ZnO em zeólita USY, obtidos por impregnação úmida.	68
Figura 22 - Espectros ATR-FTIR dos catalisadores 10USY, 10NaY e 10NaA obtidos por deposição direta do ZnO.	69
Figura 23 - Espectro RAMAN dos catalisadores suportados via impregnação úmida em zeólita NaA.	70
Figura 24 - Espectros RAMAN dos catalisadores suportados em zeólita NaY (A) e USY (B) obtidos por impregnação úmida.....	71
Figura 25 - Micrografias do 10NaA obtido por impregnação úmida (meio ácido) em duas ampliações diferenciadas: 1 µm (A) e 0,5 µm (B).	72
Figura 26 - Micrografias de MET dos catalisadores: 10NaY (A) e 10USY (B) ambos por impregnação úmida (meio ácido).	72
Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por impregnação úmida.	74
Figura 28 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por deposição.	76
Figura 29 - Espectros de fotoacústica dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida.....	80
Figura 30 - Espectros de fotoacústica dos catalisadores sintetizados por deposição. ...	81
Figura 31 - Equilíbrios protolíticos do ácido salicílico (AS).	84

Figura 32 - Espectros normalizados de emissão da lâmpada de mercúrio de alta pressão e espectros de absorção do ácido salicílico (pH 8,0) e do óxido de zinco sólido, a 25°C.	85
Figura 33 - Sobreposição de espectros do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na presença de ZnO (1,00 g/L) de t=0 até t=6h, a pH 7,0 e a 25°C sem iluminação.	86
Figura 34 - Sequência espectral do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa de pH inicial 7,0 com ZnO a 3,00 g/L e 25°C, de t=0 a t=6h de irradiação. As setas indicam as variações espectrais com o tempo.....	87
Figura 35 - Curvas cinéticas da fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa de pH inicial 7,0 a 25°C na presença de diferentes dosagens de ZnO.	87
Figura 36 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa de pH inicial 7,0 a 25°C na presença de diferentes dosagens de ZnO puro.....	89
Figura 37 - Curvas cinéticas da fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em pH 3,0; 8,0; e 11,0 com ZnO a 3,00 g/L e 25°C.....	90
Figura 38 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa a diferentes pH iniciais com ZnO a 3,00 g/L e 25°C. As linhas pontilhadas apontam para: o pKa do AS (esquerda) e o pH _{pcz} do ZnO (à direita).	91
Figura 39 - Comparação da atividade fotocatalítica do ZnO a 3,00 g/L em pH 6,0 sobre a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na forma de pó e particulado granulado	93
Figura 40 - Perfil cinético experimental para a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com ZnO 3,00 g/L a pH 8,0 monitorado em 230, 297 e 330 nm, a 25°C.	94
Figura 41 - Curvas cinéticas de concentrações relativas do reagente (1), intermediário (2) e produto (3) durante a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L), pH 8,0 e dosagem de ZnO de 3,00 g/L a 25°C, obtidos por técnicas de análise multivariada.....	95
Figura 42 - Espectros das espécies puras do reagente (1), intermediário (2) e produto (3), estimados com o Método da Matriz K envolvidas na fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com ZnO 3,00 g/L e pH 8,0, a 25°C.....	96
Figura 43 - Curvas cinéticas da degradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em pH 6,0 com os catalisadores à 10% por impregnação úmida (meio ácido), a 1,00 g/L e 25 °C.....	97
Figura 44 - Fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) a pH 6,0 com catalisadores 10NaY (1,00 g/L) obtidos por métodos de impregnação úmida ácida, impregnação úmida neutra e deposição, a 25°C.....	97

Figura 45 - Cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com o catalisador 10NaY (1,00 g/L) sintetizado por impregnação úmida (meio ácido) em diversos pH (4,0, 6,0, 8,0 e 10,0) e a 25°C.	99
Figura 46 - Sobreposição de espectros do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na presença de 10NaY, 10USY e 10NaA (1,00 g/L), sintetizados por deposição, monitorados por 6h, a pH 7,0 e a 25°C.	100
Figura 47 - Cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com os catalisadores 10NaY (pH _{pcz} 7,8), 10USY (pH _{pcz} 4,4) e 10NaA (pH _{pcz} 9,0) a 1,00 g/L, sintetizados por deposição, em diversos pH e a 25°C.	101
Figura 48 - Curvas cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) obtidas com os catalisadores suportados 10NaY, 10NaA e 10USY preparados por deposição, em diferentes dosagens em g/L, a pH 8,0 e 25°C.	102
Figura 49 - Valores de v_0 para a degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com os catalisadores suportados preparados por deposição, a pH 8,0 e 25°C.	104
Figura 50 - Análise de porcentagens de degradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L), em pH 8,0 a 25°C para amostras em diferentes dosagens de catalisadores obtidos por deposição, nos tempos de 90 min e 360 min. As linhas pontilhadas separam os três sistemas estudados.	105
Figura 51 - Curvas cinéticas para a degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em pH 8,0 com 10USY (obtido por deposição) a 3,00 g/L e ZnO puro a 0,25 e 3,00 g/L, a 25°C.	106
Figura 52 - Espectro inicial e final do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na presença de ZnO em 0,25 g/L antes e após a irradiação LED-UV, em pH 7,0 e 25°C.	107
Figura 53 - Espectros de emissão normalizados do LED-UV e espectros de absorção do ácido salicílico (pH 7,0) e do óxido de zinco sólido, a 25°C.	108
Figura 54 - Cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) irradiado com LED-UV na presença de ZnO (0; 0,05; 0,20; 0,25 g/L). As absorbâncias em 297 nm foram corrigidas pela linha base a cada tempo.	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Potenciais padrões de redução de espécies comumente relacionadas a processos oxidativos avançados.	28
Quadro 2 - Resumo de propriedades cristalinas das zeólitas NaA, NaY e USY ^a	36
Quadro 3 - Características do LED-UV.	56
Quadro 4 - Comparação entre os sistemas fotocatalíticos usando lâmpadas de mercúrio sem o bulbo e o sistema LED-UV.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagens experimentais de ZnO nos catalisadores obtidos por impregnação úmida, sendo 5 e 10 % de ZnO os valores intencionados.	59
Tabela 2 - Dosagem de ZnO extraível dos catalisadores a 10% nas zeólitas NaA, NaY e USY preparados por impregnação úmida e condição ácida.	60
Tabela 3 - Atribuição das bandas de vibração no infravermelho médio das zeólitas A, Y e USY, em cm^{-1}	65
Tabela 4 - Determinação das razões Si/Al das zeólitas faujasitas obtidas a partir dos espectros ATR-FTIR.....	65
Tabela 5 - Porcentagem de cristalinidade para os catalisadores faujasíticos, NaY e USY.....	68
Tabela 6 - Análise textural dos catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por impregnação úmida, com fisiossorção de N_2	75
Tabela 7 - Análise textural dos catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por deposição, com fisiossorção de N_2	76
Tabela 8 - Análises de área específica BET de catalisadores suportados em zeólita A com as isotermas de adsorção de CO_2	77
Tabela 9 - Valores de área BET obtidos pelas isotermas de CO_2 ou N_2 dos suportes e catalisadores suportados preparados pelos métodos de impregnação úmida e deposição. Entre parênteses estão os valores percentuais de redução da área BET em relação à zeólita pura.	78
Tabela 10 - Valores de energia de “bandgap” (E_g) do ZnO, suportes e dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida (meio ácido). Entre parênteses estão os comprimentos de onda correspondentes, em nanômetros.	79
Tabela 11 - Valores de energia de “bandgap” dos catalisadores sintetizados por deposição.	82
Tabela 12 - Valores de pH_{pcz} de catalisadores ZnO/zeólitas obtidos por impregnação úmida (meio ácido) e deposição.	83
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do ácido salicílico ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em ZnO a diferentes dosagens, $\text{pH} = 7,0$ a 25°C	88
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do ácido salicílico ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em ZnO a 3,00 g/L com diversos pH a 25°C	91

Tabela 15 - Velocidades iniciais (v_0) de degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em diferentes dosagens dos catalisadores suportados sintetizados por deposição a pH 8,0 e 25°C. ND = não disponível..... 103

Tabela 16 - Constantes de velocidade ($k_{297\text{nm}}$) para a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em diferentes dosagens de ZnO e iluminados com LED-UV a pH 7,0 e 25°C. 110

CAPÍTULO 1 - Introdução

1 Apresentação

Um dos mais importantes desafios do séc. XXI envolve a conciliação entre o crescimento econômico e a preservação do meio ambiente. Embora a Economia Capitalista se baseie no livre comércio e maximização do lucro, nosso planeta possui limitações na extração de matéria prima e processos lentos de reestabelecimento equilíbrio físico natural e autodepuração de poluentes.

A crescente demanda por produtos e serviços nestes quase 150 anos pós Revolução Industrial tem causado impactos consideráveis ao meio ambiente. Em especial, o grande desenvolvimento da Indústria Química, após a II Guerra Mundial expandiu a capacidade de produção, armazenamento e consumo de substâncias químicas diversas em escala mundial. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias, apesar de avanços significativos na melhoria da qualidade de vida, também propiciou o surgimento de novos poluentes, os quais exigem técnicas de tratamento específicas.

A Fotocatálise Heterogênea vem sendo apontada como uma importante técnica dentre os processos oxidativos avançados (POA) para o tratamento de poluentes recalcitrantes, tanto em efluentes domésticos quanto industriais. Nessa modalidade utiliza-se de um material semiconductor (fotocatalisador) que, na presença de radiação ultravioleta ou visível, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução. Como consequência, devido a diversos processos fotoquímicos, em especial com a formação e atuação do radical hidroxilo, ocorre a degradação de poluentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador (MILLS;LE HUNTE, 1997; JARDIM;NOGUEIRA, 1998; FOX;DULAY, 1993; HERRMANN,2010; OHTANI, 2010).

Um dos mais estudados semicondutores é o dióxido de titânio (TiO_2), que apesar da alta eficiência, apresenta considerável custo de sua forma comercial Degussa P25 e também absorção na região do ultravioleta, radiação de custo elevado para uso em larga escala. Diversas pesquisas apontam possíveis fotocatalisadores alternativos, tais como ZnO , Nb_2O_5 , CdS , dentre outros (LEE et al., 2016; LOPES et al., 2015; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ;MEDINA-RAMÍREZ, 2015; PICHAT, 2013). Desses, o mais estudado é o ZnO por apresentar baixo custo, ser bastante acessível, apresentar uma única estrutura

cristalina estável nas condições naturais, baixa toxicidade e absorver em regiões mais próximas do visível. Porém, algumas de suas limitações envolvem a alta tendência à fotocorrosão frente à radiação ultravioleta e baixa área superficial, com consequente baixa capacidade de adsorção de poluentes passíveis de sofrerem fotodegradação (LEE et al., 2016; MORKOÇ;ÖZGÜR, 2009; WÖLL, 2007).

Além disso, existem problemas com o uso de ZnO na forma de pó em grande escala, inerentes às técnicas de fotocatalise, especialmente: (i) a dificuldade na separação do pó da solução depois da fotorreação; (ii) agregação das partículas em suspensão, especialmente em altas dosagens; e (iii) dificuldade no uso do fotocatalisador na forma de pó em sistemas em fluxo (EL-SHEIKH et al., 2004).

O uso de zeólitas como materiais suportes para fotocatalisadores vem sendo descrito recentemente para aplicações fotocatalíticas do TiO₂ (ANANDAN;YOON, 2003; KAMEGAWA et al., 2014; GUESH et al., 2016; GUO et al., 2012; MARASCHI et al., 2014; JANSSON et al., 2015; NAGARJUNA et al., 2015). O considerável aumento da área superficial em razão da elevada microporosidade de zeólitas, alta capacidade de hidratação, aumento de números de sítios ativos e aumento da cristalinidade favorecem diversas propriedades fotocatalíticas com economia de material fotoativo e diminuição de custos. No entanto, poucos estudos abordam o uso de ZnO suportados em zeólitas visando Fotocatálise Heterogênea (BRITES-NÓBREGA, 2013; ANADAN, 2003).

No presente estudo fez-se a síntese e caracterização de catalisadores de ZnO suportados em três diferentes zeólitas avaliando-se como o suporte influencia na atividade fotocatalítica. Como reação modelo, escolheu-se a degradação fotocatalisada do ácido salicílico (AS) para avaliar a atividade dos catalisadores de óxido de zinco suportados em zeólitas. Segundo a literatura (DIEZ, 2001; TOMITA et al., 1994; JEN;LEU;YANG, 1998; XI et al., 2004), a degradação do AS em processos fotocatalíticos é bastante seletiva em relação a ação do radical hidroxilo formando apenas dois produtos de degradação, estes bem estabelecidos. Além disso, o uso do AS como modelo para avaliação da atividade fotocatalítica apresenta um processo cinético relativamente rápido, o que facilita a condução experimental.

Dessa forma, espera-se com este trabalho, determinar/selecionar os catalisadores suportados que apresentam atividade fotocatalítica mais intensa e mais rápida visando entendimento do processo fotocatalítico e possível aplicação futura.

2 Objetivos

2.1 Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar as condições em que catalisadores de ZnO suportados em zeólitas favorecem a degradação fotocatalítica heterogênea do ácido salicílico.

2.2 Específicos

1. Sintetizar e caracterizar catalisadores de ZnO em três zeólitas diferentes: zeólita A (NaA), zeólita Y (NaY) e zeólita Y ultraestabilizada (USY).
2. Avaliar qual a melhor metodologia de síntese dos catalisadores suportados: impregnação úmida ou deposição.
3. Testar a atividade fotocatalítica do ZnO com diferentes fontes de radiação: lâmpada de mercúrio de alta pressão sem bulbo e dispositivos de LED-UV.
4. Avaliar o efeito do pH, dosagem e granulometria do ZnO na fotocatalise do ácido salicílico.
5. Avaliar a influência do pH e dosagem de catalisador suportado sobre a fotocatalise do ácido salicílico.

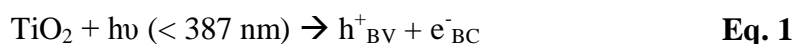
3 Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

A Fotocatálise Heterogênea apresenta um grande potencial para o tratamento de contaminantes orgânicos no ar e na água (OLLIS;AL-EKABI, 1993). Trata-se de uma modalidade de processo oxidativo avançado (POA) com alto índice de publicações e aplicações especialmente nas áreas de Catálise e Química Ambiental. A fotodegradação catalisada de poluentes orgânicos é uma tecnologia promissora devido a vantagem usual de ser mais rápida do que a que ocorre por fotólise (ausência de catalisadores).

3.1 Princípios da Fotocatálise Heterogênea

O princípio da Fotocatálise Heterogênea envolve um fotocatalisador, geralmente um sólido semicondutor (*eg.* TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS, etc) cujo “bandgap”, diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), situa-se na região do ultravioleta ou visível. Para o TiO₂, o fotocatalisador mais comumente estudado, o valor de “bandgap” é de 3,2 eV que corresponde a aproximadamente 387 nm (BOURIKAS;KORDULIS;LYCOURGHIOTIS, 2014; ETACHERI et al., 2015; HASHIMOTO;IRIE;FUJISHIMA, 2007; PAOLA et al., 2012).

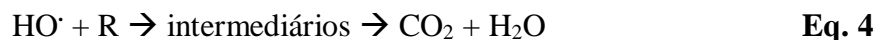
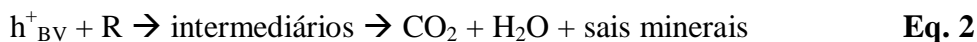
A primeira etapa do processo fotocatalítico envolve a adsorção dos poluentes da fase fluida para a superfície do catalisador. Trata-se de uma etapa importante que favorece a reação fotoquímica subsequente. A segunda etapa envolve a fotoexcitação do catalisador por fótons com energia maior ou igual à energia de “bandgap”. Nesse processo, ocorre a formação de vacâncias positivas na banda de valência (h_{BV}^+) e a promoção de elétrons para a banda de condução (e_{BC}^-), tal como representado pela **Eq. 1**, abaixo:



Uma vez formados, os portadores de carga posteriormente podem se recombinar e dissipar a energia adquirida em forma de calor ou atuar no processo de degradação do poluente por duas formas: as lacunas ou os elétrons fotoinduzidos podem reagir com moléculas adsorvidas na superfície (p. ex. água e oxigênio dissolvido), formando as espécies altamente oxidativas (Espécies Reativas de Oxigênio, ERO) ou degradar diretamente o substrato na superfície do catalisador.

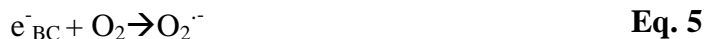
As lacunas (h_{BV}^+) e os elétrons (e_{BC}^-) são poderosos agentes oxidantes e redutores, respectivamente. As lacunas reagem com compostos orgânicos resultando na

sua oxidação em água, dióxido de carbono e sais minerais, ou com a água para gerar o radical hidroxilo (HO[•]), principal ERO e espécie altamente oxidante (2,80V) que devido à sua natureza altamente eletrofílica, pode oxidar não seletivamente quase todas as moléculas ricas em elétrons. Esses processos estão representados pelas **Eq. 2** a **Eq. 4**.



em que R, representa um composto orgânico.

A banda de condução, por outro lado, pode reagir com oxigênio, formando ânion superóxido radical, como mostrado na **Eq. 5**, também atuante no processo de fotodegradação.



Os mecanismos descritos acima podem ser visualizados na **Figura 1**.

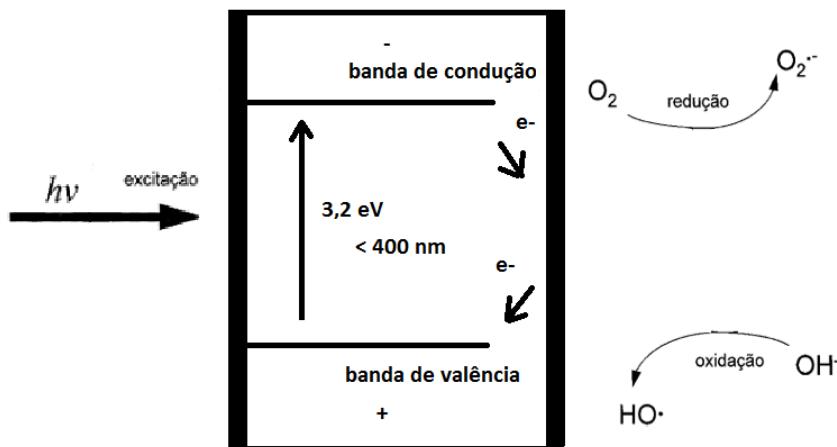


Figura 1 - Processo de fotoexcitação de um semicondutor, no caso TiO_2 . Fonte: adaptado de HERRMAN, 2010 e JARDIM; NOGUEIRA, 1998.

A presença de oxigênio molecular dissolvido é extremamente importante durante o processo fotocatalítico uma vez que ele dificulta o processo de recombinação no TiO_2 ($h^+_{BV} + e^-_{BC}$) (BAHNEMANN, 2004; OHTANI, 2013; LI; VALLE, 2009).

No caso de soluções aquosas de TiO_2 irradiadas com luz ultravioleta, estudos de ressonância paramagnética eletrônica demonstraram que os radicais hidroxilo (HO^\bullet) e hidroperóxido (HO_2^\bullet) são formados em grande quantidade (NODA;OIKAWA;KAMADA, 1993; ANPO;SHIMA;KUBOKAWA, 1985; JAEGER; BARD, 1979), ou seja, envolvem principalmente as lacunas (h_{BV}^+).

Em comparação com outros métodos de oxidação convencionais químicos, a Fotocatálise Heterogênea pode ser mais eficaz porque se utiliza de semicondutores capazes de mineralizar vários compostos refratários (KU;LEU;LEE, 1996) e além disso, é de relativo baixo custo. No entanto, esta técnica está ainda na fase de desenvolvimento para muitos casos (DIONYSIOU et al., 2000) por depender de propriedades tanto do substrato a ser fotodegradado quanto do catalisador.

3.2 Principais parâmetros que afetam a fotodegradação catalisada

Dosagem do catalisador

A dosagem do catalisador é um dos mais importantes parâmetros que afetam a ação fotocatalítica. Em pequenas dosagens, a velocidade global da reação fotocatalítica é diretamente proporcional à quantidade de catalisador. Entretanto, acima da dosagem de saturação, problemas ocorrem: (i) a absorção de luz diminui devido ao excesso de fotocatalisador causando espalhamento de luz; ou (ii) as partículas do catalisador podem se aglomerar, reduzindo a área exposta e assim reduzindo a eficiência do processo (HERRMANN, 2010). Dessa forma, cada catalisador tem uma dosagem ótima, acima da qual não se verifica aumento da velocidade global de reação.

Além disso, quando se realizam comparações diretas entre dosagens ótimas de catalisador, deve-se atentar que o sistema reacional pode causar diferenças nos fótons que incidem sobre a amostra, seja pela energia dos fótons (comprimentos de onda de emissão da fonte) ou irradiância da fonte e assim dificultar análises comparativas de resultados obtidos em condições diferentes.

pH

O pH do meio reacional, juntamente com a dosagem de catalisador, afeta intensamente a reação catalítica (MROWETZ;SELLI, 2006) uma vez que determina a característica das cargas superficiais no catalisador, tamanho de agregados e energias

das bandas de valência e condução (CHONG et al., 2010). Dessa forma, a seleção de pH é necessária para se alcançar a máxima eficiência de degradação.

Para cada catalisador existe um valor de pH em que sua superfície encontra-se eletricamente neutra, ou seja, com a mesma quantidade de cargas positivas e negativas, correspondente ao ponto de carga zero (pH_{pcz}). As cargas superficiais, influenciadas pelo pH, estão presentes na superfície de um catalisador quando ele apresenta grupos protonáveis ou desprotonáveis (KOSMULSKI, 2009).

Para o TiO_2 P25 Degussa, o valor de pH_{pcz} é de 6,3 (KOSMULSKI, 2009), ou seja, em pH menores que 6,3 a superfície encontra-se carregada positivamente e acima de 6,3 negativamente. Uma proposta para ilustrar a questão das cargas do TiO_2 está apresentada pelas equações químicas **Eq. 6 e Eq. 7**, abaixo:



Adicionalmente, além da influência sobre o catalisador, o pH do meio influencia a forma protolítica (ácida e/ou básica) do substrato, de acordo com seu pK_a . De forma similar ao pH_{pcz} , em valores de pH menores que o pK_a predominam as espécies protonadas e, acima, as espécies desprotonadas do substrato.

A análise conjunta do pH_{pcz} do catalisador com o pK_a do substrato permite avaliar diretamente as cargas iônicas e prever possíveis interações eletrostáticas e efeitos de adsorção.

Temperatura de reação

Em condições comuns, a temperatura costuma não afetar significativamente a velocidade de reações fotocatalíticas, uma vez que a energia de ativação dessas reações é comumente baixa (HERRMANN, 2010).

Em geral, o aumento da temperatura costuma desfavorecer o processo fotocatalítico devido à dessorção dos substratos e ao processo de recombinação das bandas do catalisador (GAYA; ABDULLAH, 2008). Como consequência, o intervalo entre 20 a 80°C é o mais adequado para os estudos fotocatalíticos (MALATO-RODRÍGUEZ et al., 1996), devido inclusive à facilidade em termos industriais.

Concentração inicial do substrato

Em experimentos de fotocatalise, existe uma concentração adequada de se usar o substrato. Em baixas concentrações, a eficiência do processo é limitada pela interação da baixa quantidade de moléculas do substrato com os sítios ativos do catalisador. Por outro lado, em altas concentrações, o substrato satura a superfície do catalisador formando uma camada que reduz a eficiência de absorção de fótons e promovem desativação do catalisador (SAQUIB;MUNEER, 2003).

Íons inorgânicos

Vários íons inorgânicos tais como magnésio, ferro, zinco, cobre, bicarbonato, fosfato, nitrato, sulfato e cloreto presentes em efluentes podem afetar a velocidade de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos porque podem ser adsorvidos na superfície do TiO₂ (ABDULLAH;LOW;MATTHEWS 1990; LIN;LIN 2007; PARENT et al., 1996).

Alguns íons inorgânicos como nitrato, cloretos, carbonatos, fosfatos e sulfatos podem também inibir a atividade superficial do fotocatalisador pois dependendo do pH competem com o substrato pelos sítios ativos do catalisador conduzindo inclusive à redução da formação de radicais hidroxilo (ABDULLAH;LOW;MATTHEWS 1990; PARENT et al., 1996; DIEBOLD, 2003; BHATKHADE et al., 2004). Além disso, a presença de sais diminui a estabilidade coloidal, aumenta a transferência de massa e reduz o contato entre o poluente e o fotocatalisador (CHONG et al., 2010).

3.3 Avaliação termodinâmica e cinética de fotorreações

A Fotocatálise Heterogênea insere-se como um importante processo oxidativo avançado, em que espécies altamente oxidantes atuam na degradação e/ou mineralização dos substratos. No **Quadro 1** estão apresentadas as características de algumas espécies altamente reativas envolvidas nesses processos, com destaque para as espécies reativas de oxigênio.

No **Quadro 1** estão apresentados os valores de potencial de redução de espécies reativas de oxigênio e do radical fluorilo, com indicação sobre o meio em que a espécie apresenta maior atividade oxidante. Por esse **Quadro 1**, nota-se que o radical hidroxilo é a segunda espécie de maior poder oxidante, logo após o radical fluorilo.

Quadro 1 - Potenciais padrões de redução de espécies comumente relacionadas a processos oxidativos avançados.

Espécies	Fórmula	E_{red} (V)	Força oxidante
Fluorilo	F [•]	3,6 ^a	Oxidante forte
Radical hidroxilo	HO [•]	2,73 (ácido) ^a	
Ozônio	O ₃	2,07 (ácido) ^a	
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	1,77 (ácido) ^a	
Radical perhidroxilo	HO ₂ [•]	1,420 (ácido) ^a	
Oxigênio molecular	O ₂	1,229 (ácido) ^b	Oxidante fraco
Ânion hidroperoxilo	HO ₂ ⁻	0,878 (básico) ^b	
Oxigênio singlete	¹ O ₂	0,65 (pH 7) ^a	
Ânion radical superóxido	O ₂ ^{-•}	-0,33 (básico)	Redutor fraco

^aWARDMAN (1989). ^bLIDE (2006).

Os valores de potenciais apresentados no **Quadro 1** devem ser analisados com cuidado uma vez que costumam ser bastante dependentes do pH. No **Quadro 1**, por exemplo, o radical hidroxilo apresenta valor de $E_{red} = 2,73$ V determinado em $[H^+] = 1$ mol/L. Em outros pH, esse valor torna-se diferente: 2,00 V em meio neutro e 1,90 V em meio básico (WARDMAN; 1989).

Além disso, por mais que uma dada espécie apresente um alto valor de potencial de redução (alto poder oxidante), esse aspecto não se correlaciona diretamente com aspectos cinéticos pois o potencial de redução refere-se a um aspecto termodinâmico (início e final da reação). Dessa forma, a avaliação da eficiência de um fotocatalisador para a degradação de certo substrato deve ser realizada tanto em termos cinéticos quanto termodinâmicos (OHTANI, 2010), de formas complementares, como detalhado a seguir.

Avaliação de rendimento

A avaliação termodinâmica (rendimento) se refere à quantificação de quanto do substrato foi degradado até o final da reação, na situação de equilíbrio químico. Para isso, deve-se conhecer com confiança o valor da propriedade junto ao tempo infinito, inclusive para o cálculo da conversão (τ) (HERRMANN, 2010), definido pela **Eq. 8**.

$$\tau = (C_0 - C_{eq})/C_0 \quad \text{Eq. 8}$$

em que, C_0 é a concentração inicial e C_{eq} , a concentração no equilíbrio (infinito).

Em uma situação ideal, espera-se que um poluente seja totalmente mineralizado a CO_2 , H_2O e sais minerais. Porém, na maioria dos casos, ocorre apenas degradação parcial formando espécies com estruturas menores ou com outros grupos funcionais na cadeia molecular. Embora a mineralização seja o ideal, o fato de um poluente se transformar em moléculas de maior biodegradabilidade e/ou menor toxicidade já é bastante vantajoso.

Embora a avaliação termodinâmica seja importante, ela é limitada quando se trabalha com grandes quantidades de efluentes, como no caso de efluentes industriais. Deve ser entendido que eliminar 50% de uma solução com concentração 10^{-6} mol/L é bem mais rápido do que a mesma porcentagem em uma solução contendo 1 mol/L, uma vez que a reação é limitada pelo fluxo de fótons incidentes e no primeiro caso há envolvimento de menor número de moléculas (HERRMANN, 2010). Dessa forma, a avaliação cinética auxilia na descrição dos processos fotocatalíticos e pode contribuir para a análise de sua viabilidade econômica.

Avaliação cinética

As reações fotoquímicas envolvendo a fotodegradação de um substrato são geralmente reações de pseudo-primeira ordem nas quais a radiação encontra-se em excesso ou é constante. No entanto, inúmeras vezes, pesquisadores empregam de modo incorreto as leis cinéticas tomando propriedades do sistema como iguais as concentrações, um erro bastante comum. Uma adequação bastante importante neste caso é a de corrigir a equação cinética tradicional pela propriedade usada no monitoramento experimental (ESPENSON, 1995). No caso de medidas espectrofotométricas, uma cinética de primeira ordem deve ser corrigida de acordo com a **Eq. 9**.

$$\ln \left(\frac{\text{Abs} - \text{Abs}_\infty}{\text{Abs}_i - \text{Abs}_\infty} \right) = -k_{\text{obs}}t \quad \text{Eq. 9}$$

Nesta equação, Abs é a absorbância em cada tempo no comprimento de onda analítico, Abs_i é a absorbância inicial, Abs_∞ é a absorbância no tempo de infinito (equilíbrio), k_{obs} é a constante de velocidade de primeira ordem e t o tempo.

Porém quando uma reação é muito lenta, obter dados no tempo de infinito pode demandar muito tempo e/ou custo, dificultando a análise cinética. Nesse caso, uma alternativa envolve o uso do método das velocidades iniciais, em que os primeiros pontos experimentais são usados para a avaliação cinética ou a estimativa dos valores de infinito pelos métodos de Guggenheim e Kezdy-Swinbourne, por exemplo (ESPENSON, 1995).

Particularmente por combinar processo de adsorção e absorção de radiação, as cinéticas de fotocatalise heterogênea costumam ser descritas pelo Modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (HERRMANN, 2010; GAYA, 2014). Nele, combina-se a equação de adsorção em monocamadas proposta por Langmuir com a equação de Hinshelwood para processos fotoquímicos de primeira ordem, como mostrado na **Eq. 10**.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{Eq. 10}$$

Nesta, C é a concentração do substrato, k é a constante de velocidade do processo e K é a constante de equilíbrio de adsorção.

A forma integrada da **Eq. 10** está apresentada pela **Eq. 11**.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) + K(C_0 - C) = kKt \quad \text{Eq. 11}$$

Para concentrações iniciais (C₀) muito baixas do poluente, a equação é simplificada de acordo com a **Eq. 12**:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = kKt = k_{\text{obs}}t \quad \text{Eq. 12}$$

Para concentrações iniciais extremamente altas, muitas cinéticas ajustam-se ao modelo de pseudo-zero ordem (GAIA, 2014). A definição correta da ordem de reação para um sistema estudado é o primeiro passo para a análise cinética.

Como forma inicial de avaliação de propriedades de fotocatalisadores costuma-se estudar seu efeito sobre a degradação de corantes. Nesse processo, a descoloração sofrida por corantes é comumente usada como critério de atividade fotocatalítica. Embora a perda de coloração seja importante do ponto de vista ambiental, e resultar da degradação do grupo cromofórico da estrutura do corante, ela não pode ser usada como indicativo da mineralização total do material, o que requer estudos mais específicos. Nesse caso, devem ser realizados estudos conjuntos de carbono orgânico total (COT) e íons inorgânicos (tais como N-amoniaco, sulfato, nitrato, etc), análises na região do ultravioleta, dentre outros.

3.4 Características e ação fotocatalítica do ZnO

Óxido de zinco é um produto bastante comum, útil e de baixo custo (MOEZZI; MCDONAGH;CORTIE, 2012; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA;JESIONOWSKI, 2014) que tradicionalmente tem sido usado como agente farmacêutico (BHUYAN et al., 2015; MASON et al, 2006), pigmento branco (KIOMARSIPOUR et al., 2013) e ativador da vulcanização da borracha (NIEUWENHUIZEN, 2001). Novas aplicações envolvem seu uso em células solares (AISSAT et al., 2015), sensor de gases (LUPAN;CHAI;CHOW, 2008; COMINI et al., 2002; LIN et al., 1995) e componente de diodos emissores de luz (LED) (SUNDARAKANNAN;KOTTAISAMY, 2016; LIU et al, 2015).

