

UBIRAJARA COLETO JUNIOR

Fotoatividade de heterojunções de SrTiO_3 , TiO_2 e CaO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Co-orientador: Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

C694f Coletto Junior, Ubirajara
Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO /
Ubirajara Coletto Junior. – Araraquara : [s.n.], 2019
285 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Leinig Antonio Perazolli

Coorientador: Elias de Souza Monteiro Filho

1. Fotocatálise. 2. Cerâmica eletrônica.
3. Heteroestruturas. 4. Semicondutores - Defeitos.
5. Nanocompósitos (Materiais). I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO"

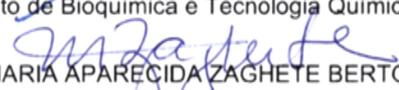
AUTOR: UBIRAJARA COLETO JÚNIOR

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

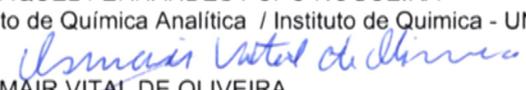
COORIENTADOR: ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO

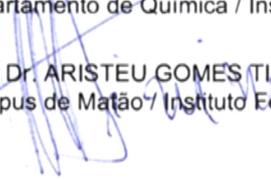
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. OSMAIR VITAL DE OLIVEIRA
Departamento de Química / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Catanduva


Prof. Dr. ARISTEU GOMES TINNIS
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 28 de novembro de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO:

Nome: Ubirajara Coletto Junior

Nome em citações bibliográficas: COLETO JR, U.; COLETO JUNIOR, U.;
COLETO, U.; COLETO, UBIRAJARA; COLETO JUNIOR, UBIRAJARA

ENDEREÇO PROFISSIONAL:

Instituto Federal de São Paulo, IFSP - Campus Catanduva.

Rua Pastor José Dutra de Moraes, Distrito Industrial Antônio Zácara,

CEP: 15808305 - Catanduva, SP - Brasil, Telefone: (017) 35249710.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:

- | | |
|-------------|--|
| 2016 – 2019 | Doutorado em Química.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. |
| 2003 – 2005 | Mestrado em Química.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. |
| 2010 – 2011 | Especialização em Educação.

Universidade de São Paulo, USP, Brasil. |
| 1998 – 2002 | Licenciatura em Química.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. |

ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

2015 – Atual

02/2016 - 12/2016

Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Brasil.

Disciplinas ministradas:

Química Geral e Inorgânica
Físico-Química

02/2016 - 07/2017

Participação em diversos Conselhos e Comissões, IFSP -
Campus Catanduva;

02/2017 - 07/2017

Disciplinas ministradas:

Boas Práticas de Laboratório
Metrologia e Gestão da Qualidade

02/2017 - 07/2017

Coordenador Pedagógico do Curso Técnico em Química
integrado ao Ensino Médio.

2005 – 2015

01/2005 - 02/2008

**Secretaria Estadual de Educação de São Paulo,
SEESP, Brasil.**

Professor de Educação Básica de Química e Física

03/2008 - 01/2011

Coordenador Pedagógico do Ensino Médio

02/2011 - 10/2014

Professor de Educação Básica de Química e Física

11/2014 - 12/2015

Coordenador Pedagógico do Ensino Médio

2011 – 2015

**Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula
Souza, CEETEPS, Brasil.**

02/2011 - 12/2015

Professor de Educação Básica em Química.

2011

Elaboração e Correção das provas teóricas e práticas do
Concurso Público de Auxiliar docente I.

07/2013 - 01/2014

Coordenador de área do Ensino Médio Integrado ao
Técnico: Meio Ambiente e Informática.

2011 - 2015

**Cooperativa Educacional de Novo Horizonte,
COOPEN-OBJETIVO, Brasil.**

02/2011 - 12/2015

Professor de Educação Básica nas disciplinas de
Química, Física e Ciências.

2008 - 2010

**Sociedade São Paulo de Ensino LTDA, LICEU SÃO
PAULO, Brasil.**

08/2008 - 12/2010

Professor de Educação Básica de Química, Física,
Ciências e Laboratório.

2007 - 2008

Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC Brasil.

08/2007 - 02/2008

Professor Auxiliar de Educação Superior na disciplina de
Matemática

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA:

Trabalhos gerados a partir dos resultados do doutorado:

Artigos completos publicados em periódicos:

COLETO, U.; AMORES, R. A. C.; PEREIRA C. A. M.; SIMÕES A. Z.; ZAGHETE M. A.; MONTEIRO, E. S. F.; LONGO E.; PERAZOLLI L.A. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO₃ heterojunctions. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15244-15251, aug. 2019.

COLETO, U.; AMORES, R. A. C.; TEODORO, V.; IANI, I. M.; LONGO, E.; ZAGHETE M. A.; PERAZOLLI L. A. An approach for photodegradation mechanism at TiO₂/SrTiO₃ interface. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 29, n. 23, p. 20329-20338, dec. 2018.

Capítulo de Livro:

FREITAS, D. G.; IANI, I. M.; AMORES, R. A. C.; **COLETO U. J.**; PEREIRA C. A. M.; SIMÕES A. Z.; PERAZOLLI L. A.; ZAGHETE M. A. Caracterização estrutural e morfológica da heterojunção SrTiO₃/TiO₂ obtida por método químico. *In*: Aguilera J. G. e Zuffo A. M. **Ciências Exatas e da Terra e a Dimensão Adquirida através da Evolução Tecnológica**. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, v.1, cap. 9, p. 93-105.

Trabalhos gerados antes do doutorado:

Artigos completos publicados em periódicos:

CARRIÓ, J. A. G.; MASSON, T. J.; MUNHOZ, A. H.; DE JESUS, M. M.; PERAZOLLI, L.; **COLETO, U.**; GUTIERREZ-ANTONIO, S.; MARQUES, R. F. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. Rietveld refinements of SnO₂ ceramic powders doped with ZnO, WO₃, CoO, Nb₂O₅ and MoO₃. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 2007, p. 467-470, jan. 2007.

PERAZOLLI, L.; SIMÕES, A.Z.; **COLETO, U.**; MOURA FILHO, F.; GUTIERREZ, S.; SANTOS, C.O.P.; CARRIÓ, J.A.G.; MARQUES, R.F.C.; VARELA, J.A. Structural and microstructural behaviour of SnO₂ dense ceramics doped with ZnO and WO₃. **Materials Letters** (General ed.), v. 59, p. 1859-1865, jun. 2005.

Produtos Tecnológicos: Patente

PERAZOLLI, L. A.; FOSCHINI, C. R.; VARELA, J. A.; SILVA, E. L.; GIRALDI, T. R.; CERRI, J. A.; SANTOS, I. M. G.; LEITE, E.; GOMES, J. W.; **COLETO JR, U.**; LEBULLENGER, R. M. F.; HERNANDES, A. C.; TEBCHERANI, S. M. Processo de obtenção de cerâmicas densas, produto resultante e uso das mesmas. 2002, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0203586, título: "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DENSAS, PRODUTO RESULTANTE E USO DAS MESMAS", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 30/08/2002; Concessão: 06/04/2010.

Apresentação de trabalho e/ou palestra

XVIII SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - 2019. **Obtaining and characterization of photocatalysts based on TiO₂-S**. 2019. (Congresso)

COLETO JR, U. Práticas exitosas com metodologias diferenciadas em sala de aula. 2016. (Mesa redonda).

Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat- Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. **Study of Ceramic Devices SnO₂ - Based for Obtaining of Low Tension Varistor**. 2004. (Congresso).

XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **Composição Química da Microestrutura do Sistema SnO₂-ZnO-WO₃**. 2004. (Congresso).

45 Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Sinterização em estágio inicial de SnO₂-ZnO**. 2001. (Congresso).

XIII Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Estudo das características varistoras do sistema SnO₂-ZnO dopado com tungstênio**. 2001. (Congresso).

XX Enequi (Encontro Nacional dos Estudantes de Química). **Estudo do limite de solução sólida do sistema SnO₂-ZnO por MEV**. 2001. (Congresso).

XII Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Estudo do Limite de Solução Sólida do Sistema SnO₂-ZnO**. 2000. (Congresso).

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS:

COLETO JR, U. Banca do Concurso Público de Auxiliar docente I, na área de Química. 2011. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza.

COLETO JR, U. Banca do Processo Seletivo de docente, no Componente Curricular: Química. 2011. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza.

COLETO JR, U. Banca do Processo Seletivo de docente, no Componente Curricular: Matemática. 2011. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza.

ORIENTAÇÃO:

Ubirajara Coletto Junior. Desmistificando a Química do Cotidiano, 2017. Orientação de TCC – Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto Federal de São Paulo. Campus Catanduva. (Orientador).

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida, me deu saúde, inteligência e disposição para desenvolver este estudo.

