

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

JEFERSON ALMEIDA DIAS

**AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS SEMICONDUTORAS
BASEADAS EM ÓXIDOS DE ZINCO E COBALTO OBTIDAS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

POÇOS DE CALDAS/MG

2015

JEFERSON ALMEIDA DIAS

**AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS SEMICONDUTORAS
BASEADAS EM ÓXIDOS DE ZINCO E COBALTO OBTIDAS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Sylma Carvalho Maestrelli.

Coorientador: Alfeu Saraiva Ramos.

POÇOS DE CALDAS/MG

2015

D541a Dias, Jeferson Almeida.

Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia / Jeferson Almeida Dias. – Poços de Caldas, 2015.

89 f. -

Orientadora: Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Cobalto. 3. Fotocatálise. 4. Moagem. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD: 620.11

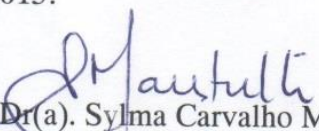
JEFERSON ALMEIDA DIAS

**AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PARTÍCULAS
SEMICONDUCTORAS BASEADAS EM ÓXIDOS DE ZINCO E
COBALTO OBTIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

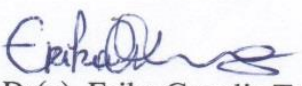
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 07 de julho de 2015.


Prof(a.) Dr(a). Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG


Prof(a.) Dr(a). Erika Coaglia Trindade Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG


Prof(a.) Dr(a). Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Dedico esse trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha orientadora Sylma Carvalho Maestrelli pelos ensinamentos, paciência, amizade e ajuda em todos os momentos. Por ser um exemplo a se seguir, tanto como profissional quanto como pessoa. Agradeço ainda pela motivação e puxões de orelha (merecidos) durante essa grande empreitada.

Ao meu coorientador Alfeu Saraiva Ramos pela ajuda no tratamento dos dados coletados e confiança no trabalho realizado.

À professora Tania Giraldi, pelo grande tempo dedicado a nos ajudar nos ensaios fotocatalíticos, pelos valiosos conselhos e por toda paciência.

Agradeço a outros professores da UNIFAL-MG que de uma forma ou de outra ajudaram no desenvolvimento dessa pesquisa. Em especial, aos professores Cassius Melo, Gian Freschi, Gunter Brucha, Carolina Freschi, Roberto Bertholdo e Gael Poirier pela oferta de tempo, equipamentos e, o mais importante, conhecimento.

À Embrapa-Instrumentação e à UFSCar, pelo respaldo técnico fornecido.

À USP de São Carlos, em especial à professora Vera Lucia Arantes, Leonardo Agudelo e Raphael Marcomini. Obrigado pela acolhida e por permitir que essa pesquisa acontecesse.

Aos meus companheiros de trabalho, Mauro Toledo e Marília Zani Minucci, por todo empenho, confiança e amizade. Agradeço ainda por mostrarem como partilhar conhecimento pode ser prazeroso.

Aos meus grandes amigos Raphael Faleiros, Fábio Mendes, Susana Luiz, Bianca Pinheiro, Jéssica Ariane, Carmen Greice e Bruno Felisberto pela boa vontade em ajudar sempre que necessário.

Agradeço também à família, minha maior riqueza. A meus tios-avós, por me ensinarem que bondade existe. A meu pai e minha mãe por serem exemplos, por me ensinarem a valorizar cada conquista e a ser humilde em todos os momentos. À minha irmã e cunhado pelos conselhos e apoio. À minha sobrinha, por fazer meus dias mais felizes.

Aos meus vários amigos que, mesmo à distância, sempre me apoiaram. Agradeço pelas risadas, conselhos e pelo incentivo, além de estarem ao meu lado durante todo o tempo. Agradeço aos amigos de infância Júnia Moreira, Juliano Donizete e Adalton Fernandes e aos amigos de faculdade Shella Santos, Letícia Heldt, Thiago Carvalho e Paula Figueiredo. O convívio diário com cada um de vocês faz muita falta.

Enfim, agradeço a Deus. Por tudo.

“Você pode, você deve, e se você for bravo o suficiente para começar, você irá.”

Stephen King

(KING, 2000)

RESUMO

Corantes são compostos altamente nocivos aos recursos hídricos; assim, inúmeras técnicas vêm sendo desenvolvidas para o tratamento desses. A fotocatalise heterogênea é uma alternativa inovadora nesse aspecto, sobretudo no que se refere à utilização de materiais multicomponentes. O objetivo do presente trabalho foi obter semicondutores baseados em Óxidos de Zinco e Cobalto por meio de Moagem de Alta Energia e avaliar o potencial dos materiais obtidos na degradação fotocatalítica do corante Rodamina B. Após caracterizações físico-químicas dos pós precursores, foi realizada a moagem de alta energia a seco e a úmido (em álcool isopropílico) por 4 e 10 horas. Foi realizado tratamento térmico no sistema multicomponente a fim de compreender seus efeitos nas propriedades fotocatalíticas do material resultante. Os materiais moídos foram caracterizados via difração de raios X, com algumas amostras também avaliadas por análise térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva; os ensaios de fotocatalise foram realizados em reator fotoquímico operante com radiação ultravioleta, enquanto os ensaios de adsorção em um reator fotoquímico operante no escuro. A presença de matéria orgânica residual ao processo de fotocatalise foi avaliada através do método de Análise de Oxigênio Consumido e a formação de subprodutos orgânicos através de Infravermelho por Transformada de Fourier. Os resultados indicaram que o pó do Óxido de Zinco precursor possui tamanho submicrométrico e o Óxido de Cobalto micrométrico. As fases cristalinas identificadas foram a Wurtzita e Espinélio para o óxido de Zinco e Cobalto, respectivamente, fases que persistem após a moagem. A redução no tamanho das partículas foi dependente das condições de moagem, sendo a amostra composta por óxidos de Zinco e Cobalto moída a úmido por dez horas a que apresentou cominuição mais efetiva. O tratamento térmico atuou na formação de uma solução sólida entre os óxidos trabalhados. Foi observado variação na atividade fotocatalítica para as várias condições investigadas, com tempos médios de meia vida do corante entre 7,6 e 165,0 minutos. No sistema composto por óxidos de Zinco e Cobalto, a amostra moída por dez horas a úmido apresentou valor médio para velocidade aparente de reação 56% maior que a mistura precursora. Os melhores resultados em fotocatalise, contudo, foram referentes ao Óxido de Zinco moído a seco por quatro horas, que apresentou velocidade aparente de reação 30% maior que o Óxido de Zinco precursor. Testes de adsorção não demonstraram tendência temporal da fisissorção do corante nos diferentes materiais. Os testes de Oxigênio Consumido e Infravermelho por Transformada de Fourier foram, de forma geral, concordantes entre si inferindo na mineralização do corante.

Palavras-chaves: Óxido de Zinco. Óxido de Cobalto. Fotodegradação. MAE. Rodamina B.

ABSTRACT

The dyes are dangerous compounds for the water environment; thus, numerous techniques have been developed for their treatment. The heterogeneous photocatalysis is a new alternative in this scope, especially in multicomponent systems. The aim of this research is to obtain semiconductors based on Zinc and Cobalt Oxides by the High Energy Ball Milling technique and evaluate the potential of the obtained materials to degrade Rhodamine-B dye. The physicochemical features of the starting materials were determined by different techniques of characterization. Dry milling was processed during 4 and 10 hours and wet milling (in isopropyl alcohol) at the same time. Heat-treatment was performed in the multicomponent system in order to correlate its effect in the materials properties. The obtained materials also were characterized by X-Ray diffraction; and some samples evaluated by thermal analysis, Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy Spectroscopy; and the photocatalytic tests were carried out in ultraviolet photochemical reactor and adsorption tests were performed in the dark. The presence of residual organic matter after the photocatalytic processes were evaluated by the Consumed Oxygen Analysis, as well as the formation of organic subproducts were evaluated by the Fourier Transform Infrared. The results indicate that the major part of raw Zinc Oxide showed particles in submicrometer size whereas the Cobalt Oxide presented the same feature basically in micrometric size. The crystallographic structures of the Wurtzite for Zinc Oxide and Spinel for Cobalt Oxides, and that these phases are the same that ones after the milling process. The heat-treatment was efficient to promote solid solution between the oxides applied in this work. The reduction in particle size was dependent of conditions of the milling; wherein the sample composed of Zinc and Cobalt oxides milled by ten hours in wet media showed the best result in comminution process. The major part of the materials presented photocatalytic activity, with half-life time between 7.6 and 165.0 minutes. Among the materials composed by Zinc and Cobalt oxides, the sample milled by ten hours in wet media presented average values for apparent reaction ratio 56% greater compared to the raw material blend. Nevertheless, pure Zinc Oxide milled the dry media during four hours presented the best results with apparent reaction ratio 30% greater compared to the raw Zinc Oxide. There were no temporal behavior of the dye's physisorption on the materials evaluated by the adsorption tests. Generally speaking, the Oxygen Consumed technique and Fourier Transform Infrared tests were concordant with each other inferring in the mineralization of the dye.

Keywords: Zinc Oxide. Cobalt Oxide. Photodegradation. MAE. Rhodamine-B.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema das reações de oxirredução ocorrentes na superfície do fotocatalisador.	18
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio para sistema ZnO-CoO a pressão de 1 atm.....	26
Figura 3 – Esquema de separação das cargas na heteroestrutura ZnO-Co ₃ O ₄	28
Figura 4 – Representação estrutural do composto Rodamina B.....	29
Figura 5 – Moinho de alta energia empregado na obtenção dos diferentes materiais.....	32
Figura 6 – Reator fotoquímico empregado para análises com radiação UV-C.....	39
Figura 7 – Reator fotoquímico operante em luz visível e escuro.....	40
Figura 8 – Difratoograma de raios X obtido para ZnO e Co ₃ O ₄ precursores.....	43
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura cristalina dos materiais precursores.....	43
Figura 10 – DSC/TG realizados para os precursores em atmosfera de Argônio a 10°C.min ⁻¹	44
Figura 11 – Resultado de difração de raios X para materiais compostos de Óxido de Zinco obtidos por MAE no intervalo (2θ) entre 15 e 75°.....	45
Figura 12 – Resultado de difração de raios X para materiais compostos de Óxido de Zinco e Cobalto obtidos por MAE no intervalo (2θ) entre 15 e 75°.....	46
Figura 13 – Resultados de difração de raios X obtidos no intervalo (2θ) entre 15 a 75° para as amostras.....	47
Figura 14 – Tamanho de cristalito médio das partículas obtidas por MAE sequenciadas de acordo com o tempo e mecanismo de moagem.....	48
Figura 15 – Estudo da deformação estrutural.....	49
Figura 16 – DSC/TG realizados em atmosfera de Argônio a 10°C. min ⁻¹ com emprego de disco de safira como referência.....	52
Figura 17 – DSC/TG realizados em atmosfera de Argônio a 10°C. min ⁻¹ com emprego de disco de safira como referência.....	53

Figura 18 – MEV dos materiais precursores preparados por mistura em almofariz (Z5CAL) em diferentes magnificações.....	54
Figura 19 – Microanálise (EDS) da amostra Z5CAL.....	55
Figura 20 – MEV dos materiais precursores preparados por mistura simples em almofariz (Z5CAL) em diferentes magnificações.....	56
Figura 21 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco puro moído a seco por quatro horas (Z4S) em diferentes magnificações.....	57
Figura 22 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco puro moído a úmido por dez horas (Z10U) em diferentes magnificações.....	57
Figura 23 – MEV do material composto de Óxido de Zinco e Cobalto moído por dez horas a seco (Z5C10S) em diferentes regiões.....	58
Figura 24 – Microanálise (EDS) da amostra Z5C10S.....	59
Figura 25 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco e Cobalto moído a seco por dez horas (Z5C10S) em diferentes magnificações.....	60
Figura 26 – MEV do material composto de Óxido de Zinco e Cobalto moído por dez horas a úmido (Z5C10U) aplicando magnificação de vinte mil vezes. Microanálise das regiões 1 e 2.....	61
Figura 27 – Microanálise (EDS) da amostra Z5C10U.....	61
Figura 28 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco e Cobalto moído a úmido por dez horas (Z5C10U) em diferentes magnificações.....	62
Figura 29 – Frequências de DTP obtidas através das imagens de MEV para diferentes materiais.....	64
Figura 30 – Frequências de DTP obtidas através das imagens de MEV para diferentes materiais.....	66
Figura 31 – Varredura espectral realizada para o corante Rodamina B na concentração de 6 mg.L ⁻¹ entre 320 e 1100 nm em cubeta de quartzo.....	67

Figura 32 – Espectro de transmitância no Infravermelho referente à solução de Rodamina B na concentração de 5 mg.L ⁻¹	68
Figura 33 – Curvas de fotodegradação realizadas para amostras de ZnO e branco, com incidência de radiação UV-C.....	71
Figura 34 – Curvas de fotodegradação realizadas para amostras de ZnO-Co ₃ O ₄ não tratadas termicamente e branco, com incidência de radiação UV-C.....	72
Figura 35 – Curvas de fotodegradação realizadas para amostras compostas por Óxidos de Zinco e Cobalto tratadas termicamente e Óxido de Cobalto, com incidência de radiação UV-C.....	74
Figura 36 – Comparação do tempo de meia-vida obtido para a amostra Z4S com dados da literatura.....	77
Figura 37 – Evolução do processo de degradação fotocatalítica do corante Rodamina B monitorada por FTIR, empregando-se a amostra Z5C10U como fotocatalisador.	78
Figura 38 – Níveis de Oxigênio Consumido obtidos para o sobrenadante das amostras após processo fotocatalítico.....	79
Figura 39 – Curvas de adsorção para as amostras de Óxido de Zinco puro.....	80
Figura 40 – Curvas de adsorção para as amostras de Óxido de Zinco e Cobalto não tratadas termicamente.....	80
Figura 41 – Curvas de adsorção para as amostras de Óxido de Zinco e Cobalto tratadas termicamente e Óxido de Cobalto puro.....	81
Figura 42 – Curva de calibração entre absorvância espectral (554 nm) e concentração, construída para o corante Rodamina B.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de transição eletrônicas para diferentes semicondutores.....	20
Tabela 2 – Dimensões físicas dos corpos moedores empregados em cada vaso na MAE.....	31
Tabela 3 – Identificação das amostras e condições de moagem.....	33
Tabela 4 – Resultado da caracterização dos pós precursores.....	42
Tabela 5 – Região, substância e grupos químicos responsáveis pela interação com o infravermelho na solução de Rodamina B.....	69
Tabela 6 – Constantes aparentes de velocidade de reação e tempo de meia vida para os materiais.....	75
Tabela 7 – Resultados de BET para algumas amostras obtidas por MAE.....	88
Tabela 8 – Leituras do branco realizadas para cálculo de LQ e LD.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET** - *Brunauer, Emmett and Teller* – Técnica de fisissorção de Nitrogênio
- COT** - Carbono Orgânico Total
- D** - Diâmetro de cristalito (nm)
- D₁₀** - Diâmetro esférico equivalente para o percentual mássico acumulado em 10%
- D₅₀** - Diâmetro esférico equivalente para o percentual mássico acumulado em 50%
- D₉₀** - Diâmetro esférico equivalente para o percentual mássico acumulado em 90%
- DBO** - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO** - Demanda Química de Oxigênio
- DSC** - *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTP** - Distribuição de Tamanhos de Partículas
- e⁻_{CB}** - *Electron in conduction band* – Elétron na banda de condução
- EDS** - *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de Energia Dispersiva
- FTIR** - *Fourier Transform Infrared* – Infravermelho por Transformada de Fourier
- H ν** - Fóton
- h⁺_{VB}** - *Hole in valence band* – Buraco na camada de valência
- JCPDS** - *Joint Committee on Powder Diffraction Data* – Comitê misto de dados de difração de pós
- k_{ap}** - Constante aparente de reação química (min⁻¹)
- LD** - Limite de detecção
- LQ** - Limite de quantificação
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- N** - Normalidade
- O₂•** - Radical superóxido
- OC** - Oxigênio Consumido

- POA** - Processo Oxidativo Avançado
- R** - Coeficiente de Pearson
- TG** - *Thermogravimetry* – Termogravimetria
- t_{1/2}** -Tempo de meia-vida
- UV** - Radiação ultravioleta
- UV-A** - Radiação ultravioleta na região A
- UV-C** - Radiação ultravioleta na região C
- UV-Vis** - Espectrometria de absorção no Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Fotocatalisadores.....	19
2.2	Obtenção de semicondutores	22
2.3	Óxidos de Zinco e Cobalto nanométricos	25
2.4	Medidas da atividade fotocatalítica.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Caracterização das matérias-primas.....	30
3.2	Processamento	31
3.3	Caracterização dos pós obtidos por MAE	34
3.4	Métodos analíticos.....	35
<i>3.4.1</i>	<i>Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível</i>	<i>36</i>
<i>3.4.2</i>	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	<i>37</i>
<i>3.4.3</i>	<i>Análise de Oxigênio Consumido</i>	<i>37</i>
3.5	Testes fotocatalíticos e de adsorção	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	42
4.2	Caracterização dos pós obtidos por MAE	45
<i>4.2.1</i>	<i>Difração de raios X.....</i>	<i>45</i>
<i>4.2.2</i>	<i>Análise Térmica (DSC/TG).....</i>	<i>51</i>
<i>4.2.3</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....</i>	<i>54</i>
4.3	Métodos analíticos.....	66
<i>4.3.1</i>	<i>Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....</i>	<i>67</i>
<i>4.3.2</i>	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>68</i>
4.4	Testes de fotocatalise e adsorção	70
<i>4.4.1</i>	<i>Testes fotocatalíticos.....</i>	<i>70</i>
<i>4.4.2</i>	<i>Testes de adsorção</i>	<i>80</i>
5	CONCLUSÕES.....	82
	REFERÊNCIAS	84
	ANEXOS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A degradação ambiental decorrente dos subprodutos gerados nos processos de produção de bens e serviços é um dos principais problemas a ser enfrentado pela sociedade atual, uma vez que a saúde dos ecossistemas, biota e população das áreas contaminadas dependem do controle destes (DEZOTTI, 2008).

Atuar na melhoria da tecnologia dos processos industriais é uma das estratégias mais recomendáveis para minimizar a geração de resíduos. Há de se notar, contudo, que uma fração de subprodutos é inerente ao processo de produção, de modo que deva ser tratada antes de lançada ao meio ambiente (DEZOTTI, 2008).

Nesse contexto, os compostos cromóforos utilizados como corantes em indústrias têxteis são apresentados como potenciais poluentes de corpos d'água. Essas substâncias se caracterizam por apresentar cor e toxicidade mesmo a baixas concentrações (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011).

Segundo Lopes et al. (2013), as indústrias têxteis se situam como um dos oito segmentos mais importantes da economia brasileira e um grande contingente de resíduos são gerados dado a baixa fixação dos corantes nas fibras celulósicas. É estimada a perda de cerca de vinte por cento de todo corante utilizado no processo de tingimento de têxteis (LOPES et al., 2013), bem como o consumo de água pode chegar na faixa de oitenta a cem litros por quilo de tecido, com consequente geração de um grande montante de resíduos (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011).

Além do aspecto visual, as consequências ambientais da contaminação por corantes incluem a diminuição na atividade metabólica de alguns tipos de plantas devido ao bloqueio de luz solar e decomposição dos corantes em compostos também tóxicos aos organismos do meio (BOLZON, 2008). Alguns desses compostos também são recalcitrantes e potenciais carcinogênicos (LOPES et al., 2013).

Tendo em vista os prejuízos ambientais citados, a legislação brasileira proíbe o lançamento de efluentes com corantes artificiais em corpos de água doce, salobras e salinas a qualquer nível passível de identificação visual e/ou remanescente de processos convencionais de coagulação, filtração e sedimentação (CONAMA, 2005). Ressalta-se, porém, que um agravante referente a esse tipo de resíduo é a sua resistência aos processos de biodegradação e tratamentos de água convencionais (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011), o que dificulta a remoção desses contaminantes a níveis adequados.

Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas eficazes, rápidas e com baixo custo se mostram indispensáveis ao tratamento de efluentes industriais. Um método de tratamento aplicado para esses resíduos são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm se mostrado como alternativas eficazes no tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos, em específico os corantes. Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem sendo empregada para tal fim por meio da utilização de materiais semicondutores com propriedades catalíticas de degradação fotoativadas (GUO et al., 2014)

A obtenção de materiais semicondutores com tamanho de partícula reduzido tem sido realizada através de técnicas químicas e físico-químicas, uma vez que a degradação dos poluentes se processa na superfície do semicondutor. De um modo geral, materiais obtidos pelas rotas químicas tem se mostrado eficientes na produção de fotocatalisadores; em contrapartida, apresentam alta complexidade e custo associado (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012).

A Moagem de Alta Energia (MAE) é um método mecânico que surge nesse contexto como alternativa na obtenção de pós finos atrelado ao baixo custo e simplicidade de processo (MAHMUD; SENDI, 2012); todavia, no que concerne a fotocatalise, esse estudo ainda ocorre de forma bastante discreta se comparado aos métodos químicos.

Vários semicondutores têm sido desenvolvidos para aplicação na fotocatalise heterogênea. Sistemas multicomponentes são estudados para melhorias nas propriedades fotocatalíticas como diminuição da energia de transição eletrônica (LI; WANG, 2011) e aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas (KANJWAL et al., 2011), características essas que estão atreladas com a eficiência do processo como um todo.

Com base no apresentado, o presente trabalho visou obter e caracterizar pós finos de Óxidos de Zinco e Cobalto por meio de Moagem de Alta Energia para aplicações em fotocatalise. Avaliou-se os parâmetros de moagem e composição do material de forma a se produzir partículas com características fotocatalíticas otimizadas na degradação do corante Rodamina B quando expostas à radiação UV-C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de águas faz-se cada vez mais importante de forma a minimizar os impactos ambientais atrelados às atividades industriais e da sociedade como um todo (DEZOTTI, 2008).

No que concerne aos corantes em específico, processos convencionais de tratamento têm sido empregados. Ressalta-se, contudo, que de modo geral, a estabilidade físico-química apresentada por essa classe de resíduos torna as técnicas tradicionais de tratamento pouco eficientes (CSERHATI; FORGACS; OROS, 2004), além de comumente demandarem grande espaço físico aliado à geração de outros resíduos durante o processo (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011).

Dentre as técnicas convencionais, métodos físicos têm sido utilizados. Essa categoria de técnicas baseia-se em transferir o contaminante do meio aquoso para outra fase, com posterior tratamento dessa (AKPAN; HAMEED, 2009).

A utilização de carvão ativado, ultrafiltração e a osmose reversa são exemplos de mecanismos físicos de tratamento aplicados para tal fim (AKPAN; HAMEED, 2009). Há de se notar, porém, que contaminações secundárias pela fase extratora podem estar relacionadas com o emprego desses meios, além da necessidade de se tratar os contaminantes presentes na fase empregada para a extração.

Akpan e Hameed (2009) também citam os métodos enzimáticos e microbiológicos, baseados em biodegradação, como forma efetiva de tratamento por corantes. Os resultados de modo geral têm sido satisfatórios na eliminação desses contaminantes a níveis aceitáveis por normalização (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011). Tais métodos, contudo, demandam longo tempo de tratamento, além da possibilidade de se gerar subprodutos de reação tão ou mais tóxicos que os resíduos de partida, tais como as aminas aromáticas e os fenóis (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011). Já os métodos químicos tradicionais têm sido evitados devido à tendência na formação de subprodutos e contaminação do ambiente com reagentes químicos de alta toxicidade (AKPAN; HAMEED, 2009).

Como alternativa aos métodos tradicionais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente estudados e aperfeiçoados. Característica particular desse mecanismo de tratamento baseia-se na mineralização dos constituintes orgânicos (GIRALDI et al., 2011), ou seja, ocorre conversão desses compostos em substâncias inorgânicas como água, amônia e gás carbônico, que tendem a possuir toxicidade reduzida.

O processo (POA) baseia-se na geração de radicais reativos através de substâncias oxidantes por diferentes rotas, que degradam os compostos do meio (GIRALDI et al., 2011). As reações envolvidas na degradação dos compostos orgânicos pelas espécies oxidantes geradas incluem processos como a clivagem oxidativa, foto-oxigenação, alterações de grupos funcionais dentre outros (BOLZON et al., 2008).

A utilização de semicondutores como catalisadores heterogêneos é uma rota consolidada aos POAs. Neste caso reações sucessivas de oxirredução ocorrem na superfície do semicondutor, onde se gera radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), principal responsável pela mineralização dos constituintes orgânicos (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

Os semicondutores aplicados para tal fim são conhecidos como fotocatalisadores, pois são utilizados por acelerar a degradação dos constituintes orgânicos ativados pela absorção de fótons com energia igual ou superior a sua energia de transição eletrônica (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

Semicondutores são aplicados como fotocatalisadores heterogêneos por se apresentarem no estado sólido, o que é um fator preponderante na recuperação desse e aplicação em novos ciclos de processo. Possuem também, em sua maioria, energia de transição eletrônica compatível com a energia de fótons na faixa da radiação ultravioleta (UV) e, em casos menos frequentes, na radiação visível (LI; WANG, 2011), o que torna tecnicamente possível a aplicação em larga escala.

A Figura 1 apresenta as reações ocorrentes na superfície de um semicondutor aplicado em fotocatalise, onde se nota a geração de radicais reativos, bem como a conversão do contaminante orgânico em produtos inorgânicos com toxicidade relativamente reduzida.

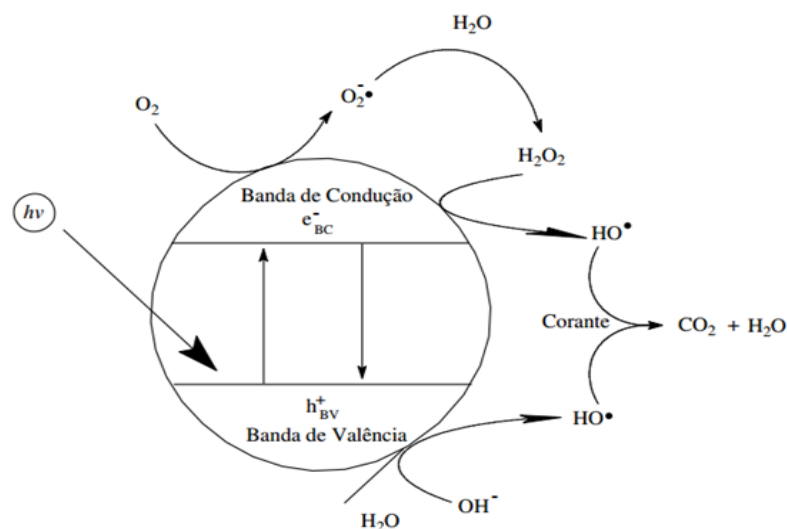
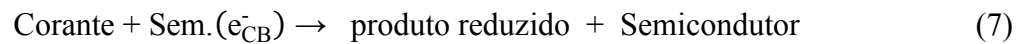
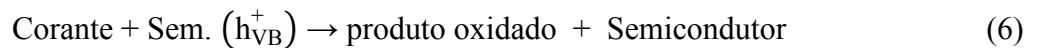
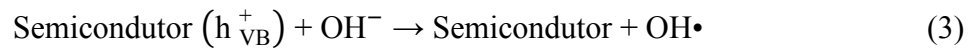
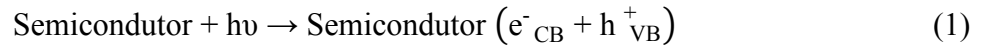


Figura 1 – Esquema das reações de oxirredução ocorrentes na superfície do fotocatalisador. Fonte: BOLZON et al. (2007, p.16).

Um conjunto de reações também pode representar os eventos de oxirredução ocorrentes na fotocatalise executada por semicondutores (AKPAN; HAMEED, 2009). Nota-se que as reações apenas se processam se a energia dos fótons incididos for suficiente para que ocorra a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução.



Durante a primeira reação, o semicondutor interage com fótons de energia suficiente para que ocorra a transição eletrônica entre as bandas de valência e condução. São formados pares elétrons-lacunas o que torna passível a ocorrência de reações de oxirredução.

Os elétrons excitados para a banda de condução podem reduzir diretamente o corante do meio ou interagir com espécies oxidantes, como moléculas de Oxigênio adsorvidas na superfície do fotocatalisador. Segundo Akpan e Hameed (2009) nesse caso ocorre a formação do radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que participa na redução do composto orgânico ou promove a formação do radical $\text{OH}\cdot$ a partir de reações com a água.

As lacunas formadas pela transferência eletrônica conferem carga positiva à superfície do semicondutor, que interage com íons hidroxilas do meio provenientes principalmente da água, com conseqüente formação do radical hidroxila, um potencial oxidante.

