

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Julio de Mesquita Filho”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

Olayr Modesto Junior

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS
ÓXIDOS TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO E $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ SINTETIZADOS PELOS
PROCESSOS SOL-GEL E POLIOL**

BAURU/SP

2018

OLAYR MODESTO JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS
ÓXIDOS TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO E $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ SINTETIZADOS PELOS
PROCESSOS SOL-GEL E POLIOL**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação da Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos.

BAURU/SP

2018

Modesto Junior, Olayr.

Caracterização e aplicação fotocatalítica de compósitos óxidos TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ sintetizados pelos processos Sol-gel e Poliol / Olayr Modesto Junior, 2018.

192 f. : il.

Orientador: Dayse Iara dos Santos

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

1. Síntese de nanocompósitos. 2. Nanocompósitos com matriz de TiO_2 . 3. Método Poliol. 4. Método Sol-gel. 5. Fotocatálise heterogênea. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE OLAYR MODESTO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de setembro do ano de 2018, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção de Pós-Graduação - FC/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profª. Drª. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ do(a) Campus Pirituba / Universidade Anhanguera de São Paulo - UNIAN, Profª. Drª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA do(a) Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de OLAYR MODESTO JUNIOR, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPÓSITOS ÓXIDOS**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Dayse Iara dos Santos
Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS

Alejandra Hortencia Miranda Gonzalez
Profª. Drª. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ

Raquel F. Pupo Nogueira
Profª. Drª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Nelcy Della Santina Mohallem
Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM

Valdecir Farias Ximenes
Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES

A Banca Examinadora sugere alterações do título para: "Caracterização e aplicação fotocatalítica de compostos óxidos TiO_2/WO_3 , TiO_2/ZnO e TiO_2/ZrO_2 sintetizados pelos processos Sol-gel e Poliol."

Dedico este trabalho, a mais recente de minhas Victórias, àquelas que vieram, como presentes de Deus, para coroar a minha existência e dar sentido a tudo pelo que lutei e continuo a lutar, minha esposa, Terezinha Fiala Modesto, e minha filha, Maria Victória Fiala Modesto.

A vocês, todo o meu amor,

Olayr.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por sempre estar comigo e me conceder a graça da realização de mais este projeto em minha vida.

- À minha mãe, Raimunda Maria Boldarin Modesto, pela vida, amor, dedicação, cuidados e valores partilhados generosamente.

- À Prof^a. Dr^a. Dayse Iara dos Santos, por ter aceito ser minha orientadora, pela compreensão, pelo apoio, e por abrir as portas de seu laboratório e compartilhar os conhecimentos necessários à realização deste trabalho.

- Ao Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium, pelo apoio e por permitir a utilização de suas instalações.

- Ao Prof. Dr. Luis Vicente Scalvi, pela acolhida em seu laboratório e pelos ensinamentos sobre caracterizações elétricas.

- Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, pela acolhida em seu laboratório e pelos ensinamentos sobre voltametria cíclica.

- Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela atenção, ensinamentos e por proporcionar a realização das medidas de absorção de luz UV-Vis-NIR.

- Ao Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata, pelas orientações e pela realização dos espectros Raman.

- A todos os docentes do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, em particular àqueles que compartilharam comigo seus conhecimentos.

- A todos os funcionários da Secção Técnica da Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, pelo carinho e atenção dedicados aos meus pedidos.

- Aos colegas de jornada, do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, por nunca terem me dito não como resposta às minhas necessidades.

- Ao LMA-IQ, por disponibilizar seu microscópio eletrônico de varredura para a obtenção das micrografias.

A todos, o meu muito obrigado,

Olayr Modesto Junior.

"(...) Se você quiser, meu filho, ficará instruído e se você se empenhar, se tornará hábil. Se você gosta de escutar, aprenderá; e se der ouvido, se tornará sábio. Freqüente a reunião dos anciãos e apeque-se a quem for sábio. Escute de boa vontade toda palavra divina, e não se descuide das máximas sábias. Se você encontrar um homem sábio, madrugue para visitá-lo, e que seu pé gaste a soleira da porta dele. Reflita sobre os preceitos do Senhor e medite sem cessar nos mandamentos dele. Então ele fortificará em você a inteligência, e o seu desejo de sabedoria ficará saciado. (...)"

MODESTO JUNIOR, O. **Caracterização e aplicação fotocatalítica de compósitos óxidos TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO E $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ sintetizados pelos processos Sol-gel e Poliol.** 2018. 176f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais cerâmicos é um campo de pesquisa cujos resultados são extremamente promissores para aplicações tecnológicas. Particularmente, no caso dos materiais nanoestruturados baseados no óxido titânio, observa-se grande potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, bem como, para processos de fotocatalise, visto que apresenta um *bandgap* direto de 3,2 eV. Além disso, o aperfeiçoamento das propriedades ópticas, por meio da interação entre óxidos de diferentes bandas eletrônicas, têm sido estudado por muitos autores. Por esta razão, compósitos nanoestruturados formados de dois ou mais óxidos, cujas propriedades são distintas quando isolados, têm sido sintetizados juntos e caracterizados a fim de avaliar possíveis interações sinérgicas. Neste trabalho, foram preparados e caracterizados os compósitos TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. As sínteses foram realizadas pelo método Sol-gel original e pelo método Poliol modificado, e ambos os processos se mostraram propícios para a obtenção de nanocompósitos e óxidos nanoparticulados. O método Poliol produziu compósitos formados de partículas micrométricas de dióxido de titânio revestidas do segundo óxido, enquanto o processo Sol-gel resultou em material constituído de agregados de nanocristais com alta mesoporosidade. Por meio da difração de raios X dos pós tratados gradualmente até 1000 °C observou-se que a formação e cristalização dos óxidos ocorrem em temperatura mais alta

quando o material é resultante do processo Sol-gel. Com a observação das fases desejadas no tratamento a 500 °C selecionou-se os materiais assim tratados para serem avaliados quanto a sua funcionalidade, especialmente na fotocatalise. Quanto ao material contendo zirconio obtido por Sol-gel, destacou-se a estabilidade da fase anatase do TiO_2 até 700 °C, cerca de 200 °C acima do observado para este óxido preparado individualmente pelo mesmo processo. Em ambos os processos de síntese notou-se que a adição do segundo óxido reduz a taxa de cristalização dos óxidos comparativamente ao processo de obtenção de cada um deles isoladamente. Os *bandgaps* dos compósitos desviaram levemente daquele obtido para o dióxido de titânio, com exceção dos materiais contendo óxido de cobre nos quais a extrapolação de Kubelka-Munk levou a *bandgaps* próximos dos valores conhecidos para este óxido. Em ensaios de descoloração da solução de azul de metileno as atividades fotocatalíticas dos compósitos preparados pelo processo Sol-gel STi500, STiZn500 e STiZr500 se mostraram comparáveis, com cerca de 99% de descoloração após 120 min de exposição. Porém, a maior taxa foi encontrada para este último compósito, cuja descoloração alcançou cerca de 71 % em 30 min de exposição sob lâmpada UVC - 254nm (9W). Os compósitos sintetizados pelo método Poliol apresentaram menor atividade fotocatalítica comparativamente àqueles sintetizados pelo método Sol-gel com menor teor do segundo óxido. Dentre estes o compósito PTiZr500 foi o que apresentou maior eficiência fotocatalítica alcançando cerca de 41 % de descoloração após 120 min sob a mesma exposição.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese de nanocompósitos. Nanocompósitos com matriz de TiO_2 . Método Sol-gel. Método Poliol. Fotocatálise heterogênea.

MODESTO JUNIOR, O. **Characterization and photocatalytic application of TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO E $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ oxides synthesized by the Sol-gel and Polyol processes.** 2018. 176f. Thesis (Doctor in Science and Technology of Materials) - UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2018.

ABSTRACT

The development of ceramic materials is a field of research whose results are extremely promising for technological applications. Particularly, in the case of nanostructured materials based on titanium oxide, there is a great potential for application in optoelectronic devices, as well as for photocatalysis processes, since it has a direct bandgap of 3.2 eV. In addition, the improvement of the optical properties through the interaction between oxides of different electronic bands has been studied by many authors. For this reason, nanostructured composites formed of two or more oxides, whose properties are distinct when isolated, have been synthesized together and characterized in order to evaluate possible synergistic interactions. In this work the $\text{TiO}_2 / \text{CuO}$, $\text{TiO}_2 / \text{ZnO}$ and $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ composites were prepared and characterized. The syntheses were carried out using the original Sol-gel method and the modified Polyol method, and both processes proved to be suitable for nanocomposites and nanoparticulate oxides. The polyol method produced composites formed of micrometric titanium dioxide particles coated with the second oxide, while the sol-gel process resulted in material composed of nanocrystalline aggregates with high mesoporosity. By X-ray diffraction of the powders gradually treated to 1000 °C it was observed that the formation and crystallization of the oxides occur at a higher temperature when the material is produced by the Sol-gel process. With the observation of the desired phases in the treatment at 500 °C

the materials thus treated were selected to be evaluated for their functionality, especially in photocatalysis. As for the zirconium containing material obtained by Sol-gel, the stability of the anatase phase of TiO_2 to 700 ° C was observed, about 200 °C above that observed for this oxide prepared individually by the same process. In both the synthesis processes it was noted that the addition of the second oxide reduces the rate of crystallization of the oxides compared to the process of obtaining each of them alone. The composite bandgap deviated slightly from that obtained for titanium dioxide, except for materials containing copper oxide in which the Kubelka-Munk extrapolation led to bandgaps close to known values for this oxide. In discoloration tests of the methylene blue solution the photocatalytic activities of the composites STi500, STiZn500 and STiZr500, prepared by the Sol-gel process, were shown to be comparable, with about 99% discoloration after 120 min exposure. However, the highest rate was found for the latter composite, whose discoloration reached about 71% in 30 min exposure under UVC - 254nm (9W) lamp. The composites synthesized by the Polyol method had lower photocatalytic activity compared to those synthesized by the Sol-gel method with lower content of the second oxide. Among these, the PTiZr500 composite showed the highest photocatalytic efficiency reaching about 41% discoloration after 120 min under the same exposure.

KEYWORDS: *Synthesis of nanocomposites. Nanocomposites with TiO_2 matrix. Sol-gel method. Polyol Method. Heterogeneous photocatalysis.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Mecanismo de ação de um fotocatalisador sob luz de comprimento de onda adequado (MONTAGNER <i>et al.</i> , 2005).....	26
Figura 3.2: Formas alotrópicas do TiO ₂ e respectivos difratogramas. I/Ic – Fator de normalização dos difratogramas (<i>International Centre for Diffraction Data</i> , 2008).....	28
Figura 3.3: Diagrama de fase do óxido de titânio (Adaptado de LEICHTWEISS <i>et al.</i> , 2014, p. 6638). αTi (hcp): <i>hexagonal closed packing</i>	30
Figura 3.4: Defeitos na estrutura de TiO ₂ (NOWOTNY, <i>et al.</i> 2008).	31
Figura 3.5: Estruturas cristalinas dos óxidos Cu ₂ O (cúbica) e CuO (monoclínica). (OKU <i>et al.</i> , 2011).....	38
Figura 3.6: Modelo da estrutura wurtzita do ZnO com destaque para a coordenação tetragonal (WANG, 2004. p. 831).	40
Figura 3.7: Estruturas cristalinas do ZrO ₂ em função da temperatura. O zircônio e o oxigênio são representados pelas esferas cinzas e vermelhas respectivamente (GALLINO <i>et al.</i> , 2011. p. 17667).	42
Figura 3.8: Classificação de nanocompósitos cerâmicos (SANTOS, 2014. p. 6).	45
Figura 3.9: Reação de hidrólise do alcoóxido precursor do dióxido de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).	48
Figura 3.10: Reações de condensação do alcoóxido precursor do gel de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).	49
Figura 3.11: Reação de policondensação que forma o gel de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).	50
Figura 3.12: Produção de materiais cerâmicos pelo método Sol-gel (LEONEL, 2010).....	51
Figura 3.13: Reações iniciais de síntese do TiO ₂ pelo Método Poliol (Adap. de LO, <i>et al.</i> 2011, p. 676).	54
Figura 3.14: Reações de condensação e policondensação em síntese por método Poliol (Adap. de LO <i>et al.</i> , 2011, p. 677).	55
Figura 4.1: Fluxograma de obtenção, pelo método Sol-gel, do TiO ₂ – Rota A, e dos nanocompósitos formados por TiO ₂ com adição de 5% _{at.} de Cu, Zn e Zr – Rota B.	58

Figura 4.2: Etapas da síntese pelo processo Sol-gel: (a) sol de TiO_2 após agitação; (b) gel seco de TiO_2 [1], $\text{TiO}_2 + \text{Cu}$ [2], $\text{TiO}_2 + \text{Zn}$ [3], e $\text{TiO}_2 + \text{Zr}$ [4].	59
Figura 4.3: Fluxograma do processo de síntese pelo método Poliol.....	60
Figura 4.4: Informações sobre o corante azul de metileno (Adap. de TAYADE, et al., p. 10263, 2009).	67
Figura 4.5: Croqui do reator para fotocatalise heterogênea do azul de metileno.	67
Figura 5.1: Evolução estrutural do gel de titânio STi entre 100 e 700°C.....	71
Figura 5.2: Evolução estrutural do gel de titânio e cobre STiCu entre 100 e 700°C.....	72
Figura 5.3: Evolução estrutural do gel de titânio e zinco STiZn entre 100 e 700°C.....	73
Figura 5.4: Evolução estrutural do gel de titânio e zircônio STiZr entre 100 e 700°C.....	74
Figura 5.5: Evolução estrutural do pó PTi obtido a partir do isopropóxido de titânio entre 100 e 700°C.	76
Figura 5.6: Evolução estrutural do pó PCu obtido a partir do sal de cobre entre 100 e 700°C.....	77
Figura 5.7: Evolução estrutural do pó PZn obtido a partir do sal de zinco entre 100 e 600°C.....	78
Figura 5.8: Evolução estrutural do pó PZr obtido a partir do sal de zircônio entre 100 e 600°C.....	79
Figura 5.9: Evolução estrutural do composto de titânio e cobre PTiCu entre 100 e 600 °C.....	82
Figura 5.10: Evolução estrutural do composto de titânio e zinco PTiZn entre 100 e 600 °C.....	83
Figura 5.11: Evolução estrutural do composto de titânio e zircônio PTiZr entre 100 e 700 °C.....	84
Figura 5.12: Difractogramas dos materiais preparados pelo método Sol-gel após terem sido submetidos a análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.	86
Figura 5.13: Difractogramas dos materiais preparados pelo método Poliol após terem sido submetidos a análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.	87
Figura 5.14: Difractogramas dos materiais preparados pelo método Poliol após terem sido submetidos à análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.	88
Figura 5.15: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti.	

.....	93
Figura 5.16: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Cu.	94
Figura 5.17: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Zn.....	95
Figura 5.18: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Zr.	96
Figura 5.19: Painel comparativo dos DTA dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel.....	97
Figura 5.20: Painel comparativo dos TGA dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel.....	98
Figura 5.21: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti. ..	99
Figura 5.22: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Cu.	100
Figura 5.23: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Zn.	102
Figura 5.24: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Zr.	103
Figura 5.25: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Cu.	104
Figura 5.26: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Zn.....	106
Figura 5.27: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Zr.	107
Figura 5.28: Painel comparativo dos DTA dos materiais isolados sintetizados pelo método Poliol.	108
Figura 5.29: Painel comparativo dos DTA dos compósitos sintetizados pelo método Poliol.	108
Figura 5.30: Painel comparativo dos TGA dos materiais isolados sintetizados pelo método Poliol.	109
Figura 5.31: Painel comparativo dos TGA dos compósitos sintetizados pelo método Poliol.	109
Figura 5.32: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C: STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500. A barra corresponde a 100 nm.	111

Figura 5.33: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C: PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500. A barra corresponde a 100 nm.....	113
Figura 5.34: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C: PTiCu500, PTiZn500, PTiZr500. A barra corresponde a 100 nm.....	114
Figura 5.35: Curvas de histerese obtidas por BET para o óxido de titânio e para o óxido de titânio contendo Cu, Zn e Zr, após tratamento a 500 °C.	116
Figura 5.36: Distribuição de tamanho de poros obtida por BET para o óxido de titânio e para o óxido de titânio contendo Cu, Zn e Zr, após tratamento a 500 °C.....	116
Figura 5.37: Curvas de histerese de BET para os óxidos individuais preparados por Poliol.....	118
Figura 5.38: Distribuição de tamanho de poros para os materiais preparados separadamente pelo método Poliol.....	119
Figura 5.39: Curvas de histerese de BET obtidas para o caso da síntese apenas com titânio e para os materiais preparados em síntese conjunta pelo método Poliol.	121
Figura 5.40: Distribuição de tamanho de poros obtida para o óxido de titânio e para os nanocompósitos preparados em síntese conjunta pelo método Poliol.	121
Figura 5.41: Efeitos de absorção e de espalhamento da luz em materiais particulados (Adap. de BERCOVICH <i>et al.</i> 1991. p. 123).	124
Figura 5.42: Absorbância do porta-amostra em função do comprimento de onda.....	125
Figura 5.43: Espectros de absorbância dos materiais preparados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C.	125
Figura 5.44: Espectros de absorbância dos materiais preparados pelo método Poliol e tratados a 500°C.	127
Figura 5.45: Espectros de absorbância dos materiais produzidos pelo método Poliol e tratados a 500°C por 30 min.	128
Figura 5.46: Espectros de absorbância dos compósitos produzidos pelo método Sol-gel e pelo Poliol e tratados a 500°C por 30 min.....	129
Figura 5.47: Curvas Kubelka-Munk dos compósitos sintetizados por ambos os métodos Sol-gel e Poliol após tratamento térmico.....	132
Figura 5.48: Curvas Kubelka-Munk dos compósitos sintetizados por Poliol após tratamento térmico a 500 °C.	134

Figura 5.49: (a) Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente para partículas de ZnO trituradas por diversos períodos de tempo. (b) Decréscimo do <i>bandgap</i> com o inverso do tamanho da partícula. (Fonte: DUTTA <i>et al.</i> , 2007).....	136
Figura 5.50: Espectros Raman para os óxidos de titânio obtidos pelos métodos (a) Sol-gel e (b) Poliol, ambos tratados termicamente a 500 °C por 30 min. ..	137
Figura 5.51: Espectros Raman dos xerogéis STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500, tratados termicamente a 500 °C.....	139
Figura 5.52: Espectros Raman de materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500, PCu500 e PTiCu500, tratados a 500 °C.	140
Figura 5.53: Espectros Raman de óxidos de cobre II. Em (i) influência do tamanho dos cristalitos: (a), (b) e (c) respectivamente 10 nm, 30 nm e maiores que 100 nm. Em (ii) influência do comprimento de onda: (a) e (b) cristalitos de 10 nm, (c) e (d) cristalitos maiores que 100 nm (Xu <i>et al.</i> , 1999, p. 414).....	141
Figura 5.54: Espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500, PZn500 e PTiZn500.....	142
Figura 5.55: Modos Raman ativos para o ZrO ₂ tetragonal (NAUMENKO <i>et al.</i> , 2008. p. 123).....	144
Figura 5.56: Espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500 e PTiZr500.....	145
Figura 5.57: Espectro de infravermelho para (a) glicolato de titânio, (b) bastões de TiO ₂ , (c) e (d) crisântemos de TiO ₂ /C e TiO ₂ , respectivamente (LI <i>et al.</i> , 2009).....	146
Figura 5.58: Espectros de infravermelho obtidos para os xerogéis STi (sem tratamento térmico) e STi500, bem como dos pós PTi (sem tratamento térmico) e PTi500. A notação (e) e (d) foi usada para indicar estiramento e deformação, respectivamente.....	149
Figura 5.59: Espectros de infravermelho obtidos para STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500.....	150
Figura 5.60: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PCu500 e PTiCu500.....	151
Figura 5.61: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PZn500 e PTiZn500.	152
Figura 5.62: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PZr500 e PTiZr500.	153
Figura 5.63: Atividade fotocatalítica registrada para o STi500 e para os compósitos, STiCu500, STiZn500 e STiZr500 na descoloração do corante azul de metileno.	155

Figura 5.64: Recombinação elétron-buraco na atividade fotocatalítica do TiO ₂ (BRANDÃO, 2008, p. 2).....	156
Figura 5.65: Atividade fotocatalítica registrada para PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500 na descoloração do corante azul de metileno.	158
Figura 5.66: Atividade fotocatalítica registrada para o PTi500 e para os compósitos, PTiCu500, PTiZn500 e PTiZr500 na descoloração do corante azul de metileno.	159
Figura A1.1: Difratoograma de raios X do TiO ₂ , Anatase (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-477).....	176
Figura A1.2: Difratoograma de raios X do TiO ₂ , Rutila (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-551).....	176
Figura A1.3: Difratoograma de raios X do TiO ₂ , Brookita (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 15-875).....	177
Figura A1.4: Difratoograma de raios X do CuO, Tenorita (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-661).....	177
Figura A1.5: Difratoograma de raios X do Cu ₂ O, Cuprita (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-667).....	178
Figura A1.6: Difratoograma de raios X do Cu, metálico (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-836).....	178
Figura A1.7: Difratoograma de raios X do ZnO, Zincita (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-664).....	179
Figura A1.8: Difratoograma de raios X do ZnTiO ₃ , Eandrewsita (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 26-1500).....	179
Figura A1.9: Difratoograma de raios X do ZnTiO ₃ , (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 39-190).....	180
Figura A1.10: Difratoograma de raios X do ZrO ₂ (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 27-997).....	180
Figura A1.11: Difratoograma de raios X do ZrO ₂ (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 14-534).....	181
Figura A1.12: Difratoograma de raios X do ZrO ₂ – Baddeleyta (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 7-343).....	181
Figura A1.13: Difratoograma de raios X do (TiZr)O ₂ , Srilankita (Oxford Cryosystems. <i>Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 35-584).....	182

Figura A1.14: Difratoograma de raios X do ZrTiO_4 , (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 34-415).	182
Figura A2.1: Espectro EDS de STi500.	183
Figura A2.2: Espectro EDS de STiZn500.	183
Figura A2.3: Espectro EDS de STiZr500.	183
Figura A2.4: Espectro EDS de PTi500.	184
Figura A2.5: Espectro EDS de PCu500.	184
Figura A2.6: Espectro EDS de PZn500.	184
Figura A2.7: Espectro EDS de PZr500.	185
Figura A2.8: Espectro EDS de PTiZn500.	185
Figura A2.9: Espectro EDS de PTiZr500.	185
Figura A3.1: Tipos de isotermas de adsorção de nitrogênio (THOMMES <i>et al.</i> , 2015. p. 1058).	187
Figura A3.2: Tipos de curvas de histerese (THOMMES <i>et al.</i> , 2015. p. 1060).	188
Figura A3.3: Representação esquemática de uma partícula porosa. (a) poro fechado, (b, c, d, e, f, g) poros abertos (ROUQUEROL <i>et al.</i> , 1994, p. 1743).	190

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Algumas características do dióxido de titânio (TiO ₂)	29
Tabela 5.1: Estimativa, pela Equação de Scherrer, do tamanho médio dos domínios cristalinos dos pós preparados por Sol-gel e Poliol, tratados a 500-600 °C por 30 min.	91
Tabela 5.2: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C.....	117
Tabela 5.3: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados separadamente pelo método Poliol e tratados a 500 °C.....	120
Tabela 5.4: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C.	122
Tabela 5.5: Área superficial dos materiais sintetizados tanto por Sol gel quanto por Poliol.....	135
Tabela 5.6: <i>Bandgap</i> dos materiais sintetizados tanto por Sol gel quanto por Poliol.	135
Tabela. A3.1: Classificação dos poros em função do seu diâmetro (Φ).....	191
Tabela A4.1: Bandas de absorção nos espectros de infravermelho dos materiais sintetizados por ambos os métodos.	192

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
2.	OBJETIVOS.....	24
2.1	Objetivos específicos	24
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	Dióxido de titânio.....	25
3.1.1	Formas cristalinas do dióxido de titânio	28
3.1.2	Defeitos intrínsecos e extrínsecos do TiO ₂	30
3.1.3	Estudos da interação com outros óxidos.....	33
3.2	Óxidos de cobre	38
3.3	Óxido de zinco	39
3.4	Óxido de zircônio	41
3.5	Compósitos cerâmicos	43
3.6	Métodos Sol-gel e Poliol para síntese de óxidos e compósitos.....	47
3.6.1	O método Sol-gel	47
3.6.2	O método Poliol.....	52
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Síntese pelo método Sol-gel	56
4.2	Síntese pelo Método Poliol.....	59
4.3	Notação para descrição dos materiais sintetizados	62
4.4	Técnicas de Caracterização	63
4.5	Avaliação de funcionalidade: aplicação fotocatalítica	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Análise por Difração de Raios X	69
5.2.1	Tamanho médio dos cristalitos.....	89
5.2	Análises térmicas: DTA e TGA.....	92
5.3	Microscopia eletrônica de varredura	109
5.4	Determinação da área superficial.....	115
5.5	Espectroscopia UV-Vis-NIR por refletância difusa	123
5.5.1	<i>Bandgaps</i> por Kubelka-Munk	130
5.6	Espectroscopia Raman	137
5.7	Espectroscopia de Infravermelho	146
5.8	Avaliação de atividade fotocatalítica	154
6.	CONCLUSÃO	161
	REFERÊNCIAS	161
	APÊNDICE A1 – Fichas cristalográficas	176
	APÊNDICE A2 – Espectroscopia EDS.....	183

APÊNDICE A3 – Método BET	186
A3.1 Área superficial e porosidade	190
APÊNDICE A4 – Tabela de absorbâncias no infravermelho	192

1. INTRODUÇÃO

A obtenção e as propriedades que tornam o dióxido de titânio importante para inúmeras aplicações foram evidenciadas por Akira Fujishima e Kenichi Honda em seu artigo na revista *Nature* em 1972, no qual o dióxido foi utilizado como anodo em uma célula fotoeletroquímica para decomposição de água (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Desde então, muitos foram os trabalhos realizados com o intuito de avaliar o desempenho deste óxido para novas aplicações. E, nestes estudos, dentre as variáveis trabalhadas visando a eficiência do material, destacou-se a técnica de síntese utilizada na sua preparação. Li *et al.* (2009) citam que este óxido pode ser sintetizado por diversos métodos, tais como: Sol-gel, Hidrotérmica, Evaporação térmica, Deposição térmica, Hidrólise oxidativa anódica e também por Poliol. Qualquer um desses processos pode produzir o TiO_2 , porém, características como a morfologia e tamanho das partículas, ou o crescimento preferencial em determinados planos cristalinos, dependem fortemente do processo utilizado para sua preparação (YU *et al.*, 2007).

Dentre os trabalhos publicados visando a investigação das diferentes morfologias do TiO_2 , pode-se citar Zhang e Li (2007), que obtiveram nanofibras de TiO_2 por meio do Processo Hidrotérmico. Ou o trabalho de Sekino (2010), que utilizou um método denominado Processo Químico a Baixa Temperatura no qual o precursor é mantido em ebulição em solução altamente alcalina, visando a formação de nanotubos deste óxido. Tem-se ainda que Shirke *et al.* (2011) caracterizaram nanopartículas de TiO_2 preparadas pelo Método Sol-gel, e Uekawa *et al.* (2012) sintetizaram nanopartículas de alta área superficial por

via do Método Poliol.

Porém, posteriormente, observou-se que o aperfeiçoamento das propriedades do material poderia ser alcançado, também, por meio da interação mútua entre dois óxidos, semicondutores ou não. Esta condição é propiciada, por exemplo, pela deposição de heteroestruturas de filmes finos. Nestas estruturas, a área de interface entre os materiais é o fator determinante das propriedades do dispositivo, visto que o volume é comparativamente muito pequeno e, conseqüentemente, de pequena influência (WU *et al.*, 2013 e HELAÏLI *et al.*, 2009).

A condição de alta área interfacial entre dois materiais poderia, a princípio, ser contemplada também pela confecção *in situ* (conjunta) de sólidos particulados extremamente finos, constituídos dos dois compostos. Este tipo de material, os nanocompósitos, tem sido estudado por muitos pesquisadores, visando diferentes objetivos e aplicações. Saravanan *et al.* (2015A) estudaram nanocompósitos formados por ZnO/CdO para aplicações na descoloração de corantes, em efluentes têxteis por fotocatalise, e também ácido úrico, por reação eletroquímica avaliada por voltametria cíclica. O mesmo grupo também avaliou a inserção de prata no nanocompósito de ZnO/CdO para aplicação fotocatalítica e também em poluentes de efluentes têxteis (SARAVANAN, *et al.*, 2015B), obtendo alta eficiência na descoloração dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em ambas as situações.

Nanocompósitos formados por óxidos metálicos e polímeros também estão sendo estudados. Faria *et al.* (2017) sintetizaram nanocompósitos de óxidos de grafeno e prata com o objetivo de prevenir a aderência bacteriana e, conseqüente, formação de biofilmes sobre membranas para osmose. A

aplicação do nanocompósito na membrana de osmose inativou até 80% das *Pseudomonas aeruginosas*, em sua superfície, mostrando-se eficiente no controle da formação de biofilmes desses organismos.

Irimpan *et al.* (2008a) oferece uma explicação para o aumento da eficiência observada nos compósitos: a redução do *bandgap*. Nos compósitos formados por óxidos semicondutores, essa redução pode ocorrer por dois fenômenos: deslocamento da parte superior da banda de valência ou da parte inferior da banda de condução. Ambos promovidos pela interação entre os óxidos, a qual seria responsável pela inserção de grande número de níveis discretos de energia, formando bandas adjacentes às já existentes. Esses autores afirmam ainda que a interação entre os óxidos pode promover aumento da concentração dos portadores de carga e também adiamento da sua recombinação.

Para este estudo, foram sintetizados nanocompósitos formados pela associação do óxido de titânio com óxido de cobre, óxido de titânio com óxido de zinco e óxido de titânio com óxido de zircônio. A seleção dos óxidos, que juntamente com o óxido de titânio formaria os nanocompósitos, se deu pelos *bandgaps* desses óxidos: 2,0 eV (CuO), 3,3 eV (ZnO) e 5,7 eV (ZrO₂); respectivamente, menor, próximo e maior que o *bandgap* do TiO₂ (3,2 eV). Os nanocompósitos foram sintetizados por dois processos distintos Sol-gel e Poliol, escolhidos pela simplicidade do método e por gerarem os óxidos nas fases cristalinas desejadas, mesmo que após tratamento térmico.

Acreditava-se que as diferenças nos *bandgaps* dos óxidos individuais poderiam influenciar benéficamente a absorção de luz na faixa visível do espectro, gerando um aumento na densidade dos portadores de carga, em

particular o nanompósito com cobre, já que este é o único dentre os três que confere cor ao material final. Isto poderia resultar num incremento na ação fotocatalítica do nanocompósito.

Por outro lado, a própria presença dos metais selecionados para compor os nanocompósitos juntamente com o óxido de titânio, bem como as diferenças dos raios iônicos dos pares metálicos que formariam os nanocompósitos, poderiam ser fatores de geração de defeitos. O que poderia resultar em cristalitos menores, com superfície mais irregular e, por consequência, em uma área superficial específica maior, o que também poderia gerar um incremento na atividade fotocatalítica.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho aqui apresentado foi realizar a síntese e avaliar possíveis interações entre o dióxido de titânio com óxidos de cobre, de zinco e de zircônio, em compósitos binários (TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$), através da análise de propriedades ópticas e estruturais resultantes, em comparação com as propriedades de cada um dos seus componentes individuais.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Realizar a síntese dos nanocompósitos TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, bem como os possíveis óxidos individuais, por meio de dois métodos: Sol-gel e Poliol;
- Relacionar diferenças entre as características morfológicas, dimensionais ou estruturais de cada material produzido com o respectivo método de síntese;
- Avaliar as propriedades microestruturais e ópticas dos materiais sintetizados;
- Avaliar uma possível funcionalidade das associações obtidas com a síntese dos compósitos na descoloração de um corante orgânico, o azul de metileno, por fotocatalise heterogênea.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material muito versátil, tendo diversas funcionalidades para as mais diversas aplicações dentro das mais diferentes áreas da tecnologia. Algumas das suas melhores propriedades são empregadas nos dispositivos ópticos e em processos catalíticos.

Sua mais antiga utilização foi como pigmento branco para tintas e outros artefatos. Porém, ao ser reconhecido como semicondutor, passou-se a visualizar muitas outras aplicações, tais como na fotocatalise e na geração de energia fotovoltaica.

O semicondutor típico possui um *bandgap* que permite a transferência dos elétrons de sua banda de valência para a banda de condução por meio da absorção de energia, a qual pode advir de radiação eletromagnética da faixa adequada de comprimento de onda. A energia do *bandgap* do TiO_2 é de aproximadamente 3,2 eV, logo, a incidência de luz com comprimentos de onda abaixo de 387nm pode excitar elétrons da banda de valência e fazê-los migrar para a banda de condução (MONTAGNER *et al.*, 2005).

Este *bandgap* proporciona excelente função fotocatalisadora em reações de desinfecção de água e de gás, além de facilitar a reação de redução de toxicidade e de mineralização de moléculas orgânicas, quando submetido à luz ultravioleta ou faixas próximas dentro do espectro solar (NOGUEIRA *et al.*, 1998; UEKAWA *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2009).

Nestas condições, este fotocatalisador atua, simultaneamente, como

agente oxidante e agente redutor. O alto poder oxidante das lacunas deixadas na banda de valência, com a saída de elétrons, promove a oxidação de moléculas adsorvidas em sua superfície. Enquanto, na banda de condução a oferta de elétrons promove a redução de íons de outros compostos que estejam nas proximidades (MONTAGNER *et al.*, 2005).

A Fig. 3.1 ilustra a excitação do semicondutor TiO_2 quando irradiado com luz de comprimento de onda menor que 387 nm, e apresenta as reações mais comuns que podem ocorrer em sua superfície. Dentre essas reações, pode-se observar a redução de oxigênio molecular tornando-o íon superóxido, que pode chegar a peróxido dependendo da oferta de hidrogênio no meio. Nota-se também a possibilidade de oxidação de moléculas orgânicas (representadas por R), de moléculas de água ou ainda íons hidroxila, promovendo a produção de radicais orgânicos ou radicais hidroxilas. Nestes casos, os produtos resultantes possuem alto poder oxidante. Por isso, a eficiência desse semicondutor em processos fotocatalíticos, visando mineralização de compostos orgânicos.

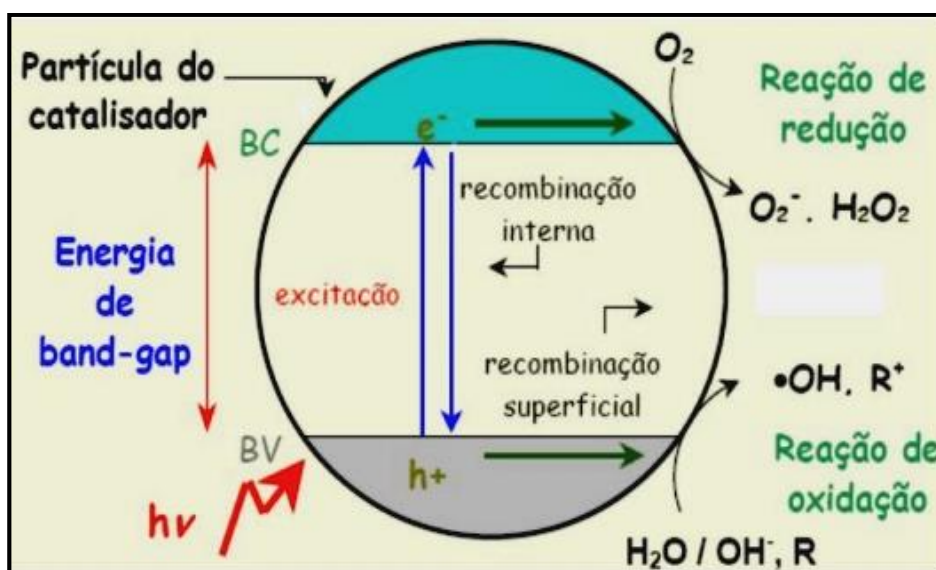
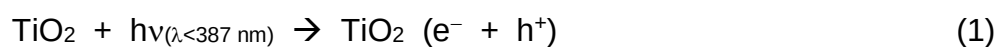


Figura 3.1: Mecanismo de ação de um fotocatalisador sob luz de comprimento de onda adequado (MONTAGNER *et al.*, 2005).

Valente *et al.* (2005) elencaram uma série de reações que resultam na produção de espécies oxidantes como: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), íons superóxido (O_2^-), hidroperoxila (HO_2^-) e hidroxila (OH^-), e, ainda, radicais livres hidroxila ($\bullet OH$) e orgânicos ($\bullet R$), os quais podem explicar a ação fotocatalítica do TiO_2 na oxidação de compostos orgânicos, podendo degradá-los parcialmente ou até mineralizá-los.

Os mesmos autores acima descrevem, ainda, os mecanismos que podem ocorrer quando o semicondutor absorve a energia da radiação eletromagnética. A equação (1) descreve a migração de um elétron da banda de valência para a de condução quando o semicondutor é irradiado de modo a permitir que este atue simultaneamente como agente oxidante e redutor. A equação (2) descreve a sequência inversa, quando ocorre a recombinação lacuna-elétron ($h^+ + e^-$) e a liberação de calor.

Ambos os efeitos podem ser utilizados em células solares para gerar energia elétrica, bastando, para isto, que o dispositivo promova o carreamento dos elétrons da banda de condução, através de um circuito externo, para a banda de valência, num processo cíclico.



Outrossim, Montagner *et al.* (2005) apresentam uma série de razões para se trabalhar com o TiO_2 em processos fotocatalíticos, sendo que as mesmas características também são válidas para processos fotovoltaicos:

- Alta fotossensibilidade;
- Natureza não tóxica;
- Valor de *bandgap* ideal para utilização com radiação UV;

- Elevada estabilidade química;
- Empregado normalmente à temperatura e pressão ambientes;
- Custo relativamente baixo.

3.1.1 Formas cristalinas do dióxido de titânio

Este óxido pode se apresentar em três formas cristalográficas distintas: anatase, rutila e bruquita, cujas estruturas cristalinas são mostradas na Fig.

3.2. Embora as três formas ocorram naturalmente, a bruquita é de difícil síntese, e as formas anatase e rutila podem ser sintetizadas sem dificuldade, a partir de cloretos ou alcóxidos de Ti (IV).

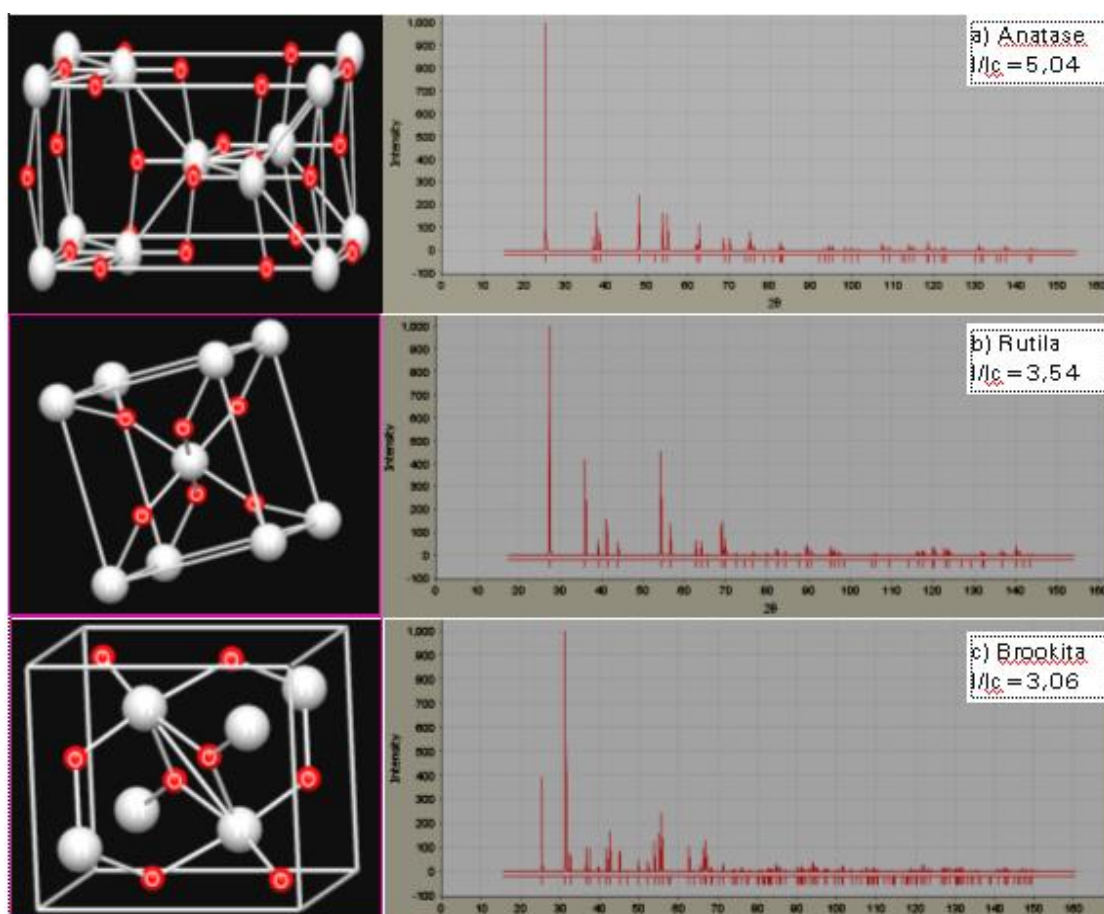


Figura 3.2: Formas alotrópicas do TiO₂ e respectivos difratogramas. I/I_c – Fator de normalização dos difratogramas (*International Centre for Diffraction Data*, 2008).

Viana (2011) explica que as fases anatase e bruquita são formas metaestáveis e, por isso, podem se transformar em rutila através de tratamento térmico, uma vez que esta é uma forma termodinamicamente mais estável. Porém, Sauer (2006) afirma que a fase anatase é cineticamente favorecida em processos de síntese conduzidos em temperaturas abaixo de 600 °C.

A Tabela 3.1 resume algumas características das diversas formas alotrópicas do TiO₂.

De acordo com D. Bersani, este óxido ainda apresenta sensibilidade à umidade e ao oxigênio. Além disso, sua alta constante dielétrica permite sua utilização em capacitores ultrafinos (BERSANI *et al.* 1998).

Tabela 3.1: Algumas características do dióxido de titânio (TiO₂)

Estrutura cristalina	Anatase	Rutila	Bruquita
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Parâmetros de rede (Å)	a = 3,78 b = 3,78 c = 9,51	a = 4,59 b = 4,59 c = 2,96	a = 9,16 b = 5,43 c = 5,13
Densidade (g/cm³)	3,90	4,27	4,13
Volume molar (cm³/mol)	20,519	18,817	19,393
Índice de refração (580 nm)	2,53	2,62	2,58
Microdureza (HK)	450	1000	--
Constante dielétrica (ε)	48	110	78

Adap. (BAPTISTA, 2012) e (OLIVEIRA, 2010).

Para Viana Neto (2006) a fase anatase, do TiO₂, é mais ativa fotocataliticamente que a fase rutila. Contudo, em ensaios para decomposição

de H_2S , a fase rutila apresentou melhores resultados. O autor escreve que o desempenho superior da fase anatase está diretamente relacionado à sua forma cristalina.

Xu *et al.* (2001) associam a eficiência do TiO_2 como sensores de gás e como eletrodo em baterias de íon lítio ao tipo de estrutura cristalina, da fase anatase desse óxido. Mas, também, atribuem essa eficiência à sua alta área superficial e à grande fração de volume e distribuição de poros.

3.1.2 Defeitos intrínsecos e extrínsecos do TiO_2

No diagrama de fases do sistema Ti-O, apresentado na Fig. 3.3, pode-se observar que o titânio e o oxigênio se combinam em diferentes razões para formar diferentes óxidos.

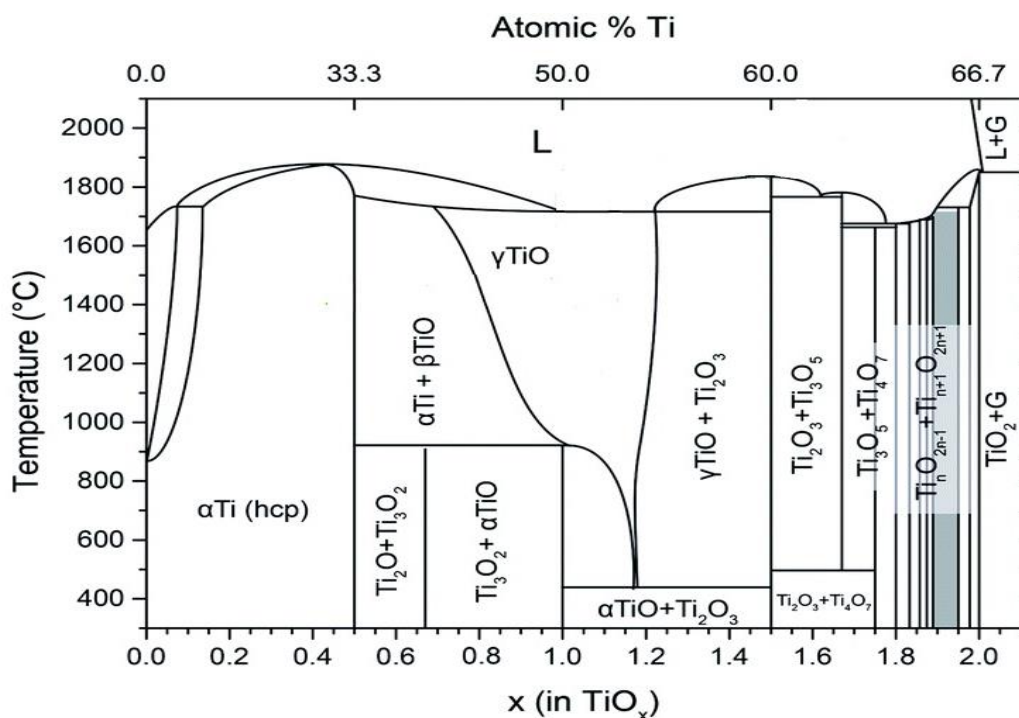
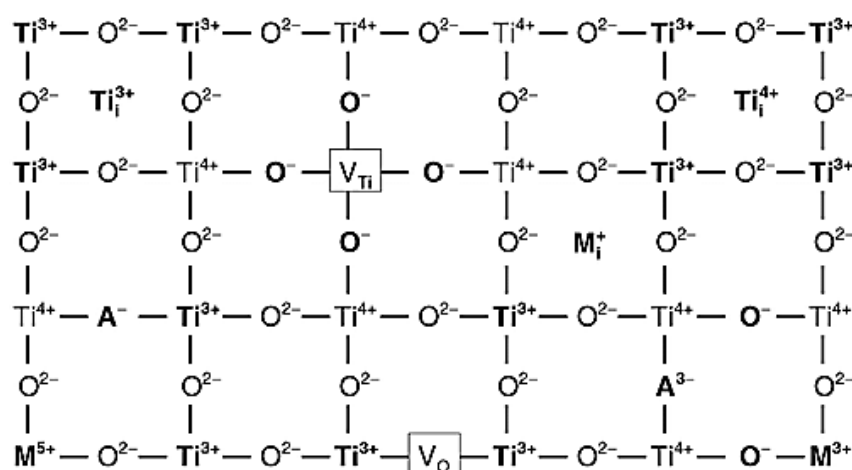


Figura 3.3: Diagrama de fase do óxido de titânio (Adaptado de LEICHTWEISS et al., 2014, p. 6638). αTi (hcp): *hexagonal closed packing*.

A área em destaque na Fig. 3.3 mostra as chamadas fases de Magnéli, formada por compostos não estequiométricos ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ - $\text{Ti}_{n+1}\text{O}_{2n+1}$).

Mills *et al.* (2003) descrevem o dióxido de titânio como um óxido não estequiométrico, devido à grande quantidade de defeitos que esse composto pode suportar (Fig. 3.4). Considerando esta característica, é sugerido que a fórmula química mais adequada para o óxido seria TiO_{2-x} , onde x é determinado pela concentração de defeitos na rede cristalina.

Nowotny (2008) elaborou o esquema, apresentado na Fig. 3.4, para representar alguns defeitos intrínsecos e extrínsecos que podem surgir na síntese de óxidos de titânio, dependendo do método e do tratamento pós-síntese. No esquema, pode-se observar defeitos como: vacâncias de oxigênio e de titânio; titânio intersticial; defeitos eletrônicos; e defeitos devido à inserção de outros cátions ou ânions na rede cristalina ou nos espaços intersticiais.



Notação: O_o e Ti_{Ti} - representam, respectivamente, íons de oxigênio e titânio em suas posições previstas na rede cristalina; V_{O} e V_{Ti} - vacância de oxigênio e titânio, respectivamente; Ti^{3+} e O^- - defeitos eletrônicos; Ti_i^{4+} e Ti_i^{3+} - titânios intersticiais; M^{5+} , M^{3+} , M^+ , A^- e A^{3-} - inserção (na rede ou nos espaços intersticiais) de cátions diferentes de titânio e ânions diferentes de oxigênio.

Figura 3.4: Defeitos na estrutura de TiO_2 (NOWOTNY, et al. 2008).

Nowotny *et al.* (2007) demonstram, com as equações 3, 4 e 5, as possíveis configurações químicas de equilíbrio, capazes de gerar alguns dos defeitos citados na Fig. 3.4.



Onde: O_O e Ti_{Ti} - representam, respectivamente, íons de oxigênio e titânio em suas posições previstas na rede cristalina; V_O e V_{Ti} - vacância de oxigênio e titânio, respectivamente; e, Ti_i^{3+} - titânios intersticiais.

Dentro deste contexto, Na-Phattalung, *et al.* (2006) ressaltam que oxigênios intersticiais são improváveis, devido às altas energias de formação.

Pode-se, com relativa facilidade, incorporar metais de transição na rede cristalina ou nos interstícios do dióxido de titânio através de coprecipitação, impregnação e dissolução. Essa prática de incorporação de metais busca criar uma sinergia entre os elementos, aumentando a eficiência do material em processos que utilizam fotoconversão, como na fotocatalise (CARP *et al.*, 2004; BRANDÃO, 2008).

Para Carp *et al.* (2004) a inserção de metais de transição, dentre outros, tem como consequências:

- O aumento da absorção de luz da faixa visível do espectro;
- A elevação da área superficial do óxido;
- A modificação das interações nos processos de superfície;
- O crescimento da taxa de transferência de carga interfacial.

Nowotny (2008) citou que a adição de Fe^{3+} e Cr^{3+} ao TiO_2 influencia o tempo de recombinação dos portadores de carga. Segundo o pesquisador, este

intervalo de tempo no TiO_2 é de 30 ns. Enquanto, com a adição dos citados íons, o tempo de recombinação passaria para minutos ou até horas.

Como explicou Carp *et al.* (2004), a incorporação desses íons introduz níveis intermediários, próximos à banda de valência do TiO_2 , o que proporciona a absorção de fótons da faixa visível do espectro eletromagnético no intervalo entre 400 e 650 nm.

Para Dulub *et al.* (2007) a criação de vacâncias de oxigênio introduz, dentro do *bandgap* do TiO_2 , níveis com aproximadamente 0,8 eV abaixo da banda de condução.

A influência das vacâncias de titânio sobre a estrutura eletrônica ainda é uma incógnita. Porém, há indícios de que essas vacâncias criariam níveis aceitadores próximos ao topo da banda de valência (BRANDÃO, 2008).

Assim, pode-se afirmar que as propriedades elétricas e ópticas do dióxido de titânio são dependentes da concentração e do tipo de defeito nele encontrados. Entretanto, a forma como interagem entre si e com a rede ainda não está completamente elucidada. Isto dificulta uma análise que busque correlacioná-los adequadamente com as propriedades observadas no material, como relata Brandão (2008).

3.1.3 Estudos da interação com outros óxidos

Em trabalho anterior, Modesto Jr. *et al.* (2013) observaram que a adição de metais de transição, tais como ferro, prata e paládio pode intensificar a atividade do óxido de titânio como fotocatalisador em processo de desinfecção do ar.

O aumento da atividade fotocatalítica também foi comprovado por Vohra *et al.* (2006) em ensaios utilizando TiO₂ P25¹ dopado com 2% de prata foto reduzida. Para isso, foi montado um filtro por meio da impregnação da pasta do catalisador sobre cortes de tecido que eram irradiados com luz UV enquanto atuavam sobre diversas culturas de bactérias e de vírus. Nos ensaios realizados com o TiO₂ P25 foram necessárias exposições de 24h, 60 min, 45 min, 48 min e 10 min para a completa eliminação de *B. cereus*, *E. coli*, *S. aureus*, *A. niger*, e vírus bacteriófagos MS2, respectivamente. Enquanto, utilizando-se o TiO₂ P25/2% Ag, foram necessários 10 min, 5 min, 5 min, 45 min e 2 min para a mesma ação sobre os mesmos organismos.

Na literatura, encontra-se que a modificação das propriedades devido à inserção de elemento químico ou proximidade de outro óxido pode estar relacionada à redução do *bandgap* do semiconductor, facilitando a transferência de elétrons entre as bandas de valência e de condução (KONDO *et al.*, 1991), ou devido à redução da taxa de recombinação elétron-lacuna (COLMENARES *et al.*, 2006). Outros atribuem o aperfeiçoamento das propriedades, simplesmente, ao aumento da área superficial do material resultante (VALENTE *et al.*, 2005).

Wang *et al.* (2009) citam que diversos estudos já foram realizados envolvendo interação do óxido de titânio com diferentes cátions (Fe, Cr, Co, Mo, W e V), sempre com o objetivo de incrementar a ação fotocatalítica ou fotocondutiva. De forma geral, busca-se obter um material mais complexo, cujas propriedades de absorção do espectro solar ocorra de maneira mais

¹ TiO₂ P25 é um compósito comercial da empresa Evonik Industries formado pelas fases anatase e rutila do TiO₂ na proporção de 3:1. Um material considerado padrão, por muitos pesquisadores, para avaliação e comparação de reações fotocatalíticas (OHNO *et al.*, 2001).

intensa e em uma faixa mais extensa de comprimento de onda. Os mecanismos responsáveis por este aperfeiçoamento podem estar entre os citados por Carp *et al.* (2004): aumento da faixa de absorção de luz e ou da área superficial; modificação das interações nos processos de superfície; e crescimento da taxa de transferência de carga interfacial.

De acordo com Sasikala *et al.* (2009), na busca por maior eficiência fotocatalítica do TiO_2 na faixa visível do espectro eletromagnético, diversos pesquisadores utilizaram a adição de ânions como N, S, Cl e Br ou cátions como V, Cu, Sn, Fe e Cr a fim de reduzir o *bandgap* e, conseqüentemente, possibilitar maior aproveitamento da luz solar.

Entretanto, Sasikala *et al.* (2009) ressaltam que a adição desses elementos pode dar origem a níveis discretos de energia ou armadilhas, dentro do *bandgap* do TiO_2 , que aprisionam, temporariamente, elétrons, promovendo um efeito negativo no processo fotocatalítico. Por outro lado, se uma banda adjacente à banda de condução ou de valência do TiO_2 fosse criada por meio da adição de outro elemento (ânion ou cátion), ocorreria a transferência mútua de elétrons entre as bandas e ampliaria a ação fotocatalítica do material. Como exemplo, esses autores citam a adição de nitrogênio e explicam que os orbitais 2p desse elemento podem formar uma banda adjacente à banda de valência 2p do oxigênio, o que provocaria um estreitamento do *bandgap* do TiO_2 e o aumento da atividade fotocatalítica sob luz visível.

A outra forma de buscar o incremento da ação fotocatalítica ou fotocondutiva é adiar a recombinação dos portadores de carga, o par elétron-buraco, de forma a adiar sua recombinação. Os portadores formados durante a fotoexcitação do TiO_2 recombina-se em aproximadamente 10 ns. O que faz

com que somente uma fração deles sejam úteis para a fotorreação. Quando o TiO_2 interage com outro semicondutor de *bandgap* menor, os elétrons presentes na banda de condução deste podem ser transferidos para o segundo semicondutor e a taxa de recombinação decresce. Para avaliar essa teoria Sasikala *et al.* (2009) desenvolveram um estudo combinando TiO_2 com SnO_2 . De acordo com este estudo, óxidos mistos possuem melhor atividade fotocatalítica quando comparados ao TiO_2 puro, sintetizado pelo mesmo método. Porém, a eficiência decresce para proporções muito altas de SnO_2 .

Compósitos de nanoescala baseados no óxido titânio têm grande potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, visto que TiO_2 apresenta um *bandgap* de energia (banda direta) de 3,0 a 3,2 eV. Uma grande parte dos esforços no estudo desse óxido é focada em propriedades ópticas, porém outras propriedades, tais como elétricas e catalíticas, podem também ser modificadas pela interação com outros óxidos, assim como pela dimensão das partículas (IRIMPAN *et al.*, 2008a).

Além do exposto acima, nos últimos anos têm crescido significativamente o interesse na síntese, na caracterização e na aplicação de materiais semicondutores de dimensões coloidais para serem estudados como pontos quânticos (ALIVISATOS, 1996; IRIMPAN *et al.*, 2008a).

De acordo com Han *et al.* (1998), as propriedades de absorção e luminescência de partículas de TiO_2 , CdS e PbS podem ser facilmente sintonizáveis pela utilização de materiais apropriados como matriz. Nanocompósitos semicondutores podem oferecer o material básico para sistemas flexíveis e de cor sintonizável, nos quais os efeitos dos portadores de carga levam a propriedades ópticas únicas e dependentes das dimensões das

partículas (YANG *et al.*, 2011).

Neste trabalho, optou-se por estudar as interações entre o TiO_2 com o ZnO , CuO e o ZrO_2 .

O ZnO tem sido apontado como um óxido semicondutor do tipo n muito promissor, que oferece muitas vantagens, tais como baixo custo, não toxicidade e estabilidade química. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura é dedicada às propriedades elétrica e de fluorescência deste óxido dopado com diferentes elementos químicos, enquanto apenas alguns artigos descrevem o ZnO como matriz ou segunda fase em compósitos nanoparticulados ou filmes (HICHOU *et al.*, 2002). É possível que nanocompósitos formados entre TiO_2 e ZnO possam apresentar propriedades ópticas funcionais. O *bandgap* de energia deste óxido é estimado em 3,3 eV (STREHLOW *et al.*, 1973). Portanto, próximo do *bandgap* de energia do dióxido de titânio.

Já o CuO , um semicondutor importante para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos como células solares (RAY, 2001), foi objeto de um grande número de estudos no passado, sendo que as investigações realizadas se referem, principalmente, à sua síntese e suas propriedades ópticas (HO *et al.*, 1977; MILLER *et al.*, 1992). Este semicondutor possui *bandgap* de energia, banda direta, entre 2,0 e 2,6 eV. Poucos estudos sobre nanocompósitos com este óxido são encontrados na literatura.

O dióxido de zircônio, importante pelas suas propriedades piezoelétricas e dielétricas (Kumari *et al.*, 2009), possui um grande *bandgap* de energia, acima de 5,0 eV, e apresenta propriedades elétricas que costumam corresponder a de um isolante. A empresa Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.

Ltda (2012) relata que o óxido de zircônio é um composto muito estudado isoladamente e quando utilizado como compósito, em geral, é apenas para reforço das propriedades mecânicas e térmicas. El-Atab et al. (2017) mostram que é possível utilizar esse óxido para criar nano ilhas, formadas por deposição de camadas atômicas, formando armadilhas de baixa tensão em dispositivos de memória não volátil. Também foi divulgado seu papel como matriz adsorvente de defensivos agrícolas na etapa pós-colheita (UCLÉS, et.al., 2015). Funções na nanotecnologia também estão sendo divulgadas.

3.2 Óxidos de cobre

Com o cobre, é possível formar dois tipos de óxidos, Cu_2O e CuO , cujas estruturas cristalinas são mostradas na Fig. 3.5.

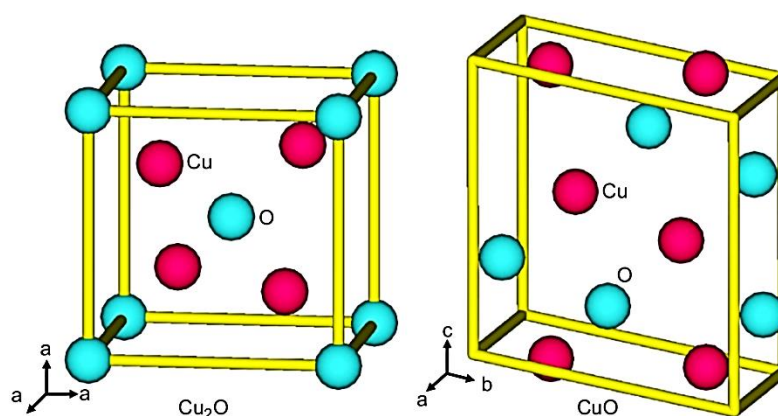


Figura 3.5: Estruturas cristalinas dos óxidos Cu_2O (cúbica) e CuO (monoclínica). (OKU et al., 2011).