Aos meus filhos, Gabriel e Miguel e minha esposa Alice, pelo amor, incentivo, e compreensão de minha parcial ausência física, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Ubirajara e Marta, que me concederam a vida, um lar, educação, alimentação, segurança e amor, que me proporcionaram chegar até aqui. E ao meu irmão Paulo.

Aos familiares e amigos que estiveram torcendo por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus que permitiu concluir essa Tese de Doutorado.

Aos meus filhos Miguel e principalmente ao Gabriel, que no auge de sua maturidade, aos 8 anos de idade, quando lhe questionei se eu deveria fazer o Doutorado, porque ficaria longe durante a semana. Ele me perguntou: “- É importante para você, pai?” “- Sim”, respondi. E ele completou: “- Então vai, faz!” Agradeço a minha esposa que sempre acreditou na minha competência e no meu trabalho e sempre me apoiou na realização dos meus sonhos. Aos meus pais e irmão pelo incentivo.

Ao IFSP que me concedeu afastamento para realizar meu doutoramento.

Aos colegas de trabalho do IFSP – Campus Catanduva pela amizade e incentivo.

Ao meu orientador, Leinig, e co-orientador, Elias, pela confiança, amizade e ensinamentos.

A prof^a. Zaghete pela amizade, ensinamentos e financiamento por meio da FAPESP.

Aos prof. Aristeu e Danilo pelas análises de CG.

Ao prof. Máximo pelas análises de PL.

Ao prof. Valmor pelas análises de XPS.

Ao LIEC – São Carlos pelas análises de DRX e HRTEM

A FAPESP, CEPID/CDMF processo n° 2013/07296-2, que financiou a compra dos reagentes utilizados no meu doutorado.

Ao meu amigo Rafael pelo acolhimento ao chegar ao laboratório, pelos ensinamentos, e não poderia deixar de mencionar pela companhia no café.

Agradeço a todos os companheiros de laboratório Rafael, Chrystopher, Angélica, Euripedes, Isabela, Guilhermina, Marcelo, Glenda, Natalia, Vinicius, João, Priscila, Daniele, Bruna, Weslei, Swarup... Aos técnicos Albertinho, Naira, Neide, Sônia, Zilda, Rorivaldo e Serginho. E a todos aqueles que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento do meu projeto de doutorado e por um lapso de memória não esteja supracitado.

“Quando se nasce pobre, ser estudioso é o maior ato de rebeldia contra o sistema” (Autor desconhecido)

RESUMO

O presente trabalho buscou desenvolver fotocatalisadores cerâmicos por meio da produção de heterojunções inovadoras à base de SrTiO₃, TiO₂ e CaO, que tiveram suas fotoatividades avaliadas pela descoloração do corante Rodamina B (RhB) e pela obtenção de biodiesel, utilizando luz ultravioleta. As amostras TiO₂, CaO e SrTiO₃ foram obtidas pelo método de precursores poliméricos, método Pechini, e as heterojunções TiO₂/SrTiO₃, CaO/SrTiO₃ e CaO/CaTiO₃ foram preparados por rota sol-gel. Após síntese e tratamento térmico, as amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX) para verificar as fases cristalinas formadas, por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) e termogravimetria/análise térmica diferencial (TG/DTA) para verificar e quantificar a formação de CaCO₃ e Ca(OH)₂, por espectroscopia de refletância difusa (UV/Vis/NIR DRS) para determinar a energia de *band gap*, por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) para determinar a área específica, por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (FE-SEM-EDS) para estimar o tamanho das partículas, sua morfologia e composição elementar, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) para conhecer a composição elementar presente na superfície da amostra e seus estados de oxidação, por espectroscopia de fotoluminescência (PL) para verificar a formação de defeitos estruturais, por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para confirmar a formação da heterojunção. A descoloração da Rodamina B foi medida por espectroscopia de absorção molecular no UV/Vis e a conversão do óleo em biodiesel foi analisada por cromatografia gasosa (CG). As heteroestruturas apresentaram melhor atividade fotocatalítica que seus precursores, devido aos defeitos gerados na formação da heterojunção, que atuam como aprisionadores de carga, aumentando o tempo de recombinação entre os éxcitons fotogerados. O estudo permitiu verificar que para fotocatalisadores à base de Ti (IV) o buraco eletrônico foi a espécie fotogerada mais ativa na descoloração da RhB, enquanto para fotocatalisadores à base de Ca (II) a espécie mais fotoativa foi o radical superóxido, e que os defeitos mais eficientes na separação dos portadores cargas foram as vacâncias de oxigênio monoionizadas.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, fotocatalisadores, SrTiO₃, TiO₂, CaO, CaTiO₃, heterojunção, nanocompósitos, defeitos estruturais.

ABSTRACT

The present work aimed to develop ceramic photocatalysts through the production of innovative SrTiO₃, TiO₂ and CaO based heterojunctions, which had their photoactivities evaluated by the discoloration of Rhodamine B (RhB) dye and by obtaining biodiesel using UV light. TiO₂, CaO and SrTiO₃ samples were obtained by polymeric precursor method, Pechini method, and TiO₂/SrTiO₃, CaO/SrTiO₃ and CaO/CaTiO₃ heterojunctions were prepared by sol-gel route. After synthesis and heat treatment, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to verify the crystalline phases formed, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) to verify and quantify the formation of CaCO₃ and Ca(OH)₂, diffuse reflectance spectroscopy (UV/Vis/NIR DRS) to determine band gap energy, Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) to determine specific area, field emission scanning electron microscopy coupled X-ray dispersive energy spectroscopy (FE-SEM-EDS) to estimate particle size, morphology and elemental composition, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to know the elemental composition present on the sample surface and oxidation states, photoluminescence spectroscopy (PL) to verify the formation structural defects, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) to confirm the formation of heterojunction. Rhodamine B discoloration was measured by UV/Vis molecular absorption spectroscopy and the conversion of oil to biodiesel was analyzed by gas chromatography (GC). The heterostructures showed better photocatalytic activity than their precursors, due to the defects generated in the formation of heterojunction, which act as charge trapping, increasing the recombination time between the photogenerated excitons. The study showed that for Ti (IV) based photocatalysts the electronic hole was the most active photogenerated species in RhB discoloration, while for Ca (II) based photocatalysts the most photoactive species was the superoxide radical, and that the most efficient defects in charge carrier separation were the monoionized oxygen vacancies.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, photocatalysts, SrTiO₃, TiO₂, CaO, CaTiO₃, heterojunction, nanocomposites, structural defects.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência. BC: Banda de Condução. Fonte: Adaptado de Suri *et al.* (1993), p. 666 (Suri *et al.*, 1993).....44
- Figura 2 - Escala de tempo na fotocatalise. Fonte: Adaptado de Fujishima *et al.* (2008), p. 539 (Fujishima *et al.*, 2008).....50
- Figura 3 - Três diferentes estruturas cristalinas de TiO₂ e suas energias de *band gap*. Fonte: Próprio autor.....62
- Figura 4 - Diagrama proposto para a fotocatalise da Rh6G. Fonte: Adaptado de Sánchez -Cantú *et al.* (2017), p. 81. (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017).66
- Figura 5 - *Band gap* de alguns fotocatalisadores em relação ao potencial redox, medidas em pH 7. Fonte: Adaptado de Ola e Maroto-Valer (2015); Meng *et al.* (2016); Shi *et al.* (2017) e Ishihara Sangyo Kaisha (2019).....68
- Figura 6 - Diagrama esquemático das bandas de valência e condução dos materiais que compõem as heteroestruturas, indicando as transferências de cargas entre os materiais: a) TiO₂/SrTiO₃ b) LaFeO₃/TiO₂. Fonte: Adaptado de Coletto *et al.* (2018), p. 20335 (Coletto *et al.*, 2018) e Kumar *et al.* (2017), p. 32 (Kumar *et al.*, 2017).....72
- Figura 7 - Estruturas geométricas do: a) SrTiO₃, b) TiO₂ e c) SrTiO₃/TiO₂. As esferas de cor verde, azul e vermelha representam os átomos de Sr, Ti, e O, respectivamente. Em c) é ilustrado o crescimento de uma célula unitária anatase do TiO₂ sobre três células unitárias do SrTiO₃ no eixo c. Fonte: Freitas *et al.* (2019), p. 97 (Freitas *et al.*, 2019).....76
- Figura 8 - Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol. Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2003), p. 2627 (Lee *et al.*, 2003).77