As espécies reativas geradas nas reações de oxirredução, sobretudo $\text{OH}\cdot$, interagem com os compostos orgânicos do meio e os mineralizam. Há a possibilidade de geração de subprodutos de reação com base na interação direta entre o corante e o semicondutor, todavia, tais subprodutos tendem a ser mineralizados na sequência pelos radicais oxidantes formados (AKPAN; HAMEED, 2009).

2.1 Fotocatalisadores

Óxidos e sulfetos são semicondutores com camada de valência preenchida por elétrons e camada de condução vazia, fator esse que torna passível a ocorrência de transições eletrônicas entre a banda de valência e de condução em função de absorção energética.

Radiação ultravioleta (UV) é amplamente utilizada por fornecer energia necessária para ativação das propriedades fotocatalíticas de uma série de semicondutores aplicados a fotocatalise. A radiação visível tem sido investigada em semicondutores específicos com energia de transição eletrônica relativamente menor que os ativados com UV; contudo, a utilização ainda é bastante restrita (LI; WANG, 2011).

A junção de dois ou mais semicondutores em heteroestruturas pode ser vantajoso para as propriedades fotocatalíticas (BASAK; SHRABANI, 2011). Segundo Kasiri e Khataee (2010), o desenvolvimento de semicondutores mistos tem-se mostrado importante no aumento de tempo de vida das cargas fotogeradas e absorção luminosa, com conseqüente aumento na eficiência fotocatalítica.

O desenvolvimento de diversos semicondutores para aplicação nos POA na forma de catalisadores heterogêneos tem sido investigado com avaliação das propriedades fotocatalíticas em função de fatores como tamanho de partícula (GIRALDI et al., 2012), cristalinidade (CONG et al., 2013), natureza da fonte de iluminação (LI; WANG, 2011), dentre outros.

Para o desenvolvimento do fotocatalisador, duas propriedades se destacam e requerem atenção: energia de transição eletrônica e área superficial (AMIRI et al., 2010). Os valores de energia de transição eletrônica são importantes, pois estão atrelados com a frequência necessária dos fótons para ativação do semicondutor, indispensáveis ao processo fotocatalítico.

A Tabela 1 apresenta as energias de transição eletrônica para alguns semicondutores.

Tabela 1 – Energias de transição eletrônicas para diferentes semicondutores.

Semicondutor	Fórmula química	Energia de transição eletrônica (eV)
Dióxido de Estanho	SnO ₂	3,5
Dióxido de Titânio	TiO ₂	3,2
Óxido de Zinco	ZnO	3,4
Pentóxido de Níobio	Nb ₂ O ₅	3,4
Óxido de Cobalto (II, III)	Co ₃ O ₄	1,9
Sulfeto de Cádmio	CdS	2,4
Sulfeto de Chumbo	PbS	0,4

Fonte: Adaptado de BOLZON et al. (2007).

Dentre os semicondutores apresentados na Tabela 1, o Dióxido de Titânio tem sido extensivamente estudado com resultados satisfatórios para vasta gama das aplicações relacionadas à fotocatalise. A fase Anatase é a fase cristalina que apresenta melhores

propriedades fotocatalíticas para esse óxido quando exposto à radiação UV (AKPAN; HAMEED, 2009; CASTRO et al., 2015).

Outro semicondutor amplamente utilizado em fotocatalise é o Óxido de Zinco (ZnO). Esse semicondutor, em condições adequadas, possui atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos tão boa quanto ou melhor que a apresentada pelo TiO_2 e tem sido considerado como alternativa promissora ao segundo (BAEZA et al., 2002).

A utilização do semicondutor ZnO varia desde sensores a processos fotocatalíticos, em decorrência das suas propriedades particulares. Esse semicondutor traz consigo vantagens no que se refere à abundância e baixo custo, com propriedades mecânicas como resistência e elasticidade apreciáveis (MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010).

Em estudo realizado por Giraldi et al. (2012), radiação UV foi utilizada nos processos fotocatalíticos com base nesse óxido, onde se observou que fatores como contaminantes superficiais, morfologia das partículas e propriedades dos precursores anterior ao processamento tem relação na eficiência fotocatalítica.

Na síntese dos semicondutores, a presença de contaminantes superficiais tais como compostos orgânicos residuais de precursores, podem interagir com os sítios ativos e diminuir a eficiência fotocatalítica, fato esse que pode ser mais relevante para o processo que a área superficial das partículas (GIRALDI et al., 2012). Dessa forma é indispensável o controle adequado do mecanismo de obtenção dos pós finos de forma a adquirir o material livre de contaminantes.

Diversos corantes já foram utilizados para avaliar as propriedades fotocatalíticas do ZnO, com resultados promissores em grande parte desses compostos. A associação do ZnO a outros materiais na forma de heteroestruturas também é realizada de forma a melhorar suas propriedades fotocatalíticas (KANJWAL et al., 2011; LI; WANG, 2011).

Heteroestruturas no sistema ZnO-CdS têm sido desenvolvidas com a finalidade de processar os testes fotocatalíticos a partir de ativação por radiação visível. A energia de transição eletrônica do CdS é de 2,4 eV, o que possibilita a ativação para essa faixa de frequência do espectro eletromagnético. A vantagem em se obter um semicondutor com ativação em luz visível está atrelada com a possibilidade de aproveitamento da luz solar, bem como maior facilidade técnica no processo (LI; WANG, 2011).

A heteroestrutura instituída, além de fotoativa na radiação visível, propiciou melhora na eficiência fotocatalítica por meio do aumento no tempo de vida das cargas fotogeradas (LI; WANG, 2011).

Outros óxidos como o de Nióbio estudado por Bolzon et al. (2008) e sulfetos têm sido investigados como potenciais fotocatalisadores, mas ainda de forma mais discreta que se comparado ao ZnO e TiO₂.

2.2 Obtenção de semicondutores

A utilização de pós finos, especificamente em escala nanométrica, tem sido fator de suma importância para o aumento do desempenho fotocatalítico dos materiais. As reações de degradação se processam na superfície do fotocatalisador, o que justifica a diminuição de tamanho de partícula atrelada ao aumento de área superficial do material.

Diversos métodos são propostos em literatura como formas de obtenção de nanopartículas; dentre essas técnicas, métodos químicos como precipitação, sol-gel, síntese hidrotermal e método dos precursores poliméricos têm sido extensivamente estudados com resultados favoráveis na obtenção de nanopartículas cristalinas de tamanho e morfologia controlados (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012).

A complexidade dos processos e equipamentos demandados pelos métodos químicos de síntese de pós em escala nanométrica encarece o processo. Sendo assim, rotas alternativas são desejáveis desde que estejam atreladas a processos simples e de baixo custo (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012).

A Moagem de Alta Energia (MAE) e, por vezes, Moagem Reativa (MR), é uma rota de processamento e de síntese mecanoquímica para, dentre outras aplicações, obtenção de pós finos (MURTY; SINGH; UDHAYABANU, 2010). Segundo Suryanarayana (2001) a MAE é uma técnica eficiente e promissora para a obtenção de pós nanoparticulados e alternativa aos métodos químicos, pois além de eficiente para vasta gama dos processos, demanda baixo custo e possui alta versatilidade de aplicação (MAHMUD; SENDI, 2012).

Desenvolvida inicialmente para melhoria dos materiais a serem aplicados no setor aeroespacial, a técnica MAE baseia-se na clivagem sucessiva dos precursores por impacto de corpos moedores e cisalhamento entre as partículas em um sistema sujeito a uma série de condições de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Além da redução de tamanho médio do particulado, a técnica permite a ocorrência de outros eventos físico-químicos que se processam fora do equilíbrio termodinâmico, como a obtenção de sólidos supersaturados, materiais amorfos, cristais metaestáveis, dentre outros. Esses processos baseiam-se na alteração da estrutura do material com base mecanoquímica,

onde as transformações físico-químicas ocorrem com ativação mecânica (SURYANARAYANA, 2001).

Os fenômenos observados durante a moagem variam com os parâmetros de moagem, materiais precursores e moinho utilizado. Uma subdivisão da técnica de MAE para obtenção de solução mecânica ocorre quando mais de um componente é processado e há favorecimento de transferência de material entre as estruturas e a instituição de um material resultante homogêneo (SURYANARAYANA, 2001).

As reações mecanoquímicas se processam devido ao acúmulo de defeitos estruturais, deformação e alteração de superfície. As transformações tendem a processar reações com cinética termodinâmica diferente das apresentadas por tratamento térmico do material (MURTY; SINGH; UDHAYABANU, 2010). Reações no estado sólido que apenas ocorreriam em altas pressões e temperaturas são passíveis de ocorrer mesmo à temperatura e pressão ambiente por meio dessa técnica (BERMANEC et al., 2000; PANG et al., 2008). Algumas transformações também podem ser facilitadas com o aquecimento do sistema durante a moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Exemplos da possibilidade de solubilização em fase sólida por rota mecanoquímica foi constatado em estudos realizados por Dongmei et al. (2006). Foi utilizado como precursores pó de Ferrita (4 % em massa) e TiO_2 na fase Anatase e, após processo a temperatura ambiente, cerca de 2,7 % de ferro foi incorporado à estrutura cristalina do TiO_2 aliada à conversão da fase cristalina precursora Anatase a Rutilo.

O estudo realizado por Dongmei et al. (2006) apresenta a possibilidade de obtenção de materiais com características químicas e estruturais diferentes das apresentadas pelos materiais precursores em detrimento à simples cominuição; o que torna necessário o controle dos parâmetros de moagem para que se obtenha as características almejadas para o material em cada caso específico.

Os parâmetros da MAE devem ser controlados para evitar contaminação e transformações indesejadas. Um dos fenômenos passíveis de ocorrer é a amorfização, que pode acontecer para longos tempos de moagem (BERMANEC et al., 2000) e ser indesejável para uma série de aplicações.

Dentre as reações químicas que podem se processar durante a moagem de alta energia, duas classes de reações são passíveis de ocorrer (MURTY; SINGH; UDHAYABANU, 2010):

- a) Reações de combustão, que demandam alto tempo de moagem e que se processam de forma abrupta;
- b) Reações graduais, que avançam progressivamente com o tempo de moagem.

De acordo Murty, Singh e Udhayabanu (2010) a presença de uma fase dispersante durante o processo pode alterar a interação das partículas e, conseqüentemente, interferir na cinética de reação entre os constituintes.

A cominuição mecânica é outro evento ocorrente na MAE. Nesse caso ocorre a redução no tamanho de partícula e dispersão dos diferentes precursores. A vantagem de se aplicar a MAE como método de cominuição é a possibilidade de se obter constituintes finamente dispersos uns nos outros, tais como o sistema alumina-carbeto, onde carbeto assumem dispersão fina na matriz de alumina após o processo (SURYANARAYANA, 2001).

Durante Moagem de Alta Energia, as partículas sofrem ação de impactos dos corpos moedores que tendem a instituir uma série de defeitos no material. O acúmulo dos defeitos causa modificações na estrutura, refinamento dos cristalitos e aumento na tensão interna, bem como a cominuição (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012).

A contaminação do pó devido ao desgaste do vaso e corpos moedores se configura como principal desvantagem relacionada à técnica. Nesse sentido, diversos mecanismos têm sido usados para minimizar ou eliminar o problema, dentre os quais a escolha adequada do material do vaso de moagem e dos corpos moedores em função do precursor empregado (SURYANARAYANA, 2001; BIEBER et al., 2006).

Para a obtenção de nanopartículas, o tamanho das partículas precursoras pode não ser um fator crucial, desde que a distribuição de tamanhos dos corpos moedores seja satisfatória. Esse fator é justificado, pois o diâmetro de partícula decai exponencialmente com o tempo de processo (SURYANARAYANA, 2001).

Para obtenção de materiais com características desejadas por meio de MAE, os parâmetros de moagem não são independentes e devem ser estudados e otimizados em conjunto. Suryanarayana (2001) apresenta como os mais relevantes:

- a) Tipo do moinho;
- b) Velocidade de moagem;
- c) Tempo de moagem;
- d) Tamanho, forma e distribuição dos corpos moedores;
- e) Proporção de corpos moedores e pós;
- f) Agentes aplicados ao controle do processo;
- g) Temperatura de moagem.

A aplicação da MAE tem sido relatada para a produção de diversos fotocatalisadores. Óxido de Titânio, por exemplo, tem sido obtido por essa rota e a presença da fase Anatase, que

é de interesse em processos de fotocatalise, pôde ser obtida com a otimização dos parâmetros de moagem (BECKER et al., 2005).

Estudo apresentado por Amirkhanlou, Ketabchi e Parvin (2012) descreve a produção de nanopartículas cristalinas de Óxido de Zinco em um moinho de meio litro de volume útil, com vaso e corpos moedores de aço dopado com cromo. Nanopartículas foram obtidas com diâmetro médio de 60 nm e com tempo de processo otimizado de oito horas.

Além das reações químicas anteriormente citadas, as alterações na morfologia e tamanho de partículas não são os únicos efeitos passíveis de ocorrer em um processo de MAE. As propriedades óticas e elétricas do material podem ser alteradas de acordo com o processo e o pó obtido pode possuir propriedades diferentes quando comparado aos precursores (MAHMUD; SENDI, 2012).

Como exemplo, Mahmud e Sendi (2012) determinaram através de estudos de fotoluminescência, o efeito de alargamento no pico de emissão do ZnO referente à transição eletrônica, próximo à 380 nm. Também foi observado a instituição de um pico secundário na região do visível, com ápice em 418 nm. Os fenômenos foram justificados devido ao efeito de confinamento quântico de níveis doadores e aceptores próximos às camadas de valência e de condução impostas pelos defeitos autointersticiais entre Zinco e Oxigênio instituídos ao longo do processo de moagem (MAHMUD; SENDI, 2012).

A MAE é uma técnica de obtenção/reacção que permite a obtenção de produtos em nanoescala (SURYANARAYANA, 2001) e que está diretamente relacionado ao aumento da reatividade do mesmo.

2.3 Óxidos de Zinco e Cobalto nanométricos

A obtenção de nanopartículas no sistema ZnO-CoO foi avaliada por Bieber et al. (2006), com a utilização da MAE como rota de processo. A metodologia adotada partiu de precursores Óxido de Zinco e Carbonato de Cobalto, com decomposição do segundo em Gás Carbônico e Óxido de Cobalto no decorrer do processo. Os precursores foram calculados a fim de instituir o óxido misto $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$.

Os resultados obtidos pelo estudo foram promissores, pois se detectou a inclusão do Cobalto na estrutura cristalina Wurtzita do Óxido de Zinco averiguada por meio de difração de raios X. A quantidade de Cobalto adicionada à estrutura da matriz de Óxido de Zinco foi acompanhada em função do tempo de moagem pela mesma técnica e foi perceptível a alteração na coloração do pó, que apresentou tonalidade mais esverdeada com a evolução do processo.

Ainda nesse estudo concluiu-se que o vaso de moagem de aço utilizado na mecanossíntese não foi o mais adequado, já que foi detectada contaminação do material por Óxido de Ferro, notada pelo acompanhamento da coloração de Óxido de Zinco processado sozinho nas mesmas condições, que apresentou gradativamente tons acastanhados. Análise química de absorção atômica confirmou o pressuposto, onde se detectou a presença de Ferro no material.

Para se prever as fases que podem se formar durante o processo no sistema especificado utiliza-se o diagrama de fases. A Figura 2 apresenta o diagrama do sistema CoO-ZnO, onde as fases formadas no equilíbrio termodinâmico podem ser observadas em função da temperatura.

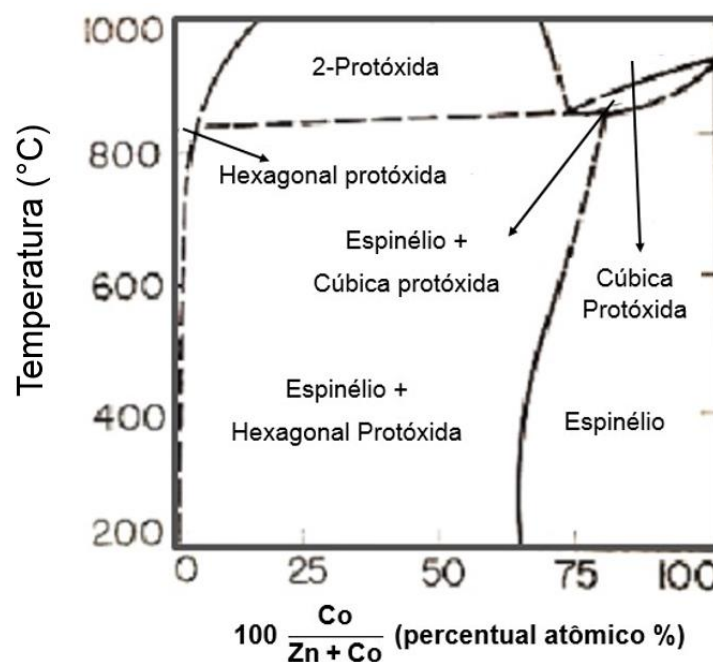


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio para sistema ZnO-CoO a pressão de 1 atm.
Fonte: Adaptado de ROBIN (1955).

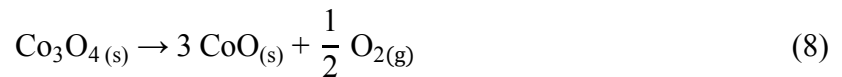
Com base no diagrama apresentado, para teores molares relativamente altos de Óxido de Cobalto, a fase cristalina Espinélio é estável em temperaturas próximas a ambiente enquanto a cúbica ocorre a temperaturas superiores a 800°C.

Nessas condições, Co_3O_4 na fase Espinélio é a forma mais estável na temperatura ambiente e que tem sido estudado devido suas notáveis propriedades óticas, magnéticas e eletrônicas. A energia de transição eletrônica é de 1,89 eV, que torna passível a absorção de radiação visível (AMIRI et al., 2010). É um óxido bastante aplicado em sensores de gás, baterias e catalisadores (AMIRI; KANDJANI; VAESI, 2011).

Estudo realizado por Cui et al. (2011) relatou o emprego de Co_3O_4 em diferentes morfologias para fotocatalise, com emprego de radiação UV-C no processo. O material obtido

pela calcinação do Carbonato de Cobalto foi satisfatório na degradação do corante Preto Reativo, com eficiência fotocatalítica observada dependente da área superficial das partículas.

Para temperaturas superiores a 800°C, é observada a transformação de fases da forma Espinélio para Cúbica Protóxida. Essa transformação está relacionada com a decomposição do óxido misto Co_3O_4 em Óxido de Cobalto (II), CoO , fase mais estável a altas temperaturas, relacionada pela reação química (CUI et al., 2011; AMIRI et al., 2010):



No outro extremo do diagrama, para altos valores de Óxidos de Zinco em mols, a fase mais estável é a da Wurtzita (ARABI; MOEEN; RASOULI, 2009). Solução sólida substitucional de Óxido de Cobalto em Óxido de Zinco pode ser realizada a valores muito pequenos para temperaturas inferiores a 800 °C.

A incorporação de Cobalto na estrutura da Wurtzita do Óxido de Zinco, contudo, pode ser ampliada caso seja empregado tratamento térmico. Soluções substitucionais de Cobalto (II) em Óxido de Zinco são passíveis de formar a altas temperaturas e a proporções molares tão altas quanto 20% (ARABI; MOEEN; RASOULI, 2009). A fase, para esse caso, continua baseada na estrutura da Wurtzita característica do ZnO puro. Quando o material é resfriado à temperatura ambiente, essa solução sólida é um pigmento de coloração verde de interesse crescente devido suas características ferromagnéticas e por ser um potencial substituto do Cromo (III) no setor ceramista.

Em estudo realizado por Arabi, Moeen e Rasouli (2009), a solução foi adequadamente formada para valores molares de dopagem de 10% de Óxido de Cobalto em relação a Óxido de Zinco, com o emprego prévio de MAE anterior à calcinação a fim de promover maior área de interface entre as partículas. Em literatura não foi encontrado soluções ZnO-CoO com valores de dopagem similares ou superiores a 5 % para emprego em fotocatalise.

Heteroestruturas $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ também tem sido exploradas por alguns autores. Kanjwal et al. (2011) utilizaram a técnica de eletrofiação para produzir nanofibras no sistema $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ e avaliar o potencial fotocatalítico na degradação do corante Rodamina B, comparado a ambos os precursores. Os resultados obtidos foram satisfatórios e a maior taxa de degradação do corante para heteroestrutura foi atribuída ao fato dos materiais apresentarem interação entre as cargas fotogeradas na região de interface, com conseqüente aumento no tempo de vida dessas.

A Figura 3 apresenta o esquema do princípio de separação das cargas na heteroestrutura do material $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$.

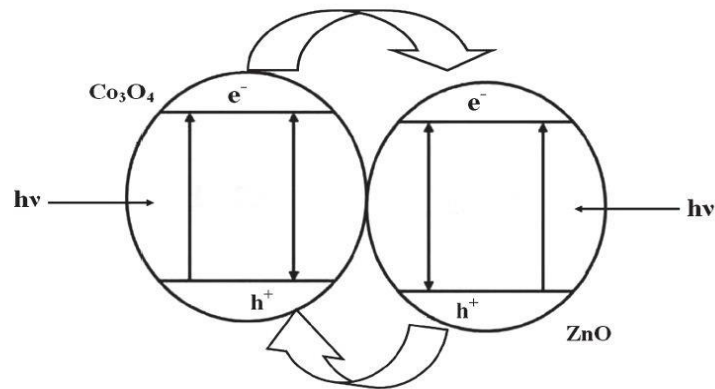


Figura 3 – Esquema de separação das cargas na heteroestrutura ZnO-Co₃O₄.
Fonte: KANJAW et al. (2011, p. 201)

Não foi encontrado em literatura estudo de nanopartículas obtidas no sistema baseado em Óxidos de Zinco e Cobalto por meio de MAE para aplicação específica em fotocatalise, seja por meio de solubilização entre os óxidos, seja visando a instituição de heteroestruturas.

2.4 Medidas da atividade fotocatalítica

O monitoramento de fotodegradação de compostos dotados de grupos cromóforos é relativamente facilitado quando comparado a outros compostos orgânicos, por ser passível a análise através de métodos analíticos relativamente simples como a Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis). Tal fator ocorre em decorrência da estrutura dessas moléculas permitir absorção espectral na região do visível.

Corantes têm sido empregados em estudos de fotocatalise com alternância de condições de processo e fotocatalisador utilizado. Dentre eles, destaca-se a Rodamina B (RhB), corante classificado no grupo dos xantenos e que possui anéis aromáticos em sua estrutura, permitindo absorção de luz nos comprimentos de onda referentes ao visível (MACEDO, 2012).

A RhB é um composto básico, solúvel em água e álcoois, vermelho-arroxeadado quando em solução e verde na forma de cristais (MACEDO, 2012). A estrutura molecular da RhB é apresentada na Figura 4, onde se pode notar os anéis aromáticos responsáveis em conjunto por sua coloração.

Outras técnicas complementares à UV-Vis podem ser aplicadas, como a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT), que são úteis para averiguar se o composto foi totalmente mineralizado ou apenas levado a um estado de degradação intermediário (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

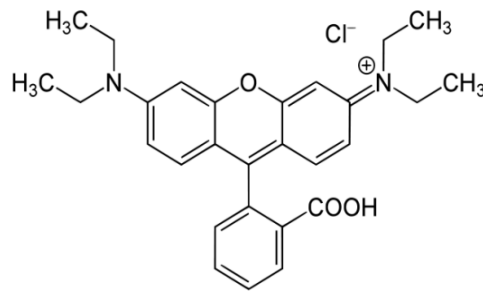
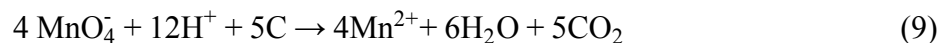


Figura 4 – Representação estrutural do composto Rodamina B.
Fonte: MACEDO (2012).

No que concerne a DQO, a norma NBR 10357 (ABNT, 1988) relata o procedimento a ser aplicado na análise de águas subterrâneas e residuárias, com limites de detecção variando entre 5 e 50 mg de Oxigênio consumido por litro de amostra. Os métodos descritos na referida norma são baseados em um oxidante forte, o Dicromato de Potássio.

Para análises de traço, o método mais adequado é o do Permanganato de Potássio, descrito na norma NBR 10739 (ABNT, 1989). Neste caso, a nomenclatura adequada para o teste é Análise de Oxigênio Consumido (OC), normalmente empregado em amostras de água natural e de abastecimento devido ao baixo limite de detecção (até 1,0 mg de Oxigênio consumido por litro de amostra).

O método OC consiste em avaliar a quantidade de Oxigênio necessária para oxidar traços de matéria orgânica carbonada presente em uma amostra de água (ABNT, 1989). A seguinte reação química descreve o ocorrente no processo (DIAS; LIMA, 2004):



Conforme apresentado na reação química, o teste baseia-se na digestão de matéria orgânica em meio ácido e por meio de estequiometria reacional é possível correlacionar a quantidade consumida de Oxigênio com a quantidade de Carbono orgânico presente na amostra. Ressalta-se, contudo, que a representação em termos de Oxigênio consumido ser a forma mais usual (DIAS; LIMA, 2004).

Apesar da maior sensibilidade apresentada pelo método de OC, resultados obtidos pelos métodos de DQO tendem a ser mais elevados, com base na mesma amostra, em decorrência do maior poder oxidante do reagente empregado na DQO (DIAS; LIMA, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma vez que esse projeto visou obter, caracterizar e testar a eficiência fotocatalítica de pós finos de compósitos no sistema ZnO-Co₃O₄ obtidos por MAE em diferentes condições; para melhor compreensão das atividades realizadas a metodologia foi dividida nas seguintes etapas: caracterização das matérias-primas; obtenção de pós finos por MAE (processamento); caracterização dos pós obtidos após MAE e estudos fotocatalíticos.

3.1 Caracterização das matérias-primas

As características físico-químicas dos materiais trabalhados foram investigadas por meio de caracterização dos pós precursores. As partículas de ZnO *Synth* e Co₃O₄ *Sigma-Aldrich* foram caracterizados no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos/SP. As condições empregadas para cada caracterização realizada por meio dessa parceria são descritas na sequência.

A Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP) foi obtida por meio do equipamento *Sedigraph 5100 Micromeritics* com dispersão do pó em água a 20°C. Foi utilizado tratamento prévio em ultrassom a 40 kHz para desaglomeração das partículas a serem caracterizadas.

A Fisissorção de Nitrogênio (BET) foi realizada através do equipamento *Micromeritics ASAP 2020* na temperatura de 77 K; já a densidade real foi obtida por Picnometria a Hélio em quintuplicata através do equipamento *Micromeritics AccuPyc 1330* com taxa de equilíbrio de gás 5,0.10⁻³ psig.min⁻¹.

As matérias-primas também foram caracterizadas por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) a fim de se analisar eventos físico-químicos endo/exotérmicos e de alterações na massa em função do aumento da temperatura. Ambas as técnicas foram executadas concomitantemente no equipamento *Netsch Júpiter STA 449F3* presente no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental (LECA) da Universidade Federal de Alfenas *campus* de Poços de Caldas/MG. Foi empregada uma massa de 10 mg de cada óxido precursor dispostos em cadinho de liga platina-ródio, com ensaio processado em atmosfera de Argônio entre 200 e 1100°C. Utilizou-se disco de safira de mesma massa como referência; a taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹. Para quantificação na alteração da massa nas curvas termogravimétricas, foi empregado o programa computacional *NETZSCH Proteus Thermal Analysis*.

Os precursores também foram caracterizados por difração de raios X através do equipamento *Rigaku Ultima IV* do Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG. Foi empregado para o teste um tubo de cobre ($K\alpha = 0,1542$ nm), com potencial de aceleração e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, em varredura angular contínua entre 15 e 75°, passo de 2.10^{-2} °. Para análise dos resultados, o ZnO (ficha JCPDS n.º 36-1451) e o Co_3O_4 (ficha JCPDS n.º 42-1467) tiveram os picos indexados e estruturas cristalinas representadas por meio do programa computacional *Powder cell 2.0*.

3.2 Processamento

Os pós finos foram obtidos por meio de parceria com o Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. O Moinho de Alta Energia empregado foi *Fritsch Pulverisette 4 mill*, com dois vasos de moagem de 500 mL cada e corpos moedores, ambos constituídos de Zircônia.

Os corpos moedores empregados possuem formato geométrico de esferas com diâmetros variantes e cilindros, os quais foram distribuídos equitativamente entre os vasos de moagem tanto em relação à massa quanto à forma geométrica. A Tabela 2 apresenta as dimensões físicas dos corpos moedores empregados em cada vaso de moagem.

Tabela 2 – Formato geométrico e dimensões físicas dos corpos moedores empregados na MAE.

Forma geométrica	Quantidade por vaso	Diâmetro (cm)	Altura (cm)
Esférica	2	1,9	-
Esférica	9	1,0	-
Cilíndrica	20	1,0	1,0

Fonte: Próprio autor.