Ambos os óxidos, Cu_2O e CuO , são semicondutores do tipo p com *bandgaps* diretos de aproximadamente 1,5 e 2,0 eV, e estruturas cristalinas cúbica e monoclínica, respectivamente (OKU et al., 2011).

O CuO , óxido de cobre II, também chamado de óxido cúprico, é alvo de

atenção de muitos pesquisadores por ser o membro mais simples da família dos compostos de cobre e apresentar potencial para aplicações em diversas áreas. Devido a seu *bandgap* estreito, são materiais interessantes para aplicações fotocatalíticas, fotovoltaica, fotocondutoras e em sensores de gás. Suas propriedades também são relacionadas à presença de supercondutividade, aos efeitos de correlação eletrônica e aos de dinâmica de spin (REN *et al.*, 2009).

Investigações feitas por Ogwu *et al.* (2007) revelaram que a transmissão óptica dos filmes produzidos com óxido de cobre, via síntese assistida por radio frequência, foi consideravelmente elevada para potências abaixo de 200 W. Isso demonstra que não só o método, mas também os parâmetros utilizados na síntese influenciam nas propriedades do material obtido. Neste mesmo estudo, também foi comprovado que a criação de defeitos na estrutura do filme pós síntese com tratamento da superfície por bombardeamento de íons melhora significativamente a condutividade elétrica.

Informações ainda limitadas apontam para possível atividade antimicrobiana de nanopartículas de CuO. Considerando-se que seu custo é menor que o da prata, que é de fácil associação com polímeros e é relativamente estável química e fisicamente; este óxido altamente iônico, pode ser um agente antimicrobiano valioso (REN *et al.*, 2009).

3.3 Óxido de zinco

O óxido de zinco, semelhante ao óxido de titânio, também é classificado como um semicondutor do tipo *n*. Possui um *bandgap* próximo de 3,3 eV e sua

estrutura cristalina é hexagonal, tipo wurtizita, como mostrado na Fig. 3.6.

Na medida em que os estudos avançam, este material ganha ainda mais interesse científico e tecnológico. Este óxido é de baixo custo, grande estabilidade química e não indica toxicidade (IRIMPAN *et al.*, 2008b).

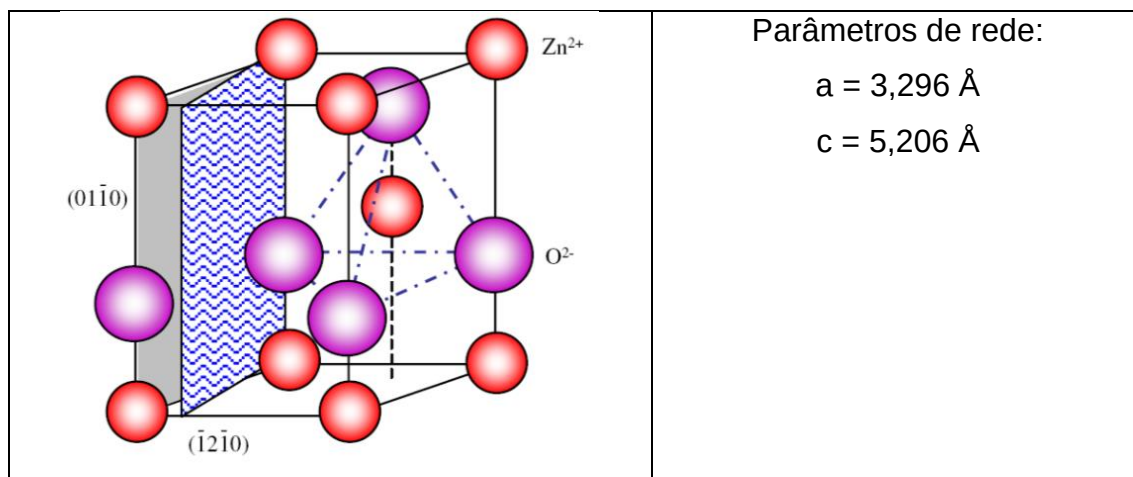


Figura 3.6: Modelo da estrutura wurtizita do ZnO com destaque para a coordenação tetragonal (WANG, 2004. p. 831).

Costa (2011) relatou que o óxido de zinco é um material interessante para a construção de dispositivos eletrônicos em escala nanoscópica, devido à alta mobilidade eletrônica em sua banda de condução. Outro fato relevante a respeito desse material, é que suas características podem ser alteradas pela dopagem, podendo atuar tanto como semicondutor do tipo *n*, como do tipo *p*.

Contudo, como ressaltam Dakhlaoui *et al.* (2009), para se obter óxidos com propriedades que tragam inovação ou melhoria de desempenho para novos dispositivos, deve-se controlar as características do material obtido, ou seja, sua estrutura e microestrutura.

O controle das características do produto final tem sido buscado por meio de diversos processos de síntese. Hong *et al.* (2006) elencam os mais comuns: Sol-gel, Poliol, microemulsão, decomposição térmica, sonoquímica,

síntese assistida por microondas, precipitação direta, entre outras.

Lin *et al.* (2007) relatam que esse óxido, quando em cristais de dimensões nanométricas, é mais suscetível aos efeitos de impurezas e defeitos que os de dimensões maiores. Fato associado à alta razão área superficial/volume, visto que defeitos de superfície são os responsáveis pelos diferenciais nas propriedades opto-eletrônicas.

O óxido de zinco exibe alta atividade óptica e luminescente e suas propriedades elétricas podem ser modificadas por interação com outros elementos (CAMPOS, 2006; DANTAS, 2008). O óxido é também proposto para utilização em células solares e processos de fotocatalise (HOSONO *et al.*, 2004; KRISHNAN *et al.*, 2005; DAKHLAOUI *et al.*, 2009).

3.4 Óxido de zircônio

Semelhante aos óxidos citados anteriormente, o ZrO_2 também é um óxido funcional. Kumari *et al.* (2009) citam seu emprego como catalisador ou suporte de catalisador em células de combustível, sensor de oxigênio, em dispositivos termo-luminescentes e como dosímetro UV, além das suas funções tradicionais como revestimento de proteção de espelhos, ou de barreira térmica, ou como biocerâmica. Ainda segundo Kumari *et al.* (2009), nanoestrutura de ZrO_2 tem sua importância na formulação de materiais piezoelétricos, eletro-óticos e dielétricos, sendo a sua estrutura cristalina de grande influência nas suas propriedades físicas e, portanto, no desempenho destes dispositivos.

O óxido de zircônio é classificado como um semicondutor de largo

bandgap, 5,7 eV, tornando-se mais condutor com o aumento da temperatura (GALLINO *et al.*, 2011). Porém, estudos realizados por Mikhailov e Verevkin ((MIKHAILOV *et al.*, 2004) revelaram um *bandgap* menor, entre 5,26 e 5,40 eV, determinado como função do tamanho da partícula, no qual observou-se ser inversamente proporcional. Neste caso, o tamanho médio das partículas sintetizadas variavam entre 1,43 a 2,1 μm . Estes experimentos indicam a influencia da dimensão das partículas que, por sua vez, é determinada pelo tipo de síntese nas características eletrônicas do material.

Esse óxido existe em três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica, como mostrado na Fig. 3.7. Para processos de síntese tradicionais, encontra-se a fase monoclinica em temperaturas de até 1400 °C. Acima desta temperatura ocorre a formação da fase tetragonal, e a fase cúbica é formada a partir de 2600 °C, esta fase é termodinamicamente estável (GALLINO *et al.*, 2011).

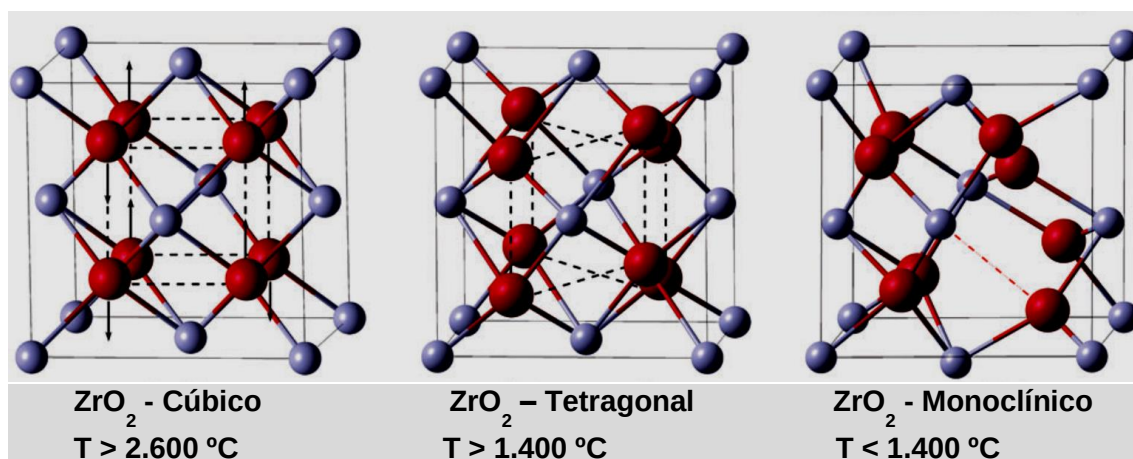


Figura 3.7: Estruturas cristalinas do ZrO₂ em função da temperatura. O zircônio e o oxigênio são representados pelas esferas cinzas e vermelhas respectivamente (GALLINO *et al.*, 2011. p. 17667).

Dentre as propriedades ópticas apresentadas pelo ZrO₂, a foto luminescência tem sido raramente relatada, exceto em sistemas nanoparticulados.

Esta característica associada ao seu largo *bandgap*, indicaria a sua utilização em cabeças de leitura óptica (KUMARI *et al.*, 2009).

O óxido de zircônio nanoestruturado pode ser obtido por várias técnicas. Por meio de anodização eletroquímica ou o *eletrospinning* se obtém nanotubos, nanofibras e nanofios. Porém, a técnica mais extensivamente utilizada é a Hidrotérmica (KUMARI *et al.*, 2009).

3.5 Compósitos cerâmicos

De acordo com Shackelford (2008), compósitos são formados pela combinação entre dois ou mais materiais das três categorias básicas: metais, cerâmicas e polímeros. Assim, num compósito, podem ser encontrados: metal com cerâmica ou polímeros; cerâmica com polímero ou metal; e polímero com metal ou cerâmica. Por exemplo, o material conhecido comercialmente apenas como fibra de vidro é um material que representa adequadamente essa nova categoria, pois combina a alta resistência das fibras de vidro com a ductilidade da matriz polimérica. Esta combinação entre uma cerâmica e um polímero faz com que o produto final seja superior a qualquer um dos componentes separadamente.

De maneira geral, entende-se como compósito aqueles materiais feitos a partir de dois ou mais materiais constituintes, cada um deles com propriedades físicas ou químicas significativamente diferentes e que permanecem separados e distintos em escala macroscópica ou microscópica dentro da estrutura concluída. O produto final preserva parte das propriedades dos constituintes isolados.

Nanocompósitos são materiais multifásicos, nos quais pelo menos uma de suas fases possui uma dimensão nanométrica ($< 100 \text{ nm}$) (MAKHLOUF E SCHARNWEBER, 2015).

As fases podem ser amorfas, semi-cristalinas, cristalinas ou suas combinações. Estes podem ser inorgânicos, orgânicos ou ambos e, essencialmente, de qualquer composição (LEE *et al.*, 2005).

De forma geral, identifica-se duas fases uma denominada matriz que caracteriza o nanocompósito; e outra dita dispersa e que classifica o nanocompósito. De acordo com as características da matriz, Moraes et al. (2014) diferenciam os nanocompósitos em:

- Nanocompósitos de matriz metálica;
- Nanocompósitos de matriz polimérica;
- Nanocompósitos de matriz cerâmica;

A classificação dos nanocompósitos também pode ser feita pelo critério de dimensões nanométricas exibidas pela fase dispersa na matriz. Makhlof e Scharnweber (2015) identificam três tipos de nanocompósitos:

- Unidimensional, ex: grafeno;
- Bidimensional, ex: tubos de carbono;
- Tridimensional, ex: nanopartículas de sílica, obtidas pelo método sol-gel.

Os nanocompósitos de matriz cerâmica, foco deste trabalho, podem ainda ser divididos em quatro sub-grupos, de acordo com Santos (2014), mostrados na Fig. 3.8, nanocompósitos intragranulares, nanocompósitos intergranulares, nanocompósitos intra-intergranulares e nano/nanocompósitos.

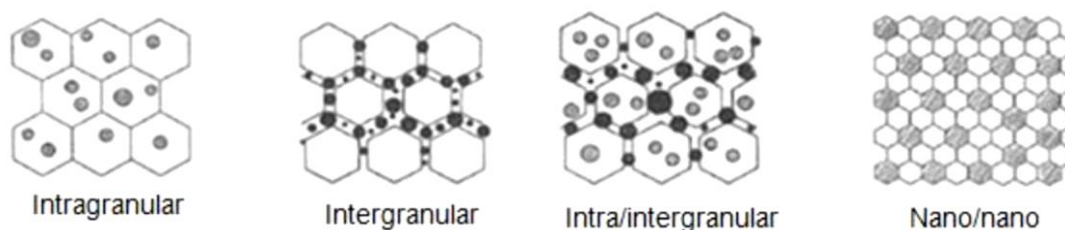


Figura 3.8: Classificação de nanocompósitos cerâmicos (Adap. de SANTOS, 2014. p. 6).

As pesquisas realizadas na área de materiais mostram que as características de um material podem ser modificadas, não só pelo método de síntese ou pelo tratamento que esse material recebe após a síntese, mas também pela mistura intencional de diferentes materiais. Alguns pesquisadores (KUZNETSOVA et al., 2000) afirmam que a mistura de óxidos pode produzir novas fases cristalográficas com propriedades muito diferentes do que os óxidos originais. O uso de óxidos mistos em diversas áreas tecnológicas é uma estratégia bastante atrativa para produzir materiais com propriedades superiores comparadas às dos componentes individuais.

Os óxidos mistos têm sido amplamente utilizados em catálise, porque as características da superfície dos óxidos individuais podem ser alteradas devido à formação de novos sítios na interface entre os componentes, ou pela incorporação de um óxido na rede cristalina do outro (TOMAR et al., 2013).

Importantes propriedades ópticas têm sido observadas em sistemas desordenados, ou seja, sistemas onde nanopartículas cristalinas estão presentes em uma matriz amorfa. Goldenblum et al. (2006) relatam que essas propriedades ocorrem em sistemas com largo *bandgap*, como no caso do óxido de zinco.

Diversos são os métodos que proporcionam a síntese de compósitos cerâmicos, como os elaborados para este estudo. Dentre eles, cita-se: Sol-gel,

Poliol, Hidrotérmico, Evaporação térmica, Assistida por radio frequência entre outros (LI *et al.*, 2009). Cada um desses métodos, ou alterações nos parâmetros de síntese de um mesmo método, podem dar origem a materiais com diferentes propriedades e diferentes morfologias: nanofibras, nanotubos, nanopartículas e outras (ZANG e LI, 2007; SEKINO, 2010; UEKAWA *et al.*, 2012).

Muitos são os pesquisadores que estudaram e continuam a estudar essa classe de materiais. Dentre eles, Hassan *et al.* (2013) que avaliaram a eficácia da ação bactericida de um compósito formado por CuO e TiO₂, em cepas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Os resultados mostraram que o material teve forte ação bactericida sob luz visível. Segundo os autores, pela primeira vez, destacou-se o potencial do óxido de cobre para ampliar a eficácia bactericida do TiO₂, o que indica existir um potencial para uso deste compósito na produção de dispositivos médicos.

Sutanto *et al.* (2015) sintetizaram filmes de óxidos de ZnO e TiO₂ e compósitos ZnO/TiO₂, em varias proporções, pela técnica Sol-gel *spray coating*. Estes filmes foram utilizados para avaliar a atividade fotocatalítica do compósito na descoloração de azul de metileno e outros compostos orgânicos em água residuárias. Os resultados mostraram que o ZnO puro teve uma ação mais eficiente que a dos compósitos e até mesmo que a do TiO₂ puro.

A descoloração do azul de metileno por compósitos formados por ZrO₂/TiO₂ foram estudadas por Vaizoğullar *et al.* (2016), utilizando o método Sol-gel para produzir microesferas do compósito e destacar a importância da forma do catalizador na eficiência do processo. Neste estudo, pôde-se comprovar a maior eficiência do compósito em comparação com a do óxido de

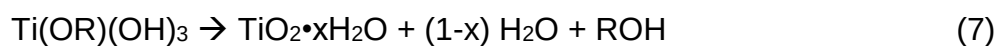
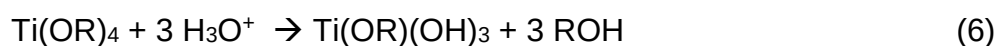
titânio puro.

Embora tenham sido encontrados alguns trabalhos já realizados com os compósitos propostos para este estudo, nenhum deles utilizou os métodos de síntese propostos e, assim, esperava-se que os materiais pudessem apresentar propriedades e atividade fotocatalítica diferente das obtidas por esses autores.

3.6 Métodos Sol-gel e Poliol para síntese de óxidos e compósitos

3.6.1 O método Sol-gel

Este método é descrito como a polimerização (ou gelatinização) de uma solução por duas reações concorrentes: hidrólise e policondensação. Tomando-se o isopropóxido de titânio IV como o agente formador do gel, pode-se descrever as reações pelas equações (6) e (7) (AIROLDI *et al.*, 2004):



Onde: R é um grupo alquil (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , ...).

A síntese pelo Método Sol-gel tem início com a reação de hidrólise do organometálico, isopropóxido de titânio IV. Na primeira etapa, ocorre a formação de um complexo instável entre o organometálico e a água. Desta ação, um dos radicais isopropóxi se desprende do complexo ao receber um dos hidrogênios da água. A Fig. 3.9 mostra a substituição de um dos grupos

alcóxi (-OR) por um grupo hidróxi (-OH), formando hidratos de titânio e álcool. Neste processo, alguns dos fatores que influenciam na velocidade da reação são: o tamanho do grupo alcóxi, a eletronegatividade dos átomos envolvidos e a conformação estérica dos reagentes (STROPA, 2013).

O processo de hidrólise tende a continuar até a completa substituição de todos os grupos alcóxi por grupos hidróxi. Porém, as reações de condensação se iniciam antes do término da hidrólise, o que torna esta etapa mais complexa.

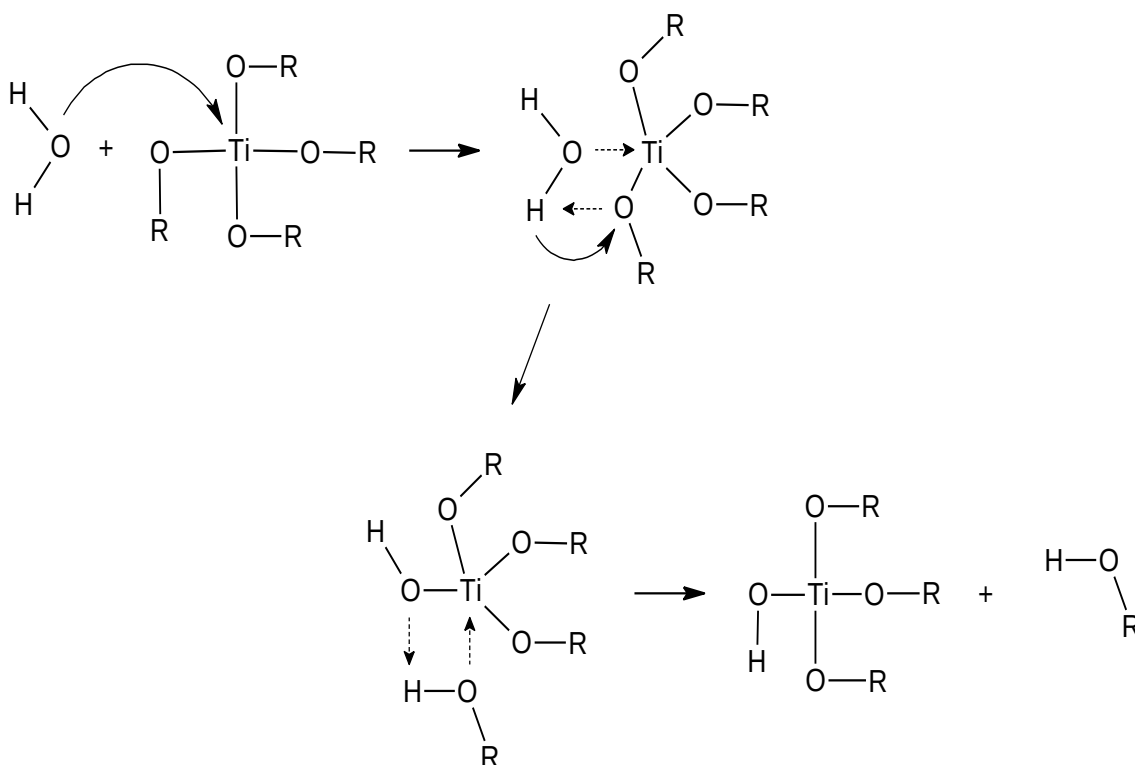


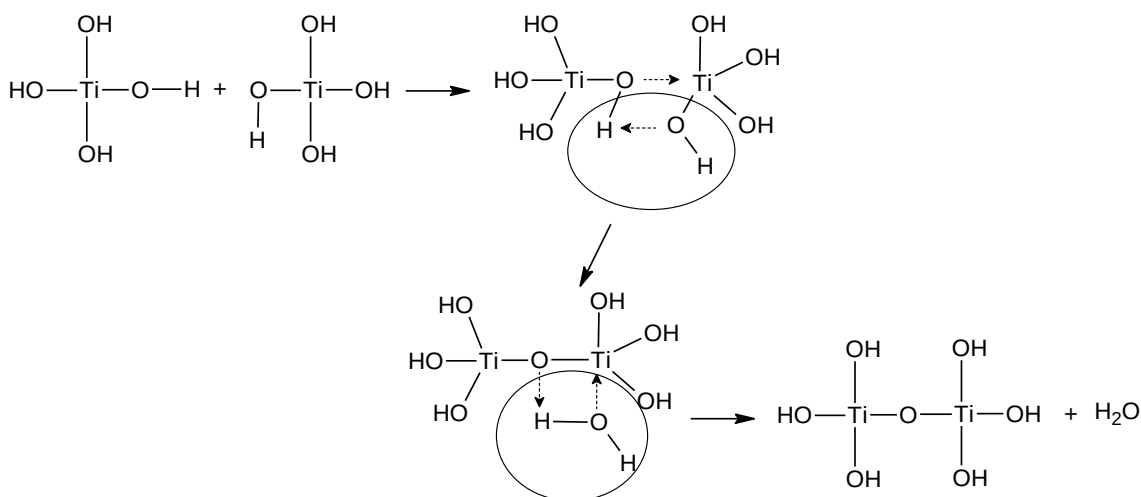
Figura 3.9: Reação de hidrólise do alcóxido precursor do dióxido de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).

Como a condensação se inicia antes do término da etapa da hidrólise, surgem duas possíveis rotas. Na Rota 1, grupos hidróxi ligados ao titânio de uma molécula reagem com grupos hidróxi de moléculas adjacentes liberando no meio reacional uma molécula de água, que poderá ser utilizada no processo de hidrólise. Na Rota 2, grupos hidróxi de uma molécula reagem com grupos

alcóxi de moléculas adjacentes, liberando no meio reacional um álcool. Os processos de condensação aquosa e alcoólica são mostrados na Fig. 3.10.

A ocorrência concomitante das reações de condensação e hidrólise dá origem às diferentes coordenações do átomo de titânio. Como resultado desse processo, se obtém uma distribuição difusa na estrutura da cadeia, pois ainda permanecem ligados aos átomos de titânio uma quantidade significativa de grupos alcóxi (-OR) (STROPA, 2013).

Rota 1 - Condensação aquosa:



Rota 2 - Condensação alcoólica:

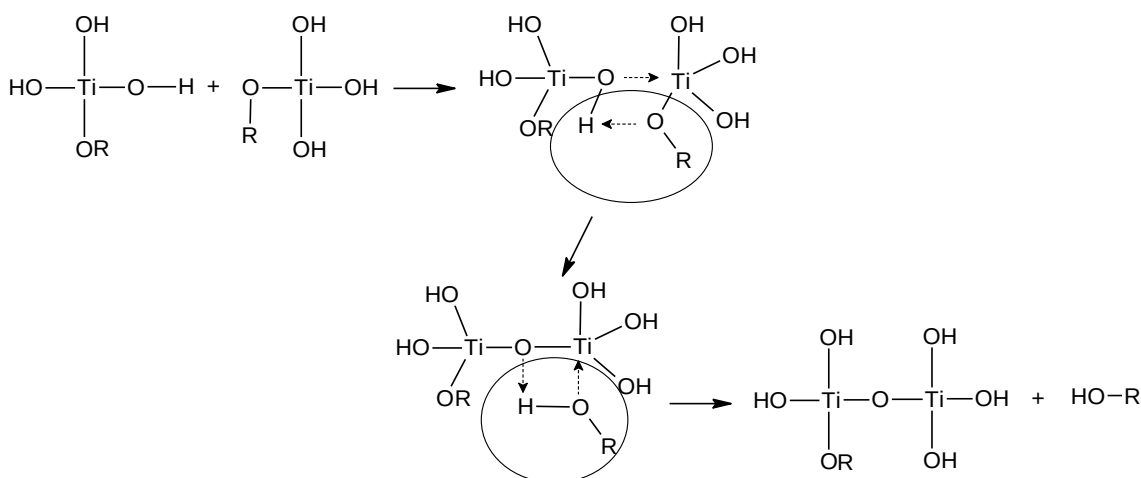


Figura 3.10: Reações de condensação do alcóóxido precursor do gel de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).

Tanto a reação de hidrólise como as de condensação são responsáveis pela formação dos núcleos das partículas primárias que formam o “sol”. Com a evolução do processo, as partículas iniciais irão se agregando, formando, partículas maiores e alterando as características do meio reacional, até torná-lo um “gel”. Esse processo denominado poli-condensação acaba por formar uma rede cruzada tridimensional com múltiplas ligações Ti – O – Ti, mostrada na Fig. 3.11.

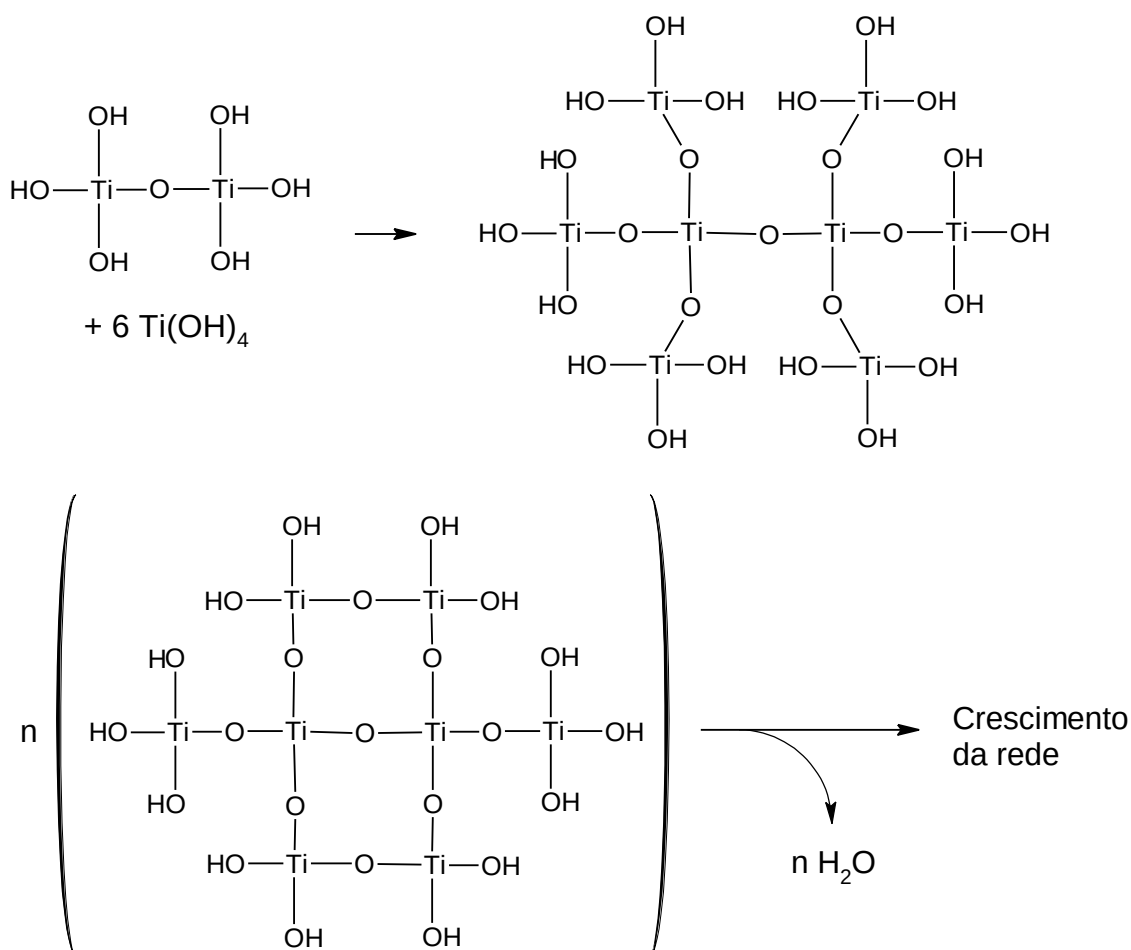


Figura 3.11: Reação de policondensação que forma o gel de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).

As etapas de hidrólise e condensação são importantes para a obtenção da morfologia desejada no material sintetizado. Considerando-se em quais condições o processo Sol-gel ocorre, tais como o pH, a temperatura, a

proporção dos reagentes e a homogeneização do meio, é possível obter diferentes texturas, tamanho de partícula, distribuição dos poros e, conseqüentemente, alterar as propriedades do material final (STROPA, 2013; DOS SANTOS, 1987; LOURS, 1988; CRAIEVICH, 1988).

A Fig. 3.11 mostra os diferentes resultados que podem ser obtidos através do método Sol-gel. Cada tipo de material, seja cerâmica porosa ou densa ou filmes de óxidos, irá possuir características dependentes dos parâmetros de condução do processo.

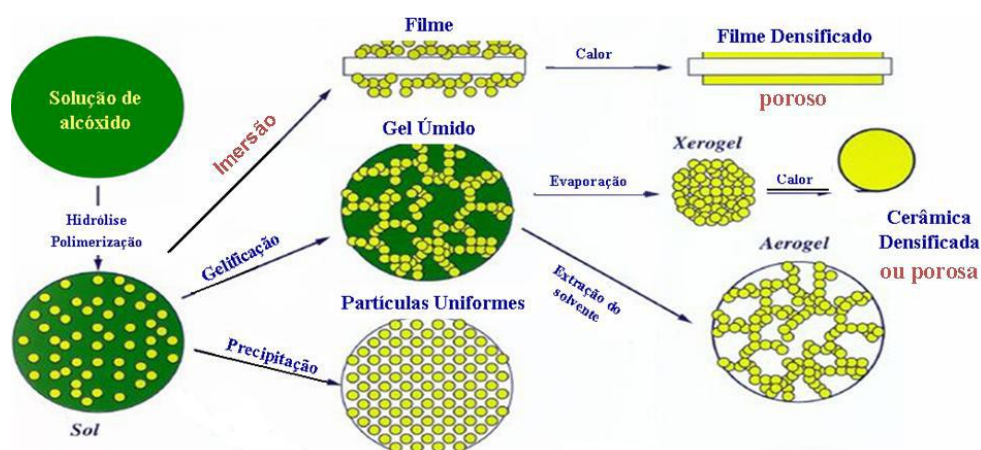


Figura 3.12: Produção de materiais cerâmicos pelo método Sol-gel (LEONEL, 2010).

Durante o processo de secagem, o gel adquire uma estrutura mais ou menos porosa, dependendo da velocidade de eliminação do solvente e da proporção do material precursor. Neste processo, os subprodutos das reações iniciais (água e isopropanol) ou outros compostos presentes, intencionais ou não, podem ficar aprisionados ou adsorvidos nos poros internos. A eliminação de grande parte dos compostos voláteis resulta num gel praticamente seco, formado por óxido hidratado e contendo ainda impurezas orgânicas, denominado xerogel. O controle da velocidade de secagem influencia fortemente a densificação do gel e, conseqüente, perda da porosidade

(STROPA, 2013).

A eliminação do solvente por meio de sua gaseificação, secagem hipercrítica, permite a obtenção do aerogel, cuja microestrutura é extremamente porosa e representativa do gel formado em meio líquido. Entretanto, sua porosidade ainda pode depender da proporção do material precursor com relação ao solvente (DOS SANTOS 1987; LOURS 1988; CRAIEVICH 1988).

O tratamento térmico inicial dado ao gel tem por finalidade a remoção da água e de resíduos orgânicos pouco voláteis adsorvidos no material. O tratamento para a cristalização do óxido somente deve ter início após a remoção dos resíduos orgânicos, pois o calor de combustão desses resíduos, gerados ao longo do tratamento, pode dar origem a heterogeneidade e mistura de fases no material. Para evitar a conversão indesejada, é recomendado um tratamento num patamar intermediário de temperatura, geralmente em torno de 250 °C, provocando a formação de material amorfo, que será cristalizado em seguida, em temperaturas mais elevadas. O controle do tempo, da temperatura e da atmosfera de tratamento influencia significativamente na morfologia do material sintetizado (STROPA, 2013).

3.6.2 O método Poliol

Em um trabalho publicado há mais de 30 anos por Figlarz *et al.*, citado por Poul *et al.* (2003), foi demonstrada a possibilidade da síntese de diversos materiais pelo método Poliol, alguns destes na forma de óxidos e outros como hidróxidos. O processo consiste em reações químicas que podem promover

redução, hidrólise e polimerização intermediadas por polióis, dentre eles o etilenoglicol (POUL *et al.*, 2003).

Os polióis possuem diversas propriedades essenciais para a síntese de partículas, tais como elevado ponto de ebulição, fácil dissolução de compostos inorgânicos, possibilidade de formação de complexos, atuação como agente redutor, caráter anfótero e outros.

A síntese pelo método Poliol, utilizando etilenoglicol, como meio reacional, e isopropóxido de titânio IV, como precursor, é mostrada na Fig. 3.13.

Como o precursor comum entre todos os materiais sintetizados foi o isopropóxido de titânio IV, pode-se descrever a reação de síntese do glicolato de titânio IV e do glicolato de cobre II, respectivamente, pelas equações (8) e (9), adaptadas da proposta de Chen *et al.* (2012).



Onde, novamente, R é um grupo alquil (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , ...).

O processo tem início com reações de substituição de radicais isopropóxi, que se tornam isopropanol, por etilenoglicol (1,2-hidróxi-etano ou 1,2-etanodiol), que se tornam substituintes 2-hidroxi-etóxi.

Os substituintes alcoóxidos, 2-hidroxi-etóxi, por terem um grupo funcional hidróxi em sua extremidade, podem, ainda, promover a quelação do metal.

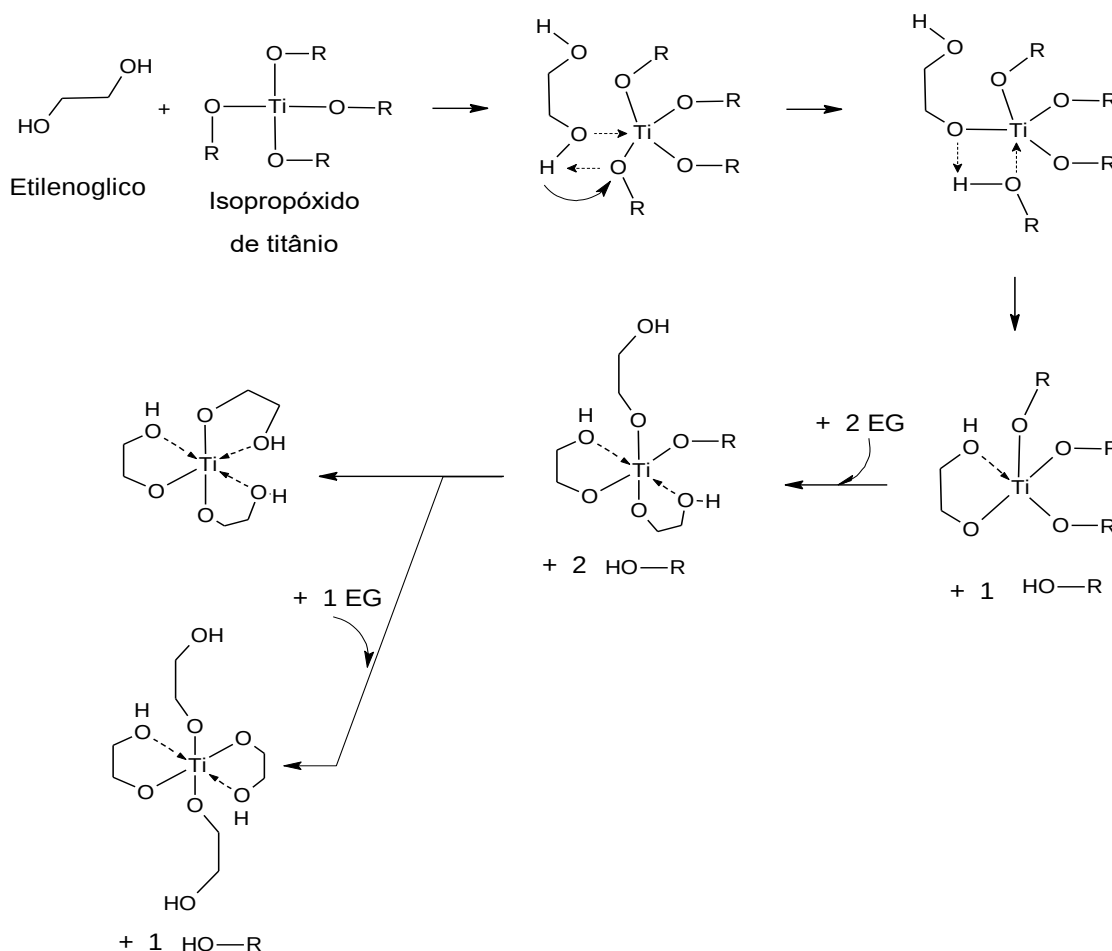


Figura 3.13: Reações iniciais de síntese do TiO_2 pelo Método Poliol (Adap. de LO, et al. 2011, p. 676).

Na sequência do processo, ocorre condensação e policondensação, que culminam por gerar partículas porosas. Devido a isso, subprodutos das reações iniciais ou sais colocados intencionalmente no meio reacional podem ficar aprisionados ou adsorvidos nos poros internos. As reações de condensação e policondensação são mostradas na Fig. 3.14 (LO et al., 2011).

Outra possibilidade é a formação de estrutura mista, onde parte dos átomos de titânio representados no produto final, mostrado na Fig. 3.13, pode ser substituída por átomos de um segundo metal, também presente no meio reacional (LO et al., 2011).

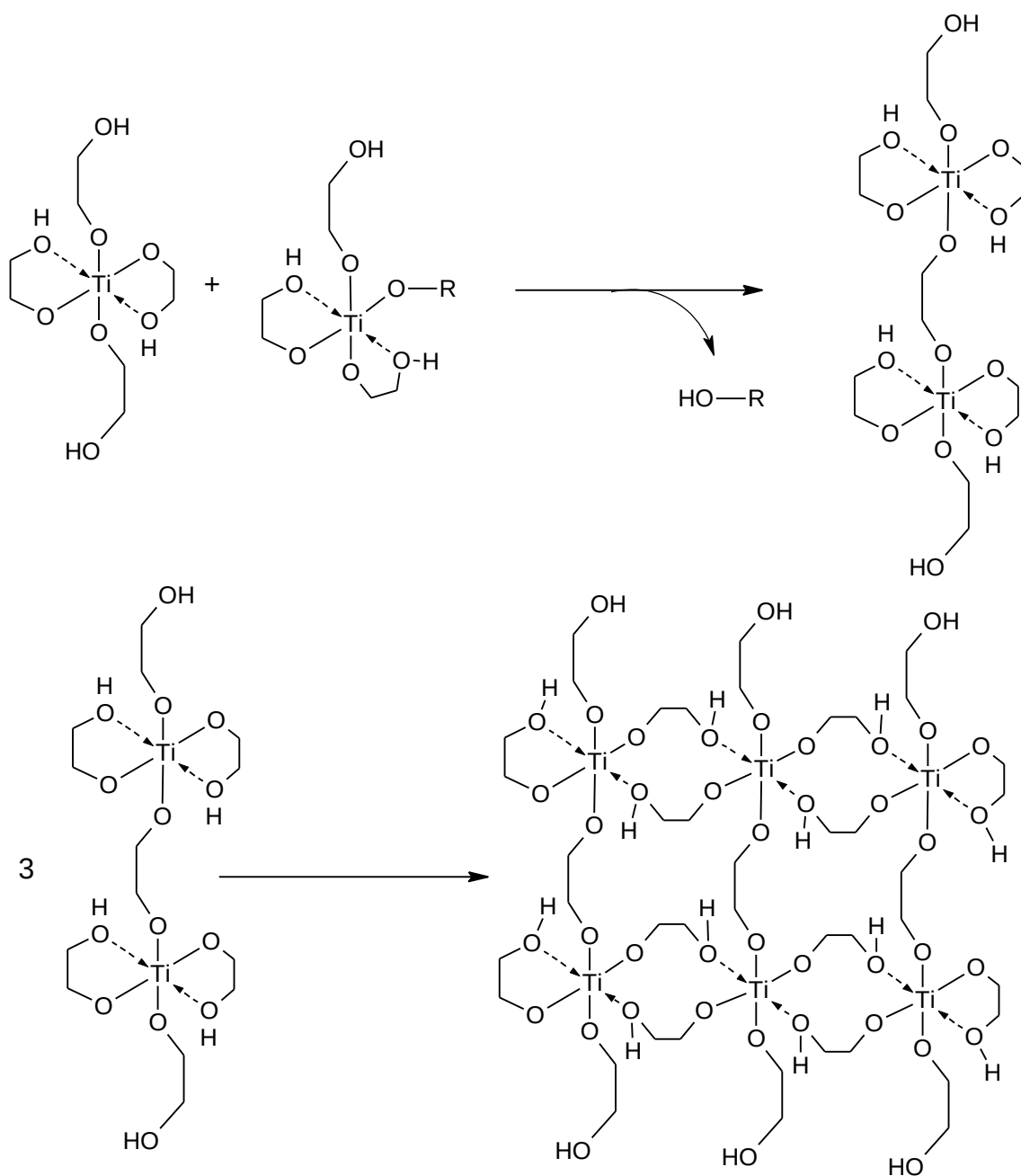


Figura 3.14: Reações de condensação e policondensação em síntese por método Poliál (Adap. de LO et al., 2011, p. 677).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras deste estudo foram sintetizadas por dois processos: Sol-gel e Poliol.

Em ambos os processos de síntese, o TiO_2 , sem adição de um segundo metal, foi sintetizado para utilização como referência. O método Poliol proporcionou também a síntese dos óxidos individuais de cobre, zinco e zircônio (CuO , ZnO e ZrO_2) para comparação.

No método Sol-gel, utilizou-se álcool isopropílico – $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}$ (99,5%), isopropóxido de titânio IV - $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (97%) e nitratos dos metais escolhidos ($\text{Me} = \text{Cu}$, Zn e Zr). Em testes preliminares, buscou-se a proporção máxima da presença dos segundos metais, na forma de nitratos, sem que houvesse a desestabilização do sol. Assim, a proporção estabelecida foi de 5% em mol, com relação à concentração do titânio.

No método Poliol, utilizou-se etilenoglicol - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (99,5%), isopropóxido de titânio IV - $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (97%), e sais de acetato e oxinitrato dos metais escolhidos ($\text{Me} = \text{Cu}$, Zn e Zr). A proporção nominal $\text{Ti}:\text{Me}$ no material sintetizado foi de 1:1.

Em seguida, serão detalhados os processos e os procedimentos utilizados para a obtenção dos materiais, tanto por Sol-gel, quanto por Poliol.

4.1 Síntese pelo método Sol-gel

Em sínteses preliminares, buscou-se determinar qual a concentração máxima possível da presença do precursor contendo o segundo metal, sem

que houvesse a desestabilização do sol. Assim, determinou-se que a concentração adequada do segundo metal na formação do compósito seria de 5% em relação à concentração de titânio.

Os procedimentos adotados para a síntese por Sol-gel são resumidos no fluxograma da Fig. 4.1.

Os sais dos metais utilizados para as sínteses foram:

- Cobre: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cobre II hidratado), 232,59 g/mol;
- Zinco: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de zinco hidratado), 297,49 g/mol;
- Zircônio: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Oxinitrato de zircônio hidratado), 231,23 g/mol.

A síntese foi iniciada pela preparação da solução aquosa do sal contendo o metal de interesse (Cu, Zn ou Zr) na concentração de 1,25 mol/l.

Com agitação magnética constante, adicionou-se lentamente 0,5 ml da solução salina a 100 ml de isopropanol.

Em seguida, foi acrescentado à mistura o volume correspondente a $1,25 \times 10^{-2}$ mol de isopropóxido de titânio IV.

A mistura foi mantida em agitação por 30 min após a adição de todos os componentes.

O sol foi transferido para um recipiente, vedado com filme de PVC e mantido em condições ambiente até a formação do gel.

Após a formação do gel, o vedante foi removido e o recipiente mantido em condições ambiente até a evaporação completa do solvente.

O gel seco foi triturado e passado por peneira com malha 200 mesh.

A última etapa na síntese de todos os compósitos e do óxido de titânio IV foi o tratamento térmico por 30 min a 500 °C em atmosfera ambiente.

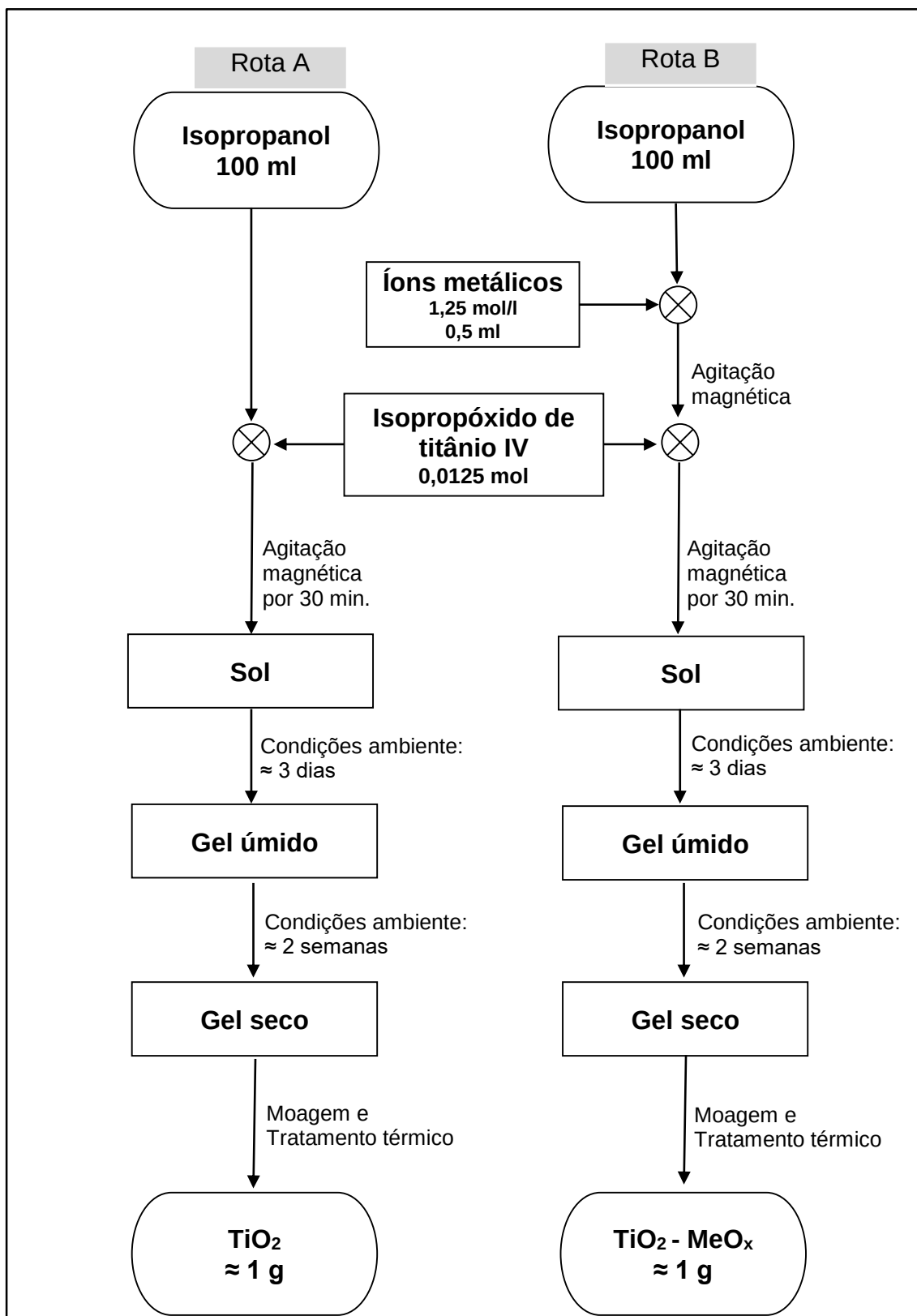


Figura 4.1: Fluxograma de obtenção, pelo método Sol-gel, do TiO_2 – Rota A, e dos nanocompósitos formados por TiO_2 com adição de 5%_{at.} de Cu, Zn e Zr – Rota B.

Imagens de algumas das etapas das sínteses do TiO_2 e dos compósitos são mostradas na Fig. 4.2.

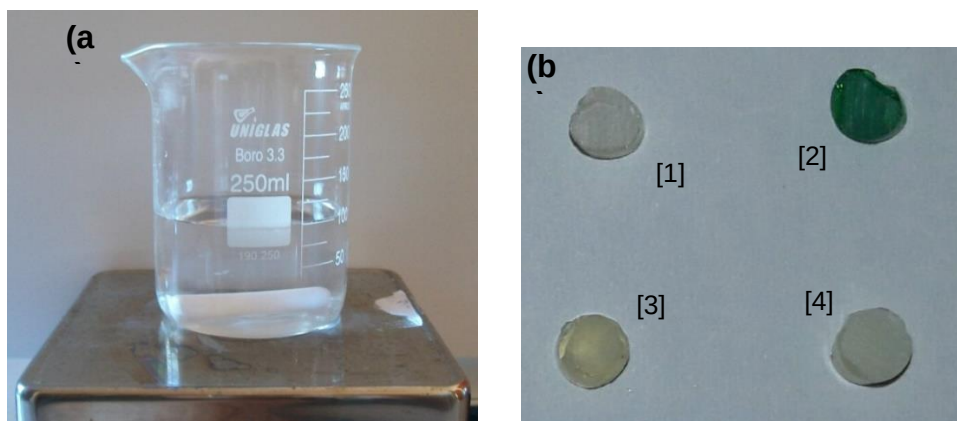


Figura 4.2: Etapas da síntese pelo processo Sol-gel: (a) sol de TiO_2 após agitação; (b) gel seco de TiO_2 [1], $\text{TiO}_2 + \text{Cu}$ [2], $\text{TiO}_2 + \text{Zn}$ [3], e $\text{TiO}_2 + \text{Zr}$ [4].

Na imagem 4.2(a), observa-se a solução (a fase sol) resultante da mistura dos reagentes após 30 min de agitação. Na imagem 4.2(b), mostram-se os géis secos (xerogel) obtidos após a evaporação lenta dos solventes em condições ambiente.

4.2 Síntese pelo Método Poliol

Para uma síntese de êxito foi necessário testar diversos tipos de sais precursores dos metais selecionados. Os nitratos não foram adequados para a obtenção de dois dos óxidos desejados, devido, provavelmente, à sua natureza oxidante ou devido à incompatibilidade entre o ânion e o etilenoglicol (POUL *et al.* (2003). Os acetatos se mostraram mais adequados à síntese por este método.

A Fig. 4.3 resume o procedimento de síntese pelo método Poliol.

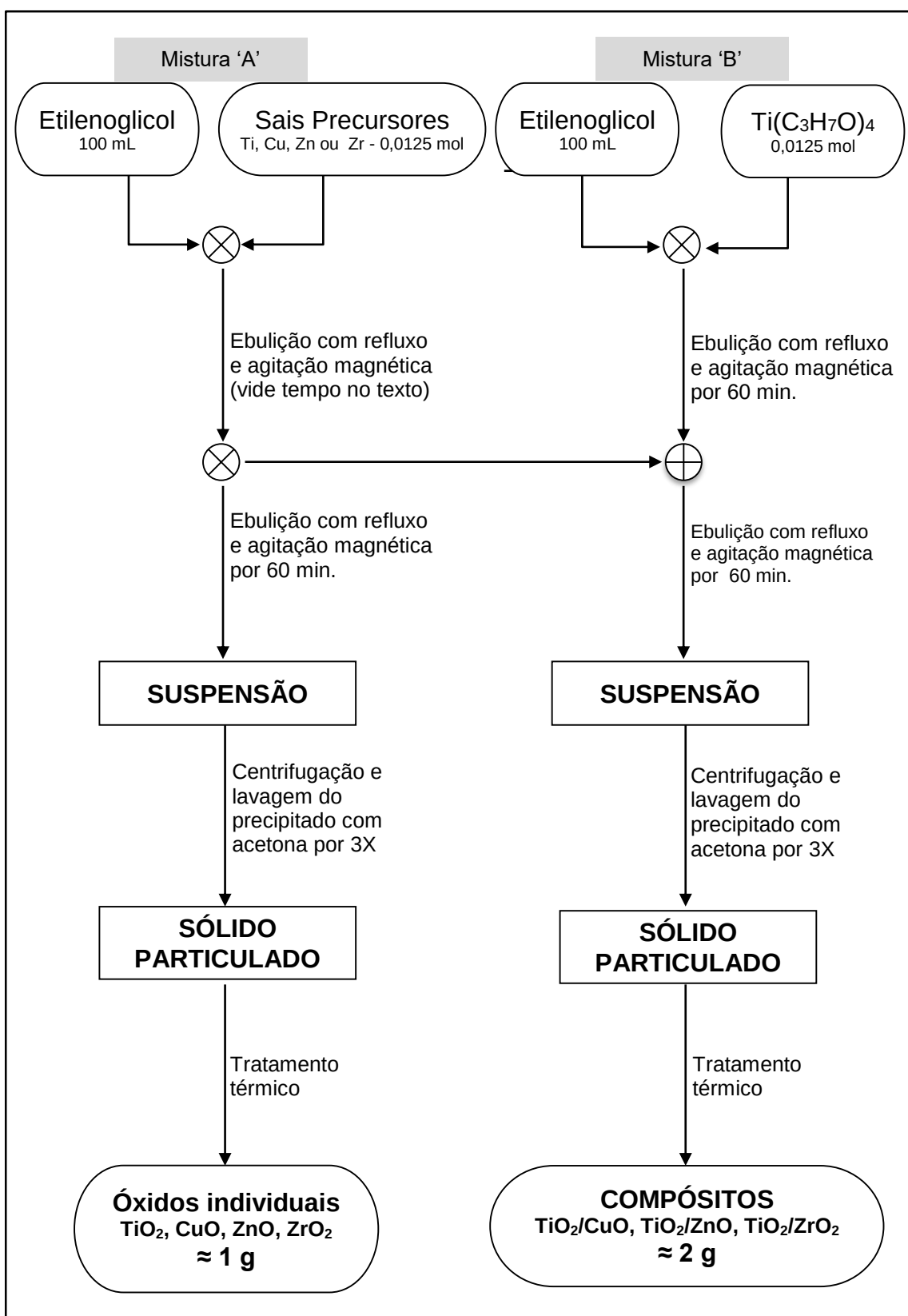


Figura 4.3: Fluxograma do processo de síntese pelo método Poliol.

Os sais utilizados para as sínteses foram:

- Cobre: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (acetato de cobre II monohidratado) 199,67 g/mol;
- Zircônio: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (oxinitrato de zircônio IV hidratado) 231,23 g/mol;
- Zinco: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acetato de zinco bihidratado) 219,49 g/mol.

Na primeira fase, para a obtenção dos compósitos, a massa correspondente a 0,0125 mol do sal precursor, contendo um dos metais selecionados, foi dissolvida em 100 ml de etilenoglicol, mistura 'A'. Concomitantemente, em outro recipiente, o volume correspondente a 0,0125 mol de isopropóxido de titânio IV foi, também, dissolvido em 100 ml de etilenoglicol, mistura 'B'.

Ambas foram aquecidas em sistema com refluxo e agitação magnética. O tempo de ebulição da mistura 'A', etilenoglicol com cada um dos sais, ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi de 40, 60 e 90 min, respectivamente. O tempo de ebulição da mistura 'B', etilenoglicol com isopropóxido de titânio, foi de 60 min.

No caso do sal de cobre após 30 min em refluxo já se nota, visualmente, o início da formação do glicolato de cobre II, pela formação de uma suspensão azulada. Com a continuidade do processo de ebulição, a suspensão gradualmente torna-se azul esverdeada, mostrando que se iniciou a redução dos íons cobre II a íons cobre I. Por fim, torna-se ocre mostrando a formação de óxido de cobre I e/ou cobre metálico. Por isso, na primeira fase, a mistura 'A', etilenoglicol com acetato de cobre, foi mantida em ebulição por 40 min, tempo suficiente para a policondensação de glicolato de cobre II.

A mistura 'A' contendo o sal de zircônio foi mantida 60 min em ebulição,

obtendo-se uma suspensão esbranquiçada.

Para a mistura 'A' contendo o sal zinco foram necessários 90 min de ebulição para que se tornasse uma suspensão opaca branca. Acredita-se que isto ocorra pelo fato de que o produto obtido já seja o óxido de zinco e não glicolato de zinco, como ocorre com os outros metais utilizados.

Na segunda fase do processo de síntese, as suspensões obtidas na fase 1 foram misturadas e mantidas em ebulição por mais 60 minutos.

Na síntese dos óxidos individuais, os precursores permaneceram em ebulição pela somatória dos tempos das fases 1 e 2, exceto o de cobre, interrompido com 40 min, para que fosse obtido o glicolato de cobre II.

A segunda fase foi concluída com o resfriamento natural do sistema em condições ambiente.

Após o resfriamento foi adicionado a cada uma das suspensões obtidas 2 vezes o seu volume em acetona, reduzindo a polaridade e a viscosidade do sistema e favorecendo a formação do precipitado. Cada uma das suspensões foi centrifugada e os sólidos obtidos foram lavados com acetona por mais duas vezes para remoção de etilenoglicol residual. Por fim, foram secos em estufa a 100 °C. Este mesmo procedimento foi realizado na obtenção dos óxidos individuais.

A última etapa na síntese de todos os compósitos e óxidos individuais foi o tratamento térmico por 30 min a 500 °C em atmosfera ambiente.

4.3 Notação para descrição dos materiais sintetizados

Os materiais sintetizados foram identificados com a seguinte codificação:

- 1ª letra: método de síntese: S para Sol-gel e P para Poliol;
- Na sequência: metal(is) presente(s) no sólido: Ti, Cu, Zn, Zr;
- Temperatura do tratamento térmico, em °C, aplicada por 30 min: 100, 200, ...

A designação AT, na posição da temperatura, acompanha os materiais resultantes das análises térmicas, após terem sido submetidos a aquecimento de até 1000 °C.

Obs: Não é especificada a temperatura para as amostras analisadas no estado original de após síntese.

Exemplos:

- STi: material sintetizado pelo Método Sol-gel, contendo titânio e não tratado termicamente;
- PZr: material sintetizado pelo Método Poliol, contendo zircônio e não tratado termicamente;
- STiCu500: material sintetizado pelo Método Sol-gel, contendo titânio e cobre, e tratado termicamente a 500 °C, por 30 min;
- PTiZn500: material sintetizado pelo Método Poliol, contendo titânio e zinco, e tratado termicamente a 500 °C, por 30 min.

4.4 Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas para caracterizar cada material produzido são listadas a seguir:

- Análise por difração de raios X – Rigaku Dmax (Equipamento Multiusuário do Departamento de Física/UNESP Bauru). As análises

foram realizadas a 18 °C e as condições das medidas foram: método do pó; voltagem = 40 kV; corrente = 20 mA; radiação Cu K α 1, λ = 1,5406 Å; limitador de ranhuras = 10 mm; modo contínuo, com velocidade de varredura 2°/min, e passo de 0,02°; e intervalo de varredura de 10 a 80°. Os dados foram plotados e analisados com o programa Crystallographica Search Match, versão 2.1.1.1 da Oxford Cryosystems. Todas as fichas cristalográficas usadas para indexação dos difratogramas dos materiais sintetizados são apresentadas nos Anexos.

