

# Comparação dos processos de síntese e do desempenho de fotocatalisadores para a degradação do corante rodamina B

*A comparison of synthesis processes and the performance of photocatalysts for the degradation of rhodamine B dye*

Elizabeth Fátima de Souza<sup>1\*</sup>, Mariana Borges Porto<sup>2</sup>,  
Natália Betelli Pompermayer<sup>3</sup>, Matheus Henrique da Silva Bergamo<sup>3</sup>

## RESUMO

Nanopartículas de óxidos de titânio (TiO<sub>2</sub>), zinco (ZnO) e ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) podem ser utilizadas na foto-oxidação de poluentes orgânicos, e em muitas outras aplicações. No entanto, entre os desafios para aplicação tecnológica dos desenvolvimentos científicos da nanotecnologia dois aspectos ainda são pouco explorados: a investigação sobre os métodos de preparação de nanomateriais compatíveis com o ambiente, e o estudo sobre a variabilidade das propriedades de nanomateriais. Diferentes métodos de síntese de partículas de TiO<sub>2</sub>, ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram usados para obter dispersões coloidais com nano e micropartículas desses semicondutores. As partículas de TiO<sub>2</sub>, ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidas foram testadas como fotocatalisadores e aumentaram a taxa de fotodegradação do corante orgânico rodamina B (RHB) em até 20,5 vezes. Foram selecionadas as rotas de síntese que melhor atendem aos princípios da Química Verde para obtenção de partículas de ZnO e TiO<sub>2</sub>. Entretanto, para a aplicação comercial dessas partículas, ainda é preciso reduzir a variação em seus desempenhos fotocatalíticos.

**Palavras-chave:** fotocatalise heterogênea; cinética; química verde.

## ABSTRACT

Titanium (TiO<sub>2</sub>), zinc (ZnO), and iron (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oxides nanoparticles can be used photo oxidation, of organic pollutants, as well as in many other ways. However, among the challenges for technological application (scale-up) of scientific developments that include nanotechnology, two aspects are still rarely explored: research on environmentally compatible preparation methods of the nanomaterials as well as the study of the variability of the properties of the nanomaterials. Different methods for the synthesis of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles were used to obtain sols with these semiconductor nano- and microparticles. The TiO<sub>2</sub>, ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles obtained were tested as photocatalysts, and they increased the photodegradation rate of the organic dye rhodamine B up to 20.5 times. The synthetic routes for obtaining ZnO and TiO<sub>2</sub> particles that best met the Green Chemistry principles were selected. However, for commercial application of these particles, it is still necessary to reduce the variation in their photocatalytic performance.

**Keywords:** heterogeneous photocatalysis; kinetics; green chemistry.

## INTRODUÇÃO

O rápido crescimento econômico global desde a Revolução Industrial resultou em uma crise ambiental, que abrange as questões da disponibilidade de água e da poluição (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Efetivamente, um dos maiores problemas da sociedade moderna é a contaminação ambiental, com consequências detectadas em escala mundial não apenas para os seres humanos, mas também para a flora e a fauna (MEUNIER, 2008; SHAHADAT *et al.*, 2015).

Entre os métodos de descontaminação ambiental, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem sustentáveis em longo prazo (ABDELSAYED; ALJARASH; EL-SHALL, 2009; ZONG; WANG, 2014).

Os POAs são baseados na formação de radicais hidroxila (•OH), agente altamente oxidante (E<sub>0</sub> = + 2,8 V), capaz de reagir com grande variedade de compostos químicos. Na fotocatalise heterogênea, os radicais •OH são gerados pela ativação de um semicondutor, geralmente

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Porto Alegre (RS), Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas (SP), Brasil.

<sup>3</sup>Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUC-Campinas) - Campinas, Brasil.

\*Autor correspondente: souzaef@puccampinas.edu.br

Recebido: 25/05/2015 - Aceito: 16/05/2017 - Reg. ABES: 149826

dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) ou óxido de zinco (ZnO), por luz solar ou artificial (KANDIEL *et al.*, 2010; MAHMOOD BORA; DUTTA, 2013).

Semicondutores são caracterizados por uma banda proibida, a quantidade mínima de energia necessária para provocar uma transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A absorção de fótons com energia superior à energia da banda proibida forma sítios oxidantes e redutores, que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos e até mesmo, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) (Legrinii; Oliveros e Braun; 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A promoção de elétrons da BV para a BC gera, simultaneamente, a formação de lacunas (h<sub>BV</sub><sup>+</sup>) na BV. O potencial das lacunas na BV é suficientemente positivo para gerar radicais •OH, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Já o potencial do elétron na (e<sub>BC</sub><sup>-</sup>) é suficientemente negativo para reduzir o oxigênio molecular, formando outras espécies reativas (Legrini, Oliveros; Braun, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; POURATA *et al.*, 2009).

A Equação 1 representa a fotoativação de um semicondutor do tipo M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> por absorção de energia da radiação de comprimento de onda apropriado (hv), superior à energia da banda proibida.



Em que:

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> é um semicondutor;

hv é a energia da radiação de comprimento de onda apropriado,

e<sub>BC</sub><sup>-</sup> é o potencial do elétron na banda de condução e

h<sub>BV</sub><sup>+</sup> é a lacuna na banda de valência.

A geração de radicais •OH após a adsorção de água na superfície das partículas do semicondutor ativado ocorre conforme a Equação 2.



Em que:

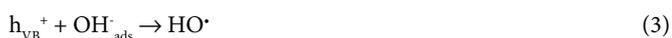
h<sub>BV</sub><sup>+</sup> representa uma lacuna na banda de valência,

H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> é a água adsorvida,

HO• é o radical hidroxila e

H<sup>+</sup> é o íon hidrogênio.