Utilizou-se a relação de dez gramas de corpos moedores para cada grama de pó (10:1). A escolha foi baseada nos resultados obtidos por Amirkhanlou e colaboradores (2012). A massa de corpos moedores para cada vaso foi de 231 g e, dessa forma, a massa de precursor empregado a cada moagem foi de 23,1 g.

Foi estabelecido o valor de 5% em mols de Co_3O_4 para 95% de ZnO, segundo estudos promissores de Leão Neto, Orcelli e Takashima (2012). A mistura de óxidos nessa composição foi previamente preparada em almofariz e inserida em um dos vasos de moagem. Para efeito de comparação, massa equivalente de ZnO puro foi moída no segundo vaso sob mesmas condições de processo.

As moagens se processaram em meio atmosférico e com velocidade total de rotação de 700rpm, compreendida pelo somatório da rotação do disco de base (350 rpm) e dos vasos de moagem (350 rpm). Dois mecanismos de moagem foram empregados: moagem a seco e moagem a úmido. Na moagem a úmido foi utilizado álcool isopropílico em volume suficiente para cobrir o pó e corpos moedores (100 mL) a fim de atuar como fase dispersante.

A Figura 5 apresenta (A) o moinho de alta energia e (B) o vaso de moagem e corpos moedores empregados. Como ilustração, é possível observar as amostras após o processo de moagem (amostra composta por óxidos de Zinco e Cobalto moída por quatro horas a seco).

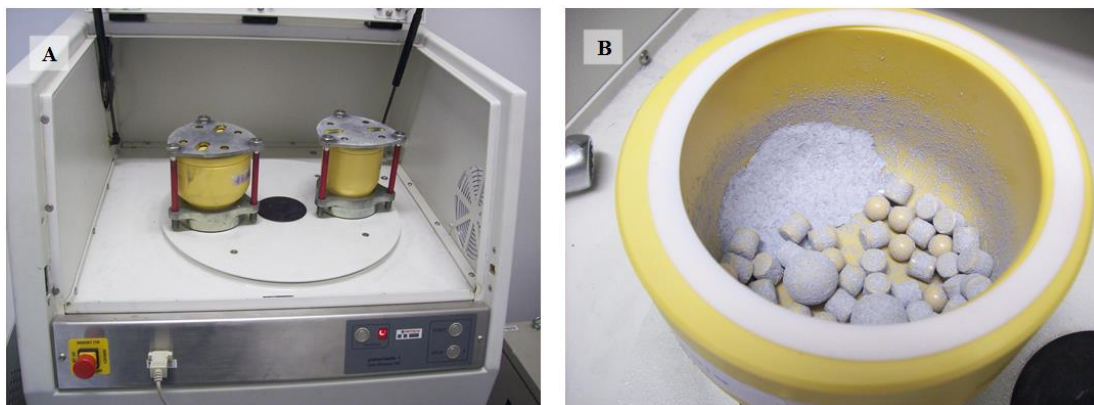


Figura 5 – Moinho de alta energia empregado na obtenção dos diferentes materiais:

A) Visão geral do equipamento.

B) Vaso de moagem, corpos moedores e material obtido após MAE.

Fonte: Próprio autor.

A cada trinta minutos de processo, a moagem foi interrompida e o sistema mantido em repouso por cinco minutos a fim de se evitar superaquecimento. Para cada nova etapa de moagem, o sentido de rotação foi alterado a fim de evitar possível influência do sentido da rotação nas características do material obtido.

A Tabela 3 apresenta as condições de moagem e composições empregadas na obtenção dos diferentes materiais, bem como a identificação adotada para os pós precursores trabalhados. A massa total de óxidos empregada, velocidade de rotação e a relação mássica do pó frente aos corpos moedores se mantiveram constantes para todas as condições investigadas.

As amostras nomeadas como Z e C referem-se aos materiais precursores ZnO e Co₃O₄ respectivamente. A amostra Z5CAL refere-se à mistura dos pós precursores em almofariz na mesma proporção das processadas por MAE a fim de comparação.

Algumas amostras sofreram tratamento térmico com finalidade de solubilizar íons de Cobalto (II) na estrutura do Óxido de Zinco e possibilitar avaliação fotocatalítica do material resultante. O tratamento térmico realizado seguiu os parâmetros de estudo de Arabi, Moueen e

Rasouli (2009), o qual gerou solubilização total entre esses óxidos mesmo em proporções de Cobalto superiores a 5% em mol em relação ao Zinco.

Tabela 3 – Identificação das amostras e condições de moagem.

Amostra	Percentual ZnO (%)	Percentual Co ₃ O ₄ (%)	Tempo (h)	Moagem (seco/úmido)	Tratamento térmico (sim/não)
Z	100	0	-	-	Não
C	0	100	-	-	Não
Z5CAL	95	5	-	-	Não
Z5CT	95	5	-	-	Sim
Z4S	100	0	4	Seco	Não
Z4U	100	0	4	Úmido	Não
Z5C4S	95	5	4	Seco	Não
Z5C4U	95	5	4	Úmido	Não
Z10S	100	0	10	Seco	Não
Z10U	100	0	10	Úmido	Não
Z5C10S	95	5	10	Seco	Não
Z5C10U	95	5	10	Úmido	Não
C8U	0	100	8	Úmido	Não
Z5CT2U	95	5	2	Úmido	Sim

Fonte: Próprio autor.

A metodologia do tratamento térmico partiu de uma mistura entre Óxidos de Zinco e Cobalto preparada em almofariz, na proporção molar de 5% do segundo óxido. O material foi aquecido na mufla *Novus N840-D* a uma taxa de 10°C.min⁻¹ até a temperatura de 1100°C. Imediatamente após atingida tal temperatura, o material foi resfriado à temperatura ambiente no interior da própria mufla.

O material tratado termicamente foi chamado de Z5CT. A fim de se minimizar os efeitos de perda de área específica, o referido material foi processado por MAE durante duas horas via úmida e a amostra obtida foi nomeada Z5CT2U. As demais amostras foram processadas por MAE nas composições e condições especificadas na Tabela 3.

Os aglomerados formados devido à compactação do pó durante a moagem a seco ou resultantes da secagem do material obtido por meio de moagem a úmido foram desaglomerados em ultrassom. Para tanto, os pós foram dispersos em álcool isopropílico em volume de

aproximadamente o dobro do ocupado pelo material seco, permanecendo 15 min no banho ultrassônico *Última Clean* na frequência de 40 kHz. A seguir, o material disperso foi seco lentamente (a uma temperatura aproximada de 30 °C) durante sete dias em estufa, a fim de evitar nova aglomeração e peneirado em malha de 45µm, para posterior avaliação fotocatalítica.

3.3 Caracterização dos pós obtidos por MAE

Os materiais obtidos pelas diferentes condições de moagem foram caracterizados por difração de raios X no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG, nas mesmas condições apresentadas para os materiais precursores detalhados na subseção 3.1.

O método de Scherrer (Equação 10) foi empregado para cálculo do tamanho de cristalito dos materiais obtidos nas diferentes condições de moagem. Como referência utilizou-se o pico de maior intensidade presente nos difratogramas (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012):

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta(2\theta) \cos(\theta)} \quad (10)$$

Em que D (nm) refere-se ao tamanho de cristalito, θ (rad) ao ângulo de Bragg do plano cristalino de análise e $\beta(2\theta)$ (rad) refere-se à largura a meia altura corrigida do pico de difração.

A correção instrumental da largura a meia altura das amostras pôde ser feita utilizando uma referência padronizada de quartzo policristalino. A correção foi efetuada por meio da expressão:

$$\beta(2\theta) = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (11)$$

Na qual B (rad) refere-se a largura a meia altura do pico de difração da amostra analisada e b (rad) a largura a meia altura da referência.

Os valores de largura a meia altura foram determinados por meio do programa computacional *OriginPro 8.0* através da integração do pico de difração a partir de uma reta paralela à linha base.

A deformação estrutural proveniente da MAE, bem como a já presente na matéria-prima e resultante da solubilização dos íons de Cobalto (II) na estrutura do Óxido de Zinco, foram determinadas pelo método de Refinamento de Rietveld a partir da utilização do programa computacional *Powder cell 2.0* aplicando-se função de ajuste pseudo-Voigt.

A área superficial de algumas amostras moídas foi determinada via BET, realizada em parceria com a Embrapa – Instrumentação, São Carlos/SP. O equipamento utilizado foi *Micromeritics ASAP 2000*, também à temperatura de 77 K. Uma vez observado que os pós apresentavam-se aglomerados (vide ANEXO A), foi realizada a desaglomeração como descrito na subseção 3.2.

As amostras compostas pela mistura entre Óxidos de Zinco e Cobalto também foram caracterizadas via DSC/TG a fim de se avaliar interações físico-químicas ocorrentes com o aumento de temperatura, também nas mesmas condições das realizadas para os precursores, descritas na subseção 3.1.

Amostras (Z5CAL, Z4S, Z10U, Z5C10S e Z5C10U) foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do equipamento *Magellan 400 L*. As imagens foram capturadas em diferentes magnificações aplicando-se um potencial de 2,5 kV, com parâmetros de corrente e distância de trabalho variantes para cada caso. Para análise dos tamanhos das partículas, utilizou-se do programa computacional *ImageJ 1.48*. Uma vez que o número de amostras investigadas nessa pesquisa foi muito grande, foram adotados dois critérios para a seleção daquelas a serem analisadas via MEV: resposta fotocatalítica e tamanhos de cristalitos.

Concomitantemente à microscopia, foi realizada a microanálise por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para as amostras contendo Óxido de Cobalto na composição. O potencial aplicado para a captura das imagens utilizadas nas microanálises foi de 25 kV, com demais parâmetros também variantes a cada amostra analisada.

3.4 Métodos analíticos

Para a avaliação fotocatalítica foi aplicado método analítico de UV-Vis a fim de se detectar e quantificar o corante Rodamina-B empregada nos ensaios.

Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para a solução do corante visando identificação dos grupos orgânicos presentes na solução, almejando investigação posterior da possível formação de subprodutos de reação com a aplicação do processo fotocatalítico.

Análise de OC foi adaptada de norma específica (NBR 10739) a fim de ser usada para o sobrenadante dos testes de fotocatalise como método complementar de análise de matéria orgânica residual.

A metodologia em cada método foi otimizada de forma a minimizar interferentes. Cada um desses aspectos é detalhado na sequência.

3.4.1 Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível

A fim de se detectar e quantificar as alterações na concentração do corante durante os testes de fotocatalise e adsorção, foi aplicado método de absorção no UV-Vis. Espectro de absorção do corante no UV-A e visível foi realizado com base na solução aquosa do corante a 6 mg.L^{-1} em água deionizada ($3 \mu\text{S.cm}^{-1}$). A varredura foi efetuada entre 320 e 1100 nm a fim de se obter o comprimento de onda de máxima absorção.

A análise foi executada no espectrofotômetro *HACH DR3900*, presente no Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas/MG. Foi empregada cubeta de quartzo, material esse escolhido a fim de se evitar interferência espectral na região do UV-A.

Uma vez determinado o comprimento de onda de máxima absorção, uma curva de calibração foi construída com a finalidade de se correlacionar absorbância espectral e concentração de Rodamina B. Para tanto, foi utilizado o espectrofotômetro *Bioespectro* e cubetas de vidro, presentes no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas/MG.

A construção da curva foi realizada no intervalo de 0,25 a 4,5 mg.L^{-1} do corante. Os valores de absorbância foram tomados em quintuplicata, com desprezo do maior e menor valor a cada ponto. A Lei de Absorção, ou Lei de Lambert Beer, foi empregada como modelo de ajuste (SKOOG et al., 2005):

$$A = k \cdot b \cdot c \quad (12)$$

Em que A refere-se à absorbância espectral, k é o coeficiente de extinção característico da espécie absorvedora ($\text{L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$), b (cm) o caminho ótico e c (g.L^{-1}) a concentração da espécie absorvedora.

Tal relação tem desvios de linearidade para valores de absorbâncias acima da unidade e limitações de quantificação para valores muito baixos de concentração, tornando-se necessário estimar parâmetros pertinentes como Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do método analítico. O LD se configura como menor valor passível de ser aferido e diferenciado do branco pelo equipamento. Quanto ao Limite de Quantificação (LQ), esse se refere ao menor valor medido passível de quantificação com certeza estatística razoável (JUNQUEIRA, 2006).

A fim de se determinar LD, foi empregada a expressão (JUNQUEIRA, 2006; ANVISA, 2002):

$$LD = \bar{x} + 3\sigma \quad (13)$$

Onde \bar{x} é a média de um grupo de medidas para amostra em branco e σ o seu desvio padrão. Para estimativa de LQ, empregou-se a expressão (JUNQUEIRA, 2006; ANVISA, 2002):

$$LQ = 3,3 LD \quad (14)$$

Foram empregadas doze amostras em branco para cálculo de LD e LQ.

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Técnica de *FTIR* foi aplicada para a solução do corante com finalidade de se identificar, qualitativamente, os grupos orgânicos presentes nessa, utilizando-se o equipamento *Agilent Technologies* modelo *Cary 630*, no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas/MG.

Foi empregada solução do corante na mesma concentração aplicada nos testes fotocatalíticos e de adsorção. Volume de aproximadamente 100 μL foi utilizado para recobrir o sensor do equipamento; com medidas de transmitância realizadas no intervalo entre 4000 e 750 cm^{-1} .

3.4.3 Análise de Oxigênio Consumido

Análises de OC foram aplicadas como ferramentas auxiliares de análise a fim de se obter o teor residual de matéria orgânica no sobrenadante das amostras após processo fotocatalítico, em termos de Oxigênio consumido.

Realizou-se adaptação da norma NBR 10739 com emprego de 30 mL de amostra nos ensaios em detrimento ao recomendado pela mesma, 100 mL de amostra. A adaptação foi necessária devido ao volume empregado nos testes fotocatalíticos ser de 50 mL, além da previsão de possíveis perdas durante o armazenamento e filtragem do material.

A metodologia dos testes consistiu no preparo prévio, com intervalo de ao menos sete dias, de solução de Permanganato de Potássio. A solução, após o intervalo mencionado, foi filtrada, padronizada com Oxalato de Sódio e armazenada em frasco âmbar. O Oxalato de Sódio

empregado na padronização foi previamente seco em estufa a 105°C por tempo mínimo de 24 horas.

Para os testes, 30 mL de amostra junto a 5 mL de Ácido Sulfúrico 1:3 (v.v⁻¹) e solução padronizada de Permanganato de Potássio foram digeridas em Banho Maria a 80°C durante trinta minutos. Solução padrão de Oxalato de Sódio foi adicionada na sequência a fim de eliminar o Permanganato de Potássio não consumido na digestão. A solução se manteve em Banho Maria por mais três minutos, de forma que todo Oxalato de Sódio reagisse com Permanganato de Potássio.

A solução foi então titulada a quente com solução padrão de Permanganato de Potássio. Prova em branco foi empregada, com base na água utilizada na diluição da Rodamina B como amostra, a fim de se eliminar a interferência decorrente desse meio. O Oxigênio consumido na digestão pôde ser relacionado pela expressão (ABNT, 1989):

$$O_2 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{(A - B) N 8000}{V} \quad (15)$$

Onde O_2 (mg O₂.L⁻¹) refere-se ao Oxigênio Consumido, A (mL) o volume titulado para amostra e B (mL) para a prova em branco, N refere-se à normalidade da solução de Permanganato de Potássio e V (mL) o volume da amostra empregado na reação.

Para estimativa da normalidade da solução de Permanganato de Potássio foi empregada titulação a quente com Oxalato de Sódio. A seguinte expressão relaciona a normalidade com o volume titulado:

$$N = \frac{M}{(V_1 - V_2) 0,0671} \quad (16)$$

Onde V_1 (mL) refere-se ao volume de solução de Permanganato de Potássio gasto na titulação de uma amostra de Oxalato de Sódio com massa M (g) e V_2 (mL) o volume gasto para titulação de uma prova em branco.

3.5 Testes fotocatalíticos e de adsorção

Foi utilizado para os testes fotocatalíticos um reator fotoquímico operante com radiação ultravioleta na região do UV-C presente no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas, campus de Poços de Caldas.

O sistema baseia-se no uso de quatro lâmpadas de vapor de mercúrio *Philips Ultravioleta G15T8* de 15 W. O reator fotoquímico é constituído de madeira de 1,56 cm de espessura.

Para controle de temperatura do sistema foi utilizada água circulante em uma serpentina de cobre. Para bombeamento e controle de temperatura da água de refrigeração foi utilizado banho termostático *Solab SL152118*, com temperatura controlada a 15°C. O reator fotoquímico também possui sistema de circulação de ar composto por um ventilador instalado em uma das laterais do equipamento com 1,4 W de potência.

Para minimizar as restrições difusionais entre os constituintes do meio reacional, três agitadores magnéticos marca *Nova ética* foram dispostos na parte inferior do reator fotoquímico com finalidade de propiciar agitação das amostras. A Figura 6 apresenta o reator fotoquímico empregado para ensaios envolvendo radiação UV-C, tanto no que concerne à parte externa (A) quanto à parte interna (B).



Figura 6 – Reator fotoquímico empregado para análises com radiação UV-C:

A) Parte externa.

B) Parte interna, com amostras nos pontos de agitação.

Fonte: Próprio autor

Para os ensaios de adsorção, foi projetado e construído um reator fotoquímico operante com radiação visível visando estudos futuros de fotocatalisadores sob esse tipo de radiação. O sistema foi construído de forma a permitir testes com um número maior de amostra simultâneas; seis amostras em detrimento à três possíveis no reator operante com UV-C.

Os testes de adsorção foram realizados no escuro, com finalidade de se detectar alterações na concentração do corante no meio reacional relacionados à fisissorção e não à oxidação promovida pela fotocatalise. A Figura 7 apresenta o reator construído para esse fim, tanto no que se refere à parte externa (A) quanto interna (B).

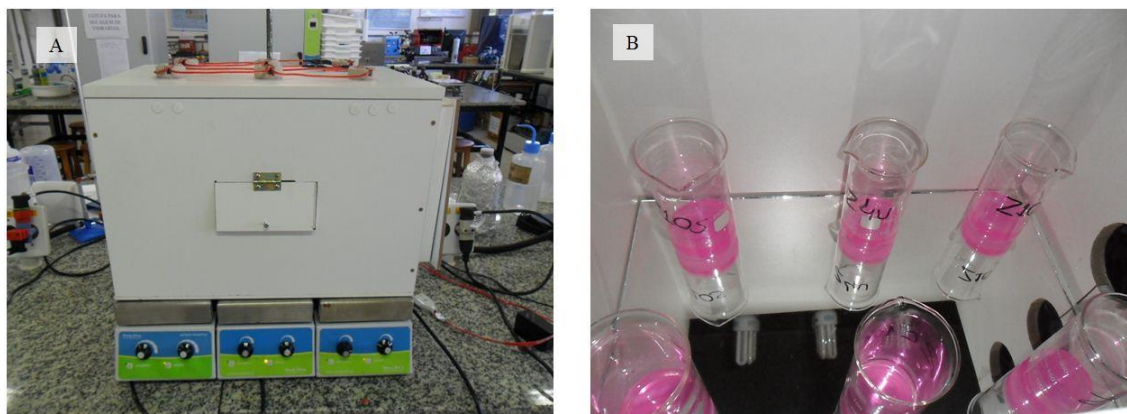


Figura 7 – Reator fotoquímico operante em luz visível e escuro:

A) Parte externa.

B) Parte interna, com amostras nos pontos de agitação magnética.

Fonte: Próprio autor.

Utilizou-se o corante Rodamina B *Synth* para mensurar a atividade fotocatalítica dos diferentes materiais. Solução estoque desse corante foi preparada a 1000 mg.L^{-1} em água deionizada ($3 \mu\text{S.cm}^{-1}$) armazenada em frasco âmbar a 4°C . Anterior a cada análise, solução a 5 mg.L^{-1} foi preparada a partir da diluição da solução estoque em água com mesma procedência.

A avaliação foi feita empregando 10 mg de cada óxido, cada qual colocada em um béquer de vidro com 50 mL de solução (relação de $2 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$). As suspensões foram preparadas com, no mínimo, 24 horas de antecedência aos testes fotocatalíticos a fim de se melhorar o grau de molhabilidade das partículas pela fase fluida quando se comparado à preparação imediata.

Foi utilizada uma solução sem catalisador com finalidade de comparação. Todos os testes fotocatalíticos e de adsorção foram feitos em duplicata e processaram-se durante duas horas com interrupções regulares a cada quinze minutos para análise química. Para o ponto inicial, o sistema reacional foi agitado por quinze minutos na ausência de radiação a fim de se minimizar efeitos de adsorção durante os testes.

Amostras contendo 3 mL foram coletadas a cada intervalo e centrifugadas na microcentrífuga *Micro Spin MS-43* à 13.000 rpm por três minutos com intervalo de aceleração e frenagem de 1 minuto, a fim de separar o fotocatalisador do sistema reacional.

Após análise, o sobrenadante foi retornado ao microtubo e a suspensão foi novamente formada através de agitação durante alguns segundos em agitadores de soluções do tipo vórtex e devolvida para sistema reacional, com sequência do teste.

Cabe salientar que dois estudos distintos seguiram a metodologia proposta: testes fotocatalíticos na região UV-C e ensaios de adsorção física. Para os testes de fotocatalise foi empregada radiação UV-C a fim de se avaliar as propriedades fotocatalíticas do material

quando exposto a esse tipo de radiação; já os ensaios de adsorção ocorreram com ausência de radiação a fim de se avaliar os efeitos de adsorção do corante nos diferentes materiais estudados em função do tempo de processo.

Os materiais que apresentaram melhores resultados de fotodegradação para o sistema contendo Óxido de Zinco e Cobalto também tiveram o avanço reacional do processo fotocatalítico monitorado pela técnica de *FTIR*. A análise foi realizada a fim de se identificar a possível formação de subprodutos orgânicos durante os testes em detrimento a mineralização total do corante. Para tanto, alíquotas de $5 \cdot 10^{-1}$ mL foram coletadas em função do tempo e centrifugadas, com o sobrenadante dessas analisadas em condições similares às descritas para a solução de Rodamina B; para todas as amostras após os testes de fotocatalise, foi empregado análise de OC visando detectar e quantificar matéria orgânica residual.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das matérias-primas

Os resultados de Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP), área superficial e densidade real dos pós precursores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado da caracterização dos pós precursores.

Caracterização	Unidade		ZnO	Co ₃ O ₄
DTP (obtida via sedígrafo)	μm	D ₁₀	0,30	0,88
		D ₅₀	0,78	1,50
		D ₉₀	1,80	5,80
Área Superficial	m ² .g ⁻¹		5,44	0,91
Densidade real	g.cm ⁻³		6,20 ± 0,04	6,32 ± 0,06

Fonte: Próprio autor.

Ambos os materiais apresentaram DTP com característica monomodal. D₁₀, D₅₀ e D₉₀ referem-se ao diâmetro de partícula para o percentual de massa acumulado em 10, 50 e 90% respectivamente.

Com base nos dados apresentados na Tabela 4, nota-se que o diâmetro esférico médio equivalente das partículas de Co₃O₄ é aproximadamente o dobro do apresentado pelo ZnO; além disso, o Co₃O₄ apresenta uma distribuição de tamanhos de partículas mais larga, indicado que o ZnO possui maior reatividade do pó.

No que concerne a área superficial específica dos materiais precursores, observa-se que o valor apresentado pelo ZnO é aproximadamente seis vezes o valor apresentado pelo Co₃O₄. Tal fator é condizente com os resultados obtidos através da DTP.

Quanto à densidade real, ambos os compostos apresentaram valores próximos, com diferença máxima de 3,6%, levando-se em conta os desvios da medida.

O difratograma de raios X obtido com a identificação dos planos cristalográficos referentes a cada pico é apresentado na Figura 8. Para confirmação das fases identificadas, utilizou-se também do programa computacional *Crystallographica Search-Match*. Nenhuma outra fase cristalina além das já indexadas foi identificada.

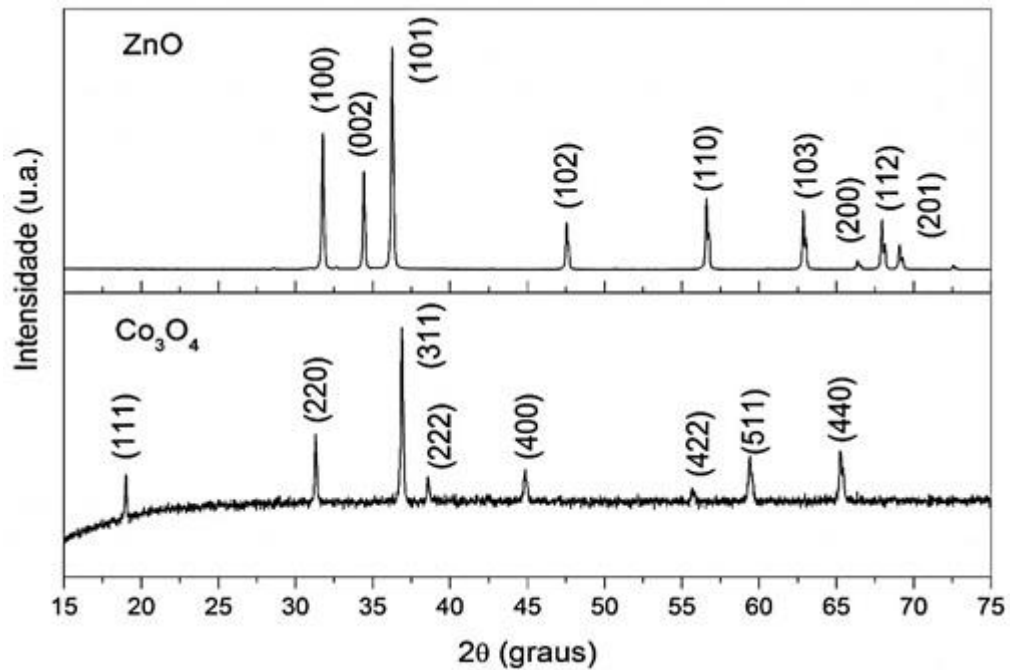


Figura 8 – Difratoograma de raios X obtido para ZnO e Co_3O_4 precursores.
Fonte: Próprio autor

O Óxido de Zinco apresentou a estrutura do mineral Zincita ou do mineral Wurtzita, com classe estrutural normal Adamantana; já o Óxido de Cobalto apresentou estrutura do mineral Magnetita, que também se configura como óxido misto, e classe estrutural da família do Espinélio. Tal resultado já era esperado, uma vez que tais fases cristalinas são as mais estáveis na temperatura ambiente (ROBIN, 1955).

As representações estruturais das fases cristalinas do ZnO (A) e Co_3O_4 (B) são apresentadas na Figura 9, sendo obtidas com auxílio do programa computacional *Powder cell 2.0* com base nas respectivas fichas cristalográficas, como já mencionado no subitem 3.1.

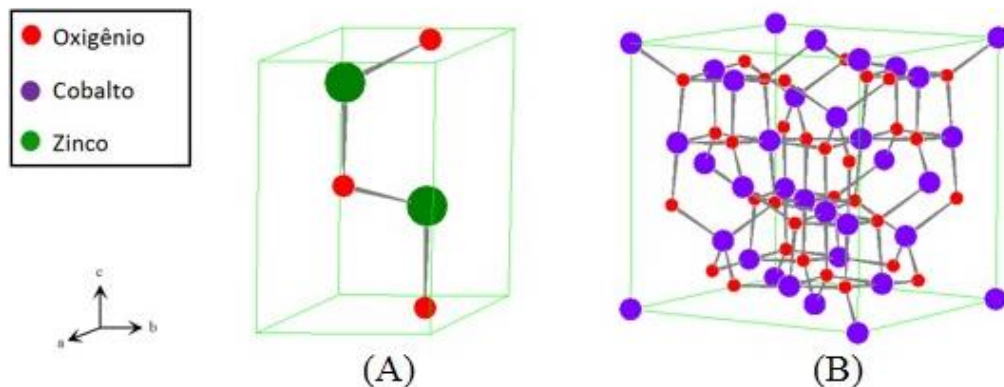


Figura 9 – Representação esquemática da estrutura cristalina dos materiais precursores:
A) Estrutura do ZnO.
B) Estrutura do Co_3O_4 .

Fonte: Próprio autor.

Os resultados dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (DSC/TG) obtidos são apresentados na Figura 10.