Figura 9 - Diagrama esquemático baseado no modelo de Banda Larga das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno fotoluminescente na presença de níveis intermediários de energia após absorção de fótons (seta azul) de um semicondutor que apresenta defeitos relativos à desordem estrutural. As setas pretas onduladas representam os possíveis eventos de armadilhamento de cargas pelos níveis rasos e profundos. Fonte: Adaptado de Silva (2015), p.57 (Silva, 2015).....	87
Figura 10 - Esquema do sistema utilizado nos ensaios de fotocatalise. Fonte: Próprio autor.....	106
Figura 11 - Atividade fotocatalítica do TiO_2 , SrTiO_3 , heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ e fotólise. Fonte: Próprio autor.	111
Figura 12 - Gráfico da absorbância pela absorbância inicial (A/A_0) do corante RhB em função do tempo usando sequestradores de radicais hidroxila (OH^\bullet), radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e buracos eletrônicos (h^+) utilizando como fotocatalisadores: a) TiO_2 , b) SrTiO_3 e c) $\text{Ti}+1\%\text{STO}$. Fonte: Próprio autor.....	114
Figura 13 - Difração de Raios X das amostra TiO_2 e P25 comparados com padrões das fases do TiO_2 : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e Bruquita (PDF: 75-1582 / ICSD: 31122). Fonte: Próprio autor.....	116
Figura 14 - Difração de Raios X das amostras $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+2\%\text{STO}$ comparados com os padrões do SrTiO_3 (PDF: 79-174 / ICSD: 65088) e das fases anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852) e rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) do TiO_2 . Fonte: Próprio autor.....	117
Figura 15 - Difração de Raios X para o P25, o TiO_2 , o SrTiO_3 e heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. Fonte: Próprio autor.	118
Figura 16 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: P25, TiO_2 , SrTiO_3 , $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+2\%\text{STO}$. Fonte: Próprio autor.....	120
Figura 17 - Micrografias eletrônicas de varredura das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. Fonte: Próprio autor.	122
Figura 18 - Análise por FE-SEM-EDS para a amostra $\text{Ti}+2\%\text{STO}$. Fonte: Próprio autor.....	125

Figura 19 - a) imagem HRTEM da região de interface da heterojunção Ti+5%STiO; b) ampliação do centro da figura, mostrando o crescimento cristalino da heteroestrutura e c) Análise de DRX da amostra Ti+5%STiO. Fonte: Próprio autor.....	127
Figura 20 - Espectros de XPS: a) espectro exploratório da amostra de TiO ₂ ; b) espectro das espécies Ti 2p do TiO ₂ ; c) espectro das espécies O 1s do TiO ₂ , d) espectro exploratório da heteroestrutura Ti+1%STO, em que a inserção mostra os espectros de alta resolução para as espécies Sr 3d; e) espectro das espécies Ti 2p da Ti+1%STO; f) espectro das espécies O 1s da Ti+1%STO. Fonte: Próprio autor.....	130
Figura 21 - Espectros obtidos por fotoluminescência para as amostras P25, TiO ₂ , SrTiO ₃ e heterojunções TiO ₂ /SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	131
Figura 22 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras P25, TiO ₂ , SrTiO ₃ , e heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	133
Figura 23 - Atividade fotocatalítica do CaO, SrTiO ₃ , heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ e fotólise. Fonte: Próprio autor.	136
Figura 24 - Espectros de Infravermelho das amostras: a) CaO e b) Ca+1%STO. Fonte: Próprio autor.....	139
Figura 25 - Análise de TG/DTA: a) CaO, b) Ca+0,5%STO, c) Ca+1%STO, d) Ca+2%STO, e) Ca+5%STO e f) Ca+10%STO. Fonte: Próprio autor.....	140
Figura 26 - Difrações de Raios X das amostras CaO comercial e obtida por Pechini, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467) e CaCO ₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179). Fonte: Próprio autor.....	145
Figura 27 - Difrações de Raios X: a) das heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ , comparadas aos padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199) e SrTiO ₃ (PDF: 79-174 / ICSD: 65088); b) da heteroestrutura Ca+10%STO. Fonte: Próprio autor.....	146
Figura 28 - Difrações de Raios X das amostras CaO obtido por Pechini e comercial, SrTiO ₃ , e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	147
Figura 29 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO Pechini e comercial, e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.	149

Figura 30 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por UV/Vis/NIR DRS do Ca(OH)_2 e o CaCO_3 . Fonte: Próprio autor.....	151
Figura 31 - Descoloração da RhB utilizando CaO com luz UV e no escuro. Fonte: Próprio autor.....	153
Figura 32 - Micrografias eletrônicas de varredura com canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/SrTiO_3 . Fonte: Próprio autor.....	155
Figura 33 - Análise da amostra Ca+10%STO por FE-SEM-EDS. Fonte: Próprio autor.....	157
Figura 34 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM): a) interface da heteroestrutura Ca+10%STO e b) ampliação de região central. Fonte: Próprio autor.....	159
Figura 35 - Espectros de XPS: a) espectro exploratório da amostra CaO; b) espectro das espécies C 1s do CaO; c) espectro das espécies Ca 2p do CaO; d) espectro das espécies O 1s do CaO, e) espectro exploratório da heteroestrutura Ca+2%STO; f) espectros de alta resolução para as espécies Ti 2p e Sr 3d da Ca+2%STO; g) espectro das espécies C 1s da Ca+2%STO h) espectro das espécies Ca 2p da Ca+2%STO; i) espectro das espécies O 1s da heteroestrutura Ca+2%STO. Fonte: Próprio autor.....	161
Figura 36 - Espectros obtidos por fotoluminescência das amostras CaO, SrTiO_3 e heterojunções CaO/SrTiO_3 . Fonte: Próprio autor.....	163
Figura 37 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras SrTiO_3 , CaO, e heteroestruturas CaO/SrTiO_3 . Fonte: Próprio autor.....	165
Figura 38 - Atividade fotocatalítica das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar. Fonte: Próprio autor.....	168
Figura 39 - Difração de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar, a) ampla região, de 10 a 70 graus, b) região dos picos de maior intensidade, de 22 a 38 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO_3 (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH)_2 (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO_2 : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO_3 (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). Fonte: Próprio autor.....	170

Figura 40 - Análise de TG/DTA das amostras Ca+0,5%Ti _{sem_ar} , Ca+1%Ti _{sem_ar} e Ca+2%Ti _{sem_ar} . Fonte: Próprio autor.....	172
Figura 41 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: Ca+0,5%Ti _{sem_ar} , Ca+1%Ti _{sem_ar} e Ca+2%Ti _{sem_ar} . Fonte: Próprio autor.....	174
Figura 42 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: Ca+0,5%Ti _{sem_ar} , Ca+1%Ti _{sem_ar} e Ca+2%Ti _{sem_ar} , considerando <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.	177
Figura 43 - Análise de TG/DTA para as amostras Ca+2%Ti _{com_ar} com tratamento térmico para ativação do catalisador: a) 600 °C e b) 800 °C. Fonte: Próprio autor.	180
Figura 44 - Difração de Raios X da amostra Ca+2%Ti _{com_ar} com tratamentos térmicos a 600°C e a 800 °C, a) ampla região, de 10 a 70 graus, b) região dos picos de maior intensidade, de 17 a 40 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO ₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO ₂ : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). Fonte: Próprio autor.....	182
Figura 45 - Difratoograma da amostra Ca+2%Ti _{com_ar_800°C} comparada ao padrão de CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD 74213). Fonte: Próprio autor.....	184
Figura 46 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa da amostra Ca+2%Ti _{com_ar} com tratamentos térmicos: a) a 600°C, <i>band gap</i> indireto, b) a 800 °C, <i>band gap</i> indireto, c) a 600°C, <i>band gap</i> direto e d) a 800 °C, <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.....	186
Figura 47 - Atividade fotocatalítica da amostra Ca+2%Ti _{com_ar} com tratamento térmico a 600 °C e a 800 °C. Fonte: Próprio autor.	188
Figura 48 - Atividade fotocatalítica das amostras Ca+0,5%Ti _{com_ar} , Ca+1%Ti _{com_ar} e Ca+2%Ti _{com_ar} com tratamento térmico a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	190