- Análise térmica diferencial e termogravimétrica – DTA/TGA: as análises térmicas foram realizadas simultaneamente para a faixa de temperatura compreendida entre 50 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando cadinhos de alumina, num equipamento Simultaneous Thermal Analysis – Netzsch STA 409 (Equipamento Multiusuário do Departamento de Física/FC/UNESP Bauru). A atmosfera de tratamento foi estática, em ar e em condições normais de pressão. Ao longo do aquecimento, foi utilizado fluxo de nitrogênio, de 40 ml/min de N₂, somente na câmara da balança para evitar oxidação. As amostras foram analisadas a partir de seus estados originalmente sintetizados, sendo a massa padronizada em 70,0 ± 0,2 mg.
- Dimensionamento dos cristalitos: A difração de raios X também oferece meios de estimar o tamanho médio dos domínios cristalinos. A equação de Scherrer, apresentada por Bushroa *et al.* (2012), relaciona o tamanho médio do cristalito com o inverso da largura à meia altura do pico de difração (FWHM - *Full Width at Half Maximum*). Esta relação é mostrada na equação (10).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Onde: D – diâmetro médio do cristalito, K - constante relacionada com a forma do cristalito, geralmente é próxima à unidade (0,94); λ - comprimento de onda da luz (Å); β - FWHM em radianos; θ - ângulo de incidência.

- Microscopia eletrônica de varredura/EDS: As amostras analisadas ao microscópio eletrônico de varredura, FEG-MEV Jeol/JSM/ 7500F do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química de Araraquara /UNESP, foram preparadas tomando-se 10 mg de partículas suspensas em 1 ml de acetona, com o uso de banho ultrassônico por 60 min. Gotas de cada uma destas suspensões foram transferidas para placas de silício fixadas sobre os suportes do FEG-MEV. A fim de remover o solvente, o conjunto foi exposto à radiação infravermelha por 5 min. Não foi necessária metalização da superfície;
- Medidas de área superficial por B.E.T.: as medidas das áreas superficiais específicas, bem como informações sobre porosidade dos materiais sintetizados, foram determinadas utilizando-se o equipamento Micromeritics, ASAP 2010, do Laboratório de Cristalografia de Policristais e Difractometria de Raios X, do Instituto de Química de Araraquara/UNESP. O método BET foi utilizado com a adsorção de nitrogênio gasoso de alta pureza, utilizando-se banho de nitrogênio líquido ($T = 77 \text{ K}$). Antes da caracterização, as amostras foram submetidas a um processo de limpeza por vácuo em temperatura ambiente para remoção de gases e água adsorvida no material.
- Espectroscopia UV-Vis-NIR por refletância difusa: As medidas de absorbância na região entre 250 e 2500 nm, que corresponde às faixas

espectrais do ultra violeta, do visível e do infravermelho próximo, foram realizadas num espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050, dotado de esfera integradora de InGaAs, que permite realizar medidas de absorbância por refletância difusa (Equipamento Multiusuário do Departamento de Física/FC/UNESP Bauru). As medidas nas amostras tratadas termicamente foram realizadas utilizando-se um porta-amostra confeccionado com duas placas de vidro, com espessura de 170 μm . Entre elas, foi colocado um espaçador, de modo a formar uma camada uniforme com espessura de cerca de 50 μm .

- Espectroscopia Raman: medidas de dispersão Raman foram obtidas com um espectrômetro Jobin Yvon, modelo T64000 Spectrometer, laser de Ar, 10 mW, 488 nm, do Laboratório de Caracterização Óptica do departamento de Física/FC/UNESP Bauru. O equipamento conta com um detector de carga acoplada – CCD, sem polarização (sistema back scattering), um microscópio com lentes que proporcionam aumento de 500x e uma rede de difração com 1800 linhas/mm.
- Espectroscopia de Infravermelho: medidas de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker mod. Vertex 70, na região espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.5 Avaliação de funcionalidade: aplicação fotocatalítica

Considerando-se as inúmeras aplicações tecnológicas de óxidos semicondutores, principalmente do dióxido de titânio, como fotocatalisador; visando a descoloração de compostos orgânicos como corantes, fármacos e

outros; buscou-se avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados, para tanto foram realizados ensaios de descoloração do azul de metileno. Este corante é um composto orgânico e aromático, que encontra diversas aplicações na área industrial (TAYADE, et al., 2009). Sua estrutura, massa molar, comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) e o coeficiente de absortividade molar (ϵ) são apresentados na Fig. 4.4.

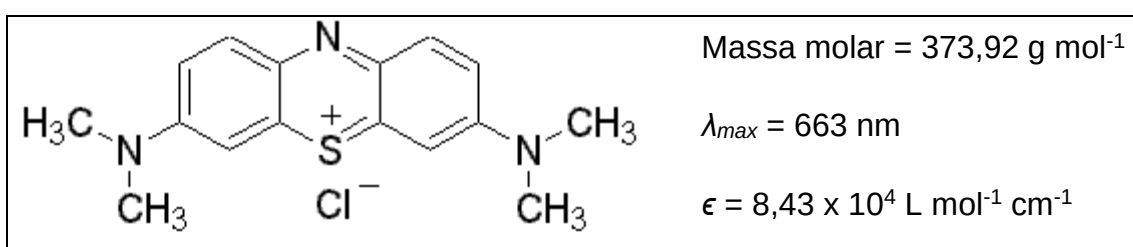


Figura 4.4: Informações sobre o corante azul de metileno (Adap. de TAYADE, et al., p. 10263, 2009).

Para a citada avaliação montou-se o reator mostrado na Fig. 4.5.

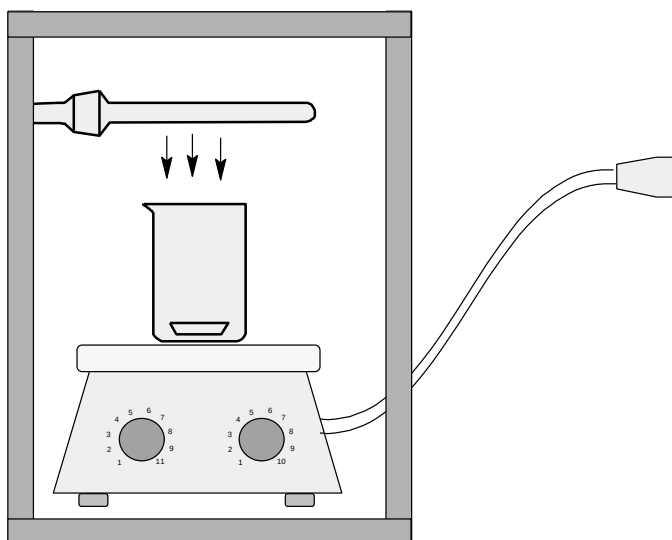


Figura 4.5: Croqui do reator para fotocatalise heterogênea do azul de metileno.

O reator é composto de uma caixa com tampa lateral em guilhotina, construído em chapas de MDF, com revestimento melamínico branco, com

dimensões internas de 26 x 26 x 39 cm, dentro da qual foi acondicionado um agitador magnético e instalada uma lâmpada Osram UVC de 9 W, com pico de maior intensidade em 254 nm (4,88 eV) cuja altura foi ajustada para ficar a uma distância de aproximadamente 10 cm da superfície do líquido dentro do béquer.

Nos ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica por descoloração da solução de azul de metileno, uma solução do corante foi preparada na concentração de 10 mg L⁻¹.

Em um béquer de 100 ml, 10 mg de material a ser testado era disperso em 25 mL da solução corante, ou seja, utilizou-se uma proporção de 40:1 de massa de material para massa de corante.

A mistura era, então, sonicada por 15 min na ausência de luz e, em seguida, transferida para o agitador magnético, contido no reator, onde era mantida sob agitação, sem exposição à radiação UVC por mais 15 min, a fim de estabilizar os processos de adsorção e dessorção do corante no material a ser testado. Ao final desse processo, tomado como tempo = 0, era coletada uma alíquota de 1,5 ml, em tubo eppendorf, que foi mantida no escuro à espera das demais coletas.

Nova alíquota era retirada a cada 15 min de exposição à radiação UVC, até o total de 120 min.

Após todas as coletas, as suspensões eram centrifugadas por 30 min, para a separação dos sólidos, e procedia-se a leitura da absorbância dos sobrenadantes para avaliar o percentual de descoloração da solução.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a maioria das caracterizações dos materiais sintetizados, bem como para a avaliação de uma de suas possíveis funcionalidades, a fotocatalise heterogênea, utilizou-se os resultados das difrações de raios X da evolução do material tratado de 100 a 700 °C por 30 min, com variação de 100 °C, apresentados a seguir, para determinar a temperatura de tratamento adequada. Optou-se por realizar o tratamanto de todos os materiais, compósitos ou óxidos isolados, a 500 °C por 30 min, pelo fato de que acima dessa temperatura ocorrem casos de conversão de fase do TiO₂ anatase para TiO₂ rutila, e, também, casos de formação de compostos entre os metais dos compósitos, como a formação de titanatos.

5.1 Análise por Difração de Raios X

Nas Fig. 5.1 a 5.4 são apresentados os difratogramas referentes ao Processo Sol-gel, cuja síntese produz material tipicamente na forma amorfa. Entretanto, a partir do tratamento a 100 °C, os difratogramas passam a indicar um certo grau de ordenamento, no qual os átomos de titânio e oxigênio se posicionam em torno dos sítios cristalinos da fase anatase. Nesta etapa, espera-se que uma fração alta de carbono residual esteja ainda presente no material. Tanto para o gel formado apenas de titânio, como para os géis contendo o segundo metal, a evolução com a temperatura de tratamento é demarcada visivelmente pelo estreitamento do pico principal, referente ao plano (101) da fase anatase. Os picos de menor intensidade, relativos a outros

planos cristalográficos da anatase, também atravessam a mesma evolução ao longo do aquecimento até o início da conversão da fase anatase para rutila, em torno de 500 °C.

De acordo com os difratogramas do STi da Fig. 5.1, diminutos cristalitos da fase anatase estão formados em torno de 400 °C. Entretanto, esta fase parece se converter em rutila logo em seguida, pois, em 500 °C, os picos da anatase se alargam novamente, de forma sutil, devido à normalização e surgem os primeiros picos da fase rutila, cujos cristalitos seguem crescendo conforme observado pelo estreitamento dos picos. E, então, a 600 °C, a fase anatase, já minoritária, passa a ser praticamente ausente em 700 °C.

Com a introdução do segundo metal precursor durante o processo de gelificação, embora tenham sido adicionados na proporção molar de apenas 5% em relação ao titânio, uma outra estrutura do gel é produzida. E, para estes casos, a energia necessária para a conversão de cada fase deve ser maior e corresponder a um deslocamento de aproximadamente 100 °C na temperatura de formação da anatase, em condições similares ao observado para o gel STi em 400 °C.

Na literatura, a interferência de um segundo metal elevando a temperatura de início de nucleação também é relatada por Moraes *et al.* (2005) ao sintetizar compósitos de SnO₂ com Érbio.

O mesmo ocorre para a conversão da anatase em rutila, deslocando o início de sua formação para 600 °C, para os casos dos géis STiCu e STiZn, como mostrado nas sequências de difratogramas das Fig. 5.2 e 5.3.

Para estes géis, são ainda observadas a formação da tenorita (CuO) e de um tipo de titanato de zinco (ZnTiO₃), respectivamente, em cerca de 700°C.

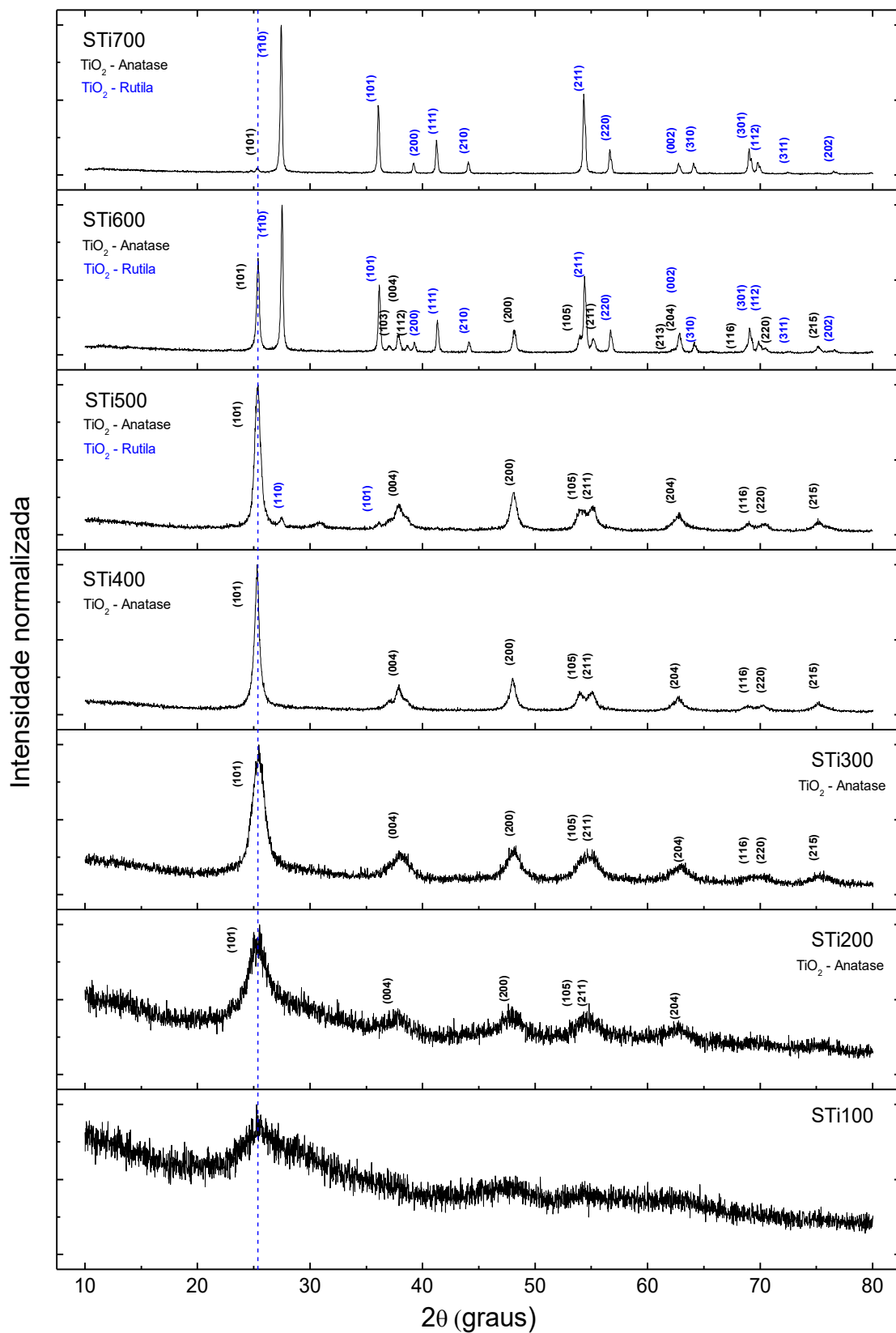


Figura 5.1: Evolução estrutural do gel de titânio STi entre 100 e 700°C.

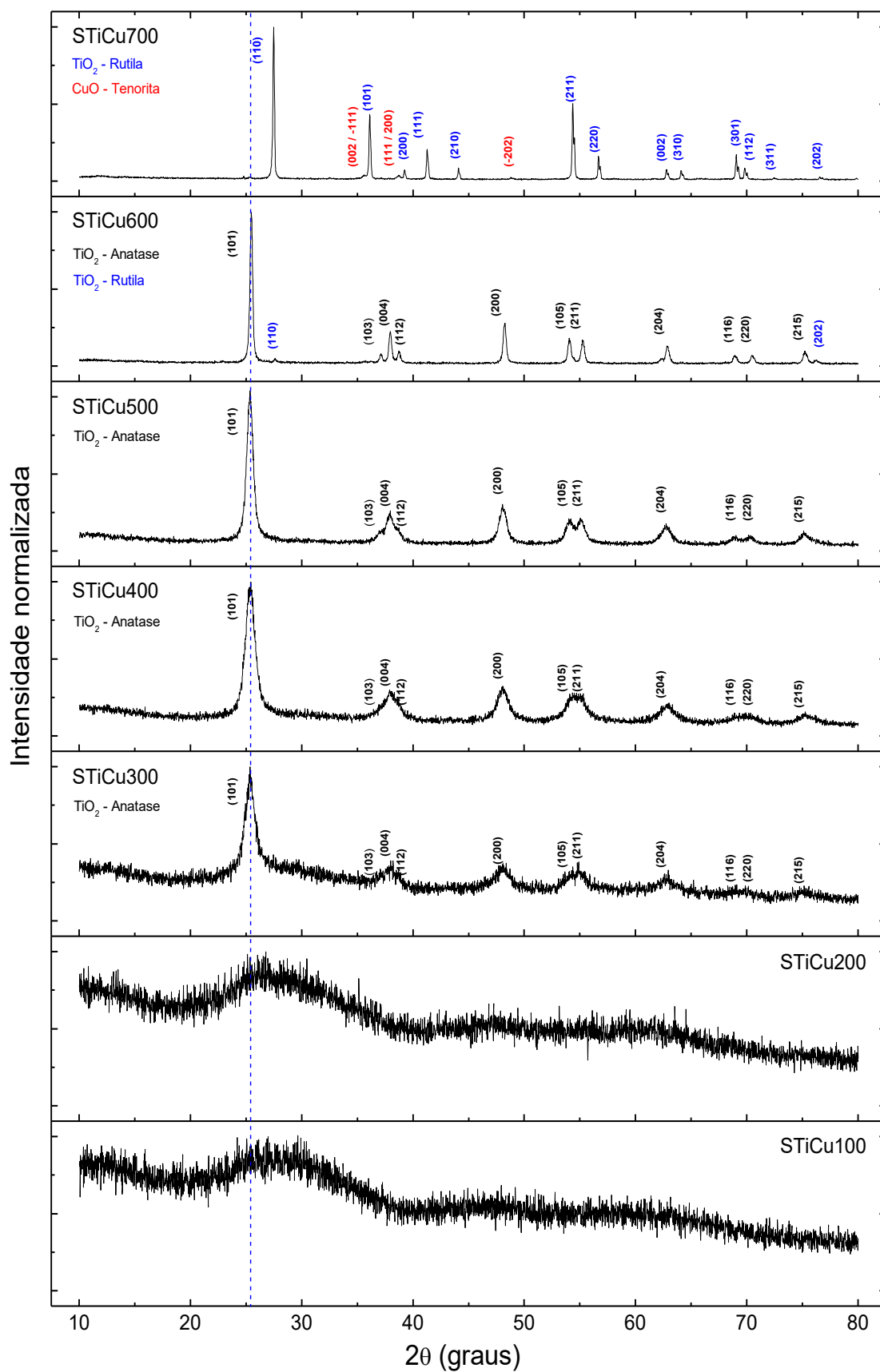


Figura 5.2: Evolução estrutural do gel de titânio e cobre STiCu entre 100 e 700°C.

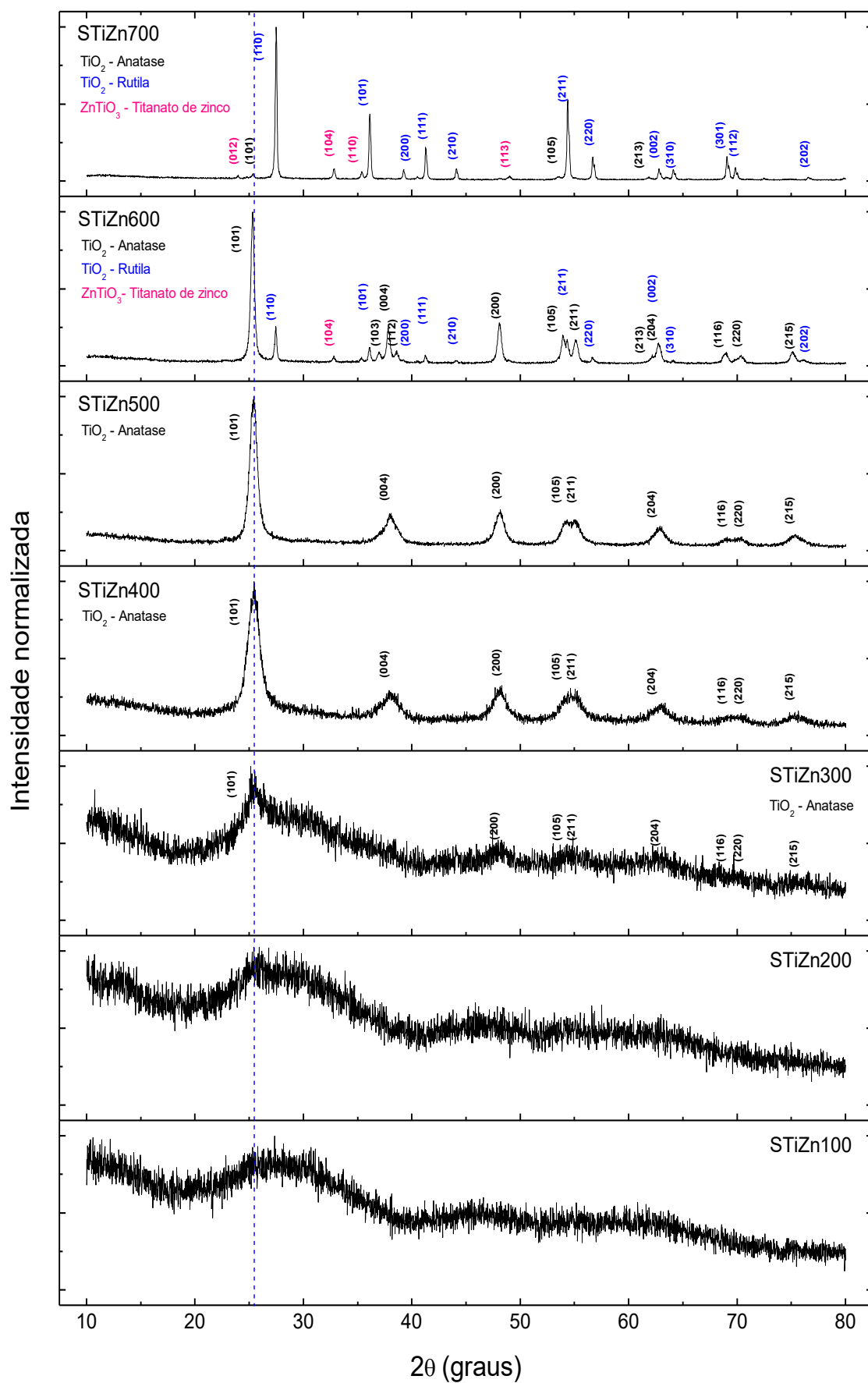


Figura 5.3: Evolução estrutural do gel de titânio e zinco STiZn entre 100 e 700°C.

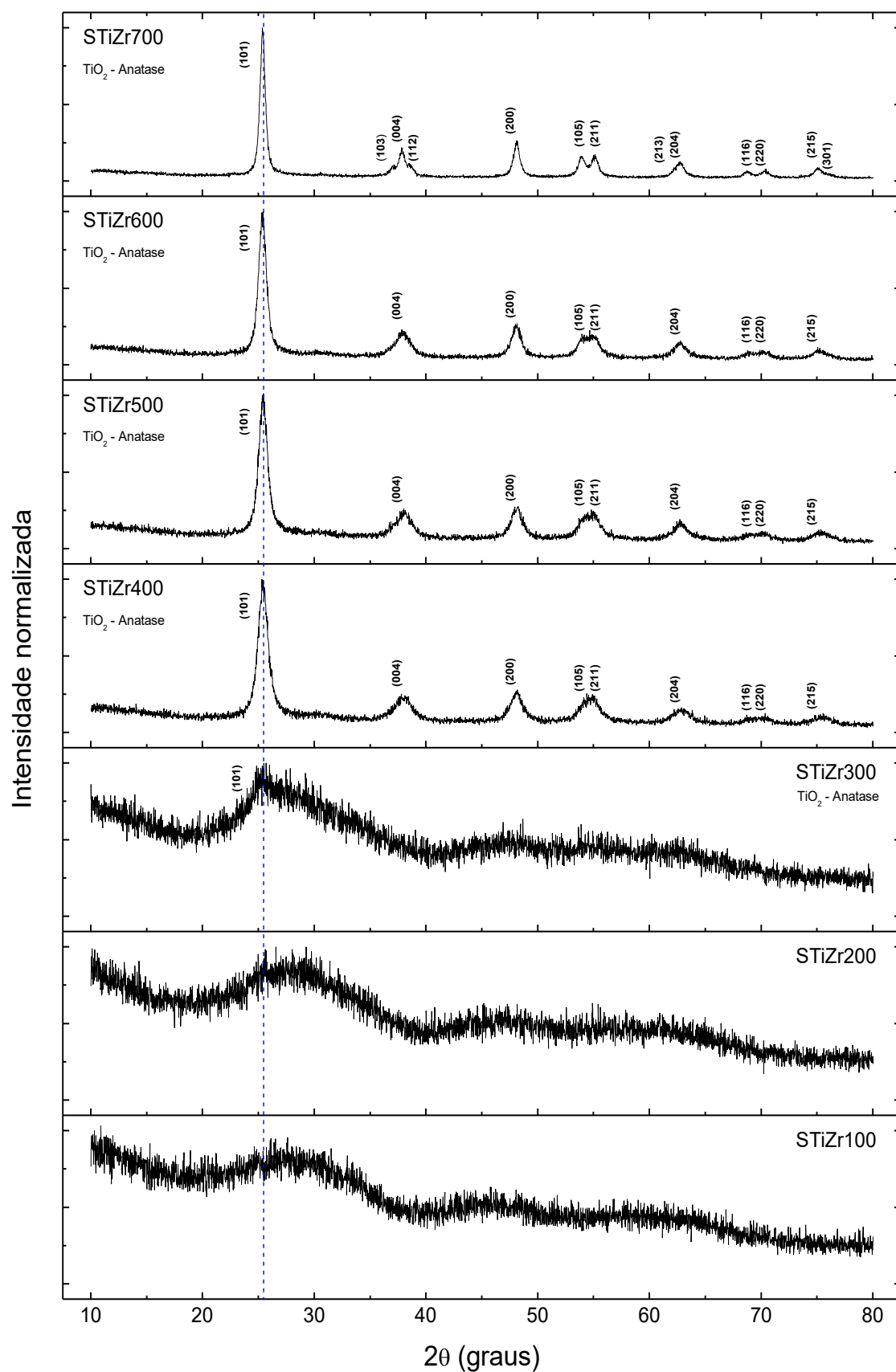


Figura 5.4: Evolução estrutural do gel de titânio e zircônio STiZr entre 100 e 700°C.

Considerando que o segundo metal permanece posicionado no sítio do titânio até alcançar as condições energéticas necessárias para a formação do respectivo composto, pode-se concluir que o cobre presente no gel de titânio é mais estável que o zinco, cuja reação foi de formação do titanato em aproximadamente 600 °C.

Quanto ao gel com zircônio, os seus difratogramas mostrados na Fig. 5.4 indicam que, possivelmente, o zircônio permaneceu no sítio do titânio reforçando a estrutura cristalina da fase anatase, de forma a estabilizá-la até mais altas temperaturas. Para este caso, e esta faixa de temperatura, não foi observada a fase rutila e nem a formação de um composto de natureza própria deste metal.

Os difratogramas dos materiais sintetizados pelo Método Poliol são totalmente distintos daqueles observados para os géis sintetizados. A evolução das fases em função da temperatura também difere, pois cada tratamento parte de material completamente diverso.

Os difratogramas mostrados nas figuras a partir da 5.5 até a 5.8 correspondem a cada um dos óxidos preparados isoladamente.

Na maior parte dos casos foi necessário um tratamento térmico, ainda que em baixa temperatura, aplicado a fim de obter o óxido pretendido, como foram os casos das partículas de glicolato do titânio e o cobre (Fig. 5.5 e 5.6), e do material amorfo encontrado para o zircônio (Fig. 5.8). Entretanto, um pó constituído de nanocristais do óxido foi obtido prontamente para o caso do zinco (Fig. 5.7).

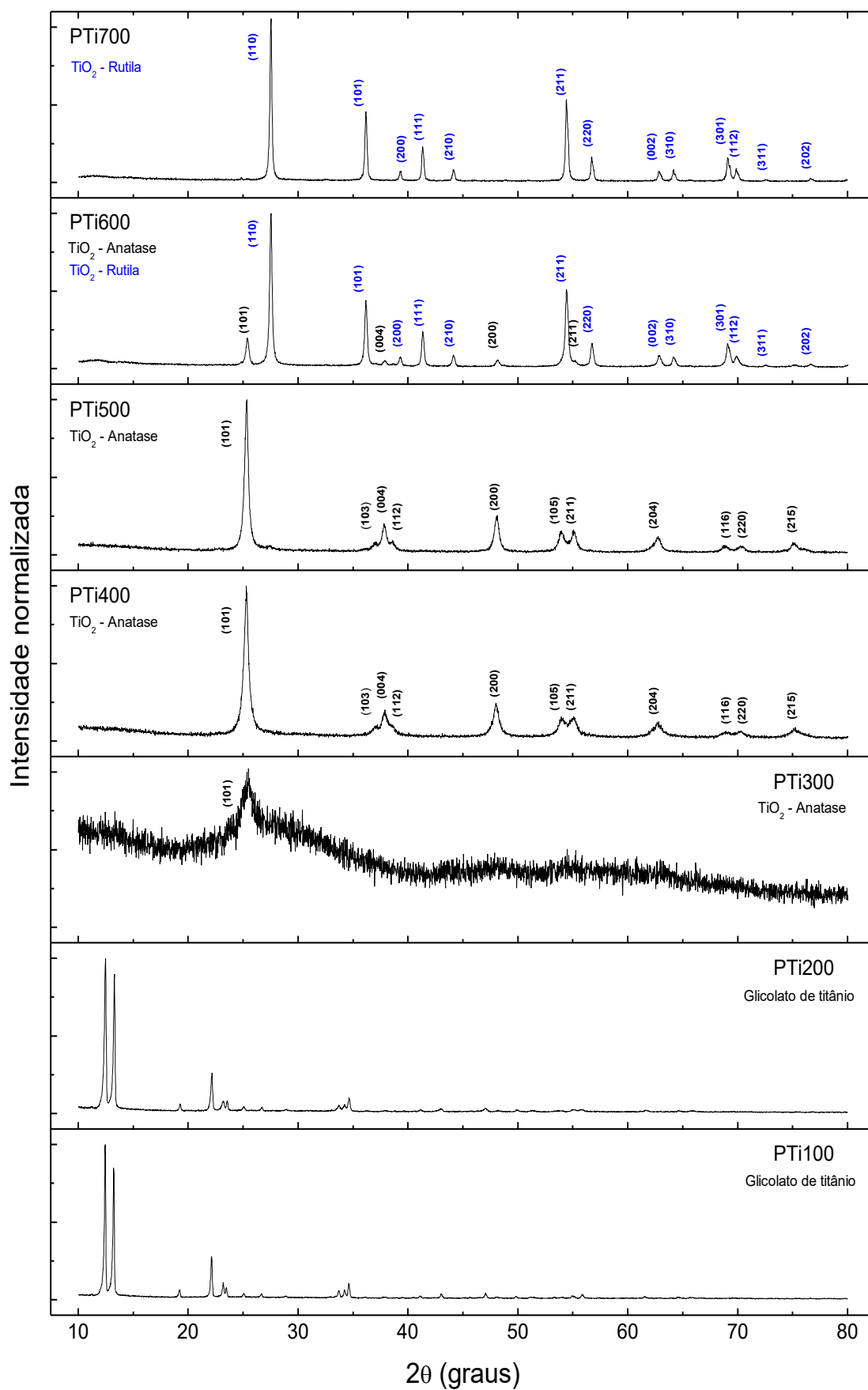


Figura 5.5: Evolução estrutural do pó PTi obtido a partir do isopropóxido de titânio entre 100 e 700°C.

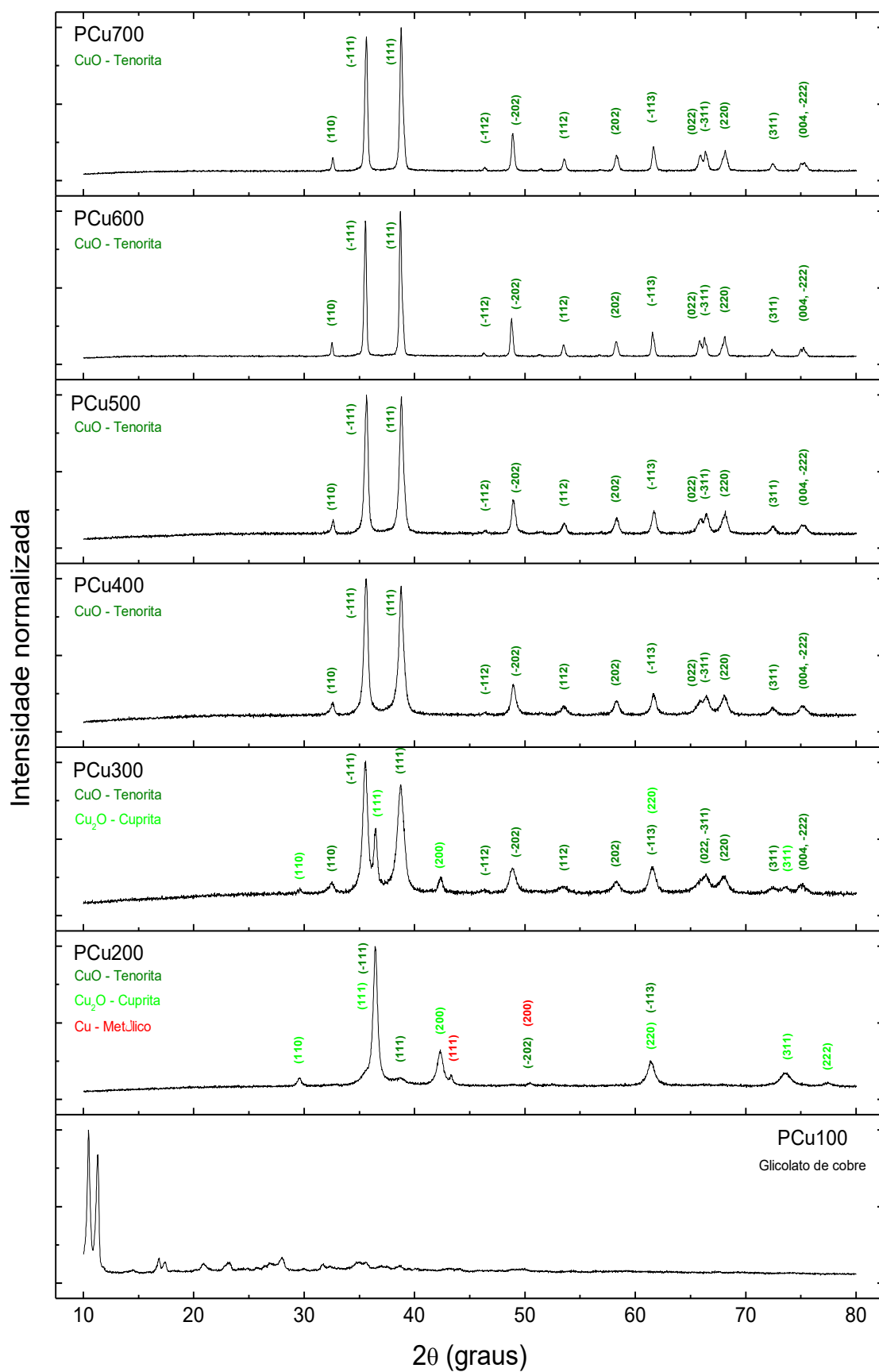


Figura 5.6: Evolução estrutural do pó PCu obtido a partir do sal de cobre entre 100 e 700°C.

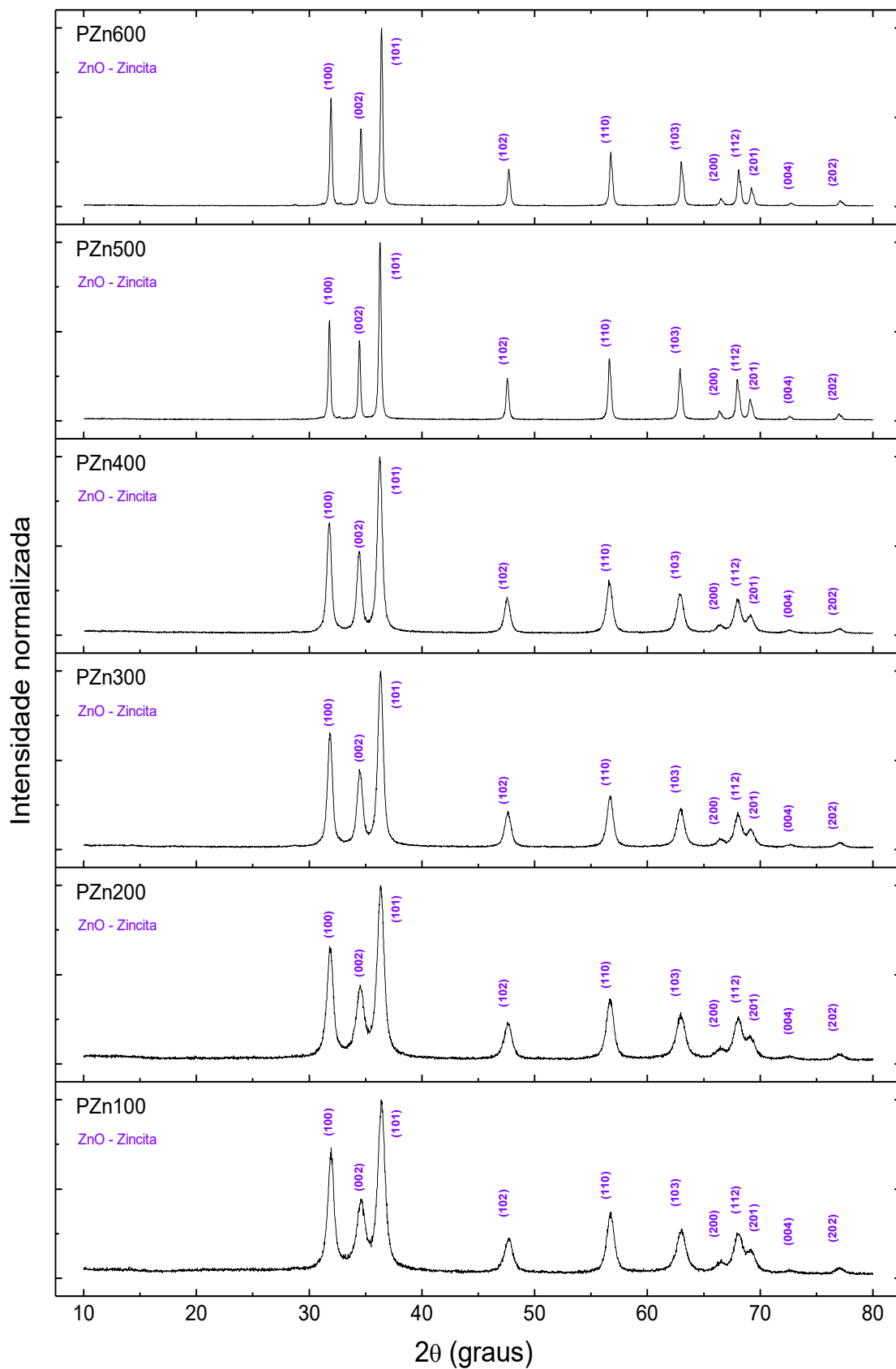


Figura 5.7: Evolução estrutural do pó PZn obtido a partir do sal de zinco entre 100 e 600°C.

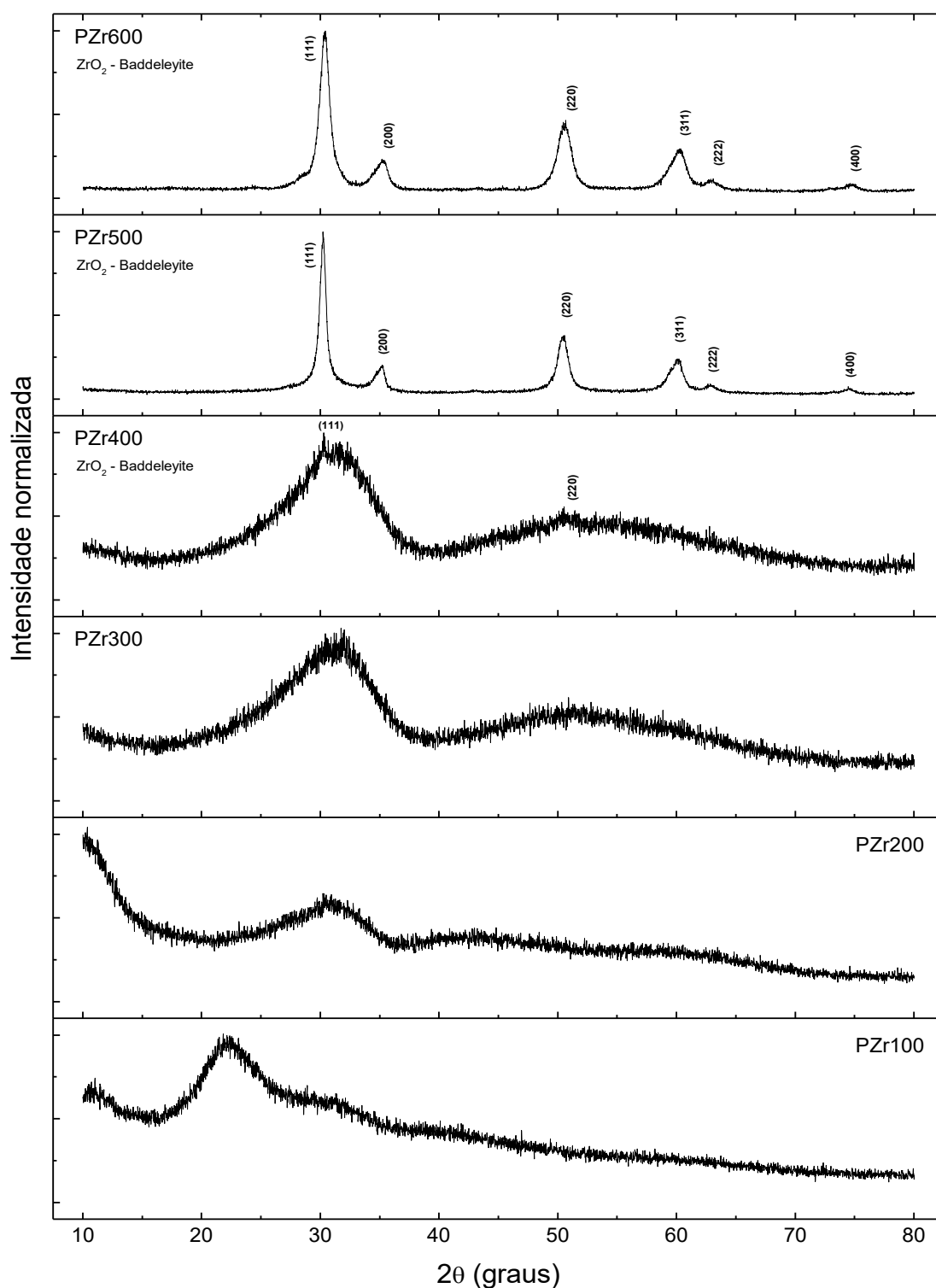


Figura 5.8: Evolução estrutural do pó PZr obtido a partir do sal de zircônio entre 100 e 600°C.

No caso do PTi, o glicolato passa a ser convertido em TiO₂, fase anatase, em temperatura próxima de 300 °C. O início da conversão para rutila

se dá entre 500 e 600 °C, enquanto no STi já se nota a presença desta fase em 500 °C. No entanto, ambos materiais são constituídos predominantemente da fase rutila quando atingem 700 °C.

A conversão do glicolato PCu dá origem às três formas do cobre com estados de oxidação diferentes quando aquecido até 200 °C. Atribui-se este fato à escassez de oxigênio durante o processo inicial de pirólise. Apenas a tenorita permanece acima de 300°C. Um dado importante é que, do mesmo processo, pode-se obter o cobre nanocristalino na sua forma elementar apenas prolongando o tempo de refluxo.

O pó PZn é obtido diretamente com a estrutura zincita, ZnO. E tratamentos térmicos subsequentes atuam apenas no crescimento dos cristalitos.

O pó PZr foi obtido praticamente amorfo, apenas exibindo bandas relativas à nucleação de nanocristais entre temperaturas de 300 a 400 °C. A partir de 500 °C foi possível identificar claramente os picos característicos do óxido de zircônio, ZrO₂ (Baddeleyita). Em 600 °C observou-se leve estreitamento dos picos, indicando leve crescimento dos nanocristais destes óxidos.

Em seguida, serão apresentados os difratogramas dos materiais obtidos pela síntese conjunta seguida de tratamentos térmicos.

Primeiramente, observa-se na Fig. 5.9 que o PTiCu, semelhante ao que ocorreu no processo de obtenção de cada um dos óxidos de titânio e de cobre isolados, também resultou em glicolato. Porém, neste caso, a pirólise a 200 °C promoveu, desde já, a formação de uma parcela da fase anatase do TiO₂, além das fases com diferentes valências do cobre, como vistas no difratograma do

PCu. O efeito da interação entre os processos de formação dos óxidos de cada metal ao longo do aquecimento é evidenciado pela formação antecipada da fase anatase e, posteriormente, da rutila. Além disto, observa-se a persistência da fase cuprita ainda a 400 °C, a fase de menor proporção de oxigênio, em detrimento da sua conversão para tenorita, como visto no material sintetizado isoladamente. Estas verificações podem levar à interpretação da atuação do óxido de cobre como agente facilitador da oxidação do titânio, cedendo oxigênio.

Deve-se ressaltar que o compósito rutila-tenorita permanece estável mesmo após submetido a tratamento a 1000 °C, não havendo formação detectável de titanato de cobre, cuprato de titânio ou compostos similares.

Na síntese do PTiZn, obteve-se um material cujo ordenamento corresponde aos nanocristais de zincita, os quais crescem lentamente ao longo do tratamento até 500 °C (Fig. 5.10). A formação das fases do dióxido de titânio ocorre apenas a 600 °C. Neste caso, a síntese seguida do tratamento térmico conjunto impediu a formação do dióxido de titânio e também retardou a cristalização do óxido de zinco. Finalmente, a 600 °C foi possível observar alguns picos das fases do dióxido de titânio e da zincita. Entretanto, a fase mais significativa foi de ZnTiO_3 , composto comumente produzido em baixas temperaturas (ATIMTAY e HARRISON, 1998).

O pó PTiZr100 (Fig. 5.11) apresentou difratograma muito semelhante ao material amorfo PZr100 (Fig. 5.8). Mesmo quando submetido a tratamentos em temperaturas mais altas, o material não mostrou picos dos cristais de TiO_2 , e evidenciou a total semelhança entre os difratogramas do PTiZr500 e do PZr400. Com o tratamento a 600 °C, formou-se o óxido misto $(\text{TiZr})\text{O}_2$

(Srilankita), o que indica provável mecanismo de competição entre a formação dos dois dióxidos. E, finalmente, a 700 °C, o material é convertido a ZrTiO_4 .

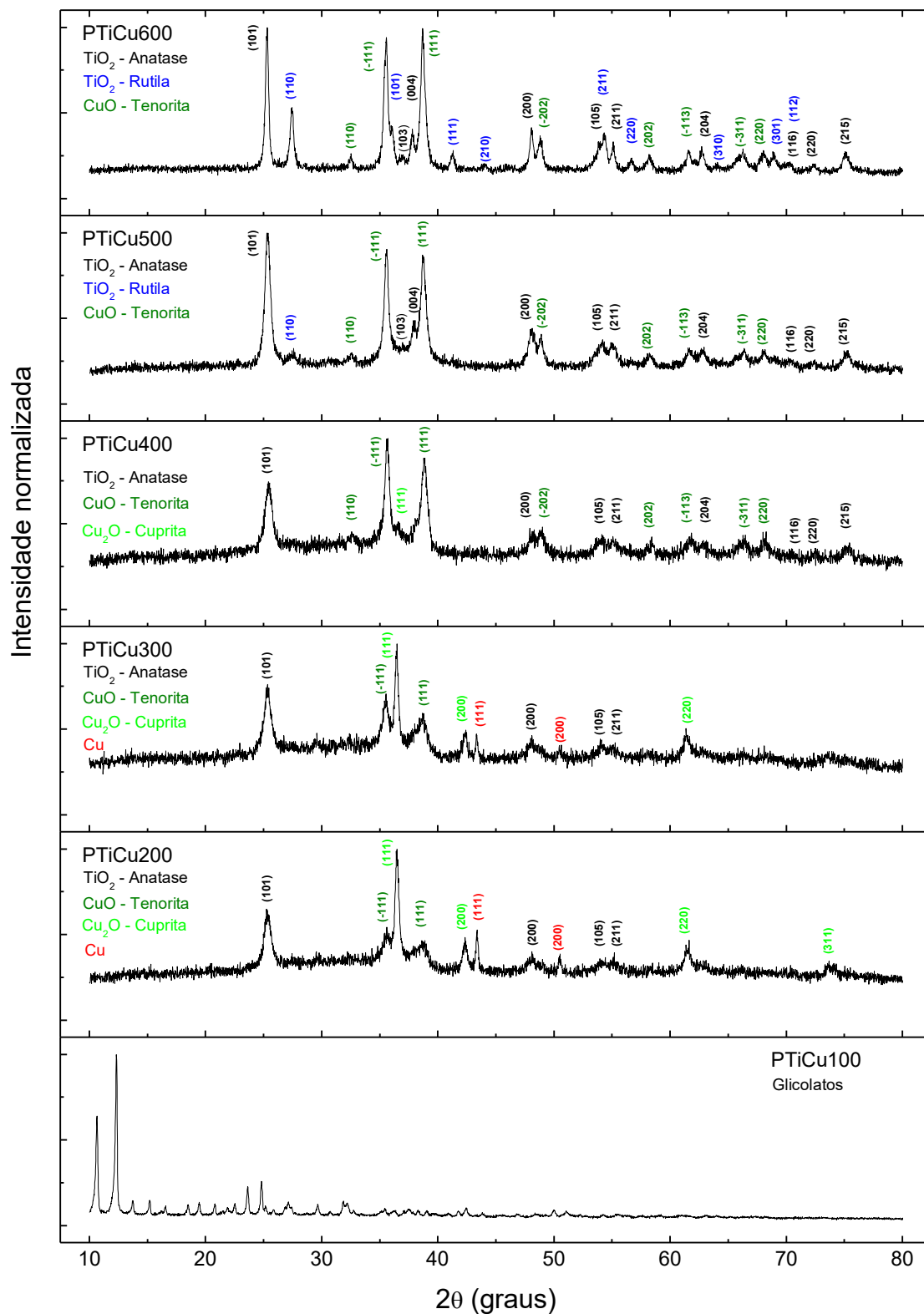


Figura 5.9: Evolução estrutural do composto de titânio e cobre PTiCu entre 100 e 600 °C.

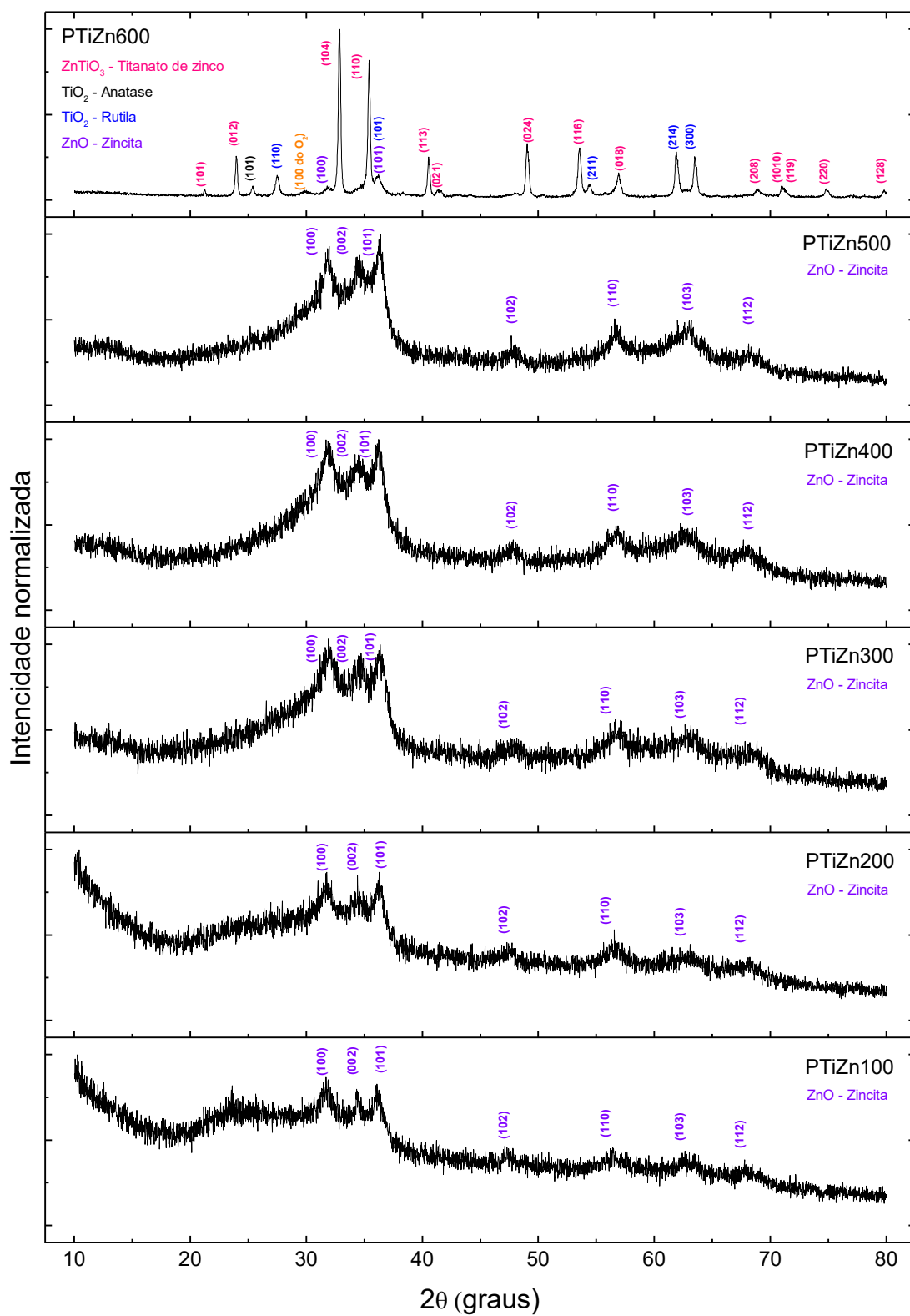


Figura 5.10: Evolução estrutural do compósito de titânio e zinco PTiZn entre 100 e 600 °C.

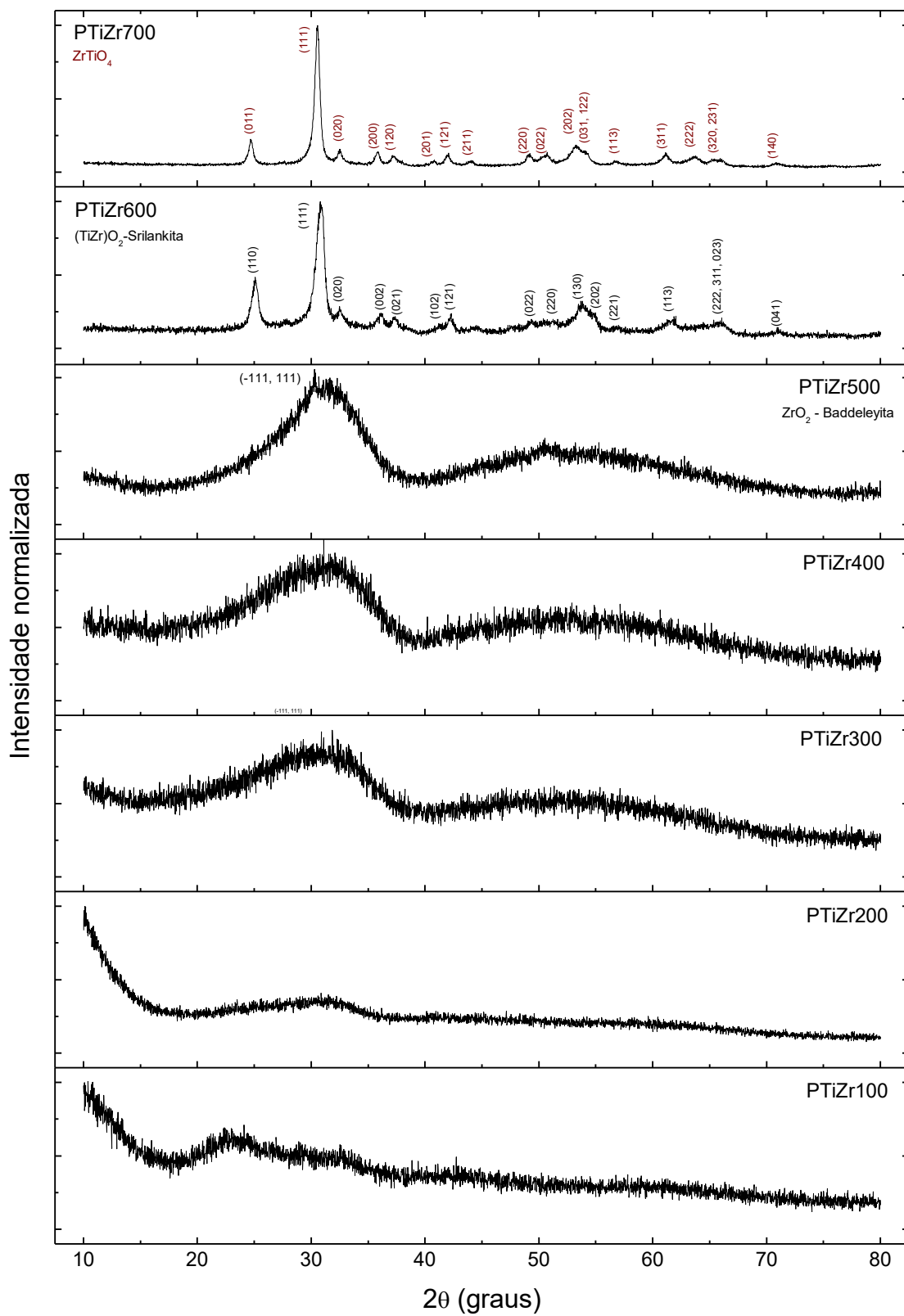


Figura 5.11: Evolução estrutural do composto de titânio e zircônio PTiZr entre 100 e 700 °C.

Os difratogramas de raios X apresentados na sequência são referentes aos materiais resultantes das análises térmicas, DTA/TGA, por isso, na posição onde até o momento colocou-se a temperatura de tratamento agora aparecerá a designação AT. Cerca de 70 mg de cada óxido ou composto sintetizado por ambos os métodos foram aquecidos em ar até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera estática. Embora a análise térmica seja uma técnica de avaliação do comportamento do material ao longo do seu aquecimento controlado, a evolução revelada nestas análises é específica para as condições físicas (massa e exposição) e químicas (meio reacional e atmosfera) utilizadas. E, portanto, o material dela resultante pode diferir bastante daquele obtido por aquecimento em forno mufla, como aqueles discutidos nas figuras anteriores.

Após as análises, todos os materiais preparados por Sol-gel apresentaram a fase rutila do dióxido de titânio como predominante ou exclusiva, como foram os casos do STiAT e do STiZrAT, mostrados na Fig. 5.12. Os difratogramas do STiCuAT e STiZnAT apresentaram ainda as fases secundárias tenorita e titanato de zinco, respectivamente. Embora estes últimos sejam claramente caracterizados como compostos, $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, o mesmo não se configura para o material contendo zircônio, pois não há evidência deste em seu difratograma.

Para os materiais preparados por Poliol com cada um dos metais e analisados nas mesmas condições acima, foi observada a formação exclusiva do respectivo (di)óxido, com exceção do pó com cobre, o qual ainda apresentava óxidos com graus variados de oxidação.

Os difratogramas de raios X dos materiais preparados por Poliol contendo dois metais e analisados identicamente são mostrados na Fig. 5.14.