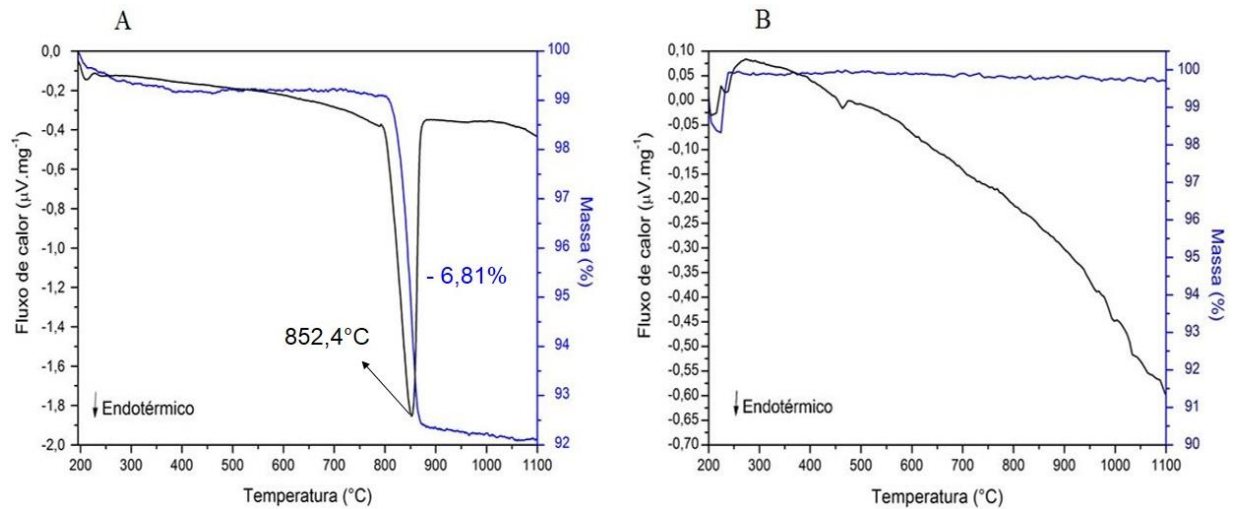


Figura 10 – DSC/TG realizados para os precursores em atmosfera de Argônio a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

A) Co_3O_4 .

B) ZnO .

Fonte: Próprio autor.

Não foram observados eventos físico-químicos significativos para o precursor ZnO . No que se refere ao Co_3O_4 , pôde-se notar evento de perda de massa, endotérmico, com ápice próximo a 850°C . O fenômeno está relacionado com a decomposição térmica do Co_3O_4 para CoO , conforme previsto em reação química relacionada na Equação 8 e no diagrama de fases apresentado na Figura 2.

Por meio da estequiometria da reação mencionada é esperada a perda de massa teórica de 6,64% no evento de decomposição, supondo presença equimolar de ambas as valências (CoO e Co_2O_3) no óxido misto precursor (Co_3O_4). A massa perdida no referido evento foi estimada em 6,81%, valor próximo do teórico. Essa diferença pode estar relacionada com o percentual molar ligeiramente maior de íons de Co (III) na estrutura do Espinélio se comparado aos íons de Co (II), ocasionando uma decomposição maior que a esperada para a presença equitativa dos mesmos.

4.2 Caracterização dos pós obtidos por MAE

4.2.1 Difração de raios X

As amostras de Óxido de Zinco puro e com Cobalto nas proporções estabelecidas na Tabela 3 foram caracterizadas por meio de difração de raios X. A Figura 11 apresenta o difratograma obtido para as amostras de ZnO sujeitos às diferentes condições de moagem.

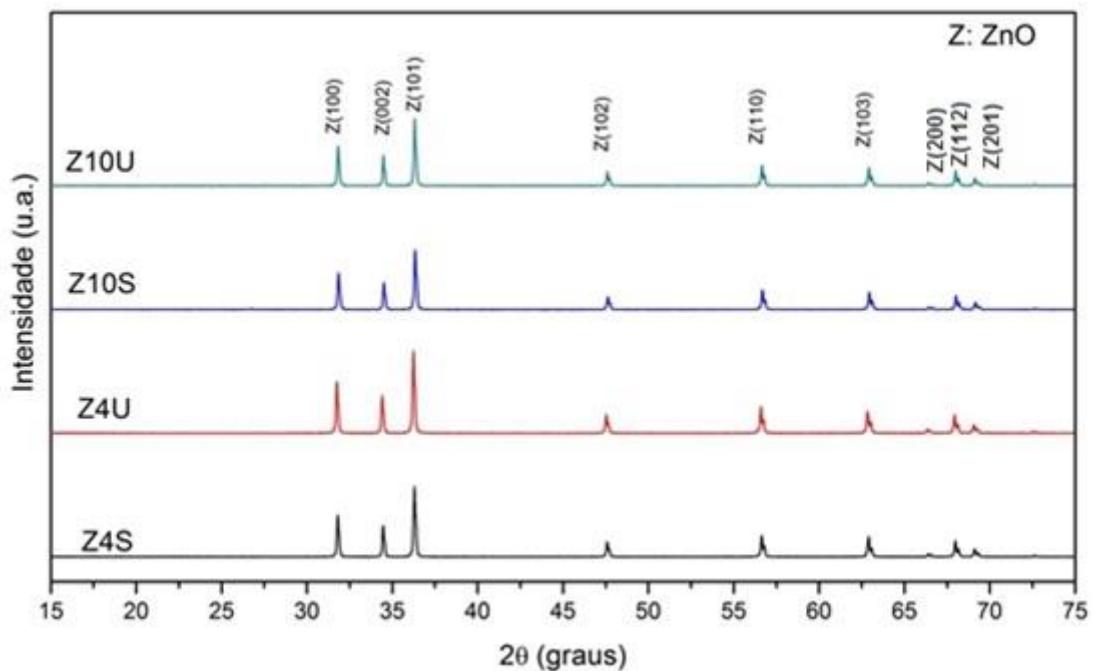


Figura 11 – Resultado de difração de raios X para materiais compostos de Óxido de Zinco obtidos por MAE no intervalo (2θ) entre 15 e 75°.

Fonte: Próprio autor.

Através da indexação dos picos de raios X notou-se que a fase dominante no sistema foi a do mineral Wurtzita, mesma fase cristalina apresentada para o material precursor.

Foi observada pouca diferença nos difratogramas para os materiais obtidos nas diferentes condições de moagem. Ligeira diminuição na intensidade dos picos de difração relacionada aos materiais obtidos por moagem a seco foi evidenciada; essa questão pode estar relacionada com o refinamento de cristalito e ao aumento na tensão interna durante o processo de MAE, como já observado por Amirkhanlou, Ketabchi e Parvin (2012).

Para as amostras compostas por Óxido de Zinco e Cobalto não tratadas termicamente, também foi realizada caracterização por difração de raios X. A Figura 12 apresenta o difratograma obtido para as amostras de ZnO-Co₃O₄ após MAE.

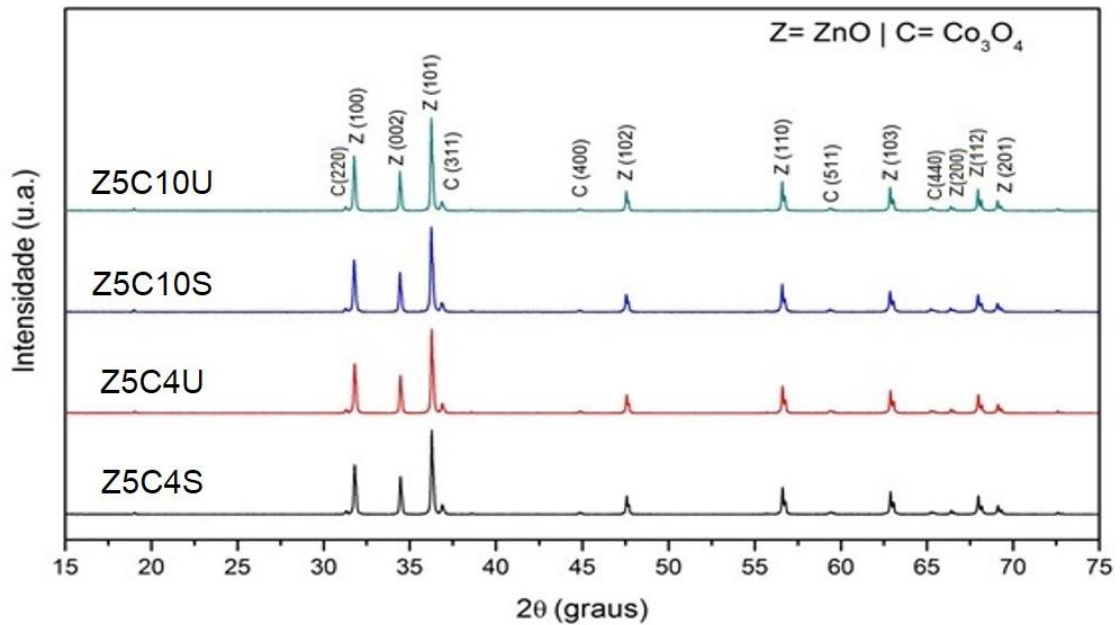


Figura 12 – Resultado de difração de raios X para materiais compostos de Óxido de Zinco e Cobalto obtidos por MAE no intervalo (2θ) entre 15 e 75°.

Fonte: Próprio autor.

Estudo análogo às amostras de Óxido de Zinco foi realizado para os materiais contendo Óxidos de Zinco e Cobalto. Notou-se que as fases cristalinas dominantes no sistema após MAE foram as mesmas apresentadas pelos materiais precursores; ou seja, uma combinação entre as estruturas da Wurtzita e Espinélio. Não foram observadas por meio dessa técnica reações de procedência mecanoquímica. Observa-se ainda que, aparentemente, uma diminuição da intensidade dos picos para os pós moídos a seco, fato também observado para as composições contendo somente Óxido de Zinco.

As amostras de Óxidos de Zinco e Cobalto que foram tratadas termicamente a partir de uma mistura simples entre esses óxidos em almofariz, bem como Óxido de Cobalto obtido por MAE também foram caracterizadas por difração de raios X. A Figura 13 apresenta os difratogramas para (A) os materiais tratados termicamente em comparação à mistura simples em almofariz e (B) para Co_3O_4 obtido após moagem a úmido durante oito horas.

É possível induzir através da Figura 13 que o tratamento térmico foi eficiente para solubilização dos íons de Cobalto na estrutura da Wurtzita referente ao Óxido de Zinco. Tal fator pode ser evidenciado devido ao desaparecimento dos picos relacionados a fase Espinélio característico do Co_3O_4 , e manutenção dos picos referentes à fase da Wurtzita.

Ressalta-se ainda que, visualmente, o material resultante do tratamento térmico apresentou coloração verde intensa em detrimento à mistura precursora acinzentada,

característica essa também observada para soluções ZnO-CoO em estudos da literatura (ARABI; MOEEN; RASOULI, 2009; BIEBER et al., 2006).

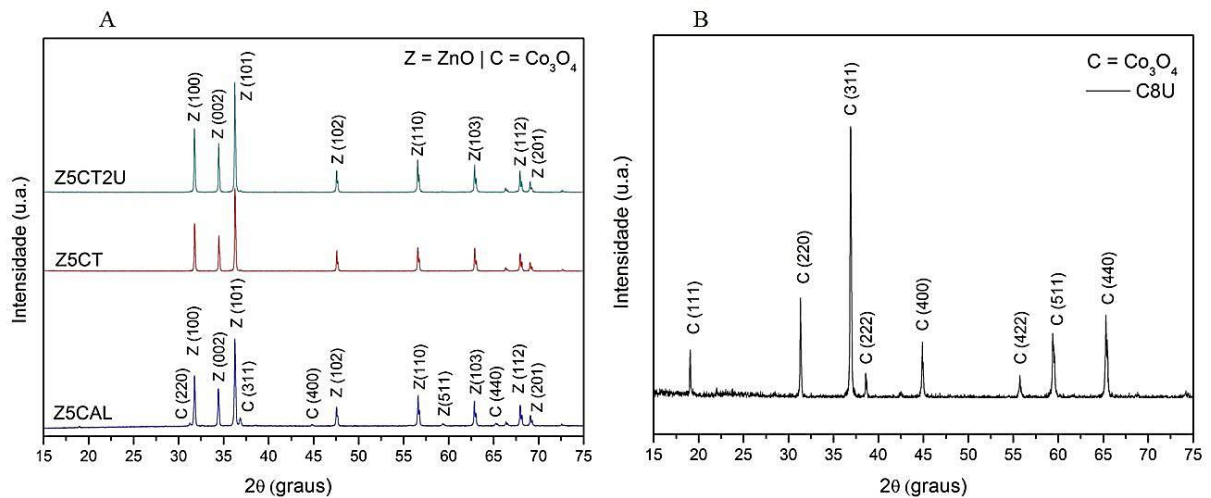


Figura 13 – Resultados de difração de raios X obtidos no intervalo (2θ) entre 15 a 75° para as amostras:

- Óxido de Zinco e Cobalto preparada em almofariz e tratadas termicamente.
- Co_3O_4 obtido por moagem a úmido durante 8 horas.

Fonte: Próprio autor.

No que se refere ao Óxido de Cobalto obtido por MAE durante oito horas via úmida (C8U), nota-se que todos os picos de difração têm referência à estrutura cristalina da fase Espinélio, semelhante ao obtido para esse óxido anterior a MAE. Não foram detectados picos diferentes dos apresentados pelas fases cristalinas da Wurtzita (ZnO) e Espinélio (Co_3O_4), o que sugere que não houve transformação de fases ou contaminação detectável do pó por Zircônia durante o processamento para ambos os casos.

Para comparar a evolução do tamanho médio de cristalito com relação ao tempo e mecanismos de moagem, representações gráficas para (A) amostras de Óxido de Zinco e (B) amostras de Óxido de Zinco e Cobalto obtidas por MAE, não tratadas termicamente, são apresentadas na Figura 14.

Todos os materiais obtidos por MAE apresentaram diâmetros de cristalito variantes entre 58 e 69 nm, tanto para amostras compostas de Óxido de Zinco puro quanto para o sistema composto de Óxido de Zinco e Cobalto, sugerindo a obtenção de nanopós para todas as condições de moagens investigadas.

Nota-se por meio da Figura 14 (A) que, para Óxido de Zinco puro, as amostras processadas por moagem a seco tenderam a apresentar tamanho de cristalito menor quando comparado às amostras obtidas para o mesmo tempo em via úmida.

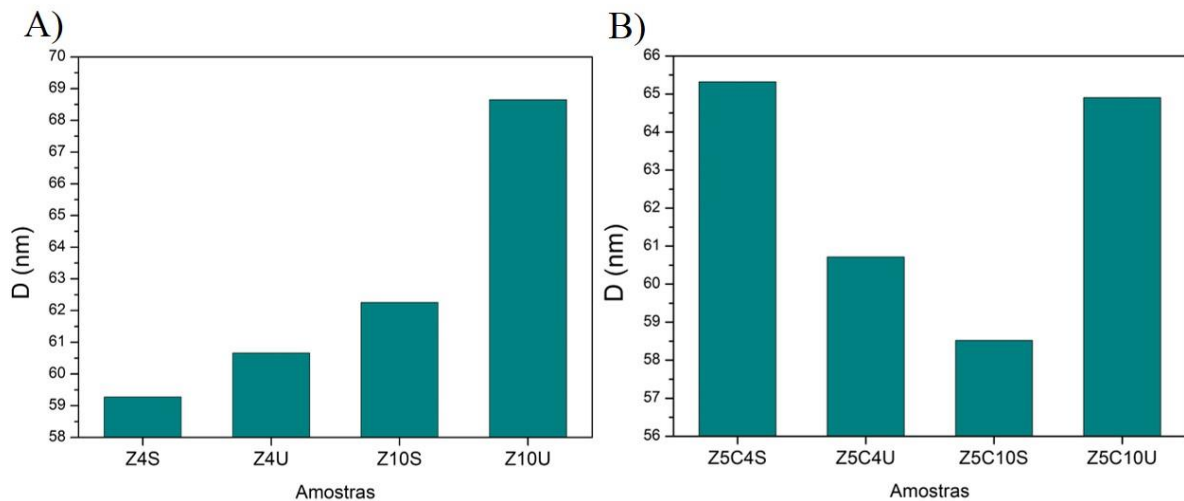


Figura 14 – Tamanho de cristalito médio das partículas obtidas por MAE sequenciadas de acordo com o tempo e mecanismo de moagem:

A) Óxido de Zinco.

B) Óxido de Zinco e Cobalto.

Fonte: Próprio autor.

No que se refere à moagem a seco por quatro horas, o tamanho de cristalito obtido foi menor do que aqueles obtidos por moagem a seco por dez horas o que pode estar relacionado a dois fatores, detalhados a seguir.

O primeiro refere-se à estabilização no tamanho de cristalito e tensão interna para maiores tempos de moagem, conforme relatado em estudos de Amirkhanlou e colaboradores (2012). De acordo com Amirkhanlou e colaboradores (2012), para tempos iniciais ocorre grande redução no tamanho de cristalito mediante aos defeitos impostos por impacto e cisalhamento e, para tempos maiores de moagem, o tamanho de cristalito tende a variar em uma taxa expressivamente menor.

O segundo fator é que, a partir de longos tempos de moagem, a força de atração entre as partículas, que já se encontram em escala nanométrica, se torna significativa, podendo ocorrer a coalescência de cristalitos. Além disso, o aumento da temperatura para determinados sistemas cerâmicos também pode contribuir para o fenômeno de coalescência e, conseqüentemente, afetar os resultados deste parâmetro de medida (SURYANARAYANA, 2001).

Quanto às amostras no sistema ZnO-Co₃O₄ moídas a seco, observou-se uma diminuição do tamanho de cristalito com a evolução do tempo de moagem de 4 para 10 horas; contudo, para os pós moídos a úmido, novamente observa-se um aumento no tamanho de cristalitos para amostras moídas por 10 horas, o que pode novamente estar relacionado ao fato de que o tempo de moagem em torno de 4 horas foi suficiente para atingir os maiores níveis de redução de

crystalito dentre as condições avaliadas; acima desses valores, inicia-se o processo de coalescência dos cristalitos atrelado aos fatores já evidenciados.

A fim de se quantificar as alterações na estrutura cristalina em função do tempo e mecanismo empregado durante a MAE, foi aplicado método de refinamento estrutural de Rietveld com base nos difratogramas de raios X. Como referência dos picos teóricos de difração, foram utilizadas as fichas cristalográficas referentes ao ZnO e Co₃O₄ e o programa computacional, citados no subitem 3.1

A deformação estrutural foi avaliada por meio da variação do índice de tetragonalidade, razão entre os parâmetros de rede *c* e *a* da estrutura da Wurtzita, em estudo semelhante ao realizado por Santos (2002). Para materiais compostos unicamente de Co₃O₄, que apresentam simetria estrutural cúbica, foi avaliada alteração direta no parâmetro de rede.

As representações gráficas dos valores de deformação estrutural obtidos para o refinamento em comparação aos valores teóricos fornecidos pelas fichas cristalográficas estão indicadas na Figura 15.

Ressalta-se que apesar dos valores de deformação estrutural de uma forma geral terem sido próximos, pequenas alterações foram observadas. No que se refere aos materiais obtidos por MAE, tanto os pós compostos por Óxido de Zinco puro quanto os constituídos por óxidos de Zinco e Cobalto (Figura 15-A), bem como o ZnO precursor e mistura em almofariz entre ZnO e Co₃O₄ obtiveram valores de índice de tetragonalidade superiores ao valor teórico, o que sugere a presença de defeitos estruturais provenientes da etapa de obtenção da matéria-prima e/ou moagem.

Os materiais moídos apresentam valores para o índice de tetragonalidade ligeiramente acima do valor teórico, justificado pelo maior acúmulo de defeitos instituídos à estrutura cristalina pelo impacto dos corpos moedores e cisalhamento entre as partículas. Os valores de deformação são significativamente pequenos (variação máxima de $1,72 \cdot 10^{-2} \%$ para amostra Z10U quando comparado ao valor teórico), assim, acredita-se que tenham pouco impacto nas propriedades do material atreladas à estrutura cristalina.

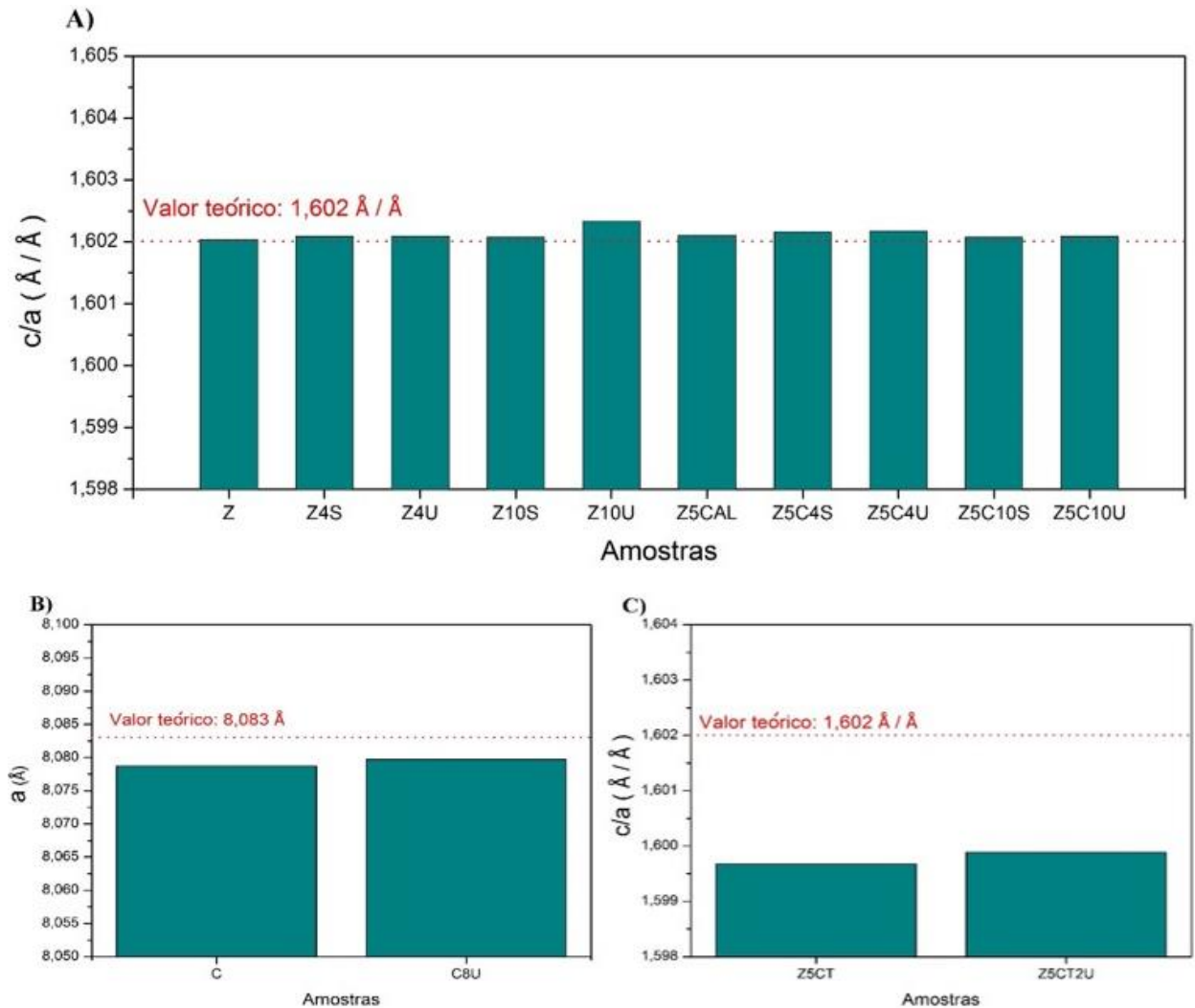


Figura 15 – Estudo da deformação estrutural:

A) Óxido de Zinco e óxidos de Zinco e Cobalto não tratados termicamente.

B) Óxido de Cobalto.

C) Óxidos de Zinco e Cobalto tratados termicamente.

Fonte: Próprio autor.

Quanto aos materiais constituídos por Óxido de Cobalto puro (Figura 15-B), notou-se que os parâmetros de rede experimentais se apresentaram inferiores ao parâmetro de rede teórico, tanto para a amostra processada a oito horas via úmido quanto para o material precursor. O distanciamento entre tais valores pode estar relacionado com defeitos estruturais presentes no material antes e após moagem, bem como à maior presença de íons de Co (III) na estrutura do Espinélio quando comparado à quantidade de íons de Co (II). Nesse segundo caso, o raio iônico relativamente menor apresentado pelo Co (III) pode acabar refletindo na diminuição do parâmetro de rede da estrutura obtida. Tal fator condiz com o resultado obtido por termogravimetria realizada para o material precursor, uma vez que os valores de decomposição obtidos no evento específico induzem a presença ligeiramente maior de íons de Co (III) na estrutura desse material.

Para as amostras tratadas termicamente (Figura 15-C) é observada redução significativa no índice de tetragonalidade. Tal fator é justificado devido substituição de íons de Co (II) na estrutura do Óxido de Zinco. Os íons do primeiro possuem raio iônico relativamente menor que íons de Zn (II), resultando em uma alteração na estrutura cristalina.

4.2.2 Análise Térmica (DSC/TG)

Os resultados dos ensaios de DSC/TG para os materiais contendo Óxido de Cobalto são apresentados na Figura 16. Para todas as composições foi detectado evento de decomposição endotérmico com ápice próximo a 850°C. Esse fato está de acordo com os dados obtidos por difração de raios X, onde foi detectada a fase Espinélio como fase do Óxido de Cobalto após a MAE.

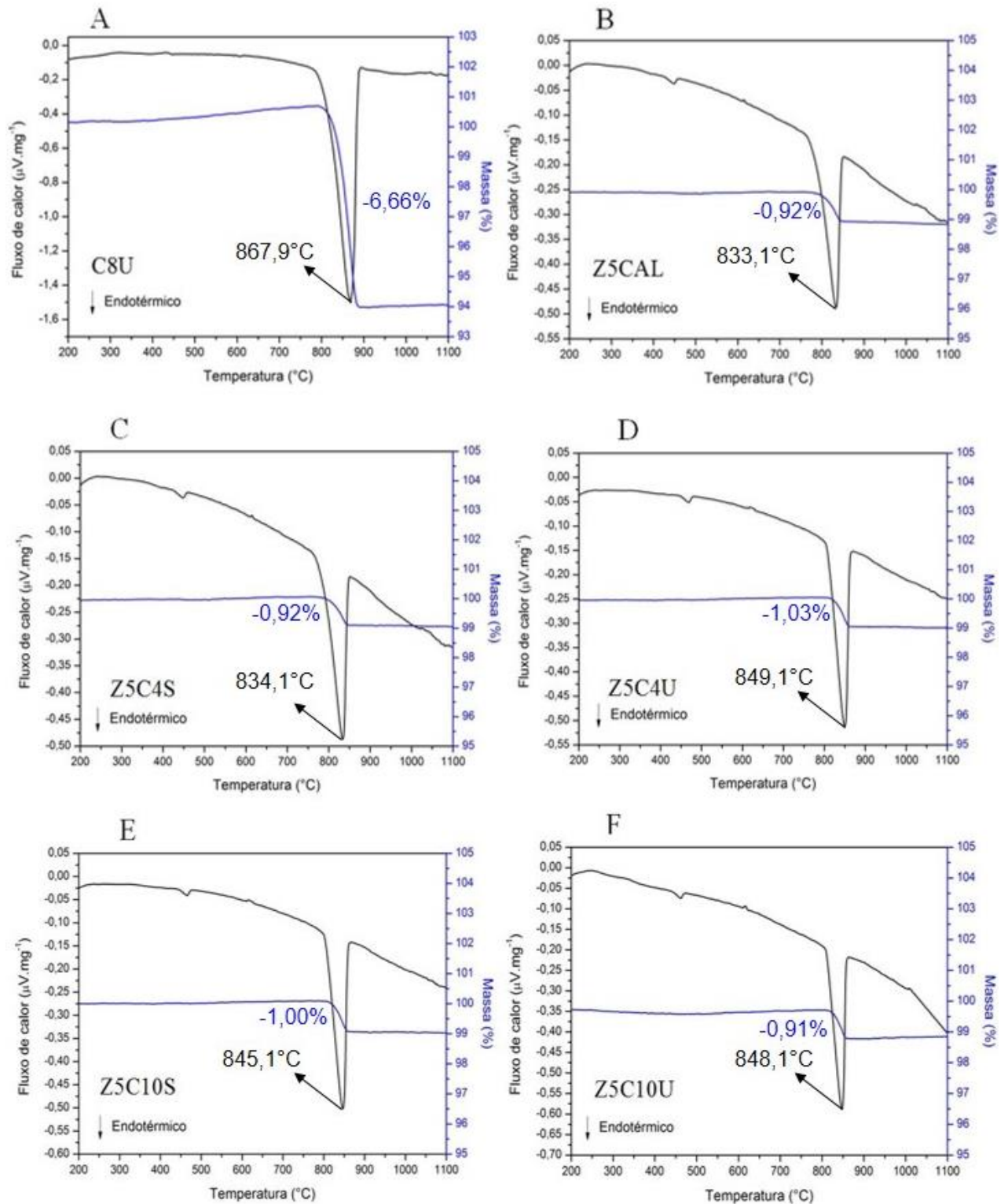


Figura 16 – DSC/TG realizados em atmosfera de Argônio a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com emprego de disco de safira como referência:

- A) C8U.
- B) Z5CAL.
- C) Z5C4S.
- D) Z5C4U.
- E) Z5C10S.
- F) Z5C10U.