Adicionalmente ZnO é um dos materiais mais promissores para o desenvolvimento de novas tecnologias ambientais. Suas propriedades semicondutoras tornam este óxido um catalisador para a degradação de muitas substâncias recalcitrantes através da fotocatalise heterogênea (KAYACI et al., 2015; LEE et al., 2016; OSKOEI et al. 2016, MOEZZI;MCDONAGH;CORTIE, 2012; HOFFMANN et al., 1995; LI;HANEDA, 2003). Aspectos químicos e físicos das superfícies do ZnO estão apresentados em detalhes em trabalhos de revisão (WÖLL, 2007; ÖZGÜR et al., 2005; KLINGSHIRN, 2007; MOEZZI;MCDONAGH;CORTIE, 2012).

O óxido de zinco exibe “bandgap” de 3,2 eV, comparável ao TiO₂, entretanto sua eficiência é limitada pela sua baixa capacidade de adsorção e possibilidade de foto-

corrosão (LEE et al., 2016; DOMENECH;PRIETO, 1986; KALINAUSKAS et al., 2001). Por outro lado, ZnO é descrito por apresentar alta eficiência em Catálise e, aliado a seu baixo custo, é importante para aplicações industriais.

A estrutura cristalina do óxido de zinco pode ser do tipo sal-gema (estrutura semelhante ao NaCl), blenda ou wurtzita, como ilustrado pela **Figura 2**. Nas condições ambientes, a wurtzita é a fase mais estável. Ela apresenta parâmetros de rede $a=b=3,2495 \text{ \AA}$, $c = 5,2069 \text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$.

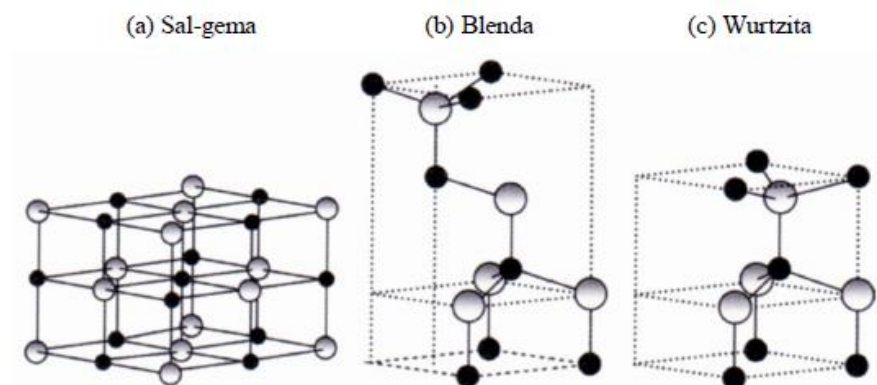


Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal-gema; (b) blenda; (c) wurzita. Fonte: retirada de ÖZGÜR et al., 2005.

A morfologia das partículas de ZnO é bastante diversificada e complexa. O ZnO pode formar partículas monodispersas ou agregados com morfologia esférica, elipsoidal, agulha, prismática e em forma de bastonetes, dependendo do método de síntese e a temperatura do tratamento térmico (LI;HANEDA, 2003).

O óxido de zinco é considerado um óxido anfótero. Ele se dissolve em ácidos, formando sais de zinco. A adição de álcalis à uma solução de zinco, inicialmente promove a formação de Zn(OH)_2 , que em um excesso de álcali se dissolve formando zincatos tais como Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} (LEE, 1996; CHEN et al., 2012). Quando a concentração de hidróxido de sódio é muito alta ($\text{pH} > 12$), podem ser formadas as espécies: NaZn(OH)_3 ou $\text{Na}_2\text{Zn(OH)}_4$, na forma neutra e de baixa solubilidade em água.

3.5 Características adequadas para suportes de fotocatalisadores

A eficiência de um processo catalítico heterogêneo é determinada pelas características dos catalisadores utilizados, dentre as quais a área exposta da fase ativa e

estabilidade (ANDERSON;GARCIA, 2005). É bem conhecido que a atividade fotocatalítica de materiais semicondutores é influenciada por muitos fatores, tais como morfologia (KENEKANIS;KATSARALIS, 2010; XU et al., 2009), tamanho (DODD et al., 2006; COLÓN et al., 2008), orientação (KISLOV et al., 2009, SHI et al., 2010), defeitos no cristal (WANG et al., 2009; D'ARIENZO et al., 2011; XU et al., 2010), etc.

Em Química, um suporte é um material sólido com alta área específica no qual se fixa o material ativo (ANDERSON;GARCIA, 2005). Os suportes catalíticos tem a função de sustentar a fase ativa, dispersando-a sobre sua superfície e ao mesmo tempo, mantendo-a ligada. Em geral, os suportes são materiais sólidos mássicos ou porosos, que podem ou não afetar a atividade catalítica. Dentre os principais métodos de incorporação da fase ativa no suporte estão impregnação úmida, deposição e métodos sol-gel, dentre outros (MUNNIK et al., 2015; NELMARK et al., 1981; REGALBUTO, 2007).

Em um estudo de revisão sobre imobilização de TiO_2 em materiais suportes (SHAN;MOHD GHAZI;RASHID, 2010), descreve-se que a principal qualidade para um bom suporte é que a junção suporte-catalisador deve resistir ao ambiente reacional, resistindo às interações mecânicas entre partícula-partícula e partícula-fluído, para evitar a saída do princípio ativo do suporte. Além disso, outras características desejáveis a um bom suporte para materiais fotocatalíticos são:

- ser transparente à radiação ultravioleta (mas na prática, isto é um caso raro);
- apresentar ligações fortes entre o princípio ativo e a superfície, sem nenhum efeito negativo sobre as propriedades fotocatalíticas;
- ter grande área específica;
- ter boa capacidade de adsorver os compostos orgânicos a serem degradados;
- ter configuração física que favoreça sua separação do meio;
- ser quimicamente inerte.

A imobilização sobre um suporte tem vantagens em relação ao processo de separação após finalização do foto-tratamento: permite espalhamento do catalisador sobre uma superfície e confere estabilidade mecânica e térmica aos materiais resultantes de modo que as etapas de filtração são eficientes na recuperação do catalisador para reutilização (MERG et al., 2010). Contudo, a imobilização também acarreta algumas desvantagens:

- a superfície do suporte desempenha o papel de um ligante volumoso, dificultando o acesso do substrato aos centros catalíticos;

- a descrição da reação entre as espécies de interesse e o catalisador suportado torna-se muito mais difícil.

As zeólitas podem ser utilizadas como suportes catalíticos, devido às suas características, tais como: estabilidade, elevada área específica, porosidade, resistência mecânica e o mais importante, regularidade de sua estrutura de poros (KOOHSARYAN; ANBIA, 2016). Além da vantagem de isolar a fase ativa nos poros e assim evitar aglomerações, o que reduziria enormemente a área específica efetiva do catalisador.

3.6 Características de zeólitas

Zeólitas são redes cristalinas tridimensionais aluminosilicatadas ricas em poros de tamanho molecular (de 5 a 12Å, isto é, 0,5 a 1,2 nm) (CHESTER; DEROUANE, 2009). Como características, apresentam canais e cavidades interconectadas nas quais encontram-se íons de compensação, água de hidratação e outros constituintes. Por esses poros pode-se ter a transferência de matéria, processo este limitado pelo diâmetro dos poros.

Esses minerais podem ser sintetizados ou encontrados na natureza e são amplamente usados pela indústria química por causa de sua elevada capacidade de adsorção, alta acidez, elevada capacidade de troca catiônica, alta estabilidade térmica, alta cristalinidade, elevada quantidade de microporos e alta área específica (até aprox. 1000 m²/g) (BRECK, 1974). Essas características conferem às zeólitas propriedades catalíticas bastante interessantes e de também de peneiras moleculares (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Todas as zeólitas apresentam dois tipos de estruturas: primária e secundária (BRECK, 1974; WEITKAMP, 2000), detalhadas a seguir:

Estrutura primária: A estrutura zeolítica é constituída por um encadeamento de grupos tetraédricos TO₄ nos quais T comumente é o silício formando uma unidade e alumínio formando outra unidade. Assim a estrutura primária apresenta tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ e [AlO₄]⁵⁻ através do compartilhamento de um átomo de oxigênio. Pode-se representar parte da estrutura primária de zeólitas como na **Figura 3**. Na figura está sendo representado o cátion de compensação M⁺.

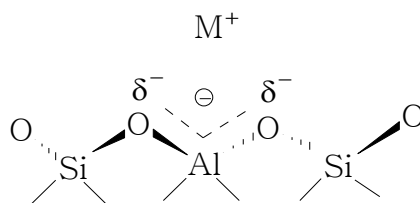


Figura 3 - Esquema da estrutura primária de uma zeólita, onde M^+ representa o cátion de compensação. Fonte: adaptado de MARTINS;CARDOSO (2006).

O grau de substituição dos átomos de íons silício por alumínio (ou outros íons metálicos) na estrutura cristalina gera cargas negativas na rede, com cátions de compensação (geralmente Na^+ , ou outros metais alcalinos ou alcalinos terrosos) no interior da estrutura porosa e também na sua superfície externa.

Estrutura secundária (“framework”): A estrutura secundária representa o arranjo cristalino tridimensional. Muitas estruturas zeolíticas são baseadas numa estrutura secundária que consiste de 24 tetraedros de sílica ou alumina ligados com diferentes estruturas reticulares. As estruturas das células unitárias das zeólitas SOD (Sodalita), das zeólitas LTA (Linde Type A) e FAU (Fausajita) estão apresentadas na **Figura 4**.

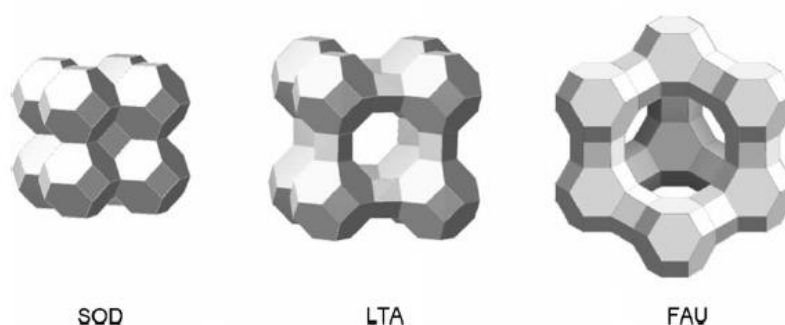


Figura 4 - Estruturas de zeólitas. À esquerda a zeólita sodalita; no centro a Linde Type A (LTA) e à direita a fausajita (FAU). Fonte: RICHARDS, 2006.

As propriedades cristalinas das zeólitas NaA, NaY e USY estão apresentadas no **Quadro 2** e serão detalhadas a seguir. A diferenciação estrutural determinante envolve a proporção entre Si/Al (CHESTER;DEROUANE, 2009; BRECK, 1974). A zeólita A apresenta uma razão Si/Al próxima a 1. Já as zeólita X e zeólita Y (ambas estruturas FAU) apresentam maiores valores da razão Si/Al. Em zeólitas X esta proporção Si/Al está entre 1 e 1,5 enquanto que em zeólitas Y usualmente varia entre 1,5 e 3. Nas zeólitas USY, este valor é maior do que 3.

Quadro 2 - Resumo de propriedades cristalinas das zeólitas NaA, NaY e USY^a.

	NaA (Si/Al: 1,0)	NaY (Si/Al: 1,5 - 3,0)	USY (Si/Al > 3,0)
Grupo mineral	LTA	FAU	FAU
Diâmetro poro (Å)	4,1	7,4	~7,4
Célula unitária ^b (Å)	24,61	27,74	27,74
Estrutura porosa	Anéis tridimensionais de 8 membros	Anéis tridimensionais de 12 membros ^b	Anéis tridimensionais de 12 membros ^b

Fonte: ^a BRECK, 1974; ^b KULPRATHIPANJA, 2010.

Zeólita A

A zeólita A (símbolo estrutural LTA) apresenta uma razão Si/Al = 1, indicando iguais quantidades de átomos de Si e Al, com estes sistematicamente alternados no retículo cristalino (KULPRATHIPANJA, 2010). A estrutura tridimensional da zeólita A, ilustrada na **Figura 5A** é constituída pela união de dois tipos de poliedros onde cada vértice dessa estrutura consiste em um átomo de um sistema aluminosilicatado (Si, Al ou O) disposto com geometria tetraédrica.

- um cubo simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros (4-4 ou D4R), ilustrado pela **Figura 5B**.
- um octaedro, conhecido como caixa sodalita, ilustrada pela **Figura 5C**.

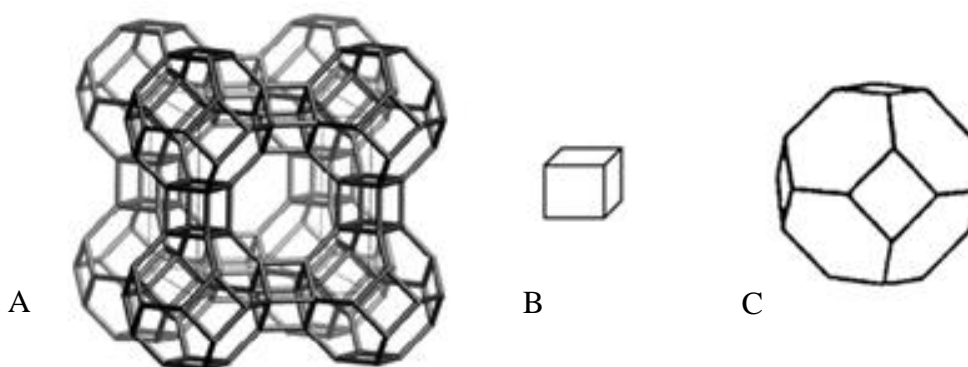


Figura 5 - a) Estrutura da zeólita A, resultante da formação de 8 caixas sodalitas e 12 caixas DR4. b) cubo simples D4R e c) Estrutura sodalita. Fonte: adaptado de IZA, 2016.

Quando o cátion de compensação é o sódio, os poros da zeólita A apresentam diâmetro de 4,1 Å (CHESTER;DEROUANE, 2009), grandes o bastante para inserção

de moléculas pequenas, gases diatômicos, água e n-alcanos, conferindo um grande poder de peneiramento, sendo muito utilizada pela indústria química.

Devido às posições que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é: potássio, o diâmetro efetivo do poro é aproximadamente 3 Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se de sódio é 4 Å chamado de zeólita 4A; e se for de cálcio é de 5 Å denominando-se zeólita 5A (KULPRATHIPANJA, 2010).

Zeólita Y

A zeólita Y faz parte de classe de faujasitas, as quais incluem outras importantes zeólitas: X e USY. Elas possuem a mesma estrutura cristalina e diferenciam-se pela razão Si/Al. Enquanto a zeólita X tem razão Si/Al entre 1,0 a 1,5, a zeólita Y tem razão Si/Al entre 1,5 e 3,0 (MUMPTON, 1999). As zeólitas USY são formas ultraestabilizadas das zeólitas Y, com maior razão Si/Al, e que serão descritas no próximo item.

A estrutura de uma faujasita apresenta anéis duplos de seis tetraedros 6-6 (D6R), utilizados para unir as caixas sodalitas, pouco diferente da zeólita A na qual o tetraedro é D4R. Na faujasita, a união destes tetraedros 6-6 com quatro faces hexagonais das cavidades sodalitas formam um poliedro que apresenta uma super cavidade (cavidade α) conectadas umas às outras através dos poros de anéis de 12 membros com 7,4 Å de diâmetro (PACE et al., 2000; CHESTER;DEROUANE, 2009), como é possível observar na **Figura 6**.

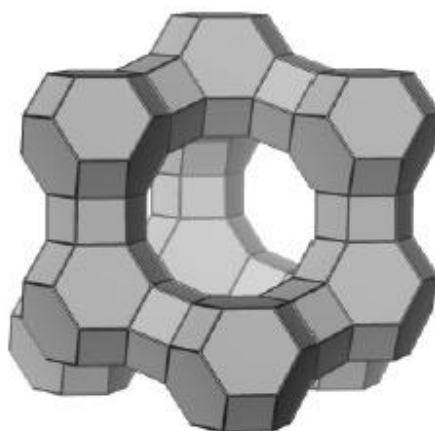


Figura 6 - Estrutura da zeólita Y (FAU). Fonte: KULPRATHIPANJA, 2010.

Dentre as aplicações industriais da zeólita Y, incluem-se o craqueamento fluido catalítico para a conversão de frações do petróleo cru para produtos de maior valor agregado como gasolina, diesel e outros produtos (VOGT;WECKHUYSEN, 2015; RAJAGOPALAN;PETERS;EDWARDS, 1986).

Zeólita USY

Embora a zeólita Y seja a mais usada em refinarias, sua estabilidade térmica e hidrotérmica é limitada. Mesmo em temperatura ambiente a estrutura da forma ácida da zeólita Y se colapsa parcialmente quando exposta à umidade (KERR, 1969; BOURGEAT-LAMI et al., 1991; BOKHOVEN et al., 2002; OMEGNA;BOKHOVEN;PRINS, 2003; XU et al., 2006; JIAO et al., 2006; ZHANG et al., 2015).

As zeólitas Y ultra-estáveis (USY) são obtidas a partir da desaluminação da zeólita Y formando minerais com aumento na estabilidade térmica, diminuição da densidade de sítios ácidos e, no entanto, aumento na força ácida dos mesmos (CALSAVARA, 1996). Embora sejam representantes do mesmo grupo mineral (faujasitas), as zeólitas USY apresentam maiores razões Si/Al em relação à zeólita Y, conferindo-lhes propriedades catalíticas bastante diferentes (SMIRNIOTIS;RUCKENSTEIN, 1994; PU;LIU;SHI, 2015; VERBOEKEND et al., 2016).

Em 1969, a W. R. Grace & Co. descreveu a primeira modificação química, baseada na calcinação a vapor da zeólita Y, originando a zeólita USY. A diferença entre as zeólitas NaY e a USY está na razão Si/Al a qual é superior a 3 para a USY, devido ao processo de desaluminação.

Num dos processos mais comuns, a desaluminação por remoção permite a extração do alumínio do retículo cristalino mediante vapor de água aquecido (GOUNDER, 2014). As vacâncias criadas são preenchidas por silício proveniente de sílica oclusa ou superficial, ou por um processo de recristalização (CALSAVARA et al., 1996; MCDANIEL;MAHER, 1966a;1966b;1969). Um modelo para a reação de desaluminação está apresentado pela **Figura 7**.

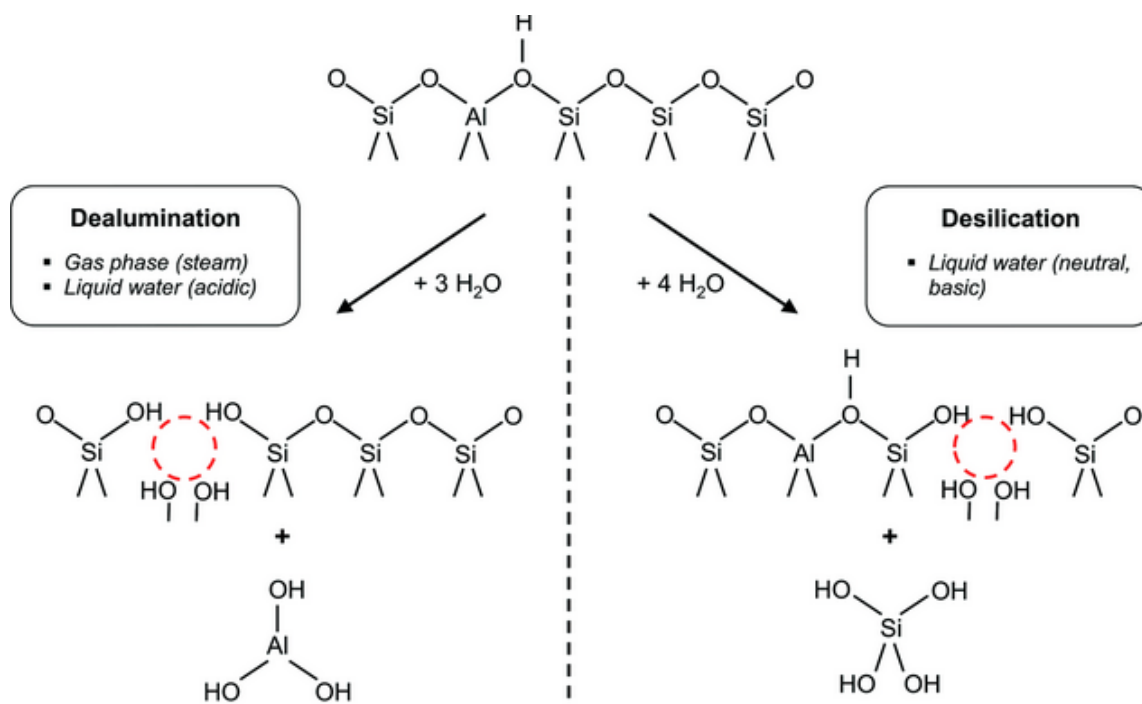


Figura 7 - Processos de desaluminação e dessilicação. Fonte: retirado de GOUNDER, 2014, sem ser traduzido para a língua portuguesa.

O alumínio extraído, se não for removido, se deposita nos poros da zeólita, na forma de aglomerados de alumina, bloqueando-os parcialmente. A diminuição da capacidade de troca iônica e o aumento da fração de cátions trocáveis indicam a remoção de alumínio da rede cristalina (SIANTAR;MILLMAN;FRIPIAT, 1995).

3.7 Ação fotocatalítica de catalisadores suportados em zeólitas

Com o uso de partículas finas de TiO_2 em meios dispersos e também suportado em zeólitas verifica-se aumento da atividade fotocatalítica, decorrente do aumento da área específica (ANANDAN;YOON, 2003; KAMEGAWA et al., 2014; GUESH et al., 2016; GUO et al., 2012; MARASCHI et al., 2014; JANSSON et al., 2015; NAGARJUNA;ROY;GANESAN, 2015; CORMA;GARCIA, 2004). Nesses casos, a utilização de diminutas partículas de fase ativa e da grande área superficial das zeólitas contribui com maior quantidade de sítios de interação e, conseqüentemente, maior formação de complexos ácido-base de Lewis entre a superfície do catalisador e o substrato

Podem ser utilizadas tanto zeólitas naturais quanto sintéticas, com a incorporação da fase ativa por processos de troca iônica ou impregnação úmida (CHRISSANTHOPOULOS et al., 2014; NEZAMZADEH-EJHIEH;KHORSANDI, 2014).

No estudo de BRITES-NÓBREGA et al. (2013) foram avaliadas as atividades fotocatalíticas do ZnO e Nb₂O₅ suportados em zeólitas NaX e carvão ativo, em proporções de 5 e 10%, sobre a degradação do corante azul reativo 5G em três pH diferentes (3, 7 e 9). O efeito sinérgico entre ZnO e NaX foi bem maior que com carvão ativo e o catalisador 10% ZnO/NaX apresentou 100% de descoloração do corante após ½ h, 5h e 2h de irradiação nos pH 3, 7 e 9, respectivamente.

No estudo de ANADAN et al. (2006), realizou-se a incorporação de ZnO em zeólitas beta por métodos de impregnação e mistura mecânica. A presença de 5% de ZnO em zeólita beta aumentou a adsorção do pesticida monocrotophos e favoreceu a sua degradação. Os autores atribuem a alta atividade à fina dispersão do material e hidrofobicidade do suporte. O aumento da atividade catalítica do ZnO suportado ocorre pela melhoria de adsorção do substrato e deslocalização eficiente dos elétrons foto gerados pelo suporte zeolítico. Além disso, dentre os métodos de síntese, os catalisadores preparados por impregnação apresentaram maior atividade fotocatalítica do que aqueles obtidos por mistura mecânica, provavelmente por efeitos sinérgicos entre o suporte e a fase ativa.

3.8 Métodos de quantificação do radical hidroxilo

A detecção e quantificação de radicais livres não costuma ser tarefa fácil em razão da alta instabilidade e conseqüente baixo tempo de vida que estas espécies apresentam. Para esta finalidade, existem métodos diretos, que envolvem a medida direta de alguma de suas propriedades como, por exemplo, a técnica de Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR), e métodos indiretos, os quais envolvem a medida da diminuição da quantidade de alguma espécie sequestradora e/ou antioxidante, causada pela sua reação seletiva com o radical livre.

A quantificação indireta do radical hidroxilo vem sendo realizada com o uso de compostos aromáticos através de reações de hidroxilação. Uma vez que o radical hidroxilo tem alto poder oxidante, ele reage com compostos aromáticos, ricos em

densidade eletrônica. Diversos compostos têm sido usados para este objetivo, dentre os quais citam-se o ácido benzóico, ácido salicílico (AS, ácido 2-hidroxibenzóico) e ácido acetilsalicílico, ilustrados na **Figura 8**. Dentre esses compostos, o AS tem sido preferido por sua: (i) alta velocidade de reação e (ii) alta estabilidade dos produtos, o que facilita o processo analítico (DIEZ, 2001; TOMITA et al., 1994; JEN;LEU;YANG, 1998; XI et al., 2004.).

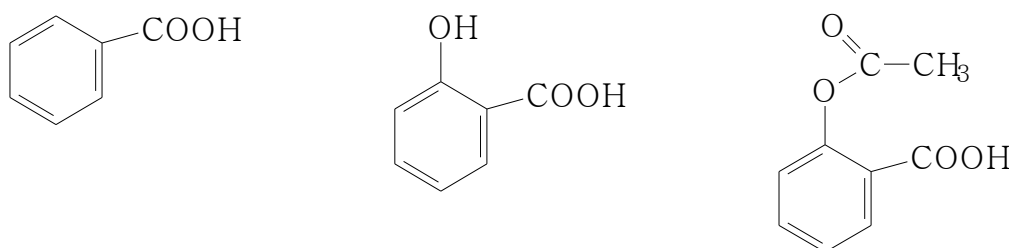


Figura 8 - Estrutura molecular de substratos: A) Ácido benzóico; B) Ácido salicílico; e C) Ácido acetilsalicílico.

O ácido salicílico (AS) é bastante usado em aplicações sintéticas em Química Orgânica, funciona como hormônio em plantas, utilizado como medicamento em formulações dermatológicas e como agente conservante em indústrias de alimentos. Dada sua ampla gama de uso, o AS vem sendo encontrado em efluentes com possíveis efeitos sobre a saúde e meio ambiente (SCOTTER et al., 2007).

Na presença de luz natural, o AS sofre um processo lento de fotólise mediado pela radiação ultravioleta, sendo este um importante mecanismo de degradação ambiental. Na presença de radicais hidroxilo, cada molécula de AS reage com um radical hidroxilo formando os produtos hidroxilados: ácido 2,3-dihidroxibenzóico e 2,5-dihidroxibenzóico (PERALTA et al., 2014; ZANTA;MARTINEZ-HUITLE, 2009; MONTGOMERY et al., 1995), os quais diferem pela posição em que o hidroxilo se ligou. Uma vez que o AS sequestra seletivamente o radical hidroxilo pode-se fazer boas estimativas da sua quantificação.

3.9 Técnicas instrumentais aplicadas no estudo de fotocatalise

Em Catálise, o entendimento das propriedades de catalisadores deve deixar de ser empírico e passar a ser descrito do ponto de vista microscópico, com o auxílio de modernas técnicas analíticas. Nesse sentido, a seguir estão apresentados fundamentos de importantes técnicas de caracterização de catalisadores.

Difratometria de raios-X (DRX)

A principal aplicação da difratometria de raios-X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Isso é possível porque o comprimento de onda dos raios-X é da mesma ordem das distâncias interatômicas ($\sim 0,1$ nm) em sólidos cristalinos e o arranjo regular de átomos de um cristal atua como uma rede tridimensional de difração para os raios-X (LEE, 2016; ZOLOTROYABKO, 2014; CULLITY;STOCK, 2014).

Ao atingirem um material cristalino, o quantum de raio-X pode ser espalhado elasticamente, sem perda de energia (dispersão ou espalhamento coerente) após colidir com o elétron, mantendo a mesma fase e energia, como ilustrado na **Figura 9**. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida e reemitida pelo elétron.

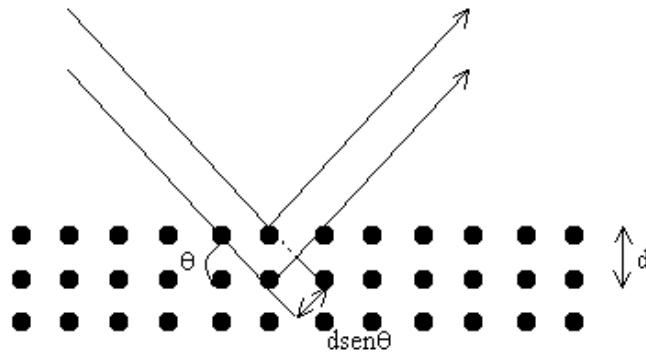


Figura 9 - Esquema da reflexão de um feixe de raios-X por dois planos paralelos separados por uma distância d . Fonte: retirado de UFRGS, 2016.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina apresentando entre eles distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios-X podem ser observados em vários ângulos (LEE, 2016; ZOLOTROYABKO, 2014; CULLITY;STOCK, 2014). Tal condição é expressa pela Lei de Bragg apresentada na **Eq. 13**.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 13}$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente; n é um número inteiro indicativo da ordem de difração; d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina; θ é o ângulo de incidência dos raios-X.

Caracterização textural

A análise textural é feita pela determinação da área específica, volume total e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu diâmetro (IUPAC, 1985):

- Macroporos (> 50 nm);
- Mesoporos (2 – 50 nm);
- Microporos (< 2 nm).

A área específica é obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que consiste na determinação do volume de gás adsorvido por grama de sólido necessário para que o gás forme uma monocamada completa na superfície do sólido (BRUNAUER;EMMETT;TELLER, 1938). A equação BET é dada pela **Eq. 14**:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C - 1)}{CV_m} \right] \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq. 14}$$

em que V é o volume de N₂ adsorvido à pressão parcial P/P₀; V_m é o volume de N₂ para cobrir o adsorbato com uma monocamada; P₀ é a pressão de saturação do N₂ líquido; C é uma constante relacionada à energia de condensação.

O gráfico de P/V(P₀ - P) versus P/P₀ dá origem a uma reta de coeficiente angular igual a (C-1)/CV_m e coeficiente linear igual a 1/CV_m. A constante “C” indica a magnitude da afinidade do sólido pelo adsorbato (moléculas de N₂). A relação matemática envolve uma dependência exponencial com a entalpia de adsorção da primeira camada e o calor de condensação, como apresentada na **Eq. 15**.

$$C = \frac{\exp(Q_1 - Q_L)}{RT} \quad \text{Eq. 15}$$

em que Q₁ é o calor de adsorção da primeira camada; Q_L é o calor de condensação; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura.

Para a maioria dos sólidos, prefere-se usar o nitrogênio como adsorvente por permitir obter maiores valores da constante C, e assim facilitar a caracterização do formato da isoterma. Um valor alto de C (≈ 100) está associado com uma curvatura aguda na isoterma, tornando possível a determinação do ponto de inflexão por simples

inspeção visual. O ponto de inflexão, por sua vez, permite determinar o volume de gás adsorvido necessário para a formação da monocamada.

O comportamento de formação da monocamada varia de acordo com a porosidade do material. Para materiais microporosos, o potencial de interação é significativamente maior em poros estreitos devido à proximidade das paredes e a quantidade de gás adsorvida é maior. Em materiais mesoporosos ocorre a condensação capilar com histerese característica e nos materiais macroporosos, os poros são tão largos que é quase impossível mapear a isoterma em detalhes (BRUNAUER;EMMETT;TELLER, 1938).

Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se fundamentalmente na medida de absorção de comprimentos de onda característicos da radiação infravermelha (0,78 a 1000 μm) por uma amostra. Os espectros de infravermelho, geralmente, são apresentados na forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo X) *versus* absorvância ou transmitância (eixo Y). Os comprimentos de onda absorvidos são específicos para cada tipo de ligação em uma molécula, tornando a técnica especialmente interessante para a identificação de grupos funcionais, tanto orgânicos quanto inorgânicos (SETTLE, 1997).

Espectroscopia Raman

Tradicionalmente, a espectroscopia Raman tem sido vista como uma técnica complementar à espectroscopia vibracional no infravermelho, pois se podem obter informações sobre modos vibracionais inativos nessa região. Isso ocorre porque os fenômenos físicos envolvidos são diferentes, e conseqüentemente, também as regras de seleção. Na espectroscopia no infravermelho FTIR, um fóton de energia adequada é absorvido pela molécula, sendo o momento de transição regido pelo vetor dipolar. No caso da espectroscopia Raman, a molécula é excitada por meio da colisão inelástica de um fóton, e o momento de transição depende da polarizabilidade da molécula no estado excitado (FERRARO;NAKAMOTO;BROWN, 2003).