A presença de ânions hidroxila adsorvidos na superfície das partículas do semicondutor ativado também pode levar à geração de radicais •OH como mostra a Equação 3.



Em que:

h<sub>BV</sub><sup>+</sup> é uma lacuna na banda de valência e

OH<sub>ads</sub><sup>-</sup> é um ânion hidroxila adsorvido. Já a formação de outras espécies radicalares derivadas do oxigênio presente no meio ocorre, na superfície das partículas do semicondutor ativado pela captura de elétrons fotogerados, de acordo com a Equação 4.



Em que:

e<sub>BC</sub><sup>-</sup> é o potencial do elétron na banda de condução e

O<sub>2</sub> é uma molécula de oxigênio.

Por sua vez, os radicais superóxidos (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) podem reagir com íons hidrogênio, como mostra a Equação 5.



Em que:

O<sub>2</sub><sup>•-</sup> é um ânion superóxido,

H<sup>+</sup> é um íon hidrogênio e

HO<sub>2</sub>• é um peróxido.

A degradação de contaminantes ocorre por oxidação causada pelos radicais hidroxila (•OH) ou por outras espécies radicalares derivadas do oxigênio (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub>•, etc.) (Legrini; Oliveros; Braun, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; POURATA *et al.*, 2009).

A eficiência da fotocatalise depende, entre outros fatores, da competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (Equação 6) (ZIOLLI; JARDIM, 1998).



Em que:

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> representa um semicondutor,

e<sub>BC</sub><sup>-</sup> é o potencial do elétron na banda de condução,

h<sub>BV</sub><sup>+</sup> é uma lacuna na banda de valência e

Δ corresponde à liberação de calor.

## Fotocatalisadores

Semicondutores com uma banda proibida larga, como óxidos de titânio (TiO<sub>2</sub>), zinco (ZnO), magnésio (MgO), cobre (CuO), ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), tungstênio (WO<sub>3</sub>), zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e estanho (SnO<sub>2</sub>), podem ser usados na oxidação de poluentes e em protetores ou células solares, sensores de gases e recobrimentos antimicrobiais (Mohamed; McKinney; Sigmund, 2012; DI PAOLA *et al.*, 2014, PRINCE *et al.*,

2015; SATHYAMOORTHY *et al.*, 2013; Shinde; Gadkari; Vasambekar, 2008; ZHOU *et al.*, 2010; JIAO *et al.*, 2011; Wang; Xu; Guan, 2011; SHERLY *et al.*, 2014).

Embora o TiO<sub>2</sub> seja o semicondutor mais estudado, em comparação com outros fotocatalisadores, para descontaminação do ar e da água, o ZnO é um substituto promissor principalmente devido à energia de banda proibida semelhante (~3,3 eV) (STAROWICZ; STYPULA, 2008) e   baixa toxicidade. Outras vantagens do ZnO sobre o TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador, incluem menor custo de produção, abundância na natureza, estrutura cristalina estável e potencial superior de fotoatividade por irradiação no visível (UDOM *et al.*, 2014; SAPKOTA *et al.*, 2011).

Já os óxidos de ferro são minerais abundantes na crosta terrestre (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goetita (αFeOOH), maghemita (γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e hematita (αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com banda proibida de ~2,1 eV, são amplamente utilizados em processos de catálise heterogênea e são alternativas atraentes para a remediação da poluição do solo, das águas subterrâneas e das águas residuais, por permitirem a separação magnética das partículas do meio reacional (WILHELM *et al.*, 1979; AREDES; Klein; Pawlik, 2012; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014; WANG *et al.*, 2014).

Características físico-químicas, como distribuição dos tamanhos das partículas, área superficial, tamanho de poros e estrutura cristalina têm efeito sobre a atividade fotocatalítica desses óxidos (XUE; HANNA; DENG, 2009).

Além da escolha do tipo de fotocatalisador, a seleção de um método de obtenção que contemple os princípios da Química Verde é importante tanto do ponto de vista estratégico como do ponto de vista ambiental (NAGAVENI *et al.*, 2004; MUELLER; NOWACK, 2010; BHAWANA; FULEKAR, 2012). Assim, o objetivo deste trabalho foi identificar qual a rota de obtenção do material que resulta no melhor desempenho fotocatalítico das partículas dos semicondutores TiO<sub>2</sub>, ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com a menor possibilidade de impacto ambiental.

## EXPERIMENTAL

### Material

Nas sínteses, os reagentes usados foram tetraisopropóxido de titânio (Aldrich, 97%), cloreto férrico (Merck, 98%), cloreto ferroso (Merck, 99%), sulfato ferroso amoniacal (Synth, 98,5%), sulfato de zinco (Dinâmica, 99%), acetato de zinco (Sigma-Aldrich, 99%), hidróxido de sódio (Alkimia, 99%), hidróxido de amônio (Synth, 28%),  cido clorídrico (Synth, 36%), hidróxido de tetrametilam nio (Merck, 98%) e peróxido de hidrogênio (Dinâmica, 30%).

Os solventes usados foram álcool etílico ( xodo, 99,8%), álcool isopropílico (Synth, 99,5%), dietilenoglicol (Sigma-Aldrich, 99,5%),

dimetilsulfóxido (Synth, 99%) e água deionizada (MilliQ<sup> </sup>, resistividade > 18 MWcm<sup>-1</sup>).

Os equipamentos utilizados foram espectrofot metro UV/vis Hewlett-Packard 8351, espectrofot metro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet 6700 e condutímetro YSI 3100.