Figura 49 - Difração de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C, a) ampla região, de 10 a 80 graus e b) região dos picos de maior intensidade, de 24 a 38 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO ₃ (PDF: 86-2341 / ICSD: 40114), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO ₂ : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). Fonte: Próprio autor.....	192
Figura 50 - Análise de TG/DTA das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar e Ca+1%Ti_com_ar. Fonte: Próprio autor.	193
Figura 51 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa: a) Ca+0,5%Ti_com_ar – <i>band gap</i> indireto, b) Ca+1%Ti_com_ar – <i>band gap</i> indireto, c) Ca+0,5%Ti_com_ar – <i>band gap</i> direto e d) Ca+1%Ti_com_ar – <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.....	196
Figura 52 - Difrações de Raios X das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ com tratamentos térmicos a 500 °C e a 600 °C comparados aos padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213), CaCO ₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467) e TiO ₂ : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852) e Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161): a) todas as amostras, separadas por tratamento térmico recebido, em uma ampla região, de 15 a 70 graus, b) região dos picos de maior intensidade, de 24 a 38 graus, para cada amostra tratada a 500 °C e 600 °C. Fonte: Próprio autor.	200
Figura 53 - Difratoograma da amostra Ca+15%CTO_600°C com ampliação da região entre 30 e 38 graus. Fonte: Próprio autor.....	202
Figura 54 - Atividade fotocatalítica: a) e b) das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas térmicamente a 500 °C, c) e d) das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas térmicamente a 600 °C, e) e f) dos precursores das heteroestruturas CaO, CaTiO ₃ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂	203
Figura 55 - Atividade fotocatalítica das amostras CaO, CaTiO ₃ e Ca+0,25%CTO_500°C usando sequestradores.....	208
Figura 56 - Análise de TG/DTA das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ organizadas em ordem crescente de concentração de CaTiO ₃ . As curvas de TG/DTA das amostras tratadas a 500 °C estão à esquerda e as tratadas a 600°C à direita. Fonte: Próprio autor.	212

Figura 57 - Gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de <i>band gap</i> , considerando o <i>band gap</i> indireto, das amostras: CaO, CaTiO ₃ , e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e 600°C. Fonte: Próprio autor.....	217
Figura 58 - Gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO, CaTiO ₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e 600°C, considerando o <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.....	220
Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura por canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	224
Figura 60 - Análise por FE-SEM-EDS das amostras Ca+10%CTO_600°C, Ca+15%CTO_600°C, Ca+20%CTO_600°C, Ca+50%CTO_600°C e Ca+10%CTO_500°C. Fonte: Próprio autor.....	229
Figura 61 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM): a) interface da heteroestrutura Ca+10%CTO_600°C; b) ampliação de região central; c) esquema das regiões que se encontram as estruturas cristalinas formadoras da heteroestrutura; d) ampliação da interface CaO/CaTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	231
Figura 62 - Espectros de XPS da heteroestrutura Ca+10%CTO_600°C: a) espectro exploratório; b) espectro das espécies Ca 2p; c) espectro das espécies Ti 2p; d) espectro das espécies C 1s e) espectro das espécies O 1s. Fonte: Próprio autor.....	233
Figura 63 - Espectros obtidos por fotoluminescência do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ , tratadas termicamente: a) a 500 °C e b) a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	234
Figura 64 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ , tratadas a 500 °C. Fonte: Próprio autor.....	237
Figura 65 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ , tratadas a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	241
Figura 66 - Atividade fotocatalítica do P25, CaO, e a mistura destes dois pós na descoloração da RhB. Fonte: Próprio autor.....	244

- Figura 67 - Cromatograma obtido por CG para o produto da fotocálise entre etanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, utilizando 0,2% de Ti+1%STO, aeração, agitação magnética, temperatura de 65 °C, após 120 min de reação. Fonte: Próprio autor.....247
- Figura 68 - Cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para o produto da fotocálise entre metanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, 1% de P25, agitação magnética, 60 °C, 120 min de reação: a) sem utilizar o padrão interno C19:0 e b) utilizando o padrão interno C19:0. Fonte: Próprio autor.249
- Figura 69 - Cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocálise entre metanol:óleo de soja na proporção 18:1 em mol, utilizando 0,01% de P25 como fotocatalisador, agitação magnética, tempo de reação de 120 min e temperatura de 60 °C: a) luz UV em uso e b) luz UV nova. Fonte: Próprio autor.251
- Figura 70 - Cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocálise entre metanol:óleo de soja na proporção 30:1 em mol, tempo de reação de 120 min, temperatura de 60 °C: a) 0,1% de Ti+1%STO e b) Sem catalisador. Fonte: Próprio autor.....253
- Figura 71 - Cromatogramas obtidos por CG para os produtos da fotocátalise: a) Ca+10%CTO_600°C e óleo de palmiste e b) Sem catalisador e óleo de palma. Fonte: Próprio autor.....256
- Figura 72 - Análise composicional dos óleos comparadas aos produtos da fotocátalise em branco e utilizando o catalisador Ca+10%CTO: a) branco – palma; b) Ca+10%CTO_600°C – palma; c) branco – palmiste; d) Ca+10%CTO_600°C – palmiste. Fonte: Próprio autor.....259

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor do poder calorífico de alguns combustíveis do cotidiano medidos em condições ambientes, em kJ/g.	58
Tabela 2 - Dados das estruturas cristalinas do TiO ₂	63
Tabela 3 - Dados das estruturas cristalinas dos materiais utilizados nesse estudo.	74
Tabela 4 - Condições de determinação dos ésteres de ácidos graxos.	108
Tabela 5 - Condições da análise do perfil composicional do óleo de palma e palmiste.	109
Tabela 6 - Dados da fotocatalise utilizando TiO ₂ , SrTiO ₃ , heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ e fotólise.	112
Tabela 7 - Valores de energia de <i>band gap</i> do P25, TiO ₂ (Pechini), SrTiO ₃ e heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃	119
Tabela 8 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃	122
Tabela 9 - Área específica das heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ obtida pelo método B.E.T.	124
Tabela 10 - Relação entre fotoatividade e microestrutura das amostras TiO ₂ /SrTiO ₃	125
Tabela 11 - Dados da fotocatalise utilizando CaO, SrTiO ₃ , heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ e fotólise.	137
Tabela 12 - Perdas de massas do CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ , obtidas por TG.	143
Tabela 13 - Porcentagem em massa do CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	144
Tabela 14 - Valores de energia de <i>band gap</i> do SrTiO ₃ , CaO (Comercial), CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	150

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos da descoloração da RhB utilizando como fotocatalisador o CaO, na presença de luz UV e no escuro.....	153
Tabela 16 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	156
Tabela 17 - Dados da fotocatalise utilizando os catalisadores CaO/Ti sem aeração.....	169
Tabela 18 - Perdas de massas das amostras CaO/Ti sem aeração obtidas por TG.....	172
Tabela 19 - Porcentagem em massa das amostras CaO/Ti sem aeração.....	173
Tabela 20 - Valores de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO/Ti sem aeração.....	174
Tabela 21 - Valores de energia do <i>band gap</i> direto das amostras CaO/Ti sem aeração.....	177
Tabela 22 - Perdas de massas da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C, obtidas por TG.....	180
Tabela 23 - Porcentagem em massa da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.....	181
Tabela 24 - Valores de energia de <i>band gap</i> da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.....	187
Tabela 25 - Dados da fotocatalise utilizando a amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.....	188
Tabela 26 - Dados da fotocatalise utilizando as amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C, para descoloração da RhB.....	190
Tabela 27 - Perdas de massas das amostras CaO/Ti com aeração, obtidas por TG.....	194
Tabela 28 - Porcentagem em massa das amostras CaO/Ti com aeração.....	194
Tabela 29 - Valores de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO/Ti com aeração.....	197

Tabela 30 - Dados da fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas termicamente a 500 °C e seus precursores.	204
Tabela 31 - Dados da fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas termicamente a 600 °C e seus precursores.....	205
Tabela 32 - Descoloração da RhB após 120 min sob luz UV utilizando as amostras CaO, CaTiO ₃ e Ca+025%CTO_500°C puras e com sequestradores.....	209
Tabela 33 - Perdas de massas das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C, obtidas por TG.....	214
Tabela 34 - Porcentagem em massa das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.....	215
Tabela 35 - Valores de energia do <i>band gap</i> indireto do CaO, do CaTiO ₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.....	218
Tabela 36 - Valores de energia de <i>band gap</i> direto do CaO, do CaTiO ₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.....	221
Tabela 37 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 600 °C e das heteroestruturas Ca+0,25%CTO_500°C e Ca+10%CTO_500°C.....	225
Tabela 38 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.	238
Tabela 39 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.	239
Tabela 40 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 600 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.	243
Tabela 41 - Dados da fotocatalise na descoloração da RhB utilizando P25, CaO e a mistura destes dois óxidos.	245

Tabela 42 - Conversão de óleo de soja em biodiesel.....	254
Tabela 43 - Quantidade de AGL no óleo de soja e no produto da fotocatalise.....	255
Tabela 44 - Porcentagem de conversão de óleo de palma e palmiste em biodiesel.	257
Tabela 45 - Análise composicional dos óleos de palma e palmiste.	258

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL = Ácidos Graxos Livres

B.E.T. = Brunauer, Emmett e Teller.

BC = Banda de Condução.

BJH = Barret, Joyner e Halenda.

BS = Padrão Britânico (do inglês: *British Standard*).

BV = Banda de Valência.

C19:0 = nonadecanoato de metila

Ca+X%CTO = CaO mais X por cento em massa de CaTiO₃

Ca+X%STO = CaO mais X por cento em massa de SrTiO₃

CG = Cromatografia Gasosa.