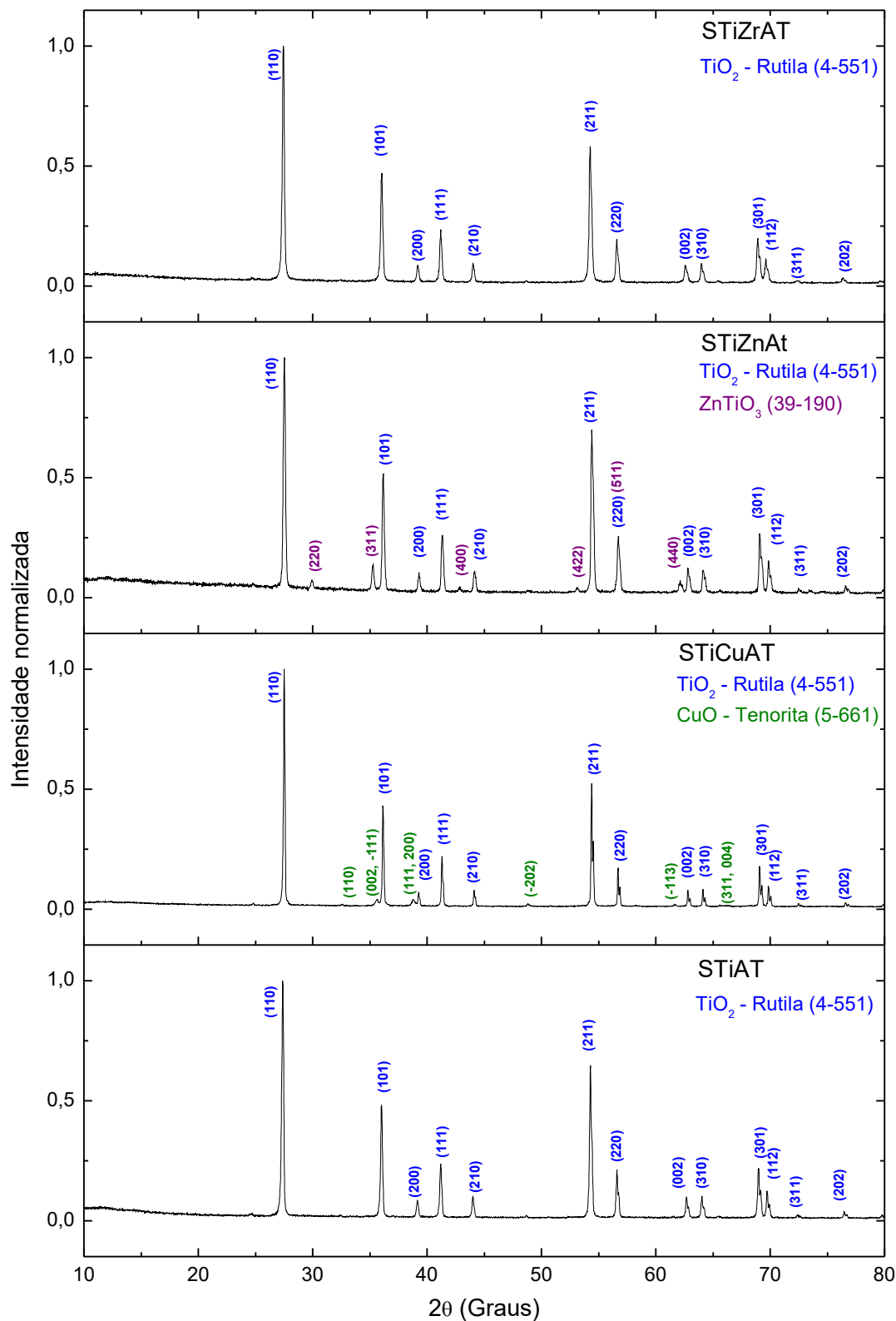


Figura 5.12: Difractogramas dos materiais preparados pelo método Sol-gel após terem sido submetidos a análise térmica, DTAT/GA, até 1000°C.

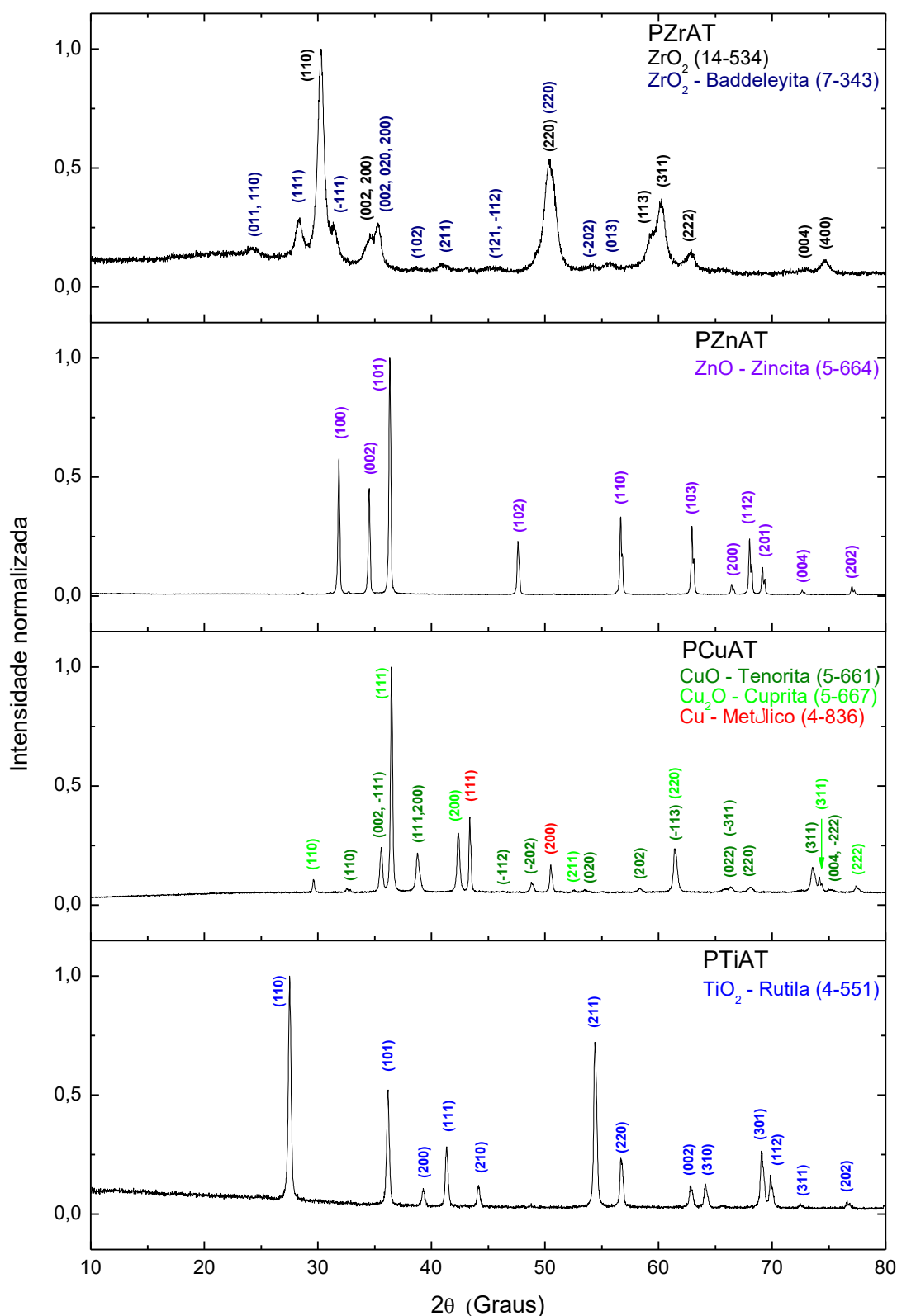


Figura 5.13: Difractogramas dos materiais preparados pelo método Poliol após terem sido submetidos a análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.

Nestes, a fase rutila foi observada ser predominante apenas no

compósito com o(s) óxido(s) de cobre PTiCuAT. No difratograma do PTiZnAT, registra-se ainda o Zn_2TiO_4 e o ZnO de estrutura hexagonal diferente de zincita. E, para o PTiZrAT, observou-se ainda a formação do composto ZrTiO_4 de estrutura ortorrômbica.

Os difratogramas dos materiais, sintetizados pelo método Poliol, contendo cobre ou titânio e cobre, divergem do esperado, já que as fases metálica e cuprita já haviam sido oxidadas a tenorita, em tratamento térmico de até 500 °C. Acredita-se que esse fato possa ser atribuído à atmosfera estática e mais rarefeita, proporcionada pelo equipamento de TGA-DTA.

5.2.1 Tamanho médio dos cristalitos

Os valores de tamanho médio dos domínios cristalinos de todos os materiais preparados e tratados a 500 °C por 30 min foram calculados pela equação (10) e listados na Tabela 5.1. Para isso, utilizou-se o pico $2\theta = 25,43^\circ$, o principal da fase anatase e correspondente ao plano (101). E, para os demais óxidos isolados, a escolha do pico a ser utilizado para o cálculo foi baseada na sua presença nos difratogramas de interesse e na ausência de superposições. Desta forma, considerou-se os picos referentes aos planos (202), (110) e (220), respectivamente para os óxidos de Cu, Zn e Zr.

Os cálculos indicam que todos os materiais possuem cristalitos de ordem nanométrica quando tratados na temperatura de 500-600 °C.

Os géis de titânio são constituídos de cristalitos de TiO_2 com tamanho médio entre 8 e 12 nm, sendo o valor máximo obtido para o gel feito apenas com o isopropóxido de titânio. A adição do sal com o segundo metal implicou

na redução do tamanho médio do cristalito de TiO_2 , nos casos dos sais de zinco e de zircônio.

No caso dos pós preparados por Poliol com apenas um metal, obteve-se os cristalitos dos óxidos de cobre e zinco com dimensões médias em torno de 24 nm. Enquanto os do dióxido de titânio possuem cerca de 18 nm. Aparentemente, este processo tende a produzir cristalitos maiores do que aqueles obtidos por Sol-gel. Porém, na obtenção do ZrO_2 o processo utilizado parece não ter tanta importância, quando consideramos apenas esta característica estrutural, uma vez que produziu cristalitos com aproximadamente 7 nm.

No caso dos compósitos preparados por Poliol, tratados a 500 °C, o crescimento dos cristalitos, tanto do óxido de titânio quanto do segundo metal, é mais limitado. Esses se apresentam expressivamente menores do que no caso dos óxidos isolado, como demonstrado pelo PTiCu500. Destacam-se os compósitos PTiZn500 e PTiZr500 os quais não chegaram a apresentar as fases cristalinas esperadas, apresentando nos DRX apenas bandas de nucleação de ZnO, zircita, para o PTiZn500 e ZrO_2 , baddeleyita, para o PTiZr500. A causa desta redução deve estar relacionada à síntese simultânea dos óxidos, na proporção nominal de 1:1, que desacelera o crescimento dos núcleos precipitados devido à modificação do meio reacional, que passa a oferecer barreiras à livre difusão dos metais. O DRX do do compósito PTiZn600 mostra cristalitos muito pequenos, 16 nm e 2 nm, respectivamente, para o TiO_2 e ZnO. No caso do PTiZr600, não observa-se a cristalização dos óxidos separados, quando tratado a 600 °C ocorre a formação de um óxido misto com cristalitos da ordem de 7 nm.

Tabela 5.1: Estimativa, pela Equação de Scherrer, do tamanho médio dos domínios cristalinos dos pós preparados por Sol-gel e Poliol, tratados a 500-600 °C por 30 min.

AMOSTRA	2 θ (°)	FWHM (rad)	Tamanho médio do cristalito (nm)
STi500	25,34	0,0113	12
STiCu500	25,32	0,0115	12
STiZn500	25,40	0,0154	9
STiZr500	25,40	0,0184	8
PTi500	25,32	0,0074	18
PCu500	58,30	0,0087	24
PZn500	56,76	0,0057	24
PZr500	50,42	0,0191	7
PTiCu500	25,34 (TiO ₂)	0,0134	10
	58,22 (CuO)	0,0361	6
PTiZn500	Zincita		Em nucleação
PTiZn600	25,36 (TiO ₂)	0,0085	16
	56,68 (ZnO)	0,0702	2
PTiZr500	Baddeleyita		Em nucleação
PTiZr600	25,08 (Ti,Zr)O ₂	0,0202	7

Obs.: Os valores encontrados para o tamanho médio de cristalito são apenas estimativas, admite-se um erro de aproximadamente 10 % nestes cálculos uma vez que não foram utilizados padrões para aferição, o que minimizaria as distorções geradas pelo próprio equipamento.

A influência da temperatura de tratamento térmico no tamanho dos cristalitos foi observada, também, por Ribeiro et al. (2012) na síntese de compósito óxido de titânio e zircônio pelo método Pechini. Neste estudo, os autores obtiveram cristalitos de 4,8 nm e 5,5 nm após 1 hora de tratamento a 500 °C e 700 °C, respectivamente; mostrando um lento crescimento dos cristalitos com o aumento de temperatura. Porém, diferente do observado neste estudo, não houve a formação de compostos com os dois metais até a temperatura de 900 °C.

Como comentado acima, os cálculos utilizando a largura à meia altura,

dos picos de difração, podem estar distorcidos devido à propagação de inúmeros fatores que podem ser instrumentais ou devido a imperfeições no ordenamento dos cristalitos. Além disso, o tamanho do cristalito não corresponde ao tamanho da partícula, pois as partículas podem ser formadas por vários cristalitos, ou mesmo por cristalitos em uma matriz amorfa.

No item 5.3 serão mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, as quais poderão melhor avaliar a estrutura das partículas de cada material.

5.2 Análises térmicas: DTA e TGA

Nas figuras que se seguem são apresentadas as curvas DTA/TGA para todos os materiais sintetizados.

A sequência da Fig. 5.15 à Fig. 5.20 expõem os resultados das análises dos pós preparados pelo método Sol-gel.

Na Fig. 5.15 são apresentadas as curvas obtidas para o material formado apenas com o isopropóxido de titânio, STi. Neste gráfico o pico endotérmico visível inicialmente, em (1), corresponde à eliminação de água/álcool presentes nos poros e na estrutura, e ocorre até cerca de 170 °C, com perda de aproximadamente 18% da massa inicial. A partir deste ponto, ocorre a eliminação de cadeias de carbono, que prossegue até próximo de 410°C e perde mais 9,5% em massa. Entretanto, este evento deveria ser verificado também na curva de DTA com a presença de um pico exotérmico. Porém, é possível que esteja sobreposto ao pico endotérmico de formação da fase anatase, que fica parcialmente visível a partir de 330°C, em (2), cujo

máximo fica em 363 °C. Desta forma, supõe-se que a formação da anatase se dá quase simultaneamente à eliminação das cadeias orgânicas.

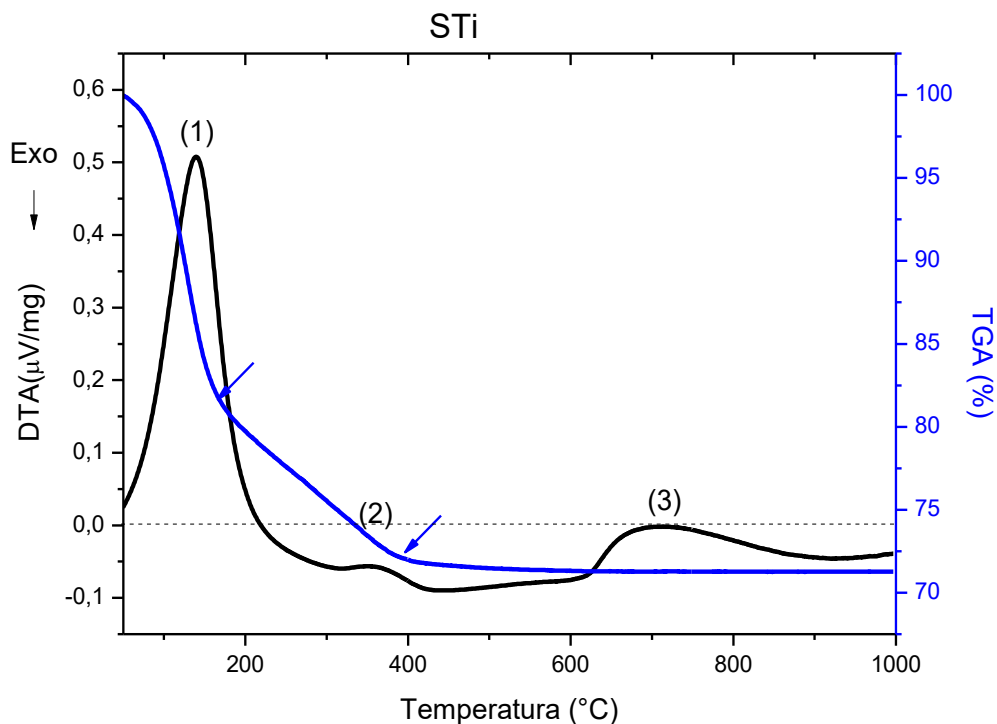


Figura 5.15: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti.

A partir de 400 °C a perda de massa se torna quase desprezível e apenas a conversão para a fase rutila ainda ocorre próxima de 700°C, em (3). Esta sequência está em acordo com a evolução mostrada pelos difratogramas das amostras tratadas termicamente na mufla (Fig. 5.1) e em acordo com o observado por difração de raios X para este material ao final da análise (STiAT na Fig. 5.12). A massa final da amostra correspondeu a 71% da massa inicial.

Na Fig. 5.16, são mostradas as curvas obtidas para o xerogel feito com base de titânio e adição de 5% atômico de cobre. As etapas ocorridas até cerca de 410°C são as mesmas interpretadas acima para o xerogel de titânio, diferenciando-se apenas pela perda de massa que corresponde à 24,5%. Após

a formação da anatase em 363°C (exatamente no mesmo ponto observado para o titânio isolado), não há mais perda significativa de massa até 950°C, quando a massa sofre uma leve queda de 0,7%. Nesta larga faixa de temperatura ocorre uma transição cristalina exotérmica, que pode estar em sobreposição com outra endotérmica, (3) e (4). Estas seriam a formação da fase cristalina do cobre e a conversão da fase anatase para fase rutila. Os difratogramas da Fig. 5.2 revelam que, nesta faixa de temperatura, a tenorita é formada depois da conversão para rutila. Logo, em (3) e (4) estes eventos ocorrem possivelmente nesta sequência.

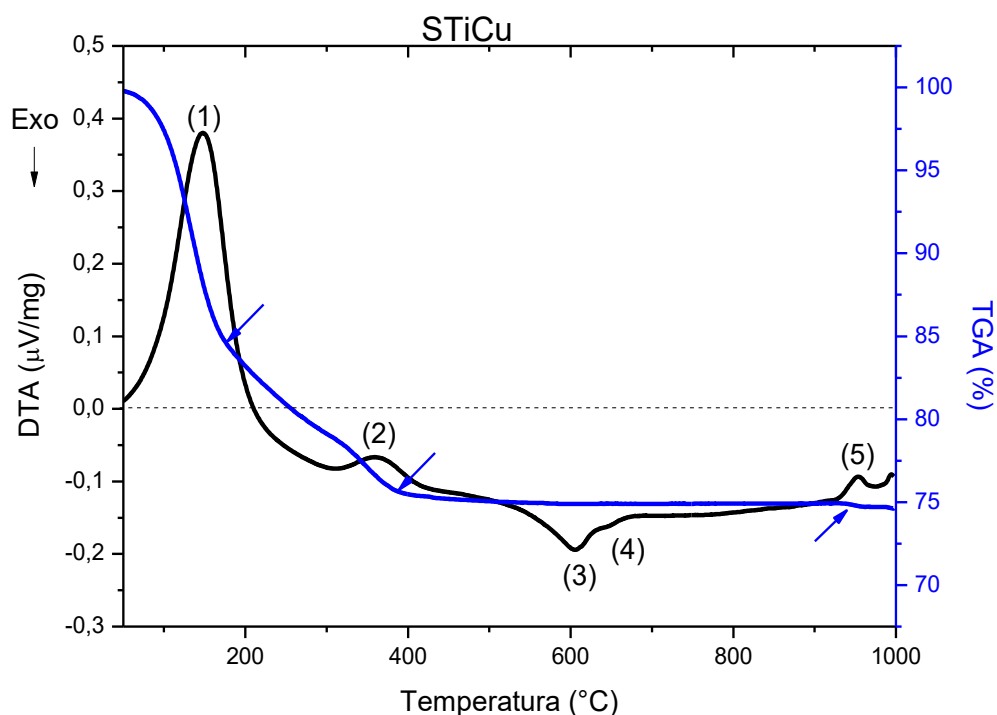


Figura 5.16: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Cu.

Existe ainda o evento (5) se iniciando bem próximo de 1000°C, porém não foi possível atribuir a outro fato, senão à pequena perda de massa registrada. A massa final correspondeu a aproximadamente 74,5% da massa inicial.

O gráfico da Fig. 5.17 apresenta as curvas do xerogel de Ti e Zn. As curvas são semelhantes às aquelas obtidas para o xerogel de titânio até cerca de 410°C quando a massa se estabiliza em 67,5% e a fase anatase já está formada. Mais adiante, na temperatura de 681°C, ocorre o pico (3), acompanhado de leve perda de massa, e que é atribuído à formação do titanato de zinco (ZnTiO_3). Logo em seguida, observa-se elevação da curva de DTA similar ao observado para o xerogel de titânio, e que correspondente ao pico de conversão para rutila, um pouco acima da temperatura observada na sua evolução térmica realizada na mufla (Fig. 5.3). A massa final correspondeu a 67% da massa inicial.

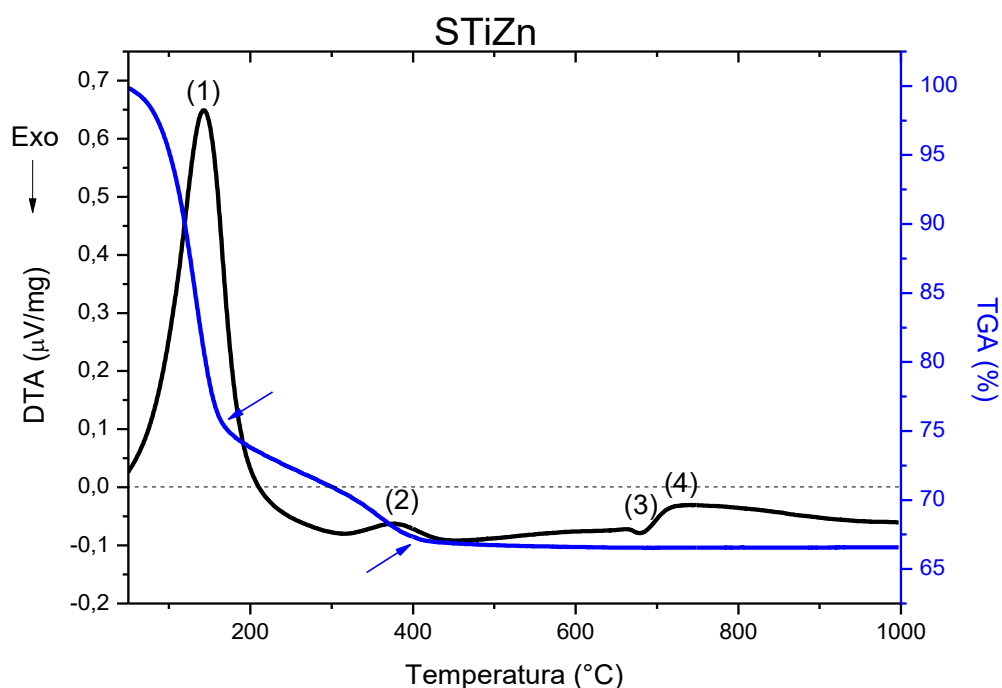


Figura 5.17: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Zn.

As curvas obtidas para o xerogel de Ti e Zr são mostradas na Fig. 5.18. Neste caso, ocorre uma semelhança muito maior com as curvas obtidas para o xerogel de titânio, apenas ocorrendo a atenuação e alargamento do pico de

conversão da rutila. Porém, ambos STiAT e STiZrAT produziram praticamente o mesmo difratograma, indicando somente TiO_2 rutila após a análise de DTA/TGA (Fig. 5.12). Esta análise indica que o zircônio presente no xerogel se encontra em uma fase amorfa até a temperatura máxima de 1000 °C. Por outro lado, a evolução térmica feita na mufla não revela a fase rutila até 700 °C (Fig. 5.4). A massa final correspondeu a 72,5% da massa inicial submetida à análise térmica.

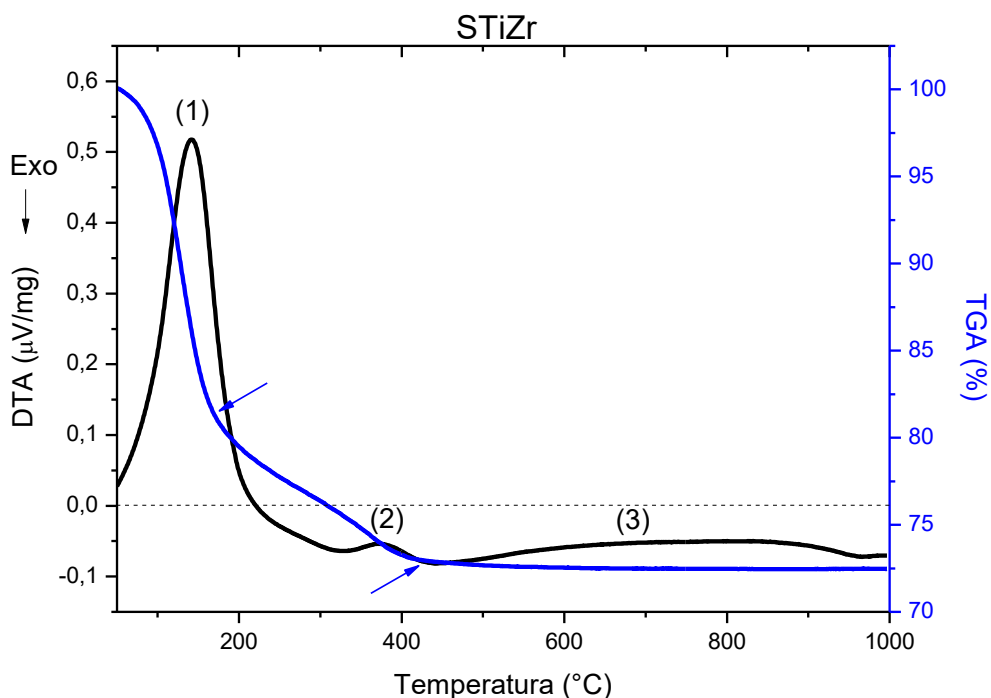


Figura 5.18: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Zr.

Na Fig. 5.19 e Fig. 5.20 são apresentados os panoramas das curvas de TGA e DTA, respectivamente, para todos os pós preparados pelo método Sol-gel. A evolução térmica dos pós obtidos por este processo é praticamente definida pelo comportamento da matriz de titânio.

A maneira como o metal secundário e a matriz interagem ao longo do tratamento térmico é definida pela energia necessária para a formação do

óxido ou do composto de cada metal. Quanto à perda de massa registrada para os materiais obtidos por este processo, esta ficou entre 25 e 35%.

Analisando separadamente, no caso da adição do sal de cobre, a matriz de TiO_2 acaba por abrigar a tenorita e o material, a partir de $700\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser classificado como um compósito $\text{TiO}_2\text{-CuO}$.

Enquanto que, com a adição do sal de zinco, o único compósito formado seria o $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$, a partir de aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$. A formação deste titanato é citada na literatura como altamente favorável energeticamente, além de ser extremamente estável (VISHWAS *et al.*, 2012).

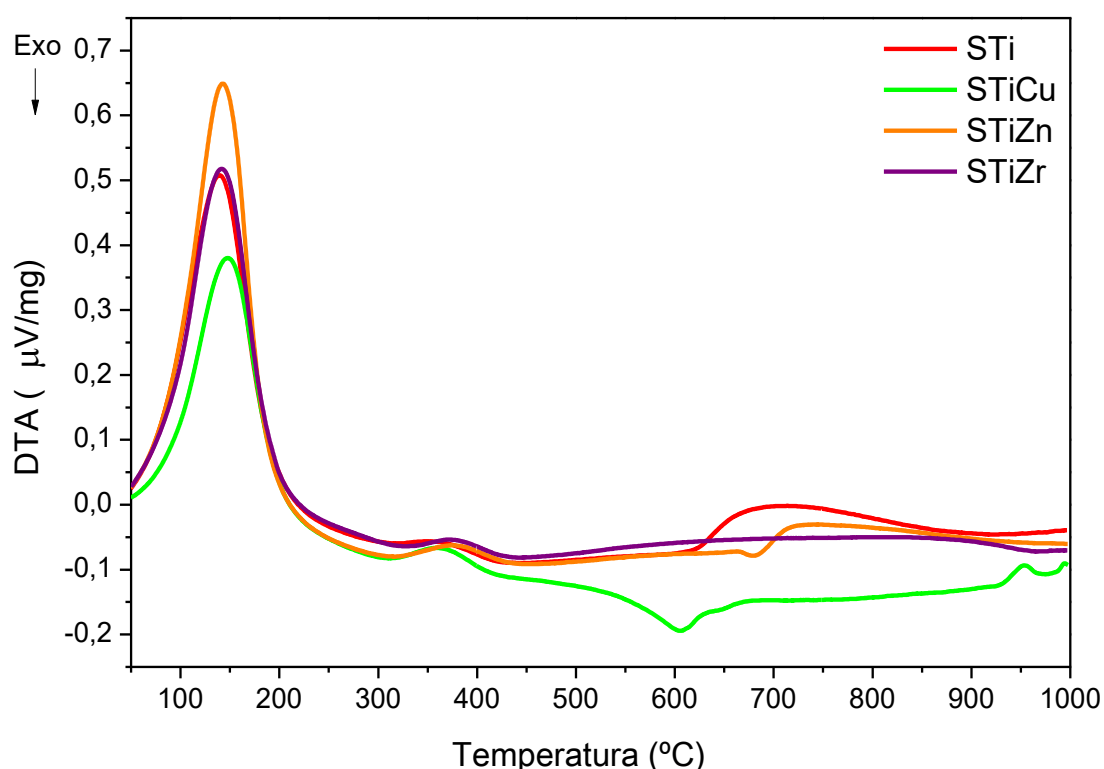


Figura 5.19: Painel comparativo dos DTA dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel.

A formação do dióxido de zircônio, por outro lado, não se mostrou favorecida pelo processo Sol-gel para a formação de compósito, já que esse não se mostrou presente mesmo após aquecimento a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Isto pode

significar que não ocorre interação do metal adicionado com a matriz de titânio.

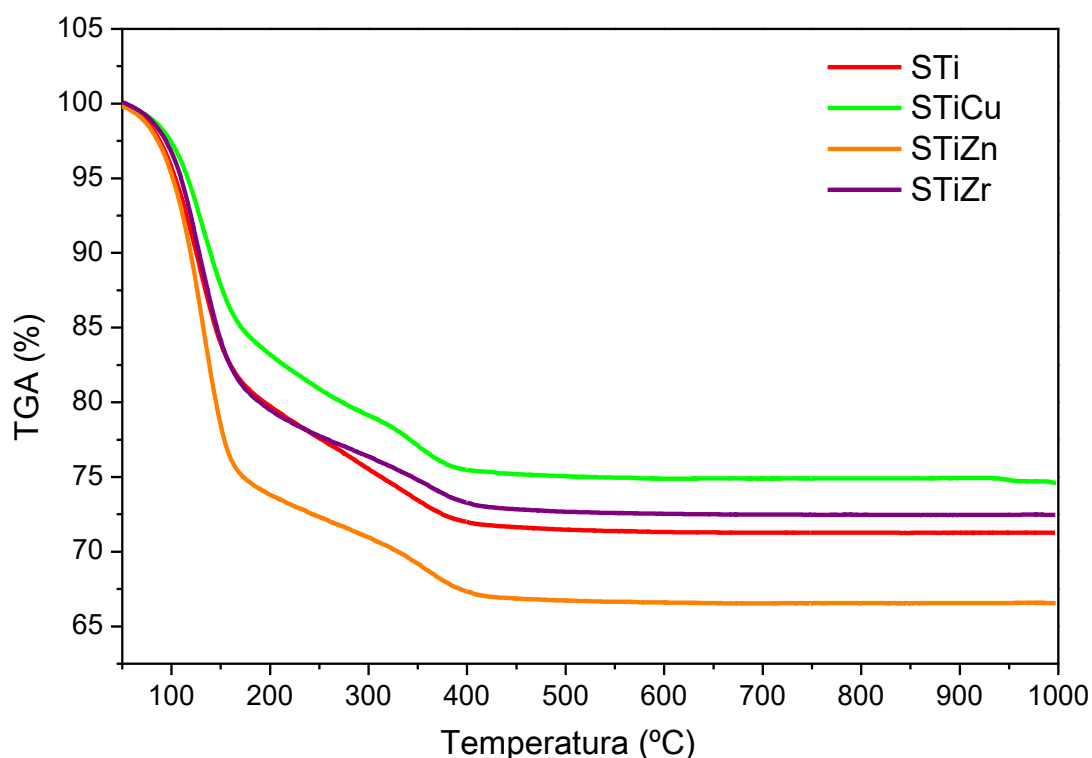


Figura 5.20: Paineis comparativos dos TGA dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel.

As curvas da Fig. 5.21 são relativas à análise do pó mais básico das sínteses feitas por Poliol, o pó obtido a partir da precipitação do glicolato de Ti após o refluxo em etilenoglicol. No gráfico, a curva de TGA decai rapidamente em duas etapas iniciais até 331°C, enquanto a curva de DTA registra a formação de dois picos endotérmicos (1) e (2), entre 100 e 200°C, e um exotérmico (3) a partir de 300 °C. Como podemos inferir pela perda de massa de quase 37%, estes picos se referem à dessorção de água e álcool até cerca de 200°C e, depois, à eliminação de grupos orgânicos intermediários. Logo em seguida a massa parece estabilizar com perda de 36% da massa inicial por alguns graus, mas reinicia queda em cerca de 371°C quando o pico (4) começa a surgir. Este pico exotérmico, cujo máximo se encontra em 475°C, deve estar

relacionado à formação da fase anatase imediatamente subsequente à completa decomposição do glicolato de titânio obtido da síntese. O sistema continua a ser aquecido sem perda de massa quando, em 580°C, novo pico começa a surgir, com máximo em torno de 630°C (5). A partir deste ponto, se inicia uma queda lenta e gradual de massa, que pode estar relacionada a perda de estequiometria de oxigênio. Este pico deve estar vinculado à formação da fase rutila em temperaturas mais altas, conforme os difratogramas do pó após análise térmica e das amostras tratadas termicamente (Fig. 5.5 e Fig. 5.13). A perda total de massa desta amostra foi de 73% até 1000°C.

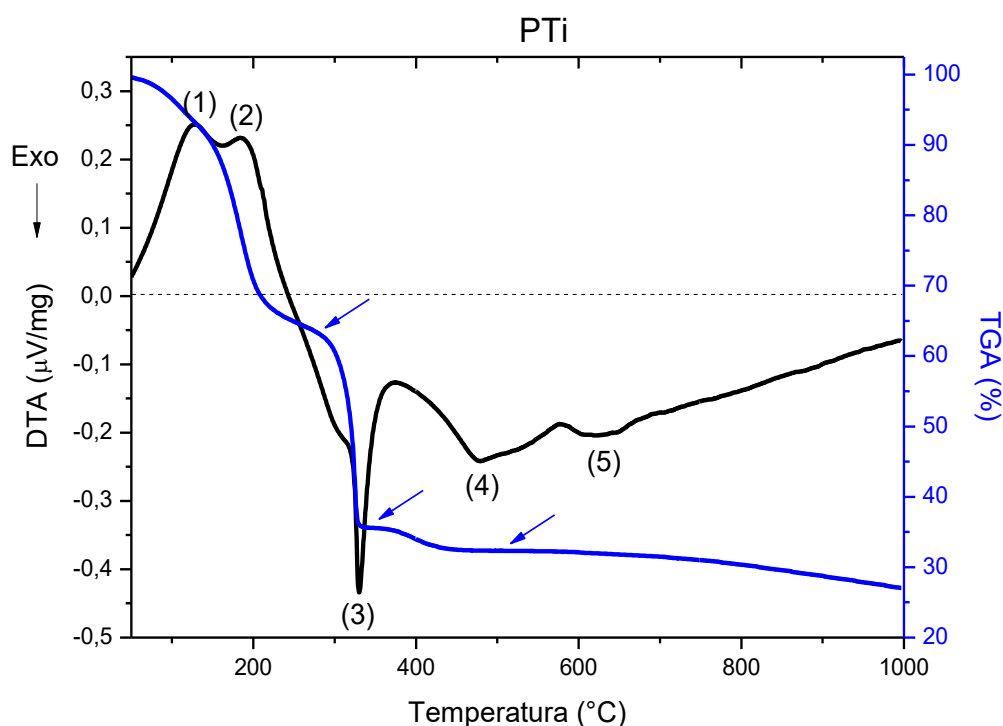


Figura 5.21: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti.

O gráfico da Fig. 5.22 foi obtido para a amostra proveniente do sal de cobre em etilenoglicol. Neste caso, a queda da massa foi extremamente abrupta em 200°C (a curva foi refeita para confirmação do evento), havendo perda de cerca de 50% da massa inicial. Neste caso, além da desorção física

de água e álcool entre 100 e 200°C, houve uma grande eliminação de grupos orgânicos inicialmente ligados fracamente ao cobre.

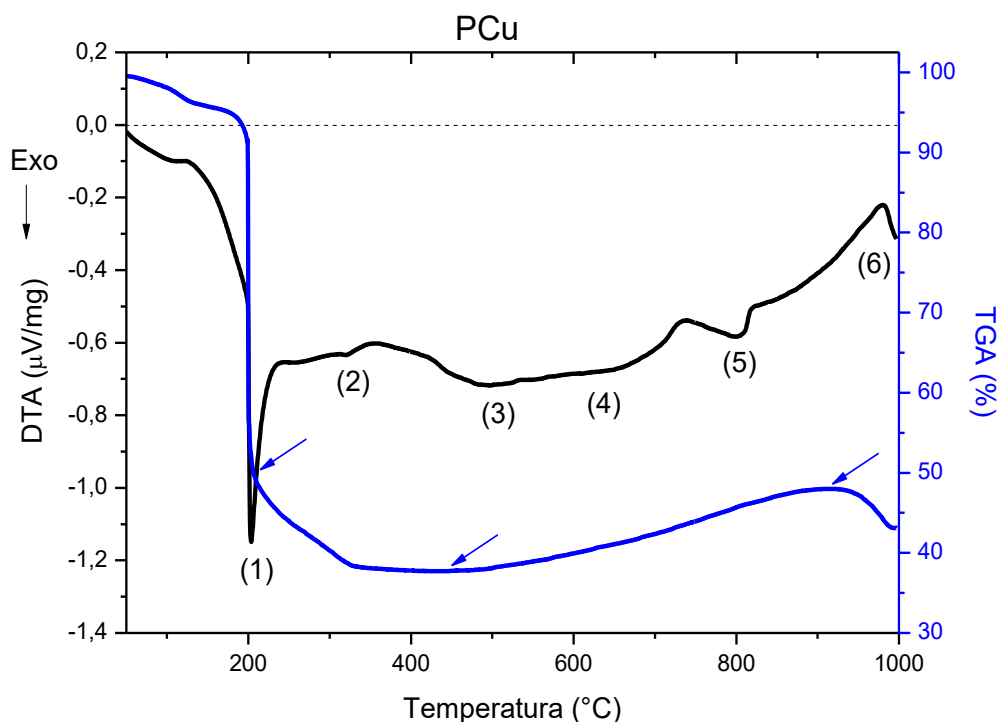


Figura 5.22: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Cu.

Na faixa de temperatura, entre 100 e 200 °C, os difratogramas mostrados na Fig. 5.6 acusam a formação de CuO (tenorita), Cu₂O (cuprita) e até mesmo o cobre metálico. Porém, estes se transformam em tenorita em temperatura logo acima. Por isso, era esperado que, ao longo da análise térmica, o cobre se transformasse todo em tenorita, o que não aconteceu, conforme mostra o difratograma da Fig. 5.13. Ao final da análise DTA/TGA, o material ainda apresenta as três formas do cobre – resultado atribuído à atmosfera estática utilizada na análise.

Ao longo do aquecimento, após a decomposição completa do glicolato ocorrida próxima de 330°C pico (2), quando a massa segue estabilizada em

37,5% da inicial até aproximadamente 470°C – quando inicia a captura de oxigênio necessário para a formação da fase tenorita. O ganho de massa se estende até 880°C, quando atinge 48% da massa inicial, e se mantém até 940°C. Nesta faixa de temperatura, ocorrem três picos exotérmicos que podem ser atribuídos à oxidação do cobre ainda em suas duas formas menos oxidadas, Cu_2O e Cu metálico. Adicionalmente, a transformação do cobre metálico pode passar pela fase cuprita antes da conversão para tenorita. Acima de 940°C ocorre novamente a perda de massa até 43% da massa inicial, o que deve estar relacionado ao último pico endotérmico (7), que tem seu máximo em 980°C. Como o difratograma do material resultante do DTA/TGA (Fig. 5.13) indica ainda a presença das três formas do cobre, é possível que nesta temperatura a tenorita tenha sido reduzida, neste momento, de volta às outras formas, ou seja, as fases não são totalmente estáveis.

Na Fig. 5.23 são apresentadas as curvas obtidas para o zinco sintetizado individualmente pelo método Poliol. O material sintetizado é um dos óxidos obtidos mais diretamente por este processo, sendo também um dos mais estáveis. Os picos (1) e (2), 110 e 180°C, tratam-se igualmente de dessorção física de água e álcool, podendo também ser a decomposição, sendo apenas mais visíveis devido à escala, que, neste caso, foi reduzida pela metade com relação às escalas das outras amostras. A perda de massa ao final do pico (2) é de apenas 7,5%. Na região entre 180 e 455°C, picos exotérmicos (3), (4) e (5), o material perde mais 7% da massa inicial quando elimina resíduos orgânicos existentes na estrutura do material. Segundo Lee *et al.* (2008) estes eventos também podem estar relacionados à decomposição de compostos intermediários, como hidroxiacetato de zinco e oxiacetato de zinco.

Após 455 °C a perda de massa é pouco significativa, 1%, chegando a um mínimo de 84,5% da massa inicial em 1000°C. Entretanto, alguns picos estão presentes em aproximadamente 596 °C, (6), e 836 °C, (7), indicando algum tipo de rearranjo cristalino ou transição de ordem. O difratograma do material analisado termicamente (Fig. 5.13) indica apenas a presença da zincita, ZnO, desde que o material foi preparado.

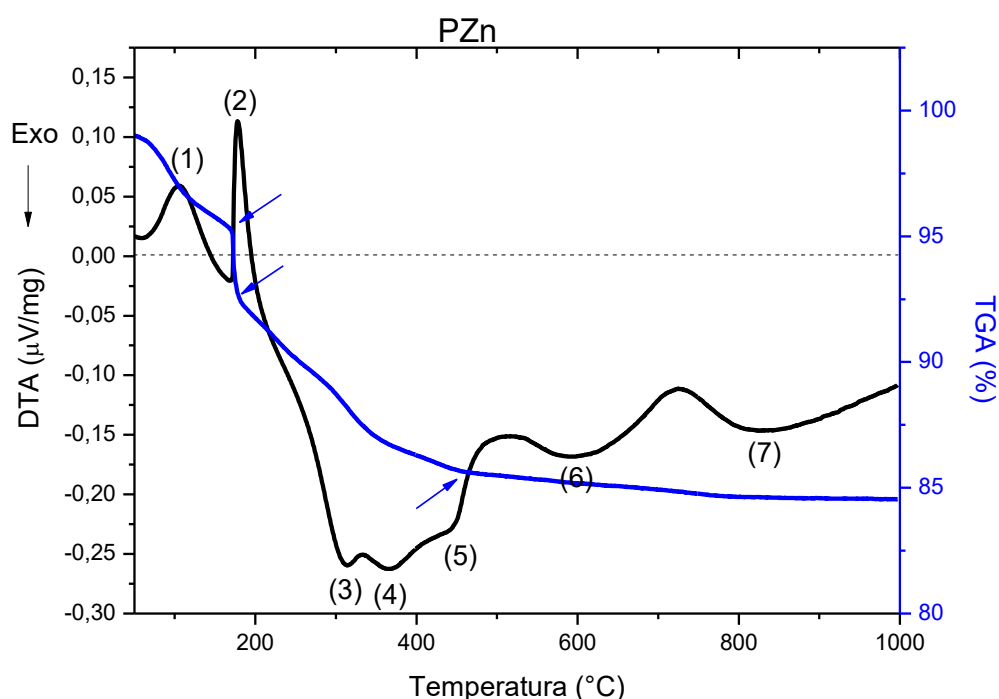


Figura 5.23: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Zn.

Nas curvas da Fig. 5.24, observa-se o comportamento do material sintetizado para obter óxido de zircônio. Este material apresentou perda de massa significativa, atingindo 43% em 1000°C, entretanto a curva de DTA não sofreu grandes variações. Este fato deve estar relacionado à baixa condutividade térmica já conhecida da zircônia. Entretanto, observa-se um pico endotérmico (1), referente a dessorção de solventes em 145°C (18% de perda de massa), e dois picos exotérmicos seguintes (2) e (3), em 273 e 367°C,

correspondentes à eliminação de grupos orgânicos ainda presentes no material. Neste caso, não foi verificada a formação de glicolato, mas a estrutura do material sintetizado apresentou pouca indicação de ordenamento de longo alcance (Fig. 5.8). Nesta faixa de temperatura, houve 52% de perda de massa (até 573°C). Próximo de 540°C ocorreu o máximo do pico (4), atribuído à intensa cristalização do óxido de zircônio, visto que a massa havia estabilizado nesta região de temperatura. A evolução térmica na mufla também reforça a formação da zircônia nesta faixa de temperatura, conforme mostra a Fig. 5.8. Os picos (5) e (6) são picos endo e exotérmico, respectivamente, e devem estar relacionados com rearranjo cristalino, embora o difratograma obtido ao final desta análise (Fig. 5.13) indique a presença somente de ZrO_2 na forma monoclinica, estrutura normalmente encontrada em temperaturas abaixo de 1170°C. A massa final registrada foi de 43% da inicial.

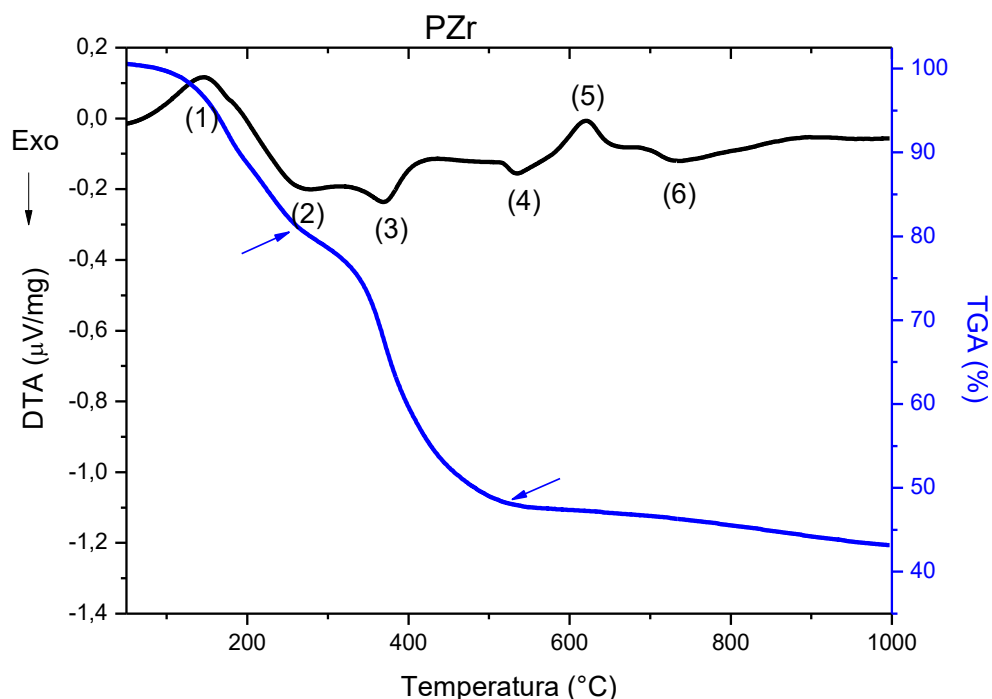


Figura 5.24: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Zr. As próximas figuras apresentam as curvas DTA/TGA dos materiais

preparados em síntese simultânea por Poliol.

Na Fig. 5.25 são mostradas as curvas para o material obtido a partir de precursores do titânio e do cobre. As curvas apresentam alguns aspectos semelhantes às curvas do titânio e outros semelhantes às curvas do cobre. Até 320 °C a massa cai até 46% da inicial, o que corresponde as dessorções e eliminações de grupos orgânicos esperados. Com relação ao precipitado de cobre, neste ponto o material atingiria sua perda máxima de massa, conforme mostra a curva TGA do PCu. Entretanto, observa-se ainda queda de massa até temperaturas mais altas, devido à decomposição do glicolato de titânio. Na região entre 400 e 700°C da curva DTA são observados os picos referentes às fases do cobre com variadas oxidações, e, provavelmente, a conversão da anatase em rutila. No entanto, com o aumento da temperatura até 887 °C ocorre ainda perda de massa de maneira semelhante ao observado para o PTi.

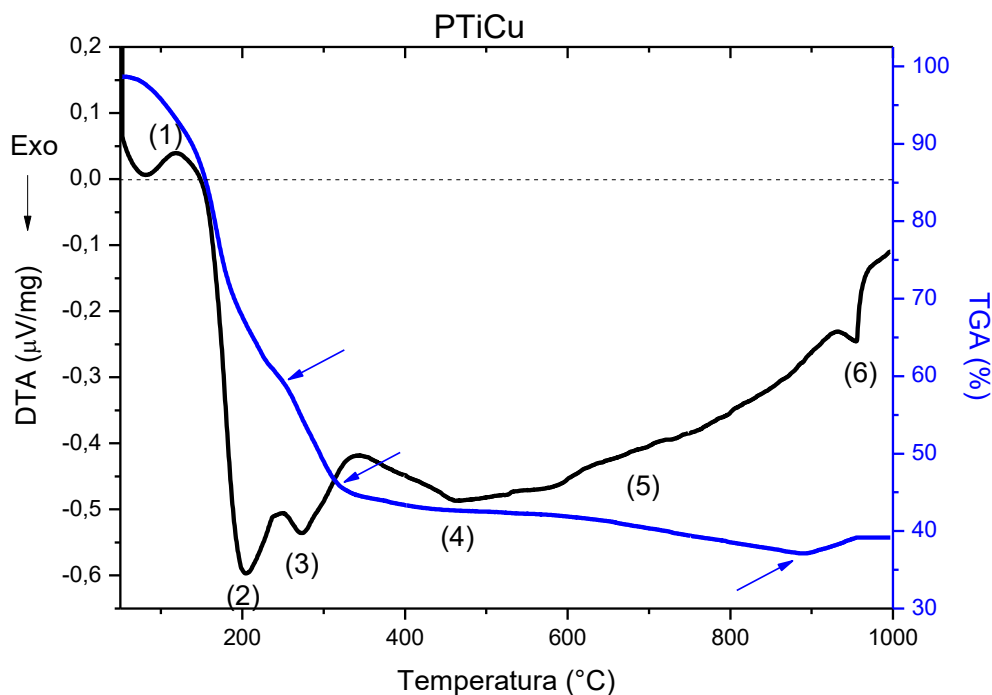


Figura 5.25: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Cu.

Deste ponto em diante, é possível que tenha havido captura de oxigênio e conversão de grande fração das fases de menor oxidação em tenorita, pico (6). Desta forma, a massa final chega a 39% da inicial. Pela difração de raios X do material após a análise térmica, verificou-se a presença das três fases do cobre (CuO , Cu_2O e Cu) e a rutila (Fig. 5.14). O difratograma deste material tratado em mufla até 600°C (Fig. 5.9) indica somente a presença da tenorita, da rutila, e também de uma razoável fração da anatase. Estes dados reforçam que a síntese conjunta não apenas modifica o precipitado produzido, como também a sua evolução térmica.

Na Fig. 5.26 são mostradas as curvas obtidas para o material sintetizado simultaneamente com os precursores metálicos do Ti e do Zn. O primeiro pico endotérmico é observado em 138°C , (1). Este se encontra acompanhado de pequeno ombro, o pico (2) em 188°C , o qual também é relativo à dessorção física de moléculas de água e álcool. Ambos os eventos correspondem a aproximadamente 38% de perda de massa. Em seguida, há a formação de dois picos exotérmicos (3) e (4), com máximos em torno de 340°C e 430°C . Estes eventos juntos levam a quase mais 20% de perda de massa. Estes picos correspondem, conforme proposto por Jiang *et al.* (2004), à eliminação de grupos orgânicos residuais e também do etilenoglicol ligado quimicamente ao titânio, formando o complexo. Mas, segundo Lee *et al.* (2008), estes eventos também podem estar relacionados à decomposição de compostos intermediários como hidroxiacetato de zinco e oxiacetado de zinco. Em torno de 520°C e 628°C ocorrem dois picos exotérmicos, (5) e (6), enquanto a curva gravimétrica atravessa uma região de pouquíssima variação de massa. Nesta região, espera-se ocorrer a formação da fase cristalina de uma forma mais

intensa, promovendo maior cristalização da estrutura anatase. Em seguida, são observados mais alguns eventos endotérmicos não muito pronunciados que ocorrem com pouquíssima perda de massa: um pico bastante largo em temperatura logo acima de 720°C, pico (7), e mais adiante em 964°C, um pico abrupto (8) surge antes da curva da DTA ascender à linha de base. Estes podem estar relacionados à transformação da anatase em fase rutila, e à formação de ZnTiO_3 (metatitanato de zinco), ambos presentes no material após análise térmica, além da zircita (Fig. 5.14). A perda total de massa observada até 1000°C é de 60,5% ocorrida em diversas etapas.

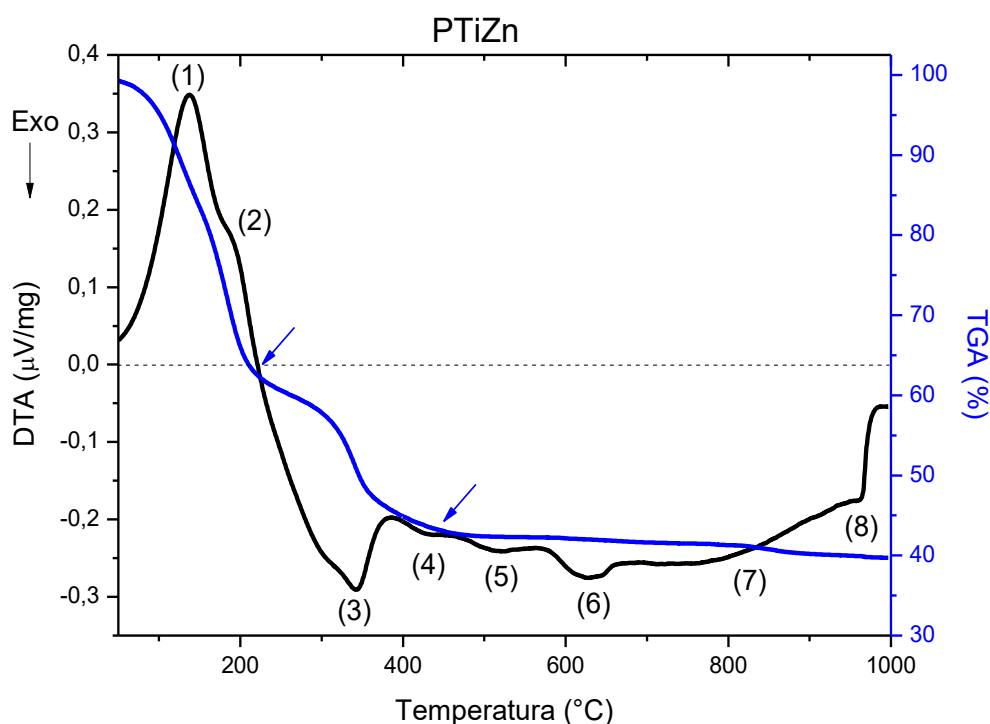


Figura 5.26: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Zn.

As curvas da Fig. 5.27 correspondem ao comportamento do material obtido por Poliol utilizando os precursores de titânio e de zircônio. Neste caso, o comportamento do Ti parece predominar até o pico (3), próximo de 300°C.

A perda total de massa foi ainda maior do que a observada para o titânio

ou para o zircônio, separadamente. E a massa final correspondeu a 22% da inicial. O difratograma do material após o DTA/TGA (Fig. 5.14) mostrou a presença do titanato de zircônia e da rutila. Enquanto o tratamento do pó em mufla produziu somente titanato de zircônia com aquecimento até 700°C (Fig. 5.11), mas que persistiu até tratamento a 1000 °C.

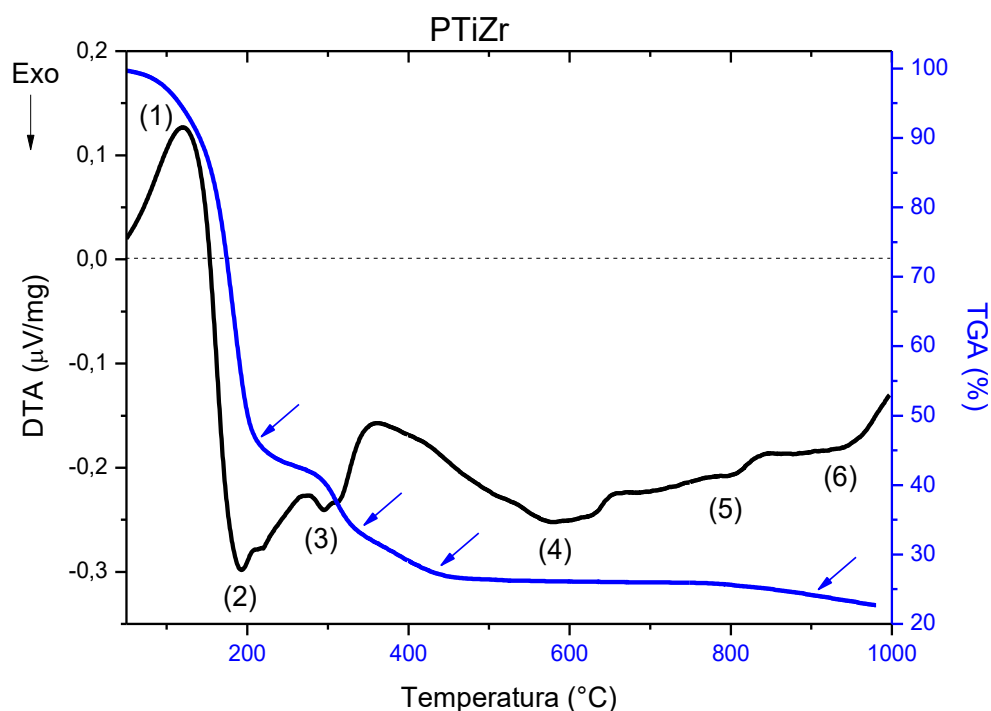


Figura 5.27: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Zr.

Da Fig. 5.28 a Fig. 5.31 apresenta-se um panorama geral de todos os pós preparados pelo método Poliol.

Em geral, a perda de massa para o processo realizado com apenas um metal fica entre 15 (PZn) e 57% (PCu e PZr), exceção feita às amostras de Ti, que perdem até 73% da massa inicial. Enquanto os materiais resultantes das sínteses conjuntas sofreram perda entre 60% (PTiCu e PTiZn) e cerca de 77% (PTiZr), estas perdas são muito maiores que aquelas verificadas para os materiais preparados pelo método Sol-gel, entre 25 a 35% da massa inicial.

Além disso, no método Poliol, a presença de dois metais altera significativamente a formação de cada óxido, deslocando a sua formação para temperaturas mais altas ou facilitando a formação de um composto dos dois metais, como o titanato de zinco ou titanato de zircônio.

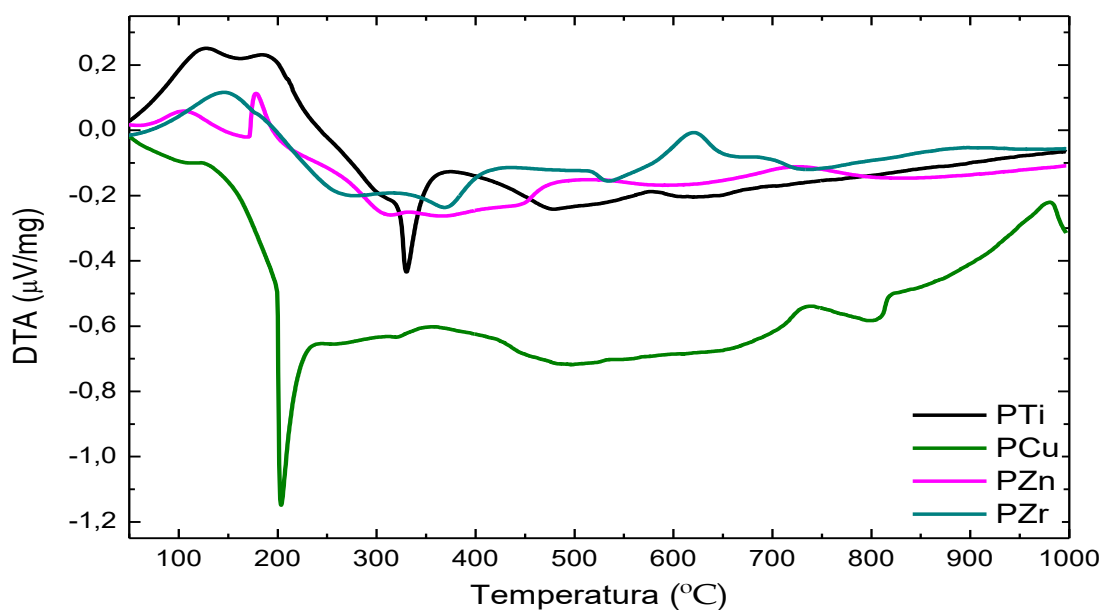


Figura 5.28: Painel comparativo dos DTA dos materiais isolados sintetizados pelo método Poliol.