Microscopias eletrônicas

As técnicas de microscopia eletrônica são muito úteis na caracterização de zeólitas, fornecendo informação quanto a: tamanho de partículas e cristais, morfologia

dos cristais, agregação de metais, intercrescimento de fases e dimensões de cavidades (PACE et al., 2000). Existem diversos tipos de microscopias, dependendo do tipo dos elétrons detectados. A seguir, estão apresentados dois tipos importantes de microscopias para estudos de catalisadores.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM): nesta técnica (WATT, 1997; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007) um feixe de elétrons é focalizado numa sonda fina e em seguida varrido sobre uma pequena área retangular. Conforme o feixe interage com a amostra ele cria diversos sinais (elétrons secundários, correntes internas, emissão de fótons, etc.), os quais podem ser detectados. Usando estes sinais para modular o brilho de um tubo de raios catódicos, que é varrido em sincronismo com o feixe de elétrons, uma imagem é formada na tela. Esta imagem é muito aumentada e tem a aparência de uma imagem de microscópio tradicional, mas com uma profundidade de campo muito maior. Com detectores auxiliares, o instrumento é capaz de fazer análise elementar.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET ou TEM): uma amostra sólida fina é bombardeada sob vácuo com um feixe de elétrons mono-energético altamente focalizado. O feixe tem energia suficiente para se propagar através da amostra, e uma série de lentes eletromagnéticas amplifica este sinal eletrônico transmitido. Os elétrons transmitidos formam imagens de pequenas regiões da amostra que contêm contraste, devido a diversos mecanismos de espalhamento associados com interações entre os elétrons e os constituintes atômicos da amostra (FULTZ; HOWE, 2013). A análise fornece informação de estrutura atômica e de defeitos presentes no material.

Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Os valores de ponto de carga zero são comumente usados para avaliar a interação entre semicondutores e espécies carregadas eletricamente, sendo um importante parâmetro de avaliação da eficiência do catalisador.

Embora o ponto de carga zero (pH_{pcz}) se refira ao pH em que uma superfície está eletricamente neutra (KOSMULSKI, 2009), esta superfície pode apresentar diversos sítios ácidos e básicos para a adsorção de espécies do meio, sendo importante porque permite inferir qual a natureza elétrica da superfície em um dado pH de interesse. No $pH = pH_{pcz}$, o número desses sítios são iguais e a tendência da superfície é de se comportar com taxas iguais de adsorção de espécies negativas e positivas. Quando

$\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície encontra-se eletricamente positiva e tende a adsorver espécies carregadas negativamente do meio, e vice-versa, tal como ilustrado pela **Figura 10**.

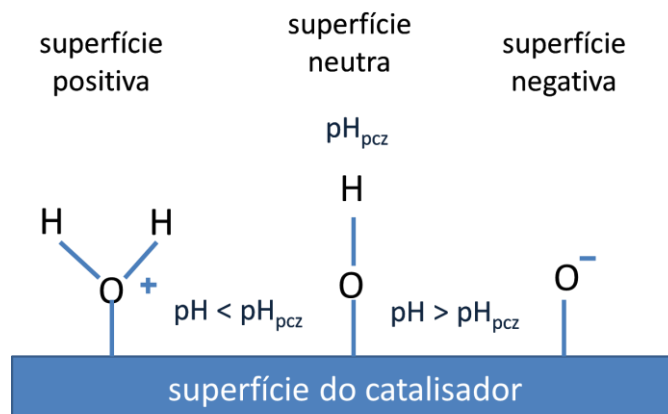


Figura 10 - Representação esquemática da superfície de um fotocatalisador em função do pH.

No caso de minerais aluminossilicatados, os oxigênios ligados aos grupos Si e Al podem sofrer protonação ou desprotonação dependendo do pH do meio e assim proporcionar densidade de carga positiva ou negativa para a superfície (KOSMULSKI, 2009).

Espectroscopia fotoacústica (PAS)

A análise por espectroscopia fotoacústica permite identificar a energia de “bandgap” dos catalisadores. A técnica consiste na detecção do sinal acústico de uma amostra gerado por absorção de uma radiação modulada. A amostra é colocada em uma pequena câmara que contém um microfone acoplado. A radiação modulada é focalizada sobre a amostra, e as radiações que correspondem ao espectro de absorção são absorvidas. A radiação absorvida causa flutuações na temperatura da superfície que induzem mudanças periódicas de pressão do gás atmosférico que circunda a célula fotoacústica (WANG, 2009; ROSENCWAIG, 1980).

Uma onda sonora se desenvolve e o sinal é detectado pelo microfone que é enviado a um amplificador “lock-in”, que só amplifica as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência. A seguir, o sinal amplificado é enviado ao microcomputador onde será processado, gerando um espectro de absorção fotoacústica (WANG, 2009; ROSENCWAIG, 1980).

CAPÍTULO 2 - Materiais e métodos

1 Reagentes

Usaram-se como suporte as zeólitas comerciais A (Oxanyl), Y (Fábrica de Catalisadores Carioca) e a zeólita ultra estabilizada USY, sintetizada em nosso laboratório (CALSAVARA;SOUSA-AGUIAR;MACHADO, 1996). As zeólitas A e Y possuem como cátion de compensação o íon sódio e, por isso, foram designadas como NaA e NaY, respectivamente. Como a zeólita USY apresenta como cátions de compensação tanto íons Na^+ quanto H^+ , esta foi designada como USY. Como fonte de ZnO, usou-se nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Synth) e ZnO (Sigma-Aldrich). Em todos os experimentos utilizou-se água deionizada.

2 Métodos

2.1 Síntese dos catalisadores

Planejou-se a síntese de catalisadores suportados com 5% e 10% (em massa) de ZnO em três zeólitas: NaA, NaY e USY. Estas porcentagens foram escolhidas baseando-se em trabalhos prévios (BRITES-NÓBREGA et al., 2013; NEZAMZADEH-EJHIEH;KHORSANDI, 2014; ANANDAN et al., 2006). Sintetizaram-se os catalisadores por dois métodos diferentes: impregnação úmida e deposição, descritos a seguir.

2.1.1 Método da impregnação úmida

Previamente à síntese, secou-se o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em dessecador sob vácuo por 24 h e as zeólitas em estufa a 110°C por 2 h. Os catalisadores sintetizados por impregnação úmida foram obtidos por duas vias.

A) *Síntese ácida:* Com esta metodologia, sintetizou-se catalisadores com 5 % e 10 % de ZnO. Neste caso, misturaram-se quantidades calculadas de nitrato de zinco hexahidratado e da zeólita de interesse em 50 mL de água acidificada com três gotas de ácido acético glacial, em um recipiente de vidro borossilicato. Sob ação magnética, agitou-se o sistema por 20 min e, posteriormente, aqueceu-se o sistema a 80°C até a

secagem prévia do material. Secou-se novamente o sólido em estufa a 100°C por 12 h e, em seguida, calcinou-se a amostra a 500°C por 5 h, sem rampa de aquecimento, para a decomposição do agente precursor e formação do ZnO. Finalmente, peneiraram-se todos os catalisadores em uma peneira de malha de 125 mesh para uniformizar o tamanho do material final.

B) Síntese neutra: Neste caso, sintetizou-se apenas os catalisadores com 10% de ZnO. Para a síntese desses catalisadores, efetuou-se o mesmo procedimento descrito acima, porém sem a adição de ácido acético.

2.1.2 Método da deposição

Com esta metodologia, sintetizou-se catalisadores com 10% de ZnO. Misturou-se 1,000 g de ZnO (Sigma-Aldrich) em 50 mL de água em um frasco de vidro e, em seguida, ultrassonicou-se o sistema por 2 h com leve aquecimento. Colocou-se a suspensão em um recipiente de vidro borossilicatado e adicionou-se 9,000 g da zeólita de interesse. Sob ação magnética, agitou-se o sistema por 20 min e, posteriormente, aqueceu-se o sistema a 80°C até a secagem prévia do material. Secou-se novamente o sólido em estufa a 100°C por 12 h e, em seguida, calcinou-se a amostra a 500°C por 5h, sem rampa de aquecimento, para melhorar a aderência do ZnO ao suporte (sinterização). Finalmente, peneiraram-se todos os catalisadores em uma peneira de malha de 125 mesh para uniformizar o tamanho do material final.

2.2 Caracterização dos catalisadores

2.2.1 Determinação de Zn por espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

O teor real de zinco nos catalisadores foi determinado pela liberação do zinco (do catalisador suportado) na sua forma livre analisável por espectroscopia de absorção atômica por chama. Na etapa de digestão da amostra, colocou-se 200,0 mg de cada catalisador suportado em um recipiente de teflon, adicionou-se 0,5 mL de água régia (HNO₃:HCl a 1:3), 3,0 mL de HF concentrado e aqueceu-se a mistura em uma chapa de aquecimento até a redução do volume. Resfriou-se a solução e adicionou-se 10,0 mL de água deionizada, 5,0 mL de H₃BO₃ a 4% e 1,0 mL de HCl concentrado. Aqueceu-se novamente a solução até a mesma tornar-se translúcida. Em seguida, resfriou-se a solução e diluiu-se controladamente até obter-se soluções com concentrações de até 2,0

ppm de Zn. As leituras de absorvância foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN SpectrAA modelo 50B, em 213,9 nm, padrão da emissão do zinco na faixa de concentração analisada. A partir da curva analítica, determinou-se o teor de zinco em cada amostra e, pela relação estequiométrica (1:1), o teor de ZnO.

2.2.2 *Análise de Zn extraível*

Colocou-se 250 mg dos catalisadores preparados por impregnação úmida em um balão volumétrico com 25 mL (dosagem 10 g/L). Completou-se o volume com água deionizada. Agitou-se vigorosamente e esperou-se o sistema estabilizar por 30 min. Em seguida, efetuou-se a leitura da absorvância das soluções contendo possíveis quantidades de Zn livre no espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN SpectrAA modelo 50B em 213,9 nm, padrão da emissão do zinco na faixa de concentração analisada. A partir dos valores obtidos e da curva de calibração, determinou-se a porcentagem de Zn extraível dos catalisadores.

2.2.3 *Difratometria de raios-X (DRX)*

Realizaram-se as análises de DRX dos catalisadores com o difratômetro Bruker D8 Advance. Utilizou-se uma fonte de radiação de emissão de cobre ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV e 50 mA). Interpretou-se todos os difratogramas utilizando o banco de dados JCPDS do software Philips X'pert High Score 1.0.

2.2.4 *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (ATR-FTIR)*

Obtiveram-se os espectros de ATR-FTIR das amostras de catalisadores previamente secos em estufa a 105°C por 2 h, no espectrofotômetro Bruker modelo Alpha com módulo Platinum ATR de cristal de diamante com reflexão individual, gama espectral de 300 a 7500 cm^{-1} e resolução de 1 cm^{-1} , no laboratório da empresa TEXSA Lubrificantes do Brasil Ltda., da cidade de Umuarama/PR.

2.2.5 *Cálculo da razão Si/Al*

A partir dos espectros obtidos por ATR-FTIR dos catalisadores suportados em zeólitas faujasitas (NaY e USY), calculou-se o número de átomos de Al da rede (N_{Al}) pela **Eq. 16**, pela abordagem proposta por SOHN et al., 1986.

$$N_{Al} = 1,007 * (838,8 - \mu_2) \quad \text{Eq. 16}$$

em que μ_2 se refere ao número de onda (cm^{-1}) da banda contida entre $750\text{-}820 \text{ cm}^{-1}$.

Tendo-se os valores de N_{Al} , calculou-se a razão Si/Al (abreviada como R), de acordo com a relação apresentada pela **Eq. 17**.

$$R = \left(\frac{192}{N_{Al}} \right) - 1 \quad \text{Eq. 17}$$

2.2.6 Determinação da cristalinidade

Com os espectros de ATR-FTIR, calculou-se a porcentagem *de* cristalinidade dos catalisadores suportados em zeólitas faujasíticas (NaY e USY) pela **Eq. 18**, segundo abordagem de MARTINS, 1988.

$$\% \text{ cristalinidade} = 428,52 * \left[\left(\frac{\text{Abs}_{550\text{cm}^{-1}}}{\text{Abs}_{450\text{cm}^{-1}}} \right) - 0,205 \right] \quad \text{Eq. 18}$$

2.2.7 Espectroscopia RAMAN

Obtiveram-se os espectros RAMAN no Espectrômetro Raman Systems R-2001 Ocean Optics com a excitação em 789 nm, no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

2.2.8 Análise textural

A) *Fisiossorção de N₂*: Antes da análise, na etapa de ativação, cerca de 100 mg de amostra foram tratadas a vácuo, a 300°C por 3 h. Obtiveram-se as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K no equipamento Quanta Chrome 1200. Analisou-se as curvas de adsorção/dessorção de N₂ pelos métodos de BET (p/p_0 entre 0,05 e 0,35) para a determinação da área específica, t-plot para área externa, área de microporos e volume de microporos e BJH para diâmetro de mesoporos. Os dados foram analisados com o software Quanta Nova Win 10.01.

B) *Fisiossorção de CO₂*: Antes da análise, na etapa de ativação, cerca de 100 mg de amostra foram tratadas a vácuo, a 300°C por 6 h. As análises de adsorção/dessorção de CO₂ foram realizadas a 298K utilizando um analisador de adsorção gasosa da marca Micrometrics modelo ASAP 2020 no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI/UEM) do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM).

2.2.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Adicionaram-se gotas de álcool isopropílico a uma pequena quantidade dos catalisadores e sonicou-se as amostras. Depositaram-se duas gotas de cada suspensão cuidadosamente sobre um orifício de uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 mesh) e, em seguida, recobriu-se com filme de carbono. Secaram-se as grades em atmosfera inerte por 12 h à temperatura ambiente e, posteriormente, obtiveram-se as imagens no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOLJEM-1400, operado a 120 kV.

2.2.10 Espectroscopia fotoacústica (PAS)

Obtiveram-se os espectros de sinal fotoacústico na região do ultravioleta e visível mediante a incidência de radiação de uma lâmpada de arco de xenônio Oriel Corporation 68820, de 1000 W de potência. Modulou-se a radiação fazendo-a passar pelo monocromador Oriel Instruments 77250, filtros e finalmente pelo modulador mecânico Stanford Research Systems SR540, na frequência de 25 Hz. Detectou-se a variação de pressão devida à relaxação não radiativa das amostras com um microfone capacitivo de alta sensibilidade Bruel&Kjaer modelo 2639 com 12 mm de diâmetro e um amplificador sincronizado lock-in EG&G 5110. Com os espectros fotoacústicos, calculou-se os valores de “bandgap” (LIU et al., 2011) de acordo com a **Eq. 19** (DEBANATH;KARMAKAR, 2013; SRIKANT;CLARKE, 1998; MARYAMA;ABBASSI, 2016):

$$\alpha h\nu = A_0(h\nu - E_g)^x \quad \text{Eq. 19}$$

em que, α é o coeficiente de absorção e $h\nu$ e E_g são respectivamente a energia do fóton, e a energia do “bandgap”, ambos em eV. As constantes A_0 e x dependem do tipo de transição eletrônica do semicondutor: direta ou indireta. No nosso estudo, usou-se o valor de x igual a 2 devido ao ZnO. A energia do “bandgap” foi calculada pela extrapolação da parte linear do gráfico entre $\alpha h\nu$ versus $h\nu$.

2.2.11 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Em um béquer, adicionou-se 200,0 mg do catalisador em 100,0 mL de água recentemente fervida. Realizou-se o mesmo procedimento utilizando uma solução de

KCl 1,00 mol/L. Mantiveram-se as duas amostras sob agitação magnética por 30 min e, em seguida, em repouso por 10 min. Filtraram-se com filtro de papel qualitativo e mediu-se o pH das duas soluções filtradas em um pHmetro microprocessado QUIMIS Q-400MT devidamente calibrado. Estimou-se o pH_{pcz} pelo método proposto por KENG e UEHARA (1974), de acordo com a **Eq. 20**.

$$\text{pH}_{\text{pcz}} = 2 \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{aq}} \quad \text{Eq. 20}$$

em que pH_{KCl} é o pH da solução filtrada com KCl e pH_{aq} da solução filtrada sem o KCl, das soluções obtidas dos procedimentos acima.

2.3 Fotodegradação do ácido salicílico (AS)

2.3.1 Preparação das soluções de AS

Preparou-se solução estoque de AS dissolvendo 69,0 mg de AS (Synth, p.a.) em 200 mL de água deionizada em um béquer, com auxílio de um ultrassonicador. Em seguida, diluiu-se essa solução em um balão volumétrico de 500 mL, obtendo-se $[\text{AS}] = 1,00 \times 10^{-3}$ mol/L. Nos experimentos, diluiu-se 20,0 mL da solução estoque em um balão volumétrico de 200 mL, resultando na solução de trabalho de $[\text{AS}] = 1,00 \times 10^{-4}$ mol/L.

2.3.2 Foto-reator convencional com lâmpada de Hg

2.3.2.1 Descrição do foto-reator convencional

Construiu-se uma caixa metálica com placas de chapa galvanizada com medidas de 40x60x80 cm. Acoplou-se uma lâmpada de vapor de Hg de 250 W Osram sem o invólucro de vidro, como fonte de radiação ultravioleta, e o reator para sua ignição por fora da caixa. Em todos os experimentos de fotólise e fotocátalise manteve-se a lâmpada na posição horizontal a 10 cm da solução irradiada. Para esfriamento da lâmpada, acoplaram-se duas ventoinhas de computadores, uma em cada lado. Um esquema do foto-reator está apresentado na **Figura 11**.

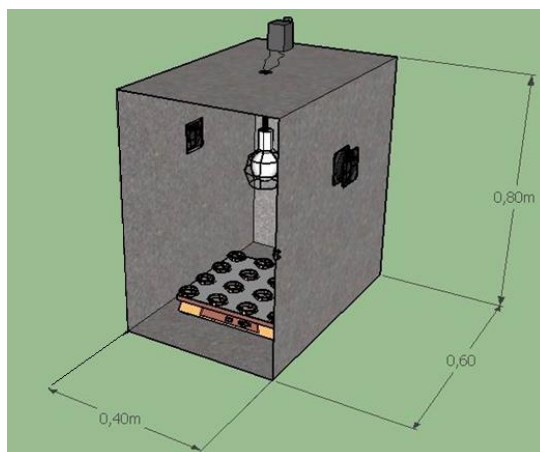


Figura 11 – Parte interna do foto-reator convencional, constituído de uma caixa metálica, uma lâmpada de vapor de Hg sem o bulbo, reator externo e duas ventoinhas laterais.

Neste trabalho, a segurança envolvendo o uso de radiação ultravioleta foi bastante valorizada. Além dos cuidados básicos de segurança, adotaram-se procedimentos de segurança específicos para o uso do foto-reator, descritos a seguir:

- **uso de óculos de proteção UV:** Para impedir um possível contato com radiação ultravioleta, usou-se óculos escuros de policarbonato (filtros para região UV).
- **uso de dissipadores de calor no reator da lâmpada:** No começo de nossos estudos, o reator sofria grande aquecimento em 2 h de funcionamento, até queimar. Visando impedir esse sobreaquecimento, instalou-se uma ventoinha com um dissipador de calor (de microcomputadores) junto ao reator (externo) e mais três dissipadores de calor laterais (de sistemas acústicos), de base de 12 x 4 cm, ilustrados na **Figura 12**. Com esses dispositivos, o foto-reator funcionou por mais de 24 h sem problemas.



Figura 12 - Sistema de dissipação de calor do reator convencional (externo à caixa).

O uso dos dissipadores de calor no reator permitiu controlar a temperatura no interior do foto-reator diretamente com o ar condicionado da sala. Dessa forma, todos os experimentos foram realizados a 25°C, com variação de apenas 1°C.

- *ventoinhas de exaustão ao redor da lâmpada*: Uma importante característica desse tipo de reator envolve a formação de gás ozônio (irritante), mediante a reação fotoquímica entre a radiação ultravioleta e o oxigênio molecular (BAIRD;CANN, 2012). Por isso, usaram-se duas ventoinhas laterais para a exaustão do gás ozônio do interior da caixa metálica, como mostrado na **Figura 13**, diretamente para o exterior da sala (janela exterior). Utilizou-se uma sala exclusiva para os experimentos de fotocatalise o que permitiu controlar adequadamente os experimentos.

- *seringas para retirada de alíquotas*: Para a coleta de amostras, inseriu-se no béquer reator uma mangueira bem fina e longa de poliestireno tendo em uma extremidade um adaptador para acoplar uma seringa de 3,00 mL (esta ficando fora da caixa do reator), ilustrado na **Figura 13**. Para o uso desse sistema, com a extremidade oposta da mangueira imersa na solução, efetuava-se a retirada de amostra por sucção com a seringa. Desconectava-se a mangueira e o líquido da seringa era transferido diretamente para a cubeta no caso de fotólises, porém para fotocatalise a amostra era transferida a tubos para centrifugação para separação do material particulado sendo posteriormente o sobrenadante transferido à cubeta. Após recolhimento da amostra para análise, injetava-se a solução não utilizada (remanescente no interior da mangueira) de volta ao béquer acrescentando-se uma pequena quantidade de ar para retorno total da solução. Esse sistema mostrou-se altamente conveniente de tal modo a permitir a retirada segura de amostras sem desligamento da luz nem abertura do foto-reator, com razoável controle de temperatura e com retirada de quantidades mínimas mas suficientes para análise sem prejuízo experimental.



Figura 13 - À esquerda: sistema interno do foto-reator com a lâmpada a 10 cm na posição horizontal em relação ao béquer reacional, junto com a mangueira de retirada de alíquotas e as ventoinhas laterais. À direita: sistema de coleta de amostra, com seringa de 3,0 mL, conector e mangueira fina e longa (externa ao foto-reator).

2.3.2.2 Espectros de emissão das fontes ultravioletas

Obtiveram-se os espectros das fontes de radiação ultravioleta no espectrofluorímetro de fluorescência Cary Eclipse no modo de bioluminescência.

2.3.2.3 Experimentos de fotólise

Colocou-se 200,0 mL de solução aquosa de AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em um béquer de 250 mL. Regulou-se o pH da solução mediante a adição de pequenos volumes de solução de HCl ou NaOH concentrados. Manteve-se as amostras sob agitação (agitador magnético) a 300 rpm no interior do foto-reator. Irradiou-se a amostra por 6 h com radiação proveniente de uma lâmpada de Hg 250 W Osram sem o bulbo externo, mantendo-se a lâmpada a 10 cm na posição horizontal. Retiraram-se alíquotas de 2,0 mL em diversos tempos, mediante o sistema constituído de seringa, como já descrito. Efetuou-se o monitoramento da fotodegradação do AS no espectrofotômetro UV-Vis Cary-50 na região de 200 a 400 nm.

2.3.2.4 Experimentos de fotocatalise

Realizaram-se os experimentos de fotocatalise de forma semelhante aos de fotólise, com a adição da quantidade adequada de catalisador e aguardo de 30 min antes de iniciar a irradiação, visando estabilizar processos de adsorção. Realizou-se o tratamento das curvas cinéticas monitoradas em 297 nm, corrigidas pela linha base, com modelo de primeira ordem (**Eq. 12**).

2.3.3 Fotodegradação do AS em cubeta com dispositivos de LED-UV

2.3.3.1 Descrição do sistema de cubeta com dispositivo LED-UV

O LED-UV (*OEM - Original Equipment Manufacturer*) utilizado nesses experimentos apresenta as características descritas no **Quadro 3**. A tensão de alimentação do LED-UV foi regulada com um driver específico.

Cada dispositivo vem com um dissipador de calor em estrela. Além disso, acoplou-se mais um dissipador de calor, de metal (de equipamentos de som), como mostrado pela **Figura 14**.

Quadro 3 - Características do LED-UV.

Propriedades	Valores
Potência (mW)	5
λ_{max} (nm)	365-370
Fluxo luminoso (lm)	5-8
Tensão de trabalho (V)	7-8 DC
Ângulo de iluminação (graus)	140

Este sistema foto-reator era posicionado diretamente sobre uma cubeta de quartzo (1,00 cm de caminho ótico e volume total de 4,5 mL), contendo a solução/suspensão a ser analisada. Para minimizar a interferência da radiação do LED-UV no sistema de detecção do espectrofotômetro, revestiu-se a cubeta com fita adesiva preta na sua parte superior, como ilustrado na **Figura 14**.

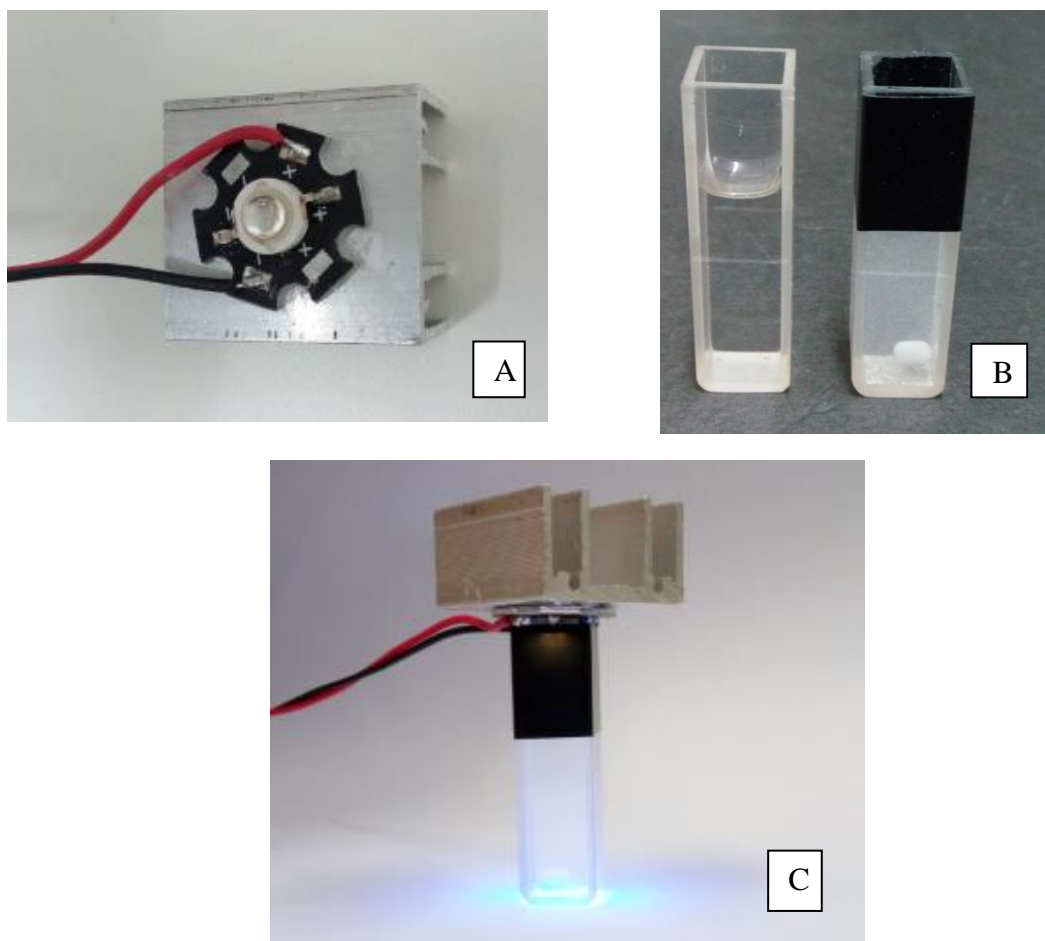


Figura 14 - A) Sistema de LED-UV; B) cubeta de quartzo comum e a adaptada com fita preta contendo catalisador e a barra metálica no seu interior e C) LED-UV ligado e posicionado sobre a cubeta.

Para controle de temperatura e agitação da amostra acoplou-se um sistema Peltier com sistema de agitação magnética. Além disso, montou-se um sistema de resfriamento externo da cubeta com circulação de água e manteve-se um ventilador sobre o dispositivo LED-UV.

2.3.3.2 Experimentos com LED-UV

A) Fotólise

Colocou-se 3,0 mL de solução de AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L), com o pH previamente regulado em 7,0 em uma cubeta de quartzo com a parte superior revestida com fita adesiva preta. Posicionou-se o sistema LED-UV sobre a cubeta e irradiou-se a amostra simultaneamente à obtenção dos espectros UV-Vis no espectrofotômetro UV-Vis Cary-50, monitorando o intervalo entre 200 a 400 nm e intervalo entre obtenção de espectros de 1 ou 5 min.

B) Fotocatálise Heterogênea

B.1) Preparo das amostras: Colocou-se quantidade determinada de ZnO, de 0,50 a 7,50 mg (aferido em balança analítica com incerteza de $\pm 0,00001$ g) em 3,0 mL de solução de AS ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L), previamente regulada a pH 7,0, em um béquer de 25 mL. Agitou-se vigorosamente e transferiu-se o volume desejado dessa suspensão para uma cubeta já contendo certo volume da solução de AS, de modo a que o volume total fosse 3,0 mL. Realizou-se o procedimento desta forma para facilitar a pesagem do ZnO, com precisão.

B.2) Irradiação e análises espectrais: Após o preparo da amostra, manteve-se o sistema sob agitação no escuro por 30 min a fim de estabilizar possíveis processos de adsorção, antes de se iniciar a irradiação com o LED-UV. Obtiveram-se os espectros de absorção no intervalo de 200 a 400 nm, com irradiação simultânea do LED-UV e intervalo de obtenção dos espectros de 1 a 5 min. Realizou-se o tratamento das curvas cinéticas monitoradas em 297 nm, corrigidas pela linha base, com modelo de primeira ordem (Eq. 12).

CAPÍTULO 3 - Resultados e discussões

1 Síntese e caracterização dos catalisadores

A composição, estrutura e morfologia de catalisadores representa um referencial importante para a previsão de seu comportamento em sistemas fotocatalíticos. Esses fatores dependem também das metodologias de síntese empregadas na obtenção dos catalisadores de ZnO suportados em zeólitas: por impregnação úmida e deposição, que são descritas a seguir.

1.1 Composição

Na técnica de impregnação úmida para a inserção de ZnO nas zeólitas utiliza-se um grande volume de solução em relação ao volume de poros onde a impregnação ocorre por difusão ou molhamento (SCHMAL, 2011). Na escolha do precursor a preferência foi usar sal de nitrato de zinco porque este é bastante solúvel em água e gera produtos voláteis que são facilmente removidos durante o tratamento térmico (SCHMAL, 2011).

Nas sínteses de catalisadores por impregnação úmida, realizou-se a decomposição do nitrato de zinco, a 500°C por 5 h em ambiente oxidante, como ilustrado pela **Eq. 21**. Evitou-se temperaturas maiores que 500°C para minimizar efeitos de sinterização e conseqüentemente drásticas reduções da área específica.



Nas quantidades utilizadas a solubilidade do nitrato de zinco foi maior em meio ácido. Por isso, infere-se que o meio levemente ácido facilita a difusão do sal de zinco para o interior dos poros dos suportes zeolíticos e, ao se decompor, formar ZnO distribuído superficialmente de forma mais homogênea em relação ao meio neutro. Dessa forma, a maior parte dos resultados apresentados a seguir são os obtidos por impregnação úmida em síntese ácida.

A quantificação do teor real de zinco nos catalisadores foi realizada por espectroscopia de absorção atômica de chama em 213,9 nm por ser a região mais sensível para o intervalo de concentrações testado, resultando nas porcentagens reais de ZnO impregnados conforme **Tabela 1**.

Tabela 1 - Porcentagens experimentais de ZnO nos catalisadores obtidos por impregnação úmida, sendo 5 e 10 % de ZnO os valores intencionados.

	5% ZnO	10% ZnO
NaA	5,80	12,25
NaY	6,50	13,21
USY	5,73	12,92

Conforme **Tabela 1**, os teores reais de ZnO nos catalisadores obtidos por impregnação úmida são ao redor de 6% e 13%. Acredita-se que essa variação em relação aos valores de início planejados (5% e 10%) possa ser explicada pela(o):

(i) dificuldade de eliminação de água das zeólitas antes da síntese, indicando que mesmo com processos intensos de secagem, ainda havia água junto das zeólitas no momento da pesagem. Nesse caso, a secagem das zeólitas a 110°C por 2 h pode não ter sido suficiente para a remoção total da água; e

(ii) relativo processo intenso de secagem do nitrato de zinco hexahidratado, com ocorrência de perda de água de hidratação ou umidade secundária.