### Preparação de nanopartículas de dióxido de titânio

TiO<sub>2</sub>-M1: por hidrólise de 100 mL de uma solução 0,4 M de tetraisopropóxido de titânio (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) em 2-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) anidro.  gua deionizada, na proporção de concentração molar de água para alcóxido de 1:20, foi adicionada a 100 mL de 2-propanol. As duas soluções foram cobertas e agitadas durante 45 minutos. A solução de água e isopropanol foi adicionada gota a gota à primeira solução sob agitação magnética durante 6 horas (KUMAR; VERMA; SINGLA, 2012).

TiO<sub>2</sub>-M2: por hidrólise de uma solução alcálica de tetraisopropóxido de titânio (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), com 4,5 mL de alcóxido em 50 mL de 2-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) anidro, que foi adicionada a 100 mL de água deionizada gelada (4 C). O pH da mistura foi ajustado para 3, de modo a evitar a hidrólise e a precipitação de partículas de TiO<sub>2</sub> antes do tratamento hidrotérmico. Em seguida, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v) foi adicionado ao sistema gota a gota e sob agitação. A mistura foi mantida sob agitação durante 15 minutos a 4 C e durante outros 15 minutos à temperatura ambiente (BA-ABBAD *et al.*, 2012).

### Preparação de nanopartículas de óxido de zinco

ZnO-M1: precipitação a partir de uma solução 1,0 M de sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) com hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M como precipitante. A suspensão das nanopartículas do precursor (ZnOH<sub>2</sub>) foi mantida sob agitação por 12 horas (Daneshvar *et al.*, 2007).

ZnO-M2: precipitação a partir de uma solução com 0,1 M de acetato de zinco dihidratado ((CH<sub>3</sub>COO)Zn·2H<sub>2</sub>O) em 160 mL de dietilenoglicol ((HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O) sob agitação vigorosa. A mistura foi, então, rapidamente aquecida em banho de areia a uma taxa de 10  C·min<sup>-1</sup> até a temperatura de 150  C e mantida nessa temperatura durante 8 horas (ZHANG; PARK; CAO, 2010).

ZnO-M3: precipitação a partir da mistura de 100 mL de uma solução com 0,010 M de acetato de zinco ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O) em dimetilsulfóxido ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) com 33,2 mL de uma solução etanólica (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) com 0,552 M de hidróxido de tetrametilam nio ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH·5H<sub>2</sub>O), usada como precipitante (SEB K *et al.*, 2008).

### Preparação de nanopartículas de óxido de ferro (II,III)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-M1: coprecipitação a partir de uma solução de 1,5 · 10<sup>-3</sup> mol de cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) e de 0,75 · 10<sup>-3</sup> mol de cloreto ferroso (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) em 5 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,05 M rapidamente

injetada utilizando-se um tubo fino de plástico em 40 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 2 M, em banho de ultrassom a 30-32°C, sob fluxo de argônio. A mistura foi agitada por 5 minutos e as partículas magnéticas foram separadas com um ímã (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007) e redispersas em água deionizada.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -M2: coprecipitação em meio aquoso a partir de mistura de soluções de sulfato ferroso amoniacal ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), na razão  $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3} = 1:2$ . A mistura foi aquecida até 80°C e foi adicionada rapidamente a uma solução com 0,5 mol de hidróxido de sódio (NaOH) em 600 mL de água deionizada em ebulição, sob agitação constante. A solução foi mantida em ebulição (~100°C) durante uma hora e meia e, após o resfriamento, as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram separadas com um ímã (EL GHANDHOOR *et al.*, 2012) e redispersas em água deionizada.

### Purificação por diálise das dispersões de partículas de óxidos de titânio, de zinco e de ferro

As dispersões das partículas dos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  preparadas foram purificadas por diálise contra água deionizada (MilliQ®, resistividade >18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), com trocas sucessivas da água de diálise. A condutividade da água de diálise foi medida com um condutivímetro YSI 3100 e o processo foi realizado até que a condutividade da água de diálise fosse da mesma ordem de grandeza que a da água recém deionizada.

### Caracterização dos fotocatalisadores por espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada no equipamento FTIR Thermo Scientific Nicolet 6700 entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Após secagem de amostras das dispersões de partículas a 105 °C até massa constante, foram preparadas pastilhas com 5% em massa de amostra em brometo de potássio (KBr, Merck, Uvasol®). As pastilhas foram colocadas diretamente no porta-amostra do equipamento, os espectros foram coletados com 64 varreduras por análise e os dados de absorvância foram impressos com o *software* do equipamento.

### Cinética da degradação por fotólise e fotocatalise heterogênea de rodamina B

Os ensaios foram realizados em uma câmara de irradiação que consistia de uma caixa com dimensões de 60 ´ 40 ´ 30 cm, equipada com um agitador magnético e uma luminária Startec com lâmpada de luz negra Taschibra com 26 W de potência. A luminária foi colocada sobre um macaco elevatório Brastec, para o ajuste de uma distância entre a fonte de radiação e a superfície do líquido de 12 cm, em uma montagem similar à usada por Schneider *et al.* (2014).

O corante orgânico rodamina B (RHB,  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ , Sigma Aldrich, 95%) apresenta alta resistência à degradação natural, com redução de concentração de aproximadamente 20%, após 2 meses de

exposição à luz solar (BERGAMINI, 2007). Assim, a atividade fotocatalítica das amostras de semicondutores preparadas foi avaliada pela decomposição do corante RHB em meio aquoso na ausência (fotólise) e na presença de fotocatalisador, em temperatura ambiente de 25°C. Um volume de dispersão equivalente a 120 mg do fotocatalisador desejado foi misturado a 60 mL de uma solução aquosa com  $2 \times 10^{-5}$  M de RHB e o volume final da mistura foi ajustado até 120 mL com água deionizada. A dispersão foi mantida sob agitação, no escuro, por 60 minutos para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção entre a superfície das partículas do catalisador e a RHB dissolvida. Após o início da irradiação, amostras do meio reacional foram coletadas a cada 10 minutos para a medida do espectro UV/vis da dispersão. As amostras foram filtradas com um filtro para seringa descartável com membrana acetato de celulose (Corning,  $\phi$  poro 0,22  $\mu\text{m}$ ), previamente saturada em uma solução do corante, para a remoção das partículas do fotocatalisador, evitando o espalhamento da luz durante a análise. Em seguida, as amostras foram analisadas por espectrofotometria UV/vis (HP 8351), registrando-se os valores no máximo de absorção do corante em 553 nm. A constante de velocidade de pseudoprimeira ordem da reação ( $k_{\text{exp}}$ ) foi obtida a partir do módulo da inclinação do gráfico de logaritmo da absorvância versus tempo (BALL, 2002).