CMDMC = Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

COVs = Compostos Orgânicos Voláteis de baixa concentração.

CTO = Titanato de Cálcio (CaTiO₃)

DMPO = 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido

DRX = Difração de Raios X.

DFT = Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional Theory*)

DTA = Análise Térmica Diferencial (do inglês: *Differential Thermal Analysis*).

ECD = Detector por Captura de Elétrons (do inglês: *Electron Capture Detector*)

EC_{elétron} = Energia Cinética do elétron fotogerado.

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*).

EDTA = Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético (do inglês *Ethylenediamine Tetraacetic Acid*)

EDX = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*).

$E_{\text{fotón}}$ = Energia do Fóton.

E_{gap} = energia de *band gap*

EL = Energia e Ligação

EN = Norma Européia (do alemão: *Europäische Norm*)

Endo = Endotérmico

EPR = Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês: *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*).

Exo = Exotérmico

FE-SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - (do inglês: *Field Emission Scanning Electron Microscope*).

FE-SEM-EDS = Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês: *Field Emission Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*).

FID = Detector de Ionização de Chama (do inglês: *Flame Ionization Detector*)

FT = Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier-Transform*).

FT-IR = Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*).

GLP = Gás Liquefeito do Petróleo

HRTEM = Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês: *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*).

ICDD = Centro Internacional para Dados de Difração (do inglês: *International Centre for Diffraction Data*).

ICSD = Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (do inglês: *Inorganic Crystal Structure Database*)

IR = Infravermelho (do inglês: *Infrared*)

JCPDS = Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó (do inglês: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

LN = Luz Nova

MeOH = Metanol

MET = Microscópio Eletrônica de Transmissão

MEV = Microscópio Eletrônica de Varredura.

NIR = Infravermelho Próximo (do inglês: *Near Infrared*).

OGR = Óleo e Gordura de Cozinha Reciclável

PDF= Arquivo de difração de pó (do inglês: *Powder Diffraction File*)

PL = Fotoluminescência (do inglês: *Photoluminescence*).

Rh6G = Rodamina 6G (do inglês: *Rhodamine 6G*).

RhB = Rodamina B (do inglês: *Rhodamine B*).

RMN = Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear.

SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês: *Scanning Electron Microscopy*).

SFG = Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (do inglês: *Sum Frequency Generation Spectroscopy*)

STO = Titanato de Estrôncio (SrTiO_3)

TCD = Detector de Condutividade Térmica (do inglês: *Thermal Conductivity Detector*)

TG = Termogravimetria.

TG/DTA = Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.

Ti+X%STO = TiO_2 mais X por cento em massa de SrTiO_3

UPS = Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Ultravioleta (do inglês: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)

UV = Ultravioleta.

UV/Vis/NIR DRS = Espectroscopia de Refletância Difusa por UV/Vis/NIR (do inglês: *UV/Vis/NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

UVB = Ultravioleta do tipo B

UVC = Ultravioleta do tipo C

Vis = Visível.

XPS = Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (do inglês: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

LISTA DE SÍMBOLOS

%D = porcentagem de descoloração.

°C = grau Celsius

°C/min = grau Celsius por minuto

$^1\text{O}_2$ = oxigênio singlete

2θ = ângulo 2 theta

Å = angstrom

Å³ = angstrom cúbico

A = absorbância

A_0 = absorbância inicial

A_A = intensidade integrada do pico de anatase (101)

A_{EI} = área do pico correspondente ao nanodecanoato de metila

A_R = intensidade integrada do pico de rutilo (110)

A_t = absorbância no tempo t

A_T = área total dos picos dos ésteres metílicos de C6:0 até C24:1

C = concentração molar

c = velocidade da luz no vácuo

cm/seg = centímetro por segundo

cm⁻¹ = centímetro a menos um

d = distância entre os planos atômicos

e^- = elétron foto gerado

eV = elétron Volt

fs = femtosegundo

g/cm³ = grama por centímetro cúbico

h = constante de Planck

h = hora

h^+ = buraco eletrônico

I = intensidade da radiação refletida

I_0 = intensidade da radiação incidente

I_t = Intensidade de radiação transmitida

k = constante de taxa de reação

K = kelvin

kJ/g = quilojoule por grama

kPa = quilopascal

kV = quilovolts

K_α = radiação K alfa

ℓ = comprimento do caminho óptico

m = metro

m².g⁻¹ = metro quadrado por grama

min = minuto

mL = mililitro

mL/min = mililitro por minuto

mm = milímetro

n = número racional (teoria de Kubelka Munk)

n = número natural (relação de Bragg)

nm = nanômetro

ns = nanosegundo

$O_2^{\bullet-}$ = radical superóxido

OH^{\bullet} = radical hidroxila

P25 = óxido de titânio (TiO_2) produzido pela Evonik®

ps = picosegundo

R = refletância

r^2 = r quadrado

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida

V_O^{\bullet} = vacância de oxigênio mono ionizadas

$V_O^{\bullet\bullet}$ = vacância de oxigênio duplamente ionizado

V_O^x = vacância de oxigênio neutra

W = watt

W = massa, em miligramas, da amostra.

W_{EI} = massa, em miligramas, do nanodecanoato de metila

W_R = fração em massa do rutilo

α = ângulo entre c e b da estrutura cristalina

β = ângulo entre a e c da estrutura cristalina

ε = absorvidade molar

γ = ângulo entre a e b da estrutura cristalina

λ = comprimento de onda

λ_{\max} = comprimento de onda máximo

μm = micrometro

μs = microsegundo

ν = frequência da radiação

θ = ângulo de incidência em relação ao plano da difração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	38
1.1. Fotocatálise heterogênea	39
1.1.1. Fotocatálise heterogênea: Definição	39
1.1.2. Fotocatálise heterogênea: Histórico	39
1.1.3. Fotocatálise heterogênea: Mecanismo de Fotocatálise	42
1.1.3.1. Espécies foto geradas na superfície do catalisador	45
1.1.3.2. A importância do Oxigênio Molecular	48
1.1.3.3. Escala de tempo de recombinação das espécies foto geradas	49
1.1.3.4. Armadilhas para os buracos eletrônicos e elétrons.....	50
1.1.4. Aplicação da fotocatálise.....	52
1.1.4.1. Decomposição de poluentes gasosos - Purificação do ar.....	52
1.1.4.2. Decomposição de poluentes aquosos - Purificação da água.....	54
1.1.4.3. Decomposição de filmes líquidos e sólidos - Superfícies autolimpantes.	55
1.1.4.4. Esterilização fotocatalítica - Superfícies autoesterilizantes.....	56
1.1.4.5. Hidrofilicidade fotocatalítica - Superfícies antiembaçante.....	57
1.1.4.6. Biocombustíveis - Obtenção de Hidrogênio.....	57
1.2. Propriedades dos fotocatalisadores escolhidos nesse estudo.....	61
1.2.1. TiO_2	61
1.2.2. CaO	65
1.2.3. $SrTiO_3$	67
1.2.4. $CaTiO_3$	69

1.3. Heteroestruturas.....	71
1.4. Técnicas empregadas: teoria e utilização.....	77
1.4.1. Síntese pelo Método Químico dos Precursores Poliméricos (Método Pechini).....	77
1.4.2. Síntese pelo Método sol-gel para obtenção de heterojunções.....	77
1.4.3. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	78
1.4.4. Difração de Raios X (DRX).....	78
1.4.5. Espectroscopia de Refletância Difusa por UV/Vis/NIR (UV/Vis/NIR DRS).	80
1.4.6. Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis).....	82
1.4.7. Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	83
1.4.8. Fotoluminescência (PL).....	85
1.4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS).....	87
1.4.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	89
1.4.11. Área específica e porosidade das amostras.....	90
1.4.12. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	91
1.4.13. Cromatografia Gasosa (CG).....	92
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	95
3.1. Obtenção do TiO ₂ pelo método dos precursores orgânicos.....	95
3.2. Obtenção de SrTiO ₃ pelo método dos precursores orgânicos.....	95
3.3. Preparação da heterojunção TiO ₂ /SrTiO ₃ por método sol-gel.	97
3.4. Preparação do CaO pelo método dos precursores orgânicos.	98
3.5. Preparação da heterojunção CaO/SrTiO ₃ por método sol-gel.	98