Ambos os fatores mencionados acima maximizam a proporção mássica de zinco em relação às zeólitas, elevando o percentual de ZnO. Porém, deve-se atentar que no caso da calcinação não resultar em conversão completa de $Zn(NO_3)_2$ em ZnO leva-se a presença de íons Zn^{2+} no material, sendo que a técnica empregada não possibilita distingui-los. No entanto, acredita-se que a amostra submetida altas temperaturas e por tempo prolongado (500°C por 5h, condições usuais empregadas) (SCHMAL, 2011) deve levar a uma boa conversão.

Adicionalmente, em termos de representação, mesmo com esses valores experimentais de teores de ZnO manteve-se as nomenclaturas dos catalisadores expressando a porcentagem teórica de ZnO no suporte zeolítico. Assim, por exemplo, o

catalisador 5NaA é aquele que teve a síntese planejada para 5% de ZnO na zeólita A com sódio (Na) como cátion de compensação.

Para os catalisadores suportados obtidos via deposição não se efetuaram análises do teor de ZnO nas zeólitas pelo fato da deposição ter sido direta a partir de quantidades conhecidas do óxido.

1.2 Determinação de Zn extraível

No preparo dos catalisadores obtidos por impregnação úmida, tem-se primeiro a incorporação de nitrato de zinco na superfície do suporte para a posterior decomposição em ZnO, mediante calcinação. Visando avaliar se a transformação do Zn^{2+} em ZnO foi completa, e se não ocorreu simples troca iônica entre o Zn^{2+} e os íons Na^+ da superfície zeolítica, determinou-se a dosagem de Zn extraível em suspensões aquosas dos catalisadores. Os resultados estão apresentados na **Tabela 2**, expressos em termos de ZnO.

Tabela 2 - Dosagem de ZnO extraível dos catalisadores a 10% nas zeólitas NaA, NaY e USY preparados por impregnação úmida e condição ácida.

Suporte	ZnO extraível (%)	ZnO remanescente (%)
NaA	0,13	9,87
NaY	0,07	9,93
USY	0,07	9,93

Pela **Tabela 2**, verifica-se que para os três catalisadores analisados (10NaA, 10NaY e 10USY), as perdas de ZnO por solubilização em água foram iguais ou menores que 0,13%, indicando que a quantidade de íons Zn^{2+} remanescentes (não convertidos em ZnO) foi bastante baixa.

1.3 Difractometria de raios-X (DRX)

1.3.1 DRX do ZnO puro (não suportado nas zeólitas)

A técnica de difração de raio X (DRX) permitiu avaliar a estrutura cristalina dos materiais. Conforme mostrado na **Figura 15**, o ZnO puro apresenta três sinais de difração 2θ em $31,8^\circ$, $34,4^\circ$ e $36,2^\circ$ com intensidades relativas de 0,64, 0,36 e 1,00 respectivamente que correspondem à principal estrutura cristalina do ZnO, a wurtzita.

1.3.2 DRX dos catalisadores obtidos por impregnação úmida (meio ácido)

Na **Figura 15** também estão apresentados os difratogramas para o ZnO suportado em NaA obtidos por impregnação úmida. Nos dois catalisadores suportados 5NaA e 10NaA, verifica-se qualitativamente a manutenção da cristalinidade do material dada a presença dos dois sinais do ZnO ($31,8^\circ$ e $36,2^\circ$) aliado ao sinal em $34,4^\circ$ que se sobrepõe ao da zeólita NaA (ou seja zeólita A sem ZnO) resultando em alargamento do pico.

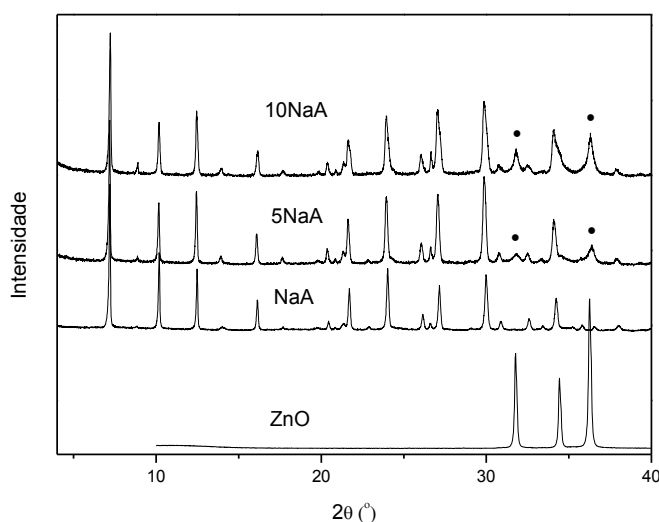


Figura 15 - Difratogramas dos catalisadores de ZnO suportados em NaA, obtidos por impregnação úmida, e ZnO comercial. O símbolo • indica os sinais do ZnO.

Nos catalisadores de ZnO suportado em NaY e USY, cujos difratogramas estão apresentados na **Figura 16**, verificou-se a manutenção qualitativa da estrutura cristalina das zeólitas com seus sinais característicos. No entanto, a ausência dos sinais de difração de raios-X do ZnO indica que este óxido pode ter sido formado em tamanhos

de cristais muito pequenos, os quais não são detectados pela técnica de raio-X (abaixo do limite de detecção).

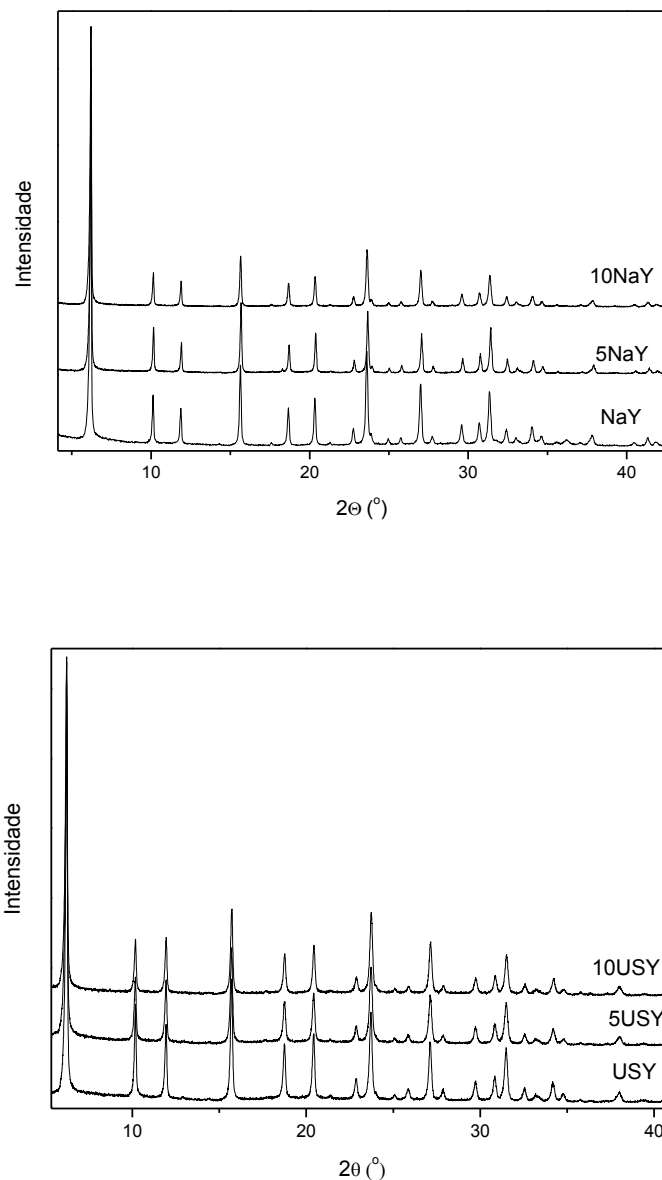


Figura 16 - Difratomogramas dos catalisadores de ZnO suportados em NaY e em USY obtidos pela técnica de impregnação úmida.

O fato do diâmetro dos poros das zeólitas faujasíticas (7,4 Å) ser maior em relação ao da zeólita A (4,1 Å) (BRECK, 1974) permite uma maior entrada da solução do precursor $Zn(NO_3)_2$ nas cavidades das zeólitas Y e USY com consequente cristalização ocorrendo quase que na totalidade nas paredes internas dos poros produzindo cristais muito pequenos, o que explica a ausência dos sinais do ZnO nos difratogramas. Já na zeólita NaA, por ter cavidade de menor diâmetro, a difusão se torna

menor e a cristalização ocorre tanto na região interna quanto na superfície externa. Esses aspectos serão discutidos mais adiante nas técnicas de imagem (microscopias).

1.3.3 DRX dos catalisadores obtidos por deposição direta de ZnO:

Na **Figura 17** estão apresentados os difratogramas dos catalisadores 10NaY, 10USY e 10NaA sintetizados pelo método da deposição.

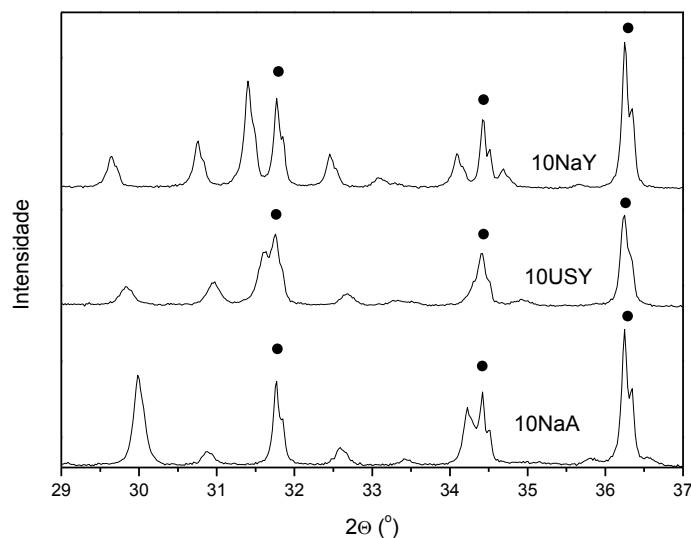


Figura 17 - Difratogramas dos catalisadores 10NaY, 10USY e 10NaA sintetizados pelo método da deposição. O símbolo • indica os sinais do ZnO.

Diferentemente dos catalisadores obtidos por impregnação úmida, todos os obtidos por deposição apresentam os difratogramas com os sinais do ZnO bem evidenciados em $31,8^\circ$, $34,4^\circ$ e $36,2^\circ$. Diante deste resultado, sugere-se que esses catalisadores apresentam cristais de ZnO maiores na superfície externa dos suportes, o que é justificado pela condição de síntese a partir de cristais de ZnO comercial.

1.4 Espectroscopia ATR-FTIR

Com os espectros de infravermelho, obtém-se informações sobre o estado cristalino do suporte e atribuição dos modos de vibração do material. Com o uso da técnica de ATR-FTIR, realiza-se caracterizações de superfície bastante importantes, uma vez que nesta técnica ocorre penetração da radiação em 1 ou 2 micrometros da superfície.

1.4.1 ATR-FTIR do ZnO puro (não suportado nas zeólitas)

Na **Figura 18** está apresentado o espectro de ATR-FTIR do ZnO comercial da marca Sigma Aldrich. Por essa figura, nota-se espectro alargado de 300 a 600 cm^{-1} . A absorção mais intensa do ZnO ocorre em 380 cm^{-1} (aprox. 5% de transmitância), na região limite do monitoramento por ATR-FTIR, com um ombro na região de 500 cm^{-1} .

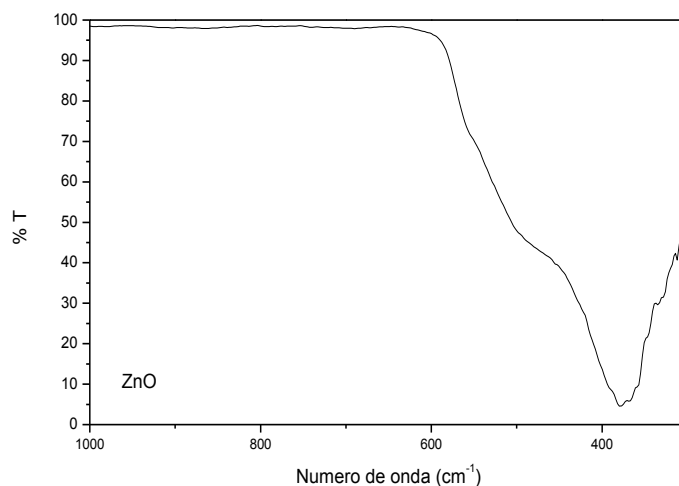


Figura 18 - Espectro de ATR-FTIR de ZnO comercial (Sigma Aldrich) não suportado.

1.4.2 ATR-FTIR das zeólitas puras (sem ZnO)

A atribuição das bandas de vibração no infravermelho médio das zeólitas (suportes) estudadas neste trabalho está apresentada na **Tabela 3**. As frequências de vibração de zeólitas podem ser divididas em dois grupos: (i) aquelas devidas a vibrações internas dos grupos TO_4 que são unidades primárias de estrutura e que não são sensíveis a outras vibrações; (ii) vibrações que podem ser relacionadas a ligações entre tetraedros (BRECK,1984). Embora os ambientes tetraédricos na estrutura zeolítica sejam diferentes, a frequência vibracional representa a composição média. As diferenças entre os números de onda experimentais e teóricos ocorrem provavelmente pelas diferenças entre as razões Si/Al dos materiais de referência usados na literatura e os utilizados neste trabalho.

Com os espectros de infravermelho é possível calcular a razão Si/Al para zeólitas faujasitas, como a NaY e USY (SOHN et al., 1986). A razão Si/Al determinados para esses suportes puros está apresentada na **Tabela 4**, a partir da **Eq.16** e **Eq. 17**.

Tabela 3 - Atribuição das bandas de vibração no infravermelho médio das zeólitas A, Y e USY, em cm^{-1} .

Zeólita A		Zeólita Y		Zeólita USY		Atribuição
Exp.	Ref. ^a	Exp.	Ref. ^a	Exp.	Ref.	
981	995 <i>s</i>	1011	1005 <i>s</i>	1040	ND	Estiramento assimétrico
1100, 1054	1090 <i>vwsh</i> , 1050 <i>vwsh</i>	1147	1130 <i>msh</i>			
666	660 <i>vw</i>	797, 725	784 <i>m</i> , 714 <i>m</i>	810	ND	Estiramento simétrico
558	550 <i>ms</i>	585, 498	572 <i>m</i> , 500 <i>wsh</i>	587	ND	Duplas ligações
460	464 <i>m</i>	460	455 <i>ms</i>	452	ND	Deformação T-O

^aBRECK, 1984. ND: Não disponível.

vw: very weak; *m*: medium; *ms*: medium strong; *s*: strong;

sh: shoulder; *vwsh*: very weak shoulder; *wsh*: weak shoulder; *msh*: medium shoulder.

Tabela 4 - Determinação das razões Si/Al das zeólitas faujasitas obtidas a partir dos espectros ATR-FTIR.

Zeólita	μ_2 (cm^{-1})	N_{Al}	Razão Si/Al
NaY	795	44,1	3,3
USY	810	29,0	5,6

Em que μ_2 refere-se ao número de onda (cm^{-1}) característico do estiramento simétrico das vibrações externas da banda contida no intervalo 750-820 cm^{-1} . N_{Al} refere-se ao número de alumínio da rede.

Da **Tabela 4**, verifica-se que a razão Si/Al do NaY é ligeiramente maior em relação ao intervalo comum (de 1,5 a 3,0), refletindo perda por desaluminação; e a da USY satisfaz a condição de razão maior que 3,0. Para comparações, outro método que poderia ser aplicado para a determinação da a razão Si/Al é a digestão da amostra com posterior quantificação de Si e Al por absorção atômica.

1.4.3 ATR-FTIR dos catalisadores obtidos por impregnação úmida (meio ácido)

Na **Figura 19** estão apresentados os espectros de ATR-FTIR da zeólita NaA e dos catalisadores 5NaA, 10NaA obtidos por impregnação úmida. Nota-se que as bandas de transmitância são muito parecidas entre eles, inclusive em intensidades, o que denota poucas alterações na estrutura zeolítica. Nota-se também que há um aumento do sinal na região de 400 cm^{-1} , mostrando a presença de ZnO na estrutura, devido a influência da banda em 380 cm^{-1} anteriormente mencionada.

Além disso, segundo LIM e RYU (2009), a banda observada na região de 1400 cm^{-1} reflete a interação entre o ZnO e a superfície zeolítica em ambos catalisadores suportados, como já proposto na análise por difratometria de raios X.

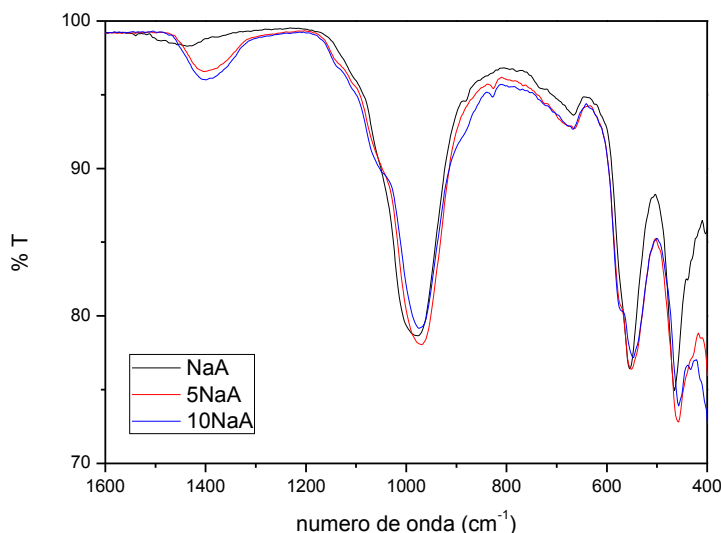


Figura 19 - Espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores de 5% e 10% de ZnO em zeólita A, obtidos por impregnação úmida.

Na **Figura 20** estão apresentados os espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores 5NaY e 10NaY. Neste caso, verifica-se a presença da banda em 1400 cm^{-1}

cm^{-1} apenas para o catalisador 10NaY, indicando que neste catalisador parte do ZnO foi formado na superfície externa do catalisador como cristais maiores.

De acordo com a **Figura 20**, ocorre diminuição de todas as bandas de transmitância com o aumento do teor de ZnO. Essa perda de transparência (diminuição da transmitância), reflete a incorporação do ZnO nos microporos, com a manutenção da estrutura zeolítica.

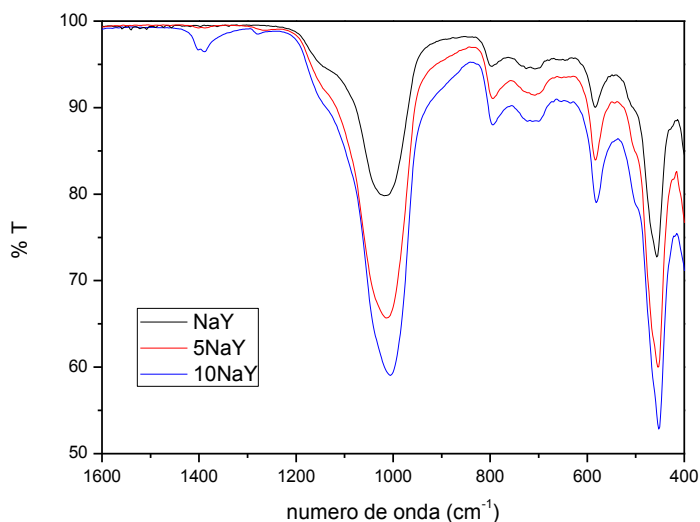


Figura 20 - Espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores de 5% e 10% de ZnO em zeólita Y, obtidos por impregnação úmida.

O fato do difratograma do catalisador 5NaY não apresentar sinais de ZnO pode ser indicativo de que o tamanho dos cristalitos de ZnO serem menores que 20 nm, próximo ao limite de detecção da técnica. No catalisador 5NaY, como o teor de ZnO é baixo, pode ter ocorrido a formação de cristais ainda menores, justificando a ausência de sinais por DRX e ATR-FTIR.

Na **Figura 21** apresentam-se os espectros de ATR-FTIR dos catalisadores suportados em zeólita USY por impregnação úmida. Percebe-se que o perfil espectral dos três sistemas é idêntico, sem alterações na posição das bandas de transmitância. Este fato sugere que a estrutura zeolítica foi mantida e que não há sinais evidentes de impregnação com ZnO. Porém, a redução da transmitância da amostra com o aumento da porcentagem de ZnO sugere que o ZnO tenha sido incorporado na matriz microporosa, como cristalitos de tamanhos na escala nanométrica.

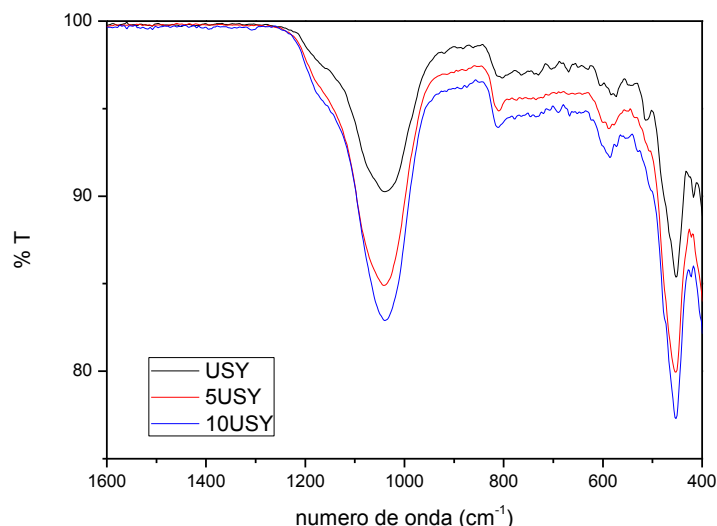


Figura 21 - Espectros de ATR-FTIR do suporte puro e dos catalisadores de 5% e 10% de ZnO em zeólita USY, obtidos por impregnação úmida.

Ainda para zeólitas faujasitas, a cristalinidade dos catalisadores pode ser avaliada quantitativamente pela **Eq. 18** proposta por MARTINS (1988), apresentada no item Materiais e Métodos, cujos valores estão apresentados na **Tabela 5**. A porcentagem de cristalinidade normalizada indica qual a influência dos materiais impregnados em relação ao suporte puro.

Tabela 5 - Porcentagem de cristalinidade para os catalisadores faujasíticos, NaY e USY.

	NaY	5NaY	10NaY	USY	5USY	10USY
	585, 460 cm⁻¹			587, 452 cm⁻¹		
%T 550 cm ⁻¹	0,900	0,839	0,853	0,958	0,939	0,922
%T 450 cm ⁻¹	0,727	0,599	0,618	0,855	0,800	0,773
Abs 550 cm ⁻¹	2,045	2,076	2,069	2,019	2,027	2,035
Abs 450 cm ⁻¹	1,138	2,223	2,209	2,068	2,097	2,112
% cristalinidade	682,2	312,4	313,5	330,5	326,4	325,1
% cristalinidade ⁽¹⁾	100	45,8	46,0	100	98,8	98,4

⁽¹⁾ Normalizada pelo suporte puro.

T: transmitância e Abs: intensidade de absorção

A porcentagem de cristalinidade é um valor relativo que pode ser maior ou menor que 100% por quantificar a cristalinidade em termos relativos ao material de referência (suporte puro). Nesse sentido, MARTINS (1988) convencionou a cristalinidade de 100% para a zeólita escolhida como referência e os valores encontrados para os catalisadores suportados são comparativos a ela. A porcentagem de cristalinidade calculada diretamente por seu método apenas permite uma avaliação comparativa entre os materiais após processos físico-químicos (MARTINS, 1988). Ressalta-se neste caso que esta discussão envolve apenas a cristalinidade das zeólitas (suporte) e não da fase ativa (ZnO), analisada pelos picos nos difratogramas de raios-X.

A impregnação de ZnO na zeólita Y promove drástica redução da porcentagem de cristalinidade com retenção de 46,0% da cristalinidade inicial. No entanto para a zeólita USY a impregnação praticamente não alterou esta cristalinidade em relação ao suporte puro provavelmente pelo pequeno tamanho dos cristalitos de ZnO decorrentes principalmente da sua quase total localização interna ao poro, cujo volume é reduzido (como será demonstrado nos experimentos de análise textural).

1.4.4 ATR-FTIR dos catalisadores obtidos por deposição direta do ZnO

Na **Figura 22** estão apresentados os espectros no infravermelho dos catalisadores 10USY, 10NaY e 10NaA obtidos por deposição.

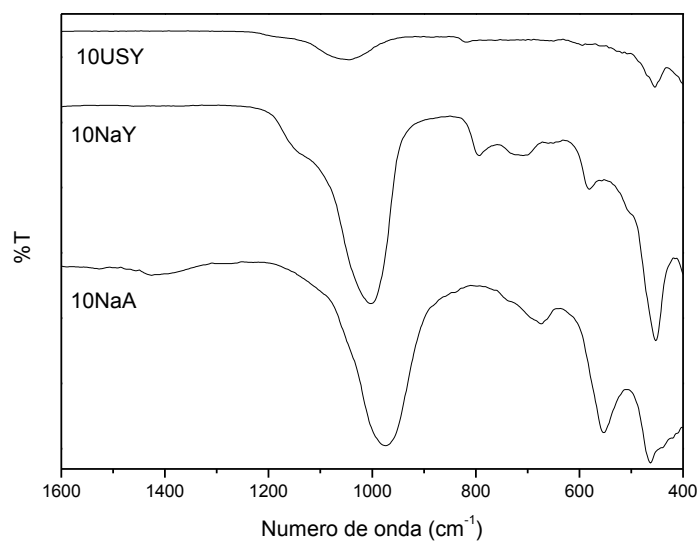


Figura 22 - Espectros ATR-FTIR dos catalisadores 10USY, 10NaY e 10NaA obtidos por deposição direta do ZnO.

Pela **Figura 22**, verifica-se que o catalisador 10NaA apresenta pequeno sinal na região de 1400 cm^{-1} . A presença desse sinal, assim como observado no catalisador 10NaA preparado por impregnação úmida indica que a zeólita A tem interações mais intensas com o ZnO do que os outros suportes zeolíticos testados (LIM;RYU, 2009).

1.5 Espectroscopia Raman

Os espectros RAMAN dos catalisadores suportados em NaA foram obtidos apenas para aqueles sintetizados via impregnação úmida (meio ácido) e estão apresentados na **Figura 23**. Nota-se que o ZnO puro apresenta um sinal em 460 cm^{-1} . A zeólita NaA apresenta sinal característico em 500 cm^{-1} . Já os catalisadores 5NaA e 10NaA não apresentam o sinal característico do ZnO em 460 cm^{-1} . Porém, a ausência desse sinal pode ser atribuída a “nanoclusters” de ZnO, detectáveis apenas com teores de ZnO muito maiores (CHEN et al., 2004). De qualquer forma os espectros apresentam um sinal bastante intenso em 1060 cm^{-1} , indicativo de interações entre o ZnO e os grupos superficiais da zeólita.

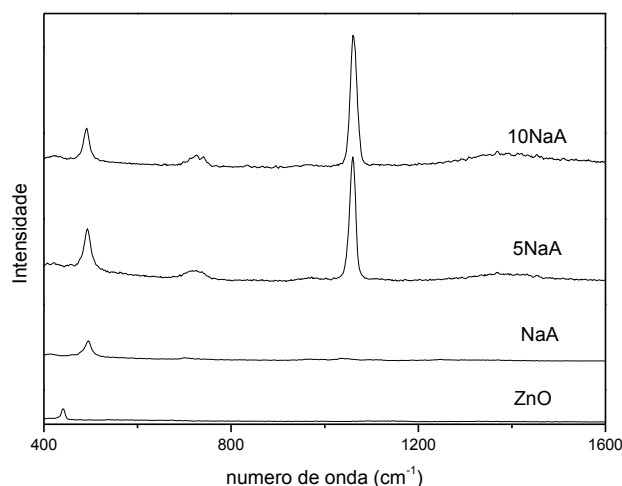


Figura 23 - Espectro RAMAN dos catalisadores suportados via impregnação úmida em zeólita NaA.

Na **Figura 24** estão apresentados os espectros RAMAN dos catalisadores suportados em zeólita NaY e USY por impregnação úmida (meio ácido). Nota-se grande quantidade de ruídos nos espectros devido à alta fluorescência das amostras com a fonte de excitação utilizada (789 nm).

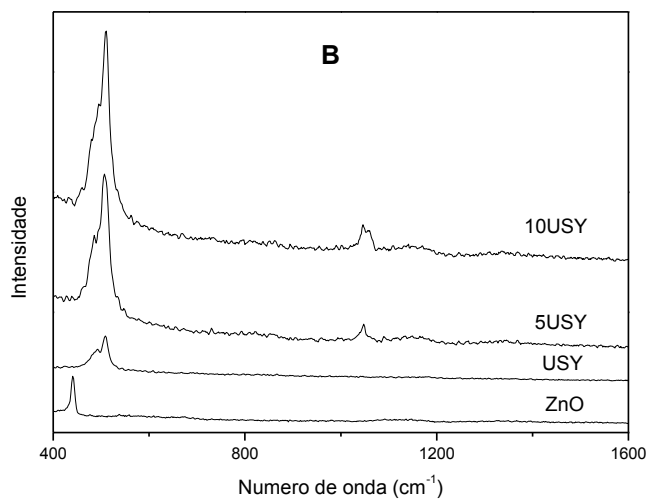
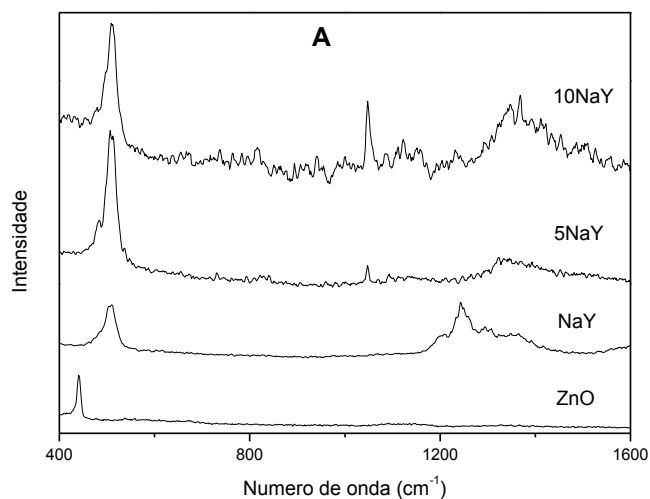


Figura 24 - Espectros RAMAN dos catalisadores suportados em zeólita NaY (A) e USY (B) obtidos por impregnação úmida.

Nos espectros da 5NaY, 10NaY, 5USY e 10USY verifica-se o sinal em 1060 cm^{-1} , tal como encontrado nos catalisadores suportados em zeólita A, indicativo da incorporação de ZnO nos catalisadores, na parte externa ou interna (canais) do suporte.

1.6 Análises de microscopia de transmissão (MET)

Na **Figura 25** estão apresentados as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 10NaA obtida por impregnação úmida. A figura confirma a

estrutura zeolítica cúbica tradicional para a zeólita A. Em sua superfície, pela **Figura 25**, nota-se a presença de estruturas cristalinas pontiagudas atribuídas ao ZnO formadas a partir do processo de impregnação. Estima-se que o diâmetro de cada um dos pequenos agregados de ZnO seja da ordem de 10 a 20 nm e estes estão plenamente distribuídos pela superfície do suporte zeolítico.

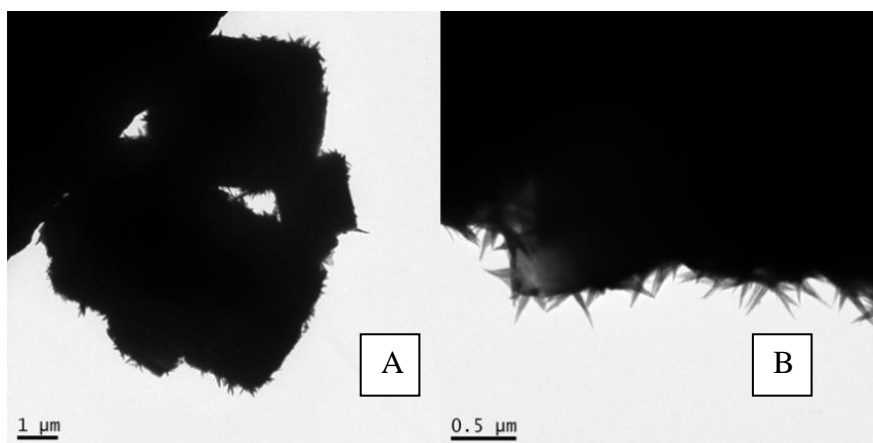


Figura 25 - Micrografias do 10NaA obtido por impregnação úmida (meio ácido) em duas ampliações diferenciadas: 1 µm (A) e 0,5 µm (B).