Fonte: Próprio autor.

Não foram observados eventos físico-químicos endo/exotérmicos ou de alteração na massa em função da temperatura diferentes dos apresentados pelos óxidos precursores. Esse fator induz que há baixa interação química entre os óxidos trabalhados até a temperatura de 800°C e que a solubilização dos íons de Co (II) na estrutura da Wurtzita do Óxido de Zinco provavelmente se processou concomitante ao evento de decomposição.

Foi realizado DSC/TG para as amostras tratadas termicamente a fim de averiguar seu comportamento térmico, sobretudo no que concerne a temperaturas superiores a 800°C. Os resultados são apresentados na Figura 17.

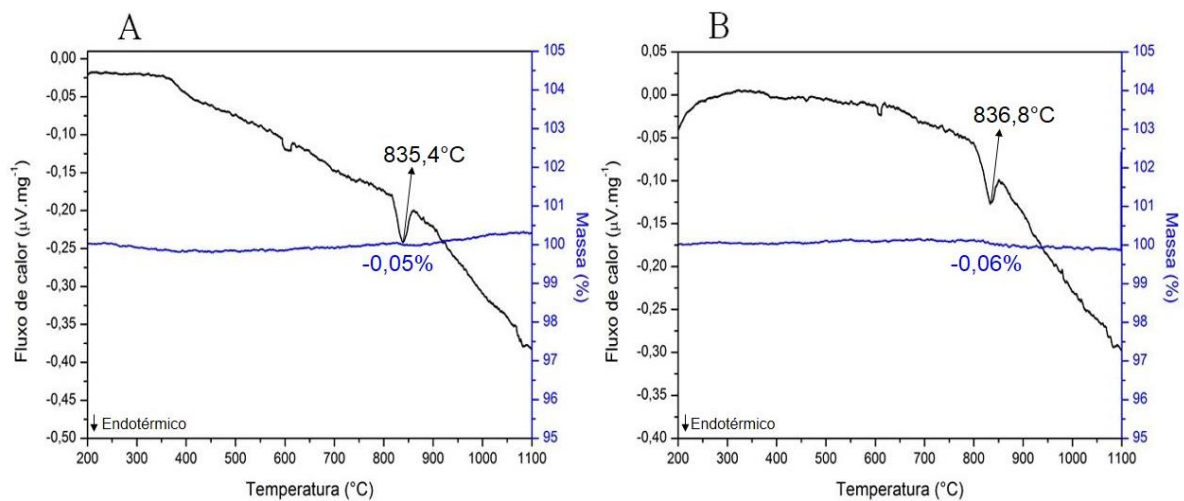


Figura 17 – DSC/TG realizados em atmosfera de Argônio a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com emprego de disco de safira como referência:

- A) Z5CT.
- B) Z5CT2U.

Fonte: Próprio autor.

Para as amostras tratadas termicamente, o evento de decomposição a partir de 800°C torna-se pouco evidente. Esse fator induz que uma parcela majoritária do Óxido de Cobalto, outrora na fase Espinélio, foi incorporada à estrutura da Wurtzita do Óxido de Zinco através do tratamento térmico, o que está de acordo com o esperado pelos resultados de raios X. A ligeira decomposição e pico endotérmico obtido nessa temperatura é justificado pela presença de Co_3O_4 residual.

Foi possível estimar o percentual de decomposição para cada um dos materiais, conforme Figura 17. Os resultados são semelhantes àquele esperado pela estequiometria de decomposição (valores próximos a 0,90% para mistura de Óxidos de Zinco e Cobalto e 6,64% para Óxido de Cobalto puro).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Figura 18 apresenta imagens obtidas via MEV para mistura simples dos materiais precursores em almofariz.

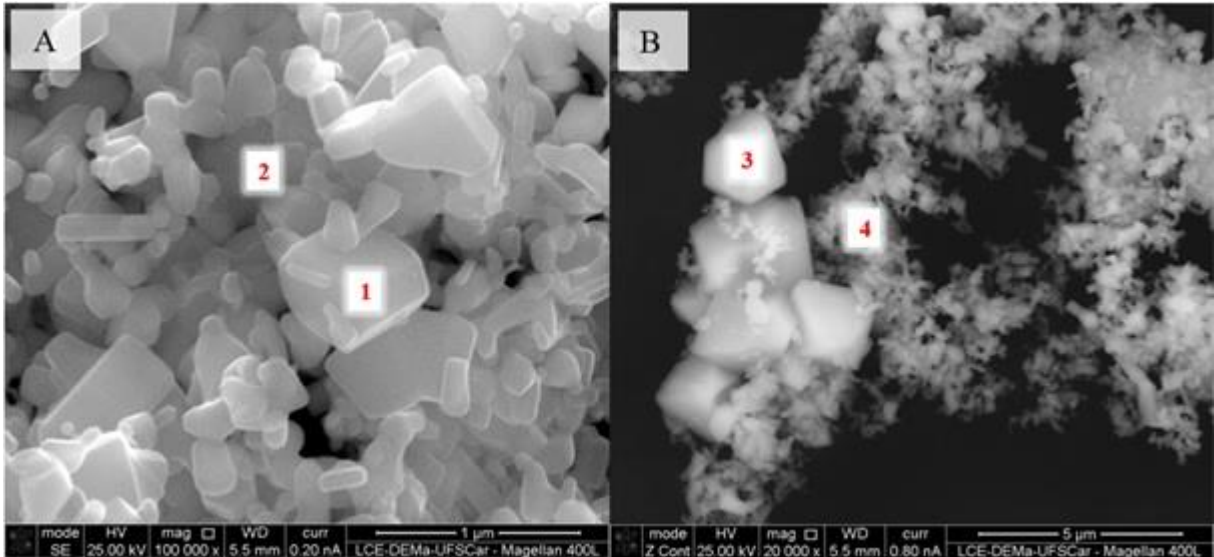


Figura 18 – MEV dos materiais precursores preparados por mistura em almofariz (Z5CAL) em diferentes magnificações:

A) Magnificação de cem mil vezes (microanálise das regiões 1 e 2).

B) Magnificação de vinte mil vezes (microanálise das regiões 3 e 4).

Fonte: Próprio autor.

É possível observar grande heterogeneidade no tamanho e morfologia das partículas precursoras em ambas as imagens, com destaque para as regiões 1 e 2, referentes à parcela mais fina de material. Nota-se na Figura 18-B que há dois conjuntos principais de partículas com tamanhos distintos, representados pelas regiões 3 e 4. A região 3 representa uma parcela do pó em escala micrométrica enquanto na região 4 tem-se uma parcela submicrométrica.

Os resultados de *EDS* para as regiões investigadas na Figura 18 (regiões 1, 2, 3 e 4) são apresentados na Figura 19. Cabe salientar que o Carbono detectado na microanálise refere-se ao suporte condutor utilizado para a disposição da amostra, constituído desse material, sendo sua presença desprezada na quantificação dos elementos presentes na mesma.

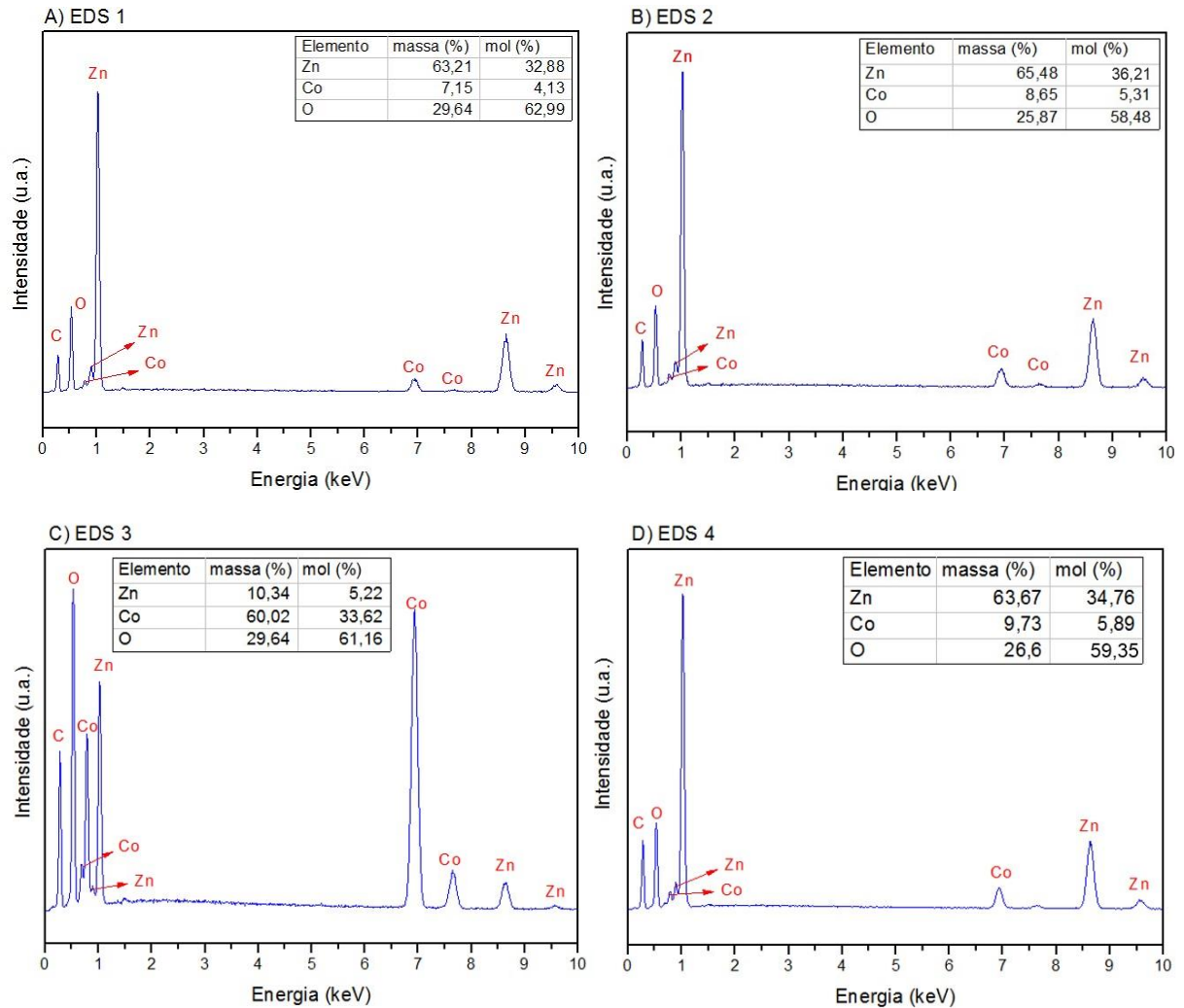


Figura 19 – Microanálise (EDS) da amostra Z5CAL:

- A) EDS da região 1.
- B) EDS da região 2.
- C) EDS da região 3.
- D) EDS da região 4.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de microanálise indicam a presença de Zinco e Cobalto nas regiões analisadas. Baseado no percentual atômico majoritário, nota-se que a população de partículas com escala tamanho micrométrica refere-se ao Óxido de Cobalto (Figura 19-C), enquanto as partículas em escala submicrométrica estão associadas ao Óxido de Zinco. Tal resultado é corroborado a partir dos resultados de DTP.

A Figura 20 apresenta as imagens obtidas para a amostra composta de óxidos de Zinco e Cobalto por mistura em almofariz capturadas com maiores magnificações em relação à Figura 18. Cabe salientar que as partículas precursoras referentes ao Óxido de Cobalto não puderam ser visualizadas nas referidas imagens, dada a maior dimensão destas partículas.

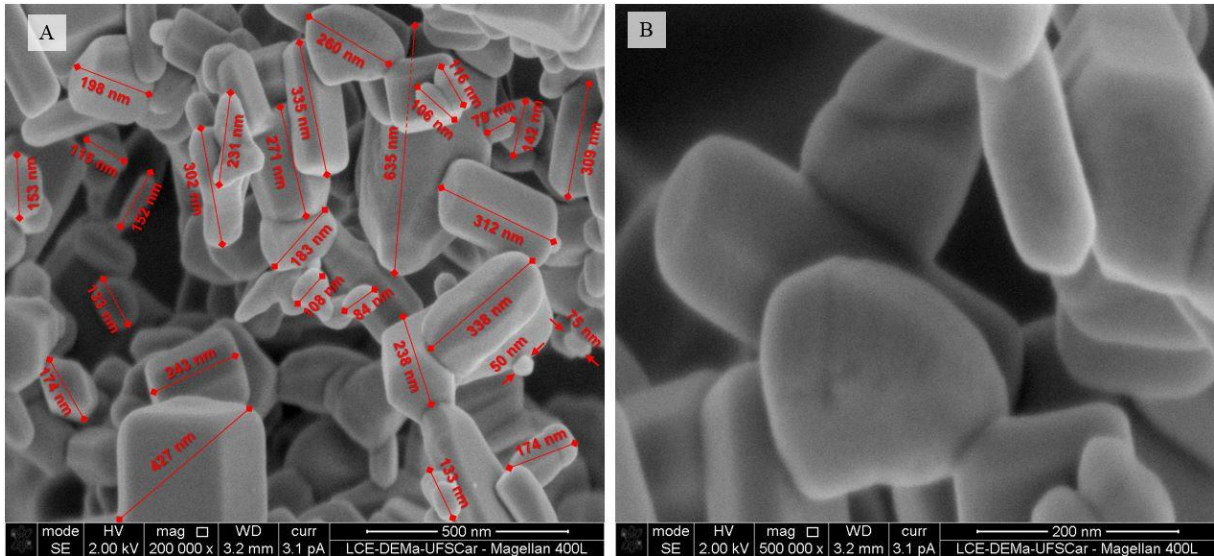


Figura 20 – MEV dos materiais precursores preparados por mistura simples em almofariz (Z5CAL) em diferentes ampliações:

A) Ampliação de duzentas mil vezes.

B) Ampliação de quinhentas mil vezes.

Fonte: Próprio autor.

De acordo com as regiões analisadas, as partículas precursoras de Óxido de Zinco apresentam características majoritariamente submicrométricas, com algumas partículas em escala nanométrica (considerado menores que 100 nm); observa-se ainda heterogeneidade no tamanho e na morfologia das partículas. Há de se notar que ocorre uma predominância de tamanhos entre 100 e 300 nm com base nas regiões analisadas, o que tende a favorecer os processos fotocatalíticos.

A Figura 21 apresenta as micrografias para as amostras de Óxido de Zinco puro, moídas a seco durante quatro horas (Z4S).

Foi observado que, mesmo com a MAE empregada, a heterogeneidade de tamanhos e morfologias das partículas ainda é evidenciada. Ressalta-se, contudo, que há uma diminuição do percentual de partículas com tamanhos superiores a 400 nm quando comparado ao Óxido de Zinco precursor, decorrente da cominuição oriunda da MAE. Nota-se ainda uma maior quantidade de partículas em escala nanométrica, com tamanhos aferidos nas micrografias de até 30 nm.

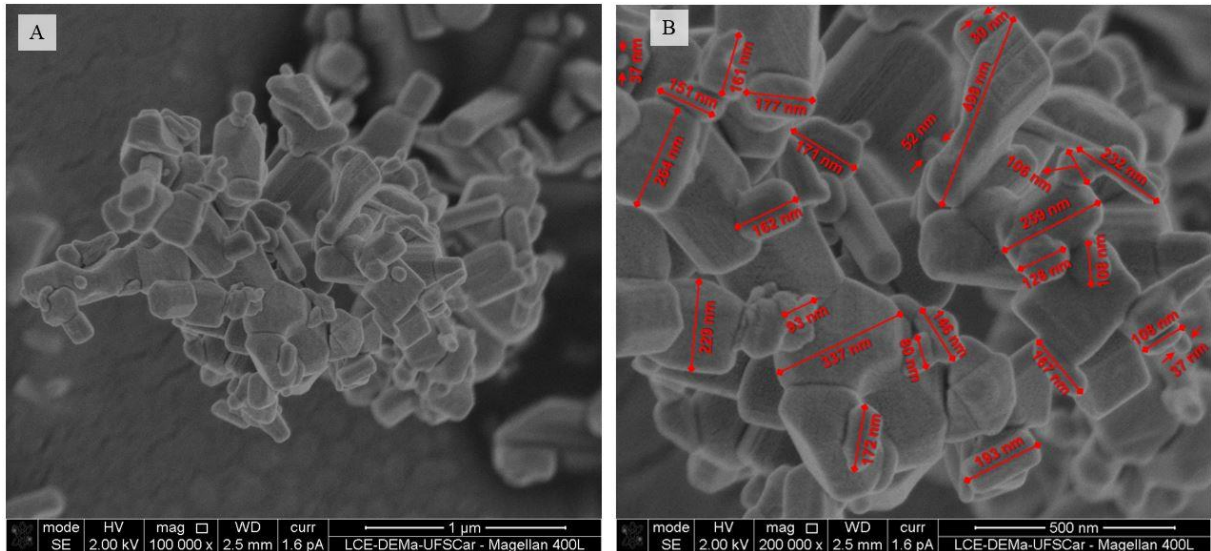


Figura 21 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco puro moído a seco por quatro horas (Z4S) em diferentes magnificações:

A) Magnificação de cem mil vezes.

B) Magnificação de duzentas mil vezes.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 22, por sua vez, apresenta as imagens capturadas para a amostra composta de Óxido de Zinco puro obtida por moagem a úmido durante dez horas.

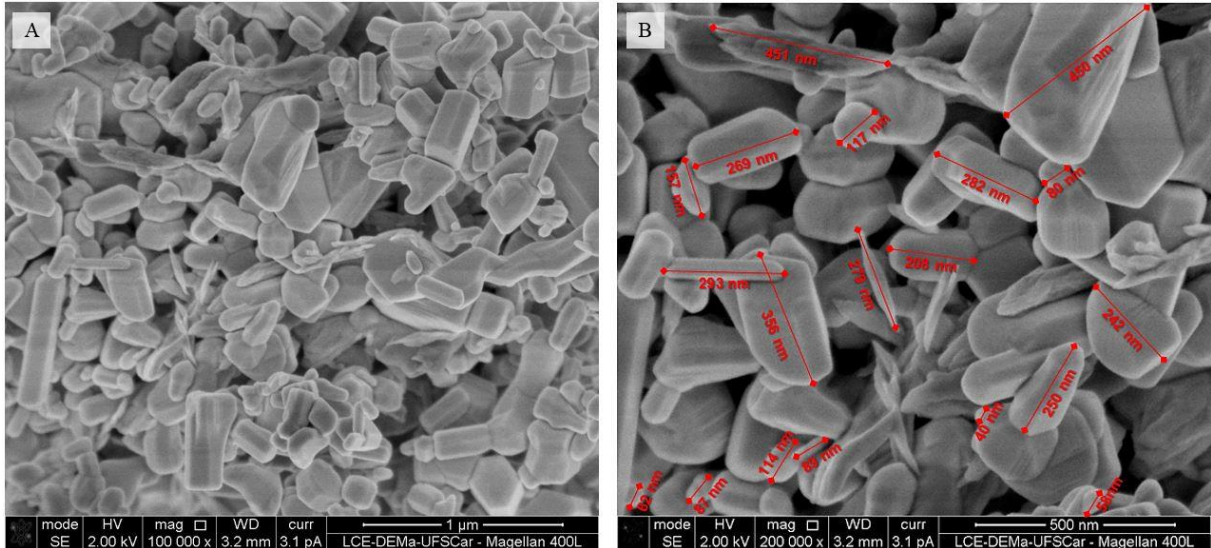


Figura 22 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco puro moído a úmido por dez horas (Z10U) em diferentes magnificações:

A) Magnificação de cem mil vezes.

B) Magnificação de duzentas mil vezes.

Fonte: Próprio autor.

A amostra composta apenas por ZnO moída por dez horas a úmido também demonstrou alta heterogeneidade nos tamanhos e morfologias das partículas, havendo pouca diferença quando se comparada ao material precursor. Tal fator corrobora com o pressuposto de que a utilização de tempos relativamente longos de processo para o sistema composto de Óxido de

Zinco puro pode não contribuir significativamente para a redução do tamanho do particulado; fator esse análogo ao obtido para os tamanhos de cristalito pela técnica de difração de raios X. Além disso, a fase dispersante empregada nessa condição de moagem pode ter diminuído a energia de impacto transferida ao pó e, conseqüentemente, tornado o processo de cominuição pouco eficiente, uma vez que vasta gama das partículas de ZnO precursoras já apresentam tamanhos em escala submicrométrica, tornando necessário alta energia para a redução desses.

A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas para a amostra composta por óxidos de Zinco e Cobalto moída por dez horas a seco (Z5C10S), bem como as regiões demarcadas para realização de microanálise.

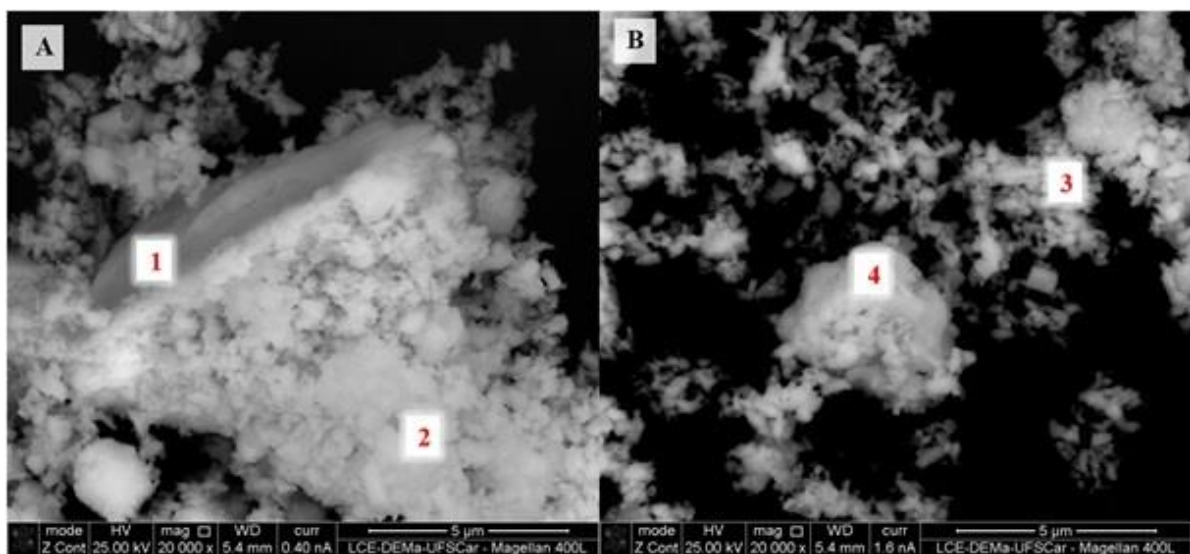


Figura 23 – MEV do material composto de Óxido de Zinco e Cobalto moído por dez horas a seco (Z5C10S) em diferentes regiões:

A) Magnificação de vinte mil vezes (microanálise das regiões 1 e 2).

B) Magnificação de vinte mil vezes (microanálise das regiões 3 e 4).

Fonte: Próprio autor.

Observa-se pelas regiões 1 e 4 que uma parcela do material apresentou morfologia e tamanhos díspares em relação aos demais materiais analisados por MEV. A superfície do material apresentou aspecto rugoso, em detrimento às superfícies facetadas das partículas precursoras e obtidas nas outras condições de moagem.

Com finalidade de se averiguar a composição dessa parcela anômala de material, a Figura 24 apresenta a microanálise obtida pela técnica de *EDS* das regiões identificadas na Figura 23.

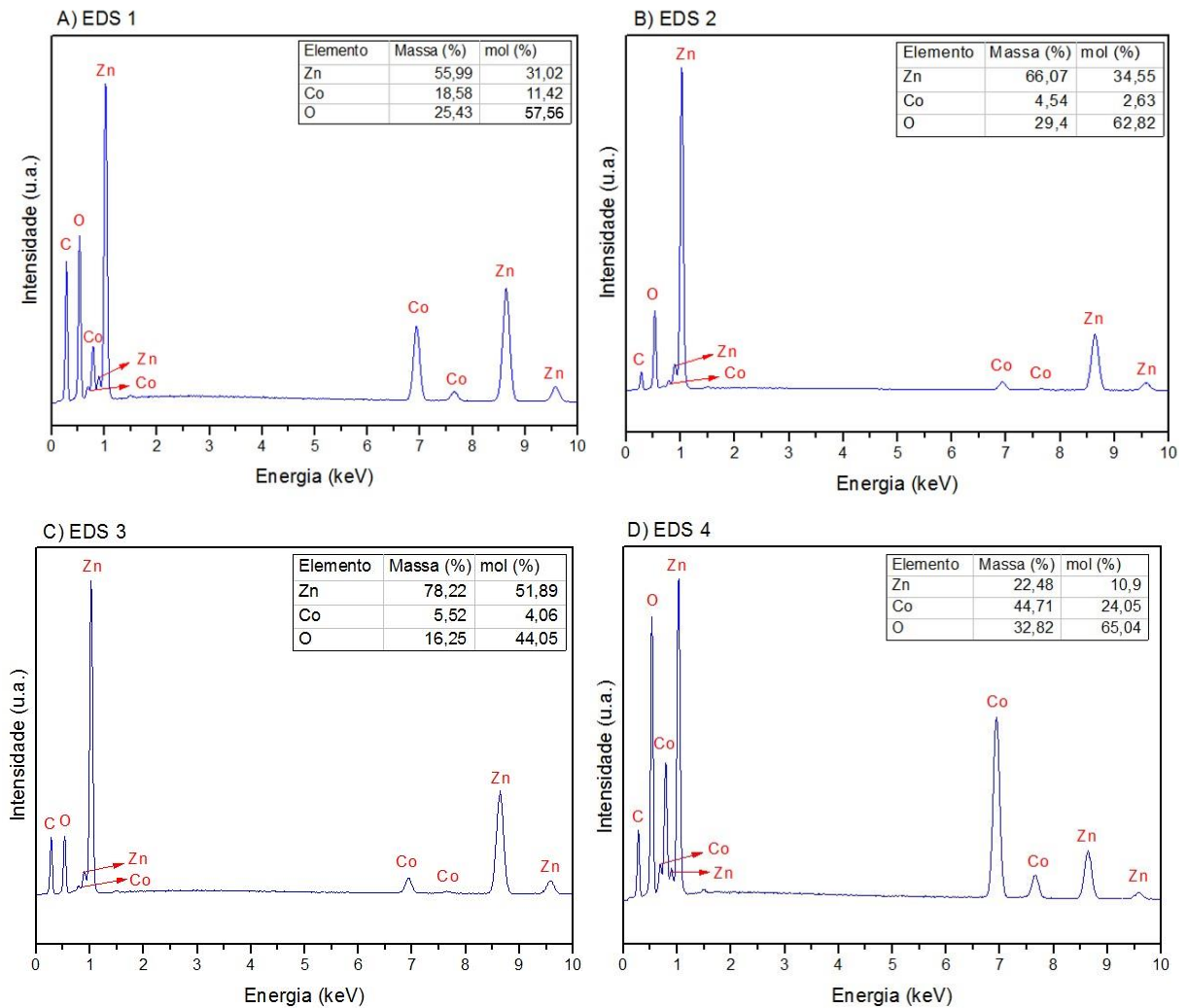


Figura 24 – Microanálise (EDS) da amostra Z5C10S:

A) EDS da região 1.

B) EDS da região 2.

C) EDS da região 3.

D) EDS da região 4.

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que a parcela anormal determinada no material é composta tanto por Zinco quanto por Cobalto; já que os teores molares desses elementos se mostraram significativos. Tais constituintes podem ser relacionados a agregados instituídos entre os óxidos trabalhados, formados em virtude do tempo relativamente longo de processo em moagem a seco em decorrência da compactação dos pós e possível aquecimento, o que se torna indesejável sob o ponto de vista de aplicação fotocatalítica, em virtude da diminuição de área superficial atrelada ao agrupamento das partículas.

Quanto à parcela do material que não apresentou as características anômalas descritas, a Figura 25 apresenta as imagens capturadas para essas regiões.