3.6. Preparação da amostra TiO_2+CaO por mistura de óxidos.....	99
3.7. Preparação da heterojunção CaO/TiO_2 por método sol-gel – Sem aeração.....	99
3.8. Preparação da heterojunção CaO/TiO_2 por método sol-gel – Com aeração.....	100
3.9. Preparação da heterojunção $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ por método sol-gel.	101
3.10. Caracterização por FT-IR.	102
3.11. Caracterização por TG/DTA.....	102
3.12. Caracterização por DRX.....	102
3.13. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.	103
3.14. Caracterização por PL.....	103
3.15. Caracterização por SEM-EDS.....	103
3.16. Caracterização por HRTEM.	104
3.17. Caracterização por XPS.	104
3.18. Caracterização por B.E.T.	104
3.19. Experimentos fotocatalíticos na descoloração da Rodamina B.....	105
3.20. Experimentos fotocatalíticos na produção de biodiesel.....	106
3.21. Determinação do biodiesel.....	107
3.22. Análise do perfil composicional do óleo.....	108
3.23. Determinação de Ácidos Graxos Livres.....	110
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
4.1. Heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$	111
4.1.1. Fotoatividade dos catalisadores na descoloração da Rodamina B.....	111
4.1.1.1. Uso de sequestradores nos ensaios de fotoatividade.	113

4.1.2. Caracterização por DRX.....	115
4.1.3. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	119
4.1.4. Caracterização por FE-SEM	121
4.1.5. Caracterização por B.E.T.....	123
4.1.6. Caracterização por FE-SEM-EDS	125
4.1.7. Caracterização por HRTEM.....	126
4.1.8. Caracterização por XPS.....	128
4.1.9. Caracterização por PL	131
4.1.9.1. Deconvolução dos gráficos de PL.....	132
4.2. Heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	136
4.2.1. Fotoatividade dos catalisadores na descoloração da Rodamina B.....	136
4.2.2. Caracterização por IR.....	138
4.2.3 Caracterização por TG/DTA.....	140
4.2.4. Caracterização por DRX.....	144
4.2.5. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	148
4.2.6. Estudo da atividade do CaO (Pechini).....	152
4.2.7. Caracterização por FE-SEM.....	154
4.2.8. Caracterização por B.E.T.....	157
4.2.9. Caracterização da amostra Ca+10%STO por FE-SEM-EDS.....	157
4.2.10. Caracterização por HRTEM.....	158
4.2.11. Caracterização por XPS.	159
4.2.12. Caracterização por PL.....	163
4.2.12.1. Deconvolução dos gráficos de PL.....	164

4.3. Heteroestruturas CaO/Ti – Sem Aeração	168
4.3.1. Fotoatividade na descoloração da Rodamina B.....	168
4.3.2. Caracterização por DRX.....	169
4.3.3. Caracterização por TG/DTA	171
4.3.4. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	173
4.4. Heteroestruturas CaO/Ti – Com Aeração.....	179
4.4.1. Caracterização por TG/DTA.	179
4.4.2. Caracterização por DRX.....	181
4.4.3. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	185
4.4.4. Fotoatividade da amostra Ca+2%Ti_com_ar tratada termicamente a 600 °C e a 800 °C, na descoloração da Rodamina B.....	188
4.4.5. Fotoatividade dos catalisadores CaO/Ti com fluxo de ar e tratamento térmico a 600 °C, na descoloração da Rodamina B.....	189
4.4.6. Caracterização por DRX.....	191
4.4.7. Caracterização por TG/DTA.	193
4.4.8. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.....	195
4.5. Heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ /CaCO ₃ /Ca(OH) ₂	198
4.5.1. Caracterização por DRX.....	199
4.5.2. Fotoatividade das heteroestruturas na descoloração da Rodamina B.....	202
4.5.2.1. Uso de sequestradores nos ensaios de fotoatividade.....	207
4.5.3. Caracterização por TG/DTA.	211
4.5.4. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.....	216
4.5.5. Caracterização por FE-SEM.....	223

4.5.6. Caracterização por FE-SEM-EDS.	226
4.5.7. Caracterização por HRTEM.....	230
4.5.8. Caracterização por XPS.....	232
4.5.9. Caracterização por PL.....	234
4.5.9.1. Deconvolução dos gráficos de PL das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C.....	235
4.5.9.2. Deconvolução dos gráficos de PL das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 600 °C.....	240
4.6. Amostras CaO+TiO ₂	244
4.6.1. Fotoatividade dos catalisadores comerciais, P25 e CaO, e suas misturas.....	244
4.7. Obtenção de Biodiesel por fotocatalise heterogênea	246
4.7.1. Obtenção de biodiesel: ensaios preliminares.....	246
4.7.2. Obtenção de biodiesel: modificações no reator e condições experimentais.....	247
4.7.3. Obtenção de biodiesel: substituição de etanol por metanol.....	248
4.7.4. Obtenção de biodiesel: alteração na relação MeOH:Óleo.....	250
4.7.5. Fotoatividade dos catalisadores na obtenção de biodiesel.....	252
4.7.6. Conversão de Ácidos Graxos Livres (AGL) em biodiesel.....	255
4.7.7. Obtenção de biodiesel: Substituição de óleo de soja por óleo de palma e palmiste.....	256
4.7.8. Proposta de reação de formação do biodiesel	260
5. CONCLUSÃO	263
5.1. Conclusões parciais:	263
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS:.....	267
7. REFERÊNCIAS	268

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste estudo foi desenvolver novos materiais cerâmicos para serem utilizados como fotocatalisadores. Portanto, é fundamental entender o que é um fotocatalisador e o processo de fotocatalise heterogênea, para desta forma conseguir produzir um material que tenha as propriedades almejadas para atuar no processo fotocatalítico. Por isso a fotocatalise heterogênea foi discutida desde os aspectos históricos até sua relevância no mundo moderno, passando por tópicos que abordam aspectos fundamentais na compreensão microestrutural e eletrônica de um fotocatalisador.

Também é fundamental conhecer os óxidos que atuarão como fotocatalisadores, suas propriedades químicas, estruturais, eletrônicas e etc. O TiO_2 foi escolhido como fotocatalisador devido a suas características que o tornam um excelente fotocatalisador, tanto que a história do TiO_2 e da fotocatalise se entrelaçam (Hoffmann *et al.*, 1995; Fujishima *et al.*, 2008). O SrTiO_3 foi escolhido por ser um material com maior potencial de oxidação que o TiO_2 promovendo a transferência dos elétrons do SrTiO_3 para o TiO_2 ao formar heteroestrutura, que aumentam a fotoatividade do material (Amoresi *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2018). O CaO foi escolhido na tentativa de se obter biodiesel, pois diversos trabalhos utilizam o CaO tanto como catalisador quanto fotocatalisador na produção de biodiesel. (Mohamad *et al.*, 2017; Devaraj *et al.*, 2019; Gargari e Sadrameli, 2019; Papargyriou *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2019; Varyambath *et al.*, 2019). Os resultados obtidos nos levaram a estudar o CaTiO_3 por ser formado no meio reacional.

É discutida, também, a formação e as propriedades de heteroestruturas, ou seja, a formação de uma nova fase cristalina sobre uma fase pré-existente. As heteroestruturas geram defeitos na rede cristalina como vacâncias de oxigênio que podem atuar com aprisionadores de carga, aumentando o tempo de recombinação entre os portadores de carga, melhorando a fotoatividade do material (Coletto *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019). E por fim, concisamente, aborda-se o princípio de cada técnica empregada na síntese e caracterização do catalisador, assim como na verificação da atividade fotocatalítica do material obtido nesse estudo.

1.1. Fotocatálise heterogênea

1.1.1. Fotocatálise heterogênea: Definição

A palavra fotocatálise é derivada de outras duas palavras “foto” e “catálise”. Foto vem do grego e significa luz, ou seja, parte da radiação eletromagnética, enquanto catálise é a reação química que utiliza um catalisador, isto é, uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser consumido durante o processo e sem alterar a energia livre de Gibbs da reação. O termo heterogêneo designa que catalisador e reagentes estão em estados de agregação distintos, na fotocatálise heterogênea, via de regra o catalisador é um semicondutor, sólido, e o meio reacional é líquido e por vezes, gasoso. Portanto pode-se definir fotocatálise como uma reação que utiliza um catalisador ativado por luz, também é comumente definida como catálise de uma reação fotoquímica em uma superfície sólida, geralmente um semicondutor (Fujishima *et al.*, 2008; Buzzetti *et al.*, 2019). Esta definição simples, embora correta e útil, no entanto, esconde o fato de que deve haver pelo menos duas reações ocorrendo simultaneamente, a primeira envolvendo a oxidação, a partir de buracos eletrônicos foto gerados, e a segunda envolvendo redução, a partir de elétrons foto gerados. Ambos os processos devem ser equilibrados precisamente para o fotocatalisador em si não sofrer alterações, que é, afinal, um dos requisitos básicos para um catalisador. (Fujishima *et al.*, 2008)

1.1.2. Fotocatálise heterogênea: Histórico

Um grande número de autores (Fujishima *et al.*, 2008; He *et al.*, 2019; Li, H. H. *et al.*, 2019; Rong *et al.*, 2019; Yin *et al.*, 2019; Zang *et al.*, 2019), aproximadamente 20.000 citações, aponta o artigo de Fujishima e Honda, de 1972 da Nature (Fujishima e Honda, 1972), sobre fotólise da água como o início da fotocatálise, devido à relevância de seu trabalho, entretanto a história da fotocatálise teve início décadas antes do trabalho de Fujishima e Honda.