Na **Figura 26A** está apresentada a micrografia do catalisador 10NaY, cuja característica é bem diferente em relação ao das 10NaA (**Figura 25**). Nota-se um agregado de ZnO distribuído entre a parte interna e externa da zeólita, indicando que parte do ZnO incorporou-se ao interior da estrutura dos microporos da zeólita Y (região mais escura) e apenas pequena fração de ZnO encontra-se disponível na superfície. Este comportamento obtido assemelha-se aos reportados na literatura (FERESHTEH et al., 2013; LIM; RYU, 2009).

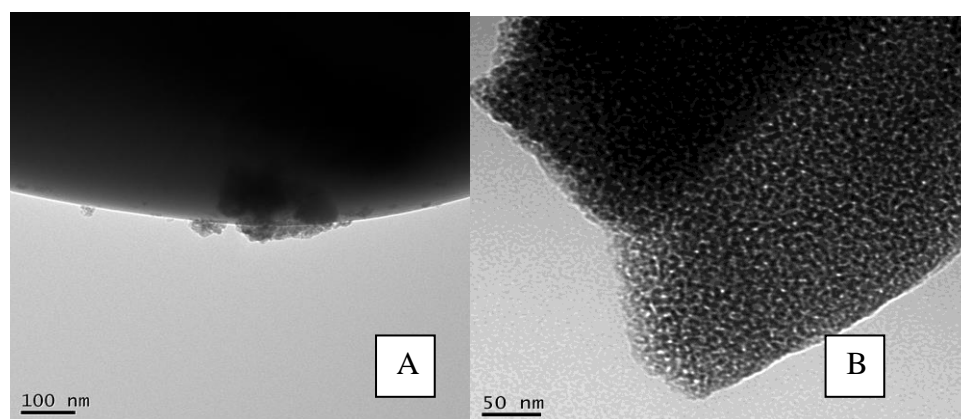


Figura 26 - Micrografias de MET dos catalisadores: 10NaY (A) e 10USY (B) ambos por impregnação úmida (meio ácido).

Na **Figura 26B**, tem-se a micrografia do catalisador 10USY obtido por impregnação úmida. Neste, percebe-se que o ZnO penetrou na estrutura zeolítica e não se cristalizou na superfície externa. Pela imagem, propõe-se que o ZnO foi cristalizado no interior dos microporos, confirmando o proposto nos resultados de difratometria de raios-X.

O estudo da incorporação do ZnO em zeólita USY pode ser melhor detalhado com o uso de técnicas como espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), MET de alta resolução e microtomografia/nanotomografia de raios-X para a visualização dos canais, a serem realizados em trabalhos futuros.

1.7 Análise textural

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ gasoso para os catalisadores suportados em zeólitas NaY e USY estão apresentadas na **Figura 27**, descritas pelas curvas do volume (V) de gás nitrogênio adsorvido-dessorvido a 77K, em função da pressão relativa (P/P₀).

Nas curvas da **Figura 27**, verifica-se que o processo de adsorção-dessorção de N₂ é reversível e sem histerese. No caso presente, o formato das isotermas é o do tipo-I, característico de sólidos microporosos com pequena área externa (IUPAC, 1985). O formato das curvas coincidentes entre os catalisadores suportados e as zeólitas puras sugere que a textura da zeólitas se mantém após a incorporação de ZnO.

A partir das isotermas apresentadas na **Figura 27**, aplicou-se a equação de BET para o cálculo de área específica, mesmo sabendo que ela apresenta limitações para o estudo de materiais com alta microporosidade (SING, 2001; MAGGS, 1952; PONCELET;JACOBS;GRANGE, 1998), pois é bastante usada como método padrão para a avaliação de parâmetros texturais de catalisadores (BAE;YAZAYDIN;SNURR, 2010).

Dentre as limitações da equação BET, destacam-se: (1) reduzida acessibilidade do nitrogênio na superfície interna, decorrentes do tamanho molecular; (2) demora para alcançar o equilíbrio pela dificuldade de difusão das moléculas do gás pelos microporos; (3) limitação na descrição de monocamadas em materiais porosos; (4) desigualdade na estrutura de cada monocamada em toda extensão da superfície; (5) adsorção muito intensa para corresponder apenas a monocamada mesmo em valores de p/p₀ muito baixos.

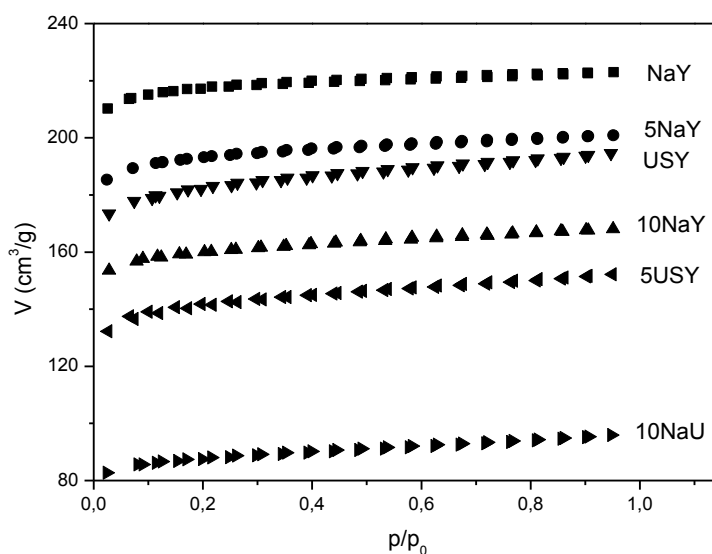


Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por impregnação úmida.

De acordo com a **Tabela 6** as áreas específicas BET das zeólitas NaY e USY (ambas sem ZnO) foram respectivamente de 646,6 m²/g e 530,1 m²/g, ou seja bastante elevadas. No estudo de zeólitas, costuma-se apresentar as áreas específicas juntamente com a constante C da equação de BET. Usualmente, os valores da constante C são positivos uma vez que estes estão relacionados à exponencial do calor de condensação capilar (LADAVOS et al., 2012). Porém, os valores encontrados para C em zeólitas costumam ser negativos, em decorrência da faixa de p/p₀ avaliada (0,05 a 0,35) e limitações do método de análise para zeólitas. Em alguns casos, com equipamentos bastante precisos, pode-se encontrar positivos valores da constante C quando analisados valores de p/p₀ bastante pequenos.

Pela análise da **Tabela 6**, com a impregnação de ZnO, as zeólitas NaY e USY sofreram diminuição da área específica, tal como já descrito na incorporação desse óxido em outras zeólitas: ZSM-5, NaY, beta (SUBBARAO;SUBRAHMANYAM, 2002) e nano-clinoptilolita (NEZAMZADEH-EJHIEH;KHORSANDI, 2014).

Verifica-se que a impregnação com ZnO diminui ambas áreas, de microporos (interna) e superfície externa, devido à localização de partículas de ZnO nessas duas regiões (TAKAI-YAMASHITA et al 2016). Aliado aos resultados de microscopia, a análise textural indica diminuição da área e volume de microporos e bloqueio dos

microporos. Para a zeólita USY, as diminuições percentuais desses dois parâmetros são mais acentuadas provavelmente porque o ZnO preenche mais intensamente os seus poros, uma vez que seu volume inicial de microporos é menor ($0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ em comparação a $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, do material puro).

Tabela 6 - Análise textural dos catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por impregnação úmida, com fisiossorção de N_2 .

	Área específica (m^2/g)	C_{BET}	Área _{micro} (m^2/g)	Área _{ext} (m^2/g)	V _{micro} ($10^{-1} \times \text{cm}^3/\text{g}$)	d _{poro} (meso) (Å)
Método	BET	BET	t-plot	t-plot	t-plot	BJH
NaY	646,6	-38,0	601,1 (100%)	45,5	3,2 (100%)	30,62
5NaY	554,3	-27,2	509,8 (85%)	44,5	2,8 (87%)	30,60
10NaY	417,8	-20,6	382,1 (64%)	35,7	2,3 (72%)	30,60
USY	530,1	-29,9	464,5 (100%)	65,7	2,5 (100%)	30,72
5USY	426,7	-40,6	368,9 (79%)	57,6	1,9 (76%)	30,70
10USY	258,5	-33,8	223,6 (48%)	34,9	1,2 (48%)	30,60

Como se nota pela **Tabela 6**, houve a manutenção do diâmetro de mesoporos (de natureza secundária) em cerca de 30 \AA (ou 3 nm), independente da quantidade de material impregnado. A ação catalítica geral de zeólitas frente a moléculas pequenas depende principalmente de sua microporosidade, e no caso de moléculas grandes é mais influenciada pela área externa, uma vez que esses tipos de moléculas não conseguem penetrar nos microporos. Porém, pensando em aplicações fotocatalíticas, os mesoporos podem ser importantes para permitir a difusão e o transporte de substratos e os microporos, favorecer o acúmulo de moléculas de água e aumentar a formação de radicais hidroxilo, atuando como sítios auxiliares à fase ativa (ZnO).

Para a zeólita NaA (sem ZnO) a área específica foi estimada em $11,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e está em boa concordância com os valores obtidos na literatura de $9,20 \text{ m}^2/\text{g}$ (LOIOLA *et al.*,

2012) e $11,2 \text{ m}^2/\text{g}$ (GHASEMI *et al.*, 2016), mensurados pelo mesmo método pela fisiossorção de N_2 . A menor área específica da zeólita NaA em relação à NaY e USY pode ser explicada pelo menor volume da sua célula unitária (estrutura cristalina LTA, 1.870 \AA^3), em relação à estrutura faujasita (FAU) da NaY e USY (15.014 \AA^3) (BRECK, 1974).

Para os catalisadores ZnO/zeólitas preparados pelo método da deposição as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão apresentadas na **Figura 28** enquanto que os parâmetros texturais estão apresentados na **Tabela 7**, abaixo.

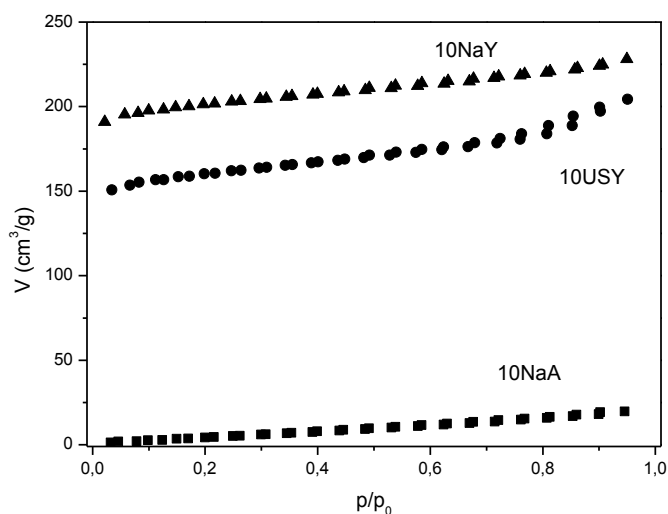


Figura 28 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por deposição.

Tabela 7 - Análise textural dos catalisadores de ZnO suportados em zeólitas NaY e USY obtidos por deposição, com fisiossorção de N_2 .

	Área específica (m^2/g)	C_{BET}	Área _{micro} (m^2/g)	Área _{ext} (m^2/g)	V_{micro} ($10^{-1} \times \text{cm}^3/\text{g}$)	d_{poro} (meso) (Å)
Método	BET	BET	t-plot	t-plot	t-plot	BJH
10NaA	23,5	8,1	0	23,5	0	30,6
10NaY	578,8	-33,4	498,5	80,3	2,8	37,8
10USY	411,5	-19,6	327,9	83,5	2,1	37,8

O método de fisiossorção com N₂ tem se mostrado pouco preciso para a determinação de área superficial em espécies com tamanho de poros muito pequenos, como é o caso da zeólita A. Além disso, o cátion de compensação afeta a abertura dos poros, bloqueando-os ou mantendo-os disponíveis. Como o íon sódio tem um pequeno raio de hidratação, ele consegue penetrar nos poros da zeólita A, bloqueando-os. Quando na presença de cátions maiores, p. ex. íon cálcio, como o raio de hidratação é maior, este não consegue penetrar os poros e permanece preferencialmente na superfície externa das zeólitas, deixando os poros mais livres (DU;WU, 2007).

Uma das formas de se melhorar a qualidade dos resultados para os catalisadores suportados em zeólita A é a utilização de CO₂ como gás de fisiossorção. Dióxido de carbono não é recomendado para determinações rotineiras de área específica, porém é particularmente interessante em sistemas de superfícies polares onde processos de quimiossorção são pouco prováveis (GREGG;SING, 1982). As isotermas de CO₂ têm sido propostas para determinação de área BET em que o nitrogênio ou argônio não acessam os microporos (KIM;YOON;BAE, 2016).

Os resultados de área específica BET com sorção de CO₂ para os catalisadores suportados em NaA (via impregnação úmida e via deposição) estão apresentados na **Tabela 8**. Nesse caso, efetuou-se a determinação de área BET pelos métodos de *Single point* e *Multiple points* (SCHMAL, 2011), para comparações.

Tabela 8 - Análises de área específica BET de catalisadores suportados em zeólita A com as isotermas de adsorção de CO₂.

Método	NaA (m²/g)	5NaA Impreg. (m²/g)	10NaA Impreg. (m²/g)	10NaA Depos. (m²/g)
<i>Single point</i>	202,6	4,0	4,9	63,1
<i>Multiple points</i>	199,6	14,3	14,6	73,9

As análises com o equipamento ASAP permitiram a obtenção direta dos dois valores de área BET apresentados para cada sistema na **Tabela 8**. Porém, em nossa discussão, optamos pelos valores de área encontrados com a técnica de *Multiple points*, uma vez que neste método a área específica é obtida a partir do ajuste da equação BET a

vários pontos experimentais (ao invés de um único ponto – *Single Point*), o que torna esses valores mais confiáveis.

Quando se comparam os valores de área BET da zeólita A encontrados com CO₂ e N₂, tem-se a área da zeólita NaA é de cerca de 200 m²/g com CO₂, bem maior em relação ao valor de 11,2 m²/g, encontrado com gás N₂. Isso indica que o CO₂ permitiu avaliar melhor a área específica desse material.

Na comparação dos valores de área específica (CO₂, *Multiple points*) dos catalisadores suportados, percebe-se que houve diminuição da área dos catalisadores 5NaA e 10NaA de 200 m²/g (da zeólita A pura) para aproximadamente 14 m²/g, indicando bloqueio dos poros nesses sistemas.

Na **Tabela 9** estão rerepresentados os valores de área específica dos catalisadores obtidos por deposição e por impregnação úmida, obtidos com os melhores gases de adsorção (N₂ ou CO₂), para comparações.

Tabela 9 - Valores de área BET obtidos pelas isotermas de CO₂ ou N₂ dos suportes e catalisadores suportados preparados pelos métodos de impregnação úmida e deposição. Entre parênteses estão os valores percentuais de redução da área BET em relação à zeólita pura.

Sistema	NaA (CO ₂)	NaY (N ₂)	USY (N ₂)
Zeólita pura	199,6	646,6	530,1
10% ZnO (imp. úmida)	14,6 (-92,7%)	417,2 (-35,5%)	258,5 (-51,2%)
10% ZnO (deposição)	73,9 (-63,0%)	578,8 (-10,5%)	411,5 (-22,4%)

Pela análise da **Tabela 9**, nota-se que as maiores reduções de área BET ocorreram nos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida. Dos catalisadores obtidos por deposição, verifica-se que todos apresentam áreas BET maiores dos que as dos catalisadores impregnados, indicando que os catalisadores obtidos por deposição são mais indicados para aplicações catalíticas.

Para os catalisadores 10NaA, obtém-se área específica cerca de cinco vezes maior quando se utiliza o método de deposição ao invés da impregnação úmida. Além disso, nota-se que o catalisador obtido por deposição apresentou menor redução de área específica em relação à zeólita NaA pura (-63,0%). Ressalte-se ainda que é esta zeólita

(NaA) a que apresenta menor área entre os três tipos de zeólitas puras estudadas e ambos catalisadores 10NaA (impregnação e deposição) apresentam área BET acentuadamente pequena pois nestes a localização do ZnO é pela superfície da zeólita recobrando-a intensamente e deixando poucos sítios do suporte disponíveis à adsorção.

1.8 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

Na **Figura 29** estão apresentados os espectros fotoacústicos dos catalisadores zeolíticos obtidos por impregnação úmida e o espectro do ZnO puro, para comparações. Na **Tabela 10** estão apresentados seus valores de energia do “bandgap”.

Na **Figura 29** nota-se a presença de duas bandas de absorção, uma banda mais estreita com máximo na região de 245 nm e outra banda muito alargada, entre 290 a 360 nm. O valor de “bandgap” encontrado para o ZnO foi de 3,20 eV, condizente com o encontrado na literatura (LEE et al., 2016). Verifica-se também que as zeólitas puras apresentam sinal fotoacústico predominantemente na região do ultravioleta.

Tabela 10 - Valores de energia de “bandgap” (E_g) do ZnO, suportes e dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida (meio ácido). Entre parênteses estão os comprimentos de onda correspondentes, em nanômetros.

% ZnO	E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)
	NaA	NaY	USY
0%	2,97 (417)	4,69 (264)	3,75 (331)
5%	3,20 (387)	3,28 (378)	3,86 (321)
10%	3,16 (392)	3,23 (384)	3,80 (327)

ZnO = 3,20 (387)

Pela **Tabela 10**, tem-se que a zeólita NaA pura (2,97 eV) é a que apresenta o “bandgap” mais próximo ao do ZnO (3,20 eV). Na presença de 5 ou 10% de ZnO, todos os espectros dos catalisadores suportados obtidos por impregnação úmida (meio ácido) aumentam de intensidade e se deslocam para a região do visível.

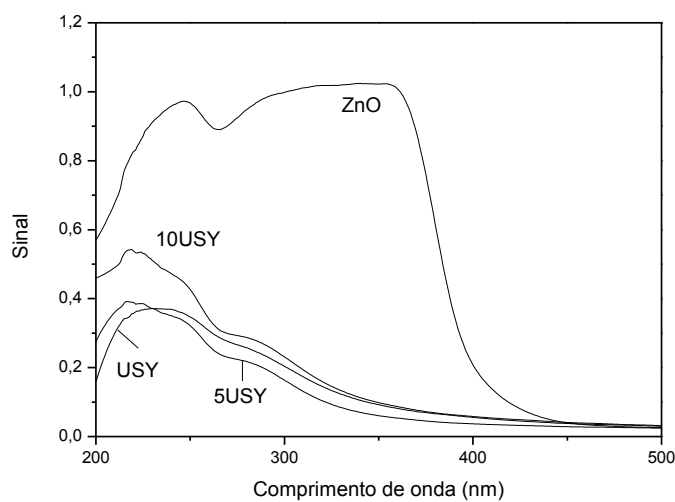
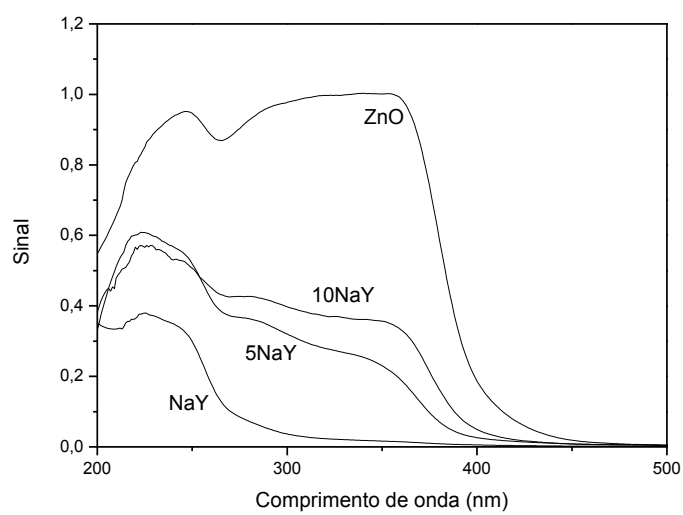
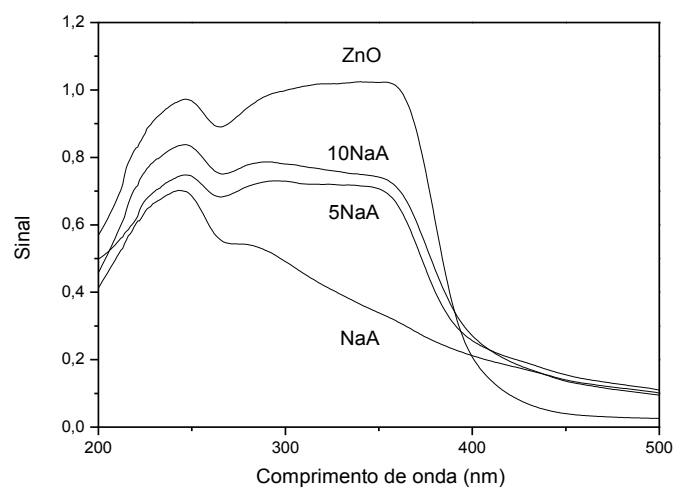


Figura 29 - Espectros de fotoacústica dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida.

De acordo com a **Tabela 10**, os catalisadores 5NaA e 10NaA apresentam valores de “bandgap” bastante próximos ao do ZnO puro, resultado da alta exposição do ZnO na superfície externa da zeólita. Os valores de “bandgap” dos catalisadores suportados em NaY também estão próximos ao do ZnO puro. Este fato provavelmente é decorrente da exposição de uma fração do ZnO na superfície externa e também na superfície das paredes dos microporos, como discutido com os experimentos de microscopia.

Para a zeólita USY, a presença de ZnO não foi suficiente para modificar significativamente seu “bandgap”. Dessa forma, como o ZnO encontra-se predominantemente no interior dos microporos, ele pouco influencia no espectro de absorção fotoacústica do material. Essa proposta também está de acordo com o verificado pelos experimentos de microscopia.

Com relação aos catalisadores sintetizados por deposição, na **Figura 30** estão apresentados os espectros de absorção fotoacústica do 10NaA, 10NaY e 10USY. Por essa figura, nota-se que o perfil dos três catalisadores se assemelha ao do ZnO puro, reflexo da grande exposição da fase ativa (ZnO) na superfície do suporte.

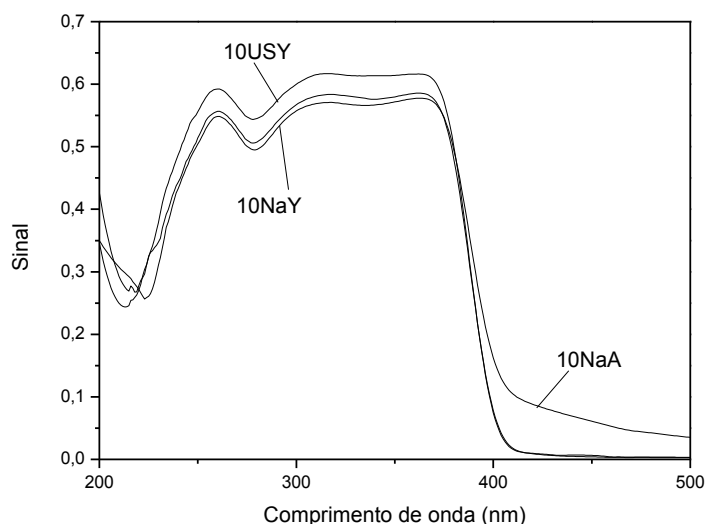


Figura 30 - Espectros de fotoacústica dos catalisadores sintetizados por deposição.

Os valores de “bandgap” estão apresentados na **Tabela 11**. Nota-se que todos os catalisadores apresentaram leve diminuição nos valores de “bandgap” em relação ao ZnO puro (3,20 eV, isto é 387 nm), indicando que tornou-se mais fácil energeticamente se promover a excitação nos catalisadores, o que é favorável à fotocatalise.

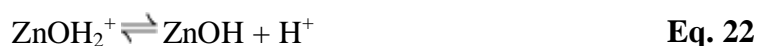
Tabela 11 - Valores de energia de “bandgap” dos catalisadores sintetizados por deposição.

Catalisador	Eg (eV)	λ (nm)
10NaA	3,13	396
10NaY	3,16	392
10USY	3,16	392

Além disso, quando se compara os valores de “bandgap” dos catalisadores sintetizados por impregnação (**Tabela 10**) e por deposição (**Tabela 11**) nota-se que este último favorece a diminuição do “bandgap”, inclusive para o 10USY. Dessa forma, tornou-se evidente que o método de síntese influencia na forma de absorção de luz e, por consequência, nos valores de “bandgap”.

1.9 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH_{pcz} do ZnO puro foi de 8,7 indicando que este óxido apresenta-se carregado positivamente em pH menores que este e negativamente carregado em pH maiores que 8,7. Em meio neutro (pH 7,0), o ZnO encontra-se com excedente de cargas positivas e, por isso, tem boa capacidade de adsorção de substratos aniônicos. Comumente o efeito do pH é correlacionado a equilíbrios ácido base na superfície do óxido semiconductor (BEHNAJADY;MODIRSHAHLA;HAMZAVI, 2006), descrito para o óxido de zinco pelas equações **Eq. 22** e **Eq. 23** abaixo:



Os valores de pH_{pcz} dos suportes e dos catalisadores obtidos por impregnação úmida e deposição estão apresentados na **Tabela 12**. Para os suportes, verifica-se que o pH_{pcz} da zeólita NaA é o maior das três estudadas, igual a 9,4. Em seguida, a zeólita NaY apresenta o pH_{pcz} em 7,3 e finalmente a zeólita USY em 3,1.

O pH_{pcz} de minerais aluminosilicatos, tais como zeólitas, está intimamente relacionado à acidez e à proporção entre Si e Al constituinte de sua estrutura primária. Tal fato está demonstrado na **Tabela 12**, onde os valores de pH_{pcz} das zeólitas sem ZnO seguem a mesma tendência da razão Si/Al.

Tabela 12 - Valores de pH_{pcz} de catalisadores ZnO/zeólitas obtidos por impregnação úmida (meio ácido) e deposição.

	Sistema	pH_{pcz}	Sistema	pH_{pcz}	Sistema	pH_{pcz}
	NaA	9,4 (Si/Al=1) ^a	NaY	7,3 (Si/Al:1,5-3) ^a	USY	3,1 (Si/Al>3) ^b
Imp. Úmida	5NaA	7,9	5NaY	8,0	5USY	4,9
Imp. Úmida	10NaA	7,4	10NaY	8,1	10USY	6,4
Deposição	10NaA	9,0	10NaY	7,8	10USY	4,4

ZnO = 8,7.^aVAN DER WAAL;VAN BEKKUM, 1998.^bCALSAVARA et al., 1996.

A zeólita NaA é a mais básica de todas as estudadas e fica com excesso de cargas positivas em pH abaixo de pH 9,4. Com a incorporação de ZnO na NaA (em ambos métodos, de impregnação úmida e deposição) ocorreu diminuição considerável do pH_{pcz} em relação aos valores tanto do suporte quanto do ZnO puros, significando aumento de acidez dos catalisadores. Esta diminuição do pH_{pcz} pode ser explicada pela menor disponibilidade de grupos básicos na superfície do catalisador provocado pela cristalização do ZnO na região da superfície externa do catalisador, tal como discutido com os dados de DRX e MET.

Com o catalisador 10NaA impregnado por via úmida, a maior distribuição do ZnO sobre a superfície da zeólita tornou a superfície mais ácida, provavelmente pela complexação do ZnO com regiões básicas da superfície. Para o catalisador 10NaA obtido por deposição o valor de pH_{pcz} se aproximou ao do ZnO uma vez que este recobre grande parte da superfície desta zeólita.

Nos catalisadores suportados em NaY, verifica-se que a presença de ZnO faz com que os valores de pH_{pcz} se aproximem ao do ZnO puro ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 8,7$). Nesse caso, os

valores de pH_{pcz} parecem indicar a contribuição dos dois constituintes (zeólita e ZnO), sem permitir avaliar efeitos de interação específica.

A zeólita USY é a zeólita mais ácida dentre as três estudadas por apresentar maior razão Si/Al. No processo de preparo dos catalisadores suportados em USY via impregnação úmida, houve considerável aumento do pH_{pcz} dos catalisadores, reflexo da melhor distribuição do ZnO na superfície dos materiais.

A partir da caracterização dos suportes puros e dos catalisadores suportados, discutiremos a ação desses materiais como agentes fotocatalíticos usando o ácido salicílico como modelo de substrato.

2 Aplicações em Fotocatálise Heterogênea

2.1 Fotocatálise do AS por ZnO em foto-reator convencional

2.1.1 Descrição do sistema físico-químico

O ácido salicílico apresenta dois valores de pK_a : 2,98 e 13,6 em água (HAYNES, 2014). Dessa forma, em meios muito ácidos ($\text{pH} < 3$), o ácido salicílico encontra-se na sua forma neutra (não iônica); entre pH 3 e 13, preferencialmente se apresenta com uma única carga negativa, na forma de ânion salicilato; já acima de pH 13 se apresenta com duas cargas negativas. A questão de cargas em sua estrutura está representada na **Figura 31**, abaixo.



Figura 31 - Equilíbrios protolíticos do ácido salicílico (AS).

Na **Figura 32** estão apresentados os espectros do AS, do ZnO e da lâmpada de mercúrio de 250 W de alta pressão sem o bulbo. Como se nota, algumas das principais linhas de emissão da lâmpada (254, 313 e 366 nm) se sobrepõem tanto ao espectro do ZnO quanto ao AS. Assim, a radiação da lâmpada consegue excitar o substrato orgânico, ocasionando reações de fotólise; e o catalisador, proporcionando a ocorrência de processos fotocatalíticos.

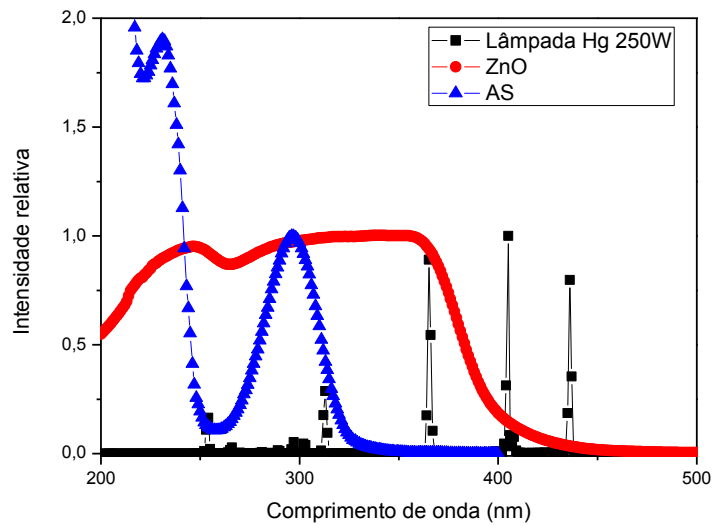


Figura 32 - Espectros normalizados de emissão da lâmpada de mercúrio de alta pressão e espectros de absorção do ácido salicílico (pH 8,0) e do óxido de zinco sólido, a 25°C.

O espectro do ácido salicílico apresenta duas bandas principais: em 230 e 297 nm. No intervalo entre pH 3 a 13, o espectro do ácido salicílico se mantém por se tratar da mesma espécie química, a monoaniônica HAS^- , salicilato. Uma vez que a região de 230 nm é mais sensível a pequenas variações do meio, escolheu-se 297 nm como comprimento de onda analítico do reagente.

2.1.2 Efeito da dosagem de ZnO

Experimentos de controle foram realizados para avaliar a adsorção do AS sobre o ZnO puro em água através dos espectros de absorção do AS em amostras contendo 1,00 g/L e 3,00 g/L de ZnO em pH 7,0 no escuro. Nas duas dosagens, os espectros exibiram pequenas variações durante as 6 h do experimento, sugerindo não ocorrência de forte e intensa adsorção a ponto de alterar as características absorptivas do substrato, como ilustrado na **Figura 33**.

Mesmo assim, em todos os experimentos de fotocatalise aguardou-se 30 min antes de se iniciar a irradiação da mistura reacional com a lâmpada de mercúrio sem o bulbo a fim de permitir a ocorrência dos possíveis processos de adsorção. As eventuais pequenas variações de absorbâncias na banda em 297 nm entre o início e após 30 min foram inferiores a 3% devido a erros experimentais.