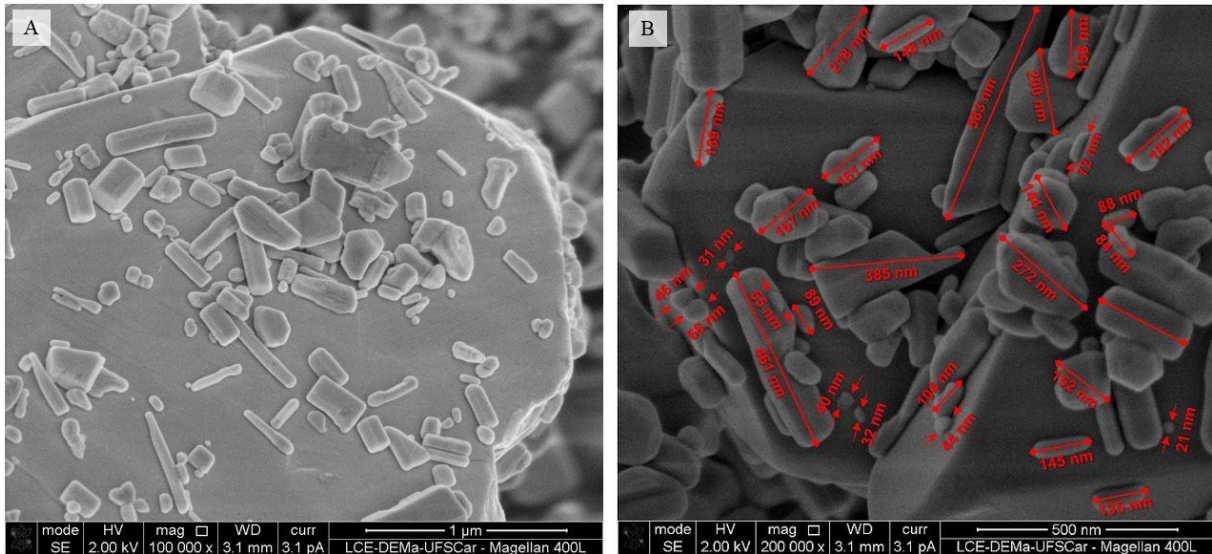


Figura 25 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco e Cobalto moído a seco por dez horas (Z5C10S) em diferentes magnificações:

A) Magnificação de cem mil vezes.

B) Magnificação de duzentas mil vezes.

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que as partículas de Óxido de Cobalto, ao fundo na imagem, possuem tamanho em escala micrométrica mesmo com a aplicação de um tempo de moagem relativamente longo. Quanto ao Óxido de Zinco, nota-se uma redução dos tamanhos de partícula com a moagem quando comparada ao material precursor. Com base nas regiões analisadas, aparentemente há um maior número de partículas em escala nanométrica, bem como uma maior quantidade de partículas com tamanhos inferiores à 200 nm.

Assim, baseado nas imagens obtidas por MEV e nos dados referentes do tamanho de cristalito das amostras de óxidos mistos moídas por 10h a seco, é provável que o elevado tempo de moagem tenha causado efeitos paralelos: a redução do tamanho médio de cristalitos, de partículas e a formação de agregados devido à elevada energia envolvida no processo, o que pode afetar diretamente nos resultados de fotocatalise.

A Figura 26 refere-se à amostra composta de Óxido de Zinco e Cobalto obtida por moagem a úmido durante dez horas; as regiões demarcadas para microanálise são indicadas em 1 e 2. Novamente observa-se a heterogeneidade de tamanhos de partículas para a magnificação empregada na análise.

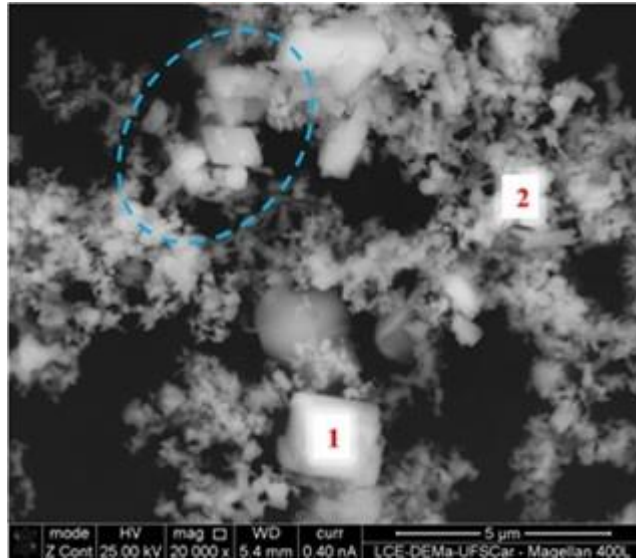


Figura 26 - MEV do material composto de Óxido de Zinco e Cobalto moído por dez horas a úmido (Z5C10U) aplicando magnificação de vinte mil vezes. Microanálise das regiões 1 e 2.

Fonte: Próprio autor.

As análises de *EDS* foram realizadas nas regiões 1 e 2 a fim de se confirmar a constituição química das partículas nas referidas regiões. Os resultados são apresentados na Figura 27.

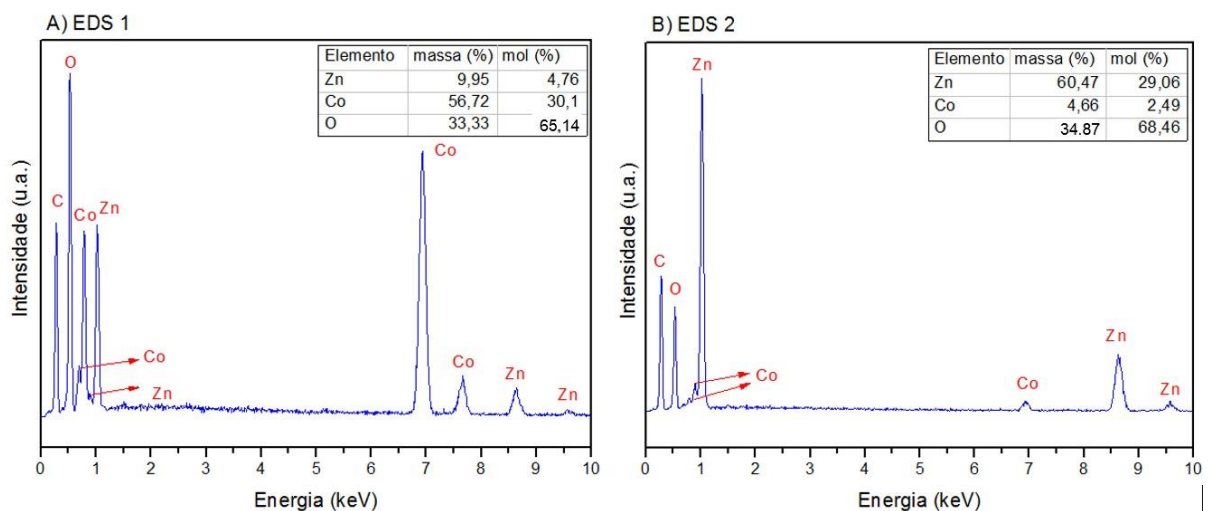


Figura 27 – Microanálise (EDS) da amostra Z5C10U:

A) *EDS* da região 1.

B) *EDS* da região 2.

Fonte: Próprio autor.

O conjunto de partículas maiores referem-se ao Óxido de Cobalto enquanto a parcela de partículas menores ao Óxido de Zinco. Nota-se, porém, que aparentemente as partículas de Óxido de Cobalto nessa condição de moagem experimentaram uma redução nos tamanhos promovida pela MAE, conforme pode ser visualizado na região demarcada em azul na Figura 26.

Ressalta-se também que as condições de moagem influenciam significativamente nas características do material: apesar do tempo de moagem ser idêntico para as amostras Z5C10S e Z5C10U, não foi identificada a presença de agregados para a amostra moída a úmido quando comparada à moída a seco, o que pode afetar significativamente nos resultados de fotocatalise.

A Figura 28 apresenta as imagens capturadas para o mesmo material (Z5C10U) em diferentes magnificações.

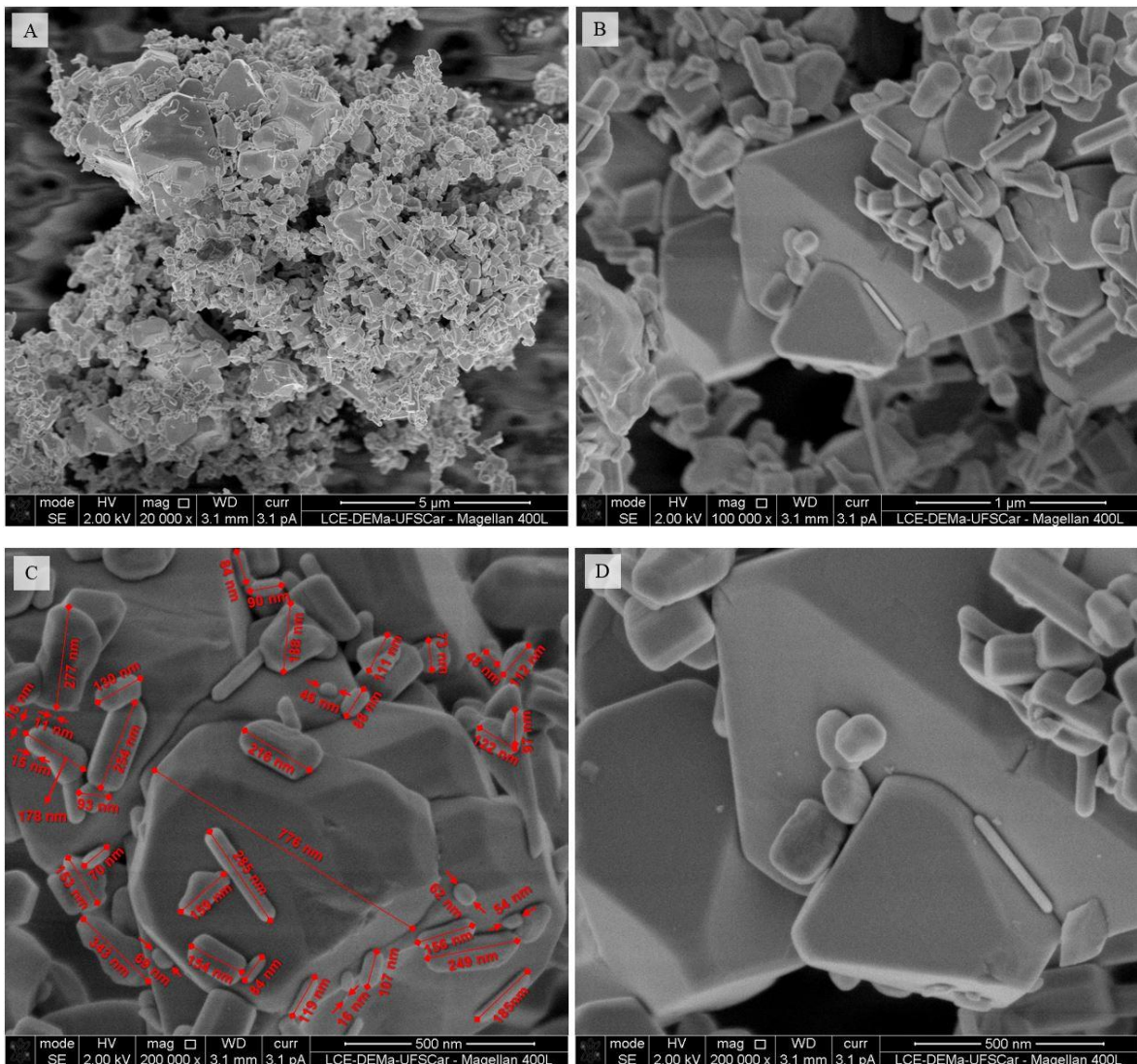


Figura 28 – MEV do material constituído de Óxido de Zinco e Cobalto moído a úmido por dez horas (Z5C10U) em diferentes magnificações:

- A) Magnificação de vinte mil vezes.
- B) Magnificação de cem mil vezes.
- C) Magnificação de duzentas mil vezes.
- D) Magnificação de duzentas mil vezes.

Fonte: Próprio autor.

Por meio de Figura 28-A é possível observar que as partículas referentes ao Óxido de Cobalto se apresentam mais dispersas que na mistura entre os precursores. Ocorre também uma nítida diminuição nos tamanhos das mesmas, conforme pode ser visualizado na Figura 28 (B à D); uma vez que tais partículas puderam ser visualizadas nas ampliações de até duzentas mil vezes.

Além do Óxido de Cobalto, o Óxido de Zinco também sofreu maior cominuição que se comparado aos demais materiais. Nota-se também um conjunto menos discrepante de tamanhos. O percentual majoritário das partículas nessa amostra, de acordo com as regiões analisadas, está compreendido na escala nanométrica e, dentre o percentual restante, poucas partículas analisadas nas imagens e referentes ao ZnO excedem a 200 nm. Ressalta-se que foram detectadas partículas com tamanhos de até 11 nm.

Os resultados mais acentuados na redução dos tamanhos das partículas referentes às amostras contendo Óxido de Cobalto em detrimento às constituídas apenas por Óxido de Zinco na moagem a úmido levam a crer que, a presença do primeiro material durante o processamento tende a aumentar o cisalhamento entre as partículas, promovendo assim uma cominuição mais eficiente do que no sistema monocomponente. Tal fator é justificado, pois os níveis de dureza apresentadas pelas estruturas do tipo Espinélios são bem mais elevadas que as apresentadas pela Zincita (semelhantes à 8 e 4 na escala Mohs, respectivamente) (ANDRÉ et al., 2015), ocasionando assim uma maior fragmentação do segundo material quando na presença do primeiro.

Com finalidade de se comparar quantitativamente os tamanhos das partículas para os materiais analisados por MEV, a Figura 29 apresenta a distribuição de frequências obtidas com base nas imagens capturadas para os materiais precursores e Óxido de Zinco puro (Z4S e Z10U). Foram quantificados os tamanhos de, no mínimo, cinquenta partículas com base nas imagens com ampliação de cem mil vezes, empregando-se uma imagem para cada amostra e utilizando-se do programa computacional *ImageJ 1.48* para executar as quantificações. Entretanto, é importante salientar que essa análise possui limitação quanto a região empregada para as quantificações dos tamanhos, podendo apresentar variações para outras parcelas da amostra.

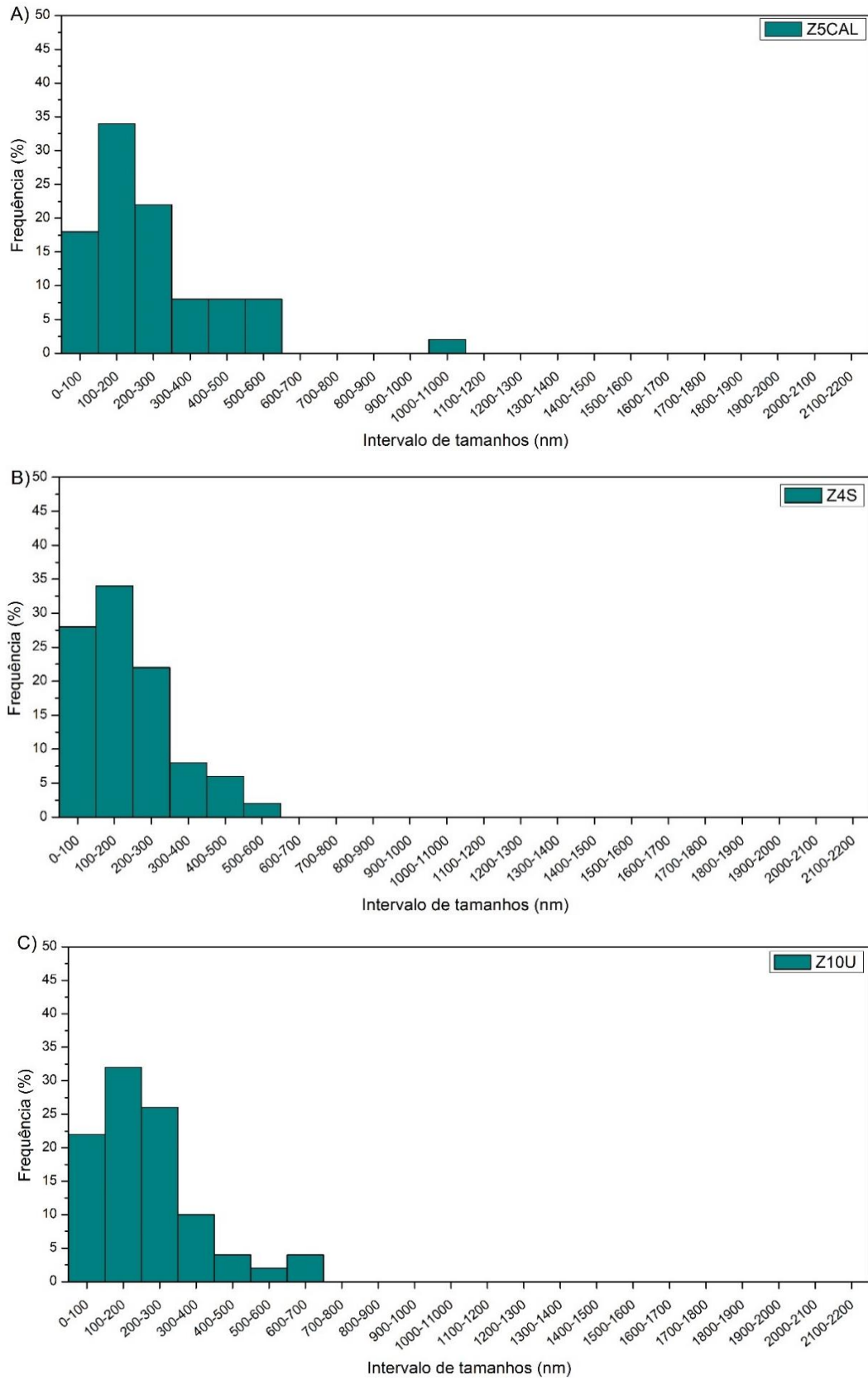


Figura 29 – Frequências de DTP obtidas através das imagens de MEV para diferentes materiais:

A) Z5CAL.

B) Z4S.

C) Z10U.

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que as partículas precursoras apresentam uma distribuição de frequências tipicamente submicrométrica, com maior parcela das partículas analisadas com tamanhos entre 100 e 300 nm. Pode ser observado que cerca de 18% das partículas no material, através da região empregada para análise, já possuem tamanhos inferiores à 100 nm. Partículas com tamanhos superiores a 1 μm foram encontradas, mesmo que em uma frequência relativamente baixa, provavelmente relacionadas ao Óxido de Cobalto precursor.

Para a amostra Z4S, nota-se a ocorrência de um significativo aumento de partículas com tamanhos inferiores à 100 nm, apesar da predominância de tamanhos ainda ser de partículas entre 100 e 200nm. Ocorre também diminuição na frequência de partículas maiores que 500 nm.

No que se refere a amostra Z10U, não é observada grande alteração quando se comparada à mistura simples em almofariz (Z5CAL). Nota-se a ocorrência de um ligeiro aumento de partículas com tamanhos inferiores a 100 nm, porém a distribuição se mantém relativamente larga quando se comparada às demais amostras, com a parcela majoritária de tamanhos compreendida entre 100 e 300nm.

Estudo análogo foi realizado para as amostras compostas de Óxido de Zinco e Cobalto após MAE. Os resultados são apresentados na Figura 30. Nota-se que, em ambos os casos, há uma frequência não nula de partículas com tamanhos em escala micrométrica. Tais partículas são referentes ao Óxido de Cobalto presente na amostra.

Nesse sistema, a amostra obtida por moagem a seco por dez horas apresentou uma maior quantidade de partículas em escala nanométrica quando comparada ao material precursor, cerca de 28%. Foi notado, contudo, que a parcela majoritária do material se encontra entre 100 e 300nm.

No que concerne a amostra moída a úmido por dez horas nota-se um aumento expressivo na frequência de partículas em escala nanométrica, cerca de 45%. É possível observar também que cerca de 37% das partículas possuem tamanhos compreendidos entre 100 e 200 nm, enquanto o percentual de partículas entre 200 e 600 nm decai significativamente quando comparado ao material precursor. Há presença de partículas com cerca de 700 nm, referentes ao Óxido de Cobalto que também apresentou redução de tamanhos nessa condição/tempo de moagem. Esses resultados estão atrelados à cominuição mais efetiva para essa amostra quando comparada às demais, devido à características já discutidas, resultando em um material mais refinado; o que influencia diretamente nas propriedades fotocatalíticas do material.

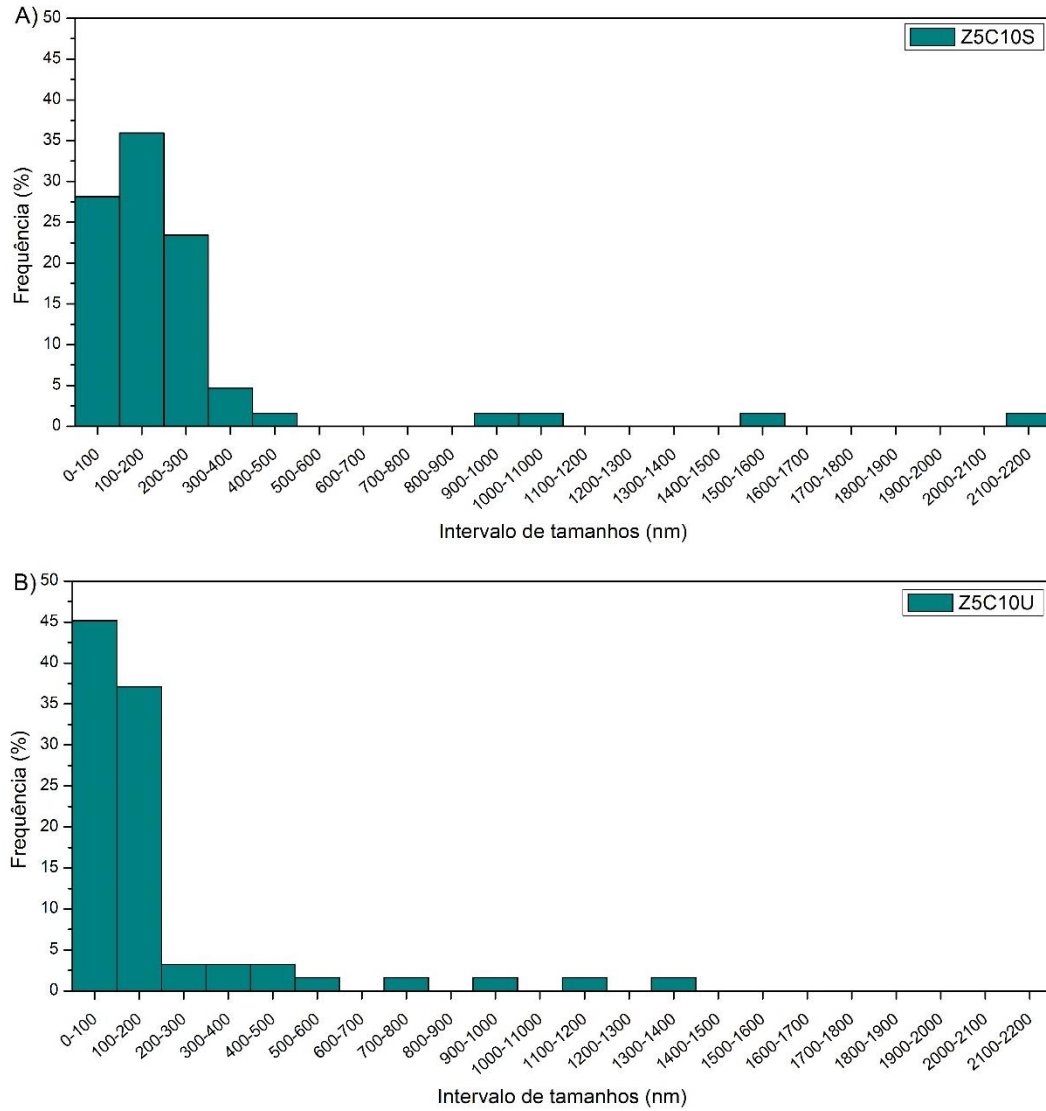


Figura 30 – Distribuição de frequências obtidas através das imagens de MEV para diferentes materiais:
 A) Z5C10S.
 B) Z5C10U.

Fonte: Próprio autor.

4.3 Métodos analíticos

Os estudos fotocatalíticos tomaram como base a aplicação de métodos analíticos (UV-Vis, FTIR e OC) para quantificação do corante Rodamina B durante os testes. Os resultados obtidos para o ajuste da curva de calibração do método espectrométrico de absorção no UV-Vis e o espectro de transmitância espectral na região do infravermelho para a solução de Rodamina B são apresentados na sequência.

4.3.1 Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível

A fim de se quantificar o corante Rodamina B foi realizada varredura espectral no UV-A e visível para se determinar o comprimento de onda de máxima absorção pelo referido corante. O espectro de absorção obtido é apresentado na Figura 31.

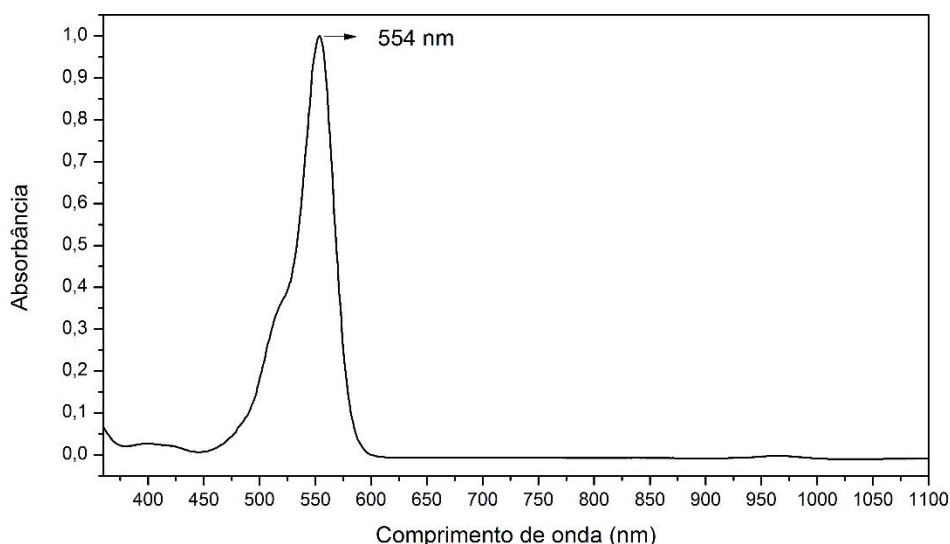


Figura 31 – Varredura espectral realizada para o corante Rodamina B na concentração de 6 mg.L^{-1} entre 320 e 1100 nm em cubeta de quartzo.

Fonte: Próprio autor.

Por meio da Figura 31 constatou-se que o comprimento de onda de máxima absorção é de 554 nm, sendo esse o escolhido para análise.

Foi construída uma curva de calibração entre concentração e absorbância espectral baseado no preceito de relação linear de acordo com a Lei da Absorção (SKOOG, 2005), empregando-se uma cela de largura unitária. O coeficiente de extinção k determinado foi de $(161 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ L.cm}^{-1}\text{mg}^{-1}$, com parâmetro de correlação de Pearson ao quadrado R^2 de 0,99; o que sugere um bom ajuste linear.

Por meio dos parâmetros ajustados e da Lei de Absorção, determinou-se que a concentração máxima de trabalho admissível é de $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$, já que concentrações superiores a essa não obedecem à relação linear descrita e requerem diluição. Para os testes de fotocatalise, assumiu-se a concentração de 5 mg.L^{-1} como valor inicial, a fim de se trabalhar com uma margem de segurança.

As leituras realizadas para doze amostras em branco a fim de se estimar a média e o desvio necessários para cálculo de LD e LQ, bem como a curva de calibração ajustada estão dispostos no ANEXO B. O LD obtido foi de $1,56 \cdot 10^{-1} \text{ mg.L}^{-1}$ e, em termos de absorbância, $2,51 \cdot 10^{-2}$. O LQ estimado foi de $4,73 \cdot 10^{-1} \text{ mg.L}^{-1}$ referente à absorbância de $7,60 \cdot 10^{-2}$. Para os testes de

fotocatálise, dessa forma, apenas os valores de concentração de Rodamina B acima de $4,73 \cdot 10^{-1} \text{mg.L}^{-1}$ (cerca de 9,5% do valor inicial) detectados pelo método de UV-Vis possuem confiabilidade analítica.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Técnica de *FTIR* foi empregada para identificação dos grupos orgânicos presentes na solução de Rodamina B, almejando-se avaliar posteriormente alterações em tais grupos com o processo de fotocatalise. A Figura 32 apresenta o espectro obtido, em termos de transmitância espectral.