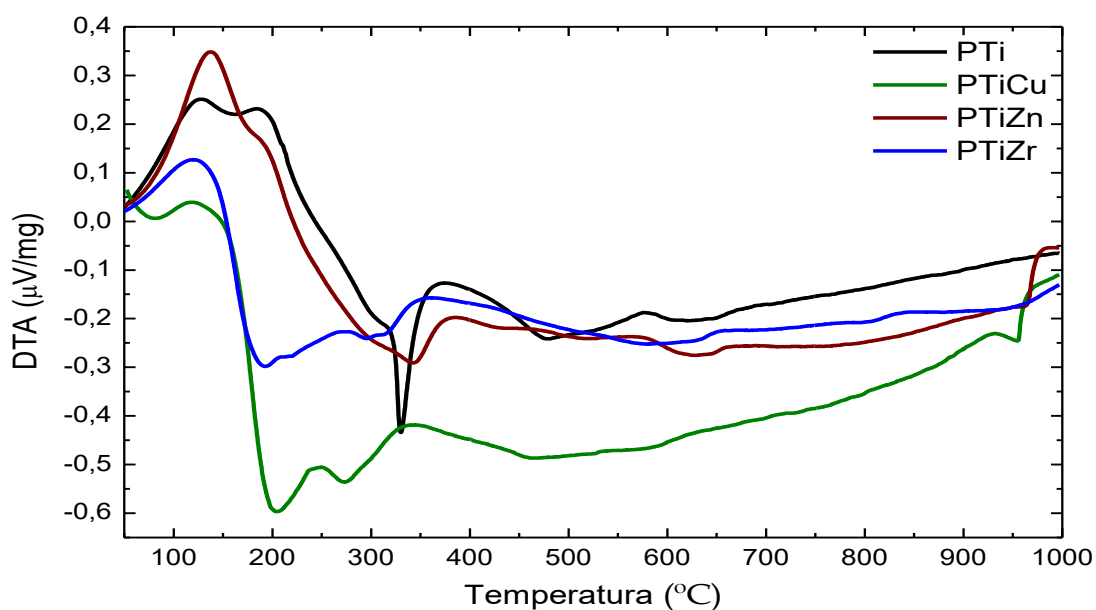


Figura 5.29: Painel comparativo dos DTA dos compostos sintetizados pelo método Poliol.

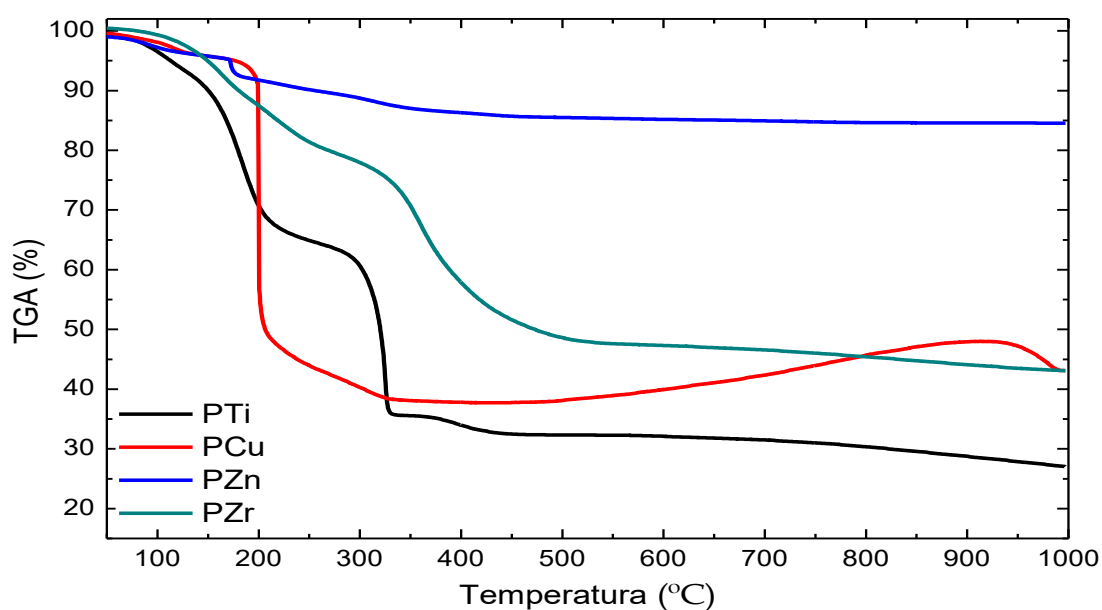


Figura 5.30: Painel comparativo dos TGA dos materiais isolados sintetizados pelo método Poliol.

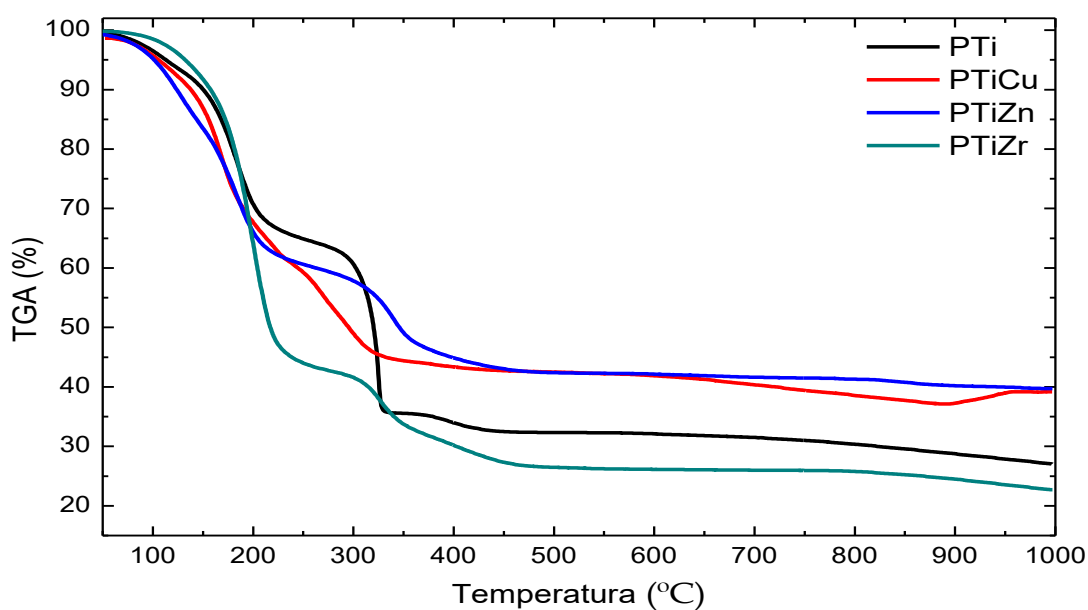


Figura 5.31: Painel comparativo dos TGA dos compostos sintetizados pelo método Poliol.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras que se seguem são mostradas imagens obtidas por MEV dos materiais sintetizados e tratados termicamente a 500 °C. A partir destas

imagens, foram, também, obtidos espectros de EDS, que são apresentados no Apêndice – A2. Estes revelaram a presença dos metais esperados para todos os casos, seja pela síntese Sol-gel ou Poliol, síntese isolada ou conjunta. O silício também foi registrado em todos os casos, pois o suporte utilizado consistia deste material.

Os pós obtidos por processo Sol-gel foram provenientes da maceração dos respectivos xerogéis, o que desagregou parcialmente sua estrutura macroscópica porosa. Porém, foi possível, ainda, observar partículas relativamente grandes, constituídas de unidades menores, de tamanho uniforme, formando subestruturas da ordem de 10 nm, como observado para STi500, STiCu500 e STiZr500, e menores que 10nm, como observado para STiZr500 (Fig. 32). As imagens não indicam diferenças composicionais, segregações ou fases distintas, o que é característica do método empregado para sua síntese (HANZL, 2009).

As amostras preparadas pelo processo Poliol foram obtidas diretamente na forma de pós finos, embora sejam na maior parte formadas por glicolatos metálicos. Estes compostos, dos quais as cadeias orgânicas são extraídas por aquecimento, possuem estruturas de placas micrométricas que são convertidas nos cristalitos dos óxidos metálicos (Fig. 5.33 e 5.34). Porém, é possível que estes materiais necessitem de tempo maior que 30 min de tratamento e/ou temperaturas acima de 500°C para total conversão, o que poderia explicar a presença das grandes placas observadas para os pós preparados por Poliol na microscopia eletrônica de varredura (BREVE, 2014).

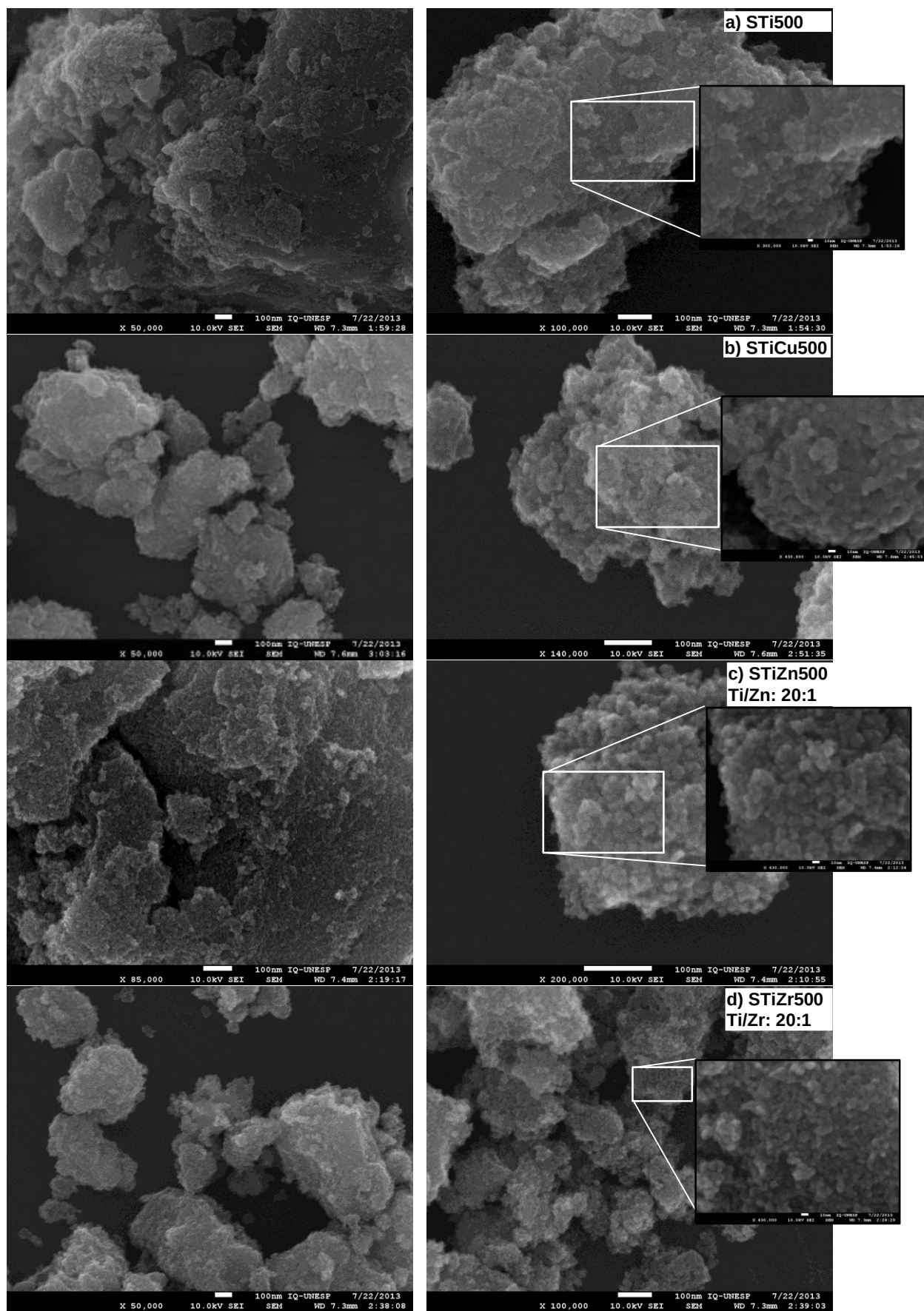


Figura 5.32: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C: STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500. A barra corresponde a 100 nm.

De acordo com a primeira imagem no alto da Fig. 5.33, o pó PTi500 é formado de placas densas com algumas centenas de nanômetros, que devem corresponder ao glicolato ainda não totalmente eliminado até esta temperatura, com textura granular de cerca de 10 nm, que pode estar relacionada ao óxido de titânio em conversão.

O PCu500 é constituído de placas densas angulares de diversos tamanhos, desde algumas dezenas até algumas centenas de nanômetros. Este material também foi obtido como glicolato e as placas maiores podem corresponder a este composto ainda presente e em processo de conversão para óxido. Entretanto, o tamanho estimado para o cristalito da tenorita foi um dos maiores listados na Tabela 5.1 e pode ter sofrido crescimento significativo ao longo do aquecimento.

As partículas PZn500 possuem a forma de agregados densos e redondos com distribuição uniforme de tamanhos e abaixo de 100 nm. Deve-se ressaltar que a zincita é obtida diretamente da síntese (Fig. 5.7). E a dispersão em pequenos agregados evidencia que a precipitação predomina sobre o crescimento destes núcleos ao longo do refluxo.

Porém, aparentemente, a evolução do material é rápida ao longo do aquecimento e promove a densificação dos agregados e o crescimento significativo do cristalito, estimado em 24 nm (Tabela 5.1).

O material PZr500, embora seu difratograma não indique a presença de um composto ordenado como seria o glicolato, também apresenta placas micrométricas com textura porosa e revestimento de partículas extremamente diminutas de tamanho abaixo de 10nm, que são de difícil visualização, mesmo em ampliação de 200 mil vezes. Neste caso, a conversão do material amorfo

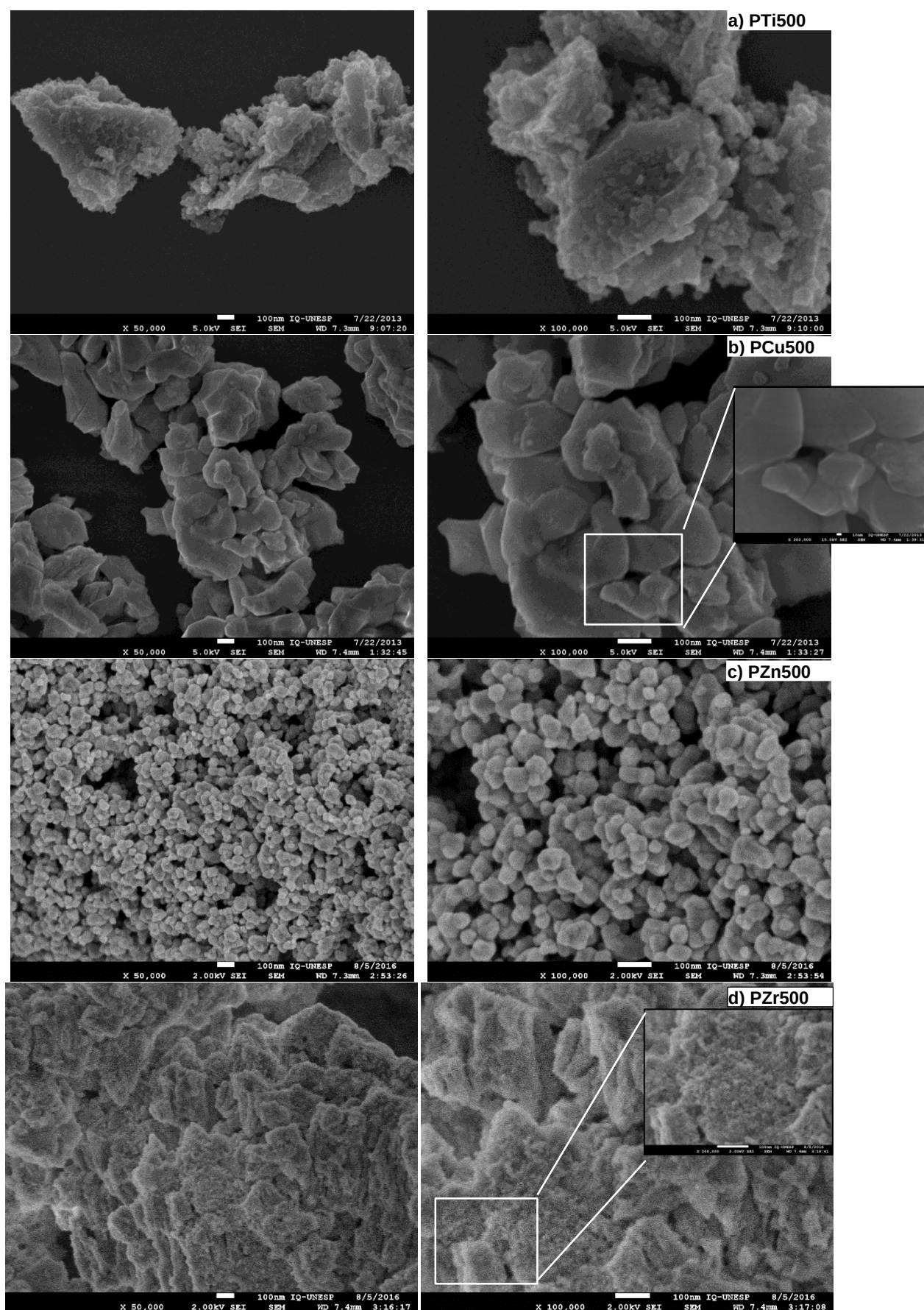


Figura 5.33: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C: PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500. A barra corresponde a 100 nm.

em óxido com o tratamento a 500 °C se apresentou lenta e mostrou preservar as dimensões destas nanopartículas, as quais foram estimadas em 7 nm.

Quanto aos compósitos, nem sempre foi possível identificar as duas fases distintas, como mostrado nas imagens da Fig. 5.34.

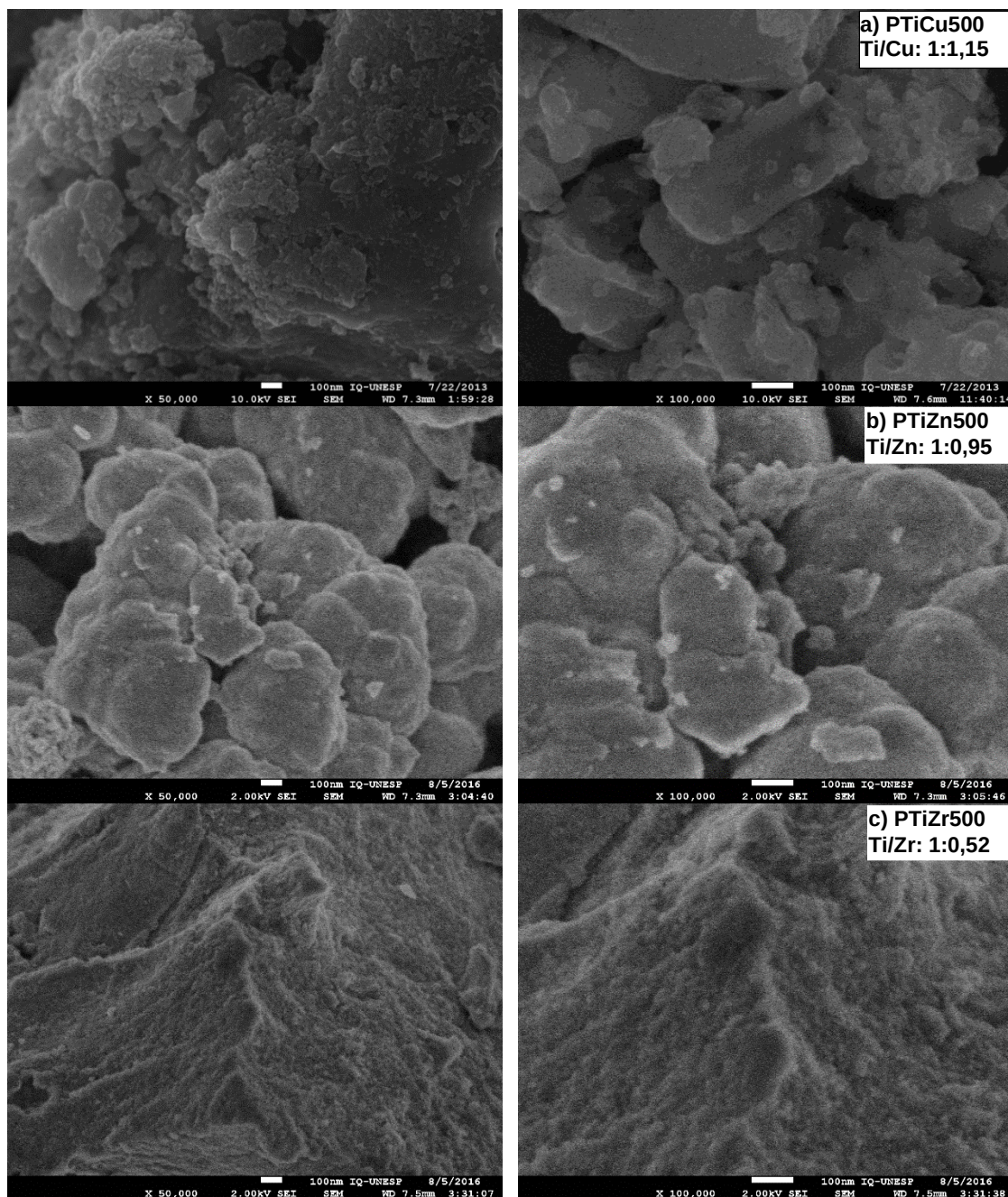


Figura 5.34: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C: PTiCu500, PTiZn500, PTiZr500. A barra corresponde a 100 nm.

Para PTiCu500 e PTiZn500 foram observadas as placas micrométricas típicas do glicolato de titânio envolvidas em partículas muito menores,

possivelmente do segundo composto metálico. Com base nestas imagens e nos seus difratogramas, pode-se afirmar que a interação dos dois materiais retarda a cristalização e o crescimento ao longo do aquecimento, visto a evolução observada para os materiais preparados separadamente. Para os picos dos óxidos de cobre e de zinco obteve-se a estimativa dos cristalitos muito abaixo: de 7 nm e 2 nm para o CuO e ZnO, respectivamente.

Enquanto, para o PTiZr500 praticamente não foi possível observar as placas de titânio, devido ao grande número de nanopartículas reveladas pelos difratogramas como sendo uma mistura de óxidos de titânio e de zircônio.

5.4 Determinação da área superficial

5.4.1 Materiais obtidos pelo método Sol-gel

As curvas de adsorção-dessorção de N₂ e de distribuição de tamanhos de poros obtidas para os materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C são mostradas nas Fig. 5.35 e 5.36.

Como explicam Thommes *et al.* (2015) a constante C deve apresentar valores entre ≈ 50 e ≈ 150 , para que a determinação precisa do ponto B, término do preenchimento da monocamada de adsorvente, possa ser definido adequadamente nas curvas de isoterma. Nos materiais sintetizados por Sol-gel a constante C variou entre 72,2 e 100,2, mostrando que o método BET é adequado para a determinação da área superficial específica dos materiais em estudo.

Todos os géis mostraram isotermas do Tipo V com histerese H2a,

correspondendo a materiais mesoporosos. As respectivas curvas de distribuição de poros evidenciam poros com diâmetros entre 10 e 175 Å.

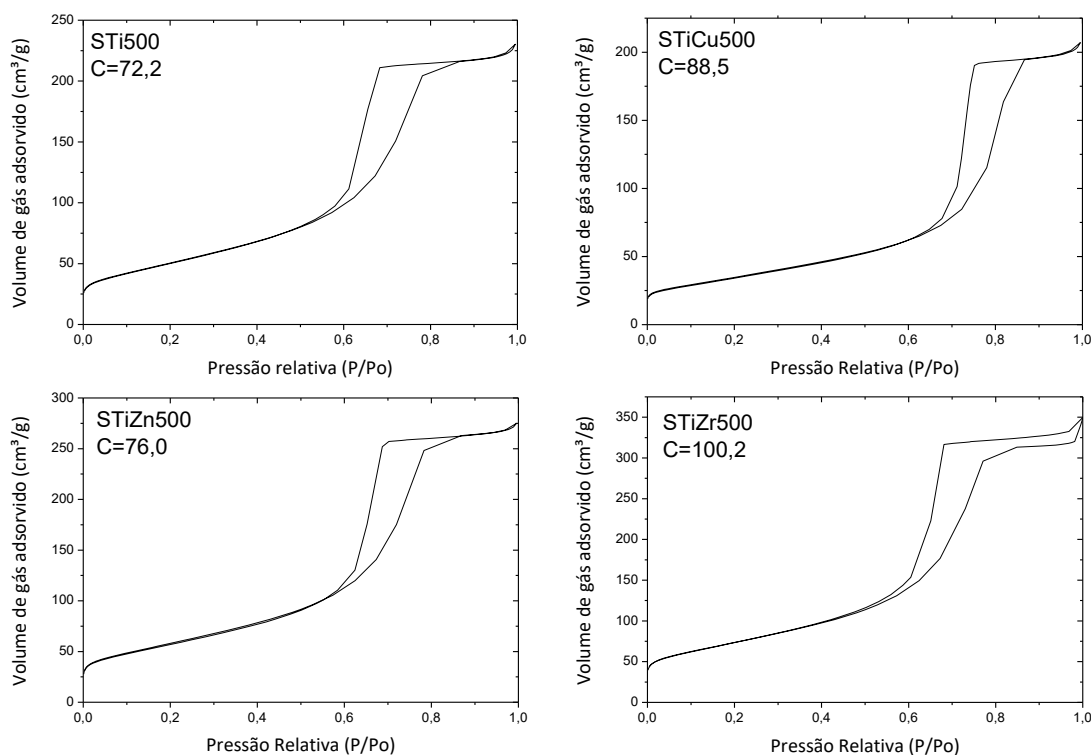


Figura 5.35: Curvas de histerese obtidas por BET para o óxido de titânio e para o óxido de titânios contendo Cu, Zn e Zr, após tratamento a 500 °C.

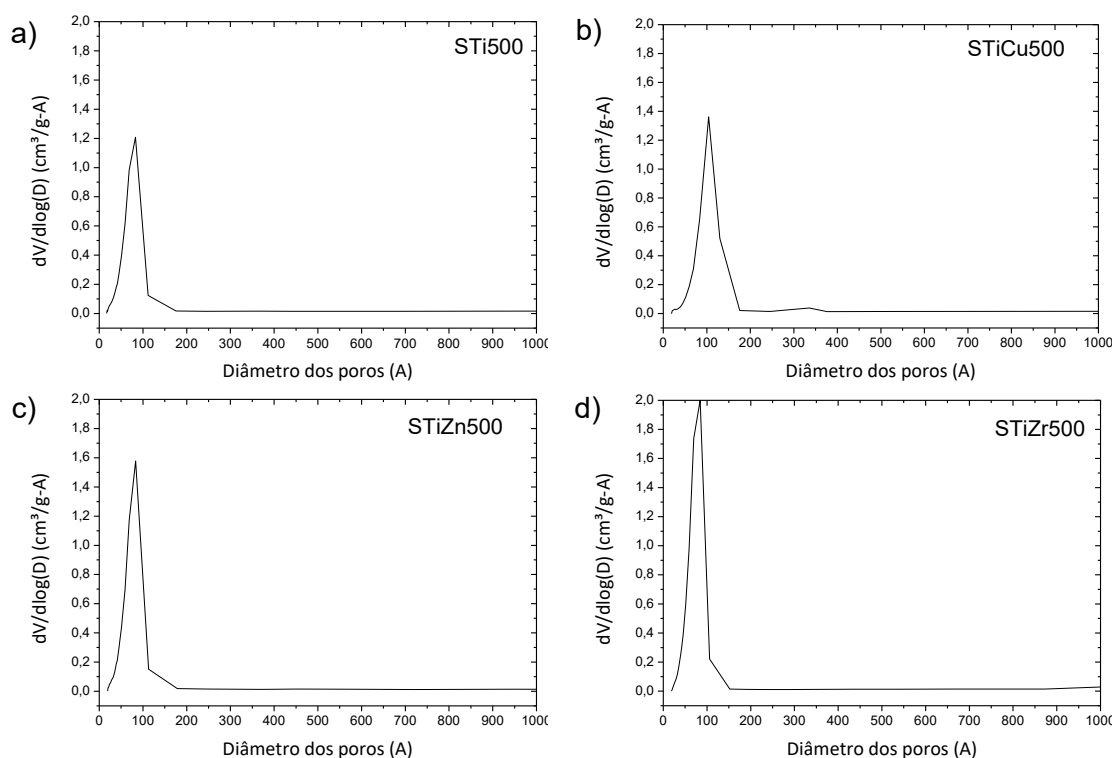


Figura 5.36: Distribuição de tamanho de poros obtida por BET para o óxido de titânio e para o óxido de titânio contendo Cu, Zn e Zr, após tratamento a 500 °C.

Na Tabela 5.2 resume-se e complementa-se os dados obtidos a partir das curvas de BET dos materiais sintetizados por Sol-gel.

No Apêndice - A3 apresenta-se os dados que subsidiaram essa classificação.

Tabela 5.2: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C.

MATERIAIS	Área superficial (BET – m ² /g)	Distribuição de tamanhos de poros (Å)	Diâmetro de máxima variação de volume (Å)
STi500	185	10 a 175	75
STiCu500	126	50 a 175	100
STiZn500	212	10 a 175	75
STiZr500	266	10 a 150	80

Obs: A estimativa de erro para a técnica é de $\approx 10\%$.

As micrografias apresentadas anteriormente para estes materiais estão em acordo com estes dados, pois nelas são observadas microestruturas levemente diferenciadas para cada xerogel. Porém, todos mostraram uma estrutura sub-microscópica, cuja análise mais completa foi impossibilitada pelos limites da técnica e do instrumental.

5.4.2 Materiais obtidos pelo método Poliol

Na classificação das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os materiais preparados isoladamente por Poliol, mostradas na Fig. 5.37, pode se classificá-las como mistas, Tipo IIb e V, visto que não apresentam patamar de saturação, mesmo em pressões relativas altas. Quanto às curvas de histerese obtidas, aquelas obtidas para PTi500 e PZr500 são identificadas parcialmente

com as do Tipo H3 e H4, cujas características são atribuídas a dois tipos de estruturas presentes: placas lamelares, que dão origem a macroporos; e superfícies mesoporosas. Esta avaliação é corroborada pelas curvas de distribuição de poros da Fig. 5.38; no PTi500 observa-se poros distribuídos na faixa de 20 a 350 Å, e PZr500 tendo grande concentração de seus poros na região abaixo de 100 Å, embora este também indique poros na faixa de diâmetros entre 300 e 1000 Å.

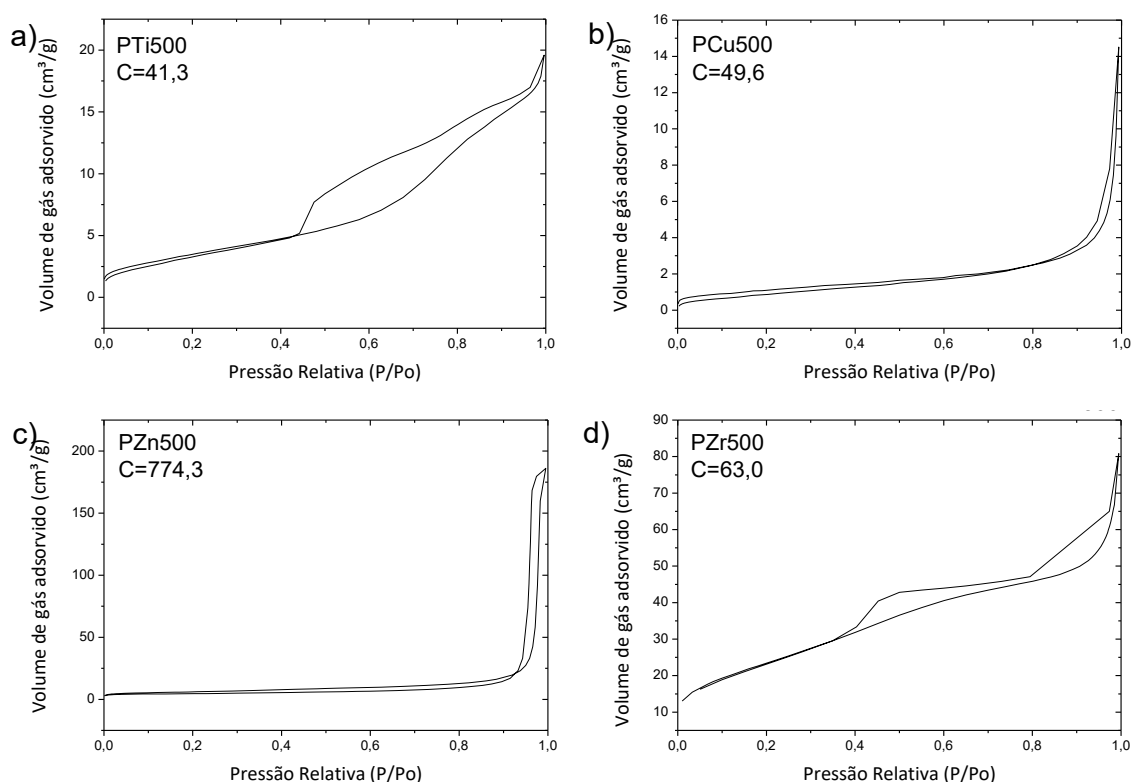


Figura 5.37: Curvas de histerese de BET para os os óxidos individuais preparados por Poliol.

Avaliando-se a constante C para os óxidos individuais, sintetizados pelo método Poliol, nota-se que dois deles se destacam por ficarem fora da faixa sugerida por Thommes *et al.* (2015) para C, entre ≈ 50 e ≈ 150 . Embora o PTi500 apresente $C = 41,3$, isto não impede a utilização do método BET para a determinação de sua área superficial específica. Tal valor pode gerar B não

como ponto único, reduzindo a precisão do valor obtido para a área superficial específica. Segundo os mesmos autores, a não recomendação do método BET só ocorreria se C fosse inferior a 2. O outro material que se destaca é o PZn500 com $C=774,3$, esse valor de C pode estar associado à adsorção em locais de alta energia ou ao preenchimento de microporos, o que também poderia provocar distorções no valor da área superficial específica obtida.

Por outro lado, o PZn500 apresenta a curva de histerese próxima do tipo H1, típica de sólidos com porosidades mais regulares. Na sua distribuição de tamanho de poros, Fig. 5.38(c), observa-se um pico largo com máximo em torno de 930 Å.

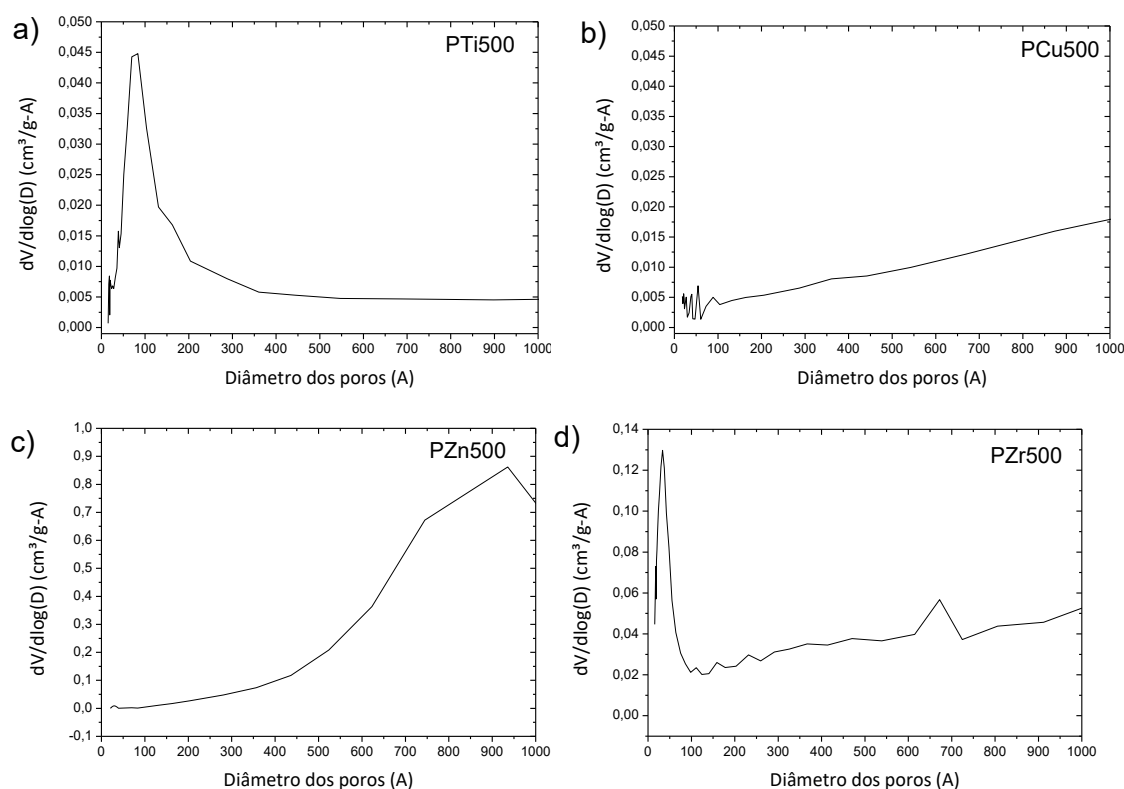


Figura 5.38: Distribuição de tamanho de poros para os materiais preparados separadamente pelo método Poliol.

Para o PCu500, a curva de histerese se aproxima da H3 típica de

materiais com meso ou macroporosos, e sua distribuição de tamanhos de poros tende a valores acima de 1000 Å.

Com a aplicação da equação de BET (A3.1), é possível quantificar as áreas superficiais específicas dos materiais. Os valores encontrados para aqueles sintetizados separadamente e tratados a 500°C são apresentados na Tabela 5.3, juntamente com as faixas de tamanho dos poros e o diâmetro que corresponde ao máximo observados para cada caso da Fig. 5.38.

Tabela 5.3: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados separadamente pelo método Poliol e tratados a 500 °C.

MATERIAIS	Área superficial (BET – m ² /g)	Distribuição de tamanho de poros (Å)	Diâmetro de máxima variação de volume (Å)
PTi500	13	30 a 350	120
PCu500	4	100 a 1000	-
PZn500	21	400 a 1000	930
PZr500	87	10 a 100 100 a 1000	40 660

Obs: A estimativa de erro para a técnica é de $\approx 10\%$.

As curvas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas para o PTi500 e para os compósitos PTiCu500, PTiZn500 e PTiZr500, sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C são mostradas na Fig. 5.39 e a distribuição de poros na Fig. 5.40.

Os compósitos PTiCu500 e PTiZn500, bem como PTi500, mostraram isotermas mistas Tipo IIb e IVa com histerese também mista H3 e H4, que corresponde a materiais meso ou macroporosos.

A exceção foi o PTiZr500 que apresentou isoterma Tipo I, praticamente reversível, a qual é típica de materiais microporosos, com superfície externa relativamente pequena.

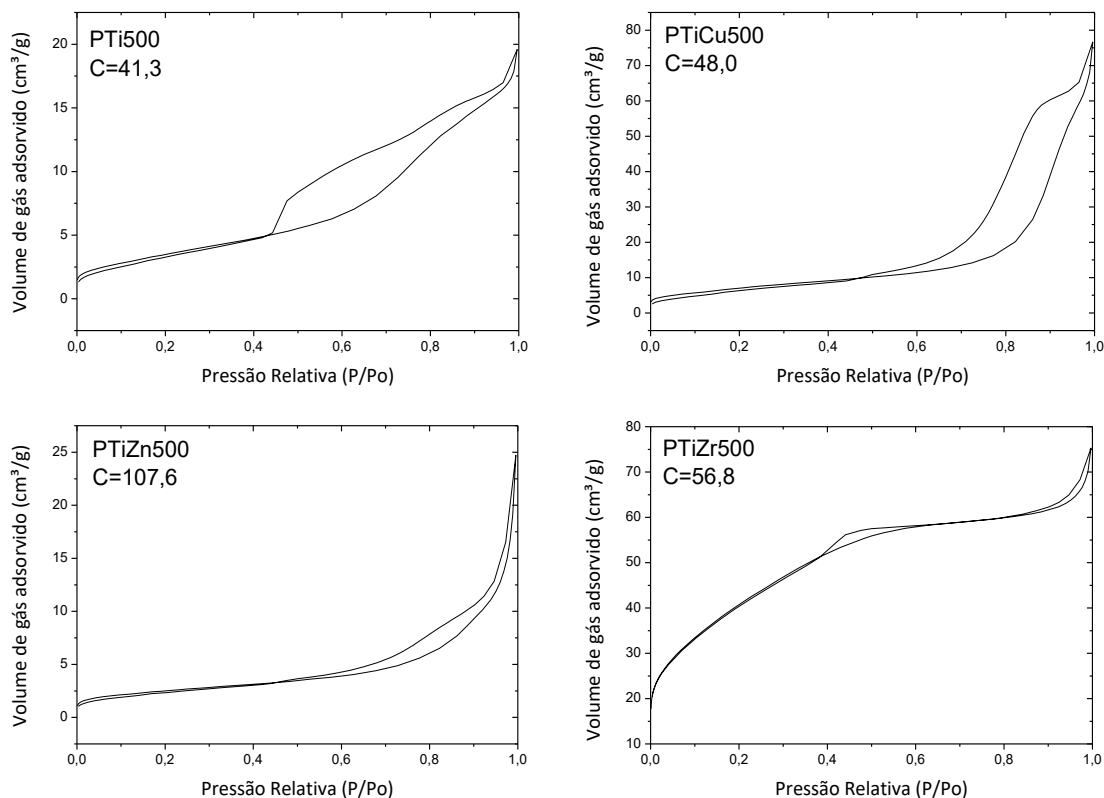


Figura 5.39: Curvas de histerese de BET obtidas para o caso da síntese apenas com titânio e para os materiais preparados em síntese conjunta pelo método Poliol.

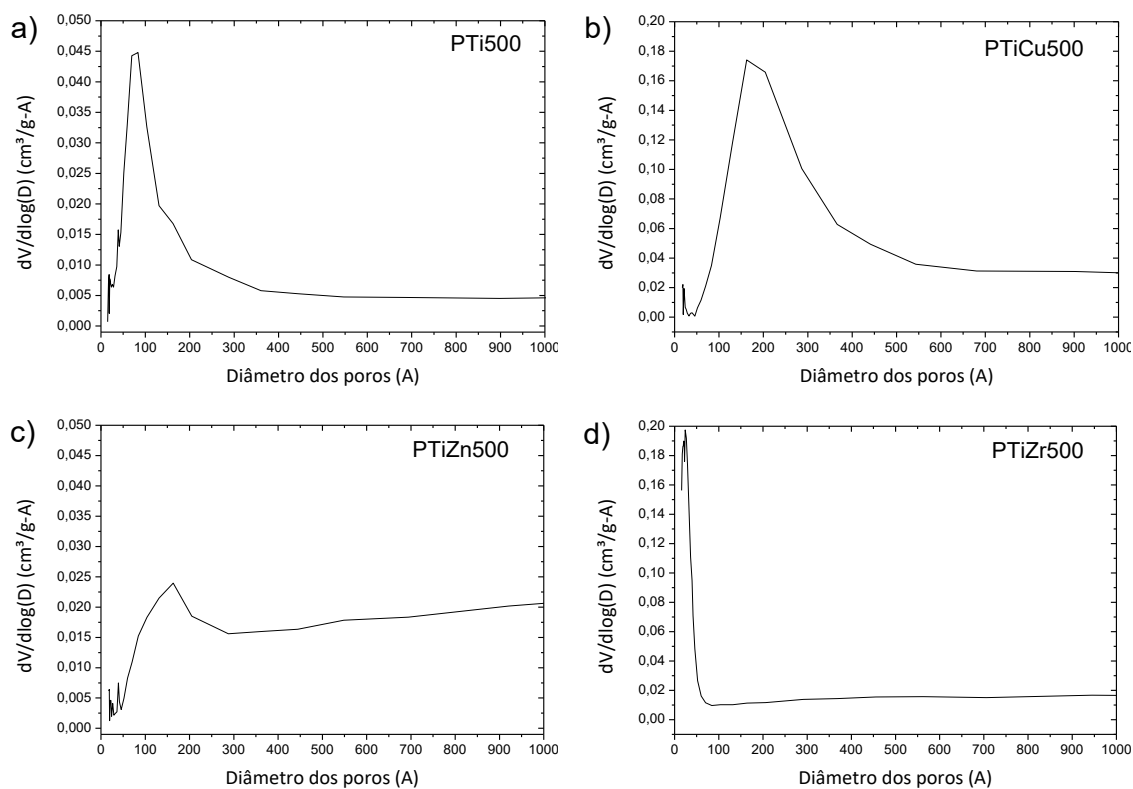


Figura 5.40: Distribuição de tamanho de poros obtida para o óxido de titânio e para os nanocompósitos preparados em síntese conjunta pelo método Poliol.

Dentre os compósitos sintetizados pelo método Poliol apenas um apresenta valor para a constante C inferior a 50, fora da faixa recomendada por Thommes *et al.* (2015), o PTiCu500 com $C = 48,0$. Como dito anteriormente, isto não invalida a área superficial específica obtida, segundo esses autores o que ocorre é gerar B como ponto não único nas isotermas de adsorção-desorção, diminuindo a precisão do resultado.

Na Tabela 5.4 são listados os dados específicos obtidos a partir das curvas de BET destes materiais.

Estas análises são condizentes com as imagens de MEV mostradas na seção 5.3, nas quais, frequentemente, se observa a sobreposição de grandes placas de glicolatos, ora com superfícies meso ou macroporosas (PTi500, PCu500, PZn500), ora com revestimentos de partículas ultrafinas (PZr500, PTiCu500, PTiZn500). Em apenas um caso, o PTiZr500, cuja imagem de MEV foi inteiramente distinta das outras, e que apresentou a maior área superficial específica dos materiais feitos por Poliol, cerca de $152 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a microporosidade ficou evidente na distribuição obtida pelo BET.

Tabela 5.4: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500°C .

MATERIAIS	Área superficial (BET – m^2/g)	Distribuição de tamanho de poros (Å)	Diâmetro de máxima variação de volume (Å)
PTi500	13	30 a 350	120
PTiCu500	26	50 a 550	150
PTiZn500	9	50 a 300 300 a 1000	160 -
PTiZr500	152	< 50	20

Obs: A estimativa de erro para a técnica é de $\approx 10\%$.

As áreas superficiais obtidas para os materiais provenientes das sínteses pelo método Poliol são compatíveis com as obtidas por outros pesquisadores que utilizaram esse método de síntese. Murador Filho (2012) obteve áreas de 16 a 33 m²/g para as sínteses de TiO₂, ZnO e compósitos formados por esses dois óxidos. Zanatta (2009) obteve áreas de 21 a 39 m²/g na síntese de ZnO por este processo.

De forma geral, a área superficial específica dos xerogéis apresentou-se sempre significativamente maior do que a do respectivo material preparado pelo método Poliol. Destaca-se a elevada área superficial dos compósitos com zircônio obtidos por ambos os métodos, cujo efeito pode estar relacionado às imperfeições e quebras da estrutura produzidas pela introdução de um componente de maior raio iônico.

5.5 Espectroscopia UV-Vis-NIR por refletância difusa

A espectrofotometria é fundamentada nas interações da radiação eletromagnética com a matéria. Segundo Cienfuegos e Vaitsman (2000), as radiações nas faixas ultravioleta e visível, que incidem sobre um material, podem ser absorvidas, provocando transições eletrônicas nos níveis de energia mais externos. A diferença entre a radiação incidente na amostra e a refletida ou transmitida por ela, pode ser medida, proporcionando a obtenção da quantidade de energia absorvida pelo material.

As medidas de absorção de luz UV-Vis em materiais cristalinos finamente particulados, seja por transmitância ou refletância, são prejudicadas pela alta área superficial reflexiva das partículas. Isso impossibilita distinguir

adequadamente entre alguns fenômenos relacionados à luz, como absorção, transmissão e espalhamento: reflexão, refração e difração.

Para a compreensão desse fato, Bercovich, Smilansky e Farmelo (1991) lançaram mão do modelo mostrado que considera a Fig. 5.41.

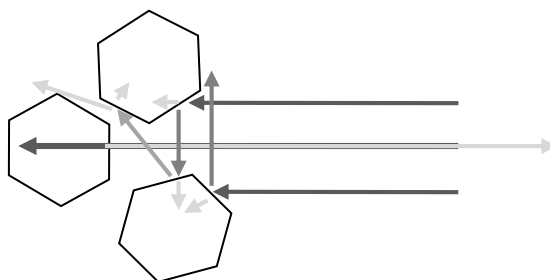


Figura 5.41: Efeitos de absorção e de espalhamento da luz em materiais particulados (Adap. de BERCOVICH *et al.* 1991. p. 123).

A Fig. 5.41 mostra que parte da luz que incide na superfície das partículas cristalinas pode ser absorvida diretamente e parte pode sofrer reflexão em trajetórias aleatórias, dependendo do ponto de incidência, e parte dessa refletida ser absorvida por partículas adjacentes. Logo, a queda na intensidade de reflexão registrada, pode não significar absorção pela amostra, mas espalhamento pelas suas partículas.

Para a adequada avaliação da absorção de luz pelos materiais em estudo, optou-se pela espectrometria por refletância difusa.

Nas figuras a seguir, são apresentadas as curvas de absorbância organizadas em vários conjuntos de maneira a oferecer diversos quadros comparativos.

Para a avaliação da influência do porta-amostra na absorção de luz dos materiais sintetizados, foi levantada a sua curva de absorbância mostrada na Fig. 5.42. Como se pode observar, a absorção de luz é desprezível na faixa de 350 a 2500 nm.

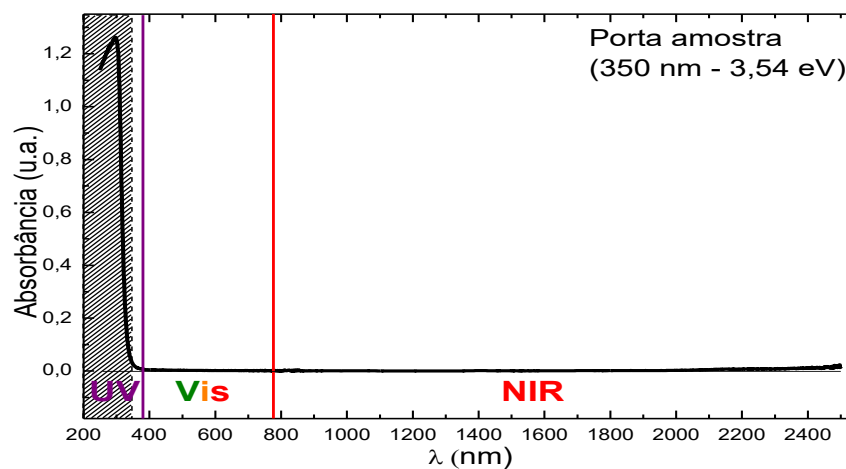


Figura 5.42. Absorbância do porta-amostra em função do comprimento de onda.

Na Fig. 5.43 são mostradas as curvas dos materiais obtidos por Sol-gel, triturados e tratados a 500°C por 30 min. A região hachurada delimita a influência do suporte.

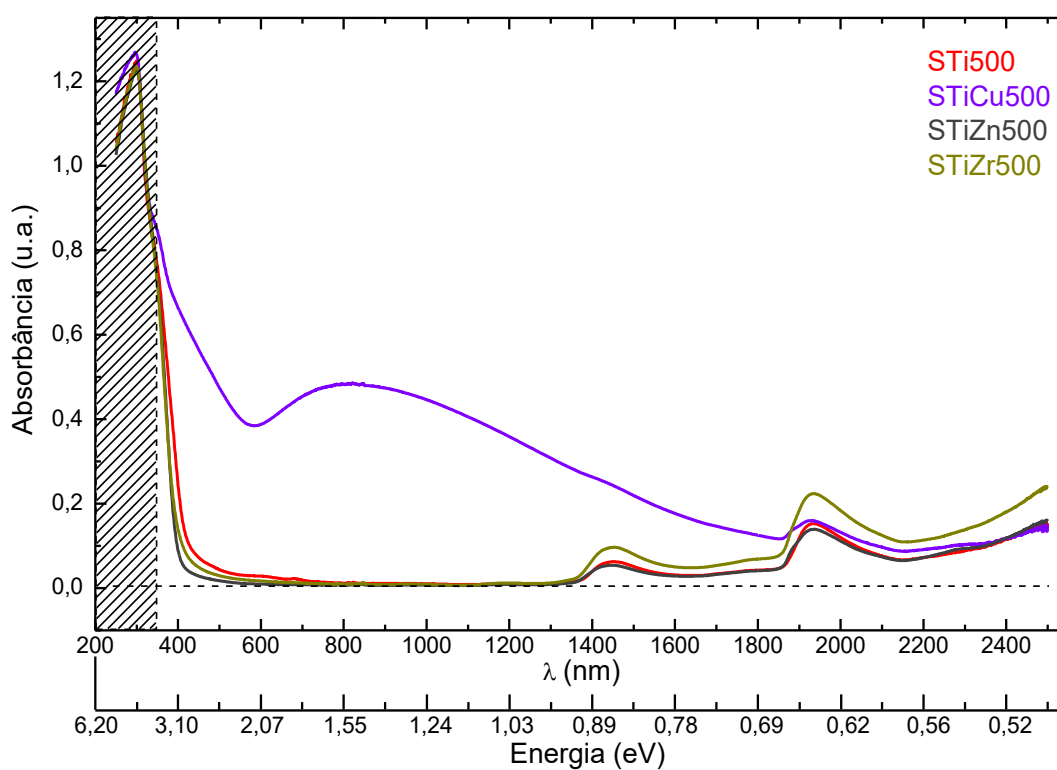


Figura 5.43: Espectros de absorbância dos materiais preparados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C.

Visivelmente, o STiZn500 apresentou curva similar ao da absorbância do STi500, o que é justificado pela presença de uma única fase cristalina neste material, a fase anatase do dióxido de titânio, conforme mostrou a difração de raios X (DRX) da Fig. 5.3.

Considerando o STi500 como referência, observa-se que o STiZr500 apresenta absorbância um pouco superior na região acima de 1400 nm, apesar de também mostrar no DRX somente a mesma fase cristalina. Enquanto o STiCu500 se apresenta significativamente superior ao STi500 em toda região de comprimentos de onda abaixo de 1925 nm, o que está relacionado à coloração esverdeada que somente o cobre confere ao material.

As comparações entre os materiais sintetizados por Poliol são apresentadas nas figuras seguintes.

Na Fig. 5.44 são comparadas as curvas obtidas para os materiais com um só óxido e os compósitos. De forma geral, todos os materiais produzem curvas superiores em absorbância, comparados com a do dióxido de titânio preparado. Entretanto, os compósitos não apresentaram aperfeiçoamento relativo aos segundos óxidos quando preparados isoladamente. Particularmente, no caso das curvas para PZn500 e PTiZn500, observa-se ainda uma redução da absorbância na região abaixo de 1000 nm até aproximadamente 370 nm.

A fim de investigar se a junção dos materiais que formam os compósitos realmente não promove aperfeiçoamento das propriedades dos óxidos individuais, novas análises em materiais tratados em temperaturas ligeiramente mais altas deveriam ser realizadas. Pois, foi observado através dos DRX que a síntese conjunta retarda a formação das fases cristalinas e isto pode ser um

fator que interfira nas propriedades dos compósitos.

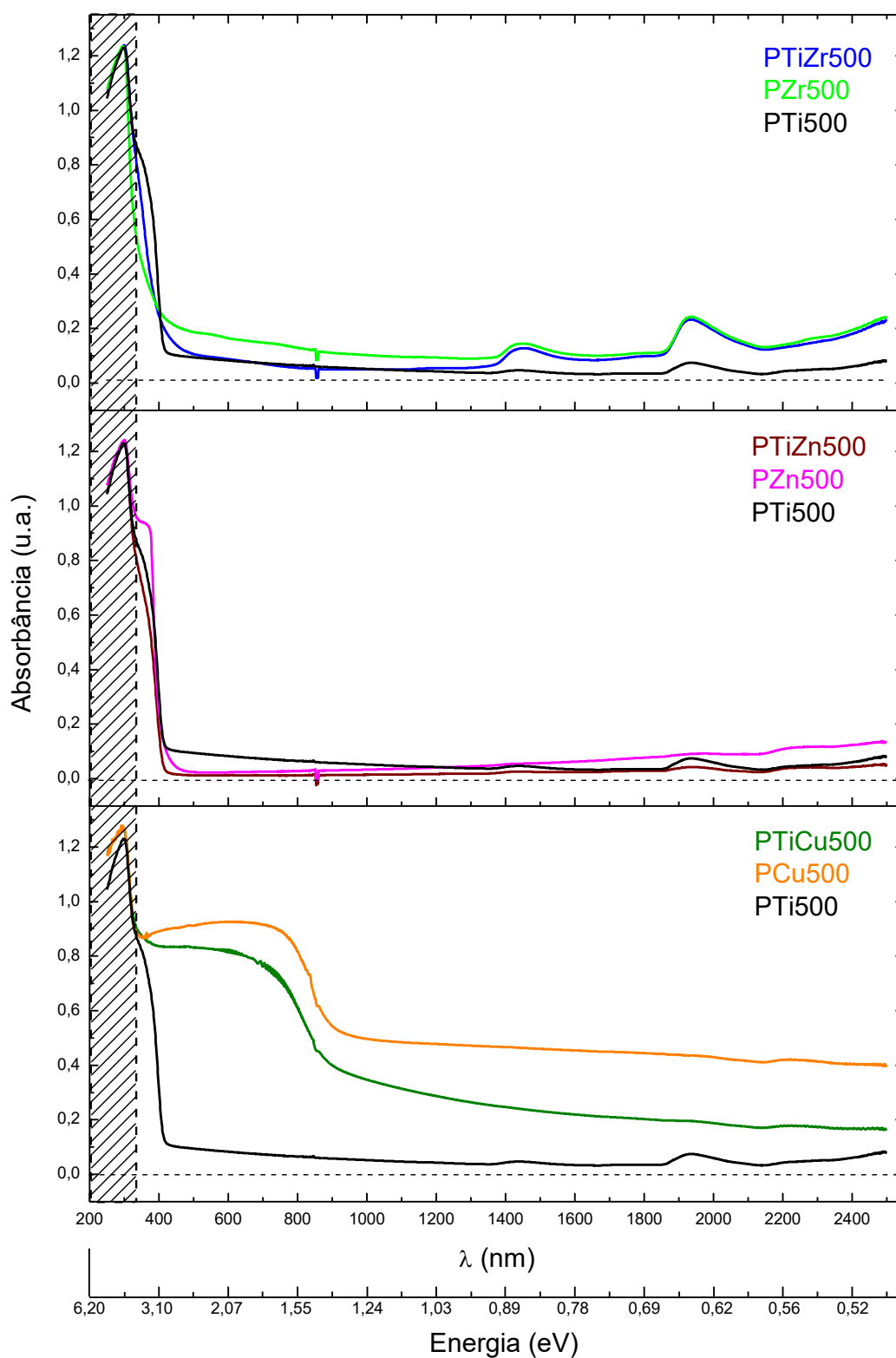


Figura 5.44: Espectros de absorbância dos materiais preparados pelo método Poliol e tratados a 500°C.

Na Fig. 5.45 apresentou-se as curvas de absorbância por comprimento de onda, dos diferentes compósitos, sintetizados pelo método Poliol, em comparação com a do TiO_2 , obtido pelo mesmo método. Nota-se que os compósitos PTiCu500 e PTiZr500 exibiram maior absorbância que o PTi500; o compósito contendo titânio e cobre em toda a faixa espectral avaliada, e o compósito contendo titânio e zircônio no início da faixa visível, entre 405 e 680 nm, e na faixa do infravermelho acima de 1050 nm.

O compósito PTiZn500 apresentou menor absorbância que o PTi500 em toda a faixa espectral avaliada.