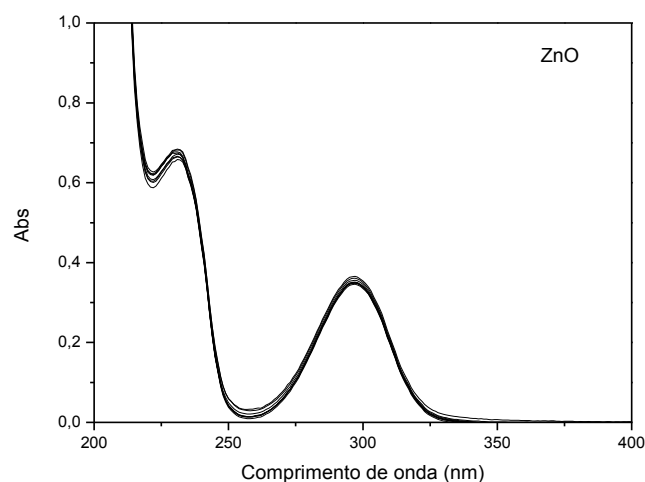


Figura 33 - Sobreposição de espectros do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na presença de ZnO (1,00 g/L) de $t=0$ até $t=6$ h, a pH 7,0 e a 25°C sem iluminação.

Após 30 min de estabilização para possíveis processos de adsorção, iniciou-se a irradiação das amostras. Na **Figura 34** está apresentado um conjunto temporal de espectros do AS obtidos durante a irradiação da amostra em pH 7,0.

Nos sistemas contendo catalisadores foi necessária a centrifugação das alíquotas antes da análise espectrofotométrica devido a elevada quantidade de material particulado (sistema coloidal). Dessa forma, evitou-se o espalhamento de luz pelo material particulado e o consequente aumento da linha base do espectro de absorção. Em alguns casos, efetuou-se a centrifugação por duas ou mais vezes.

Como visto na **Figura 34** verificam-se alterações nos espectros resultados do processo de fotodegradação do AS. As bandas em 230 e 297 nm diminuem drasticamente a intensidade e observa-se a formação de uma banda transitória na região de 330 nm, indicativa de intermediário da foto-reação. Experimentos realizados com outras dosagens de ZnO puro (entre 0,50 a 10,00 g/L), mostraram o mesmo perfil cinético.

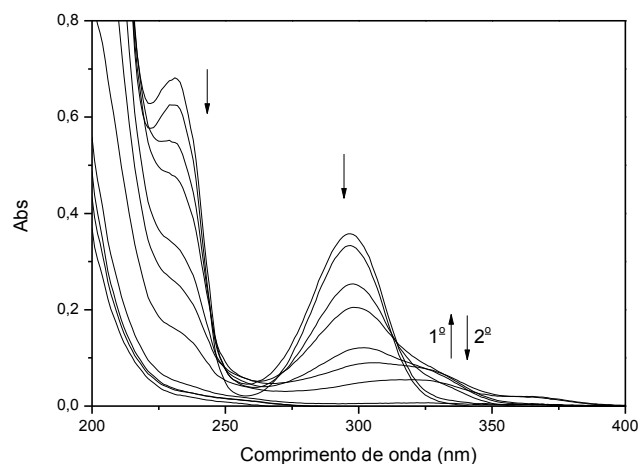


Figura 34 - Sequência espectral do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa de pH inicial 7,0 com ZnO a 3,00 g/L e 25°C, de $t=0$ a $t=6$ h de irradiação. As setas indicam as variações espectrais com o tempo.

As curvas cinéticas da degradação do AS a diferentes dosagens de ZnO estão apresentadas na **Figura 35**. Nota-se que todos os sistemas contendo ZnO atingem valores de absorvância zero, indicando a total degradação do AS. A reação na ausência do catalisador (experimento de fotólise) exibiu pouquíssima degradação no tempo avaliado e acima de 3,00 g/L, as curvas cinéticas foram bastante parecidas.

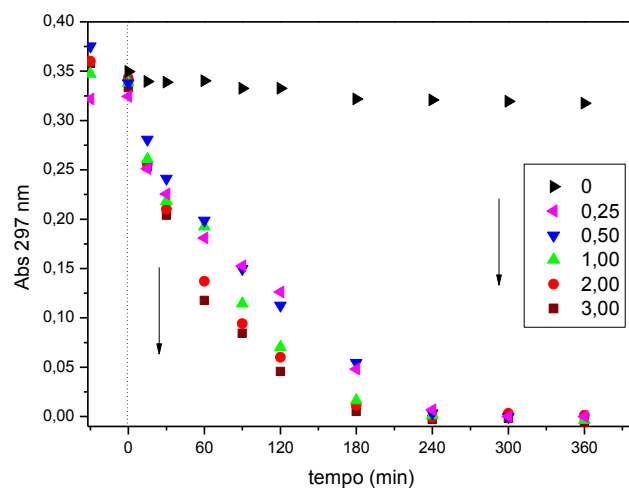


Figura 35 - Curvas cinéticas da fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa de pH inicial 7,0 a 25°C na presença de diferentes dosagens de ZnO.

A análise das curvas cinéticas mostradas na **Figura 35** com as leis cinéticas clássicas indicou que os ajustes de primeira ordem foram os mais adequados com coeficientes de determinação (R^2) bastante satisfatórios, mostrados na **Tabela 13**. A lei de primeira ordem é condizente com processos clássicos em fotoquímica, onde se tem condições de pseudo-primeira ordem decorrente dos fótons de luz se apresentarem como um “reagente” em quantidade constante.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do ácido salicílico ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em ZnO a diferentes dosagens, pH = 7,0 a 25°C.

Dose de ZnO (g/L)	pH _{final}	$k_{297\text{nm}}$ (10^{-3} min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
0	7,3	ND	ND	ND
0,25	7,3	7,3	131,0	0,964
0,50	7,0	9,7	99,1	0,999
1,00	7,0	12,3	78,4	0,963
2,00	6,9	14,1	68,2	0,997
3,00	7,0	16,1	59,8	0,994
4,00	7,2	16,6	58,2	0,982
5,00	7,1	16,0	60,3	0,996
7,00	7,1	15,7	61,2	0,992
10,00	7,4	16,4	58,7	0,981

ND = Não determinado

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem obtidas por monitoramento em 297 nm ($k_{297\text{nm}}$) estão apresentadas na **Tabela 13** e na forma gráfica na **Figura 36**.

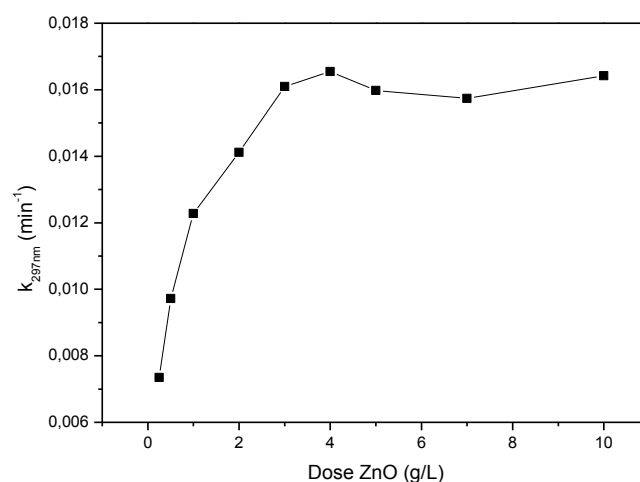


Figura 36 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa de pH inicial 7,0 a 25°C na presença de diferentes dosagens de ZnO puro.

Nota-se que o aumento da dosagem de ZnO promove o aumento da reatividade até um patamar em 3,00 g/L. Acima dessa dosagem, as constantes cinéticas se mantêm aproximadamente invariáveis com k_{297nm} ao redor de $0,016 \text{ min}^{-1}$. Quando se compara a dosagem ótima de 3,00 g/L com a de 0,30 g/L, dez vezes menor, verifica-se que a constante de velocidade sofre uma redução à metade do valor.

2.1.3 Efeito do pH

Na **Figura 37** estão ilustradas as curvas cinéticas de fotodegradação do AS em diversos pH inicial (de 3,0 a 11,0) com a dosagem ótima de 3,00 g/L de ZnO determinada anteriormente, em pH 7,0. Nesta Figura, mostram-se apenas as curvas cinéticas mais distintas dentro do intervalo de pH estudado.

As curvas cinéticas em pH 3,0 e 11,0 correspondem às cinéticas mais lentas enquanto que a curva em pH 8,0, a mais rápida. A fotodegradação em pH 8,0 demorou aproximadamente 180 min para se completar enquanto que em pH 3,0 e pH 11,0 levou ao redor de 240 min. Na **Tabela 14** estão apresentados os parâmetros dos ajustes de primeira ordem às curvas obtidas no estudo de pH.

De acordo com a **Tabela 14**, houve uma variação entre os valores de pH inicial e final decorrente do processo fotoquímico reacional. Com exceção do pH 11,0, os valores de pH final tenderam a se aproximar da neutralidade.

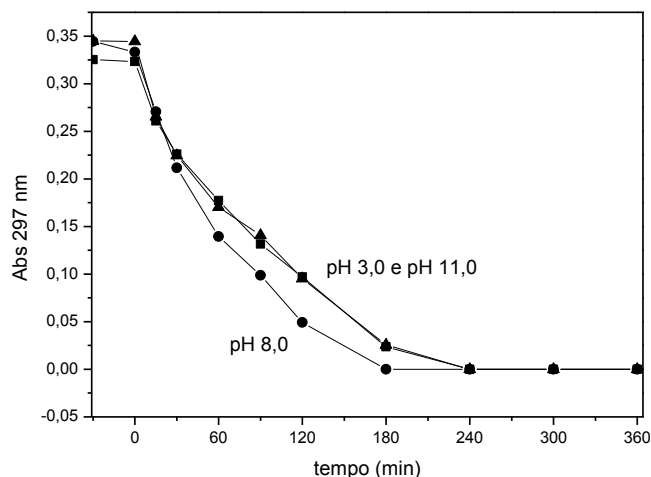


Figura 37 - Curvas cinéticas da fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em pH 3,0; 8,0; e 11,0 com ZnO a 3,00 g/L e 25°C.

Em pH 11,0, como a concentração de íons hidróxido é relativamente elevada, o sistema pode se comportar como uma “solução tampão”. Pelos valores de constante de velocidade e tempo de meia vida $t_{1/2}$ confirma-se que as cinéticas mais rápidas foram aquelas em pH 8,0.

Os coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes à equação cinética de pseudo-primeira ordem são próximos ao valor 1 e são considerados satisfatórios tendo em vista as condições experimentais difíceis tais como baixo número de pontos experimentais, influência das alíquotas retiradas, variação no fluxo de fótons (estabilidade da fonte de luz), dificuldade no controle de temperatura, entre outras. Alguns experimentos foram feitos em replicata (não mostrados) e a similaridade dos resultados permitem reforçar a ordem da reação como sendo igual a 1.

Para melhor visualização, as constantes de velocidade estão ilustradas na **Figura 38**. À medida que aumenta o pH inicial, aumenta a constante de velocidade até o valor máximo em pH = 8,0, seguida de diminuição.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do ácido salicílico ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em ZnO a 3,00 g/L com diversos pH a 25°C.

pH_{inicial}	pH_{final}	k_{297nm} (10^{-3} min^{-1})	t_{1/2} (min)	R²
3,0	7,1	9,7	63,4	0,995
4,0	6,8	10,8	57,0	0,993
5,0	6,2	13,00	47,2	0,994
6,0	6,3	13,5	45,6	0,961
7,0	7,2	16,1	38,0	0,987
8,0	7,6	18,2	33,7	0,998
8,7	7,1	15,2	40,3	0,986
10,0	7,6	11,9	51,7	0,994
11,0	10,7	9,9	61,7	0,980

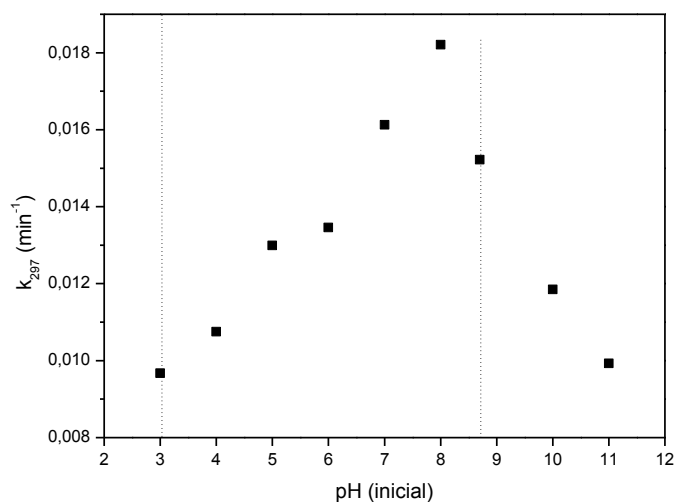


Figura 38 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa a diferentes pH iniciais com ZnO a 3,00 g/L e 25°C. As linhas pontilhadas apontam para: o pKa do AS (esquerda) e o pH_{pcz} do ZnO (à direita).

O comportamento observado na **Figura 38** pode ser explicado pelo pH_{pcz} do catalisador (8,7) e do pK_a (2,98) do substrato. Uma vez que as maiores constantes cinéticas foram encontradas em pH próximos ao pH_{pcz} do catalisador pode se inferir que o AS, apesar de se encontrar na forma monoaniônica salicilato, apresenta um importante componente hidrofóbico e interage bem com a superfície neutra do catalisador. Torna-se importante ressaltar ainda que a carga negativa do salicilato está em ressonância no grupo carboxilato e no anel benzênico o que minimiza muito o caráter iônico do AS.

Adicionalmente poder-se-ia propor que a perda da eficiência fotocatalítica em pH muito altos seria justificada pela solubilização parcial do ZnO com a formação de tetrahidroxizincato(II), $Zn(OH)_4^{2-}$, tal como apresentado nas **Eq. 24**.



Porém a formação desse complexo é insignificante até pH 14 (KEHEW, 2001), como pode ser avaliado pela **Eq. 25**.

$$\log [Zn(OH)_4^{2-}] = -29,7 + 2 \text{ pH} \quad \text{Eq. 25}$$

Porém, há de se considerar de qualquer forma que em pH elevados o AS se encontra como espécie protolítica dianiônica enquanto que o catalisador igualmente tem caráter aniônico. Nestas condições seria de se esperar pouco efeito catalítico.

Entretanto, considerando-se o pH_{pcz} do ZnO puro de 8,7 e os pK_a do AS de 2,98 e 13,6 esperar-se-ia maior atividade catalítica em pH na região entre 4 e 8 caso as interações de cargas formais fossem o efeito predominante. Nesta situação, o AS estaria como monoânion enquanto que o catalisador com excedente de cargas positivas. Este fato não ocorreu mostrando que na análise do sistema reacional o modelo iônico não se adequou.

2.1.4 Efeito da forma física do fotocatalisador (pó e particulado granulado)

Uma importante questão associada a processos envolvendo catálise heterogênea em escala industrial consiste na dificuldade de se separar (recuperar) o catalisador ao final da reação, principalmente nos casos de catalisadores em pó. Uma possível alternativa consiste em formar pequenas pastilhas do catalisador ou mesmo trabalhar na forma de material particulado granulado.

Na **Figura 39** estão apresentadas as curvas cinéticas de fotodegradação do AS usando 3,00 g/L do catalisador em duas formas: pó e granulado ($0,85 \text{ mm} < d < 1,00 \text{ mm}$), em pH 6,0.

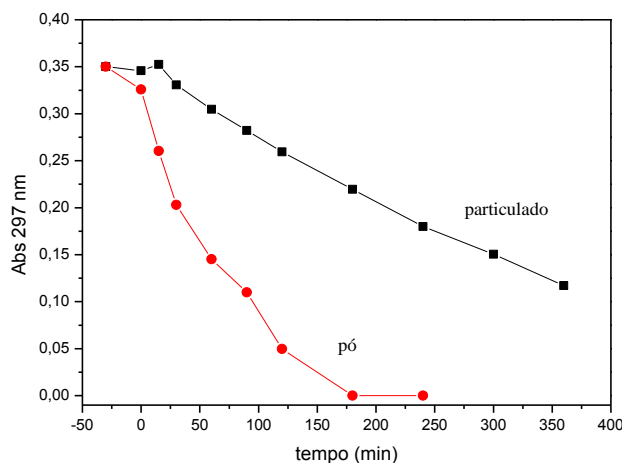


Figura 39 - Comparação da atividade fotocatalítica do ZnO a 3,00 g/L em pH 6,0 sobre a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) na forma de pó e particulado granulado

Pela **Figura 39** nota-se que o uso do catalisador na forma de pó proporcionou a completa degradação do AS em 180 min. Porém, o uso do material na forma de partículas granuladas tornou a reação mais lenta e também incompleta no tempo analisado. Essa menor atividade do catalisador na forma granulada se explica pela redução da área de contato entre a solução e a superfície do catalisador. Neste tipo de material, grande parte do catalisador fica na parte “bulk” do sólido, protegido do contato com o reagente. Assim outras abordagens de fotodegradação eficiente com facilidade de separação do catalisador ao final do processo são necessárias.

2.1.5 Avaliação do processo fotocatalítico por Análise Multivariada

Em cinética é bastante comum escolher um comprimento de onda analítico único para avaliação da constante de velocidade do processo. Porém muitas vezes em uma reação formam-se espécies intermediárias, as quais influenciam no processo cinético como um todo. Dessa forma, para uma avaliação segura torna-se necessária a escolha de outros comprimentos de onda para um melhor entendimento do sistema.

De fato, pela análise do perfil cinético obtido experimentalmente comparando-se as variações de absorção nos comprimentos de onda de 297 nm e 330 nm, mostradas na

Figura 40 sugerem que a reação não envolve simplesmente reagente gerando produto. Esta envolve a formação e consumo de no mínimo um intermediário com banda centrada na região de 330 nm como previamente detectada na **Figura 34**. Embora a **Figura 40** se refira às condições ótimas de degradação do AS com ZnO em dosagem de 3,00 g/L e pH 8,0 este perfil foi verificado em todas as condições testadas.

Como se nota enquanto as absorvâncias gradativamente só diminuem em 297 nm (e também em 230 nm), isto é, banda referente ao reagente, em 330 nm ocorre aumento de intensidade atingindo um valor máximo ao redor de 60 min, seguido de queda e chegando ao tempo de equilíbrio similar ao do reagente. A variação observada em 330 nm caracteriza a existência de uma espécie intermediária em um processo consecutivo (reações em série). Este fato é inequivocamente reforçado pela ausência de ponto isobéstico durante o processo (ESPENSON, 1995) como pode ser visualizado na **Figura 34**.

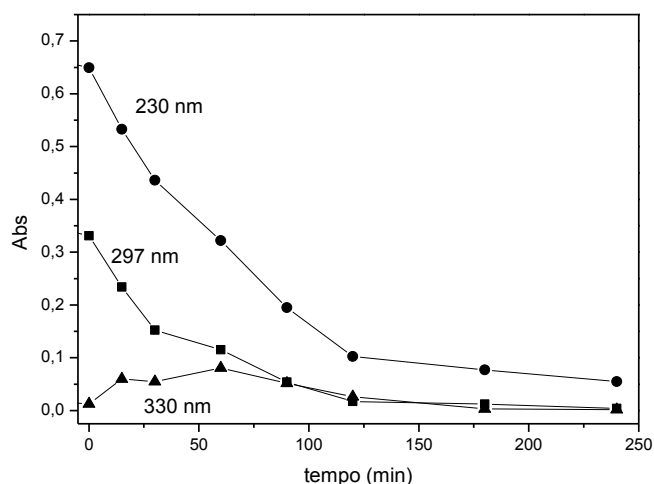


Figura 40 - Perfil cinético experimental para a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com ZnO 3,00 g/L a pH 8,0 monitorado em 230, 297 e 330 nm, a 25°C.

De forma mais ampla, quanto mais informações se consegue obter a partir do conjunto espectral, melhor é a descrição do sistema como um todo. Desse modo aplicou-se a técnica de análise multivariada baseada no Método Q de Imbrie (BATISTELA et al., 2010; BATISTELA et al., 2012) para investigação cinética do processo de fotodegradação catalisada do AS. As curvas de concentração relativa estão apresentadas na **Figura 41**.

Pela **Figura 41**, nota-se que existem três espécies responsáveis pelo comportamento cinético do processo. De início, o AS como reagente se degrada em cerca de 90 min. Concomitantemente, forma-se uma espécie intermediária que atinge o máximo de sua concentração em 90 min. Por fim, este intermediário se degrada formando o produto final em 240 min. Após 240 min, o perfil se mantém constante (monitorado por 6h).

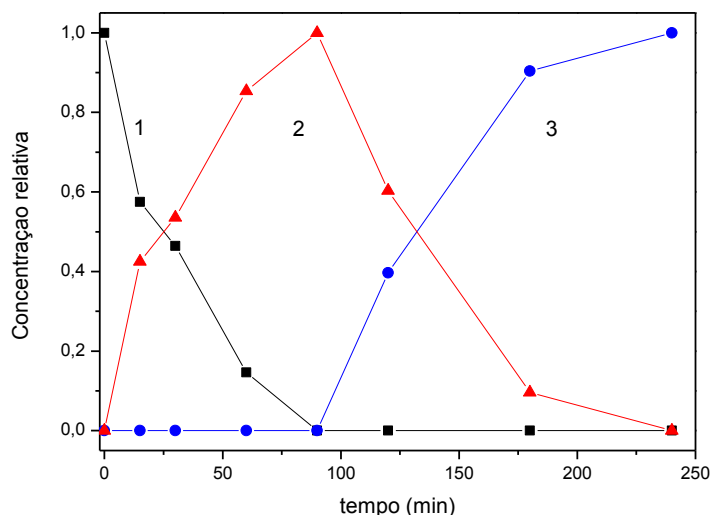


Figura 41 - Curvas cinéticas de concentrações relativas do reagente (1), intermediário (2) e produto (3) durante a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L), pH 8,0 e dosagem de ZnO de 3,00 g/L a 25°C, obtidos por técnicas de análise multivariada.

Na **Figura 41**, apresentam-se as concentrações das espécies em termo de concentrações relativas, indicando que cada espécie tem sua concentração máxima normalizada a 1 (BATISTELA et al., 2010; BATISTELA et al., 2012). De forma complementar, aplicou-se o método da Matriz-K para a estimativa dos espectros das espécies puras, a qual é apresentada na **Figura 42**.

Pela **Figura 42** nota-se três espectros distintos. O espectro (1) corresponde ao AS (reagente) com absorção em 230 e 297 nm enquanto que o espectro (3) corresponde ao produto(s) final(is). Esses espectros de reagente e produto(s) são facilmente e inequivocamente obtidos experimentalmente.

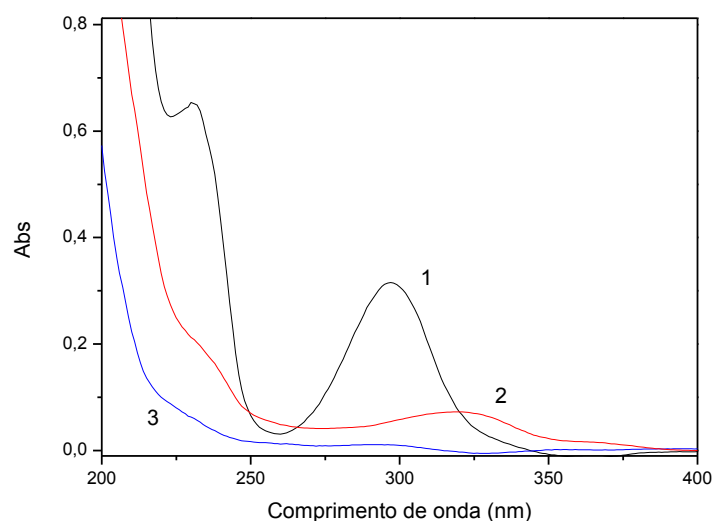


Figura 42 - Espectros das espécies puras do reagente (1), intermediário (2) e produto (3), estimados com o Método da Matriz K envolvidas na fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com ZnO 3,00 g/L e pH 8,0, a 25°C.

A vantagem do Método da Matriz K é a obtenção do espectro do intermediário(s) como o indicado na **Figura 42**, espectro (2), com banda de absorção máxima em 330 nm. Adicionalmente ressalte-se que o produto(s) apresenta absorbância nula em boa parte da região espectral indicando no mínimo ruptura da porção cromofórica da molécula.

2.2 Fotodegradação do AS com ZnO suportado em zeólitas

Uma vez detalhada a fotodegradação do AS com o óxido de zinco puro, os resultados e discussões que seguem serão focados na atuação dos catalisadores suportados, tanto os obtidos por impregnação úmida quanto os por deposição.

2.2.1 Atividade dos catalisadores obtidos por impregnação úmida e deposição

Em um primeiro momento, testou-se a atividade fotocatalítica dos catalisadores suportados 10NaA, 10NaY e 10USY sintetizados pelo método de impregnação úmida (meio ácido) em uma mesma condição experimental (pH 6,0 e 1,00 g/L de catalisador) sob iluminação da lâmpada de mercúrio. As cinéticas de fotodegradação do AS estão apresentadas na **Figura 43**.

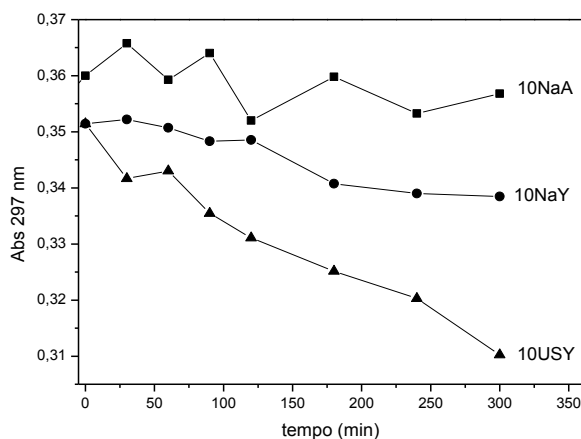


Figura 43 - Curvas cinéticas da degradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em pH 6,0 com os catalisadores à 10% por impregnação úmida (meio ácido), a 1,00 g/L e 25 °C.

De acordo com a **Figura 43**, os três catalisadores obtidos por impregnação úmida apresentaram baixa eficiência na degradação do AS. No caso da 10NaA e 10NaY a fotodegradação é comparável à fotólise do AS nas mesmas condições experimentais testadas, enquanto que com a 10USY a reação foi mais rápida e eficiente.

Para comparação entre a atividade dos catalisadores por impregnação úmida (ácida e neutra) e deposição, inicialmente avaliou-se o efeito da atividade do catalisador 10NaY. As cinéticas de degradação do AS monitorada em 297 nm com os catalisadores 10NaY sintetizados pelas três metodologias estão apresentadas na **Figura 44**.

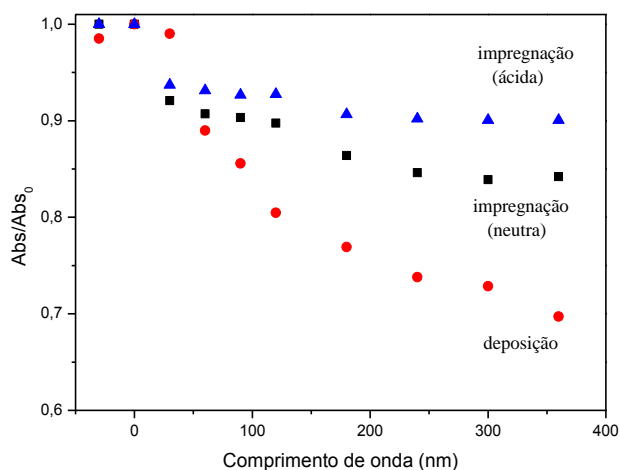


Figura 44 - Fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) a pH 6,0 com catalisadores 10NaY (1,00 g/L) obtidos por métodos de impregnação úmida ácida, impregnação úmida neutra e deposição, a 25°C.

De acordo com a **Figura 44**, o catalisador 10NaY sintetizado por impregnação úmida via ácida apresentou cinética de degradação lenta, seguido pela de impregnação neutra enquanto que aquele obtido por deposição apresentou-se bem mais rápida comparativamente. Uma vez que a atividade do fotocatalisador 10NaY preparado por impregnação úmida foi baixa, não se estudou a ação fotocatalítica dos catalisadores a 5 % de ZnO, pois o teor de ZnO é menor.

Diversos fatores contribuem para a explicação da maior atividade dos catalisadores obtidos por deposição. Como reportado nas **Tabela 6** e **Tabela 7**, as áreas BET dos catalisadores por deposição são maiores em relação aos catalisadores obtidos por impregnação úmida. Para o 10NaY, por exemplo, a área obtida por deposição é de 578,8 m²/g enquanto que por impregnação úmida é de 417,2 m²/g, ou seja o primeiro tem área cerca de 39% maior. O fato de um catalisador apresentar maior área específica indica que ele apresenta maior superfície disponível para a reação fotocatalítica, implicando em maior quantidade de sítios ativos com o substrato e sítios com adsorção de água, oxigênio e íons hidróxidos.

Outro aspecto importante é que na zeólita NaY pura o volume de microporos é de 3,2x10⁻¹ cm³/g enquanto que do catalisador 10NaY por impregnação úmida é 2,3x10⁻¹ cm³/g (**Tabela 6**) e por deposição é 2,8x10⁻¹ cm³/g. Esse resultado sugere que o catalisador por impregnação úmida apresenta menor volume de microporos porque estes foram preenchidos pela fase ativa (ZnO). Ou seja, embora os dois catalisadores apresentem a mesma massa em termos percentuais (~10% de ZnO) os catalisadores por impregnação úmida apresentam menor quantidade da fase ativa exposta na superfície externa.

A justificativa da fase mais ativa ser aquela com o ZnO localizado na superfície provavelmente vem do fato que dentro dos microporos do suporte: (i) o substrato não consegue se difundir para seu interior; e (ii) o pequeno volume disponível dificulta a dinâmica e a presença de moléculas de água, oxigênio e íons hidróxidos adsorvidas. Dessa forma, a ação fotocatalítica ocorre preferencialmente na área externa. Isso fica evidenciado quando se comparam as áreas externas dos catalisadores 10NaY e sua ação fotocatalítica. Naquele produzido por impregnação úmida, a área externa é de 35,7 m²/g enquanto que o mais ativo, produzido por deposição, apresenta área externa de 80,3 m²/g.

Outro aspecto importante é que nos catalisadores suportados preparados por impregnação úmida, os tamanhos dos cristalitos de ZnO são bastante pequenos, tanto

que no caso dos catalisadores 10NaY e 10USY não foram detectados por difratometria de raios-X (**Figura 16**). Embora se deseje que o tamanho dos cristalitos seja pequeno visando aumento da área superficial da fase ativa, a cristalinidade também é um fator importante, pois minimiza os processos de recombinação elétron-lacuna, limitantes da produção de espécies oxidativas, como o radical hidroxilo (KENANAKIS;KATSARAKIS, 2010).

A fim de verificar se a baixa atividade do 10NaY obtido por impregnação úmida fosse decorrente de efeitos de pH investigou-se a fotodegradação do AS em diversos pH como ilustrada na **Figura 45**.

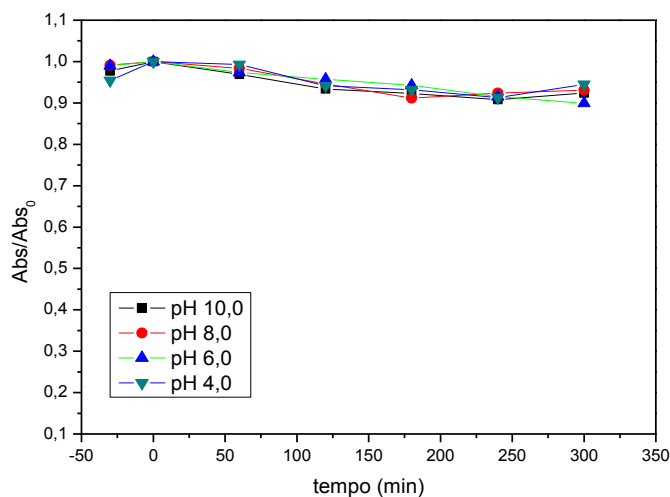


Figura 45 - Cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com o catalisador 10NaY (1,00 g/L) sintetizado por impregnação úmida (meio ácido) em diversos pH (4,0, 6,0, 8,0 e 10,0) e a 25°C.

Pela **Figura 45**, nota-se que os catalisadores sintetizados por impregnação úmida apresentaram pequena ação fotocatalítica independentemente do pH na faixa investigada. Com base nestes resultados, supôs-se que o mesmo comportamento seria obtido para os demais catalisadores (10NaA e 10USY) preparados por impregnação úmida de modo que investiu-se nos estudos com os sintetizados por deposição.

2.2.2 Estudo dos catalisadores obtidos por deposição

2.2.2.1 Efeito do pH

Considerando que os catalisadores obtidos por deposição se mostraram mais ativos para a degradação fotocatalítica do ácido salicílico, realizou-se um estudo sistemático sobre seu comportamento.

Experimentos controle foram realizados com o AS mantido no escuro em contato com os catalisadores 10NaY, 10USY e 10NaA obtidos por deposição a fim de se testar o efeito de adsorção (**Figura 46**).