Foram identificadas bandas relacionadas à água empregada como solvente e ao corante Rodamina B. O espectro foi dividido em regiões (nomeadas de I a VII) onde as bandas foram relacionadas aos prováveis grupos químicos responsáveis pela interação com o infravermelho. A Tabela 5 relaciona as referidas regiões com as substâncias presentes nas amostras e os grupos químicos provavelmente responsáveis pela interação da mesma com a radiação infravermelha.

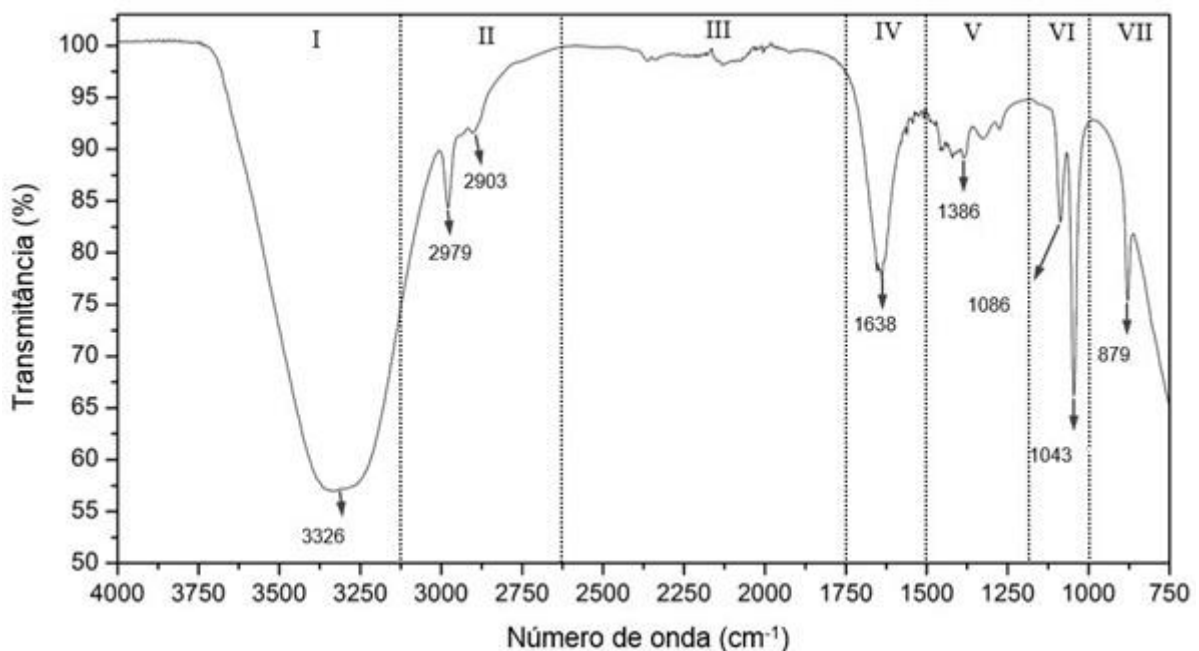


Figura 32 – Espectro de transmitância no Infravermelho referente à solução de Rodamina B na concentração de 5mg.L^{-1} .

Fonte: Próprio autor.

A região I é composta basicamente pela banda intensa e larga referente à água aplicada como solvente. Há de se ressaltar que a referida banda pode ter prejudicado a visualização de bandas menos intensas relacionadas à Rodamina B, tais como as correlatas à Nitrogênio molecular, que podem ocorrer nesse intervalo de números de onda (SILVERSTEIN, 2006).

Tabela 5 – Região, substância e grupos químicos responsáveis pela interação com o infravermelho na solução de Rodamina B.

Região	Intervalo de números de onda (cm^{-1})	Substância	Grupos químicos prováveis
I	4000 – 3125	Água	O–H
II	3124 – 2625	Rodamina B	Deformação axial de C–H
III	2624 – 1750	Rodamina B	Harmônicas dos anéis aromáticos
IV	1749 – 1500	Água	Flexões de O–H
V	1499 – 1187	Rodamina B	Baixa intensidade atribuída à flexão de C–H, alongamento de C–O, alongamento de C=O
VI	1186 – 1000	Rodamina B	Deformação assimétrica de C–O–C, deformação angular no plano de C–H
VII	999 – 750	Rodamina B	Deformação angular fora do plano de C–H

Fonte: Próprio autor.

A região II foi relacionada com a presença da Rodamina B na amostra. Grupos metilas sofrem deformação axial quando expostos ao infravermelho com números de onda na faixa especificada. Essas bandas, em específico, variam pouco nos espectros de *FTIR* (SILVERSTEIN, 2006).

No que concerne à região III, bandas de baixa intensidade foram identificadas. Tais bandas podem estar relacionadas à harmônicas ou frequências de combinação atrelada aos anéis aromáticos polinucleares, ocorrentes próximos à 2000 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2006).

A região IV apresenta novamente banda de absorção da água aplicada como solvente, relacionada às flexões das ligações entre Oxigênio e Hidrogênio. No que concerne à região V, diferentes bandas com baixa intensidade foram identificadas, podendo estar atreladas aos alongamentos das ligações entre Carbono e Oxigênio (presentes nos grupos carboxila e éter) e flexões entre as ligações Carbono e Hidrogênio, segundo estudos de Das et al. (2012).

A região VI, por sua vez, possui banda provavelmente relacionada à deformação axial assimétrica do grupo éter, comumente ocorrente entre 1150 e 1085 cm^{-1} . Outra banda também é visualizada, podendo ser relacionada à deformação angular no plano entre as ligações de Carbono e Hidrogênio, que costumam ser intensas e situar-se próximas à 1050 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2006).

Por último, a região VII foi caracterizada por uma banda de absorção de intensidade relativamente baixa. Tal banda pode ser relacionada à deformação angular fora do plano relacionada à ligação simples entre Carbono e Hidrogênio (habitualmente ocorrente entre 900 e 675 cm^{-1}) (SILVERSTEIN, 2006).

4.4 Testes de fotocatalise e adsorção

Os resultados dos testes fotocatalíticos e de adsorção são apresentados na sequência.

4.4.1 Testes fotocatalíticos

As curvas de fotodegradação obtidas para as amostras de Óxido de Zinco puro em comparação à amostra sem fotocatalisador (RhB) são apresentadas na Figura 33.

Observou-se que todas as amostras analisadas apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante Rodamina B. Houve também uma diminuição na concentração da amostra em branco, resultado da fotólise direta do corante pela incidência de radiação UV-C.

A MAE influencia diretamente nas propriedades fotocatalíticas do material uma vez que, para essa composição, os pós processados por moagem a seco apresentaram maior cinética de degradação do corante quando comparado aos materiais obtidos por moagem a úmido.

Esse resultado é justificado com base nas informações obtidas pela técnica de MEV aliada aos resultados obtidos por difração de raios X. Aparentemente os materiais compostos apenas

por Óxido de Zinco obtidos por moagem a seco apresentaram maior redução no tamanho médio de partículas e, conseqüentemente, tendem a possuir acréscimo de área superficial e maior exposição dos sítios ativos, o que reflete positivamente na resposta fotocatalítica. Além disso, a moagem a seco comumente transfere maior energia de impacto ao pó devido à ausência de fase dispersante, tornando-o mais reativo.

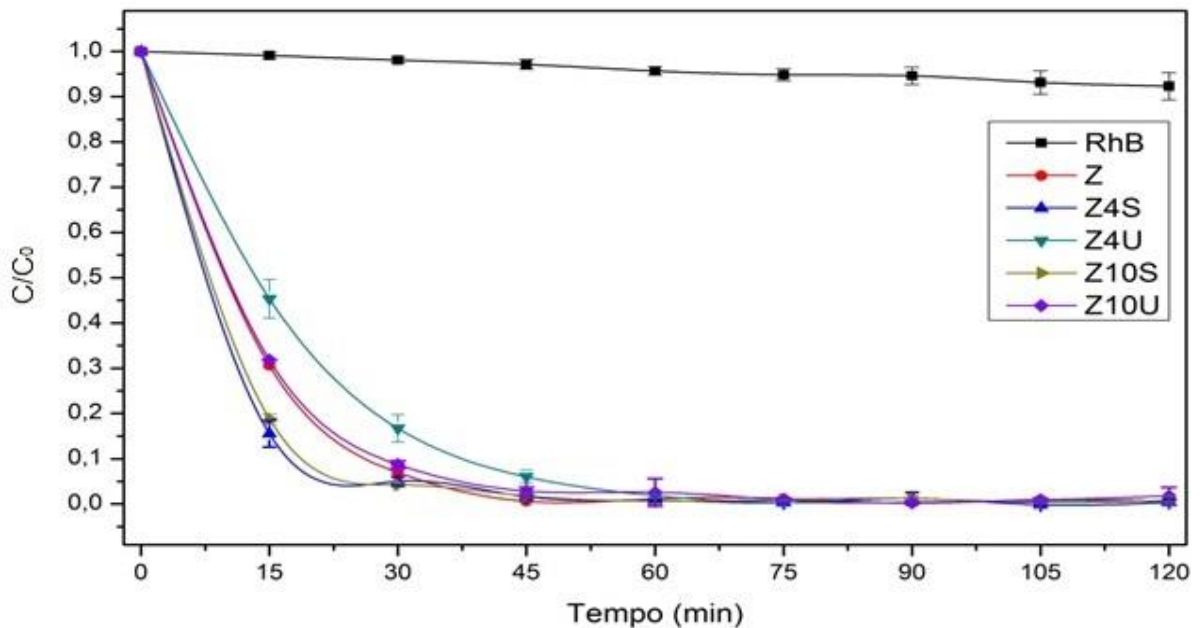


Figura 33 – Curvas de fotodegradação realizadas para amostras de ZnO e branco, com incidência de radiação UV-C.

Fonte: Próprio autor.

Materiais processados por quatro e dez horas a seco (Z4S e Z10S respectivamente) apresentaram cinética de degradação estatisticamente semelhantes, decorrente da sobreposição das barras de erro das medidas. Tal fator induz estabilização da diminuição com o tempo de processo, o que está de acordo com os resultados de tamanhos de cristalito obtidos por difração de raios X.

Com base nos dados médios, todavia, nota-se maior taxa de degradação para o material obtido por moagem a seco durante quatro horas, atrelados aos menores tamanhos de cristalito. Deve-se ressaltar que materiais moídos durante longos tempos em moagem a seco podem gerar agregados decorrente da compactação do pó no decorrer do processo, o que justifica os melhores resultados obtidos para amostra moída durante quatro horas.

Foi observado que o Óxido de Zinco precursor apresenta atividade fotocatalítica maior quando comparado aos pós obtidos por moagem a úmido. Os resultados de MEV apresentam que o pó inicial já possui escala submicrométrica e com algumas partículas em escala de

tamanho nanométrica. Aparentemente o valor de área superficial inicial deste material e fase cristalina já contribuem, por si só, para uma boa resposta fotocatalítica; e a redução no tamanho médio das partículas nas moagens a úmido para o sistema monocomponente aparenta não ser significativa para melhoria dessas propriedades.

No que concerne aos materiais compostos de Óxidos de Zinco e Cobalto não tratados termicamente, também foi observada atividade fotocatalítica na degradação da Rodamina B quando expostos à radiação UV-C para todos os pós trabalhados. A Figura 34 apresenta as curvas de fotodegradação para o corante em comparação à uma solução na ausência de fotocatalisador.

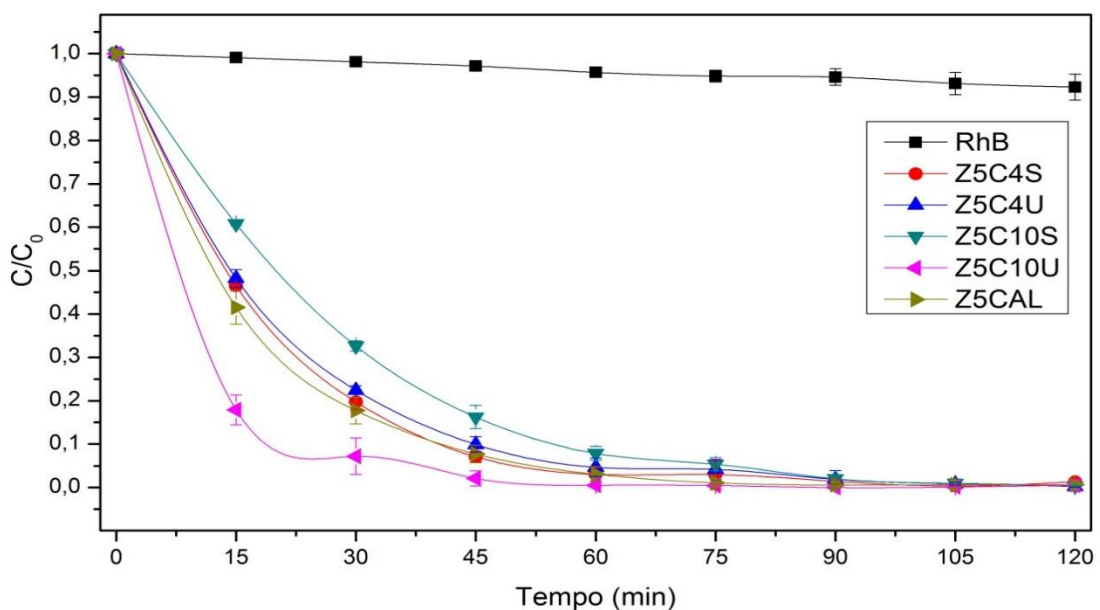


Figura 34 – Curvas de fotodegradação realizadas para amostras de ZnO-Co₃O₄ não tratadas termicamente e branco, com incidência de radiação UV-C.

Fonte: Próprio autor.

Notou-se que os materiais obtidos por mistura simples em almofariz, moagem por quatro horas a seco e a úmido apresentaram cinéticas de degradação estatisticamente semelhantes, o que induz que não houve melhoria significativa das propriedades fotocatalíticas com o emprego da MAE para o sistema multicomponentes.

A moagem a seco por dez horas apresentou cinética mais lenta, apesar dos menores valores de tamanho de cristalito. Tal fator pode ser justificado pelas análises de MEV e microanálise, pelas quais foram identificados a formação de agregados constituídos de Óxido de Zinco e Cobalto, oriundos da coalescência do pó durante longos tempos de moagem a seco. Tais agregados tendem a diminuir a área superficial do material, prejudicando suas propriedades fotocatalíticas. Isso é corroborado pelos resultados obtidos para amostras moídas

por 10 horas a úmido; onde os resultados fotocatalíticos foram superiores devido à inexistência de agregados e menores tamanhos médios de partículas.

Ressalta-se que os materiais obtidos por moagem a úmido durante dez horas apresentaram uma maior redução dos tamanhos das partículas dentre todas as amostras analisadas por MEV, tanto no que concerne ao Óxido de Zinco quanto ao Óxido de Cobalto, o que pode estar atrelado a um aumento na área superficial das partículas e, conseqüentemente, em resultados superiores de fotocatalise.

A melhoria das propriedades fotocatalíticas nesse semicondutor multicomponente está relacionada principalmente à diminuição no tamanho de partículas de Óxido de Zinco. A formação de heteroestruturas, porém, não foi observada durante a moagem, uma vez que tais constituintes tendem a ser formados em função do aquecimento do material (CASTRO et al., 2015).

Dessa forma, para estudos futuros, a avaliação de condições de tratamento térmico se faz necessária empregando-se a amostra Z5C10U, principalmente, uma vez que a mesma apresentou uma dispersão mais efetiva entre os óxidos e maior redução dos tamanhos das partículas. O intuito do tratamento seria “soldar” as partículas de diferentes composições, formando a região de interface almejada para a melhoria das propriedades optoeletrônicas; cuidando-se para evitar a sinterização excessiva e a solubilização.

No que se refere às amostras tratadas termicamente, a Figura 35 apresenta as curvas de fotodegradação desses materiais junto às amostras de Óxido de Cobalto puro.

Não foi observada atividade fotocatalítica nas amostras tratadas termicamente quando expostas à radiação UV-C. Isso induz que a dopagem nas condições realizadas é desfavorável para processos fotocatalíticos. As mudanças na concentração de Rodamina B no sistema para esses casos têm relação com os eventos de fisissorção e dessorção do corante na superfície dos fotocatalisadores.

O Óxido de Cobalto precursor apresentou cinética de degradação inferior às amostras contendo Óxido de Zinco; contudo, foi notada uma pequena atividade fotocatalítica. Ressalta-se, porém, que o mesmo material moído durante oito horas a úmido não demonstrou fotoatividade.

No que concerne aos aspectos cinéticos necessários para comparar quantitativamente os diferentes materiais, é fato conhecido que a degradação dos constituintes no POA heterogêneo pode ser modelada pelos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood. Para sistemas com concentração inferior a 50 mg.L^{-1} as reações tendem a seguir cinética de pseudoprimeira ordem,

uma vez que a taxa de degradação do corante aumenta proporcional à concentração dessa espécie química no meio (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011).

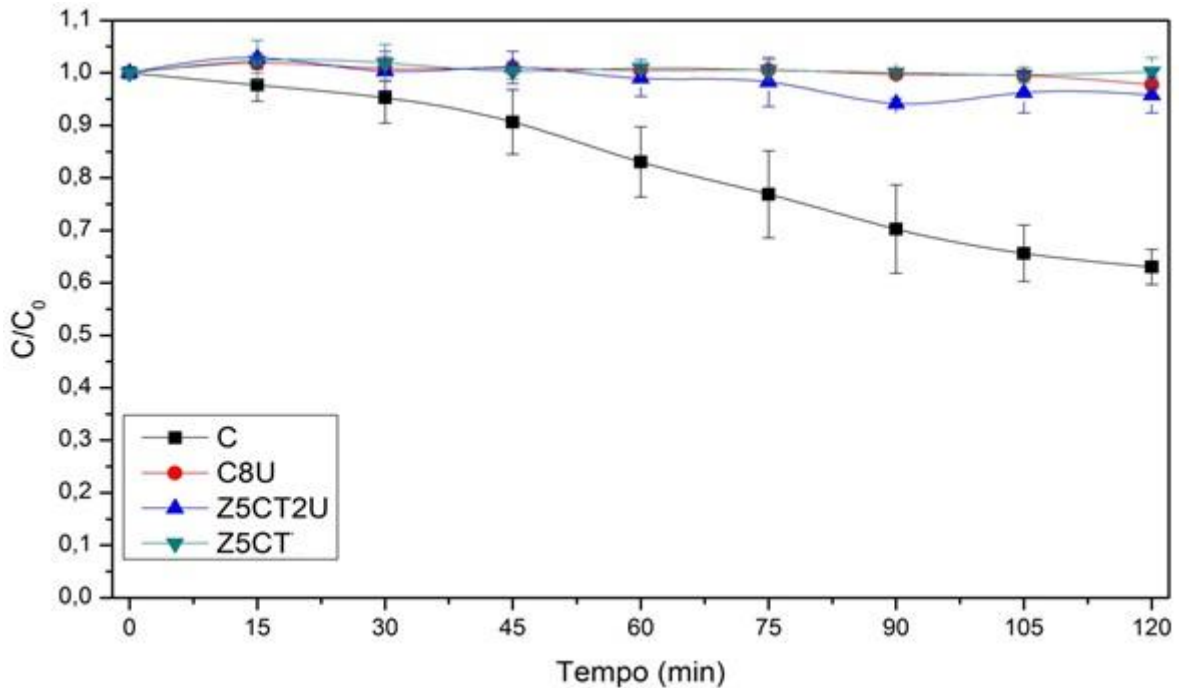


Figura 35 – Curvas de fotodegradação realizadas para amostras compostas por Óxidos de Zinco e Cobalto tratadas termicamente e Óxido de Cobalto, com incidência de radiação UV-C.
Fonte: Próprio autor.

O tempo de meia vida foi estimado a partir de dados fotocatalíticos. Tal parâmetro pode ser obtido por meio de leitura gráfica da curva ajustada aos dados médios ou por modelos de ajuste.

Para a maioria dos catalisadores, os valores de absorvância se mostraram abaixo do Limite de Quantificação da técnica analítica UV-Vis em trinta minutos ou menos, o que torna ineficaz o ajuste representativo dos valores aferidos. Sendo assim, foi realizada a leitura gráfica das curvas de fotodegradação como método de obtenção desse parâmetro.

Determinado o tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min), a constante aparente de velocidade de reação k_{ap} (min^{-1}) pôde ser determinada pela expressão (BRITES et al., 2011):

$$k_{ap} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (17)$$

Por outro lado, para alguns materiais não foi possível determinar o tempo de meia vida por análise gráfica devido ao valor da concentração se manter acima da metade do valor inicial

durante todo o teste de fotocatalise. Nesse caso, porém, todos os dados se encontram acima do LQ. Dessa forma, a constante aparente de velocidade de reação pôde ser obtida por meio de ajuste linear com base na expressão (BRITES. MACHADO; SANTANA, 2011; GIRALDI et al., 2011):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{ap} t \quad (18)$$

Onde C (g.L^{-1}) é a concentração de Rodamina B no tempo t (min), C_0 (g.L^{-1}) a concentração inicial desse corante e k_{ap} (min^{-1}) a constante aparente de velocidade de reação.

A Tabela 6 relaciona os valores de constante aparente de velocidade de reação e tempo de meia vida para os diferentes materiais trabalhados.

Tabela 6 – Constantes aparentes de velocidade de reação e tempo de meia vida para os materiais.

Amostra	k_{ap} ($10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
RhB ¹	7	990,2	0,992
C ¹	42	165,0	0,973
Z5C10S	347	19,9	-
Z5C4U	484	14,3	-
Z5C4S	507	13,7	-
Z4U	515	13,5	-
Z5CAL	566	12,2	-
Z10U	685	10,1	-
Z	697	9,9	-
Z10S	859	8,1	-
Z5C10U	885	7,8	-
Z4S	911	7,6	-
C8U	Não estimado	Não estimado	Não há correlação
Z5CT	Não estimado	Não estimado	Não há correlação
Z5CT2U	Não estimado	Não estimado	Não há correlação

Fonte: Próprio autor.

¹ A constante aparente de reação química e tempo de meia vida para o branco (RhB) e Óxido de Cobalto precursor (C) foram estimados por meio de ajuste da Equação 18, considerando cinética de pseudoprimeira ordem para ambos os casos.

De acordo com a Tabela 6, os materiais tratados termicamente e o Óxido de Cobalto obtido por MAE por oito horas a úmido não apresentaram atividade fotocatalítica de acordo com o visualizado na Figura 35. Por esse motivo não foram estimados parâmetros de velocidade aparente de reação química e tempo de meia vida do corante sob ação desses materiais.

No que se refere às amostras de Óxidos de Zinco e Cobalto, notou-se que a moagem a úmido realizada por dez horas (Z5C10U) foi efetiva para geração de um material mais fotoativo quando se comparado à mistura simples em almofariz. O ganho no tempo de meia vida obtido foi de 4,4 minutos, resultando em uma velocidade de degradação média do corante 56% maior quando se comparado à mistura simples em almofariz.

O melhor resultado obtido dentre todos os materiais avaliados em termos de velocidade de reação, porém, foi relacionado ao Óxido de Zinco isento de Cobalto. Para amostra de Óxido de Zinco processada por moagem a seco durante quatro horas (Z4S) foi observada uma redução no tempo de meia vida em comparação ao Óxido de Zinco precursor de 2,3 min, resultante de uma constante de velocidade aparente média de 30% maior, devido às características já especificadas.

A fim de se comparar os parâmetros cinéticos obtidos para a amostra de Óxido de Zinco moída por 4 horas a seco (Z4S) com parâmetros equivalentes da literatura, a Figura 36 apresenta uma representação gráfica do tempo de meia-vida do corante Rodamina B quando exposta a diferentes materiais. Tal análise é importante visto que esse parâmetro é diretamente correlacionado com o tempo necessário para o tratamento do efluente orgânico.

A Figura 36 (A) compara a amostra Z4S com o ZnO obtido por diferentes mecanismos de síntese enquanto a Figura 36 (B) apresenta a comparação dessa amostra com heteroestruturas de diferentes composições e rotas de síntese. É importante ressaltar que tal análise é bastante simplificada, não levando em consideração fatores como agitação, natureza e intensidade da fonte de radiação.

Através da Figura 36 (A), é possível observar que o tempo de meia-vida obtido para amostra Z4S é significativamente menor que o apresentado pelo ZnO obtido por demais rotas químicas. Mesmo utilizando-se de uma relação entre massa de fotocatalisador e volume de solução relativamente pequena ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$), o tempo médio de meia-vida obtido corresponde a 41% do estimado para o ZnO sintetizado pelo método hidrotermal, 25% do sintetizado por precipitação e 53% do produzido pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini). Tal fator confirma a alta fotoatividade do pó de ZnO processado por MAE durante 4 horas a seco frente às rotas químicas de síntese.

Quanto à Figura 36 (B), observa-se que o tempo de meia-vida dessa amostra também é bastante reduzido quando comparado às heteroestruturas de diferentes composições. Novamente, mesmo utilizando-se de uma relação entre a massa de fotocatalisador e volume de solução inferior ou igual aos utilizados pelos estudos da literatura, foi obtido tempo de meia-vida correspondente à 22% do estimado para fotocatalisadores no sistema ZnO-Co₃O₄ instituídos por eletrofição; 31% do obtido para partículas no sistema ZnO-CdS sintetizados por precipitação; e 34% do estimado para materiais no sistema WO₃-TiO₂ obtidas pelo Método Pechini. Tais informações corroboram com a alta fotoatividade do pó de ZnO adquirido por MAE mesmo frente a heteroestruturas.

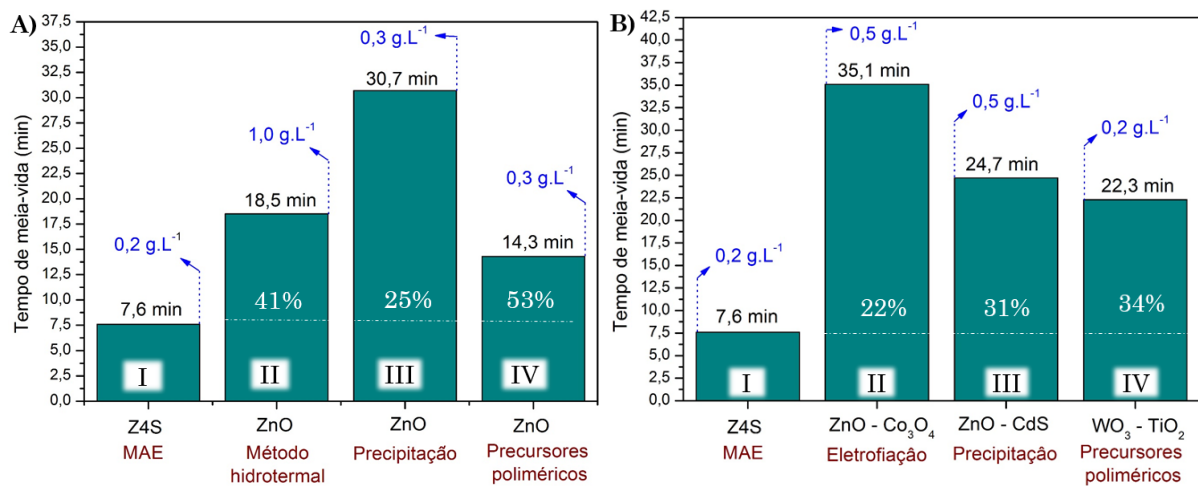


Figura 36 – Comparação do tempo de meia-vida obtido para a amostra Z4S com dados da literatura:

A) Mecanismos de síntese/processamento.

B) Composição (heteroestruturas).

Fonte: (Figura A): I - Próprio autor; II - KANJWAL et al. (2011); III- LI et al. (2011); IV – CASTRO et al. (2015). (Figura B): I - Próprio autor; II - BYRAPPA et al. (2006); III- GIRALDI et al. (2011); IV – GIRALDI et al. (2012).

Baseado nos resultados dispostos na Figura 36 e levando-se em conta os custos cotados para cada óxido trabalhado (o valor do ZnO em 2015 foi de R\$ 27,00 kg⁻¹ (SYNTH, 2015) e do Co₃O₄ de R\$ 5.560,00 kg⁻¹ (SIGMA-ALDRICH, 2015), ambos em pureza analítica), é possível inferir que apesar da alta fotoatividade também obtida para os pós contendo Cobalto, as considerações econômicas podem dificultar sua utilização em escala industrial quando comparado com Óxido de Zinco puro. A formação de heteroestruturas por tratamento térmico a ser avaliada em estudos futuros, porém, pode levar a um aumento significativo na fotoatividade desse material justificando assim o emprego desse óxido.