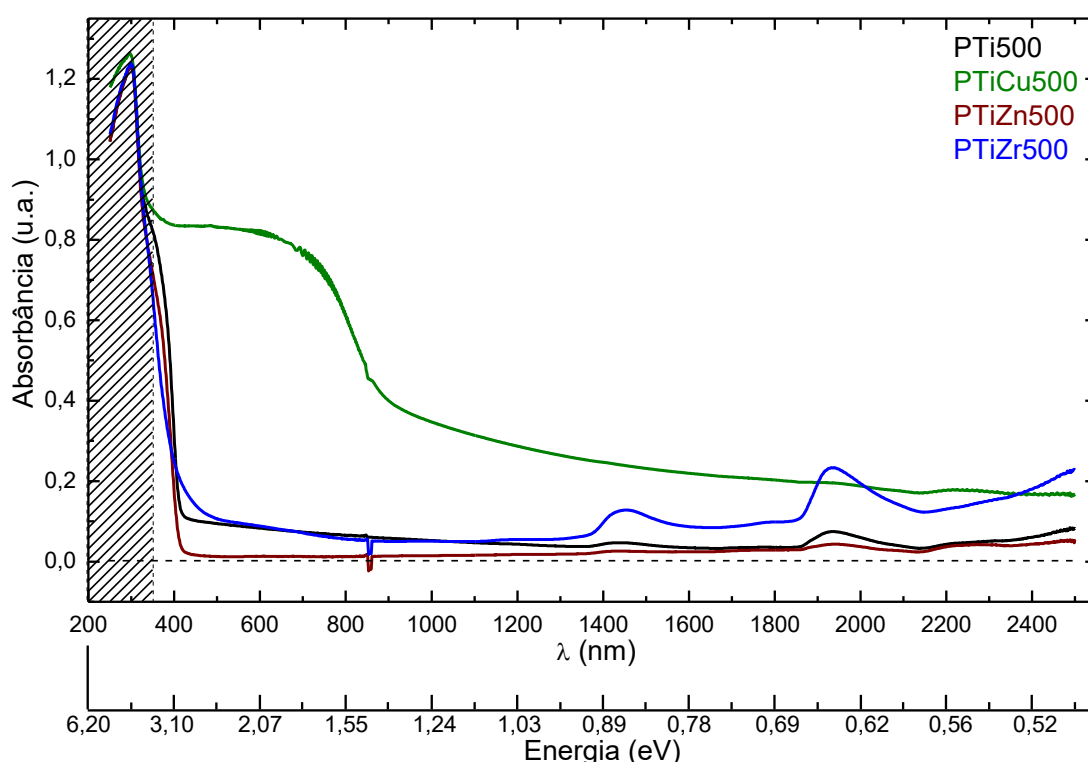


Figura 5.45: Espectros de absorbância dos materiais produzidos pelo método Poliol e tratados a 500°C por 30 min.

No painel comparativo entre os compósitos obtidos pelos dois processos, na Fig. 5.46, são observadas pequenas discrepâncias entre os respectivos compósitos, porém com algumas particularidades importantes.

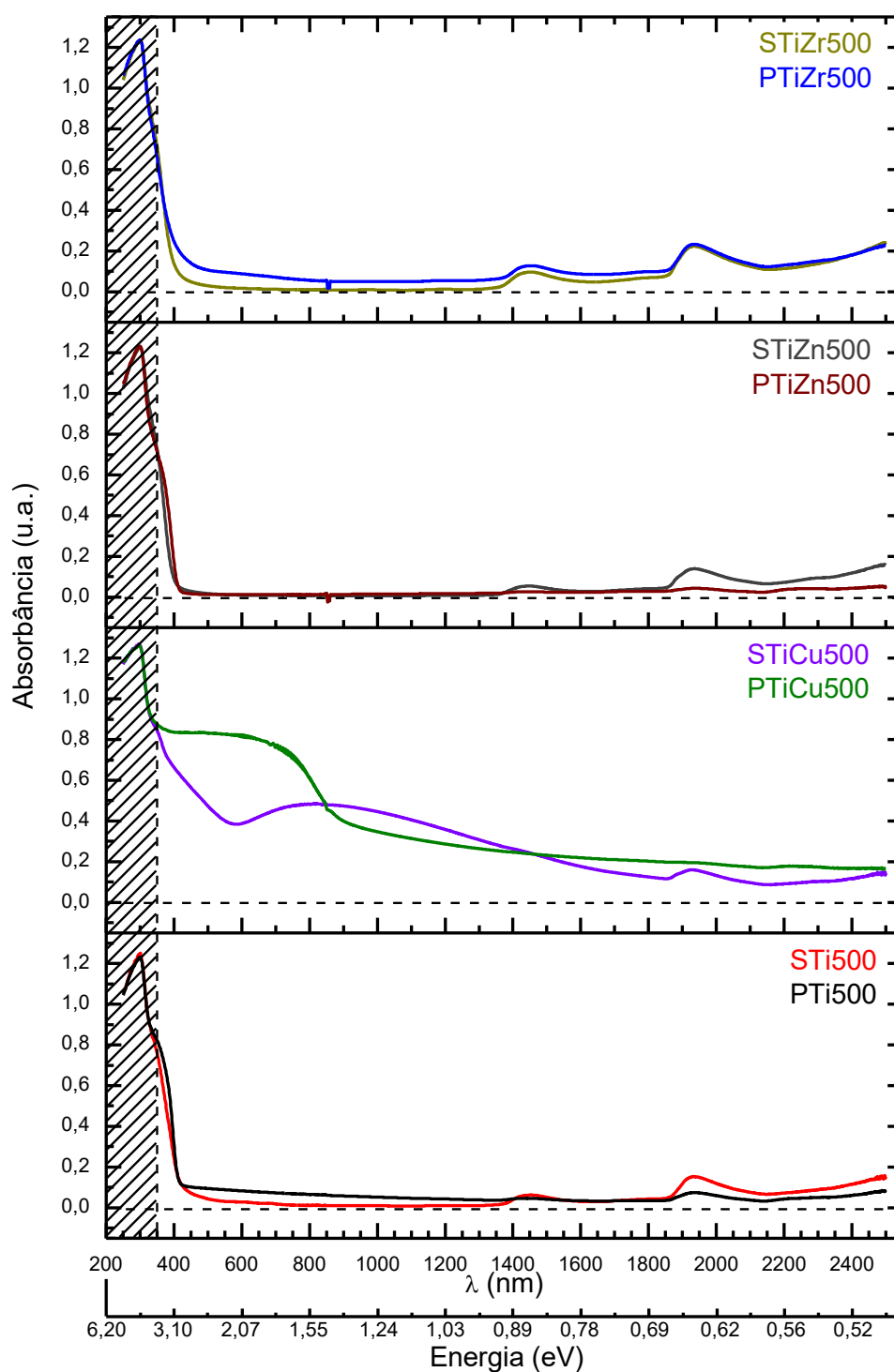


Figura 5.46: Espectros de absorvância dos compósitos produzidos pelo método Sol-gel e pelo Poliol e tratados a 500°C por 30 min.

Na Fig. 5.46 observa-se que o dióxido de titânio, preparado por Sol-gel,

tem maior absorção na região espectral de menor energia, acima de 1800 nm. Enquanto o dióxido, preparado por Poliol, apresenta maior absorbância na região de mais alta energia, ou menor comprimento de onda. Estas diferenças podem estar relacionadas ao método de síntese, influenciando os *bandgaps* de energia resultantes em cada material.

Os comportamentos das curvas dos compósitos de cobre também divergem por regiões. O compósito do PTiCu tem maior absorbância que o compósito STiCu em comprimentos de onda acima de 1400 nm, mas, principalmente, abaixo de 800 nm. Esta última banda deve estar relacionada à absorbância do óxido de cobre que deve estar mais cristalizado no compósito preparado por Poliol, como mostram seus difratogramas (Fig.5.2 e Fig. 5.9).

5.5.1 *Bandgaps* por Kubelka-Munk

O espectro de absorbância obtido a partir da curva de refletância difusa fornece um meio de estimar o *bandgap* óptico dos materiais estudados (Džimbeg-Malčić, 2011).

A energia do *bandgap* de cada material é obtida pela extrapolação da parte linear da curva K/S versus $h\nu$ até o eixo horizontal, que corresponde a energia da luz incidente. Os valores K/S são obtidos pela equação (16), e a energia da onda eletromagnética é calculada segundo a equação (17).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (16)$$

Onde: K é o coeficiente de absorção; S , o coeficiente de espalhamento; e R_{∞} , a refletância com fundo reflexivo.

$$E_{eV} = h\nu \quad (17)$$

Onde: E é a energia do fóton em eV; h , a constante de Planck; e ν , a frequência da radiação utilizada.

As curvas de Kubelka-Munk obtidas para cada conjunto de materiais são mostradas nas Fig. 5.47 e 5.48. Adicionalmente, na Tabela 5.6 são listados os valores dos *bandgaps* que foram obtidos a partir de gráficos elaborados individualmente e com maior rigor na determinação do ponto de interseção da tangente com a abcissa do gráfico.

Considerando, primeiramente, a comparação entre os processos de síntese (STi500 e PTi500) e os respectivos materiais compósitos da Fig. 5.47, são possíveis algumas observações.

O *bandgap* do xerogel de titânio, assim como os *bandgaps* dos géis preparados com dois metais, está mais próximo do valor superior conhecido na literatura para o dióxido não nanoestruturado. Uma explicação seria que a estrutura cristalina surgida nos géis evoluiu a partir de um ordenamento de curta distância que existia e era formada pelas cadeias de titânio. Os compósitos géis tendem a ter características bastante similares a do xerogel de titânio. O que é também evidente pelos seus difratogramas (Fig. 5.2 a 5.4), que indicaram somente o dióxido de titânio na forma anatase. Entretanto, um *bandgap* excepcionalmente baixo foi obtido para o xerogel preparado com cobre, 2,0 eV, o qual ficou dentro da faixa de valor citado na literatura para o CuO - tenorita, 2,0 a 2,6 eV, que possui *bandgap* muito abaixo do esperado para o dióxido de titânio, 3,0 a 3,2 eV (MONTAGNER *et al.*, 2005; OKU *et al.*, 2011; STREHLOW *et al.*, 1973; GALLINO *et al.*, 2011).

Os compósitos preparados por Poliol mostraram curvas de Kubelka-Munk, cujas formas são fortemente influenciadas pelo segundo óxido. E,

consequentemente, indicam *bandgaps* bastante diversos daquele do material PTi500, feito sem adição do segundo composto metálico.

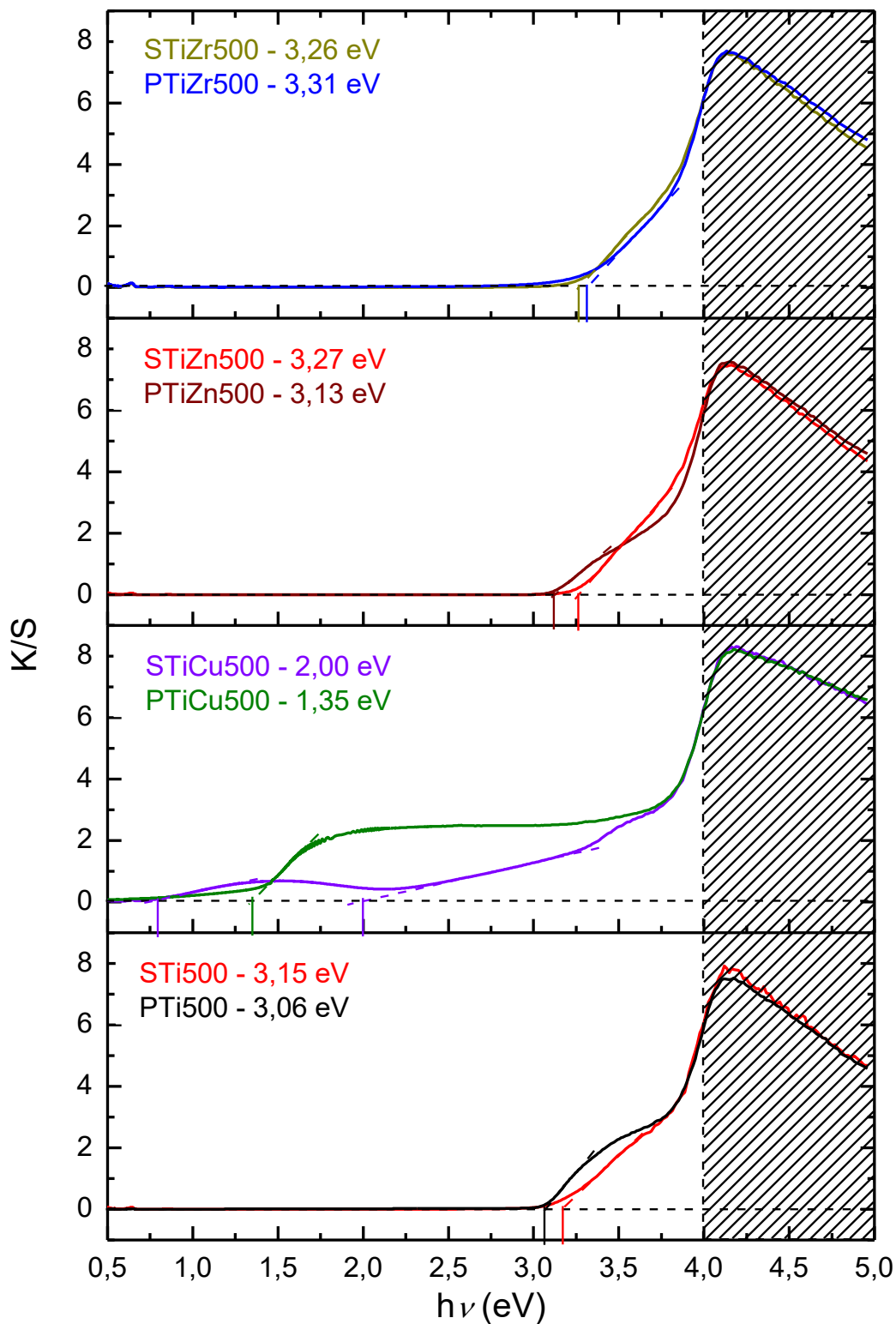


Figura 5.47: Curvas Kubelka-Munk dos compósitos sintetizados por ambos os métodos Sol-gel e Póliol após tratamento térmico.

É importante ressaltar que os compósitos géis possuem apenas 5% molar do segundo metal, enquanto os compósitos Poliol são constituídos com igual fração dos dois metais.

Por outro lado, uma hipótese que considerasse somente a proporção do segundo metal presente no gel com relação ao titânio e interpretasse o *bandgap* encontrado como resultante da média ponderada pelas massas de cada óxido presente, também não obteria sucesso, visto o resultado obtido para o xerogel STiCu500.

Entretanto, a análise das curvas dos materiais preparados por Poliol apresentados na Fig. 5.48 leva a outras conclusões. E, inicialmente, pode-se interpretar a curva do compósito como sendo uma intermediária àquelas dos metais individuais e resultando normalmente em valores de *bandgap* que figuram entre um e outro óxido. Entretanto, a síntese e o tratamento térmico conjuntos não permitem esta linearidade. Quando as reações ocorrem no meio comum aos dois metais, também é promovida a interação entre estes processos. E, conseqüentemente, a cinética não é a mesma da síntese individual de cada composto. Logo, o compósito não é simplesmente a junção de dois óxidos com microestruturas e propriedades idênticas aos dos óxidos preparados individualmente. Isto foi evidenciado, também, na microscopia eletrônica (Fig. 5.32 a Fig. 5.34).

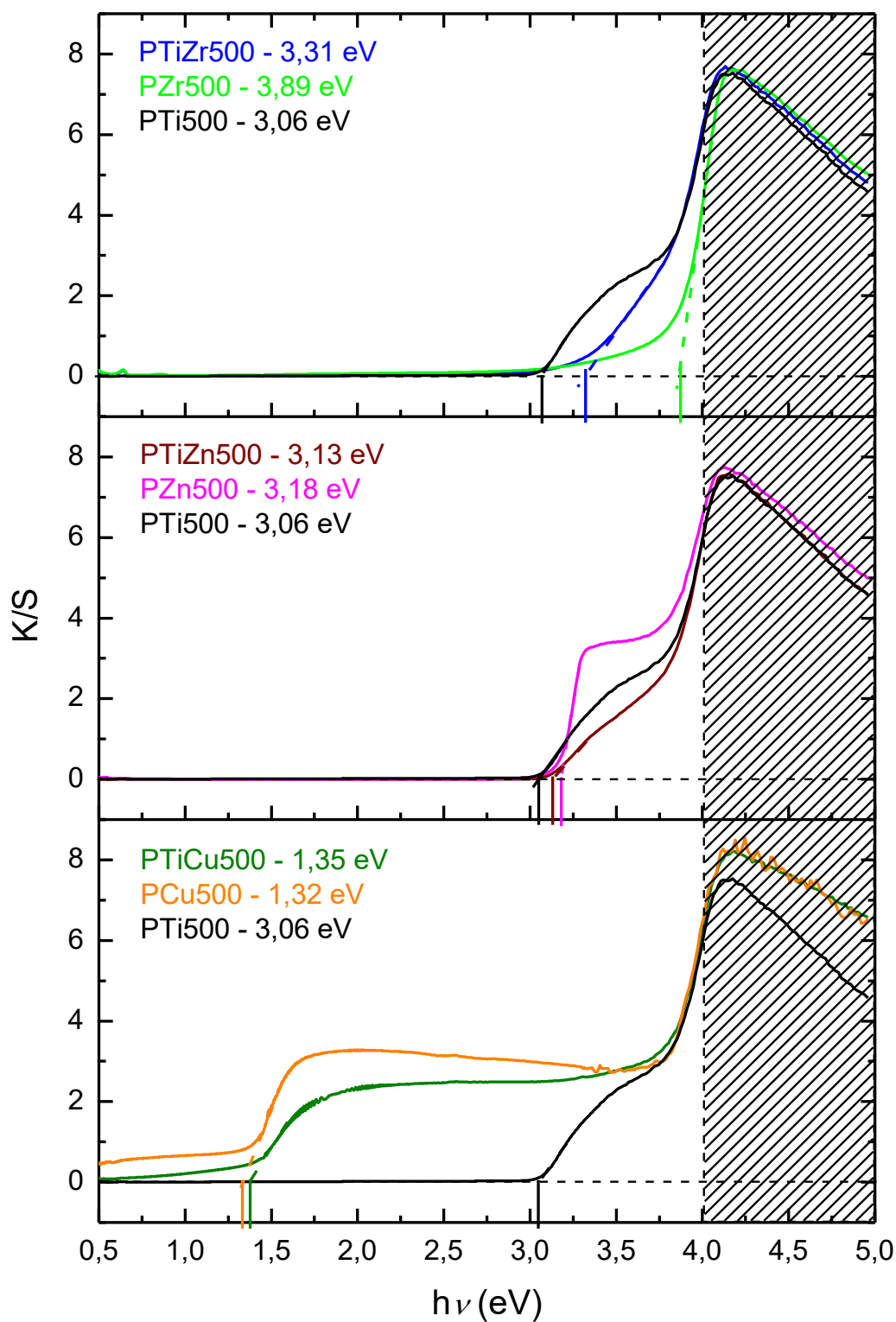


Figura 5.48: Curvas Kubelka-Munk dos compósitos sintetizados por Poliol após tratamento térmico a 500 °C.

Na Tabela 5.5 são reapresentados os valores de área superficial específica obtidas por BET. E, contraditoriamente ao observado no artigo de

Dutta *et al.* (2007), os *bandgaps* calculados para os xerogéis são os mais altos e mais próximos daqueles encontrados na literatura, apesar de possuírem altíssimas áreas superficiais específicas, as quais normalmente são associadas a grandes quantidades de defeitos de superfície.

Tabela 5.5: Área superficial dos materiais sintetizados tanto por Sol gel quanto por Poliol

Material	Área BET (m ² /g)	Material	Área BET (m ² /g)	Material	Área BET (m ² /g)	Material	Área BET (m ² /g)
TiO ₂		CuO		ZnO		ZrO ₂	
PTi500	13	PCu500	4	PZn500	21	PZr500	87
		PTiCu500	26	PTiZn500	9	PTiZr500	152
STi500	185	STiCu500	126	STiZn500	212	STiZr500	266

Na Tabela 5.6 reapresenta-se os valores dos *bandgaps* de todos os materiais sintetizados por ambos os métodos.

Os materiais preparados individualmente por Poliol, PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500, diferentemente dos xerogéis, possuem *bandgaps* significativamente menores que aqueles encontrados na literatura para materiais puros e de dimensões macroscópicas, como os citados no Capítulo 3. Fato este, que pode estar relacionado às dimensões nanométricas, bem como aos defeitos de superfície e vacâncias introduzidos pelos processos de síntese.

Tabela 5.6: *Bandgap* dos materiais sintetizados tanto por Sol gel quanto por Poliol.

Material	Bandgap (eV)	Material	Bandgap (eV)	Material	Bandgap (eV)	Material	Bandgap (eV)
TiO ₂	3,0-3,2*	CuO	2,0-2,6*	ZnO	3,3*	ZrO ₂	5,3-5,7*
		PCu500	1,32	PZn500	3,18	PZr500	3,89
PTi500	3,06	PTiCu500	1,35	PTiZn500	3,13	PTiZr500	3,31
STi500	3,15	STiCu500	2,00	STiZn500	3,27	STiZr500	3,26

* Valores encontrados na literatura para cristais de dimensões macroscópicas (MONTAGNER et al., 2005; OKU et al., 2011; STREHLOW et al., 1973; GALLINO et al., 201).

Quanto a observação de efeitos causados pelas dimensões nanoscópicas dos materiais, pode-se citar o trabalho de Dutta et al. (DUTTA et al., 2007), no qual partículas de óxido de zinco são trituradas em moinho planetário por diversos períodos de tempo de maneira a reduzir gradualmente a dimensões menores, a partir de 76 nm até 25 nm. Estes materiais foram analisados quanto à sua absorbância em uma pequena faixa de radiação eletromagnética, cujos dados permitiram o cálculo de seus *bandgaps*. Na Fig. 5.49(a) são apresentados os gráficos a partir dos quais obtiveram os valores de *bandgap* de energia plotados na Fig. 5.49(b). Os autores atribuem a variação do *bandgap* ao crescimento do número de defeitos de superfície, como vacâncias de oxigênio ou de zinco, e da deformação da banda nos contornos dos grãos.

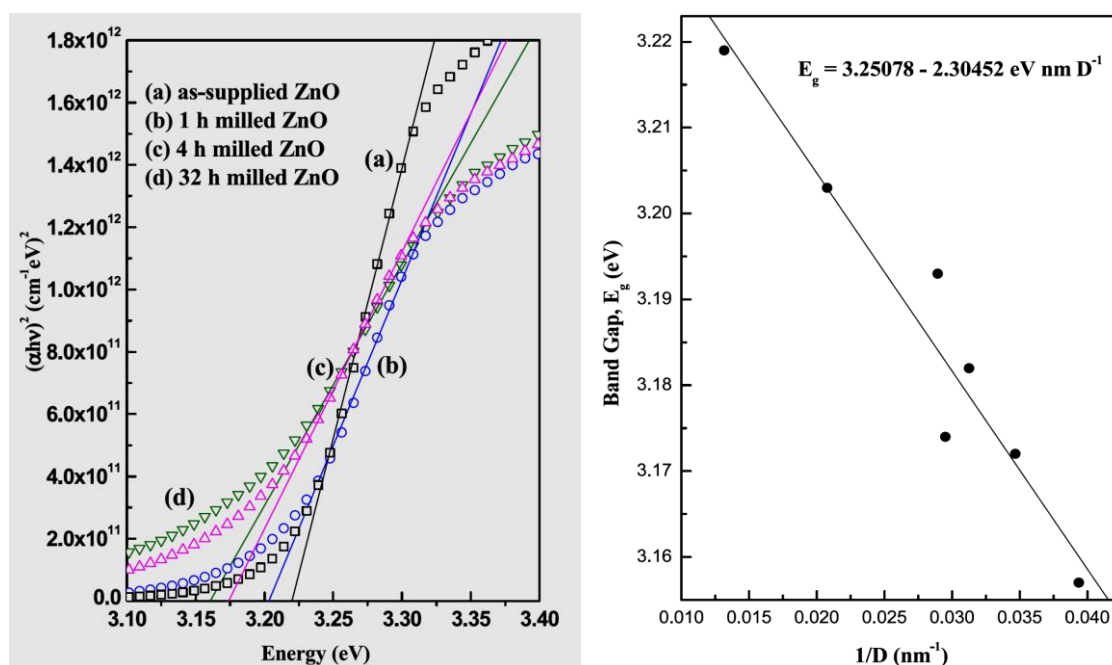


Figura 5.49: (a) Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente para partículas de ZnO trituradas por diversos períodos de tempo. (b) Decréscimo do *bandgap* com o inverso do tamanho da partícula. (Fonte: DUTTA et al., 2007)

5.6 Espectroscopia Raman

Chandrasekhara V. Raman, um físico indiano, em 1928, observou a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria em seus níveis moleculares, notou que uma fração da radiação espalhada por certas amostras diferia da radiação incidente e que os deslocamentos para os novos comprimentos de onda dependiam das estruturas químicas das moléculas em análise. Esta interação pode se dar por espalhamento elástico (Rayleigh) ou inelástico (Raman) de luz (CARRASCO, 2005).

Na Fig. 5.50 são apresentados os espectros Raman dos materiais STi500 e PTi500, sintetizados pelos métodos Sol-gel e Poliol e tratados a 500 °C.

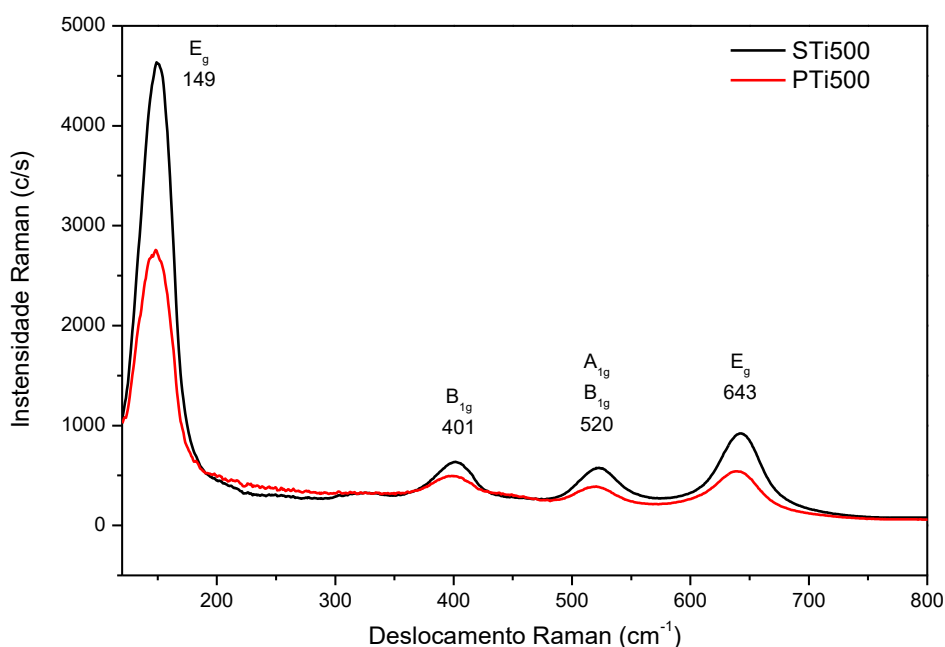


Figura 5.50: Espectros Raman para os óxidos de titânio obtidos pelos métodos (a) Sol-gel e (b) Poliol, ambos tratados termicamente a 500 °C por 30 min.

Os picos observados são consistentes com os descritos por Zhang *et al.* (2011) para a fase anatase do TiO_2 , que tem estrutura tetragonal do grupo espacial D_{4h}^{19} , contém quatro unidades de fórmula por célula unitária e cuja estrutura exibe seis modos ativos, de primeira ordem, no espectro Raman. Estes modos correspondem às bandas em, aproximadamente, 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}), 639 cm^{-1} (E_g), (WANG *et al.*, 2018).

Os picos provenientes de ambas as sínteses estão levemente deslocados. Segundo Priya *et al.* (2009) e Georgescu (2011), o alargamento e o deslocamento das bandas de Raman da fase anatase do TiO_2 são decorrentes das dimensões nanométricas das partículas em análise.

Georgescu (2011) afirma, ainda, que o acoplamento ou confinamento de fônons, tensões, defeitos e temperatura também podem ser os responsáveis pelas diferenças observadas nas linhas Raman.

Com relação a banda mais intensa do TiO_2 , em torno de 148 cm^{-1} , esta é descrita por Xu *et al.* (2001), como decorrente do incremento da vibração da estrutura anatase.

A Fig. 5.51 mostra um painel com espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel, STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500. Como é possível notar, com exceção do espectro do STiCu500, os demais exibem apenas as bandas ativas da fase anatase do óxido de titânio.

No STiCu500, apenas a banda mais intensa da fase anatase do TiO_2 em 148 cm^{-1} corresponde ao esperado. As demais bandas se encontram em outras frequências que não estão claramente relacionadas aos modos ativos do TiO_2 nem do CuO .

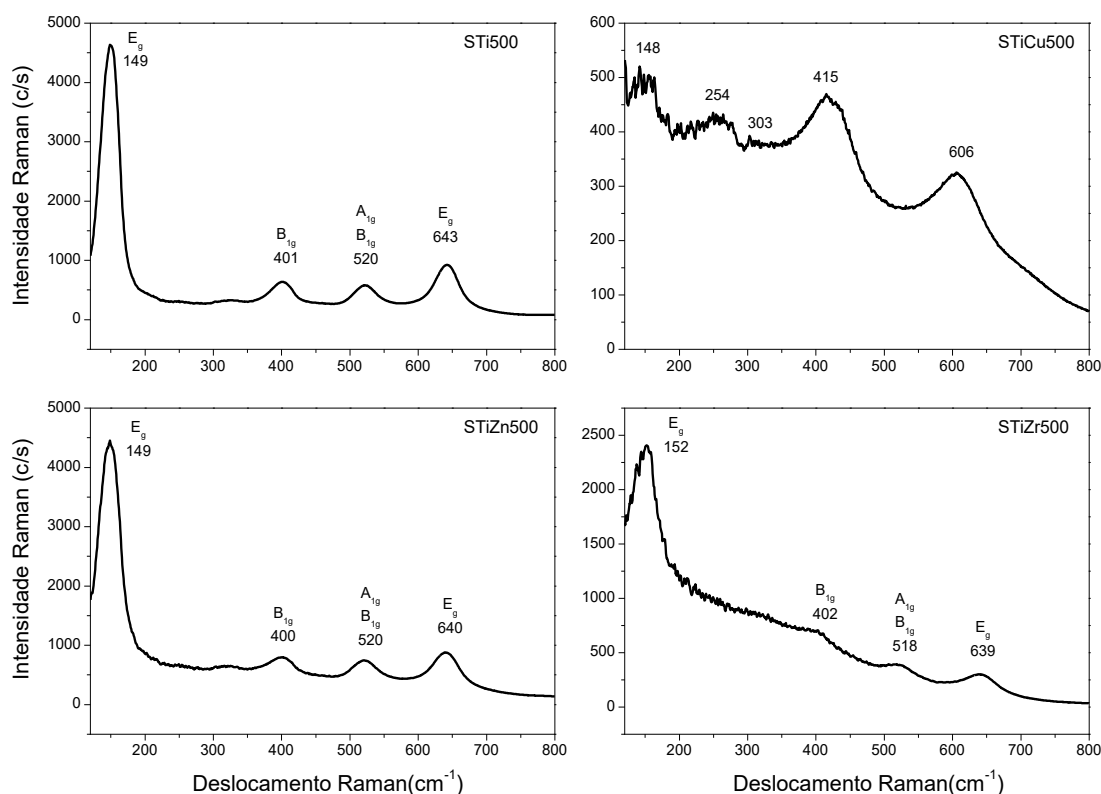


Figura 5.51: Espectros Raman dos xerogéis STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500, tratados termicamente a 500 °C.

O óxido de cobre II possui estrutura cristalina monoclinica na fase tenorita com grupo espacial C_{2H}^6 , contendo duas unidades de fórmula por célula unitária. Esta estrutura exibe nove centros ópticos, porém apenas três são ativos ($A_{1g} + 2 B_{1g}$) e se situam em aproximadamente 295, 342 e 628 cm^{-1} , respectivamente (HAGEMANN et al., 1990; XU et al., 1999).

Em estudos realizados por SILVA et al. (2010) com compósitos de TiO_2 -ZnO, preparados por impregnação do TiO_2 -P25 com acetato de zinco em meio metanólico e posterior tratamento térmico, foi possível verificar que a presença de até 10% de ZnO não alterou significativamente as bandas Raman características do TiO_2 .

Xu et al. (1999), mostra que o tamanho dos cristalitos influenciam não só na intensidade do sinal, como também provocam deslocamento dos picos. Desse modo, cristais maiores geram sinais mais intensos e em posição de

maior frequência.

Os espectros dos materiais PCu500 e do compósito PTiCu500, mostrados na Fig. 5.52, indicam que o sinal gerado pelos modos de vibração não foi suficiente para observar as bandas características da tenorita.

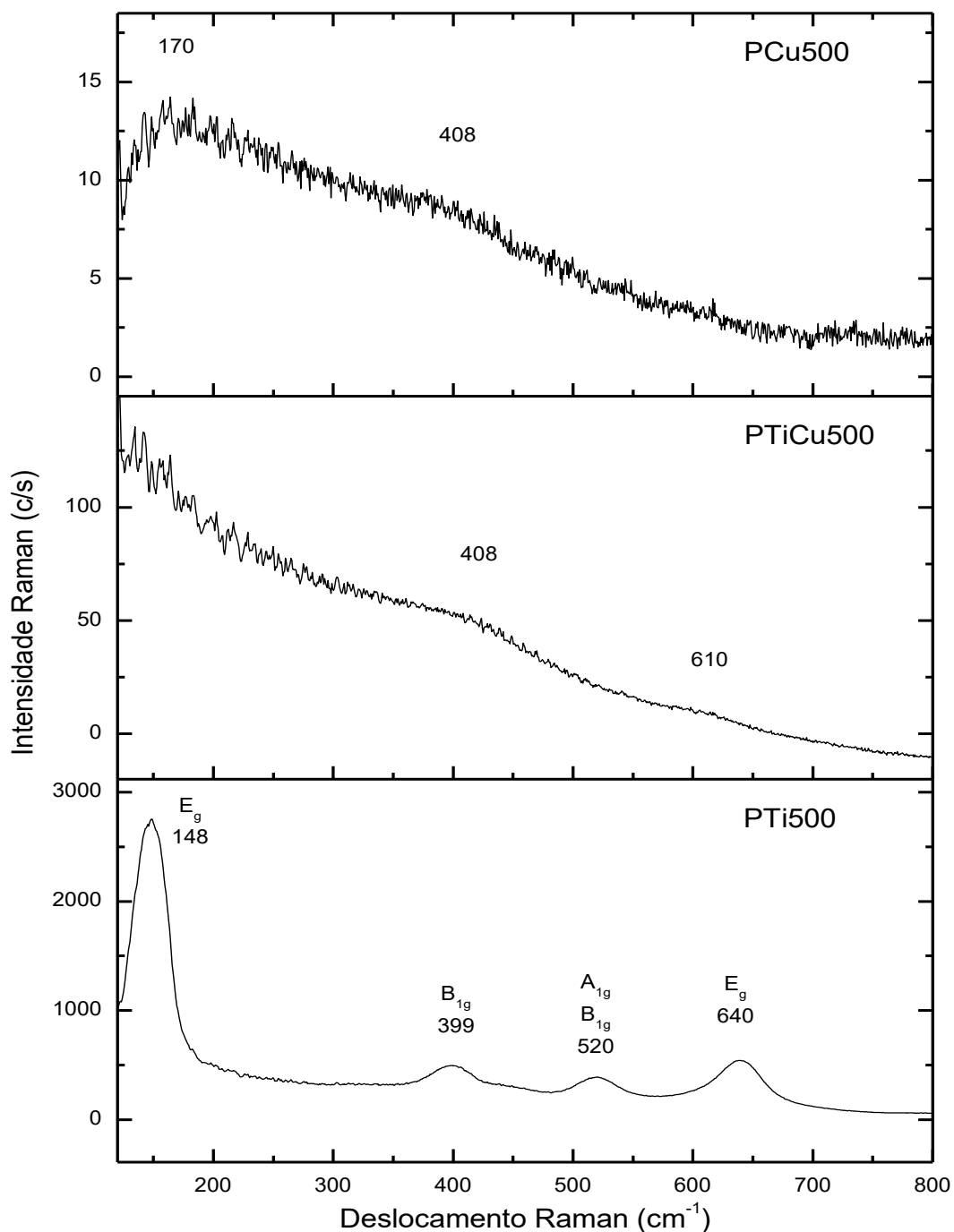


Figura 5.52: Espectros Raman de materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500, PCu500 e PTiCu500, tratados a 500 °C.

As únicas bandas presentes no compósito PTiCu500 são bastante largas, e dificilmente poderiam ser associadas aos modos vibracionais ativos do TiO₂ ou do CuO, mas podem indicar algum tipo de interação entre estes óxidos.

É possível que as dimensões das partículas analisadas ou a frequência da radiação utilizada tenha tido influência na ausência de bandas bem demarcadas (XU, 1999). Nos espectros de óxidos de cobre, apresentados na Fig. 5.53(i), foi possível observar a influência do tamanho dos cristalitos na intensidade e no deslocamento das bandas Raman para uma mesma fonte de radiação. Enquanto na Fig. 5.53(ii), observa-se que o comprimento de onda da radiação de excitação 488 nm intensificou as bandas de cristalitos maiores que 100 nm. Porém, suavizou as bandas Raman para os cristalitos de cerca de 10 nm. O inverso ocorreu para a excitação com 782 nm

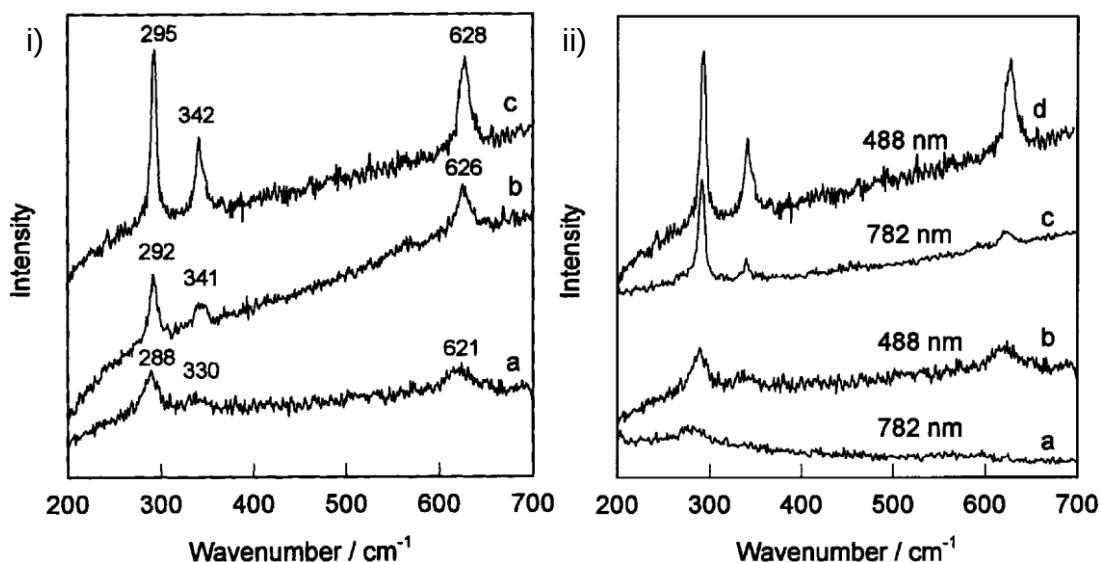


Figura 5.53: Espectros Raman de óxidos de cobre II. Em (i) influência do tamanho dos cristalitos: (a), (b) e (c) respectivamente 10 nm, 30 nm e maiores que 100 nm. Em (ii) influência do comprimento de onda: (a) e (b) cristalitos de 10 nm, (c) e (d) cristalitos maiores que 100 nm (Xu *et al.*, 1999, p. 414).

Na Fig. 5.54, estão apresentadas as curvas Raman do PTi500, do

PZn500 e do compósito PTiZn500, cujas bandas de modos ativos são mais visíveis do que as anteriores.

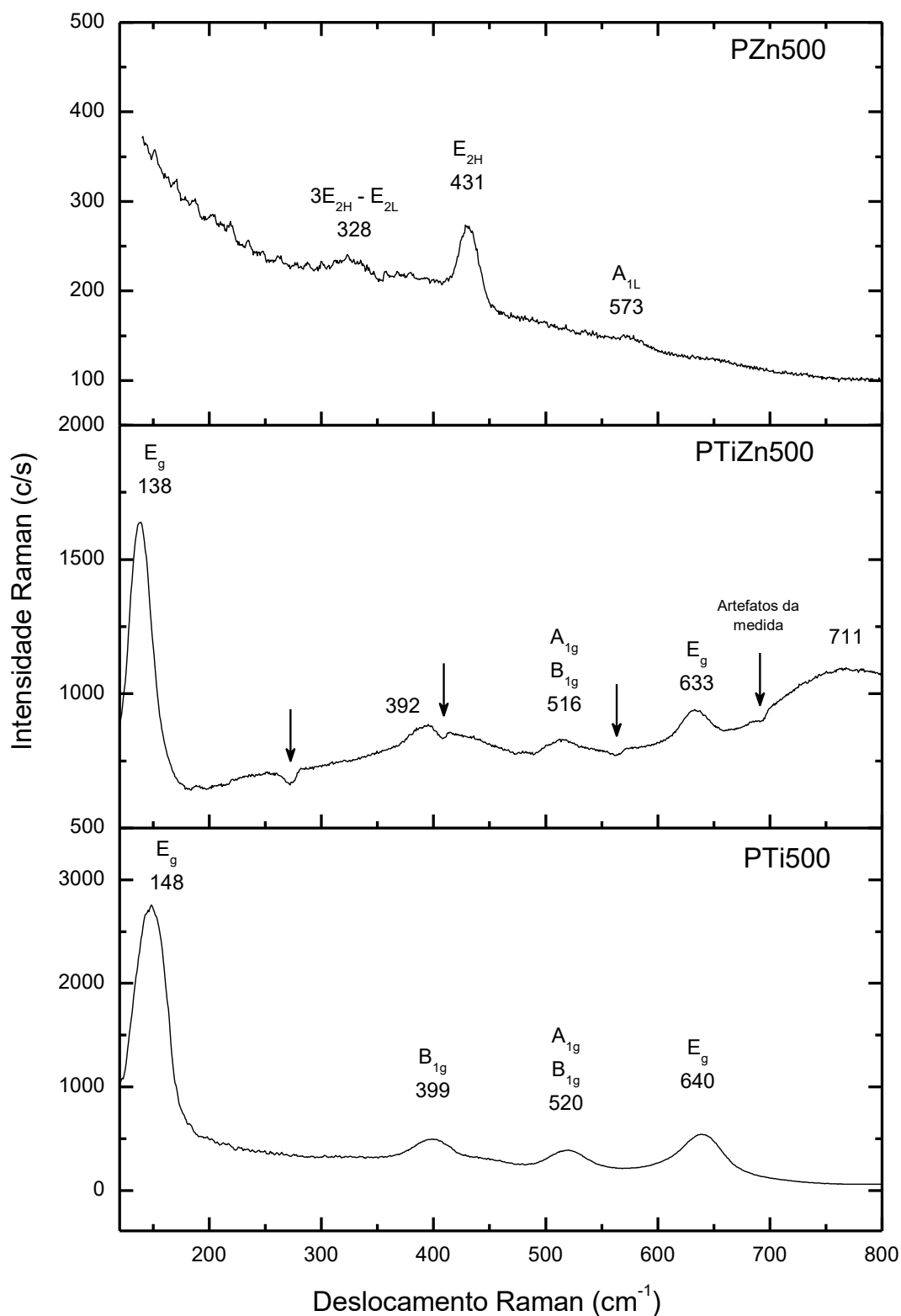


Figura 5.54: Espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500, PZn500 e PTiZn500.

Decremps *et al.* (2002) descreve o óxido de zinco na fase wurtzita como tendo estrutura cristalina hexagonal, com grupo espacial C_{6v}^4 , contendo duas unidades de fórmula por célula unitária, e apresentando quatro modos ativos no espectro Raman ($A_1 + 2B_1^* + E_1 + 2E_2$).

Os modos de silêncio B_1 (fraco) e B_1 (alto), têm sido calculados em 260 e 540 cm^{-1} , respectivamente. Os modos A_1 e E_1 são modos polares de fônons, que também são ativos no infravermelho, e que se dividem em ópticos transversais, A_{1T} e E_{1T} , localizados em 380 e 408 cm^{-1} , e ópticos longitudinais, A_{1L} e E_{1L} , observados em 574 e 584 cm^{-1} . E_2 consiste em dois modos de fônons de baixa e alta frequência, E_{2L} e E_{2H} , encontrados em 101 e 437 cm^{-1} , respectivamente (CALLEJA *et al.*, 1977). Além destas bandas, têm-se os modos Raman de segunda ordem, proveniente da zona limite de fônons $3E_{2H} - E_{2L}$, em 339 cm^{-1} . (KHAN, 2010) (MCGUIRE *et al.*, 2002).

A banda principal E_{2H} que identifica o ZnO com estrutura wurtzita está presente na curva do PZn500 em 431 cm^{-1} , apesar de bastante deslocada. Além desta banda, observa-se também o modo de 2ª ordem $3E_{2H} - E_{2L}$ deslocado para 328 cm^{-1} . A banda observada em 574 cm^{-1} pode ser a banda do modo óptico longitudinal A_{1L} .

A banda E_{2H} não está presente no compósito PTiZn500, mas as bandas do TiO_2 (138 , 392 , 516 e 633 cm^{-1}) são observadas, embora todas estejam deslocadas. Dentre as bandas de vibração características do ZnTiO_3 , 264 , 348 , 460 e 711 cm^{-1} (BEIGI *et al.* 2011), observa-se no espectro do PTiZn500 apenas a banda em 711 cm^{-1} . O que chama a atenção neste espectro é que o DRX da mesma amostra não exibe os picos característicos da fase anatase do TiO_2 , provavelmente pela pequena quantidade da fase anatase cristalizada

com o tratamento térmico, dispersa numa matriz amorfa de TiO_2 e ZnO em cristalização, enquanto que no Raman é nítida a presença do TiO_2 , ficando oculta a presença da zircita, e mostrando pequena formação do titanato de zinco que também não se observa no DRX. É possível, que neste caso, o comprimento de onda do laser utilizado para excitação e a baixa cristalinidade sejam responsáveis por ocultar a presença da zircita. Isto demonstra a importância da caracterização por técnicas ou métodos diferentes. A caracterização do PTiZn500 pelas técnicas de DRX e Raman comprovaram a formação de compósito.

O óxido de zircônio, tetragonal, possui quinze modos vibracionais. Destes, nove são ativos no Raman, porém apenas seis são normalmente observados: $E^+_{3\alpha}$ em 152 cm^{-1} , $E^+_{2\alpha}$ em 265 cm^{-1} , $(B_1^+)_{1\alpha}$ em 321 cm^{-1} , $(B_1^+)_{2\alpha}$ em 468 cm^{-1} , $E^+_{1\alpha}$ em 610 cm^{-1} e A_1^+ em 646 cm^{-1} (NAUMENKO *et al.*, 2008).

Naumenko *et al.* (2008) explicam a origem das bandas Raman ativas do óxido de zircônio utilizando um modelo simples, mostrado na Fig. 5.55.

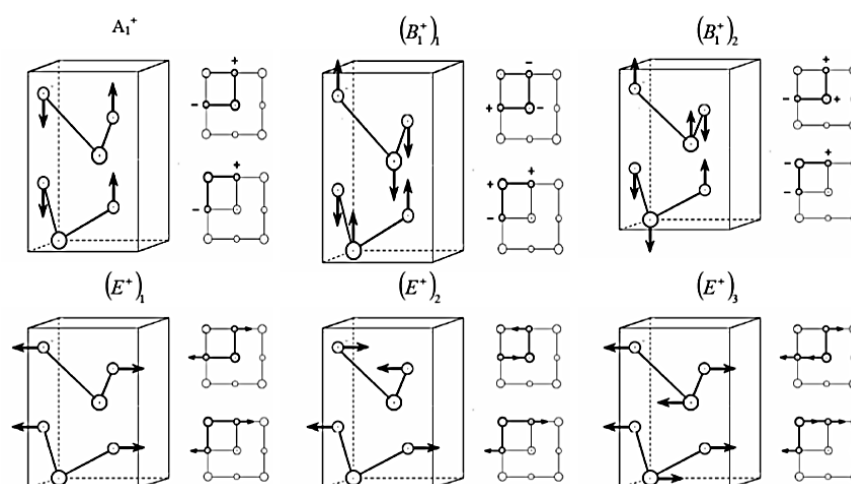


Figura 5.55: Modos Raman ativos para o ZrO_2 tetragonal (NAUMENKO *et al.*, 2008. p. 123).

Na Fig. 5.56 são apresentados os espectros Raman dos materiais

PTi500 e PTiZr500. O espectro do óxido PZr500, cujo DRX indicou a presença de ZrO_2 , não é apresentado porque não gerou espalhamento Raman na região analisada. Duas são as possíveis causas, como demonstrado por Xu *et al.* (1999), na Fig. 5.53: a baixa cristalinidade do material e o comprimento de onda do laser utilizado para excitação.

Como se pode observar, o compósito PTiZr500 apresentou os modos vibracionais característicos de ambos os óxidos, porém alguns estão sobrepostos devido à proximidade das frequências vibracionais e deslocados devido à interação entre os óxidos. A formação de bandas pode ser atribuída a baixa cristalinidade como relatado por Xu *et al.* (1999).

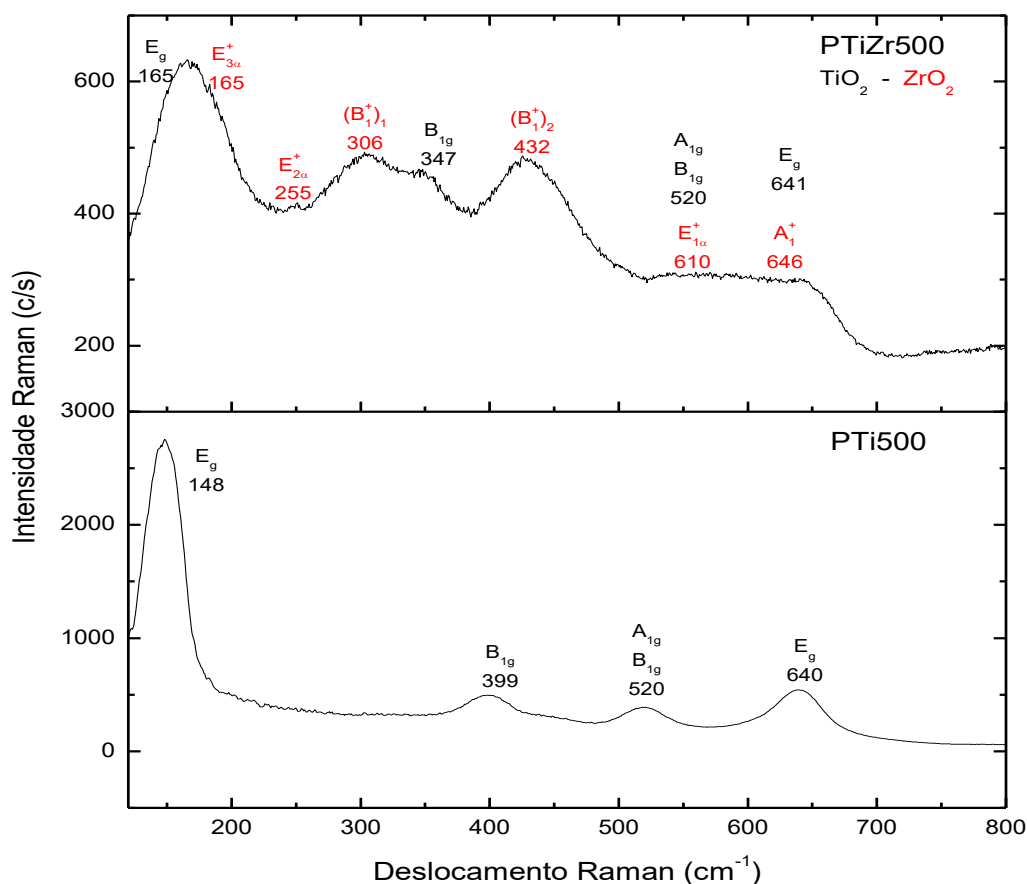


Figura 5.56: Espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500 e PTiZr500.

5.7 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro, no infravermelho, forneceu evidências da presença dos diferentes grupos funcionais orgânicos, ainda presentes nos materiais após tratamento térmico por 30 min a 500 °C.

Os espectros de infravermelho do glicolato de titânio e de diferentes formas do dióxido obtidos por Li *et al.* (2009), são apresentados na Fig. 5.57, onde percebe-se a dependência das bandas sobre o tipo e a forma do composto de titânio.

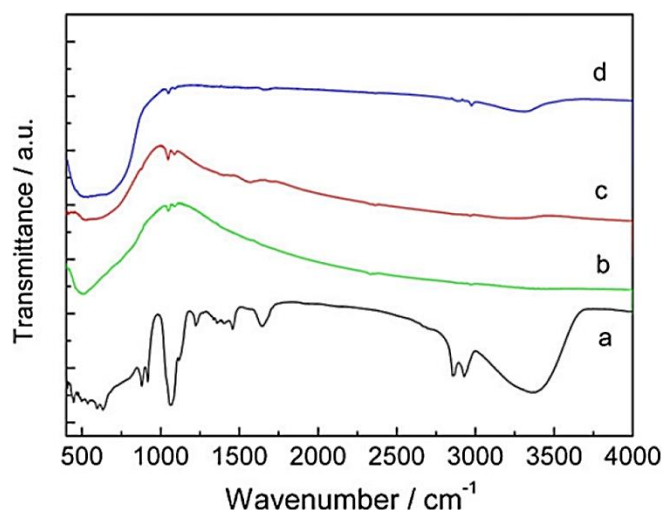


Figura 5.57: Espectro de infravermelho para (a) glicolato de titânio, (b) bastões de TiO_2 , (c) e (d) crisântemos de TiO_2/C e TiO_2 , respectivamente (LI *et al.*, 2009).

As comparações entre os espectros de infravermelho dos materiais obtidos por ambos os métodos são apresentadas nas Fig. 5.58 a Fig. 5.62 e uma tabela com todas as bandas vibracionais encontradas em todos os materiais sintetizados, de forma resumida, é apresentado no Apêndice A4.

Na faixa entre 3000 e 3500 cm^{-1} observou-se a banda atribuída a ligações O-H de grupos hidroxila, sejam referentes à presença de água, ligações H-OH, ou à presença de álcool, ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-OH}$. Segundo Nakamoto

(1986), esta banda é devida a vibrações de estiramento e flexão de ligações O-H pertencentes a moléculas de água. Por outro lado, Silverstein *et al.* (2000) atribui essa banda à presença de hidroxilas em carbono saturado, ou seja, ao grupo funcional álcool. Esta banda foi verificada em todas as amostras, porém com mais intensidade nas amostras STi e PTi, não tratadas.

Outro conjunto de bandas comuns, observadas em todos os espectros, são as que se encontram em aproximadamente 2927 e 2865 cm^{-1} referentes a resíduos dos compostos orgânicos utilizados nos processos de síntese e que permaneceram adsorvidos na estrutura dos pós. Estas bandas podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H, de grupos CH_2 de carbonos com hibridização sp^3 . (KRISHNAN *et al.*, 1966) (WANG *et al.*, 1999).

Picos na região entre 1900 e 2350 cm^{-1} podem ser associados à presença de ligações triplas ($\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$) ou às duplas acumuladas ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{C}=\text{O}$). A presença de compostos orgânicos oxigenados como glicolatos, etilenoglicol, isopropanol e precursores metálicos, também pode promover o aparecimento de bandas nas posições de 1750 e 1650, que correspondem a estiramentos de duplas ligações ($\text{C}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{C}$), bem como bandas em 1550, 1465 e 1350 cm^{-1} que podem ser associadas a vibrações de deformação de grupos CH_2 , associados ou não a oxigênio, presentes nestes materiais. Estas mesmas bandas também foram observadas nos pós tratados a 500 °C por 30 min. Acredita-se que essas bandas, mesmo que de pouca intensidade, ainda surjam quando existe matéria orgânica residual (KRISHNAN *et al.*, 1966; HOLLER, *et al.*, 2009; MACHADO *et al.*, 2011).

As bandas em 1220 e 1135 cm^{-1} podem pertencer as vibrações das

ligações C-O e C-O-Ti, respectivamente pertencentes aos álcoois e aos organometálicos de titânio. Outro conjunto de bandas, identificadas nos materiais sintetizados em aproximadamente 1000 e 1250 cm^{-1} , podem se referir a vibrações de estiramento C-O dos álcoois. (HOLLER *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 1999).

Bandas relacionadas à deformação de grupos CH_2 e ao estiramento de ligações C-C, em torno de 892 e 770 cm^{-1} , foram observadas em quase todos os pós e causadas pela presença de compostos orgânicos residuais (KRISHNAN *et al.*, 1966).

Em todos os espectros puderam ser observadas bandas em 2318, 2110 e 2000 cm^{-1} , as quais Gerakines *et al.*, (1995) atribuem a vibrações de estiramentos assimétricos das ligações da molécula de CO_2 , presentes no ambiente onde realizou-se as medidas.

As bandas que indicam a possível presença dos óxidos metálicos, segundo Kammori *et al.* (1968), são esperadas para:

- TiO_2 : 500 cm^{-1} ;
- CuO : 600, 500 e 420 cm^{-1} ;
- ZnO : 530, 498 e 440 cm^{-1} ;
- ZrO_2 : 726, 581, 510 e 425 cm^{-1} .

Trabalhos como o de Zou *et al.* (2011) e Phonthammachai *et al.* (2002) citam, respectivamente a banda em 437 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Zn-O, e a banda em 619 cm^{-1} , característica das ligações C-O-Ti.

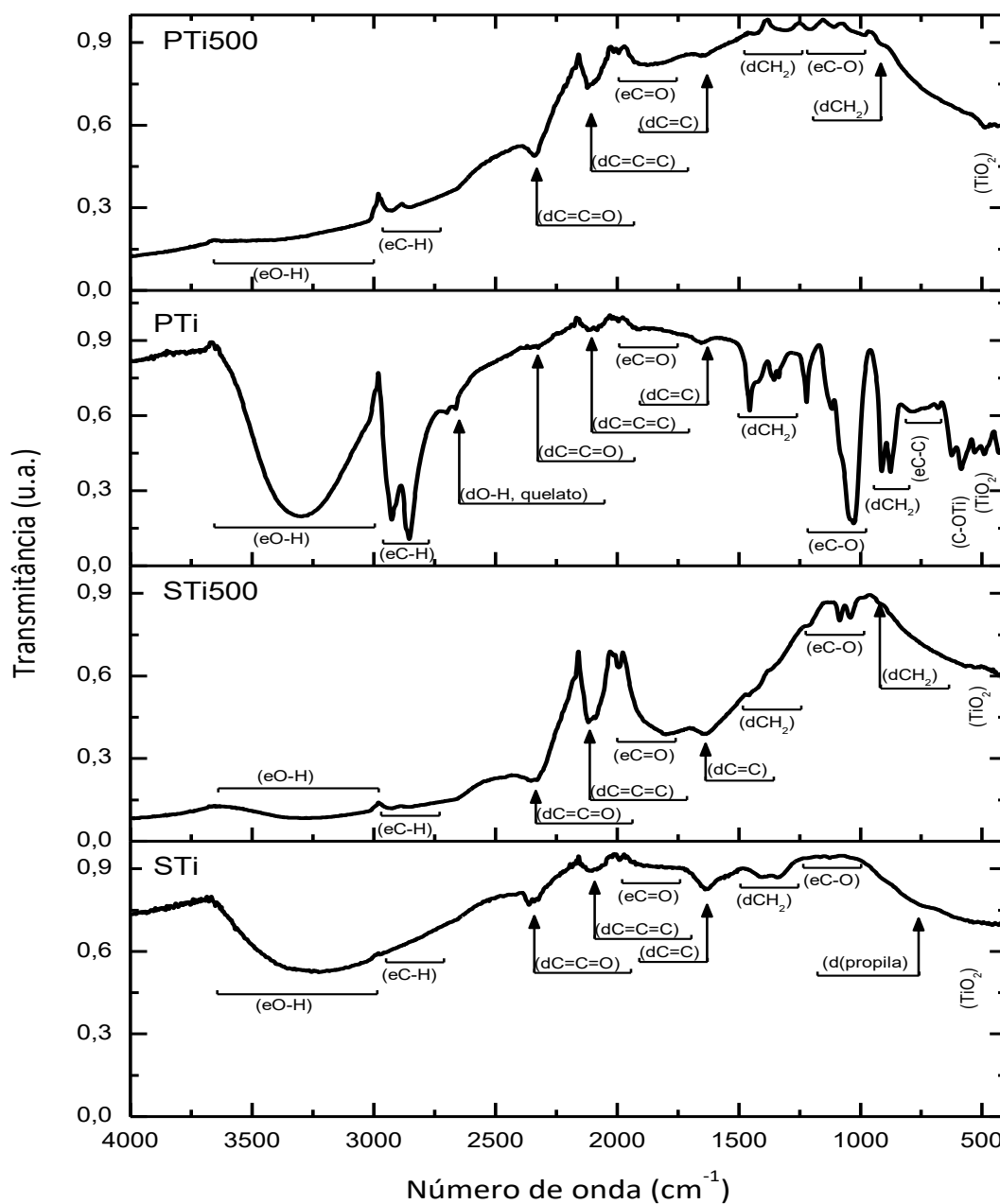


Figura 5.58: Espectros de infravermelho obtidos para os xerogéis STi (sem tratamento térmico) e STi500, bem como dos pós PTi (sem tratamento térmico) e PTi500. A notação (e) e (d) foi usada para indicar estiramento e deformação, respectivamente.