O primeiro relato sobre a ação fotocatalítica de semicondutores foi de Renz (Renz, 1921), da Universidade de Lugano (Suíça), que relatou em 1921, que a titânia (dióxido de titânio) foi parcialmente reduzida durante a iluminação com luz

solar na presença de um composto orgânico, como glicerol. O óxido branco (TiO_2) tornou-se escuro, de cor cinza, azul ou mesmo preto. Baur e Perret, do Instituto Federal Suíço de Tecnologia, foram os primeiros a relatar, em 1924, a deposição fotocatalítica de um sal prata, utilizando óxido de zinco, para produzir prata metálica (Baur e Perret, 1924). Três anos depois, Baur e Neuweiler propuseram reações de oxidação e redução para explicar a produção de peróxido hidrogênio utilizando óxido de zinco como fotocatalisador (Baur e Neuweiler, 1927).

Em 1932, Renz relatou a redução fotocatalítica do nitrato de prata para prata metálica e cloreto de ouro para ouro metálico utilizando vários óxidos iluminados, incluindo TiO_2 e Nb_2O_5 , (Renz, 1932). Goodeve e Kitchener, na Faculdade Universitária, em Londres, estudaram a decomposição fotocatalítica de um corante utilizando pó de titânia em 1938 (Goodeve e Kitchener, 1938a). Esses autores propuseram que a titânia age como um catalisador para acelerar a oxidação fotoquímica e também estudaram vários outros óxidos (Goodeve e Kitchener, 1938b). Em 1949, Jacobsen, na Empresa Líder Nacional (EUA), também tentou explicar o fenômeno da pintura em termos de um mecanismo redox. Ele encontrou uma correlação entre a tendência de diferentes pós de titânia de sofrer uma redução fotoinduzida na presença de compostos orgânicos (Jacobsen, 1949).

Durante a década de 1950, o desenvolvimento da fotocatalise mudou seu foco para o óxido de zinco. Em 1953, dois estudos relataram o enigmático fenômeno da produção de peróxido de hidrogênio em óxido de zinco iluminado com luz UV (Markham e Laidler, 1953; Rubin *et al.*, 1953), seguido de uma série de estudos nos anos subsequentes (Markham *et al.*, 1954; Stephens *et al.*, 1955; Markham *et al.*, 1958). Nestes estudos, as reações e mecanismos foram esclarecidos, e aparentemente, um composto orgânico era oxidado enquanto o oxigênio atmosférico era reduzido. Espécies radiculares como o radical hidroxila (OH^\bullet) também foi especulado (Markham e Laidler, 1953).

Em um estudo relatado em 1956 na Nature, Hindson e Kelly, do Laboratório de Defesa de Padrões, relatou sobre os efeitos de vários inibidores de podridão em tecidos de tenda para uso na Austrália. Eles examinaram os efeitos da força – resistência mecânica – do tecido após um ano de exposição à luz solar. Eles afirmaram que o efeito da fase anatase do TiO_2 foi surpreendente. Tecidos contendo

3% deste pigmento perderam 90% em força. No Japão, no Instituto de Tecnologia de Kyoto, um dos primeiros estudos, em 1964, por Kato e Mashio também descobriram que vários tipos de pós de titânia possuíam diferentes atividades fotocatalíticas, oxidando hidrocarbonetos e álcoois simultaneamente, produzindo peróxido de hidrogênio (Fujishima *et al.*, 2008). Curiosamente, esses autores descobriram que os pós anatásios foram mais ativos que os rútilicos. Em 1965 na Universidade de Edimburgo, McLintock e Ritchie, usando medições de adsorção em fase gasosa, estudaram a oxidação fotocatalítica de etileno e propileno em TiO_2 (McIntock e Ritchie, 1965). Este estudo é um dos primeiros que indicam que é possível oxidar completamente os compostos orgânicos em CO_2 e H_2O .

Lohmann, no Instituto Europeu de Pesquisa em Cianamida, em 1966 publicou um estudo altamente detalhado da fotoeletroquímica (PEC) sobre o comportamento do ZnO , tanto na presença como na ausência de pares redox, incluindo ferro/ferrocianeto e azul de metileno (Lohmann, 1966). Ele mostrou claramente que a corrente total no eletrodo ZnO sob iluminação é a soma das correntes anódica e catódica. No anodo ocorre uma combinação da dissolução do próprio ZnO com a oxidação de qualquer espécie redox presente, e no processo catódico ocorre a redução de O_2 para H_2O_2 . No final da década de 1960, Fujishima, na Universidade de Tóquio, começou a estudar a fotoeletroquímica de titânia e descobriu que o gás oxigênio foi evoluído em potenciais muito deslocados da expectativa termodinâmica (Fujishima *et al.*, 2008). No início, houve ceticismo deste resultado, mas depois, lentamente, tornou-se aceito. Uma razão pela qual este resultado foi difícil de ser entendido é que o processo de fotoexcitação converte a energia do fóton em energia química com pouca perda, e assim o buraco eletrônico fotogerado tem uma reatividade muito alta, que pode reagir diretamente com a água ou compostos orgânicos e inorgânicos de maneira robusta.

A partir deste ponto, também, a fotoeletroquímica se tornou associada à fotocatalise. Frank e Bard foram os primeiros a propor que o TiO_2 iluminado pudesse ser usado para a purificação da água através da decomposição fotocatalítica de poluentes (Frank e Bard, 1977a; b). Eles sugeriram que o cianeto e o sulfito poderiam ser oxidados fotocataliticamente para cianato e sulfato, respectivamente. Em um desses estudos, eles descobriram que as oxidações fotocatalíticas também

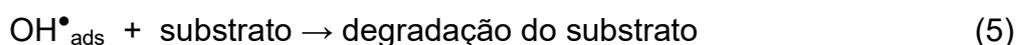
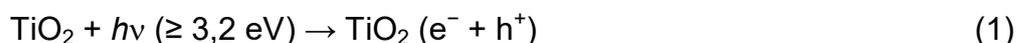
poderiam ocorrer em outros semicondutores iluminados, como ZnO, CdS, Fe₂O₃ e WO₃. O semicondutor mais ativo foi o ZnO (Frank e Bard, 1977a). Esses autores expandiram este estudo para uma lista de espécies inorgânicas e orgânicas (Frank e Bard, 1977c) e também propuseram remover metais de águas residuais por fotocatalise (Reiche *et al.*, 1979).

Por um período de vários anos, a área de fotocatalise continuou expandir como uma tecnologia para a oxidação seletiva de compostos orgânicos (Fox e Dulay, 1993) e a oxidação não seletiva de compostos para fins de purificação de água (Mills *et al.*, 1993) e, em certa medida, também a purificação do ar (Dibble e Raupp, 1992). Também tem referências de trabalho em ambos, purificação do ar e da água (Blake, 1994). Para essas tecnologias, é normalmente necessário usar fontes de luz ultravioleta (UV) energéticas, com baixo comprimento de onda. No início da década de 1990, tentou-se utilizar luz solar para purificação da água, aparente a quantidade de radiação UV presente na luz solar natural era insuficiente para processar grandes quantidades de compostos orgânicos. Portanto, a atenção foi voltada para aplicações em reações na superfície do TiO₂ que necessitariam de número relativamente pequeno de fótons UV, como por exemplo, decompor filmes orgânicos, finos em superfícies sólidas ou matar bactérias em superfícies (Sopyan *et al.*, 1994). Assim, o foco passou de purificação de água para superfícies autolimpante e autoesterilizante, que, às vezes, com ligeira modificação, poderiam também ser usados para purificar o ar. Para esses tipos de aplicações, foi necessário desenvolver maneiras de revestir vários materiais com filmes de TiO₂. Uma dessas aplicações autolimpante foi aplicada às tampas de vidro onde ficam alocadas as lâmpadas nos túneis das estradas.