A fim de se analisar a possível formação de subprodutos orgânicos com o processo de fotocatalise, foi utilizada a técnica de FTIR em função do tempo de reação fotocatalítica. A

Figura 37 apresenta as curvas obtidas através da referida técnica empregando-se o material composto de óxidos de Zinco e Cobalto obtido por moagem a úmido durante dez horas (Z5C10U).

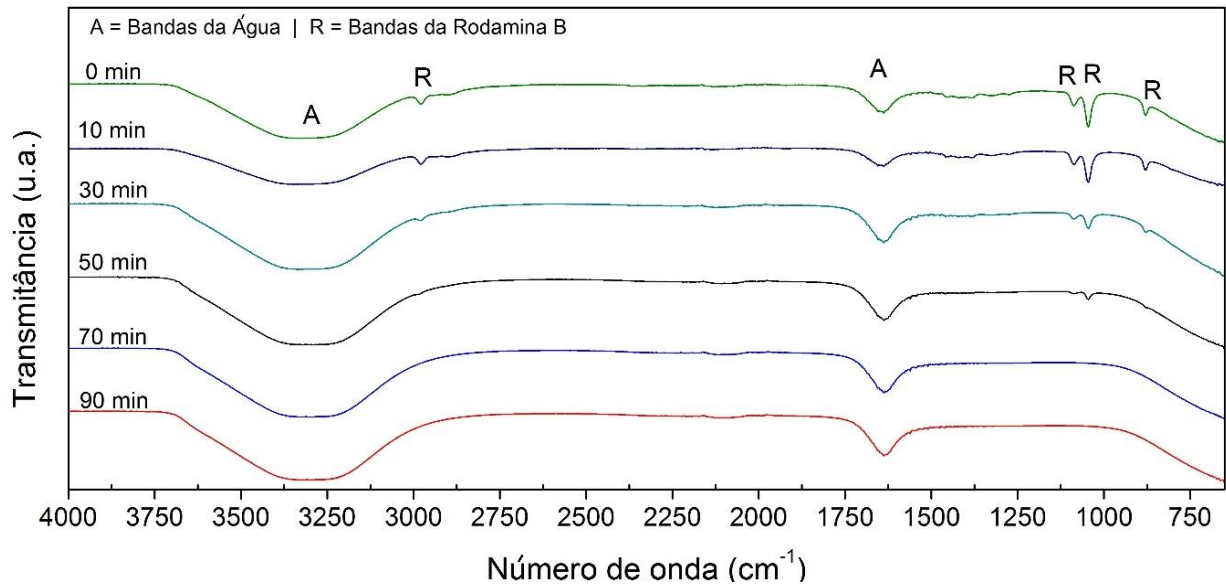


Figura 37 – Evolução do processo de degradação fotocatalítica do corante Rodamina B monitorada por *FTIR*, empregando-se a amostra Z5C10U como fotocatalisador.

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que nos tempos iniciais, há uma combinação de bandas referentes a água e a grupos orgânicos referentes ao corante Rodamina B em solução. Com o decorrer do processo fotocatalítico, porém, ocorre diminuição da intensidade das bandas de Rodamina B, as quais desaparecem quase que totalmente após 50 minutos.

A reação fotocatalítica não é seletiva, uma vez que todas as bandas da Rodamina B têm diminuição em sua intensidade a cada leitura, não havendo preferência aparente no desaparecimento de um grupo orgânico específico em detrimento aos demais.

Ressalta-se ainda que para os tempos finais de processo fotocatalítico (70 e 90 minutos), nenhuma banda diferente das da água foi observada. Dessa forma, induz-se que não há a geração de subprodutos orgânicos de reação, em concentração detectável pela técnica em questão, inferindo na mineralização do corante após a fotocatalise.

Os testes de Oxigênio Consumido foram realizados de forma a determinar a quantidade de matéria orgânica residual após o processo fotocatalítico para todas as amostras. A Figura 38 apresenta os resultados obtidos para os diferentes fotocatalisadores empregados.

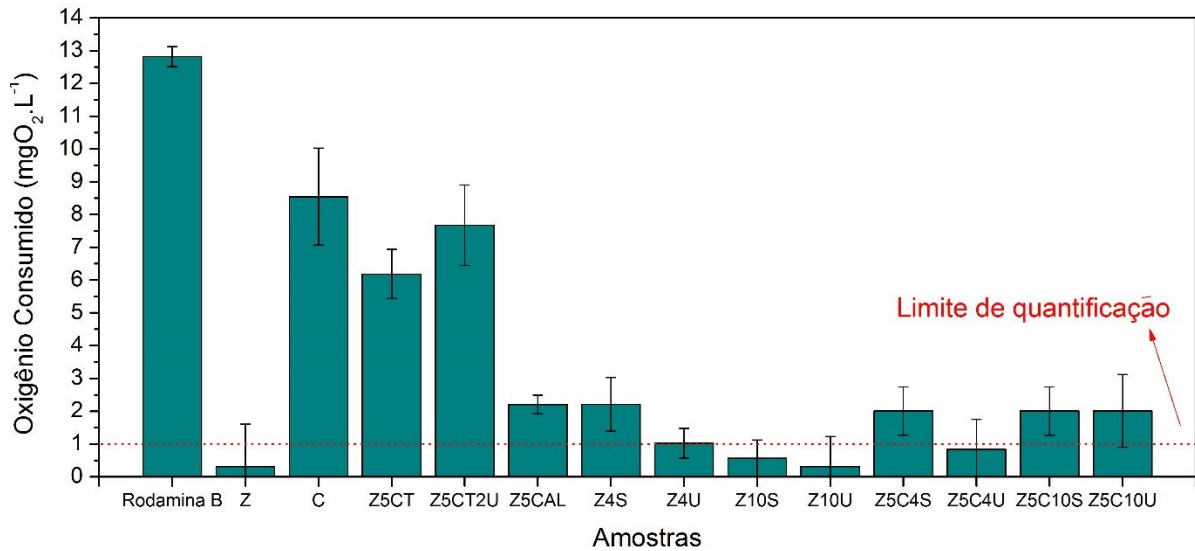


Figura 38 – Níveis de Oxigênio Consumido obtidos para o sobrenadante das amostras após processo fotocatalítico.

Fonte: Próprio autor.

Redução expressiva nos valores de Oxigênio Consumido após o processo de fotocatalise pôde ser observada para a maioria das amostras. Os materiais compostos apenas por Óxido de Cobalto, bem como as amostras tratadas termicamente obtiveram níveis mais elevados de OC, relacionados com os maiores níveis de matéria orgânica presentes nas amostras. Esse resultado está condizente com as curvas de fotodegradação, uma vez que foi observada pequena ou nenhuma degradação fotocatalítica associada à utilização desses materiais. A redução obtida no entanto, quando se comparado à solução de Rodamina B na ausência de fotocatalisador, pode estar atrelada à parcela fisissorvida nesses materiais, evento esse ocorrente até o estabelecimento do equilíbrio de adsorção.

Os valores obtidos para os mesmos se encontram próximos do limite de quantificação da técnica analítica (1 mg O₂.L⁻¹) e sugerem pequena presença de traços de matéria orgânica residual remanescentes do processo fotocatalítico, não detectada pelas técnicas espectroscópicas. Os valores obtidos também podem estar relacionados com a presença de substâncias inorgânicas nitrogenadas oriundas da degradação total da Rodamina B, as quais podem interferir na análise reduzindo o Permanganato de Potássio e atuando de forma a aumentar os valores de Oxigênio Consumido (ABNT, 1989).

4.4.2 Testes de adsorção

As curvas de adsorção foram realizadas na ausência de radiação eletromagnética a fim de se avaliar os efeitos de fisissorção do corante na superfície dos diferentes materiais em função do tempo de processo.

A Figura 39 apresenta as curvas de adsorção referentes aos materiais compostos de Óxido de Zinco puro.

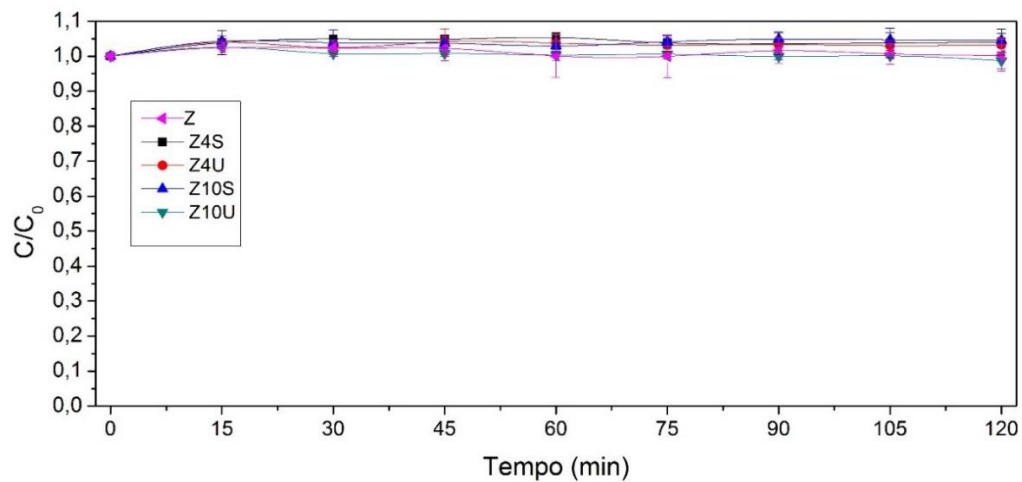


Figura 39 – Curvas de adsorção para as amostras de Óxido de Zinco puro.
Fonte: Próprio autor.

Nota-se que não houve alteração significativa na concentração do corante monitorada em suspensões entre o ZnO precursor ou materiais moídos em função do tempo de processo na ausência de radiação UV-C. A Figura 40 apresenta as curvas de adsorção referentes aos óxidos de Zinco e Cobalto não tratados termicamente.

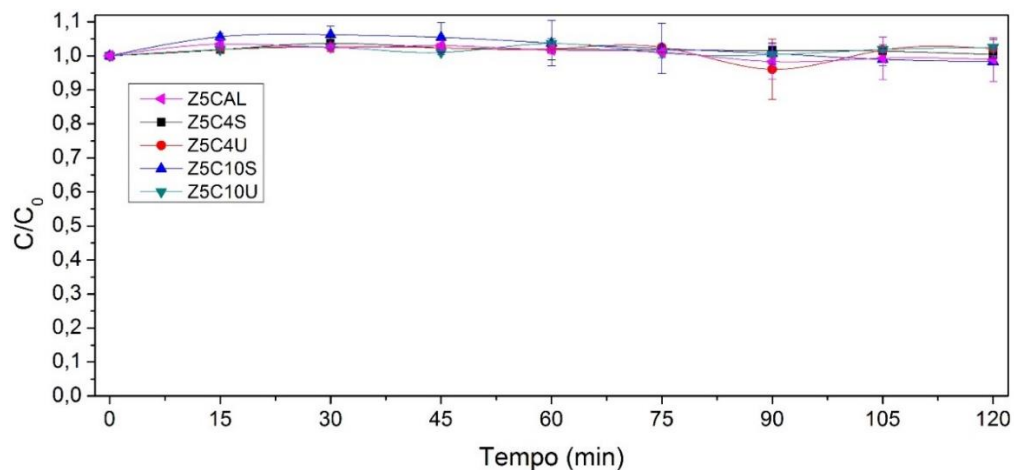


Figura 40 – Curvas de adsorção para as amostras de Óxido de Zinco e Cobalto não tratadas termicamente.
Fonte: Próprio autor.

Efeito análogo ao apresentado pelo óxido de Zinco puro foi observado para os Óxidos de Zinco e Cobalto. A Figura 41, por sua vez, apresenta as curvas de adsorção referentes aos óxidos de Zinco e Cobalto tratados termicamente e Óxido de Cobalto puro.

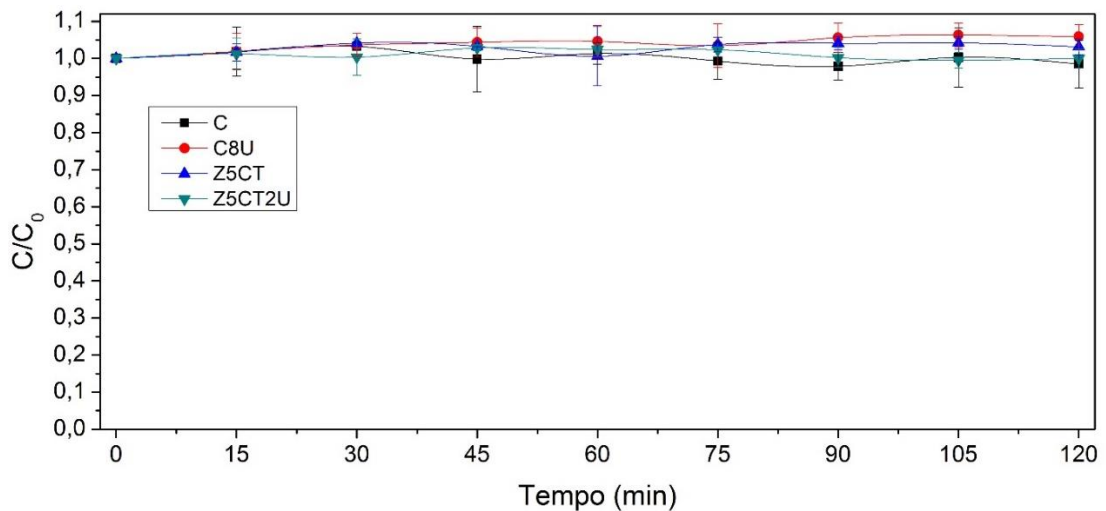


Figura 41 – Curvas de adsorção para as amostras de Óxido de Zinco e Cobalto tratadas termicamente e Óxido de Cobalto puro.

Fonte: Próprio autor.

O comportamento obtido para esses materiais é análogo ao apresentado para os demais. Portanto, foi evidenciada pouca variação na concentração do corante em função do tempo para todos os pós trabalhados. As pequenas oscilações obtidas na concentração do mesmo estão relacionadas aos eventos consecutivos de fisissorção e dessorção do corante na superfície dos fotocatalisadores.

Esse resultado induz que os procedimentos de preparo prévio das suspensões a serem ensaiadas, bem como agitação anterior aos testes fotocatalíticos foram eficazes para que se atingisse o equilíbrio de adsorção física do corante na superfície dos semicondutores e, consequentemente, atuando de forma a minimizar os efeitos da adsorção física durante os ensaios. Com base nesses resultados é possível inferir que, a diminuição de concentração quantificada nos testes de fotocatalise está realmente relacionada à oxidação fotocatalítica do corante e não à sua simples adsorção física na superfície dos materiais.

5 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos, com relação aos precursores, o Co_3O_4 apresentou tamanhos de partículas em escala majoritariamente micrométrica enquanto o ZnO em escala preponderantemente submicrométrica. As fases cristalinas foram a Wurtzita, para o ZnO , e Espinélio para o Co_3O_4 ; além de que, para o segundo óxido, foi determinada a presença aproximadamente equitativa de ambas as valências (CoO e Co_2O_3) em sua estrutura cristalina.

No que se refere às moagens, não foi detectado contaminação do pó por elementos do vaso para nenhuma condição de processo ou composição; e as fases dominantes para os materiais após MAE foram as mesmas dos precursores.

O tratamento térmico foi considerado efetivo para solubilização dos íons de Cobalto na estrutura da Wurtzita do Óxido de Zinco, determinado por raios X e confirmado por DSC/TG.

Os tamanhos de cristalito averiguados por difração de raios X ficaram compreendidos entre 58 e 69 nm para todos os materiais, o que corrobora com a potencialidade da MAE para obtenção de pós nanocristalinos no sistema em questão. Além disso, foi averiguado que todas as amostras apresentaram baixo nível de deformação estrutural.

No que se refere aos métodos analíticos empregados para os testes de fotocatalise, o método espectrofotométrico foi capaz de quantificar Rodamina B para valores de concentração acima de $0,47 \text{ mg.L}^{-1}$. A solução de Rodamina B apresentou interação com o infravermelho referentes à água e ao corante Rodamina B

As amostras de ZnO puro moídas a seco apresentaram melhores resultados em termos de fotocatalise, atreladas à maior reatividade do pó obtida nessa condição de moagem. Dentre os materiais no sistema $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$, o pó obtido por MAE durante dez horas a úmido possuiu maior cinética na degradação da Rodamina B, correlacionada por sua vez à maior redução do tamanho das partículas.

A solução sólida formada entre ZnO-CoO , nas condições de processo e análise, não demonstrou propriedades fotocatalíticas na degradação do referido corante.

Análise de *FTIR* durante o tempo induz que não ocorre formação de subprodutos orgânicos em concentração detectável pela técnica após o processo fotocatalítico. Análise de Oxigênio Consumido demonstrou vasta diminuição nos teores de matéria orgânica com o processo de fotocatalise, sendo que os valores obtidos para esse parâmetro podem estar atrelados à traços de matéria orgânica não mineralizada, bem como a substâncias inorgânicas nitrogenadas que podem influenciar na análise e aumentar os teores de OC.

Finalmente, os ensaios de adsorção demonstraram que não ocorre adsorção física da Rodamina B nos materiais dependentes do tempo de processo, fator oriundo do preparo prévio e agitação da suspensão anterior à incidência de radiação.

Como trabalhos futuros, o estudo do processo de sinterização antes e após MAE visando a formação de heteroestruturas; avaliação de outras fontes de radiação; variação na composição; e aplicação de metodologias diferentes para a estimativa de tamanhos de cristalito através dos dados de raios X (Rietveld e Williamson-Hall) são sugestões para melhor compreensão do sistema óxido trabalhado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKPAN, U. G; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Malaysia, n.170, p.520-529, Jan./May 2009.
- AMIRI, H. S. E. et al. Optical and magnetic proprieties of Co₃O₄/ ZnO Core Shell nanoparticles. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, Iran, n.10, p.2057-2062, Oct. 2010.
- AMIRI, H. S. E; KANDJANI, A. E; VAESI, M. R. A comparison between hydrothermally prepared Co₃O₄ via H₂O₂ assisted and calcination methods. **Journal of Ceramic Processing Research**, Iran, n.3, p. 327-331, 2011.
- AMIRKHANLOU, S; KETABCHI, M; PARVIN, N. Nanocrystalline/ nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, Tehran, Iran, n.86, p.122-124, July 2012.
- ANDRÉ et al. **Enciclopédia Multimídia de Minerais. [on-line] ISBN: 85-89082-11-3.** Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>. Acesso em 06 de maio de 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Legislação-Resolução RE n.899:** guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília-DF, 2003.
- ARABI, A. M; MOEEN, S. J; RASOULI, S. Synthesis of wurtzite nano-crystalline ZnO-CoO pigment by High Energy Milling. **Progress in color, colorants and coatings**, Iran, n.2, p. 45-51, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10357:** Águas: Determinação da Demanda química de Oxigênio (DQO)-Método de refluxo aberto, refluxo-fechado-titulométrico e refluxo-fechado colorimétrico: Método de Ensaio. Rio de Janeiro-RJ, 1988.
- _____. **NBR 10739:** Águas: Determinação de Oxigênio Consumido: Método do Permanganato de Potássio. Rio de Janeiro-RJ, 1989.
- BASAK, D; SHRABANI, P. Morphology driven ultraviolet photosensitivity in ZnO-CdS composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, India, n. 364, p.10-17, Nov.2010/Aug.2011
- BAEZA, J. et al. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, n. 75, 2002.
- BECKER, K. J. et al. Preparation by High Energy Milling, characterization, and catalytic properties of nanocrystalline TiO₂. **Journal Phys. Chem.**, Germany, n.109, 23274-23278, 2005.
- BERMANEC, V. et al. Microstructure evolution of an equimolar powder mixture of ZrO₂-TiO₂ by High energy Ball Milling and post-annealing. **Journal of Alloys and Compounds**, Croatia, n.316, p. 316-320, 2001.

BIEBER, H. et al. Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis. **Chemical Physics Letters**, Strasbourg, France, n.422, p.529-533, Jan./Mar. 2006.

BYRAPPA, K. et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine dye using Hydrothermally synthesized ZnO. **Bull Mater Sci.**, Indian, n. 29, p.433-438, Oct. 2006.

BOLZON, L.P. et al. Nb₂O₅ as eficiente and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Environ**, Brasília-DF, Brazil, n.82, p. 219–224, 2008.

_____. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de indigo de carmina**. 2007. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2007.

BRITES, F. F; MACHADO, N. R. C; SANTANA, V. S. Effect on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dyes. **Springer Science Business Media**, Brazil, n.54, p. 264-269, Jan. 2011.

CASTRO, I. A. et al. Production of heterostructured TiO₂/WO₃ nanoparticulated photocatalysts trough a simple one pot method. **Ceramics International**, Brazil, n. 41, p. 3502-3510, Sept.2014/Apr. 2015.

CONG Y. et al. Synergistic photosensitized removal of Cr (VI) and Rhodamine B dye on amorphous TiO₂ under visible light irradiation. **Harzard Materials**, China, n.246, p. 135–144, 2013.

CSEHATI, T.; FORGACS, E; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environ**, Hungary, n.30, p. 953–971, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n.º. 357**: publicado no DOU n.º053. Brasília-DF, Brasil: Ministério do Meio Ambiente, 2005.

CUI, P. et al. Synthesis of urchin-like Co₃O₄ hierarchical micro/nanostructures and their catalytic activity. **Applied Surface Science**, China, n.257, p.6527-6530, Dec.2010/Feb.2011.

DAS, K et al. Structural, optical and chemical characterization of Rhodamine B doped poly (vinyl) alcohol films. **Applied Surface Science**, India, n.261, p.481-487, 2012.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro-Brasil: ed. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

DIAS, J. C.; LIMA, W. N. Comparação de métodos para determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, Brasil, n.4, p.1-16, abril 2004.

DONGMEI, J. et al. Structural characterization and ferromagnetic behavior of Fe-doped TiO₂ powder by High Energy Ball Milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, China, n.305, p. 388-391, Sept. 2005/Feb. 2006.

GIRALDI, T. R. et al. Annealing Effects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Poços de Caldas, Brazil n.11, p. 3635-3640, 2011.

_____. Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO. **Materials Chemistry and Physics**, Brazil, Poços de Caldas, p.1-7, 2012.

GUO, Q et al. Combination of heterogeneous Fenton-like reaction and photocatalysis using Co-TiO₂ nanocatalyst for activation of KHSO₅ with visible light irradiation at ambient conditions. **Journal of Environmental Sciences**, China, n. 26, p. 2440-2450, Jan.2014/Oct. 2014.

JARDIM, W. F; TEIXEIRA, C. P. A. B. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas-SP: UNICAMP- Caderno teórico do Laboratório de Química Ambiental, 2004.

JUNQUEIRA, R. G. **Limites dos sistemas analíticos**. INMETRO, in: Workshop de Acreditação de Produtores de Materiais de Referência e de Provedores de Ensaios de Proficiência, 2., Rio de Janeiro – RJ, 2006.

KANJWAL, M. A. et al. Co₃O₄, ZnO, Co₃O₄-ZnO Nanofibers and their properties. **American Scientific Publishers**, United States of America, n. 1, p.196-202, 2011.

KASIRI, M. B.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A**, Iran, Tabriz, n. 328, p. 8-26, 2010.

KING, S. **On writing by Stephen King: a memoir of the craft**. United States of America: Scribner, 2000.

LEÃO NETO, V. S.; ORCELLI, T.; TAKASHIMA, K. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica do óxido misto de zinco e cobalto em diferentes proporções. **Sociedade Brasileira de Química**, Brasil, Londrina, n. 35, 2012.

LI, B.; WANG, Y. Synthesis, microstructure and photocatalysis of ZnO/CdS nano-heterostructure. **Journal of Physics and Chemistry of solids**, China, n. 72, p. 1165-1169, Feb./July 2011.

LOPES, O. F. et al. Alto desempenho fotocatalítico do Sn(OH)₆ na degradação da Rodamina B. In: WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA, 7., 2013, São Carlos-SP. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, p.389-391, 2013.

MACEDO, R. M. **Fotofísica das rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e de enriquecimento da fluorescência**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, Brasil, 2012.

MAHMUD, S.; SENDI, R. K. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling. **Applied Surface Science**, Malaysia n. 258, p.8026-8031, Mar./May 2012.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades Eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, Bauru, Brasil, v.3, n.4, p. 810-815, 2010.

MURTY, B. S.; SINGH, N.; UDHAYABANU, V. Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by High Energy Ball Milling. **Journal of Alloys and Compounds**, India, n. 497, p. 142-146, Nov.2009/Mar. 2010.

PANG, L. et al. Nanopowder preparation and dielectric properties of a Bi₂O₃-Nb₂O₅ binary system prepared by the High Energy Ball Milling method. **Journal The American Ceramic Society**, China, n. 91, p. 139-143, 2008.

ROBIN, J. Recherches sur la constitution et la stabilite de quelques solutions solides a base d'oxyde de cobalt. **Ann. Chim.**, France, Paris, n.10, p.400, 1955.

SANTOS, L. P. S. Caracterização ótica e estrutural de PbTiO₃ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. 2002. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2002.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F.X; KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds**: 7 ed. New York- USA: John Wiley & Sons, 2006.

SIGMA-ALDRICH. **Cobalt (II, III) oxide**. Disponível em: <www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/221643?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 6 de jun. 2015.

SKOOG, J. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Estados Unidos da América: Thomson, 2005.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, Colorado, United States of America, n.46, p.1-184, 2001.

SYNTH. **Óxido de Zinco P.A.**. Disponível em: <www.lojassynth.com/reagentes-analiticosmateriais-primas/reagentes-analiticosmaterias-primas/oxido-de-zinco-p-a.>. Acesso em: 6 de jun. 2015.

ANEXO A – Resultados de BET para algumas amostras obtidas por MAE

Tabela 7 – Resultados de BET para algumas amostras obtidas por MAE.

Amostra	$m^2 \cdot g^{-1}$
Z4S	0,1463
Z10S	0,4547
Z10U	0,3109
Z5C4S	0,5665
Z5C10S	0,7549

Fonte: Próprio autor.

ANEXO B – Dados coletados para ajuste do método UV-Vis

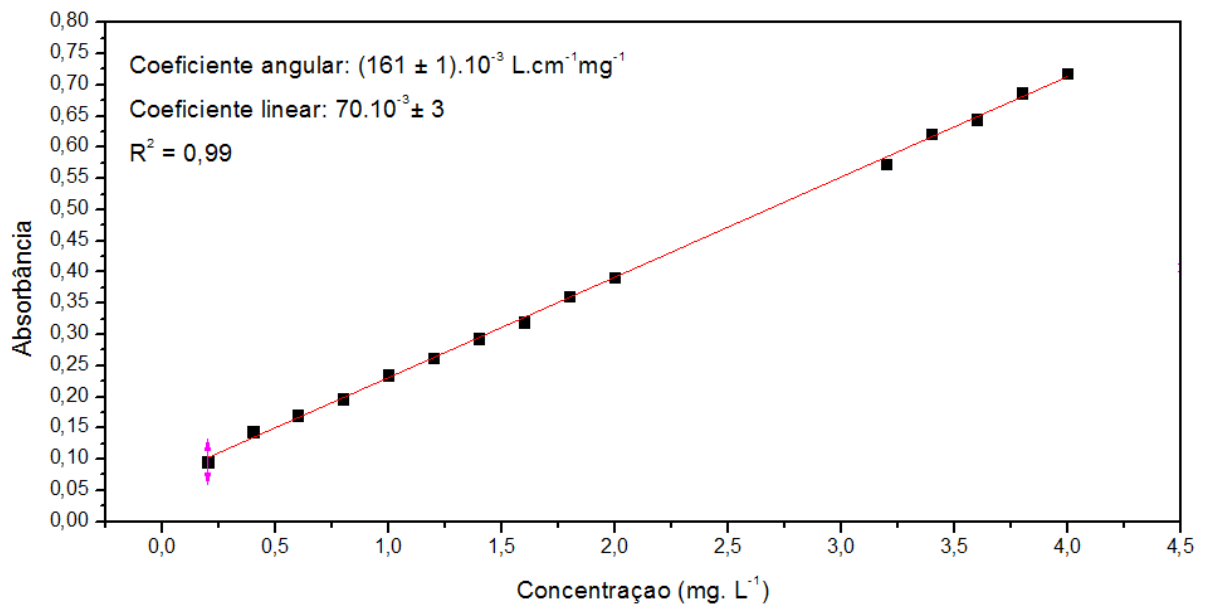


Figura 42 – Curva de calibração entre absorbância espectral (554 nm) e concentração, construída para o corante Rodamina B.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Leituras do branco realizadas para cálculo de LQ e LD.

Medida	Absorbância espectral
1	0,006
2	0,010
3	0,007
4	-0,005
5	-0,003
6	0,004
7	0,002
8	0,003
9	0,009
10	0,001
11	0,000
12	0,003
Média	0,003
Desvio	0,008

Fonte: Próprio autor.