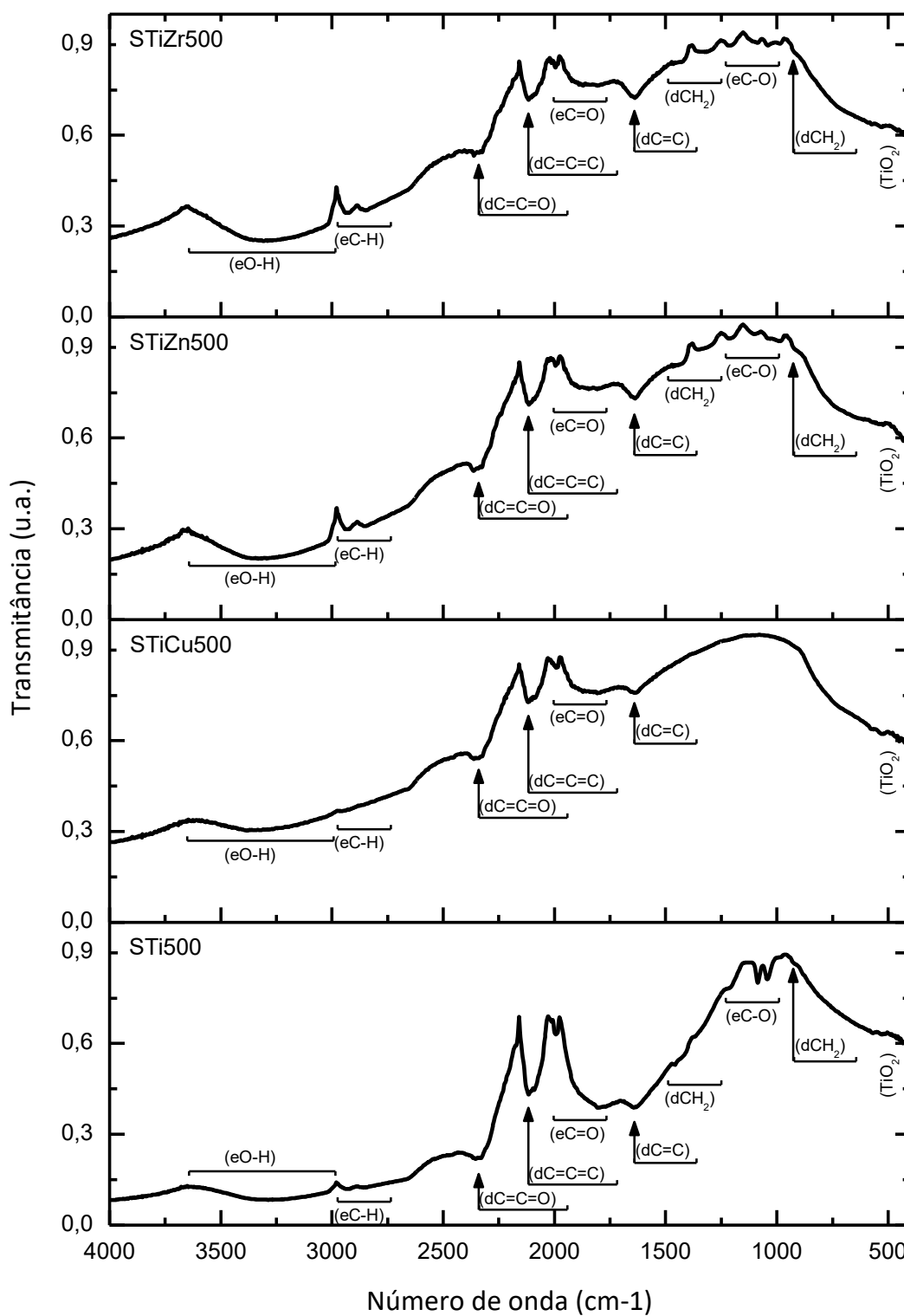


Figura 5.59: Espectros de infravermelho obtidos para STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500.

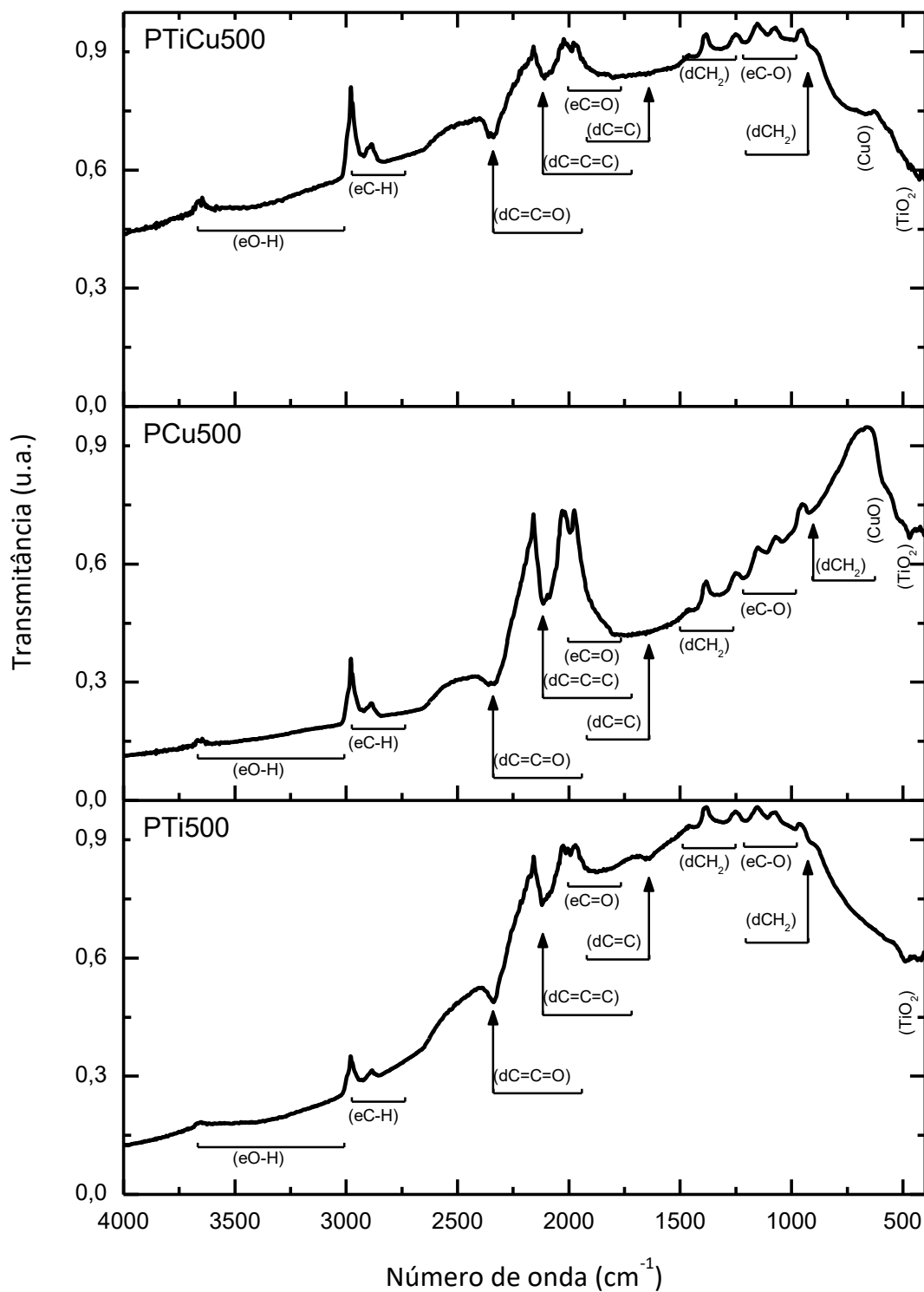


Figura 5.60: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PCu500 e PTiCu500.

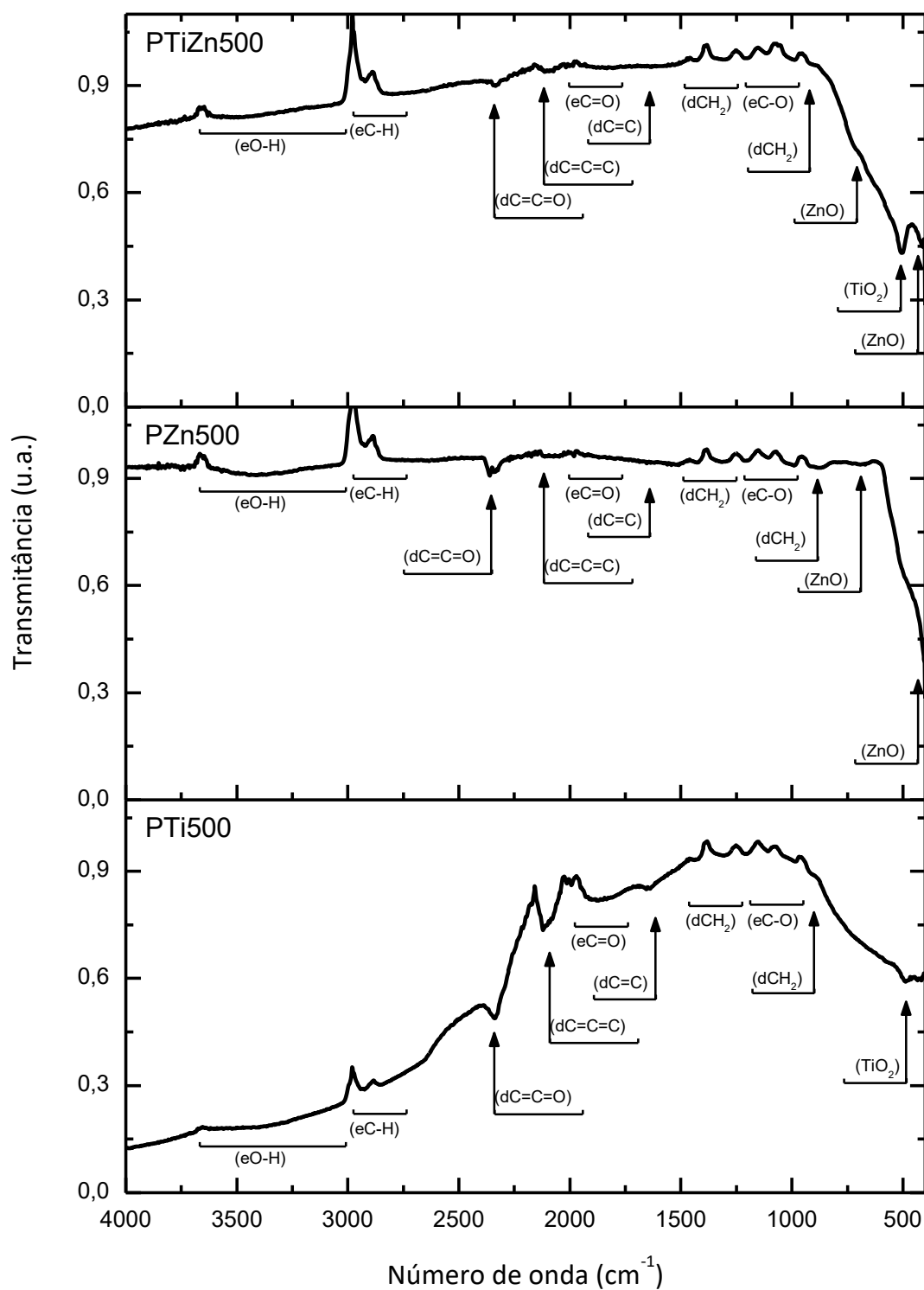


Figura 5.61: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PZn500 e PTiZn500.

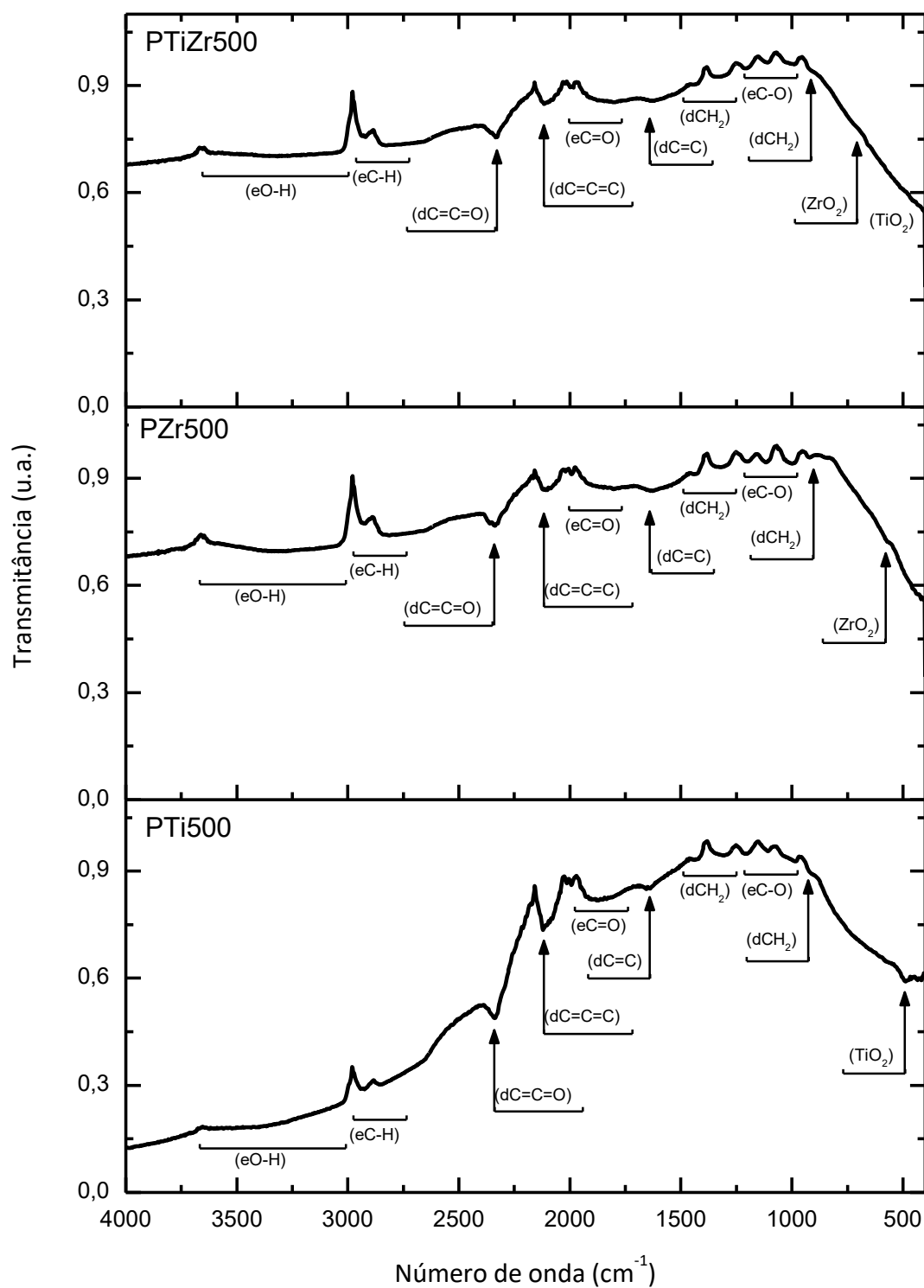


Figura 5.62: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PZr500 e PTiZr500.

5.8 Avaliação de atividade fotocatalítica

Como mostrado na Fig. 3.1, os óxidos semicondutores podem atuar tanto como agentes oxidantes quanto redutores, e promoverem a fotocatalise heterogênea. Esta, dentre outros objetivos, visa oxidar compostos orgânicos complexos como o azul de metileno promovendo sua mineralização total ou apenas degradação parcial.

Os ensaios realizados no presente estudo avaliaram o desempenho dos materiais preparados na descoloração do agente corante citado. Porém, esta métrica não se confunde com a avaliação da degradação deste material, visto que tal investigação envolveria a determinação do teor de carbono orgânico presente na solução final.

As curvas de ação fotocatalítica em função do tempo de exposição dos materiais sintetizados por Sol-gel são apresentadas na Fig. 5.63.

Para avaliar a ocorrência de fotólise, ação degradativa do próprio corante devido, exclusivamente à irradiação UVC, foi conduzido ensaio idêntico, sem a dispersão dos materiais em estudo, a qual é traçada em lilás, e corresponde a 17,3% de descoloração. Entretanto, é possível que a ação fotocatalítica seja minimizada, durante os testes com os fotocatalizadores, tanto pela absorção da radiação pelo catalizador como pela opacidade provocada pela suspensão de suas partículas no meio, difundindo a luz. Esta ação mitigadora pode ser melhor visualizada na Fig. 5.65, analisando-se a curva do PCu500, para o qual se observa uma atividade fotocatalítica ainda menor que a de fotólise.

Voltando a Fig. 5.63, nota-se que tanto o STi500 quanto os compósitos

STiZn500 e STiZr500 promoveram descoloração maior que 99 % do corante após 120 min de irradiação. Contudo, o compósito STiZr500 foi o que apresentou maior velocidade na descoloração do azul de metileno alcançando 70,8 % após 30 min de exposição à radiação UVC enquanto o STi500 apresentou 66,7 % nessas mesmas condições.

O incremento na eficiência apresentada pelo STiZr500 em comparação com o STi500 pode ser justificado pela sua maior área superficial específica, ampliada em aproximadamente 44 % em comparação com a área do STi500, e pela pequena diferença entre seus *bandgaps*, 3,26 eV e 3,15 eV, respectivamente.

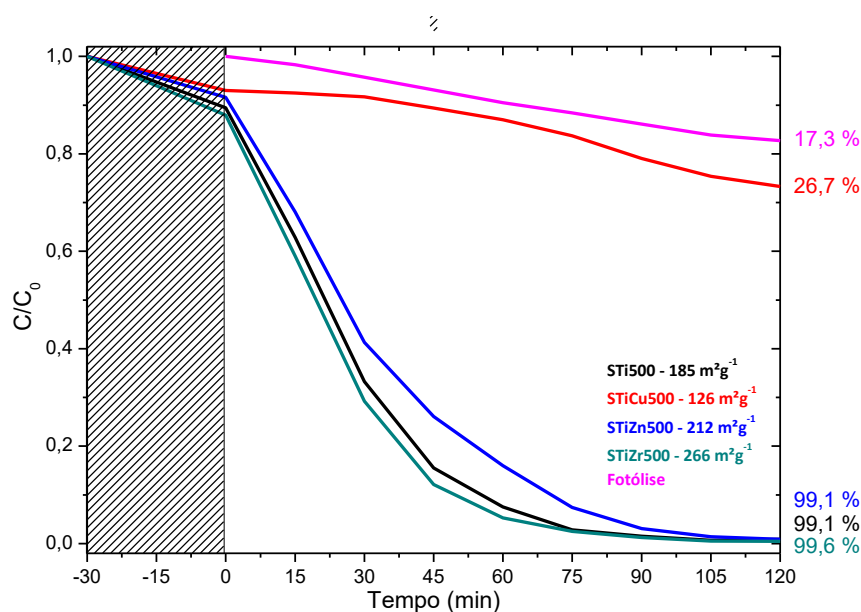


Figura 5.63: Atividade fotocatalítica registrada para o STi500 e para os compósitos, STiCu500, STiZn500 e STiZr500 na descoloração do corante azul de metileno.

Resultados mostrando maior eficiência de compósito $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ em comparação com o TiO_2 , ambos sintetizados pelo método Sol-gel, foi obtido por Vaizoğullar et al. (2016), na descoloração do azul de metileno, 82% e 51% respectivamente. Os autores justificaram, a maior eficiência do compósito pela

maior eficiência na separação dos portadores de carga, inibindo a recombinação elétron-lacuna; pela pequena interferência do ZrO_2 no *bandgap* resultante para o compósito, concentrando as transições eletrônicas no TiO_2 e pelo pH alcalino do meio, que provocaria uma maior afinidade do corante com o fotocatalizador.

Ainda na Fig. 5.63, o compósito STiCu500 mostra sua baixa atividade, 26,7 %, relativa aos outros materiais sintetizados pelo mesmo método, apesar da alta área superficial específica, $126 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Esta baixa ação pode estar relacionada ao favorecimento da recombinação elétron-lacuna, como sugerido na Fig. 5.64, visto a baixa energia do *bandgap* do compósito, o qual foi estimado pela curva de Kubelka-Munck como sendo de 2,0 eV.

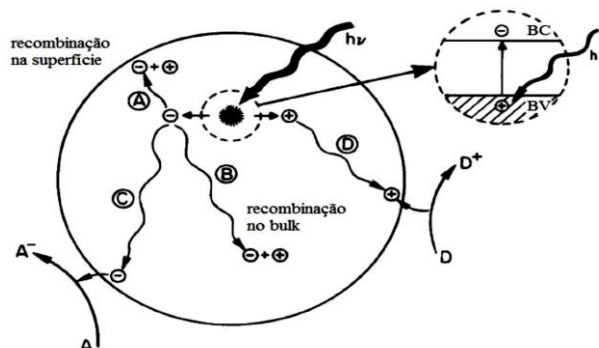


Figura 5.64: Recombinação elétron-buraco na atividade fotocatalítica do TiO_2 (BRANDÃO, 2008, p. 2).

Com relação a atividade do compósito STiZn500, esta difere dos resultados obtidos por Sutanto *et al.* (2015), que preparou, por Sol-gel, filmes finos de ZnO , TiO_2 , e compósitos com diversas proporções destes óxidos. Neste estudo observou-se maior atividade fotocatalítica para todos os compósitos comparativamente ao TiO_2 . Além disso, o aumento da proporção do TiO_2 em relação ao ZnO promoveu redução gradativa da atividade

fotocatalítica, o que é fortemente intensificada a partir da inversão da proporção dominante.

A Fig. 5.65 apresenta as atividades fotocatalíticas dos materiais sintetizados individualmente pelo método Poliol. Nela se destaca a ação fotocatalítica do PZn500, cuja descoloração alcança cerca de 99% em praticamente 60 min de exposição.

Resultados com a mesma tendência foram obtidos por Sutanto *et al* (2015) ao trabalharem com filmes de ZnO e TiO₂ sintetizados por Sol-gel. Nestes também foi observado maior atividade fotocatalítica do ZnO em comparação com a do TiO₂ na descoloração azul de metileno, sendo 90,0% para o ZnO e 19,2% para o TiO₂, após 240 min sob irradiação UV com uma lâmpada de 30W.

A maior eficiência do PZn500 em comparação com o PTi500 na descoloração da solução de azul de metileno, pode ser atribuída a dois fatores. Um deles é uma área superficial específica do PZn500 significativamente maior do que aquela do PTi500. E segundo, é a formação direta do óxido na síntese por Poliol. Todos os demais óxidos foram obtidos inicialmente como glicolatos ou ainda em estado amorfo. Outros dois fatores relevantes são: o *bandgap* compatível com a radiação de excitação e, a possibilidade de a área específica ser maior do que o registrado por BET, 21 m²g⁻¹. Tal possibilidade é explorada pois a constante C obtida na mensuração da área superficial assumiu o valor de 774,3, indicando que o método de determinação não é adequado a área específica da amostra.

Na Fig. 5.65 são visíveis as baixas atividades fotocatalíticas do PCu500 e do PZr500, respectivamente, 13,6 % e 20,0 %.

No caso do PCu500, 10,2 % da concentração relativa do azul de metileno pode estar apenas adsorvida no óxido e não degradada, uma vez que a alíquota t_0 , coletada antes de se iniciar a irradiação do sistema, já apresentou essa taxa de redução na concentração do corante.

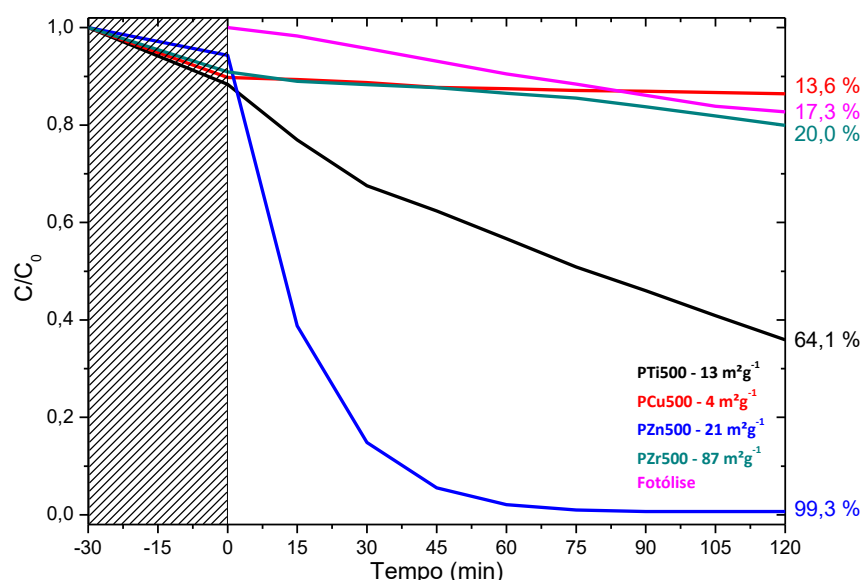


Figura 5.65: Atividade fotocatalítica registrada para PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500 na descoloração do corante azul de metileno.

Considerando trabalhos anteriores, resultados mais expressivos da ação fotocatalítica do óxido de cobre foram obtidos por Raghav *et al.* (2016), ao avaliar óxidos de cobre I e II, obtidos por redução química do sulfato de cobre utilizando ácido ascórbico, citrato de sódio e hidróxido de sódio. Com estes foram obtidos aproximadamente 50% de descoloração de diferentes corantes, dentre eles o azul de metileno, após 8 horas de irradiação com luz UV-A de uma lanterna portátil. Os resultados de Raghav *et al.* (2016), foram corroborados por Kumar *et al.* (2016), na descoloração de verde de malaquita com óxido de cobre obtido por combustão de nitrato de cobre, utilizando glicina como combustível, alcançou 46% de descoloração. Tal diferença poderia ser

atribuída às diferentes propriedades, dentre elas as áreas superficiais, proporcionadas pelas diferentes rotas de síntese ou diferenças instrumentais, como a potência das fontes de radiação utilizadas.

Por outro lado, a baixa atividade fotocatalítica do PZr500, 20,0 % de descoloração do azul de metileno em 120 min, pode estar relacionada ao seu maior *bandgap*, se comparado ao PTi500 e ao PZn500, embora tenha apresentado a maior área superficial dentre os óxidos isolados, 87 m²g⁻¹.

Os compósitos preparados por Poliol apresentaram percentuais de descoloração abaixo do PTi500, 64,1 % em 120 min, conforme observado na Fig. 5.66.

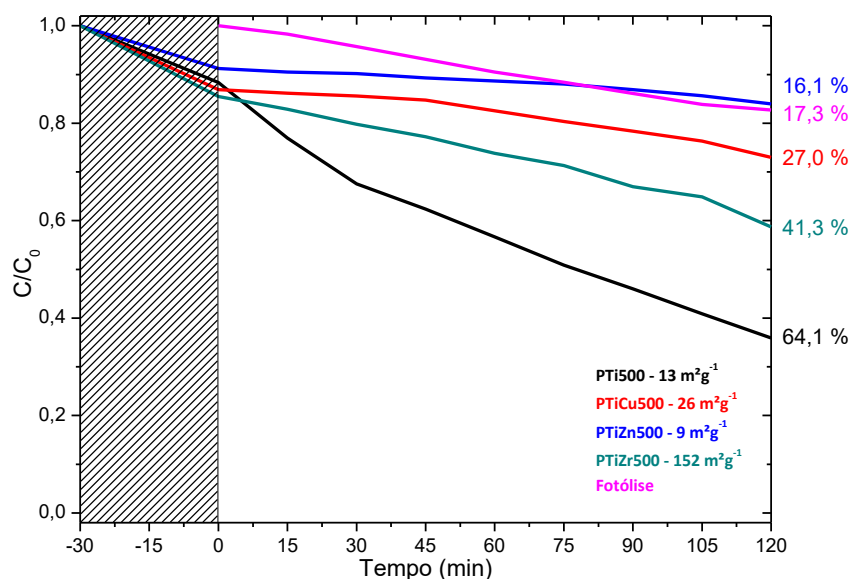


Figura 5.66: Atividade fotocatalítica registrada para o PTi500 e para os compósitos, PTiCu500, PTiZn500 e PTiZr500 na descoloração do corante azul de metileno.

Diversos autores, dentre estes Sasikala *et al.* (2009) e Abdel-Messih *et al.* (2013), relataram que no estudo de compósitos baseados no TiO₂ e preparados por Poliol, a atividade fotocatalítica é elevada quando o SnO₂ é utilizado como segundo óxido. Porém, esse ganho ocorre apenas para pequenas proporções do óxido de estanho. E, na medida em que as

proporções tendem a igualdade, como é o caso dos compósitos preparados no presente trabalho, a atividade fotocatalítica decresce.

Por fim, é importante ressaltar que os resultados obtidos nos ensaios podem ter sofrido influência do residual orgânico ainda presente nos materiais após tratamento a 500 °C por 30 min, o que foi constatado pelas espectroscopia de infravermelho.

6. CONCLUSÃO

A rota de síntese mostrou ser um dos fatores determinantes das propriedades microestruturais do material, seja óxido ou compósito. A característica de extensa área superficial proporcionada pelo método Sol-gel, sempre maior do que a do respectivo material obtido por Poliol, foi confirmada pelas medidas de adsorção de nitrogênio. Contudo, a presença de zircônio impôs uma microestrutura também de extensa área superficial específica no compósito obtido por Poliol, aumentando esta em mais de 10 vezes, se comparado a do TiO_2 obtido pelo mesmo método.

A síntese dos compósitos pelo método Sol-gel impôs uma limitação na proporção do segundo componente, o que impediu a comparação entre as sínteses em igualdade de proporção, além da impossibilidade de confecção individual de cada um dos óxidos estudados, exceto o de titânio.

A espectroscopia de raios X evidenciou que o comportamento de cada componente, dentro do compósito, é diferenciado daquele observado para cada óxido individualmente. Além disso, independentemente do método, a síntese simultânea, nos compósitos, dificulta o processo de ordenamento dos íons e a formação das fases cristalinas, observada pelo deslocamento da cristalização de cada fase para temperaturas aproximadamente 100 °C mais altas.

Os tamanhos médios dos cristalitos dos compósitos, de ambos os processos de síntese, foram estimados pela equação de Scherrer como menores do que aqueles observados para os óxidos preparados isoladamente. Nos xerogéis, tal fato é atribuído ao desordenamento devido a incorporação do segundo metal na matriz do óxido de titânio, retardando a sua cristalização. No método Poliol, a causa desta redução pode estar relacionada à síntese simultânea que desacelera o crescimento dos núcleos precipitados, devido à modificação do meio reacional, que passa a oferecer barreiras a livre difusão do mesmo metal.

Com relação à microestrutura observada por microscopia de varredura, os xerogéis apresentaram leve diferenciação estrutural ou composicional entre os compósitos, e uma nítida subestrutura contida em cada agregado. Enquanto

a microestrutura dos compósitos preparados por Poliol é própria de cada par de óxidos. Porém, sempre baseada em placas micrométricas, residuais do glicolato de titânio, envoltas em partículas muito menores atribuídas ao segundo óxido.

A presença de cobre e zinco tiveram efeitos opostos na área superficial dos materiais, de acordo com o método de síntese e comparados com a do TiO_2 obtido pelo mesmo método. A presença de ZnO , aparentemente, revestindo as partículas de TiO_2 pode ter reduzido as imperfeições da superfície, consequentemente, a área superficial. No xerogel contendo titânio e cobre, a presença deste reduziu a faixa de distribuição de poros e deslocou a concentração para poros de maior volume; poros maiores e em menor número podem ser a causa da redução da área superficial.

A espectroscopia Raman corroborou a estimativa de dimensões nanométricas dos cristalitos obtidos por ambos os métodos. A técnica também se mostrou importante ao possibilitar a confirmação, embora com bandas deslocadas, da presença do CuO no compósito STiCu500 .

A presença de matéria orgânica residual em todos os materiais sintetizados, por ambos os métodos, após tratamento a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho. Porém, a presença desses resíduos, aparentemente, não afetou significativamente os *bandgaps* dos materiais sintetizados, tendo em vista que os valores obtidos para aqueles preparados isoladamente ficaram próximos aos relatados na literatura para materiais não nanoestruturados.

A maioria das caracterizações, bem como os testes da atividade fotocatalítica foram restritos aos materiais tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Contudo, poderão ser reveladas propriedades aprimoradas e outras curvas de descoloração do corante para tratamentos térmicos otimizados.

Os testes de fotocatalise indicaram efeito sinérgico dos óxidos no compósito $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparado pela rota Sol-gel, o qual promoveu descoloração superior a 99 % do azul de metileno em 120 minutos. Embora a mesma taxa de descoloração tenha sido alcançada pelo STi500 e pelo STiZn500 , após esse mesmo tempo, o STiZr500 exibiu maior velocidade reacional. A maior diferença ocorreu em 30 min de irradiação quando o STiZr500 alcançou cerca de 71%, enquanto o STi500 alcançava

aproximadamente 67 %. Este incremento, na atividade fotocatalítica, pode ser atribuído ao fato da presença de 5 % de zircônio ter elevado a área superficial específica do material em 43,5 %.

Excepcionalmente, entre os óxidos isolados preparados por Poliol, o óxido de zinco mostrou alta atividade fotocatalítica quando comparado com o dióxido de titânio preparado por este método. Seu desempenho foi 150 % maior, embora possua área superficial específica cerca de 60 % maior que a do TiO_2 . Seu avançado grau de cristalinidade e seu *bandgap* adequado podem ser a razão deste bom desempenho.

O PCu500 e o PTiZn500 não apresentaram atividade fotocatalítica significativa. Entre as possíveis causas, destacam-se: a baixa cristalinidade do PTiZn500 e o favorecimento da recombinação elétron-lacuna ocorrida no PCu500 devido ao seu *bandgap*.

Como se pode concluir, a atividade fotocatalítica dos compósitos não corresponde a soma das atividades individuais de cada componente. Porém, é resultante da interação entre os óxidos, que ocorre por contato físico ou por proximidade das bandas eletrônicas, ou pelas duas formas.

De maneira geral, observou-se que o método Sol-gel produz materiais com alta atividade catalítica, exceto o que contém cobre. Por outro lado, os compósitos produzidos pelo método Poliol, na proporção de 1:1, e tratados a 500 °C, embora tenham apresentado atividades fotocatalíticas significativas, 27,0 % para PTiCu500 e 41,3 % para o PTiZr500, ficaram abaixo do desempenho observado para o TiO_2 produzido pelo mesmo método. Uma indicação para esta ocorrência seria a baixa cristalinidade provocada pela síntese simultânea e não superada pelo tratamento térmico aplicado. Contudo, este método de síntese pode ainda ser relevante para a fotocatalise submetendo os materiais a tratamentos térmicos mais adequados. Ensaio com os mesmos materiais em dispositivos tais como baterias de íon lítio ou células fotovoltaicas ainda podem indicar sua viabilidade.

REFERÊNCIAS

Abdel-Messih, M. F.; Ahmed, M. A.; El-Sayed, A. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B dye using novel mesoporous $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ nano mixed oxides prepared by sol-gel method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 260 p. 1–8, 2013.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo Sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 89-95, 2004.

ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 13226-13239, 1996.

ATIMTAY, A.T.; HARRISON, D. P. **Desulfurization of hot coal gas**. Berlin: Springer, 1998. p. 300.

BAPTISTA, D. F. **Fabricação e caracterização de estruturas periódicas de TiO_2** . Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Universidade de Aveiro. Aveiro/Portugal. 2012.

BEIGI, H.; BINDU, V. H.; HAMOON, H. Z. R.; RAO, K. V. Low temperature synthesis and characterization of ZnTiO_3 by Sol-gel method. **J. Nano-Electron. Phys.**, v. 3, n. 1, p. 47-52, 2011.

BERCOVICH, C.; SMILANSKY, U.; FARMELO, G. P. Demonstration of classical chaotic scattering. **Eur. J. Phys.**, n. 12, p. 122-128, 1991.

BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 73-75, 1998.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2** . Dissertação (Mestrado em Física), UFMG, Belo Horizonte/MG, 2008.

BREVE, J. C. de S. **Síntese e caracterização do compósito $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru/SP, 2014.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309 – 319, 1938.

BUSHROA, A. R.; RAHBARI, R. G.; MASJUKI, H. H.; MUHAMAD, M.R. Approximation of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films. **Vacuum**, v. 86, p. 1107-1112, 2012.

CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in ZnO. **Phys. Rev. B**, v. 16, n. 8, p. 3753-3761, 1977.

CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**. Dissertação (Mestrado em Física). UFMG, Belo Horizonte/MG, 2006.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog. Sol. State Chem**, n. 32, pp. 33-177, 2004.

CARRASCO, V E E **Estudo por espectroscopia Raman de efeitos de localização das excitações elementares em super-redes e em ligas dopadas**. Tese (Doutorado em Física). UFSCar, São Carlos/SP, 2005.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CHEN, W. et al. Polyol Synthesis and Chemical Conversion of Cu₂O nanospheres. **Nano Res.**, v. 5(5), p. 320–326, 2012.

COLMENARES, J. C.; ARAMENDÍA, M. A.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M., URBANO, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 20–127, 2006.

COSTA, S. V. **Construção de células solares sensibilizadas por corante a partir de nanoestruturas de ZnO obtidas por método hidrotermal**. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade Federal do ABC, Santo André/SP, 2011.

CRAIEVICH, A. F.; DOS SANTOS, DAYSE I.; AEGERTER, M. A.; LOURS, T.; ZARZYCKI, J. Structural study of fractal silica humid gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100 (1-3), 424-28, 1988.

DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO, LTD. **Zirconium oxide**. Disponível em: <http://www.dkkk.co.jp/english/products_e/>. Acesso em: 10 out. 2012.

DAKHLAOUI, A.; JENDOUBI, M.; SMIRI, L. S.; KANAEV, A.; JOUINI, N. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 3989-3996, 2009.

DANTAS, N. O. **A influência da pressão e da temperatura na emissão de luz do ZnO**. Dissertação (Mestrado em Física). UFSe, São Cristóvão/SE, 2008.

DECREMPS, F. et al. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. **Physical Review B**, v. 65, p. 092101-1 – 092101-4, 2002.

DOS SANTOS, D. I.; AEGERTER, M. A.; CRAIEVICH, A. F.; LOURS, T.;

ZARZYCKI, J. Structural studies of fractal silica aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 95&96 Part II, 1143-1150, 1987.

DULUB, O.; BATZILLN, M.; SOLOVEV, S.; LOGINOVA, E.; ALCHAGIROV, A.; MADEY, T. E.; DIEBOLD, U. Electron-induced oxygen desorption from the TiO_2 (011)-2x1 surface leads to self-organized vacancies. **Science**, n. 317, pp. 1052-1056, 2007.

DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SUTRADHAR, M.; SARKAR, A.; CHAKRABARTI, M.; SANYAL, D.; JANA, D., Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 19, 236218, p. 1-11, 2007.

DZIMBEG-MALCIC, V. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper. **Technical Gazette**, v. 18, n. 1, p. 117-124, 2011.

EL-ATAB, N.; ULUSOY, T. G.; GHOBADI, A.; SUH, J.; ISLAM, R.; OKYAY, A. K.; SARASWAT, K.; NAYFEH, A. Cubic-phase zirconia nano-island growth using atomic layer deposition and application in low-power charge-trapping nonvolatile-memory devices. **Nanotechnology**, v. 28, 445201.1-10, 2017.

FARIA, A. F.; LIU, C.; XIE, M.; PERREAULT, F.; NGHIEM, L. D.; MA, J.; ELIMELECH, M. Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites for biofouling control. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 146–156, 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, Issue 5358, pp. 37-38, 1972.

GALLINO, F.; VALENTIN, C. D.; PACCHIONI, G. Bandgap engineering of bulk ZrO_2 by Ti doping. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 17667–17675, 2011.

GEORGESCU, D. **The study of some TiO_2 aerogels**, PhD Thesis Summary, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2011.

GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.; DISHOECK, E. F. The infrared band strengths of H_2O , CO and CO_2 in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. **Astronomy and Astrophysics**, p. 1-17, 1995.

GOLDENBLUM, A.; MARIAN, A. B.; TEODORESCU, V. Optical properties of ZnO nanocrystallites embedded in a gold-oxide matrix. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 8, p. 2129-2132, 2006.

GROEN, J. C.; PEFFER, G. L. A. A. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro and mesoporous materials: pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 60, pp. 1-17, 2003.

HAGEMANN, H.; BILL, H.; SADOWSKIB, W.; WALKER, E.; FRANÇOIS, M. Raman spectra of single crystal CuO. **Solid State Communications**, v. 73. n.

6, p. 447-451, 1990.

HAN, M. Y.; HUANG, W.; CHEW, C. H.; GAN, L. M.; ZHANG, X. J.; JI, W. Large nonlinear absorption in coated $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ nanoparticles by inverse microemulsion. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 1884-1887, 1998.

HANZL, E. R. **Novas rotas de síntese de óxido de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método Sol-gel por template com surfactantes**. Dissertação (Mestrado em Química). USP, São Paulo/SP, 2009.

HASSAN, M. S.; AMNA, T.; KIM, H. Y.; KHIL, M. Enhanced bactericidal effect of novel CuO/TiO_2 composite nanorods and a mechanism thereof. **Composites: Part B**, v. 45, p. 904–910, 2013.

HELAÏLI, N.; BESSEKHOUDA, Y.; BOUGUELIAA, A.; TRARI, M. Visible light degradation of orange II using $x\text{Cu}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$ heterojunctions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, pp. 484 - 492, 2009.

HICHOU, A. E.; BOUGRINE, A.; BUBENDORFF, J. L.; EBOTHE, J.; ADDOU, M.; TROYON, M. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 17, p. 607-613, 2002.

HO, J. H.; VOOK, R.W. Misfit dislocations in the epitaxial (111) $\text{Cu}_2\text{O}/(111)$ Cu system. **Philos. Mag**, v. 36, p. 1051-1062, 1977.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, R.; PAN, T.; QIAN, J.; LI, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 71-81, 2006.

HOSONO, E.; KIMURA, T.; IMAI, H. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p.71-79, 2004.

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Luminescence tuning and enhanced nonlinear optical properties of nanocomposites of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 99-104, 2008(a).

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Nonlinear optical characteristics of nanocomposites of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. **Optical Materials**, v. 31, p. 361-365, 2008(b).

JIANG, X.; WANG, Y.; HERRICKS, T., XIA, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 695-703, 2004.

KAMMORI, O.; YAMAGUCHI, N.; SATO K. **The infrared absorption spectra**

of metal oxides. National Aeronautics and Space Administration: Washington/DC, 1968.

KHAN, A. Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures. **Journal of the Pakistan Materials Society**, v. 4, p. 5-9, 2010.

KRISHNAN, K.; KRISHNAN, R. S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol, **The Bangalore Press**, v. 397-66, p. 112-120, 1966.

KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N. Screen printed nanosized ZnO thick film. **Materials Science Bulletin**, v. 28, p. 239-242, 2005.

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium diode as catalyst. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

KUMAR, A.; ROUT, L.; ACHARY L. S. K.; MOHANTY, A.; MARPALLY, J.; CHAND, P. K.; DASH, P. Design of binary SnO₂-CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of malachite green dye. **AIP Conf. Proc.**, 1724, p. 020027-1–020027-7, 2016.

KUMARI, L. et al. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. **Ceramics International**, v. 35, p. 2401–2408, 2009.

KUZNETSOVA, N.I.; KUZNETSOVA, L.I.; DETUSHEVA, L.G.; LIKHOLOBOV, V.A.; PEZ, G.P.; CHENG, H. Amination of benzene and toluene with hydroxylamine in the presence of transition metal redox catalysts. **J. Mol. Catal. A**, v. 161, p. 1-9, 2000.

LEE, B.; KOMARNENI, S., **Chemical Processing of Ceramics**, 2nd Edition, Taylor & Francis CRC, Boca Raton, 2005.

LEE, S.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. **Superlattices and Microstructures**, v. 43, p. 330-339, 2008.

LEICHTWEISS, T.; HENNING, R. A.; KOETTGEN, J.; SCHMIDT, R. M.; HOLLANDER, B.; MARTIN, M.; WUTTIGCE, M.; JANEK, J. Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 6631-6640, 2014.

LEONEL, L. V. **Síntese e caracterização de compósitos titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método Sol-gel.** Tese (Doutorado em Ciências-Química). UFMG, Belo Horizonte/MG, 2010.

LI, Q.; LIU, B.; LI, Y.; LIU, R.; LI, X.; LI, D. Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 471, p. 477-480, 2009.

LIN, H. Y.; CHOU, Y. Y.; CHENG, C. L.; CHEN, Y. F. Giant enhancement of band edge emission based on ZnO/TiO₂ nanocomposites. **Optics Express**, v. 15, p. 13832-13837, 2007.

LO, K. J.; LIAO, H. Y.; CHENG, H. W.; LIN, W. C.; YU, B. Y.; SHYUE, J. J.; CHANG, C. C. Polyol synthesis of polycrystalline cuprous oxide nanoribbons and their growth chemistry. **J Nanopart Res**, v. 13, p. 669–682, 2011.

LOURS, T.; ZARZYCKI, J.; CRAIEVICH, A. F.; DOS SANTOS, D. I.; AEGERTER, M. A. A SAXS study of kinetics of aggregation of silica sols. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 207-210, 1988.

MACHADO, J. K. de F. B.; MARÇAL, A. L.; de LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por Sol-gel com potencial uso como filtro solar. **Química Nova**, v. 34, p. 945-949, 2011.

MAKHLOUF, A. S. H.; SCHARNWEBER, D. **Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials**. Waltham, MA, USA: Elsevier, 2015.

MCGUIRE, K.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L.; MILKIE, D.; MENÉNDEZ, J.; RAO, A. M. Raman studies of semiconducting oxide nanobelts. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 1-4, 2002.

MIKHAILOV, M. M.; VEREVKIN, A. C. The variation of bandgap width in zirconium oxide powders on grinding. **Russian Physics Journal**, v. 47, n. 6, p. 600-604, 2004.

MILLER, D. J.; HETTINGER, J. D.; CHIARELLO, R. P.; KIM, H. K. Epitaxial growth of Cu₂O films on MgO by sputtering. **J. Mater. Res.**, v. 7, p. 2828-2832, 1992.

MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P.; O'NEIL, S. A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **J. Photochem. and Photobio. A**, v. 160, pp. 185-194, 2003.

MODESTO JUNIOR, O.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Gas phase photocatalytic bacteria inactivation using metal modified TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 253, p. 38–44, 2013.

MOHAGHEGHIAN, A.; KARIMI, S.; YANG, J.; SHIRZAD-SIBONI M. Photocatalytic degradation of a textile dye by illuminated tungsten Oxide nanopowder. **J. Adv. Oxid. Technol.** v. 18, n. 1, p. 61-68, 2015.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F.. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno Temático**, v. 04. Campinas: UNICAMP, 2005.

MORAES, S. B. de; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de

nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Quim. Nova**, v. 37, n.1, p. 18-21, 2014.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GERALDO, V. *Poole–Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by Sol-gel-dip-coating. **Phys. Stat. Sol. (a)**, v. 202, n. 2, p. 301–308, 2005.*

MURADOR FILHO, A. **Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru/SP, 2012.

NAKAMOTO, K. ***Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds***, quarta edição, New York: John Wiley & Son, 1986.

NA-PHATTALUNG, S.; SMITH, M.F.; KIM, K.; DU, M.-H.; WEI, S.-H.; ZHANG, S.B.; LIMPIJUMNONG, S. *First-principles study of native defects in anatase TiO₂. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 125201-6, 2006.*

NAUMENKO, A. P.; BEREZOVSKA, N. I.; BILYI, M. M.; SHEVCHENKO, O. V. *Vibrational analysis and Raman spectra of tetragonal zirconia. **Physics and Chemistry of solid state**, v. 9, n. 1, p. 121-125, 2008.*

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOWOTNY, J.; BAK, T.; NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R. *Titanium dioxide for solar-hydrogen II: defect chemistry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2630–2643, 2007.*

NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. *Defect chemistry of titanium dioxide: application of defect engineering in processing of TiO₂ - based photocatalysts. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 5275-5300, 2008.*

OGWU, A. A. et al. *Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, p. 172-177, 2007.*

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, p. 82–86, 2001.*

OKU, T.; MOTOYOSHI, R.; FUJIMOTO, K.; AKIYAMA T.; JEYADEVAN, B.; CUYA, J. *Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p.1206–1211, 2011.*

OLIVEIRA, R. de M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO₂-TiO₂ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais). INPE, São José dos Campos, 2010.

PHONTHAMMACHAI, N.; CHAIRASSAMEEWONG, T.; GULARI, E.; JAMIESON, A. M.; WONGKASEMJIT, S. Oxide one pot synthesis of a novel titanium glycolate and its pyrolysis. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 12, p. 23-28, 2002.

POUL, L. et al. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: a versatile route related to the Sol-gel process. **Journal of Sol-gel science and technology**, v. 26, p. 261–265, 2003.

PRIYA, S.; ROBICHAUD, J.; MÉTHOD, M. C.; BALAJI, S.; EHRMAN, J. M.; SU, B. L.; DJAOUED, Y. Transformation of microporous titanium glycolate nanorods into mesoporous anatase titania nanorods by hot water treatment. **Journal Of Materials Science**, v. 44, p. 6470-6483, 2009.

RAGHAV, R. AGGARWAL, P.; SRIVASTAVA, S. Tailoring oxides of copper-Cu₂O and CuO nanoparticles and evaluation of organic dyes degradation. **AIP Conf. Proc.**, v. 1724, p. 020078-1–020078-5, 2016.

RAY, S. C. Preparation of copper oxide thin film by the Sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 307-312, 2001.

REN, G.; HU, D.; CHENG, E. W. C.; VARGAS-REUSC, M. A.; REIP, P.; ALLAKER, R. P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 33, p. 587–590, 2009.

RIBEIRO, M. A.; NEIVA, L. S.; MAIA, D. F.; OLIVEIRA, J. B. L. DE; GAMA, L. Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini: avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 7, n. 2, p. 111-116, 2012.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais). USP, São Carlos/SP, 2001.

ROUQUEROLT, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SANTANA, M. de F. S de; et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SANTOS, T. da S. **Micro-Nanocompósitos de Al₂O₃/NbC/WC e Al₂O₃/NbC/TaC**. Dissertação (Mestrado em Ciências- Tecnologia Nuclear) IPEN, São paulo/SP, 2014.

SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; KHAN, M. M.; POORNIMA, V.; GUPTA, V. K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. ZnO/CdO nanocomposites for textile effluent degradation and electrochemical detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 374–380, 2015(a).

SARAVANAN, R.; KHAN, M. M.; GUPTA, V. K.; MOSQUERA, E.; GRACIA, F.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 452, p. 126–133, 2015(b).

SASIKALA, R.; SHIROLE, A.; SUDARSAN, V.; SAKUNTALA, T.; SUDAKAR, C.; NAIK, R.; BHARADWAJ, S. R. Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by Poliol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3621–3630, 2009.

SAUER T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). UFSM, Florianópolis/SC, 2006.

SEKINO, T. Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes. **Topics in Applied Physics**, v. 117, p. 17–32, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHIRKE, B. S.; KORAKE, P. V.; HANKARE, P. P.; BAMANE, S. R.; GARADKAR, K. M. Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 22, p. 821–824, 2011.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33 [1], p. 85–89, 2010.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro/RJ: LTC, 2000.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

STREHLOW, W. H.; COOK, E. L. Compilation of energy bandgaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 2 [1], p. 163–199, 1973.

STROPA, J. M. **Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO₂ suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida**. Dissertação (Mestrado em Química).

UFMS, Campo Grande/MS, 2013.

SUTANTO, H.; NURHASANAH, L.; HIDAYANTO, E.; WIBOWO, S.; HADIYANTO. *Synthesis and characterization of ZnO:TiO₂ nanocomposites thin films deposited on glass substrate by Sol-gel spray coating technique. AIP Conference Proceedings*, v. 1699, p. 040005-1 - 040005-7, 2015.

TAYADE, R. J.; NATARAJAN, T. S.; BAJAJ, H. C. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 10262–10267, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.

TOMAR, L. J.; CHAKRABARTY, B. S. Synthesis, structural and optical properties of TiO₂-ZrO₂ nanocomposite by hydrothermal method. *Adv. Mat. Lett.*, v. 4[1], p. 64-67, 2013.

UCLÉS, A.; LÓPEZ, S. H.; HERNANDO, M. D.; ROSAL, R.; FERRER, C.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of zirconium dioxide nanoparticle sorbent for the clean-up step in post-harvest pesticide residue analysis. *Talanta*, v. 144, p. 51–61, 2015.

UEKAWA, N.; SUZUKI, M.; OHMIYA, T.; MORI, F.; WU, Y. J.; KAKEGAWA, K. Synthesis of rutile and anatase TiO₂ nanoparticles from Ti-peroxy compound aqueous solution with polyols. *Journal of Materials Research*, v. 18, p. 797-803, 2003.

UEKAWA, N.; ENDO, N.; ISHII, K.; KOJIMA, T.; KAKEGAWA, K. Characterization of titanium oxide nanoparticles obtained by hydrolysis reaction of ethylene glycol solution of alkoxide. *Journal of Nanotechnology*, v. 2012, p. 1-8, 2012.

VAİZOĞULLAR, A. I.; BALCI, A.; UĞURLU, M.; KARAOĞLU, M. H. Synthesis of TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ composite microspheres and their photo-catalytic degradation of methylene blue. *AKU J. Sci. Eng.* v. 16, p. 54-60, 2016.

VALENTE, J. P. S. et al. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO/TiO₂ obtido via Sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, v. 30, n. 4, p. 7-13, 2005.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo Sol-gel.** Tese (Doutorado em Ciências-Química). UFMG, Belo Horizonte/MG, 2011.

VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO_2 dispersos em matriz vítrea porosa**. Dissertação (Mestrado em Física). UFC, Fortaleza, 2006.

VISHWAS, M.; RAO, K. N.; PHANI, A. R.; GOWDA, K. V. A. Sol-gel synthesis and optical characterization of nano-crystalline ZnTiO_3 thin films. **J Opt**, v. 41(1), p. 60-64, 2012.

VOHRA, A. et al. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 57-65, 2006.

WANG, D.; YU, R.; KUMADA, N.; KINOMURA, N. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal: $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 2008-2012, 1999.

WANG, Y.; ZHANG, L.; LI, S.; JENA, P. Polyol-mediated synthesis of ultrafine TiO_2 nanocrystals and tailored physiochemical properties by Ni doping. **Journal of Physics and Chemistry C**, v. 113, p. 9210-9217, 2009.

Wang, Y.; Ganeshraja, A. S.; Jin, C.; Zhu, K.; Wang, J. One-pot synthesis visible-light-active TiO_2 photocatalysts at low temperature by peroxotitanium complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 551-559, 2018.

WANG Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 829-858, 2004.

WU, L.; XING, J.; HOU, Y.; XIAO, F. Y.; LI, Z.; YANG, H. G. Fabrication of regular ZnO/TiO_2 heterojunctions with enhanced photocatalytic properties. **Chem. Eur. J.**, n. 19, pp. 8393 - 8396, 2013.

XU, J. F.; JI, W.; SHEN, Z. X.; LI, W. S.; TANG, S. H.; YE, X. R.; JIA, D. Z.; XIN, X. Q. Raman spectra of CuO nanocrystals. **J. Raman Spectrosc**, v. 30, p. 413-415, 1999.

XU, C. Y.; ZHANG, P. X.; YAN, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO_2 nanoparticles. **J. of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 862-865, 2001.

YANG, Y., SHI, H., LI, W., XIAO, H., LUO, Y., FU, S., LIU, T. Tunable photoluminescent properties of novel transparent CdSe-QD/silicone nanocomposites. **Composites Science and Technology**, n. 71, p. 1652-1658, 2011.

YU, H. K.; EUN, T. H.; Yi, G.; YANG, S. Multi-faceted titanium glycolate and titania structures from room-temperature polyol process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 175-182, 2007.

ZANATTA, C. S. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru,

2009.

ZHANG, W. F. et al. Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals. **Appl. Phys.**, v. 70, p. 261–265, 2000.

ZHANG, F-B; LI, H-L. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 80–82, 2007.

ZHANG, J. et al. Synthesis, surface morphology, and photoluminescence properties of anatase iron-doped titanium dioxide nano-crystalline films. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 13096–13105, 2011.

ZOU, W.; ZHU, J.; SUN, Y.; WANG, X. Depositing ZnO nanoparticles onto graphene in a polyol system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 617-620, 2011.

APÊNDICE A1 – Fichas cristalográficas

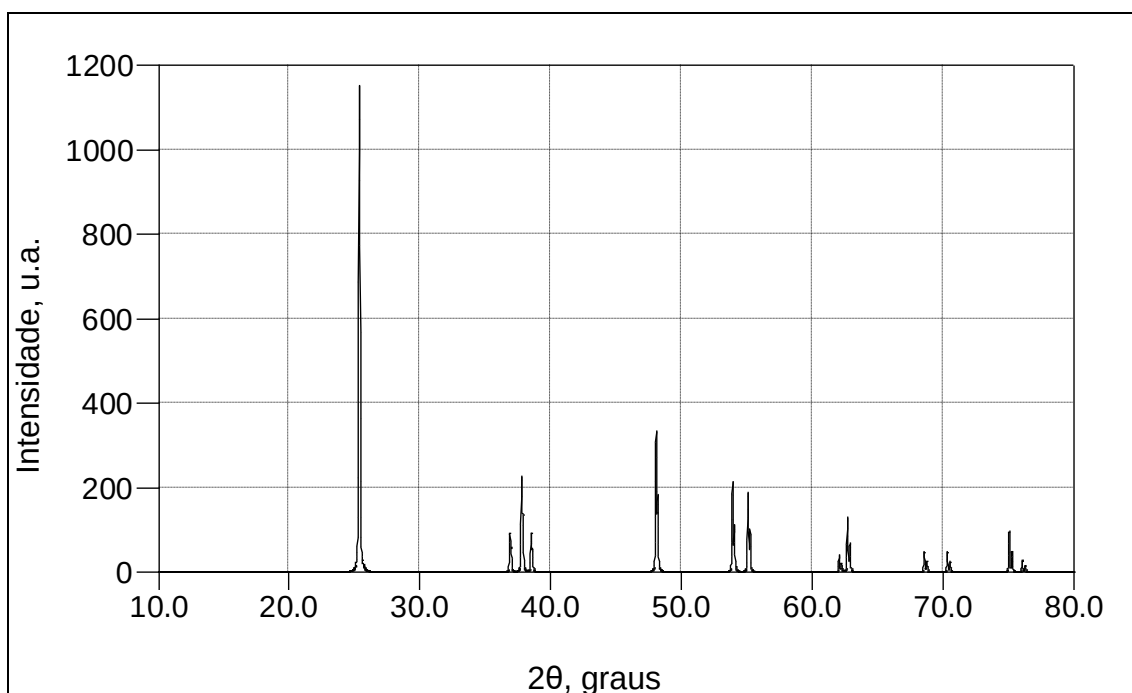


Figura A1.1: Difratoograma de raios X do TiO₂, Anatase (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-477).