## RESULTADOS

### Síntese e caracterização das partículas de óxidos de titânio, de zinco e de ferro

Embora os métodos de síntese utilizados tenham sido descritos na literatura como processos de preparação de nanopartículas dos semicondutores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , em todas as sínteses realizadas foram obtidas dispersões coloidais contendo micro e nanopartículas. A presença de micro e nanopartículas nas dispersões ficou evidente ao final das sínteses tanto pela turbidez elevada destas, como pela sedimentação de uma fração dos sólidos durante a diálise, o que não ocorreria se todas as partículas tivessem efetivamente dimensões nanométricas.

A Tabela 1 apresenta informações sobre os resultados das sínteses de partículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  realizadas.

Na Tabela 1 é possível observar que os rendimentos das sínteses são bastante diferentes, dependendo do tipo de partícula e do método utilizado. O rendimento superior a 100% da síntese  $\text{ZnO}$ -M3 indica que a purificação por diálise não foi efetiva para eliminar os contaminantes presentes nesse caso.

Nos espectros infravermelho dos produtos de síntese de partículas de  $\text{TiO}_2$  foi detectada uma banda larga entre 450 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à sobreposição de bandas em 455, 494 e 527  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos das ligações O–Ti–O de anatásio (COSTA *et al.*,

2006). Uma vez que a superfície dos óxidos tende a ser hidroxilada, também foram detectadas uma banda larga entre 3430 e 3385  $\text{cm}^{-1}$  e outra em 1680  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações  $\nu_{\text{-OH}}$  e  $\nu_{\text{1-OH}}$  dos grupos -OH, respectivamente (LEE *et al.*, 2008). No caso dos produtos de síntese de partículas de ZnO, os espectros infravermelho apresentaram, além das bandas de  $\nu_{\text{-OH}}$  e  $\nu_{\text{1-OH}}$ , uma banda em 600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Zn-O}}$ ) característica do óxido de zinco. Já para os produtos de síntese de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , além das bandas atribuídas a  $\nu_{\text{-OH}}$  e  $\nu_{\text{1-OH}}$ , o espectro infravermelho apresentou uma banda em 570  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento das ligações entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , com o metal ocupando sítios octaédricos, característica da fase da magnetita (Souza Neto, 2012).

Esses resultados mostraram que as partículas sintetizadas são efetivamente de  $\text{TiO}_2$ , ZnO e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### Testes fotocatalíticos com as partículas de óxidos de titânio, de zinco e de ferro

Os testes de degradação fotocatalítica usando as partículas de  $\text{TiO}_2$ , ZnO e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas foram efetuados com o corante (RHB),

que apresenta elevada resistência à degradação fotoquímica natural. O corante apresenta a estrutura química e o espectro UV/vis mostrados na Figura 1.

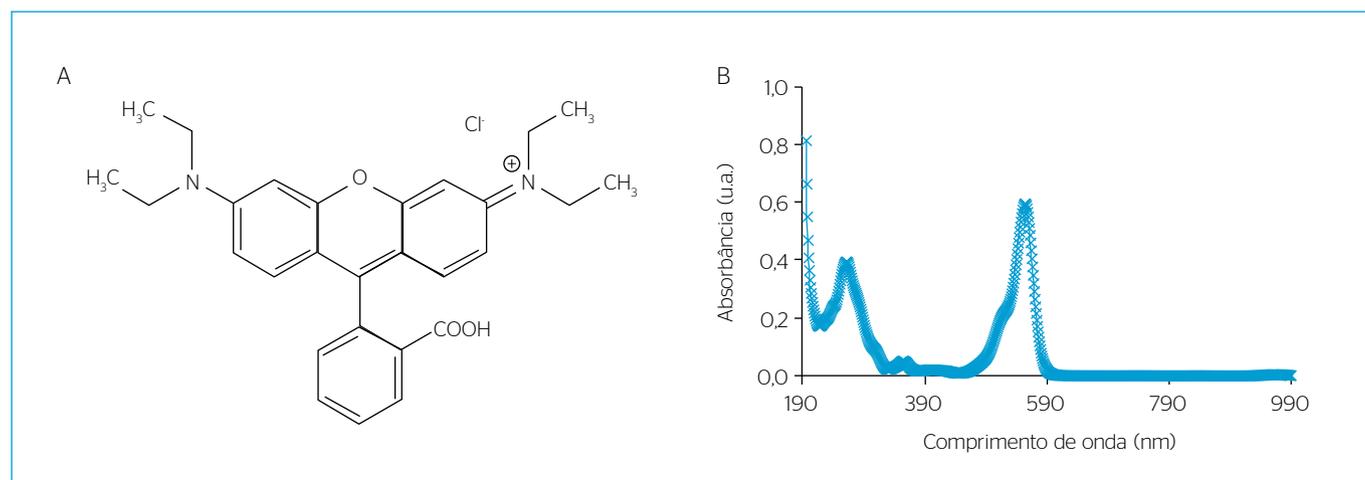
Na Figura 1(b), o máximo de absorção foi detectado em 553 nm, para o corante orgânico RHB. Esse comprimento de onda foi utilizado para avaliar a quantidade de corante no meio reacional durante os testes de decomposição por fotólise e por fotocatalise heterogênea, esses últimos na presença das partículas de  $\text{TiO}_2$ , ZnO ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O tratamento matemático dos dados experimentais dos testes de fotólise da RHB em relação à variação da absorbância medida em 553 nm, do logaritmo natural da absorbância e do inverso da absorbância com o tempo, mostrou que a variação do logaritmo da absorbância com o tempo é linear, portanto, o mecanismo da reação de degradação da RHB sob irradiação ultravioleta por fotólise é de pseudoprimeira ordem em relação ao corante (SOLÍS-CASADOS *et al.*, 2009). Assim, a cinética da reação pode ser descrita pela Equação 7, na qual  $[\text{RHB}]_t$  e  $[\text{RHB}]_0$  são, respectivamente, as absorbâncias da solução do corante nos tempos  $t$  e inicial, e  $k_{\text{exp}}$  é a constante de velocidade da reação de degradação do corante.