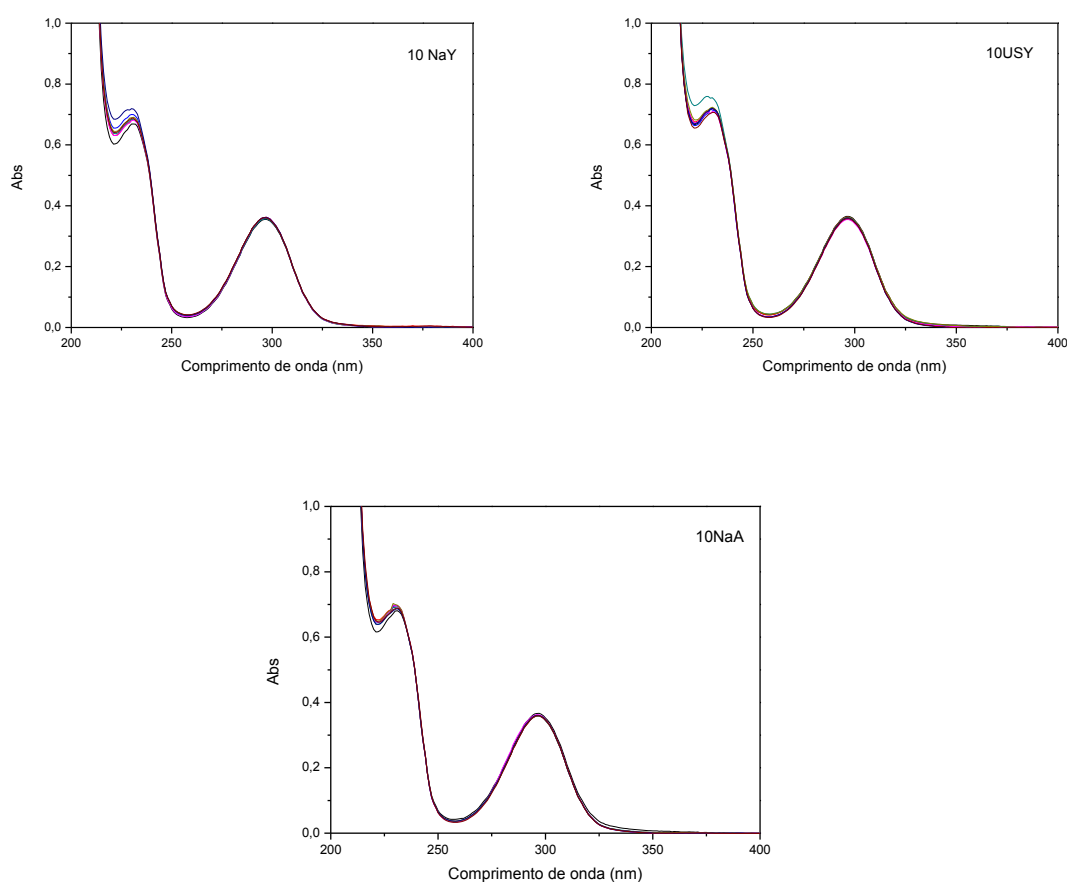


Figura 46 - Sobreposição de espectros do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na presença de 10NaY, 10USY e 10NaA (1,00 g/L), sintetizados por deposição, monitorados por 6h, a pH 7,0 e a 25°C.

Da mesma forma que no caso dos catalisadores obtidos por impregnação úmida (**Figura 33**), novamente não foram verificadas alterações espectrais significativas em 6 h de monitoramento. O fato dos espectros manterem-se invariáveis na presença ou ausência do catalisador não significa necessariamente ausência de adsorção do AS, uma vez que o grupo cromofórico do substrato adsorvido poderia simplesmente não se

alterar pela adsorção. Nesse caso, as interações poderiam envolver ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals envolvendo o catalisador e regiões do substrato que não pertençam à parte cromofórica.

Na **Figura 47**, estão apresentadas as cinéticas de fotodegradação com os catalisadores 10NaY, 10USY e 10NaA obtidos por deposição junto a diferentes pH. Por essas curvas cinéticas, nota-se que o efeito do pH novamente é muito parecido para um mesmo tipo de catalisador suportado. Isso indica que as cinéticas são independentes dos valores de pH_{pcz} , na dosagem testada (1,00 g/L) e dentro da faixa de pH inicial investigada (de pH 4,0 a 10,0).

Pela **Figura 47**, nota-se que a ação fotocatalítica dos catalisadores sintetizados pelo método de deposição 10USY e 10NaA foram superiores ao do 10NaY, atingindo valores de degradação de cerca de 40 % em 5 h. Em tempos muito grandes (infinito, ao redor de 36 h), as cinéticas atingem valor de absorvância zero em 297 nm.

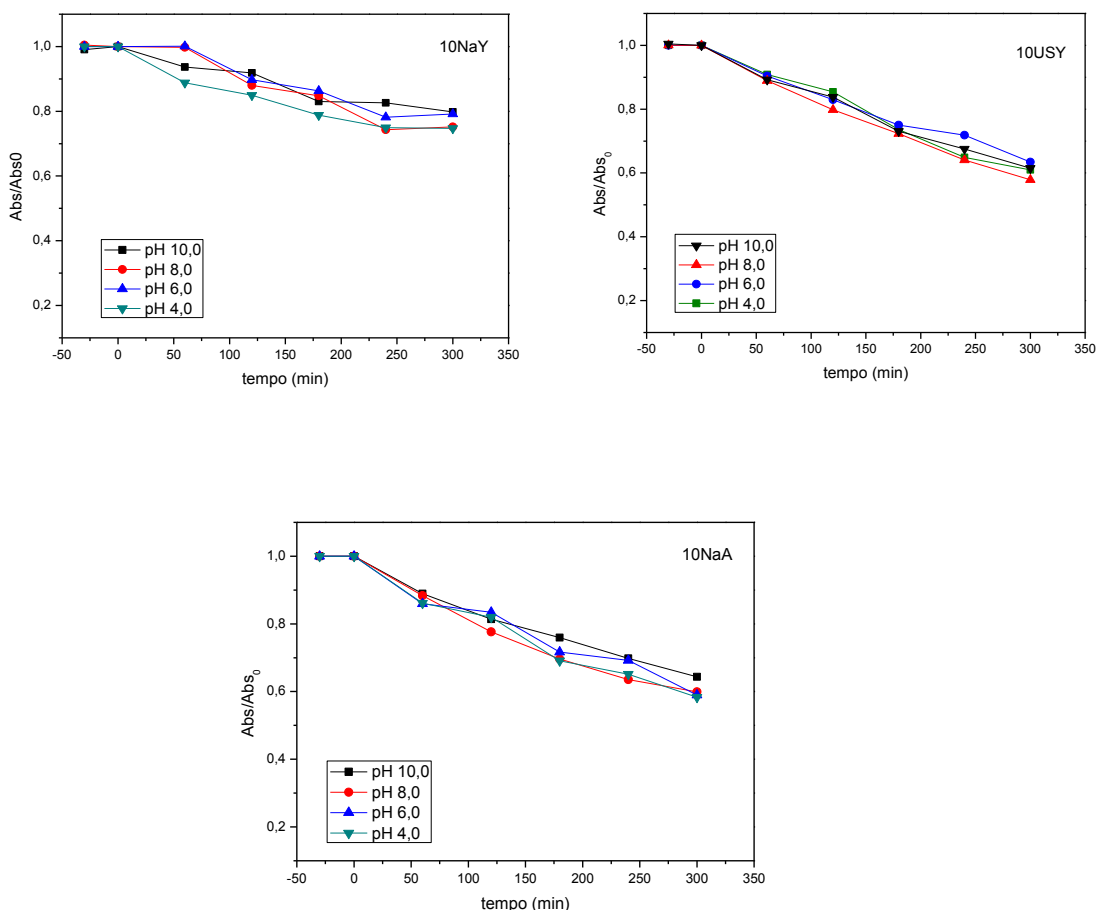


Figura 47 - Cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com os catalisadores 10NaY (pH_{pcz} 7,8), 10USY (pH_{pcz} 4,4) e 10NaA (pH_{pcz} 9,0) a 1,00 g/L, sintetizados por deposição, em diversos pH e a 25°C.

2.2.2.2 Efeito da dosagem de catalisador

Na **Figura 48**, estão apresentadas as cinéticas de degradação do AS com os catalisadores suportados preparados por deposição, em pH 8,0.

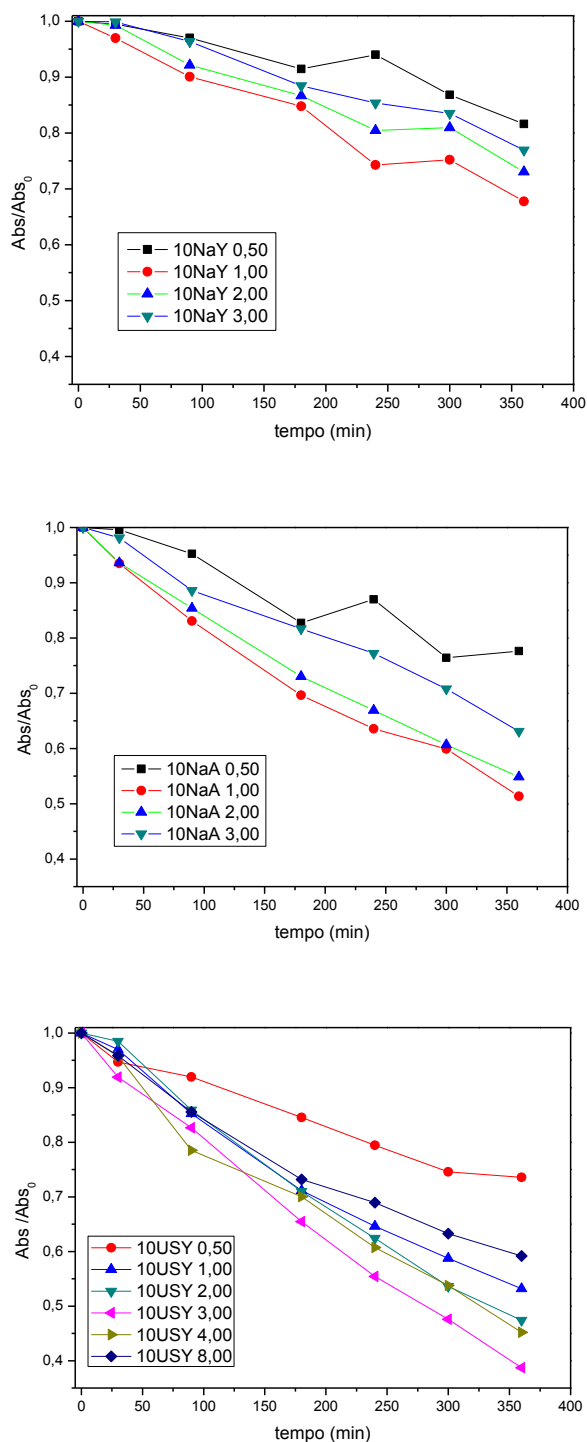


Figura 48 - Curvas cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) obtidas com os catalisadores suportados 10NaY, 10NaA e 10USY preparados por deposição, em diferentes dosagens em g/L, a pH 8,0 e 25°C.

Considerando que o efeito do pH sobre a atividade dos catalisadores suportados preparados por deposição foi muito parecido, escolheu-se o pH 8,0 pois foi neste em que houve a maior atividade fotocatalítica do ZnO puro sobre o AS.

A partir das curvas cinéticas apresentadas na **Figura 48**, calculou-se as velocidades iniciais (v_0) no comprimento de onda de 297 nm, apresentadas na **Tabela 15**. O método das velocidades iniciais permite avaliar qual a variação da absorbância por unidade de tempo (min). Para uma melhor visualização, os valores de velocidades iniciais apresentados na **Tabela 15** foram colocados na forma gráfica, apresentados na **Figura 49**.

Tabela 15 - Velocidades iniciais (v_0) de degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em diferentes dosagens dos catalisadores suportados sintetizados por deposição a pH 8,0 e 25°C. ND = não disponível.

Dose (g/L)	10NaA	10NaY	10USY
	v_0 (10^{-4} min^{-1})	v_0 (10^{-4} min^{-1})	v_0 (10^{-4} min^{-1})
0,50	2,05	1,27	2,86
1,00	5,55	4,15	4,81
2,00	5,28	2,84	5,75
3,00	3,91	2,19	6,52
4,00	ND	ND	6,09
8,00	ND	ND	5,26

De acordo com a **Figura 49** verificou-se que os catalisadores 10NaY e 10 NaA apresentaram maiores velocidades iniciais com a dosagem de aproximadamente 1,00 g/L. No caso da 10USY verifica-se que a degradação atinge o máximo de velocidade inicial com 3,00 g/L. Com o aumento dessas dosagens ocorre diminuição da velocidade de reação devido ao espalhamento de luz provocado pela grande quantidade de sólidos em suspensão.

Na **Figura 50** estão apresentadas as porcentagens de degradação do AS com os catalisadores suportados obtidos pelo método de deposição, com 90 min e 360 min de irradiação.

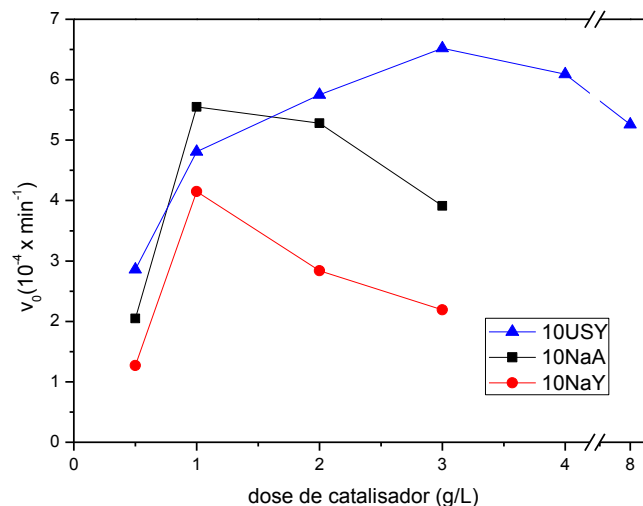


Figura 49 - Valores de v_0 para a degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) com os catalisadores suportados preparados por deposição, a pH 8,0 e 25°C.

Em 90 min de irradiação, a dosagem ótima para o catalisador 10NaA foi de 1,00 g/L, a de 10NaY foi de 1,00 g/L e a do 10USY foi de 4,00 g/L. Em 360 min, percebe-se que maiores eficiências novamente ocorreram com 1,00 g/L para o catalisador 10NaA e 10NaY enquanto que foi de 3,00 g/L para o catalisador 10USY. Nesse caso, nota-se que este catalisador permitiu a degradação de cerca de 60% do substrato.

De acordo com a **Figura 50**, entre os catalisadores obtidos por deposição verifica-se que 10USY apresentou as maiores porcentagens de degradação, seguido do 10NaA e do 10NaY. Dos três catalisadores investigados, a eficiência do 10NaA foi moderada mesmo apresentando uma baixa área específica.

Uma possível explicação para essa atividade moderada do catalisador 10NaA pode ser o formato do espectro fotoacústico. Primeiro porque o valor de “bandgap” deste catalisador é ligeiramente menor que o dos outros dois e segundo porque o seu espectro apresenta considerável absorção na região do visível que podem conjuntamente contribuir para intensificar a radiação total absorvida.

Para os outros dois catalisadores, 10NaY e 10USY, quando se compara a atividade nota-se que o segundo apresentou maior fotodegradação que o 10NaY, embora sua área específica seja menor (USY = 411,5 m²/g em relação a

NaY = 578,8 m²/g). Como discutido anteriormente, esses valores de área são devidas em grande parte à contribuição de microporos os quais neste sistema foram ineficientes para o processo fotocatalítico. Nesses casos, o que influencia a atividade catalítica desses catalisadores é a área externa, pois o catalisador 10USY tem maior área externa (83,5 m²/g) em relação ao 10NaY (80,3 m²/g).

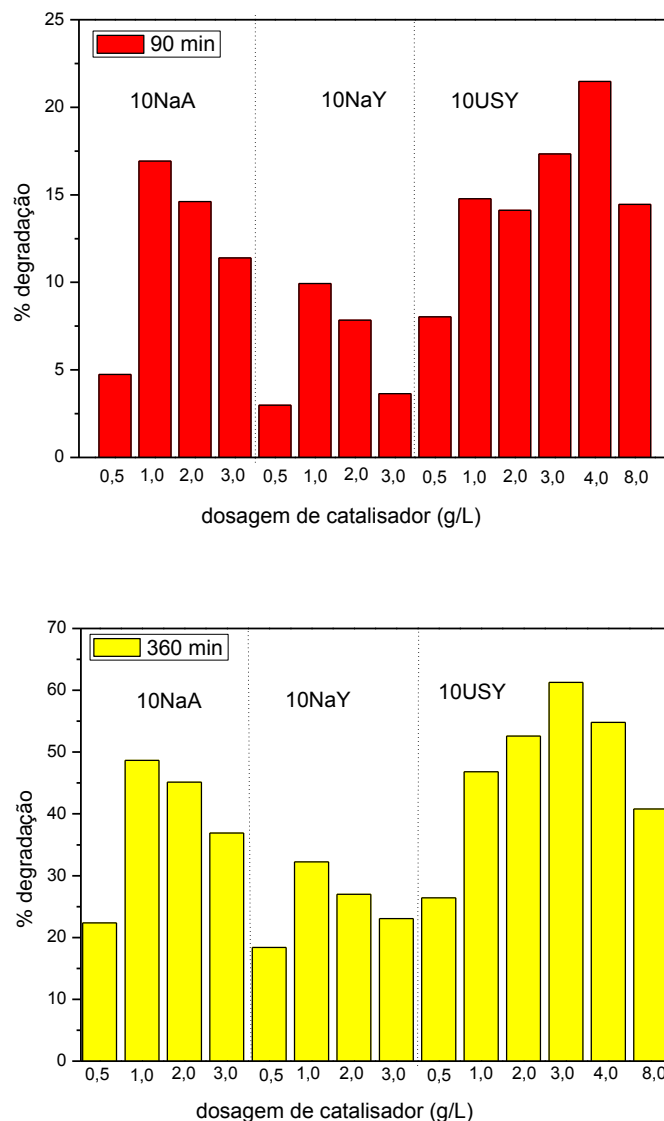


Figura 50 - Análise de porcentagens de degradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L), em pH 8,0 a 25°C para amostras em diferentes dosagens de catalisadores obtidos por deposição, nos tempos de 90 min e 360 min. As linhas pontilhadas separam os três sistemas estudados.

Na **Figura 51** estão apresentadas as curvas cinéticas para a degradação fotocatalítica do AS em pH 8,0 com ZnO e 10USY, por deposição, ambos a 3,00 g/L e também ZnO puro a 0,25 g/L.

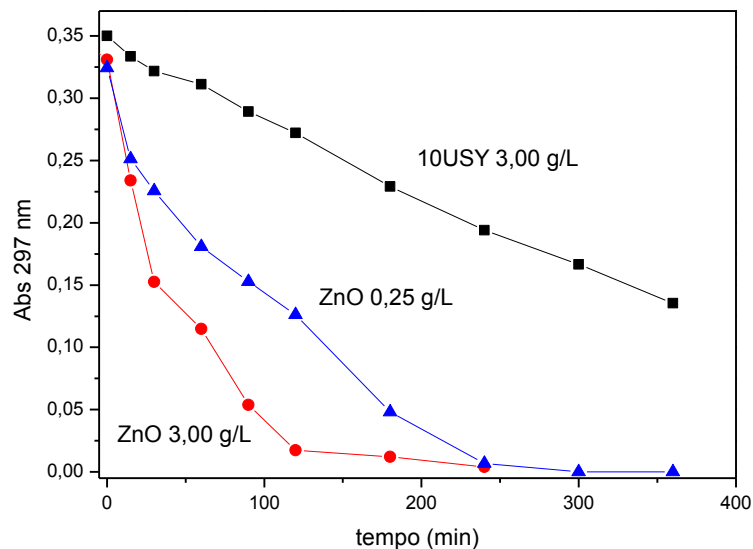


Figura 51 - Curvas cinéticas para a degradação fotocatalítica do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em pH 8,0 com 10USY (obtido por deposição) a 3,00 g/L e ZnO puro a 0,25 e 3,00 g/L, a 25°C.

Pela **Figura 51**, quando se comparam as curvas cinéticas com 10USY (preparado por deposição) e ZnO ambos a 3,00 g/L, verifica-se que a degradação fotocatalítica usando ZnO foi muito mais rápida. No entanto, os valores obtidos com o catalisador suportado são resultados da dispersão de apenas 10% da fase ativa (ZnO) em sua superfície, o que proporcionalmente é significativo.

Porém, quando se compara a curva cinética do catalisador 10USY a 3,00 g/L (que corresponde a 0,30 g/L ZnO suportado) com o ZnO puro a 0,25 g/L, massas aproximadas nota-se que a cinética ainda foi mais rápida com o ZnO puro, demonstrando a altíssima atividade do ZnO pelo AS.

Embora o custo do ZnO seja relativamente baixo, sua incorporação a 10% em zeólita USY pode trazer vantagens como: facilidade do processo de separação do catalisador ao final do processo fotocatalítico, maior durabilidade, maior possibilidade de reaproveitamento e reuso do catalisador em termos industriais (implicando em menores custos) e também facilitar o estudo de reações em fluxo.

2.3 Fotocatálise do AS por ZnO em sistema LED-UV

2.3.1 Descrição do sistema físico-químico

Embora os sistemas de irradiação tradicionais com lâmpadas de mercúrio sejam utilizados há bastante tempo, novas abordagens para o estudo de sistemas fotocatalíticos têm sido desenvolvidas. O sistema aqui proposto envolve o uso de radiação ultravioleta gerada por dispositivo LED-UV como fonte de luz alternativa para a fotodegradação do AS com ZnO e monitoramento contínuo em cubeta.

O diminuto tamanho do dispositivo de LED-UV permitiu efetuar incidência direta da radiação sobre a cubeta, contendo a suspensão com o catalisador sob agitação e simultâneo monitoramento contínuo devido às características do espectrofotômetro utilizado.

Decorrente da presença de material particulado, os espectros do AS apresentam pequenos ruídos decorrentes da iluminação direta nas cubetas interferindo na luz de análise espectrofotométrica na região do UV, como pode ser visualizado na **Figura 52**. Esta apresenta o espectro de absorção inicial e final de um experimento realizado com LED-UV com a maior dosagem de ZnO testada (0,25 g/L).

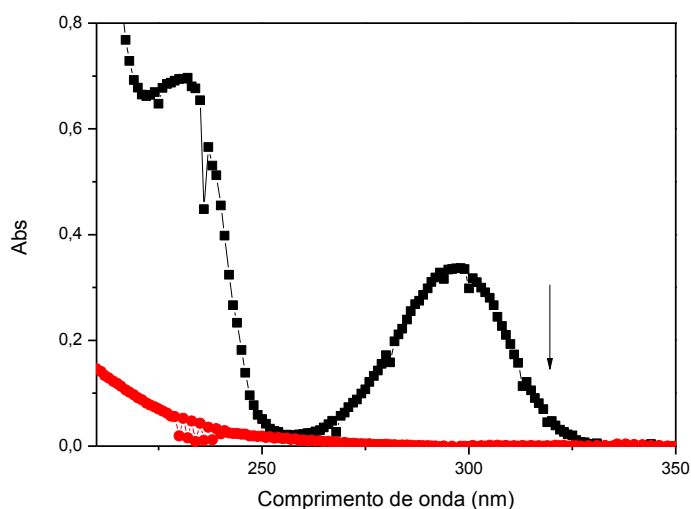


Figura 52 - Espectro inicial e final do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) na presença de ZnO em 0,25 g/L antes e após a irradiação LED-UV, em pH 7,0 e 25°C.

O equipamento utilizado Cary 50 trabalha com radiação em fase de modo que, à princípio, luz externa não deve interferir no detector. No entanto verificou-se que na região UV este fato não é totalmente correto. Esses ruídos foram drasticamente

minimizados com a colagem de fita adesiva de cor preta na parte superior das cubetas, o que diminuiu o espalhamento da radiação do LED-UV para o sistema detector do espectrofotômetro.

Para garantir a macro-homogeneidade do sistema reacional trabalhou-se com a agitação magnética (mini barra magnética) com controle de temperatura (sistema Peltier) para manter o catalisador em suspensão. Nesses sistemas, a presença de material em suspensão (catalisador) inevitavelmente causa espalhamento de luz e consequente aumento da linha base; por isso todos os espectros foram corrigidos em relação à linha base.

O uso de fonte de radiação LED-UV diretamente sobre a cubeta promoveu certo aquecimento na amostra, inconveniente que foi corrigido com o uso de ar condicionado e do sistema de ventilação sobre a fonte de radiação junto com o dissipador de calor metálico.

Na **Figura 53**, apresenta-se o espectro de emissão do LED-UV e reapresenta-se os de absorção do ácido salicílico e do ZnO sobrepostos para facilitar a visualização.

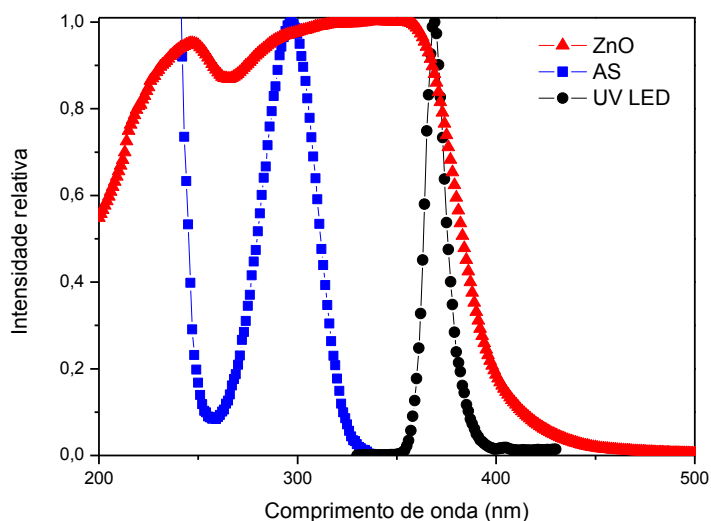


Figura 53 - Espectros de emissão normalizados do LED-UV e espectros de absorção do ácido salicílico (pH 7,0) e do óxido de zinco sólido, a 25°C.

Pela análise da **Figura 53** nota-se que a emissão proeminente do LED-UV é em 370 nm, região que coincide com a de excitação do ZnO. Por outro lado, o espectro de absorção do AS tem máximo em 297 nm e não se sobrepõe ao de emissão do LED-UV. Dessa forma, a radiação do LED-UV excita seletivamente somente o catalisador.

2.3.2 Análise das curvas cinéticas

Na **Figura 54** estão apresentadas as curvas cinéticas da fotodegradação do AS irradiadas com o sistema LED-UV monitoradas em 297 nm. Nota-se que não ocorre reação de fotólise, como esperado. Já na presença de ZnO ocorre o processo fotocatalítico, atingindo absorvância zero no final. De acordo com a **Figura 54**, nota-se que mesmo em baixíssima dosagem de ZnO (0,05 g/L), o processo fotocatalítico foi bastante intenso. Os ruídos presentes nas curvas cinéticas se devem às limitações experimentais com relação à radiação ultravioleta e o material particulado em suspensão.

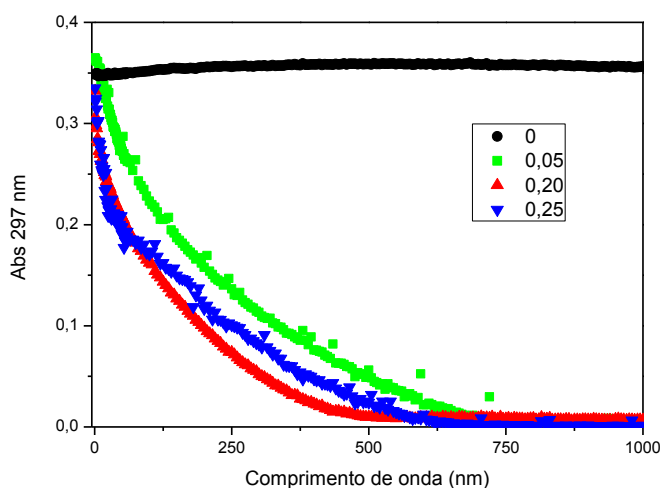


Figura 54 - Cinéticas de fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) irradiado com LED-UV na presença de ZnO (0; 0,05; 0,20; 0,25 g/L). As absorvâncias em 297 nm foram corrigidas pela linha base a cada tempo.

A aplicação dos valores de absorvância no modelo cinético de pseudo-primeira ordem permitiu obter os valores das constantes de velocidade de fotodegradação do AS com irradiação LED-UV, apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16 - Constantes de velocidade ($k_{297\text{nm}}$) para a fotodegradação do AS ($1,00 \times 10^{-4}$ mol/L) em diferentes dosagens de ZnO e iluminados com LED-UV a pH 7,0 e 25°C.

Dosagem ZnO (g/L)	$k_{297\text{nm}}$ (10^{-3} min^{-1})	R^2
0,05	3,72	0,992
0,20	5,72	0,994
0,25	3,95	0,967

Até a dosagem de 0,20 g/L ocorre aumento da constante de velocidade e acima desse valor as cinéticas se tornaram mais lentas devido ao bloqueio da radiação causada pela alta turbidez do sistema de modo semelhante ao observado com os experimentos no reator convencional com lâmpada de mercúrio.

Nota-se que nesses experimentos com sistema LED-UV, as dosagens de ZnO foram bem menores em relação ao sistema convencional para se atingir o máximo de velocidade inicial. No pH estudado, a dosagem ótima foi ao redor de 0,20 g/L com sistema LED-UV e de 3,00 g/L com o sistema convencional de irradiação. Uma justificativa para este efeito é que no sistema LED-UV, houve uma maior eficiência na irradiação das partículas de ZnO em suspensão, devido à miniaturização do sistema.

Verificou-se que a constante de velocidade obtida no sistema tradicional ([ZnO] de 3,00 g/L a pH 8,0) é de $18,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e no sistema LED-UV ([ZnO] de 0,20 g/L a pH 7,0) foi de $5,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. O sistema com lâmpada de mercúrio foi aproximadamente 3x vezes mais rápido, porém com 15x mais ZnO. Essa diferença provavelmente é decorrente da quantidade e também da qualidade (energia) dos fótons absorvidos. Ainda, embora o LED-UV seja menos intenso em termos de potência (5 W em relação a 250 W), tem-se que considerar que as lâmpadas de mercúrio perdem boa parte de sua potência na forma de calor e luz na região do visível, portanto tendo-se desperdícios de energia. Já o sistema LED-UV irradiou seletivamente apenas o catalisador (banda relativamente alargada ao invés de várias linhas estreitas de emissão como na fonte de luz de mercúrio). Na realidade ainda, dever-se-ia analisar a irradiância das fontes que é a potência por área que representaria de modo pouco mais fiel os sistemas empregados. Porém essa determinação na região UV é extremamente difícil exigindo aparelhagens caríssimas.

2.3.3 Comparações entre o foto-reator convencional e o sistema LED-UV

No **Quadro 4** estão apresentadas algumas comparações entre os sistemas fotocatalíticos usando lâmpada de mercúrio sem o bulbo o sistema LED-UV usados neste trabalho.

Algumas características bastante importantes a serem destacadas no sistema LED-UV (monitoramento contínuo do processo no interior de uma cubeta de quartzo com LED emissor na região do ultravioleta): claramente facilita a execução experimental, aumenta a quantidade de pontos experimentais para as análises cinéticas, minimiza a quantidade de reagentes gastos (volume reduzido) e eleva o nível de segurança metodológica (com relação à radiação UV). Acrescente-se a essas vantagens o fato de atualmente encontrarem-se dispositivos LED-UV de alta irradiância em diversas faixas de comprimento de onda e relativamente estreitas no mercado, o que permite melhor seleção da radiação incidente.

Quadro 4 - Comparação entre os sistemas fotocatalíticos usando lâmpadas de mercúrio sem o bulbo e o sistema LED-UV.

Parâmetro	lâmpada de Hg	LED-UV
Qtde. aprox. de pontos	10	1000
Volume solução (mL)	200	3
Dose ótima (g/L)	3,00	0,20
Potência (W)	250	5
Custo energético	alto	baixo
Estabilidade	baixa	alta
Segurança	baixa	alta

Sob o aspecto industrial/ambiental, além da já citada economia significativa de energia com os LED-UV ao invés de lâmpadas de mercúrio, soma-se a minimização dos impactos ambientais relacionados ao descarte dos sistemas de iluminação quando ao término da vida útil. Com os sistemas LED-UV não se tem a problemática envolvida de resíduos tóxicos de mercúrio provenientes dessas lâmpadas.