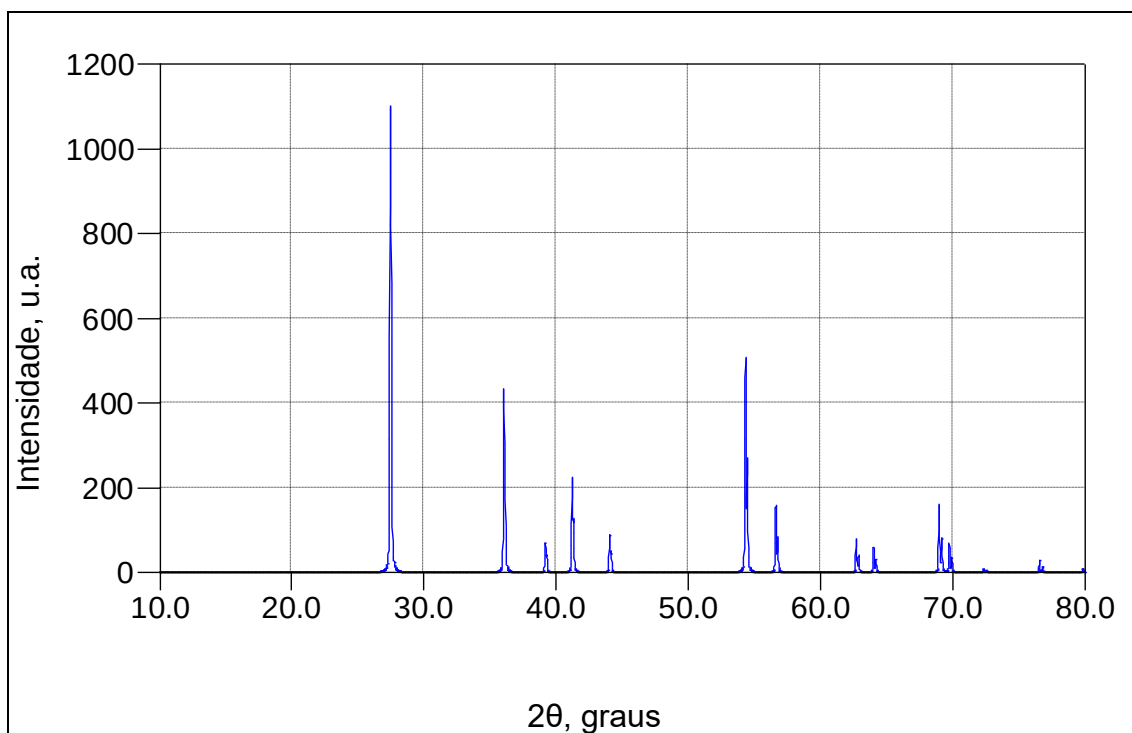


Figura A1.2: Difratoograma de raios X do TiO₂, Rutila (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-551).

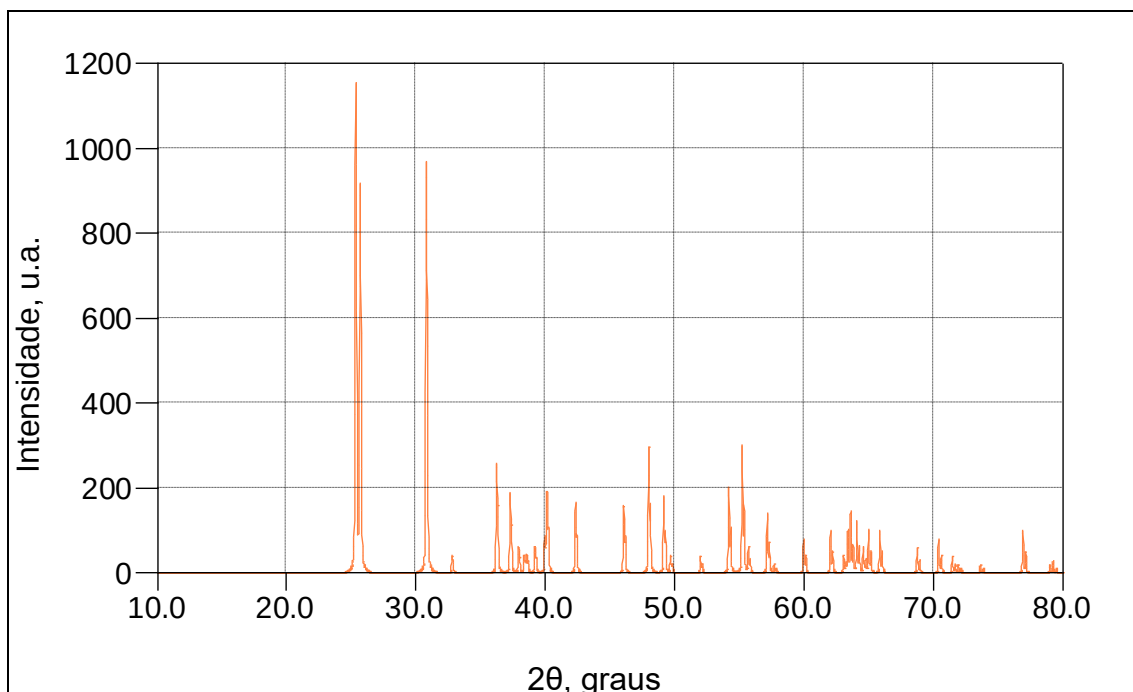


Figura A1.3: Difratoograma de raios X do TiO₂, Brookita (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 15-875).

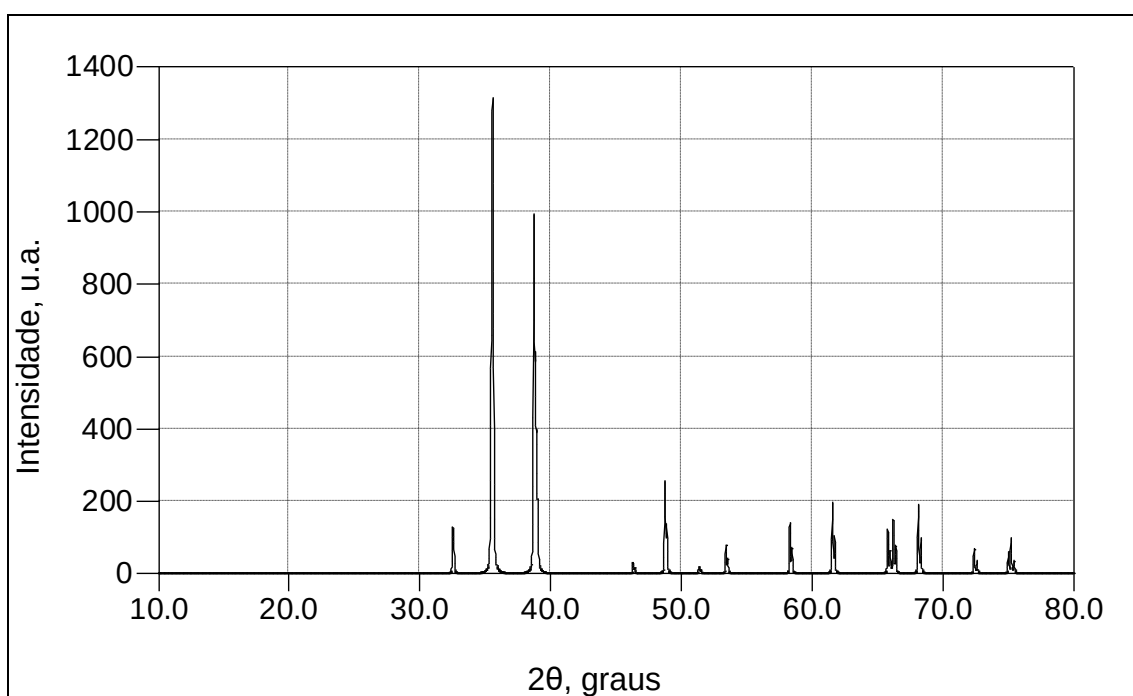


Figura A1.4: Difratoograma de raios X do CuO, Tenorita (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-661).

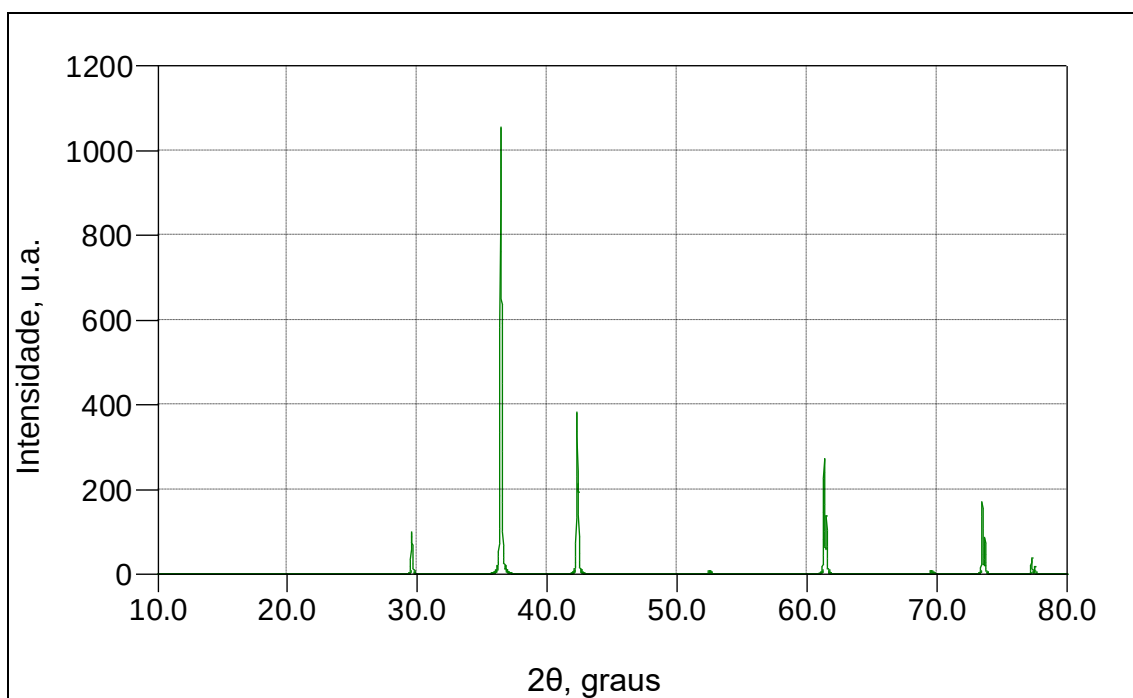


Figura A1.5: Difratoograma de raios X do Cu_2O , Cuprita (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-667).

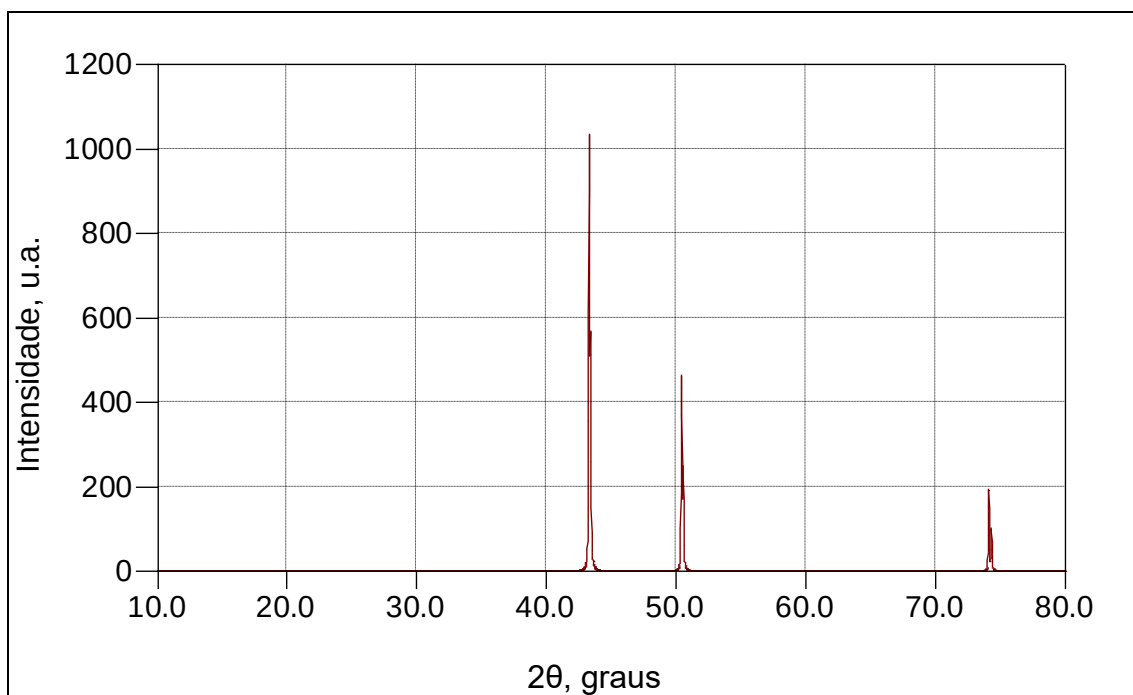


Figura A1.6: Difratoograma de raios X do Cu, metálico (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-836).

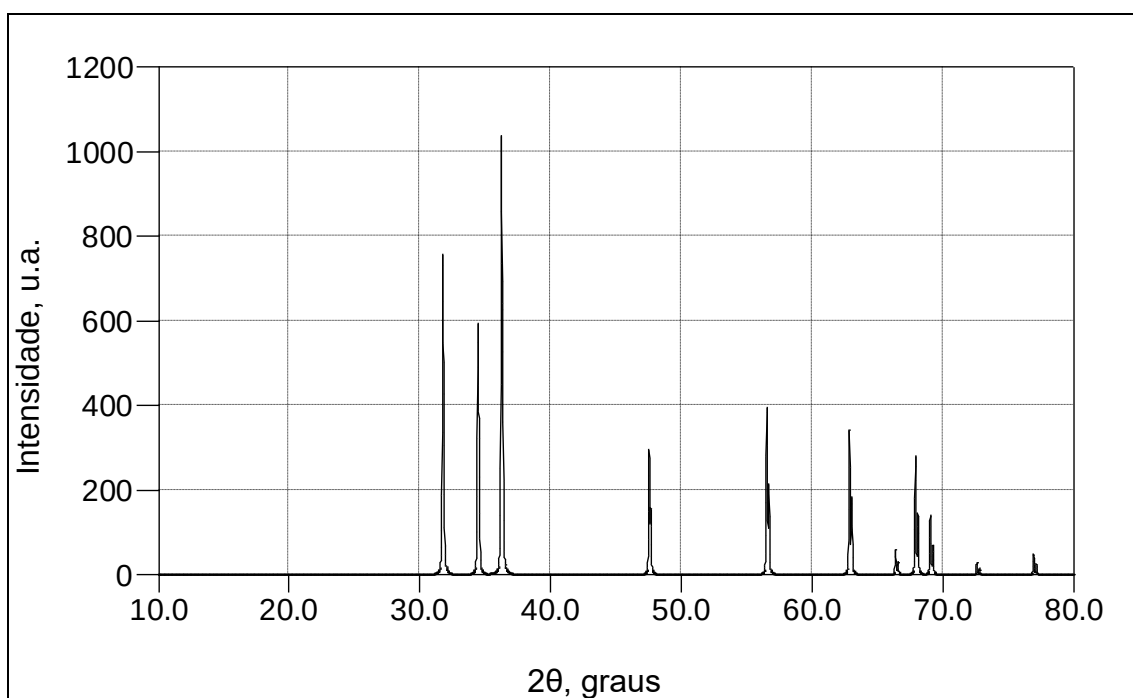


Figura A1.7: Difratoograma de raios X do ZnO, Zincita (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-664).

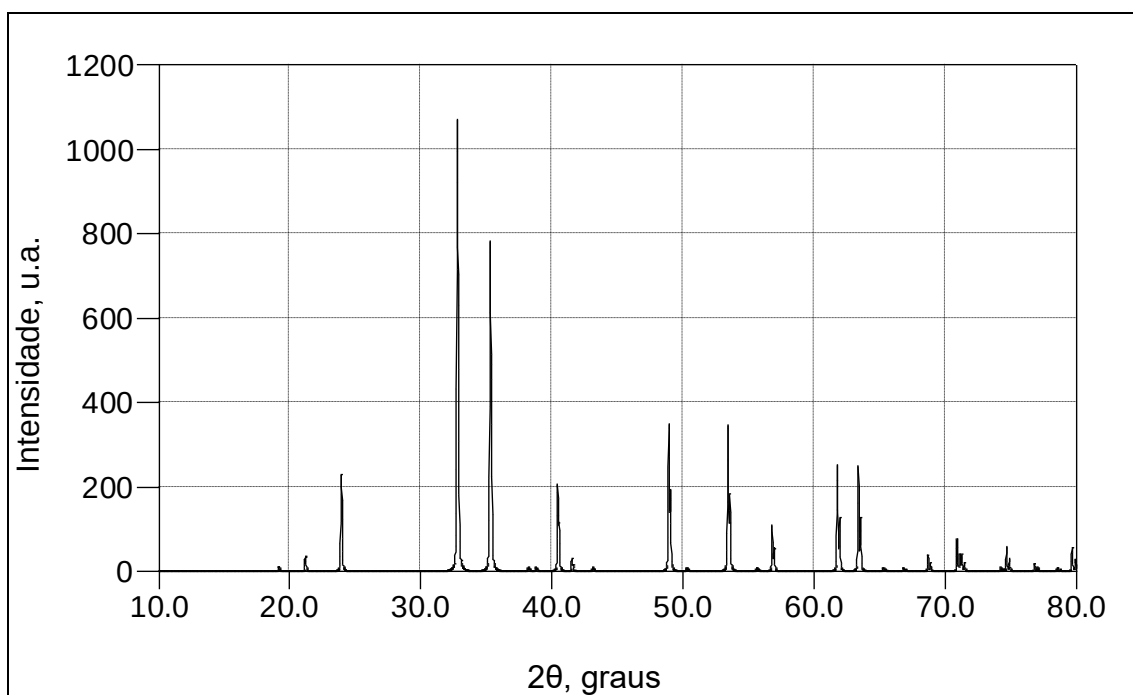


Figura A1.8: Difratoograma de raios X do ZnTiO₃, Ecandrewsita (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 26-1500).

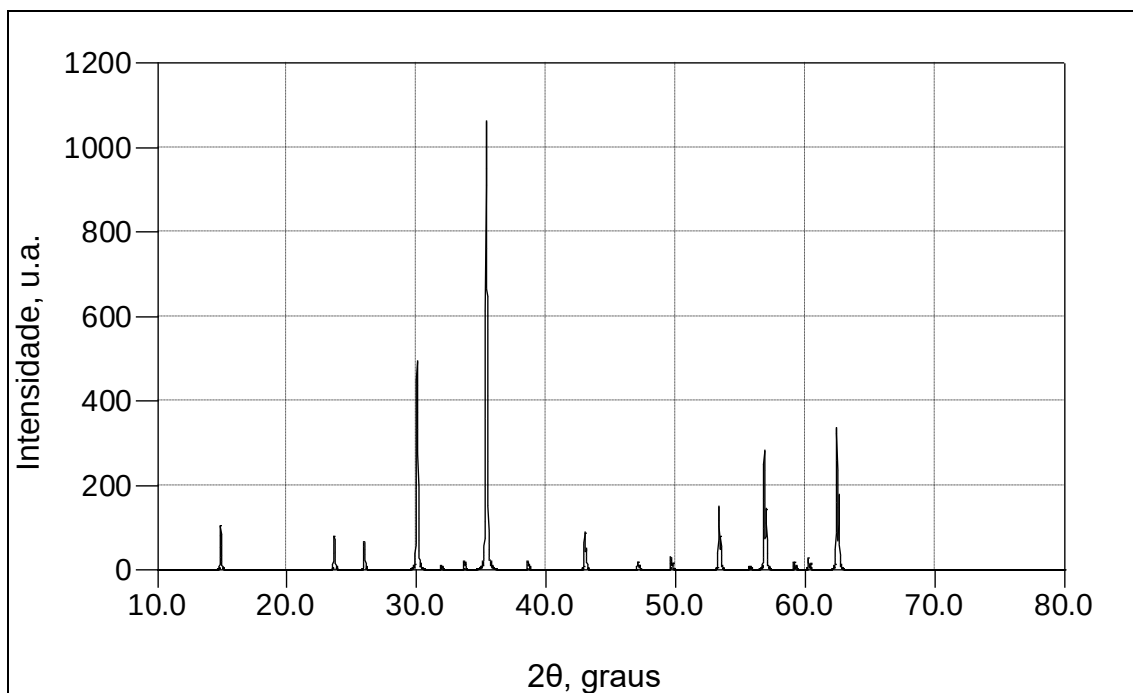


Figura A1.9: Difratoograma de raios X do ZnTiO₃, (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 39-190).

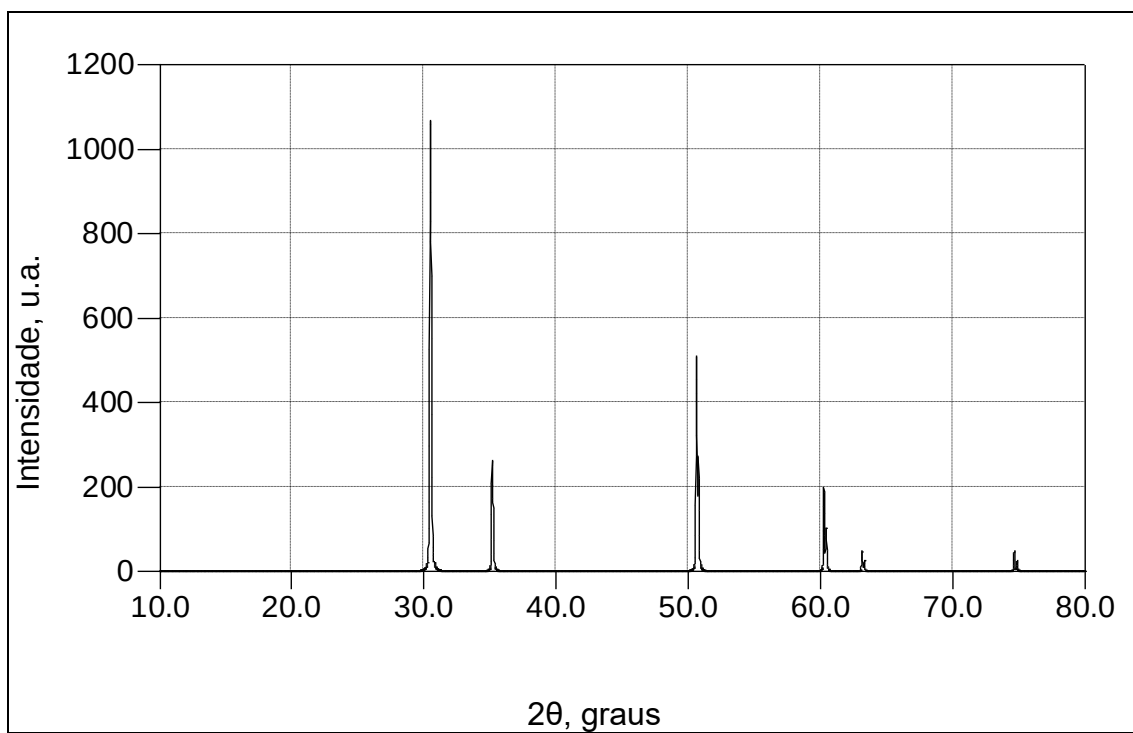


Figura A1.10: Difratoograma de raios X do ZrO₂ (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 27-997).

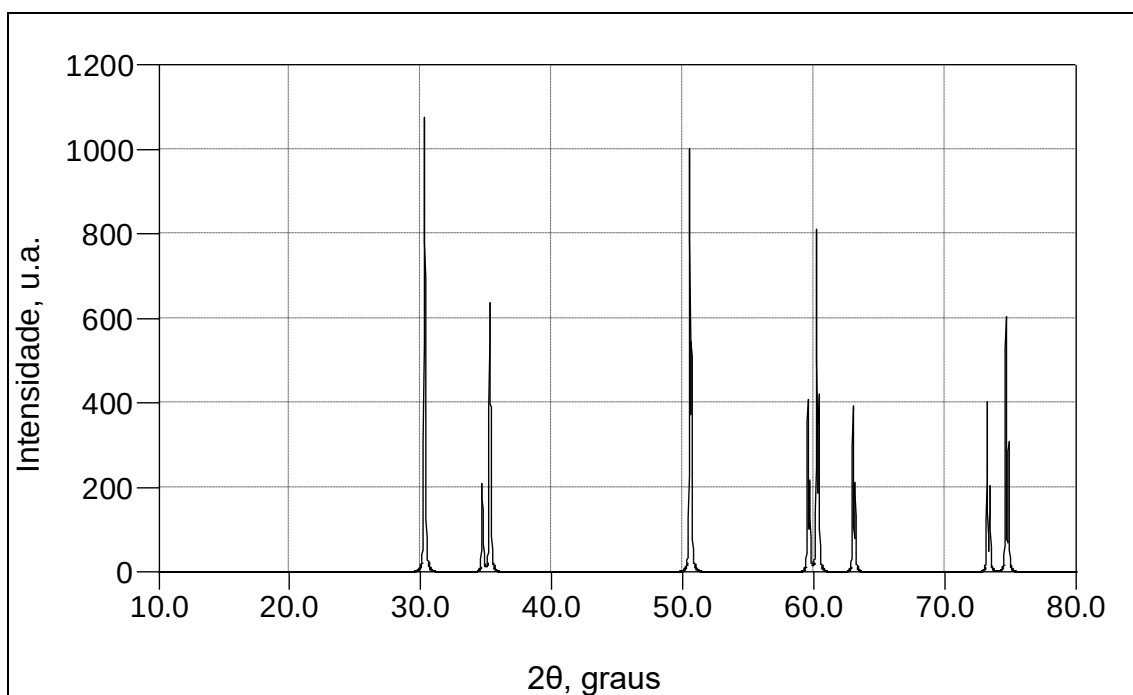


Figura A1.11: Difratograma de raios X do ZrO_2 (Oxford Cryosystems. *Crystallographica Search-Match*, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 14-534).

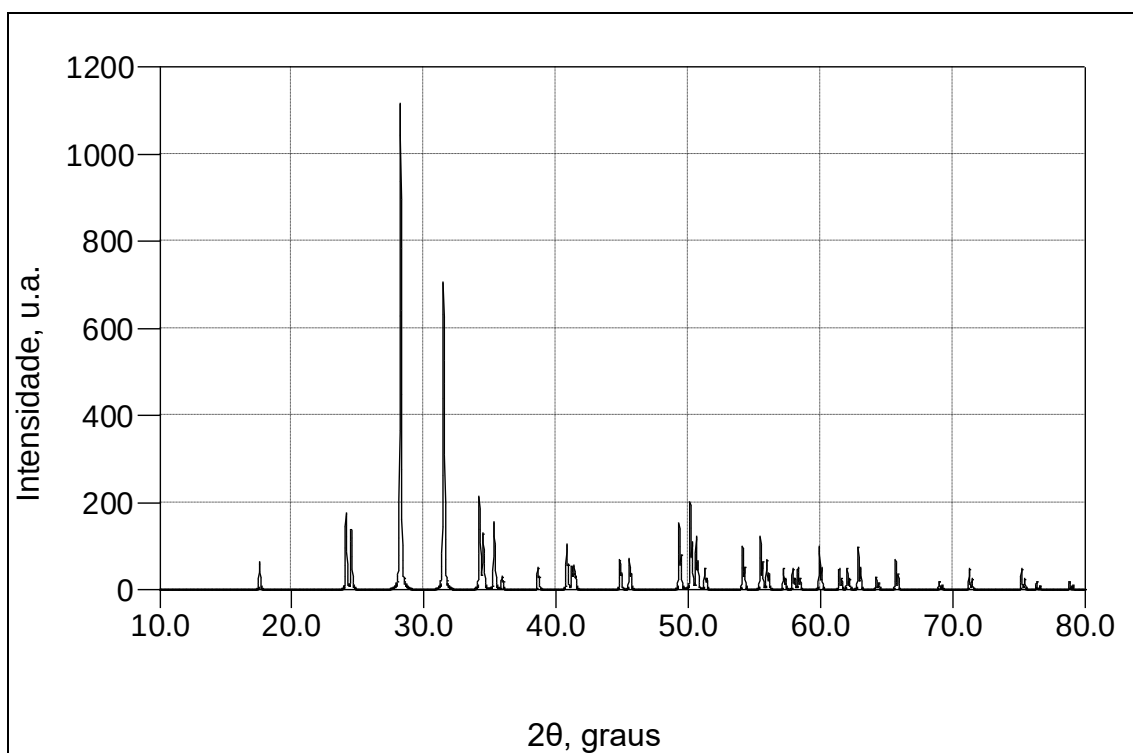


Figura A1.12: Difratograma de raios X do ZrO_2 – Baddeleyta (Oxford Cryosystems. *Crystallographica Search-Match*, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 7-343).

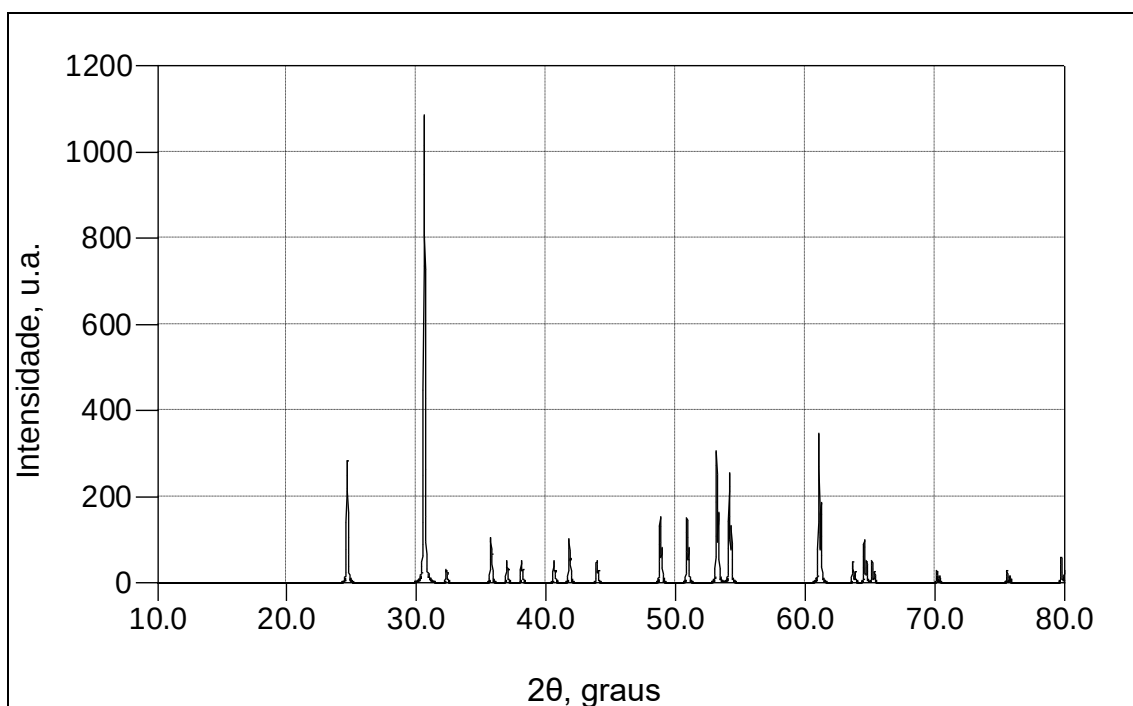


Figura A1.13: Difratoograma de raios X do (TiZr)O₂, Srilankita (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 35-584).

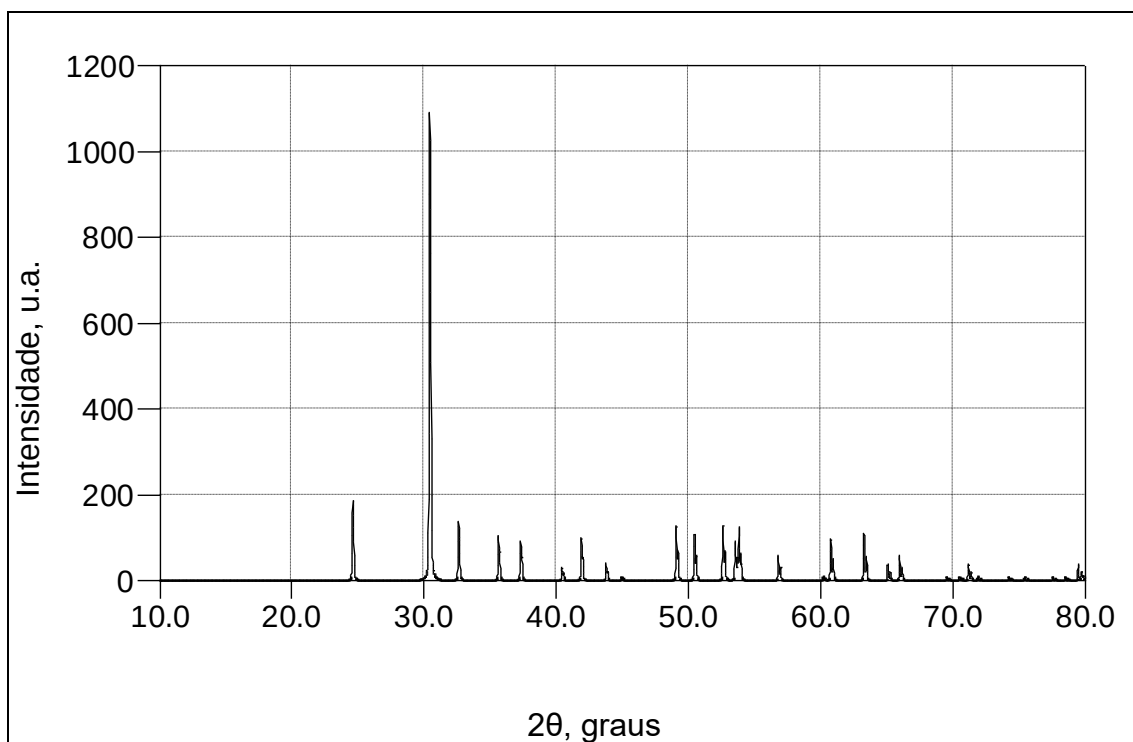


Figura A1.14: Difratoograma de raios X do ZrTiO₄, (Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 34-415).

APÊNDICE A2 – Espectroscopia EDS

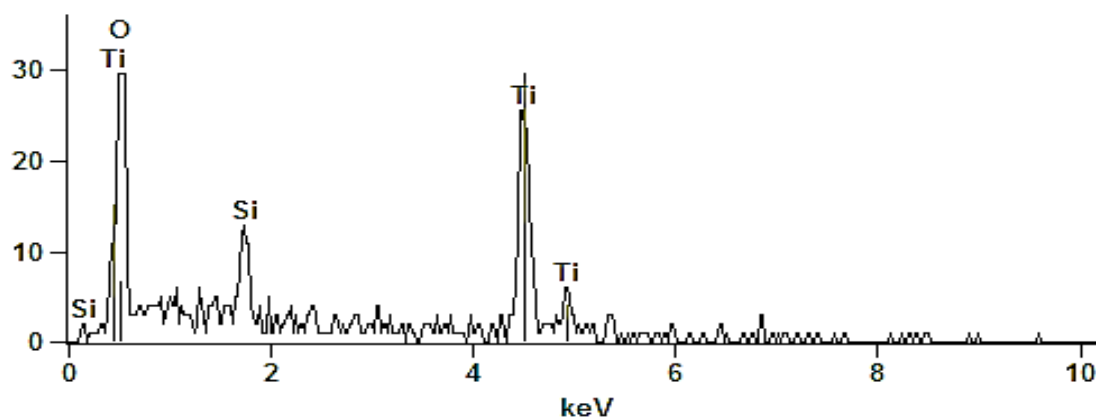


Figura A2.1: Espectro EDS de STi500.

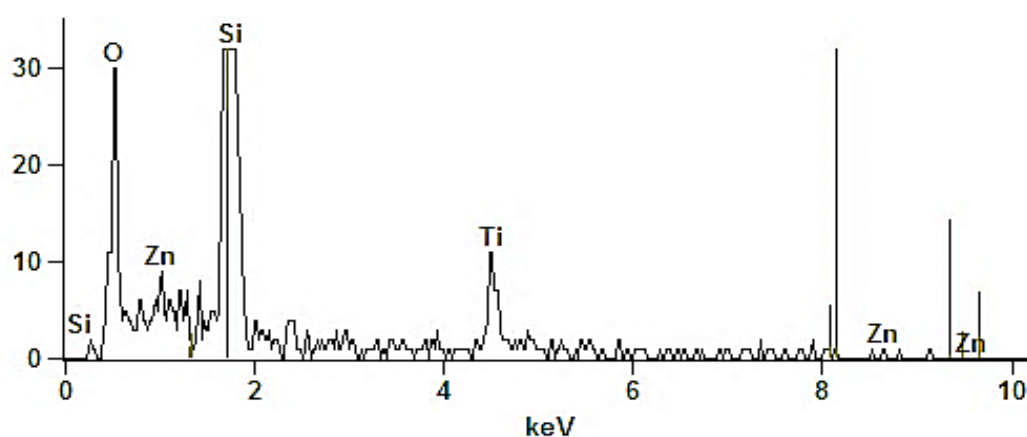


Figura A2.2: Espectro EDS de STiZn500.

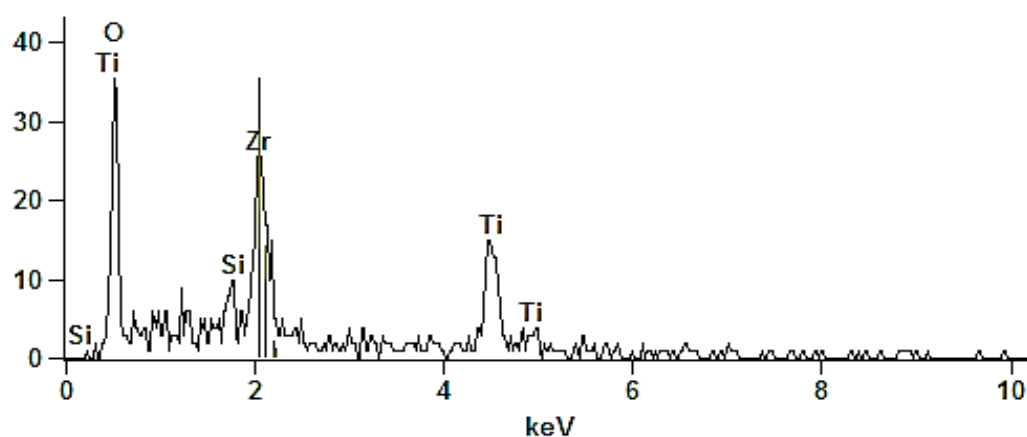


Figura A2.3: Espectro EDS de STiZr500.

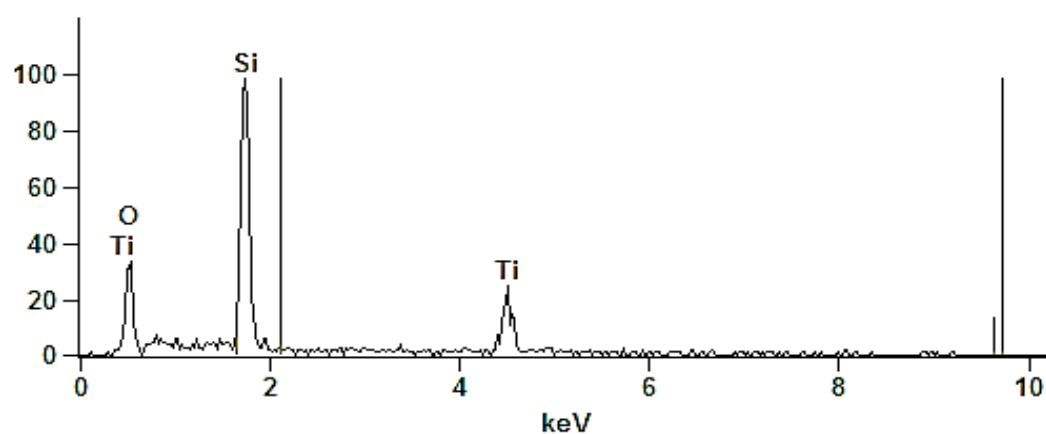


Figura A2.4: Espectro EDS de PTi500.

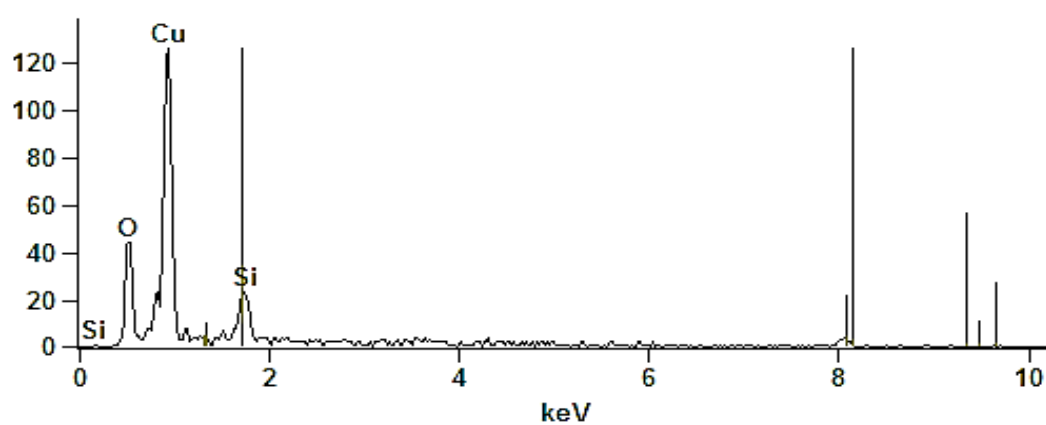


Figura A2.5: Espectro EDS de PCu500.

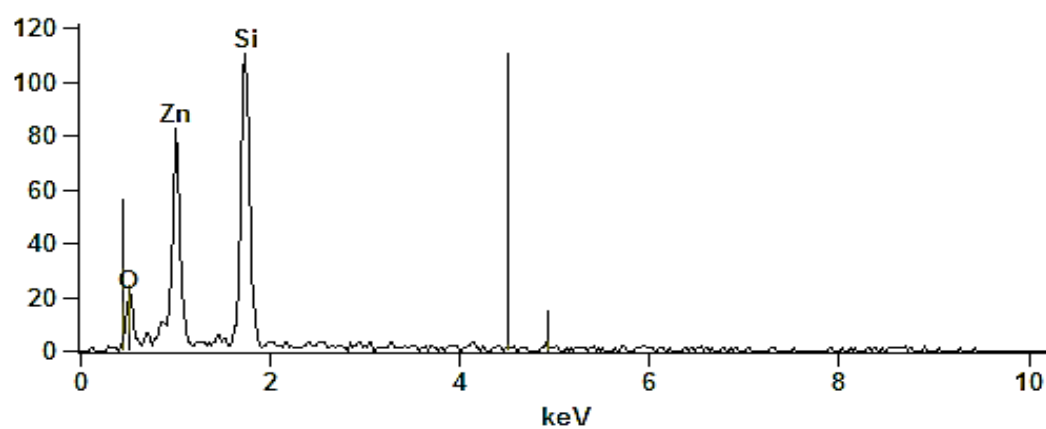


Figura A2.6: Espectro EDS de PZn500.

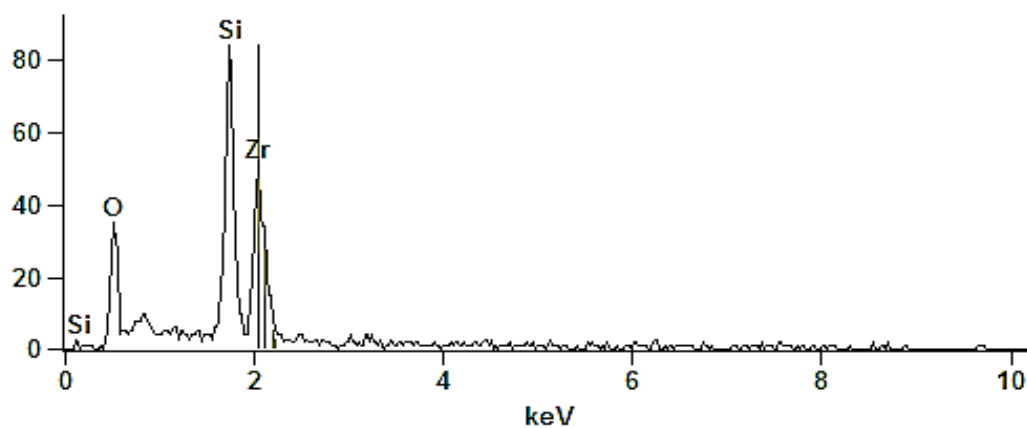


Figura A2.7: Espectro EDS de PZr500.

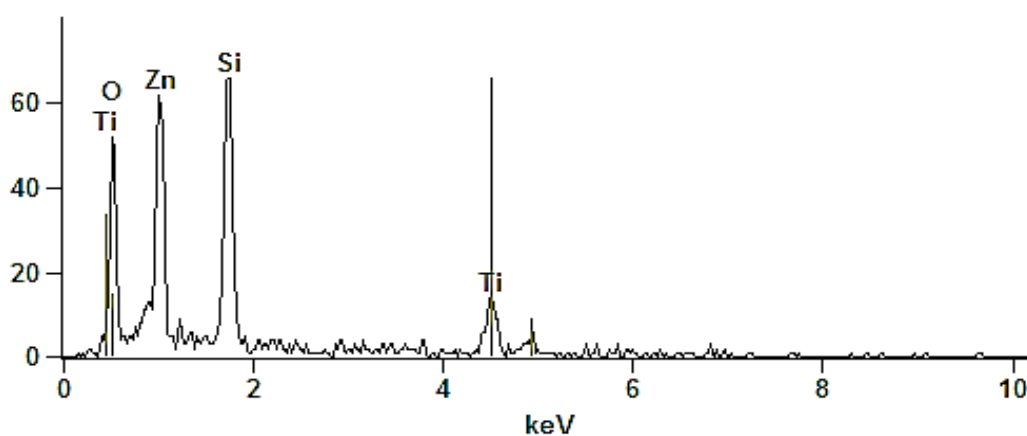


Figura A2.8: Espectro EDS de PTiZn500.

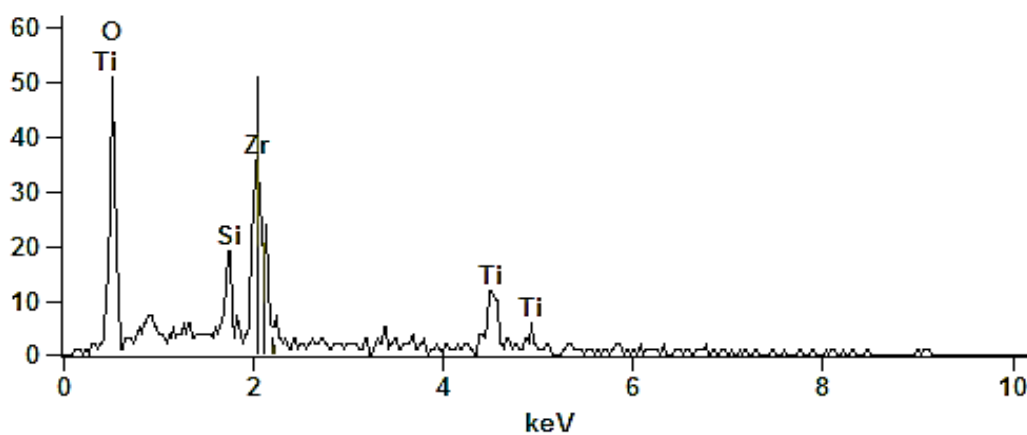


Figura A2.9: Espectro EDS de PTiZr500.

APÊNDICE A3 – Método BET

A determinação da área superficial mostra sua relevância ao considerar a fotocatalise como uma das possíveis aplicações destes compósitos.

O método BET, desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller se vale da adsorção molecular de gás nitrogênio na superfície dos materiais a fim de determinar a sua área superficial (BRUNAUER *et al.*, 1938).

Thommes *et al* (2015) descrevem as características de cada um dos seis tipos diferentes de padrões de adsorção de nitrogênio ou isotermas de adsorção, propostos pela International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC, observados para diferentes materiais.

A Fig. A3.1 ilustra os tipos de isotermas encontradas. São elas:

- Tipo I: Curvas reversíveis de padrão côncavo em relação ao eixo da pressão relativa e saturação rápida com o aumento da pressão. Esta é típica de materiais microporosos (diâmetro inferior a 20 Å), com superfície externa relativamente pequena. No tipo Ia os microporos são estreitos (≤ 10 Å) e no tipo Ib os poros estão distribuídos em uma faixa mais ampla podendo apresentar até mesmo mesoporos (≤ 25 Å);

- Tipo II: Curva reversível, típica de sólidos adsorventes não porosos ou macroporosos. O Ponto B no início da seção média linear da isoterma indica a pressão relativa em que se completa a cobertura da superfície com uma monocamada de adsorvente. Acima deste ponto a curva está relacionada a adsorção em multicamadas;

- Tipo III: Isoterma reversível, que não apresenta o Ponto B e, portanto, o término da formação da monocamada não pode ser determinado. Típicas de sólidos não poroso ou macroporoso cujas interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas;

- Tipo IV: Uma característica típica destas isotermas é um platô final de saturação, de comprimento variável (às vezes reduzido a um mero ponto de inflexão). Nas isotermas do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Com

adsorventes com mesoporos de menor largura, isotermas do tipo IVb completamente reversíveis são observadas. Em princípio, as isotermas do tipo IVb também são exibidas por mesoporos cônicos e cilíndricos fechados na extremidade cônica;

- Tipo V: Isotérmica semelhante a do tipo III, em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca;

- Tipo VI: A curva indica adsorção de multicamadas por etapas sobre uma superfície uniforme e não porosa.

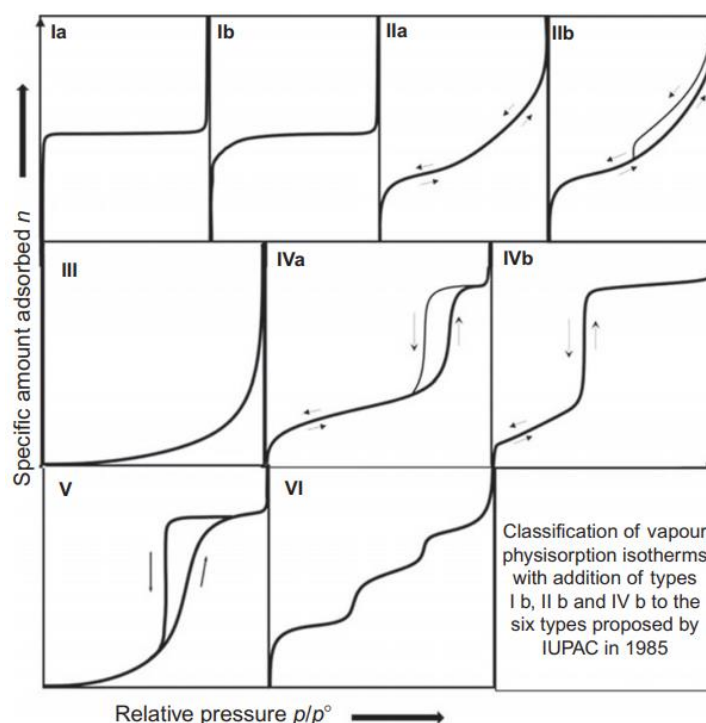


Figura A3.1: Tipos de isotermas de adsorção de nitrogênio (THOMMES *et al.*, 2015. p. 1058).

Diferentes são as explicações para o fenômeno da histerese. Dentre elas cita-se a presença de poros parcialmente obstruídos, com abertura estreita cujo diâmetro aumenta para o interior da partícula. Outra possibilidade são diferenças de contato nos momentos de adsorção e dessorção.

Thommes *et al* (2015) descrevem cinco tipos diferentes de padrões de histerese, propostos pela IUPAC e mostradas na Fig. A3.2. Considerando-se o eixo de pressões relativas, dois tipos extremos podem ser identificados tipo H1 (paralelo e vertical) e o tipo H4 (paralelo e horizontal) os demais apresentam

um formato intermediário de histerese.

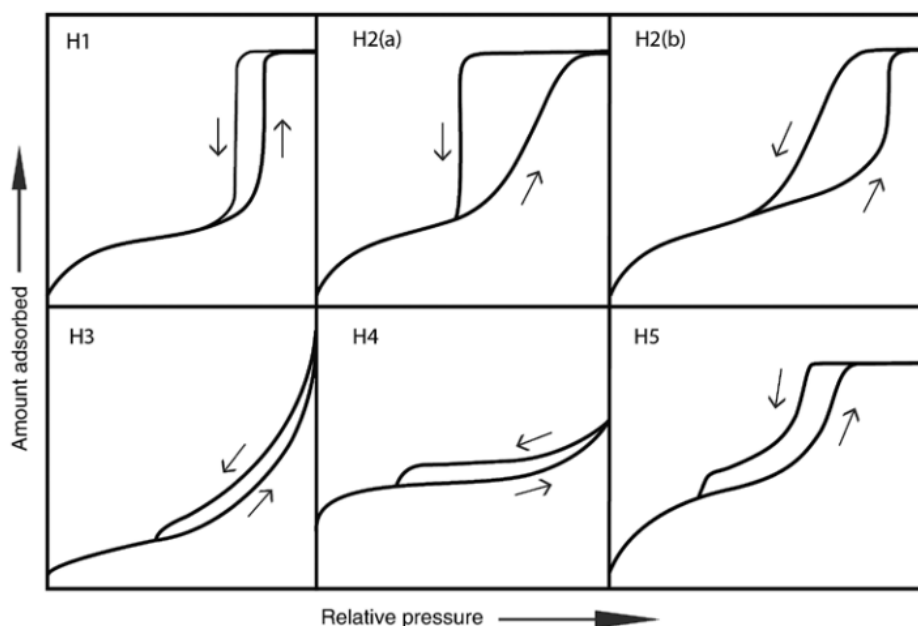


Figura A3.2: Tipos de curvas de histerese (THOMMES et al., 2015. p. 1060).

As características, dos tipos de histerese, descritas por Thommes *et al.*, (2015) são:

- Tipo H1: é encontrada em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes. Pode ser encontrada em redes de poros tipo frascos de tinta onde a largura da distribuição de tamanho do gargalo é semelhante à largura da distribuição do tamanho do poro/cavidade;

- Tipo H2: são exibidas por estruturas de poros mais complexas nas quais os efeitos da rede são importantes. O ramo de dessorção muito íngreme, que é uma característica das alças de H2 (a), pode ser atribuído ao bloqueio parcial do colos de poros ou à evaporação induzida por cavitação. O *loop* Tipo H2 (b) também está associado ao bloqueio parcial de poros, mas a distribuição de tamanho das larguras do pescoço é agora muito maior;

- Tipo H3: as curvas deste tipo são dadas por agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas, que dão origem a poros do tipo fenda, mas também se a rede de poros consistir em macroporos que não estão completamente preenchidos com condensado de poro;

- Tipo H4: semelhante ao tipo H3, mas, a alça de adsorção é misto Tipos I e II, sendo a adsorção mais pronunciada a baixas pressões relativas, associada ao enchimento de microporos;

- Tipo H5: tem uma forma distinta, associada a estruturas de poros contendo mesoporos abertos de ambos os lados, porém, parcialmente bloqueados.

Do ponto de vista termodinâmico, laços de histerese do Tipo H1 são mais comuns em sólidos mesoporosos de formatos mais regulares, enquanto os Tipos H2, H3 e H4 são previstos em casos de poros interconectados, como mostrado na Fig. A3.2 (GROEN et al., 2003).

A área superficial específica multiponto de um sólido pode ser calculada a partir da isoterma de adsorção pela teoria de BET descrita por Santana et al. (2012) adotando a relação linearizada apresentada na equação (A3.1).

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P) \left[1 + (C_t - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{A3.1})$$

Onde: V_A o volume de gás adsorvido à pressão P ; P_0 a pressão de vapor do gás, V_m o volume aparente da monocamada e C_t uma constante relacionada ao tamanho dos poros.

O volume da monocamada (V_m) e a constante (C_t) de BET, podem ser calculados a partir dos coeficientes linear (s) e angular (i) da reta, no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,35, segundo as equações (A3.2) e (A3.3) (TEIXEIRA et al., 2001; SANTANA et al., 2012).

$$V_m = \frac{1}{(s + i)} \quad (\text{A3.2})$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (\text{A3.3})$$

Para a determinação da área superficial específica S_{BET} (área de um grama de sólido, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), deve-se considerar o valor de (V_m) de nitrogênio a 77 K. Assim, estima-se que esta área represente a superfície recoberta por uma molécula de gás multiplicado pelo número de moléculas contidas em (V_m) através da equação (A3.4) (RODELLA, 2001; SANTANA, 2012).

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_A}{m \cdot V_0} \quad (A3.4)$$

Onde: V_m é o volume da monocamada de gás; σ é a área efetiva ocupada por uma molécula de adsorbato ($1,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ para o nitrogênio); N_A é o número de Avogadro (mol^{-1}); m a massa de adsorbato (g) e V_0 é o volume molar do gás na CNTP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

A3.1 Área superficial e porosidade

A área superficial de um sólido compreende além da superfície externa, as cavidades e os canais existentes no interior da partícula desde que se comunique com o exterior. Estas cavidades e canais, bem como, os espaços vazios internos, sem comunicação direta com o ambiente, são denominados poros. Os poros fechados indicados pela letra 'a' na Fig. A3.2 influenciam propriedades físicas como densidade, condutividade térmica e outras; porém não contribuem para fenômenos de superfície, como adsorção de gases. Abaixo, mostra-se o esquema de uma partícula onde podem ser identificados os diferentes tipos de poros.

Pela definição de ROUQUEROL *et al.* (1994), os poros podem ser classificados como fechados (a), quando inacessíveis, e abertos (b, c, d, e, f, g), quando se comunicam com a superfície da partícula. Os abertos podem ser classificados como canais abertos nas duas extremidades e/ou interconectados (e), de fundo cego (f), cavidades em forma de garrafa (b) ou ainda irregularidades na superfície da partícula (g).

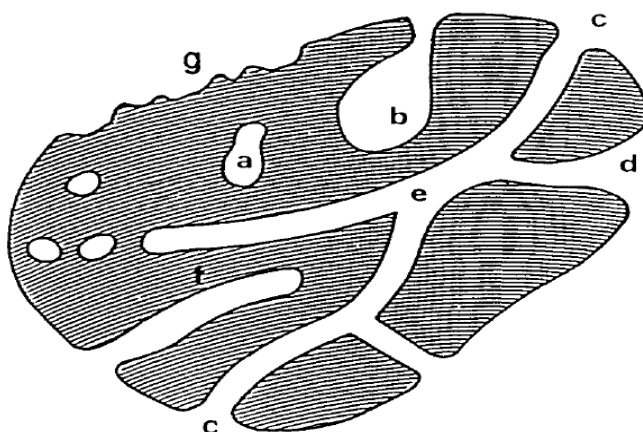


Figura A3.3: Representação esquemática de uma partícula porosa. (a) poro fechado, (b, c, d, e, f, g) poros abertos (ROUQUEROL *et al.*, 1994, p. 1743).

O processo de adsorção e dessorção do N₂ ocorre através de uma pressão relativa exercida no sistema que provoca a condensação desse gás, preenchendo e esvaziando os poros com o líquido. Este processo está ligado ao fenômeno da condensação capilar, onde a pressão relativa P/P_0 , exercida, é menor que a unidade, pois a pressão de equilíbrio sobre um menisco côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor numa dada temperatura. (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A equação de Kelvin (A3.5) mostra as variáveis que influenciam a condensação capilar e pode ser usada para a determinação da distribuição de tamanho de poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma M_v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (\text{A3.5})$$

Onde: P é a pressão crítica de condensação, P_0 a pressão de saturação, γ é a tensão superficial do líquido, M_v é o volume molar do adsorbato, θ é o ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada, r_m é o raio de curvatura médio do menisco do líquido, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta.

A Tabela A3.1 apresenta a designação dada aos poros segundo seus diâmetros.

Tabela. A3.0.1: Classificação dos poros em função do seu diâmetro (Φ)

Classificação	Φ (Å)
Microporo	< 20
Mesoporo	20 < Φ < 500
Macroporo	> 500

Fonte: TEIXEIRA *et al.*, 2001.

APÊNDICE A4 – Tabela de absorbâncias no infravermelho

Na Tabela A4.1, os materiais grafados em vermelho são os que não receberam tratamento térmico, por isso apresentam bandas de absorção mais intensas e podem apresentar bandas não encontradas nos demais materiais.

As lacunas apresentadas no rol de bandas de alguns materiais, demonstram o efeito do tratamento térmico na eliminação dos materiais de síntese.

Tabela A4.1: Bandas de absorção nos espectros de infravermelho dos materiais sintetizados por ambos os métodos.

	<i>k</i> (cm ⁻¹)	STi	STi 500	STiCu 500	STiZn 500	STiZr 500	PTi	PTi 500	PCu 500	PZn 500	PZr 500	PTiCu 500	PTiZn 500	PTiZr 500
eO-H	3350	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
eC-H	2935	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
dO-H	2700	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X
dC=C=O	2350	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
dC=C=C	2100	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
eC=O	1750	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
dC=C	1650	X	X	X	X	X	X	X			X			X
dCH ₂	1350	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
eC-O	1000	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
dCH ₂	892	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
eC-C	770						X					X		
eC-O-Ti	1080						X							
CuO	600								X			X		
CuO	500								X			X		
eTi-O	619													
TiO ₂	500		X	X	X	X	X	X				X	X	
ZnO	530									X			X	
eZnO	440									X			X	
ZrO ₂	726										X			

KRISHNAN *et al.*, 1966; GERAKINES *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 1999; HOLLER, *et al.*, 2009; MACHADO *et al.*, 2011; KAMMORI *et al.*, 1968); ZOU *et al.*, (2011)**; PHONTHAMMACHAI *et al.*, (2002)*.