**Tabela 1** - Massas dos reagentes, massa de produto, teor de sólidos, massa e teor de sólidos da dispersão obtida, e rendimentos típicos das sínteses das partículas de óxidos de titânio, de zinco e de ferro realizadas.

Síntese	Massa da fonte de Zn, Fe ou Ti (g)	Massa <sup>(a)</sup> de $\text{M}_x\text{O}_y$ (g)	Dispersão		Produto (g)	Rendimento da síntese (%)
			Sólidos (%)	Massa (g)		
$\text{TiO}_2$ - M1	11,52	1,90	1,69	70,0	1,200	63,2
$\text{TiO}_2$ - M2	6,30	1,04	1,20	77,0	0,840	80,8
ZnO-M1	11,50	3,26	1,76	159,1	3,25	99,10
ZnO-M2	2,19	0,81	0,49	58,4	0,286	35,2
ZnO-M3	0,21	0,08	0,08	134,8	0,108	135,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -M1	0,41 e 0,15	0,52	0,46	35,0	0,161	30,9
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -M2	1,22 e 0,15	0,87	0,40	30,0	0,120	13,8

$\text{TiO}_2$ : dióxido de titânio; ZnO: óxido de zinco;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : óxido de ferro.



**Figura 1** - (A) Estrutura química do corante rodamina B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ) e (B) espectro UV/vis de uma solução aquosa  $1 \times 10^{-5}$  M do corante.

$$\ln([RHB]_t) = \ln([RHB]_0) + k_{exp} \times t \quad (7)$$

Nesse caso, o módulo da inclinação da reta que descreve os resultados experimentais corresponde ao valor da constante experimental de velocidade da reação de degradação da RHB por fotólise (Tabela 2).

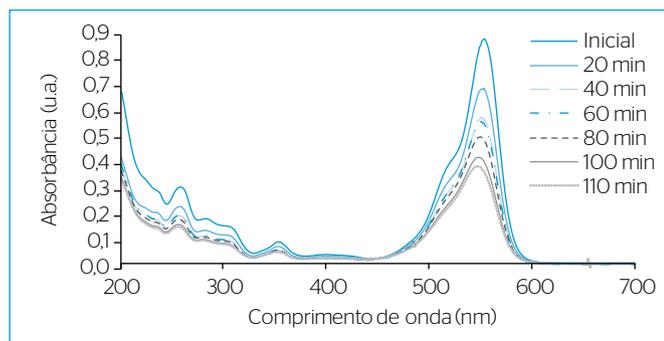
Um exemplo dos resultados obtidos nos testes de fotocatalise heterogênea realizados é apresentado na Figura 2.

Da mesma forma que no caso na fotólise da RHB, independentemente das partículas de fotocatalisador usadas, os gráficos da variação do logaritmo natural da absorbância com o tempo correspondem a retas, como mostra ao exemplo da Figura 3.

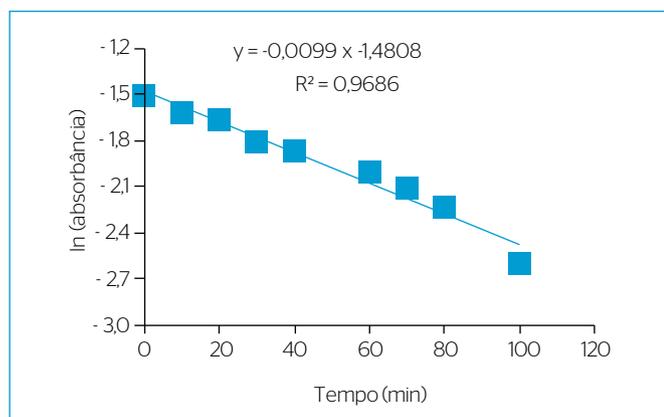
**Tabela 2** - Constantes de velocidade de primeira ordem para a degradação do corante rodamina B, por fotólise.  $[RHB]_0 = 1 \times 10^{-5}$  M.

Teste	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )
Fotólise 1	0,0003
Fotólise 2	0,0003
Fotólise 3	0,0005
Fotólise 4	0,0004
Fotólise 5	0,0005
Fotólise (média)	0,0004 ± 0,0001

$k_{exp}$ : constante de velocidade de primeira ordem.



**Figura 2** - Espectros UV/visível das soluções de rodamina B durante um teste de fotocatalise com partículas de ZnO.  $[RHB]_0 = 1 \times 10^{-5}$  M,  $[ZnO-M1] = 1,00$  g.L<sup>-1</sup>.