Neste estudo, o volume de solução tratado com LED-UV foi pequeno (3,0 mL), pois se objetivou o desenvolvimento de um sistema de avaliação da atividade de

fotocatalisadores. No entanto, em escala industrial, o uso de um conjunto de vários dispositivos LED-UV poderia permitir a aplicação em volumes bem maiores de efluentes. Nesse caso, a principal atuação desse tipo de tratamento seria após os tratamentos convencionais, ou aplicação direta em efluentes recalcitrantes específicos. Dessa forma, considera-se o sistema LED-UV uma alternativa promissora tanto para a condução de pesquisas quanto para aplicações industriais em Fotocatálise Heterogênea.

CAPÍTULO 4 – Considerações finais

1 Conclusões

Avaliou-se a ação fotocatalítica do ZnO puro e de catalisadores suportados em zeólitas NaA, NaY e USY preparados pelos métodos de impregnação úmida e deposição. Em Fotocatálise Heterogênea, deve-se buscar evitar o processo tentativa-erro na proposição de um bom fotocatalisador mas utilizar o conhecimento de seus aspectos físico-químicos, reforçando assim a importância de uma detalhada caracterização de catalisadores.

Verificou-se que os microporos das zeólitas atuaram como reguladores da cristalização do ZnO no processo de impregnação úmida. Na zeólita NaA com tamanho de poro menor, a cristalização ocorreu preferencialmente na parte externa enquanto que nas zeólitas NaY e USY, na parte interna dos microporos. Tal característica foi a principal responsável, aliada ao tamanho pequeno de cristalitos de ZnO, pela baixa atividade dos catalisadores obtidos por impregnação úmida.

Nos catalisadores a base de NaY e USY, o aumento da área específica foi expressivo, o que devido a elevada capacidade de adsorção de materiais poluentes pode otimizar o ataque de espécies oxidativas, potencializando a ação fotocatalítica do ZnO. Por exemplo, no caso dos catalisadores suportados em NaA, houve o favorecimento da absorção de radiações de comprimentos de onda maior (menos energéticas).

Verificou-se que a distribuição do ZnO em partículas pequenas no interior dos poros resultou em baixa atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos por impregnação úmida. Dos catalisadores obtidos por deposição, os melhores resultados de atividade fotocatalítica frente à degradação do AS foram encontrados com o catalisador 10USY possivelmente pela deposição da fase ativa na superfície externa e também sua maior área externa em relação aos demais.

Verificou-se que o pH exerce influência significativa na fotodegradação do AS com ZnO mas mínima com os catalisadores suportados. Considerando a dosagem, a condição ótima de degradação do AS com ZnO foi a de 3,00 g/L a pH 8,0 e com o catalisador 10USY foi de 3,00 g/L, estudada nesse mesmo pH.

Mesmo a ação do catalisador 10USY (obtido por deposição) não tendo sido superior a do ZnO puro, seu uso pode trazer vantagens facilitando o processo de

separação final, aumento da durabilidade do catalisador, possibilidade de reaproveitamento e reuso e possibilidade de aplicação em sistemas em fluxo.

De forma geral, todos os fotocatalisadores suportados em zeólitas aqui descritos podem ser alternativas da ação do ZnO, desde que se avalie o tipo de poluente a ser degradado, especialmente a interação eletrostática do poluente com a superfície do catalisador, bem como as demais condições experimentais (interações com a radiação, pH e dosagens).

Adicionalmente, uma inovação trazida por este trabalho consistiu no desenvolvimento de um dispositivo LED-UV para monitoramento contínuo de reações fotocatalíticas via espectrofotometria em escala miniaturizada. Com este sistema, a quantidade de soluções, catalisadores e energia envolvida é menor que nos sistemas convencionais o que contribui para os aspectos industriais e ambientais, além de aspectos ambientais, econômicos e de segurança. Observou-se que o uso de sistemas LED é viável para a descrição de processos fotocatalíticos em pesquisas quanto para futuras aplicações comerciais.

2 Perspectivas de trabalhos futuros

- Sintetizar catalisadores em outros tipos de suportes, tais como vidros, carvões, argilas, sílica, etc.
- Preparar catalisadores suportados em zeólitas de tamanho de poros maiores (mesoporosos) e/ou não porosos.
- Avaliar a reusabilidade dos catalisadores sintetizados neste trabalho.
- Avaliar a fotodegradação do AS na presença de agentes oxidantes auxiliares, como peróxido de hidrogênio.
- Investigar a ação de catalisadores suportados em zeólitas para a degradação de outros poluentes orgânicos emergentes.
- Sintetizar catalisadores com outras fases ativas, p. ex. TiO₂, Nb₂O₅, etc.
- Aprimorar o sistema de monitoramento contínuo com fotodegradação com LED-UV.
- Aprimorar a metodologia quimiométrica para a determinação de parâmetros cinéticos de fotocatalise.
- Estudar a toxicidade de efluentes tratados com fotocatalise em espécies biológicas modelo, tais como *Artemia salina*, *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna*.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M.; LOW, G.; MATTHEWS, R. W. **Effects of common inorganic ions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide.** *J. Phys. Chem.*, 94, 1990, 6820-6825.
- AISSAT, A.; GHOMRANI, M.A.; BELIL, W.; BENKOUIDER, A.; VILCOT, J.P. **The doping effect on the properties of zinc oxide (ZnO) thin layers for photovoltaic applications.** *Int. J. Hydrogen Energ.*, 40(39), 2015, 13685-13689.
- ANANDAN, S.; VINU, A.; VENKATACHALAM, N.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. **Photocatalytic activity of ZnO impregnated HBETA and mechanical mix of ZnO/HBETA in the degradation of monocrotophos in aqueous solution.** *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 25, 2006, 312–320.
- ANANDAN, S.; YOON, M. **Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites.** *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 4, 2003, 5–18.
- ANDERSON, J. A.; GARCIA, M. F. (eds.). **Supported metals in catalysis. Catalytic science series.** Vol.5. London: Imperial College Press, 2005.
- ANPO, M.; SHIMA, T.; KUBOKAWA, Y. **ESR and photoluminescence evidence for the photocatalytic formation of hydroxyl radicals on small TiO₂ particles.** *Chem.Lett.*, 14(12), 1985, 1799–1802.
- BAE, Y.; YAZAYDIN, O.; SNURR, R. Q. **Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores.** *Langmuir*, 26(8), 2010, 5475–5483.
- BAHNEMANN, D. **Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications.** *Sol. Energy*, 77, 2004, 445-459.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry.** 5th ed. New York: W.H. Freeman & Co, 2012
- BATISTELA, V. R.; CEDRAN, J. C.; OLIVEIRA, H. P. M.; SCARMINIO, I. S.; UENO, L. T.; MACHADO, A. E. H.; HIOKA, N. **Protolytic fluorescein species evaluated using chemometry and DFT studies.** *Dyes Pigments*, 86, 2010, 15-24.
- BATISTELA, V. R.; PELLOSI, D. S.; SOUZA, F. D.; COSTA, W. F.; SANTIN, S. M.; SOUZA, V. R.; CAETANO, W.; OLIVEIRA, H. P. M.; SCARMINIO, I. S.; HIOKA, N. **pKa determinations of xanthene derivates in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV–Vis spectrophotometric data.** *Spectrochim. Acta Part A*, 79, 2011, 889– 897

- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. **Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst.** J. Hazard. Mater., 133, 2006, 226-232.
- BHATKHADE, D. S.; KAMBLE S. P.; SAWANT, S. B.; PANGARKAR, V.G. **Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light.** Chem. Eng. J., 102, 2004, 283-290.
- BHUYAN, T.; MISHRA, K.; KHANUJA, M.; PRASAD, R. **Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from Azadirachta indica for antibacterial and photocatalytic applications.** Mater. Sci. Semicond. Process., 32, 2015, 55-61.
- BOKHOVEN, J. A. VAN; EERDEN, A. M. J. VAN DER; KONINGSBERGER, D. C. STUD. **Flexible aluminium coordination of zeolites as function of temperature and water content, an *in-situ* method to determine aluminium coordinations.** Stud. Surf. Sci. Catal., 142, 2002, 1885-1890.
- BOURGEAT-LAMI, E.; MASSIANI, P.; RENZO, F. D. I.; ESPIAU, P.; FAJULA, F. **Study of the state of aluminium in zeolite- β .** Appl.Catal., 72(1), 1991, 139-152.
- BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. **Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts.** Chem. Rev. 114, 2014, 9754–9823.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves.** New York: Wiley, 1974.
- BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Effluents Using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic Degradation of Textile Dye.** Top. Catal. 54(1), 2011, 264-269.
- BRITES-NÓBREGA, F. F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal.** J. Hazard. Mater. 263, 2013, 61– 66.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER. E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- CALSAVARA, V.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; MACHADO, N. R. C. F. **Reactivity of USY extraframework alumina in alkaline medium.** Zeolites, 17(4), 1996, 340-345.
- CHEN, A. L.; XU, D.; CHEN, X. Y.; ZHANG, W. Y.; LIU, X. H. **Measurements of zinc oxide solubility in sodium hydroxide solution from 25 to 100 °C .** Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 22, 2012, 1513–1516.

- CHEN, J.; FENG, Z.; YING, P.; LI, C. **ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies.** *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (34), 12669–12676.
- CHESTER, A.W.; DEROUANE, E. G. (eds). **Zeolite Characterization and Catalysis.** A Tutorial. Springer, 2009.
- CHONG M. N.; JIN B.; CHOW C.W. K.; SAINT C. **Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review.** *Water Res.*, 44, 2010, 2997-3027.
- CHRISSANTHOPOULOS, A.; KYRIAZIS, F. C.; NIKOLAKIS, V.; GIANNAKOPOULOS, I. G.; DRACOPOULOS, V.; BASKOUTAS, S.; BOUROPOULOS, N.; YANNOPOULOS, S. N. **ZnO/zeolite hybrid nanostructures: synthesis, structure, optical properties, and simulation.** *Thin Solid Films*, 555, 2014, 21–27.
- COLÓN, G.; HIDALGO, M.C.; NAVÍO, J.A.; MELIÁN, E.P.; DÍAZ, O.G.; RODRÍGUEZ, J.M.D. **Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment.** *Appl. Catal., B*, 83, 2008, 30–38.
- COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; PAN, Z.; WANG, Z.L. **Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts.** *Appl. Phys. Lett.* 81(10), 2002, 1869-1871.
- CORMA, A.; GARCIA, H. **Zeolite-based photocatalysts.** *Chem. Commun.*, 14, 2004, 1443–1459.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction.** 3^a ed. NJ: Pearson 2014.
- D'ARIENZO, M.; CARBAJO, J.; BAHAMONDE, A.; CRIPPA, M.; POLIZZI, S.; SCOTTI, R.; WAHBA, L.; MORAZZONI, F. **Photogenerated defects in shape-controlled TiO₂ anatase nanocrystals: a probe to evaluate the role of crystal facets in photocatalytic processes.** *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2011, 17652–17661.
- DEBANATH, M. K.; KARMAKAR, S. **Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method.** *Mater. Lett.*, 11(15), 2013, 116–119.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

- DIEBOLD, U. **The Surface Science of Titanium Dioxide**. Surf. Sci. Rep., 48, 2003, 53-229.
- DIEZ, L.; LIVERTOUX, M.-H.; STARK, A.-A.; WELLMAN-ROUSSEAU, M.; LEROY, P. **High performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols**, J. Chromatogr., B, 763, 2001, 185-193.
- DIONYSIOU, D. D.; KHODADOUST, A. ; KERN, A. M.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J. M. **Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor**. Appl. Catal., B, 24, 2000, 139–155.
- DODD, A. C.; MCKINLEY, A. J.; SAUNDERS, M.; TSUZUKI, T. **Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide**. J. Nanopart. Res. 8, 2006, 43–51.
- DOMENECH, J.; PRIETO, A. **Stability of zinc oxide particles in aqueous suspensions under UV illumination**. J. Phys. Chem., 90(6), 1986, 1123-1126.
- DU, X.; WU, E. **Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption**. J. Phys. Chem. Solids, 68, 2007, 1692–1699.
- EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H.; PHULL, S.; CRESSWELL, N.;YORK. S. **Deposition of anatase on the surface of activated carbon**. Surf. Coat. Technol., 187 (2–3) (2004), pp. 284–292.
- ESPENSON, J. H. **Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms**. 2nd Edition. New York: McGraw Hill, 1995.
- ETACHERI, V.; VALENTIN, C. D.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. **Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and Experiments**. J. Photochem. Photobiol, C, 25, 2015, 1–29.
- FERESHTEH, Z.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; RAZAVI, R. S.; TAHERAN, M. **Template synthesis of zinc oxide nanoparticles entrapped in the zeolite Y matrix and applying them for thermal control paint**. Mater. Sci. Semicond. Process., 16, 2013, 547–553.
- FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2nd ed. Orlando: Elsevier, 2003.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. **Heterogeneous Photocatalysis**. Chem. Rev. 93, 1993, 341-357.

- FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. Dordrecht: Springer, 2013.
- GAYA, U. I. **Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis**. In: Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. Dordrecht: Springer, 2014.
- GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems**. J. Photochem. Photobiol., C, 9, 2008.1-12.
- GHASEMI, M; JAVADIAN, H.; GHASEMI, N. AGARWAL, S. GUPTA, V. K. **Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II)**. J. Mol. Liq., 215, 2016, 161–169.
- GOUNDER, R. **Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysts for biomass conversion in liquid water**. Catal. Sci. Tech., 4, 2014, 2877-2886.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press Inc., 1982.
- GUESH, K.; MAYORAL, A.; MÁRQUEZ-ÁLVAREZ, C.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. **Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia**. Microporous Mesoporous Mater., 225, 2016, 88-97.
- GUO, G.; HU, Y.; JIANG, S.; WEI, C. **Photocatalytic oxidation of NO_x over TiO₂/HZSM-5 catalysts in the presence of water vapor: Effect of hydrophobicity of zeolites**. J. Hazard. Matter., 223–224, 2012, 39-45.
- HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. **TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects**. AAPPS Bulletin December, 17(6), 2007, 12-28.
- HAYNES, W. M. (ed.) **CRC Handbook Of Chemistry and Physics**. 95th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. (eds.) **Photocatalytic Semiconductors. Synthesis, Characterization, and Environmental Applications**. Switzerland: Springer, 2015.
- HERRMANN, J. M. **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions**. Appl. Cat., B, 99, 2010, 461–468.

- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** Chem. Rev. 95(1), 1995, 69-96.
- IUPAC. SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure Appl. Chem., 57(4), 1985, 603-619.
- IZA. **International Zeolite Association.** Disponível em< <http://www.iza-online.org>>. Acesso em: 01 set. 2016.
- JAEGER, C. D.; BARD, A. **Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particulate systems.** J. Phys. Chem., 83, 1979, 3146–3152.
- JANSSON, I.; SUÁREZ, S.; GARCIA-GARCIA, F. J.; SÁNCHEZ, B. **Zeolite–TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase.** Appl. Catal., B, 178, 2015, 100-107.
- JARDIM, W. F.; NOGUEIRA, R. F. P. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Quim. Nova, 21(1), 1998, 69-72.
- JEN, J.; LEU, M.; YANG, T. C. **Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography.** J. Chromatogr., A, 796(2), 1998, 283–288.
- JIAO, J.; WANG, W.; SULIKOWSKI, B.; WEITKAMP, J.; HUNGER, M. **²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Characterization of Non-hydrated Zeolites Y upon Adsorption of Ammonia.** Microporous Mesoporous Mater., 90, 2006, 246-250.
- KALINAUSKAS, P.; VALSIŪNAS, I.; SAMULEVIČIĖ, M.; JUZELIŪNAS, E. **Zinc photo-corrosion in neutral solutions.** Corros. Sci., 43(11), 2001, 2083-2092.
- KAMEGAWA, T.; ISHIGURO, Y.; KIDO, R.; YAMASHITA, H. **Design of Composite Photocatalyst of TiO₂ and Y-Zeolite for Degradation of 2-Propanol in the Gas Phase under UV and Visible Light Irradiation.** Molecules, 19, 2014, 16477-16488.
- KAYACI, F.; VEMPATI, S.; OZGIT-AKGUN, C.; DONMEZ, I.; BIYIKLI, N.; UYAR, T. **Transformation of polymer-ZnO core–shell nanofibers into ZnO hollow nanofibers: Intrinsic defect reorganization in ZnO and its influence on the photocatalysis.** Appl. Catal., B, 176-177, 2015, 646-653.

- KEHEW, A. E. **Applied Chemistry Hydrogeology**. Cap 4. New York: Prentice Hall, 2001.
- KENANAKIS, G.; KATSARAKIS, N. **Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis oriented ZnO nanowires**. *Appl. Catal., A*, 378, 2010, 227–233.
- KENG J. C. W.; UEHARA, G. **Proceedings of Soil Crop**. Science Society of Florida, 33, 1974, 119-126.
- KERR, G. T. **Chemistry of crystalline aluminosilicates: VII. Thermal decomposition products of ammonium zeolite Y**. *J. Catal.*, 15(2), 1969, 200–204.
- KIM, K. C.; YOON, T. U.; BAE, Y. S. **Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials**. *Microporous Mesoporous Mater.*, 224, 2016, 294–301.
- KIOMARSIPOUR, N.; RAZAVI, R. S.; GHANI, K.; KIOUMARSIPOUR, M. **Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment**. *Appl. Surf. Sci.*, 270, 2013, 33–38.
- KISLOV, N.; LAHIRI, J.; VERMA, H.; GOSWAMI, Y.; STERFANAKOS, E.; BATZILL, M. **Photocatalytic degradation of methyl orange over single crystalline ZnO: orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO**. *Langmuir* 25, 2009, 3310–3315.
- KLINGSHIRN, C. **ZnO: Material, Physics and Applications**. *Chem. Phys. Chem.* 8, 2007, 782 – 803.
- KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. **Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review**. *Materials* 7, 2014, 2833-2881.
- KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. **Nanosized and hierarchical zeolites: A short review**. *Chin. J. Cat.* 37, 2016, 447–467.
- KOSMULSKI, M. **Surface charging and points of zero charge**. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- KU, Y.; LEU, R. M.; LEE, K. C. **Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide**. *Water Res.*, 30(11), 1996, 2569–2578.
- KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010.
- LADAVOS, A. K.; KATSOLIDIS, A. P.; IOSIFIDIS, A.; TRIANTAFYLLIDI, K. S.; PINNAVAIA, T. J.; POMONIS, P. J. **The BET equation, the inflection points of N₂**

adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 151, 2012, 126–133.

- LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1996.
- 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 Res.*, 88, 2016, 428-448.
- LEE, M. **X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications.** Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.
- LI, D.; HANEDA, H. **Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis.** *Chemosphere*, 51, 2003, 129–137.
- LI, Y.; VALLE, F. D. **Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires.** *Appl. Phys. Lett.*, 94, 2009, 023110.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Physics and Chemistry.** 87th ed. Boca Raton, FL. 2006.
- LIM, C. S.; RYU, J. H. **Synthesis and characterization of TMA-A zeolite nanocrystals incorporating ZnO nanoclusters.** *J. Cryst. Growth*, 311(3), 2009, 486-489.
- LIN, C.; LIN, K. **Photocatalytic Oxidation of Toxic Organohalides with TiO₂/UV: The effects of Humic Substances and Organic Mixtures.** *Chemosphere*, 66, 2007 1872–1877.
- LIN, F. C.; TAKAO, Y.; SHIMIZU, Y.; EGASHIRA, M. **Hydrogen-sensing mechanism of zinc oxide varistor gas sensor.** *Sens. Actuators, B*, 24, 1995, 843–850.
- LIU, M.; LI, K.; KONG, F.; ZHAO, J.; YUE, Q.; YU, X. **Improvement of the light extraction efficiency of light-emitting diodes based on ZnO nanotubes.** *Photonics Nanostruct.*, 16, 2015, 9–15.
- LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. **Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener.** *J. Col. Interf. Sci.*, 367, 2012, 34–39.
- LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** *Quím. Nova*, 38(1), 2015, 106-117.

- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Quim. Nova, 24(6), 2001, 885-892.
- LUPAN, O.; CHAI, G.; CHOW, L. **Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod.** Microelectron. Eng., 85, 2008, 2220–2225.
- MAGGS, F. A. P. **Anomalous adsorption of nitrogen at 90K.** Nature, 169, 1952, 793-794.
- MALATO-RODRÍGUEZ, S.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J.B.; VINCENT, M. **Photocatalytic degradation of industrial residual waters.** Sol. Energy, 56, 1996, 401-410.
- MARASCHI, F.; STURINI, M.; SPELTINI, A.; PRETALI, L.; PROFUMO, A.; PASTORELLO, A.; KUMAR, V.; FERRETTI, M.; CARATTO, V. **TiO₂-modified zeolites for fluoroquinolones removal from wastewaters and reuse after solar light regeneration.** J. Environ. Chem. Eng., 2(4), 2014, 2170-2176.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Catalytic applications of basic micro and mesoporous molecular sieves.** Quím. Nova, 29(2), 2006, 358-364.
- MARTINS, R. L. **Infravermelho e adsorção de benzeno como técnicas alternativas para determinação da cristalinidade de zeólitas Y.** In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 11, 1988, Guanajuato, *Anais...* Guanajuato: Consejo Nacional de Ciência e Tecnologia, 1988, p. 356-361.
- MARYAMA, H.; ABBASSI, A. **Comparative study of accurate experimentally determined and calculated band gap of amorphous ZnO layers.** Mater. Lett., 166, 2016, 206–209.
- MASON, P. **Physiological and medicinal zinc.** Pharm. J., 276, 2006, 271–274.
- MCDANIEL, C. V.; MAHER, P. K. **Stabilized zeolites.** US Patents 3, 449, 070, 1969.
- MCDANIEL, C. V.; MAHER, P. K. US Patents 3, 292, 192, 1966a.
- MCDANIEL, C. V.; MAHER, P. K. **Zeolite z-14us and method of preparation thereof.** US Patents 3, 293, 192, 1966b.
- MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. **Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea.** Quim. Nova, 33(7), 2010, 1525-1528.
- MILLS, A.; LE HUNTE, S. **An overview of semiconductor photocatalysis.** J. Photochem. Photobiol., A, 108, 1997, 1-35.
- MOEZZI, A.; MCDONAGH, A.M.; CORTIE, M.B. **Review Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications.** Chem. Eng. J.; 185–186, 2012, 1–22.

- MONTGOMERY, J.; STE-MARIE, L.; BOISMENU, D.; VACHON, L. **Hydroxylation of aromatic compounds as indices of hydroxyl radical production: A cautionary note revisited.** Free Radical Biol. Med. 19, 1995, 927-933.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology.** Weinheim:Wiley-Vch, 2009.
- MROWETZ, M.; SELLI, E. **Photocatalytic Degradation of Formic and Benzoic Acids and Hydrogen Peroxide Evolution in TiO₂ and ZnO Water Suspensions.** J. Photochem. Photobiol., A, 180, 2006, 15-22.
- MUMPTON, F. A. **La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry.** Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 96, 3463–3470, 1999.
- MUNNIK, P.; JONGH, P. E.; JONG, K. P. **Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts.** Chem. Rev. 115, 2015, 6687–6718.
- NAGARJUNA, R.; ROY, S.; GANESAN, R. **Polymerizable sol–gel precursor mediated synthesis of TiO₂ supported zeolite-4A and its photodegradation of methylene blue.** Microporous Mesoporous Mater., 211, 2015, 1-8.
- NELMARK, A. V.; KHEIFEZ, L. I.; FENELONOV', V. B. **Theory of Preparation of Supported Catalysts.** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 1981, 439-450.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KHORSANDI, S. **Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite.** J. Ind. Eng. Chem., 20, 2014, 937–946.
- NIEUWENHUIZEN, P. J. **Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization.** Appl. Catal., A, 207, 2001, 55–68.
- NODA, H.; OIKAWA, K.; KAMADA, H. **ESR spin-trapping study of active oxygen radicals from photoexcited semiconductors in aqueous H₂O₂ solutions.** Chem. Soc. Jpn. 66, 1993, 455–458.
- OHTANI, B. **Photocatalysis A to Z - What we know and what we do not know in a scientific sense.** J. Photochem. Photobiol., C, 11, 2010, 157–178.
- OHTANI, B. **Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review.** Catalysts, 2013, 3, 942-953.
- OLLIS, D.F.; AL-EKABI, H. (eds.) **Photocatalytic Purification of Water and Air,** Amsterdam: Elsevier, 1993.
- OMEGNA, A.; BOKHOVEN, J.A. VAN; PRINS, R. **Flexible aluminum coordination in alumino-silicate. Structure of zeolite H-USY and amorphous silica-alumina.** J. Phys. Chem., B, 107, 2003, 8854-8860.

- OSKOEI, V.; DEGHANI, M. H.; NAZMARA, S.; HEIBATI, B.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. **Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption**, J. Mol. Liq., 213, 2016, 374–380.
 - ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, YA. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ H. **A comprehensive review of ZnO materials and devices**. J. Appl. Phys., 98, 2005, 1-103.
 - PACE, G. G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2ª ed. Caracas: Innovación Tecnológica, 2000.
 - PAOLA, A. D.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **A survey of photocatalytic materials for environmental remediation**. J. Hazard. Mater. 211– 212, 2012, 3– 29.
 - PARENT, Y.; BLAKE, D.; MAGRINI, B. K.; LYONS, C.; TURCHI, C.; WATT, A.; WOLFRUM, E.; PRAIRIE, M. **Solar photocatalytic process for the purification of water: state of development and barriers to commercialization**. Sol. Energy, 56, 1996, 429-437.
 - PERALTA, E.; ROA, G.; HERNANDEZ-SERVIN, J. A.; ROMERO, R.; BALDERAS, P.; NATIVIDAD, R. **Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry**. Electrochim. Acta, 129, 2014, 137–141.
 - PICHAT, P. (ed.) **Photocatalysis and Water Purification. From Fundamentals to Recent Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
 - PONCELET G., JACOBS P. A., GRANGE P. (ed.). **Preparation of Catalysts III**. 1st Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 1998.
 - PU, X; LIU, N.; SHI, L. **Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration**. Micropor. Mesopor. Mat. 201 (2015) 17–23.
 - RAJAGOPALAN, K.; PETERS, A. W.; EDWARDS, G. C. **Influence of zeolite particle size on selectivity during fluid catalytic cracking**. Appl. Cat. 1986, 23(1), 69-80.
- REGALBUTO, J. **Catalyst preparation: science and engineering**. Boca Raton: CRC press, 2007.
- RICHARDS, R. (ed.). **Surface and Nanomolecular Catalysis**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2006.

- ROSENCWAIG, A. **Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy**. Wiley, New York, 1980.
- SAQUIB, M.; MUNEER M. **TiO₂-mediated Photocatalytic Degradation of a Triphenyl Methane Dye (Gentian Violet), in Aqueous Suspensions**. *Dyes Pigments*, 56, 2003, 37-49.
- SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SCOTTER, M. J.; ROBERTS, D. P. T.; WILSON, L. A.; HOWARD, F. A. C.; DAVIS, J.; MANSELL, N. **Free salicylic acid and acetyl salicylic acid content of foods using gas chromatography–mass spectrometry**. *Food Chem.* 105, 2007, 273–279.
- SETTLE, F. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New York: Prentice Hall, 1997.
- SHAN, A. Y.; MOHD GHAZI, T.I.; RASHID, S.A. **Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review**. *Appl. Catal. Gen.*, 389, 2010, 1–8.
- SHI, R.; WANG, Y. J.; LI, D.; XU, J.; ZHU, Y. F. **Synthesis of ZnWO₄ nanorods with [1 0 0] orientation and enhanced photocatalytic properties**. *Appl. Catal., B*, 100, 2010, 173–178.
- SIANTAR, D. P.; MILLMAN, W. S.; FRIPIAT, J. J. **Structural defects and cation exchange capacity in dealuminated Y zeolites**. *Zeolites*, 15(6), 1995, 556-560.
- SING, K. S. W. **The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials**. *Colloids Surf., A*, 187-188, 2001, 3-9.
- SMIRNIOTIS, P. G.; RUCKENSTEIN, E. **Comparison of the Performance of ZSM-5, beta Zeolite, Y, USY, and Their Composites in the Catalytic Cracking of n-Octane, 2,2,4-Trimethylpentane, and 1-Octene**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(4), 1994, 800–813.
- SOHN, J. R.; DECANIO, S. J.; LUNSFORD, J. H.; O'DONNELL, D. J. **Determination of aluminium content in dealuminated Y type Zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of IR Bands**. *Zeolite*, 6(3), 1986, 225-227.
- SRIKANT, V.; CLARKE, D. R. **On the optical band gap of zinc oxide**. *J. Appl. Phys.*, 83(10), 1998, 5447-5451.
- SUBBARAO, K. V. SUBRAHMANYAM, M. **Synthesis of 2-methylpiperazine by photocatalytic reaction in a non-aqueous suspension of semiconductor–zeolite composite catalysts**. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1, 2002, 597-599.

- SUNDARAKANNAN, B.; KOTTAISAMY, M. **Synthesis of blue light excitable white light emitting ZnO for luminescent converted light emitting diodes (LUCOLEDs)**. Mater. Lett.; 165, 2016, 153–155.
- TAKAI-YAMASHITA, C.; ISHINO, T.; FUJI, M.; INOUE, K. **Preparation and formation mechanism of ZnO supported hollow SiO₂ nanoparticle by an interfacial reaction through micropores**. Colloids Surfaces, A, 493, 2016, 9–17.
- TOMITA, M.; OKUYAMA, T.; WATANABE, S. WATANABE, H. **Quantitation of the hydroxyl radical adducts of salicylic acid by micellar electrokinetic capillary chromatography: oxidizing species formed by a Fenton reaction**. Arch. Toxicol., 68, 1994, 428-433.
- UFRGS. **Capítulo 5 - Raios-x**. Disponível em https://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html. Acesso em 02/09/2016.
- VAN DER WAAL, J. C.; VAN BEKKUM, H. **Molecular sieves, multifunctional microporous in Organic Synthesis**. J. Porous Mater., 5, 1998, 89–303.
- VERBOEKEND, D.; NUTTENS, N.; LOCUS, R.; AELST, J.; VEROLME, P.; GROEN, J. C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SELS, B. F. **Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions**. Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 3331.
- VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. **Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis**. Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 7342
- WANG, J. C.; LIU, P.; FU, X. Z.; LI, Z. H.; HAN, W.; WANG, X. X. **Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes**. Langmuir, 25, 2009, 1218–1223.
- WANG, L. V. **Photoacoustic Imaging and Spectroscopy**. CRC PRESS, 2009.
- WARDMAN, P. **Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution**. J. Phys. Chem. Ref. Data, 18(4), 1989, 1637–1755.
- WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy**. New York: Cambridge University Press, 2nd ed., 1997
- WEITKAMP, J. **Zeolites and catalysis**. Solid State Ionics, 131, 2000, 175–188.
- WÖLL, C. **The chemistry and physics of zinc oxide surfaces**. Prog. Surf. Sci., 82, 2007, 55–120.

- XI, Y.; MAN-JUN, Z.; LING-REN, K.; LIAN-SHENG, W. **Determination of hydroxyl radicals with salicylic acid in aqueous nitrate and nitrite solutions.** *J. Environ. Sci.*, 16(4), 2004, 687-689.
- XU, B.; RODUNNO F.; BORDIGA, S.; PRINS, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. **Reversibility of Structural Collapse in Zeolite Y: Alkane Cracking and Characterization.** *J. Catal.*, 241, 2006, 66-73.
- XU, L. P.; HU, Y. L.; PELLIGRA, C.; CHEN, C. H.; JIN, L.; HUANG, H.; SITHAMBARAM, S.; AINDOW, M.; JOESTEN, R.; SUIB, S. L. **ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity.** *Chem. Mater.*, 21, 2009, 2875–2885.
- XU, X. L.; DUAN, X.; YI, Z. G.; ZHOU, Z. W.; FAN, X. M.; WANG, Y. **Photocatalytic production of superoxide ion in the aqueous suspensions of two kinds of ZnO under simulated solar light.** *Catal. Commun.*, 12, 2010, 169–172.
- ZANTA, C. L. P. S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. **Degradation of 2-hydroxybenzoic acid by advanced oxidation processes.** *Braz. J. Chem. Eng.*, 26, 2009, 503-513.
- ZHANG, L.; CHEN, K.; CHEN B.; WHITE, J. L.; RESASCO, D. E. **Factors that Determine Zeolite Stability in Hot Liquid Water.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(36), 11810–11819.
- ZOLOTAYABKO, E. **Basic Concepts of X-Ray Diffraction.** New York: John Wiley & Sons, 2014.