**Figura 3** - Variação do logaritmo natural da absorbância da solução durante a degradação do corante rodamina B, por fotocatalise com partículas de ZnO.  $[RHB]_0 = 1 \times 10^{-5}$  M,  $[ZnO-M1] = 1,00$  g.L<sup>-1</sup>.

Esses resultados indicam que o mecanismo pelo qual a reação de degradação do corante RHB sob irradiação ultravioleta por fotocatalise heterogênea ocorre na presença de partículas de ZnO, TiO<sub>2</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> também é de primeira ordem em relação ao corante. Os valores experimentais das constantes de velocidade de primeira ordem para degradação da RHB por fotocatalise heterogênea na presença dos fotocatalisadores testados são apresentados na Tabela 3.

De acordo com os dados da Tabela 3, o fator catalítico varia entre 2,0 e 20,50 para a fotocatalise heterogênea da RHB na presença de partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, e ZnO. Portanto, as partículas dos semicondutores testados atuaram como catalisadoras para a fotodegradação do corante.

O método TiO<sub>2</sub>-M2 produziu partículas com desempenhos e variações dos fatores catalíticos melhores do que o método TiO<sub>2</sub>-M1. As partículas obtidas com o método ZnO-M1 apresentaram as maiores eficiências e a menor variação de desempenho fotocatalítico. No caso das partículas obtidas com o método ZnO-M3, a eficiência foi menor e a variação do desempenho fotocatalítico foi ainda maior do que a das partículas obtidas com o método ZnO-M2. As partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidas pelos dois métodos testados, ainda que tenham a vantagem da separação magnética, apresentaram um baixo desempenho como fotocatalisadoras para a degradação da RHB, em comparação com as de TiO<sub>2</sub> e ZnO.

**Tabela 3** - Constantes de velocidade de primeira ordem para a degradação do corante rodamina B, por fotocatalise com partículas de testadas.  $[RHB]_0 = 1 \times 10^{-5}$  M,  $[M_xO_y] = 1,00$  g.L<sup>-1</sup>.

Identificação do método e da síntese	$k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	$k_{exp}$ médio (min <sup>-1</sup> )	Fator catalítico <sup>a</sup>
TiO <sub>2</sub> -M1 síntese 1	0,0065	0,0039 ± 0,0026	9,75
TiO <sub>2</sub> -M1 síntese 2	0,0029		
TiO <sub>2</sub> -M1 síntese 3	0,0023	0,0042 ± 0,0011	10,58
TiO <sub>2</sub> -M2 síntese 1	0,0033		
TiO <sub>2</sub> -M2 síntese 2	0,0041		
TiO <sub>2</sub> -M2 síntese 3	0,0053	0,0082 ± 0,0024	20,50
ZnO-M1 síntese 1	0,0099		
ZnO-M1 síntese 2	0,0089		
ZnO-M1 síntese 3	0,0058	0,0069 ± 0,0028	17,33
ZnO-M2 síntese 1	0,0062		
ZnO-M2 síntese 2	0,0049		
ZnO-M2 síntese 3	0,0097	0,0043 ± 0,0033	10,75
ZnO-M3 síntese 1	0,0039		
ZnO-M3 síntese 2	0,0021		
ZnO-M3 síntese 3	0,0069	0,0008	2,00
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -M1 síntese 1	0,0008		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -M2 síntese 1	0,0011	0,0011	2,75

$k_{exp}$ : constante de velocidade de primeira ordem; <sup>a</sup>Fator catalítico =  $k_{exp}$  médio fotodegradação /  $k_{exp}$  médio fotólise.

Assim, partículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas com o método 2 e de ZnO preparadas com o método 1, com fatores catalíticos de 10,58 e de 20,50, respectivamente, mostraram-se mais eficientes do que as partículas de  $\text{TiO}_2$  e de ZnO preparadas pelos outros métodos testados e do que as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Portanto, essas partículas são as que apresentam o maior potencial para aplicação no tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos.

A variação de desempenho fotocatalítico observada nos testes realizados, com partículas de  $\text{TiO}_2$  e de ZnO preparadas com o mesmo método, provavelmente decorre de variações na distribuição de tamanhos das partículas obtidas. Esse é um parâmetro difícil de controlar durante as reações de síntese em escala de laboratório, mas que poderia ser monitorado industrialmente por uma operação de classificação granulométrica.

A possibilidade de utilização comercial dos fotocatalisadores testados também está relacionada com a compatibilidade ambiental de seus métodos de preparação, o que pode ser avaliado considerando os parâmetros da Química Verde, de acordo com Anastas e Breen (1997), conforme a Tabela 4.

Com relação aos princípios da Química Verde, as duas sínteses de partículas de  $\text{TiO}_2$  testados têm resultados semelhantes, mas o método M2 usa menor quantidade de solvente orgânico e de energia elétrica. No caso dos métodos de síntese de partículas de ZnO, o método M3

é o que apresenta a maior economia atômica, seguido do método M1. Porém, o método M3 usa grande quantidade de solventes orgânicos inflamáveis. Já o método M2, além de um solvente orgânico, usa grande quantidade de energia. Para a síntese das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o método M1 tem maior economia atômica e usa menores quantidades de água e energia.

Dessa forma, entre os métodos de síntese testados,  $\text{TiO}_2$ -M2 e o ZnO-M1, além de produzirem as partículas com os melhores resultados de desempenho como fotocatalisadores, ainda são os que atendem melhor aos princípios da Química Verde. Porém, o rendimento da síntese com o método  $\text{TiO}_2$ -M2 ainda é baixo, da ordem de 80%, e esse problema ainda precisa ser resolvido para permitir uma efetiva aplicação comercial desse fotocatalisador.

## CONCLUSÕES

Com base nos testes realizados, verificou-se que os métodos M2 (de obtenção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ) e M1 (de obtenção de nanopartículas de ZnO) são os que apresentam o maior potencial para a preparação de fotocatalisadores para a degradação do corante RHB. A aplicação desses fotocatalisadores seria viável caso a variação de desempenho na fotocatalise, tanto das partículas de ZnO como de  $\text{TiO}_2$ , fosse reduzida pelo uso de um sistema de classificação granulométrica das partículas.

**Tabela 4 - Avaliação dos métodos de preparação dos fotocatalisadores testados com parâmetros da Química Verde.**

Método Parâmetro	$\text{TiO}_2$ -M1	$\text{TiO}_2$ -M2	ZnO-M1	ZnO- M2	ZnO-M3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -M1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -M2
Fonte do metal (g)	11,52	6,30	11,50	2,19	0,21	0,41 e 0,15	1,22 e 0,15
Base (g)	0	0	3,20	0	3,31	2,8	20
$\text{M}_x\text{O}_y$ (g) <sup>(a)</sup>	1,90	1,04	3,26	0,81	0,08	0,52	0,87
Solvente (mL)	200	50	0	160	133	0	0
Água (mL)	0,04	100	200	0	0	45	700
kg reagentes/kg $\text{M}_x\text{O}_y$	11,5	6,1	4,5	2,7	44,0	6,7	1,6
L solventes/ kg $\text{M}_x\text{O}_y$	105,3 <sup>(c)</sup>	48,1 <sup>(c)</sup>	0,0	197,5 <sup>(c)</sup>	1662,5 <sup>(c)</sup>	0,0	0,0
L água <sup>(b)</sup> / kg $\text{M}_x\text{O}_y$	0,03	96,2	61,3	0,0	0,0	86,5	804,6
Temperatura (°C)	25	4 a 25	25	150	25	30-32	80-100
Pressão (Barr)	1	1	1	1	1	1	1
kWh/kg $\text{M}_x\text{O}_y$	231	31	2393	6821	406	100	1121
Economia atômica (%)	16,5	16,5	22,2	37,0	2,3	15,5	4,1
Toxicidade por ingestão ( $\text{DL}_{50}$ ) (rato) ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) <sup>(d)</sup>	2-propanol: 5000	2-propanol: 5000	Sulfato zinco: 1260	Acetato zinco: 794	Hidróx. amônio: 350	Cloreto de ferro II: 450	Cloreto de ferro II: 450
Toxicidade por exposição dermal coelho, olhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) <sup>(d)</sup>	2-propanol: 100 mg	2-propanol: 100 mg	Hidróx.sódio: 50	Acetato zinco: 20 mg	Hidróx. amônio: 44	Ácido clorídrico: 50	Hidróx.sódio: 50
Reagentes inflamáveis	2-propanol	2-propanol	-	-	Etanol DMSO	-	-

<sup>(a)</sup> Rendimento de síntese de 100%. <sup>(b)</sup> Usada na síntese. <sup>(c)</sup> Exige operação de separação por destilação para a recuperação do solvente dos efluentes. <sup>(d)</sup> Dados das FISPQ dos fabricantes, do reagente com maior toxicidade.

## REFERÊNCIAS

- ABDELSAYED, V.; ALJARASH, A.; EL-SHALL, M.S. (2009) Microwave synthesis of bimetallic nanoalloys and CO oxidation on ceria-supported nanoalloys. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 13, p. 2825-2834.
- ANASTAS, P. T.; BREEN, J. J. (1997) Design for the Environment and Green Chemistry: The Heart and Soul of Industrial Ecology. *Journal of Cleaner Production*, v. 5, n. 1-2, p. 97-102.
- AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. (2012) The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, v. 29-30, p. 208-213.
- BA-ABBAD, M.M.; KADHUM, A.A.H.; MOHAMAD, A.B.; TAKRIFF, M.S.; SOPIAN, K. (2012) Synthesis and catalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 6, p. 4871-4888.
- BALL, D.W. (2002) *Físico-Química*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, v. 2.
- BERGAMINI, R.B.M. (2007) *Degradação de corantes têxteis ácidos reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador*. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BHAWANA, P.; FULEKAR, M.H. (2012) Nanotechnology: remediation technologies to clean up the environmental pollutants. *Research Journal of Chemical Sciences*, v. 2, n. 2, p. 90-96.
- CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH.
- COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. (2006) Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 255-259.
- DANESHVAR, N.; ABER, S.; DORRAJI, M.S.S.; KHATAEE, A.R.; RASOULIFARD, M.H. (2007) Preparation and investigation of photocatalytic properties of ZnO nanocrystals: effect of operational parameters and kinetic study. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, v. 1, n. 5, p. 66-71.
- DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L.; BARBIERIKOVÁ, Z.; BREZOVÁ, V. (2014) Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 273, p. 59– 67.
- DIYA'UDDEEN, B. H.; POURAN, R.S.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, B. H. (2015) Fenton oxidative treatment of petroleum refinery wastewater: process optimization and sludge characterization. *RSC Advance*, v. 86, n. 5, p. 68159-68168.
- EL GHANDOOR, H.; ZIDAN, H.M.; KHALIL, M.M.H.; ISMAIL, M.I.M. (2012) Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 5734-5745.
- JIAO, Z.; WANG, J.; KE, L.; SUN, X.W.; DEMIR, H.V. (2011) Morphology-tailored synthesis of tungsten trioxide (hydrate) thin films and their photocatalytic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, n. 2, p. 229-236.
- KANDIEL, T.A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W. (2010) Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 6, p. 2050-2060.
- KUMAR, S.; VERMA, N.K.; SINGLA, M.L. (2012) Size dependent reflective properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and reflectors made thereof. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v. 7, n. 2, p. 607-619.
- LEE, I.; MORALES, R.; ALBITER, M.A.; ZAERA, F. (2008) Synthesis of heterogeneous catalysts with well shaped platinum particles to control reaction selectivity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 105, n. 40, p. 15241-15246.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. (1993) Photo-chemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671- 698.
- LU, A.-H.; SALABAS, E.L.; SCHÜTH, F. (2007) Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222-1244.
- MAHMOOD, M.A.; BORA, T.; DUTTA, J. (2013) Studies on hydrothermally synthesised zinc oxide nanorod arrays for their enhanced visible light photocatalysis. *International Journal of Environmental Technology and Management*, v. 16, n. 1/2, p. 146-159.
- MEUNIER, F.C. (2008) Bridging the gap between surface science and industrial catalysis. *ACS Nano*, v. 2, n. 12, p. 2441-2444. <https://doi.org/10.1021/nr800787e>
- MOHAMED, R.M.; MCKINNEY, D.L.; SIGMUND, W.M. (2012) Enhanced nanocatalysts. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 73, n. 1, p. 1-13.
- MUELLER, N.C.; NOWACK, B. (2010) Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles. *Elements*, v. 6, n. 6, p. 395-400.
- NAGAVENI, K.; SIVALINGAM, G.; HEGDE, M.S.; (2004) Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 5, p. 1600-1604.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. (1998) A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72.
- POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24-35, 2014.
- POURATA, R.; KHATAEE, A.R.; ABER, S.; DANESHVAR, N. (2009) Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders under UV-C radiation. *Desalination*, v. 249, n. 1, p. 301-307.

- PRINCE, J.; TZOMPANTZI, F.; MENDOZA-DAMIÁN, G.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F.; VALENTE, J.S. (2015) Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 163, p. 352-360.
- SAPKOTA, A.; ANCENO, A. J.; BARUAH, S.; SHIPIN, O.V.; DUTTA, J. (2011) Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water. *Nanotechnology*, v. 22, n. 21, p. 215703(1-7).
- SATHYAMOORTHY, R.; MAGESHWARI, K.; MALI, S.S.; PRIYADHARSHINI, S.; PATIL, P.S. (2013) Effect of organic capping agent on the photocatalytic activity of MgO nanoflakes obtained by thermal decomposition route. *Ceramics International*, v. 39, n. 1, p. 323-330.
- SCHNEIDER, M.V.; ROSA, M.F.; LOBO, V.S.; BARICCATTI, R.A. (2014) Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO<sub>2</sub>. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 19, n. 1, p. 61-66.
- SEBÖK, D.; Szendrei, K.; Szabó, T.; Dékány, I. (2008) Optical properties of zinc oxide ultrathin hybrid films on silicon wafer prepared by layer-by-layer method. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 10, p. 3009-3014.
- SHAHADAT, M.; TENG, T.T.; RAFATULLAH, M.; ARSHAD, M. (2015) Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 126, p. 121-137.
- SHERLY, E.D.; VIJAYA, J.J.; SELVAM, N.C.S.; KENNEDY, L.J. (2014) Microwave assisted combustion synthesis of coupled ZnO-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and their role in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol. *Ceramics International*, v. 40, n. 4, p. 5681-5691.
- SHINDE, T.J.; GADKARI, A.B.; VASAMBEKAR, P.N. (2008) DC resistivity of Ni-Zn ferrites prepared by oxalate precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 111, n. 1, p. 87-91.
- SOLÍS-CASADOS, D.; VIGUERAS-SANTIAGO, E.; HERNÁNDEZ-LÓPEZ, S.; CAMACHO-LÓPEZ, M.A. (2009) Characterization and photocatalytic performance of tin oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 3, p. 1249-1252.
- SOUZA NETO, F.N. (2012) *Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano*. 2012. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares - Físico-Química) - Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO.
- STAROWICZ, M.; STYPULA, B. (2008) Electrochemical synthesis of ZnO nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2008, n. 6, p. 869-872.
- UDOM, I.; ZHANG, Y.; RAM, M.K.; STEFANAKOS, E.K.; HEPP, A.F.; ELZEIN, R.; SCHLAF, R.; GOSWAMI, D.Y. (2014) A simple photolytic reactor employing Ag-doped ZnO nanowires for water purification. *Thin Solid Films*, v. 564, p. 258-263.
- WANG, Y.; SUN, H.; ANG, H.M.; TADÉ, M.O.; WANG, S. (2014) Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon sphere/cobalt composites for catalytic oxidation of phenol solutions with sulfate radicals. *Chemical Engineering Journal*, v. 245, p. 1-9.
- WANG, N.; XU, J.; GUAN, L. (2011) Synthesis and enhanced photocatalytic activity of tin oxide nanoparticles coated on multi-walled carbon nanotube. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 9, p. 1372-1376.
- WILHELM, S.M.; YUN, K.S.; BALLENGER, L.W.; HACKERMAN, N. (1979) Semiconductor Properties of Iron Oxide Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 126, n. 3, p. 419-424.
- XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. (2009) Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p. 407-414.
- ZHANG, Q.; PARK, K.; CAO, G. (2010) Synthesis of ZnO aggregates and their application in dye-sensitized solar cells. *Material Matters*, v. 5, n. 2, p. 32-38.
- ZHOU, X.; YANG, H.; WANG, C.; MAO, X.; WANG, Y.; YANG, Y.; LIU, G. (2010) Visible light induced photocatalytic degradation of Rhodamine B on one-dimensional iron oxide particles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 40, p. 17051-17061.
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. (1998) Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325.
- ZONG, X.; WANG, L. (2014) Ion-exchangeable semiconductor materials for visible light-induced photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 18, p. 32-49.