1.1.3. Fotocatálise heterogênea: Mecanismo de Fotocatálise

A fotocatalise em semicondutores, como o TiO₂ é iniciada pela absorção de um fóton com energia igual ou maior que o seu *band gap* - traduzido as vezes como “intervalo de banda”, outras como “banda proibida” - do semicondutor (3,2 eV para TiO₂), produzindo o par elétron/buraco (e^- / h^+), que se dissociam em fótons livres na

banda de condução (BC) e buracos eletrônicos na banda de valência (BV), como descrito nas equações (1) à (6) (Zioli e Jardim, 1998)



Ao fornecer energia igual ou maior que a energia de *band gap* do fotocatalisador, um elétron é excitado da BV para a BC gerando um elétron fotoexcitado e um buraco eletrônico, equação (1) e Figura 1. O buraco eletrônico é capaz de reagir com a água ou com íons hidroxilas adsorvidos no catalisador formando radicais hidroxilas, equações (2) e (3). O elétron fotogerado pode ser capturado por uma molécula de oxigênio gerando radical superóxido, equação (4). A molécula de oxigênio pode reagir com o elétron fotogerado e íons H^+ formando o peróxido de hidrogênio, equação (17), assim como os radicais superóxidos conseguem reagir com íons H^+ também formando o peróxido de hidrogênio, equação (18). O peróxido de hidrogênio pode reagir com o elétron fotogerado, equação (19), ou com o radical superóxido, equação (20) ou mesmo ser clivado homoliticamente pela luz, equação (21), nos três casos gerando radicais hidroxilas. Tanto o radical hidroxila quanto o buraco eletrônico são capazes de oxidar o substrato do meio reacional, equações (5) e (6).

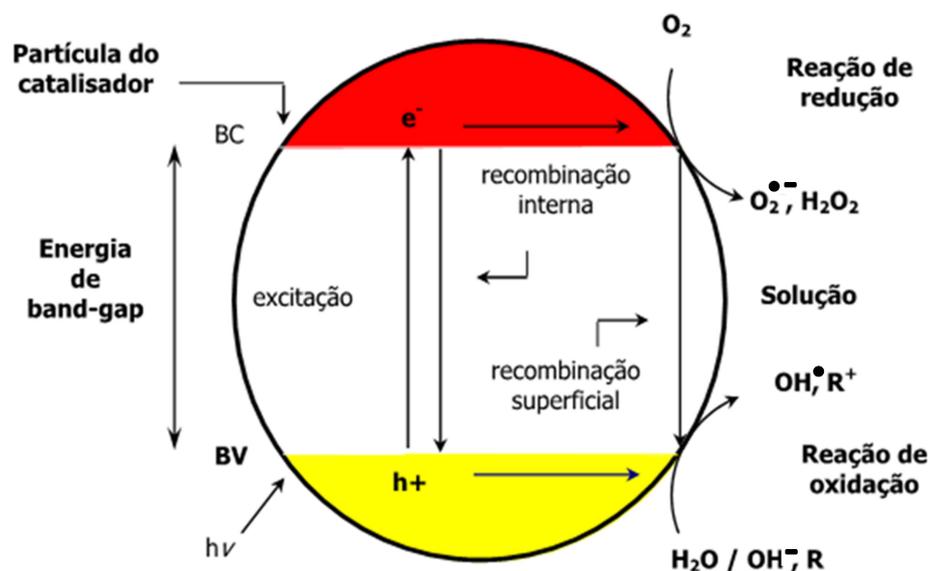
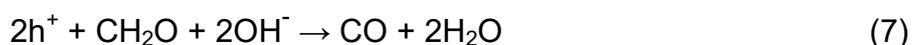


Figura 1 - Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semiconductor.

BV: Banda de valência. BC: Banda de Condução. **Fonte:** Adaptado de Suri *et al.* (1993), p. 666 (Suri *et al.*, 1993).

Os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem se recombinar e dissipar a energia em forma de calor, ficarem presos nos estados metaestáveis de superfície, reagir com doadores e receptores de elétrons adsorvidos na superfície ou ainda no interior da dupla camada elétrica das partículas carregadas que circundam os semicondutores. Na ausência da captura do elétron ou preenchimento do buraco pelas espécies adsorvidas no catalisador, a recombinação elétron/buraco ocorre dentro de nanossegundos dissipando a energia armazenada, entretanto se os elétrons forem captados ou os buracos preenchidos pelas espécies adsorvidas no catalisador provocarão as reações de oxirredução, como ilustra a Figura 1 (Suri *et al.*, 1993).

No início do século passado Baur e Neuweiler propuseram simultaneamente reações de oxirredução para a produção de peróxido de hidrogênio utilizando ZnO como fotocatalisador Baur (Baur e Neuweiler, 1927):



Ou de maneira mais genérica (Fujishima *et al.*, 2008):



Como se pode observar na equação (7), dois buracos eletrônicos capturam dois elétrons da acetona, oxidando-a a monóxido de carbono. Enquanto os dois elétrons fotogerados reduzem a molécula de oxigênio a peróxido de hidrogênio, equação (8). Ou seja, os buracos eletrônicos oxidam a matéria orgânica oxigenada e os elétrons fotogerados reduzem a molécula de oxigênio à peróxido de hidrogênio, equação (9).

1.1.3.1. Espécies fotogeradas na superfície do catalisador

O TiO_2 foi o catalisador escolhido para abordar as espécies fotogeradas na superfície do catalisador, por ser o mais estudado em fotocatalise e um dos materiais escolhidos nesse trabalho, porém essas espécies também são fotogeradas na superfície dos demais fotocatalisadores. Muitos esforços foram dedicados ao esclarecimento das espécies fotogeradas, responsáveis pelas reações de oxirreduções na superfície dos catalisadores, essencial para a compreensão do mecanismo de fotocatalise e para projetar fotocatalisadores. As espécies responsáveis pelas reações de oxirredução incluem h^+ , OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $^1\text{O}_2$, entre outros (Nosaka *et al.*, 2004; Fujishima *et al.*, 2008; Coletto *et al.*, 2018). H_2O_2 e O_2 também estão envolvidos nos processos de oxirredução fotocatalítica em vários mecanismos (Heller, 1995; Fujishima *et al.*, 2008; Zhao e Zhao, 2019).

Buracos eletrônicos (h^+): Os buracos eletrônicos são gerados pela fotoexcitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, ao fornecer energia suficiente ao semicondutor. O elétron ao migrar para a BC gera uma lacuna, isto é, um buraco ávido por elétron e por isso os buracos são as principais espécies oxidantes em reações fotocatalíticas, isto é, a espécie com maior ação fotocatalítica (Coletto *et al.*, 2018). Buracos fotogerados são presos em picosegundos na superfície do fotocatalisador de TiO_2 (Kato *et al.*, 2011); o que indica que a maioria dos processos de oxidação primária são causados por buracos. Para aumentar o

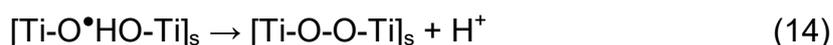
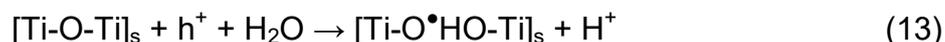
tempo de recombinação entre o elétron foto gerado e o buraco eletrônico é necessário que o elétron seja aprisionado, por defeitos estruturais na rede cristalina como vacâncias de oxigênio ou mesmo pela molécula de oxigênio que captura o elétron foto gerado formando o radical superóxido (Berger *et al.*, 2005)

Radicais Hidroxilas (OH[•]): Análises dos produtos de várias reações fotocatalíticas levaram ao postulado de que os radicais OH[•], produzidos pela oxidação da hidroxila de superfície ou da água adsorvida, desempenham um papel importante no início das reações de oxidação, especialmente para as substâncias que se encontram fracamente adsorvidas na superfície do TiO₂. Esta via de oxidação é algumas vezes designada como oxidação indireta, em comparação com a oxidação direta por buracos. A presença de radicais OH[•] na superfície de TiO₂ irradiada por luz UV, foi demonstrada por Grela *et al.* em experiências de armadilha de spin com espectroscopia de Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR) (Grela *et al.*, 1996). Uma investigação de Ishibashi *et al.*, por sonda de fluorescência, mostrou que os radicais OH[•] livres, detectados pelo ácido tereftálico, foram produzidos com um rendimento quântico de três ordens menores que os dos buracos, detectados pelos íons iodeto (Ishibashi *et al.*, 2000). Nosaka *et al.* argumentaram que os reagentes comuns de aprisionamento de spin, tal como 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO), poderiam simultaneamente detectar tanto os buracos como os radicais OH[•] adsorvidos na superfície. Eles sugeriram que a água reage com um elétron do produto de oxidação do reagente de aprisionamento de spin, equações (10), (11) e gera o mesmo produto da reação entre os radicais OH[•] e o reagente de aprisionamento de spin, equação (12). Da mesma forma, algumas reações, que são consideradas iniciadas pelos radicais OH[•], poderiam ter sido iniciados por buracos gerando os mesmos produtos (Nosaka, *et al.*, 2003).



Radical OH[•] têm sido propostos como sendo gerados pela oxidação da água ou íons de hidróxido adsorvido pelos buracos foto gerados (Hoffmann *et al.*, 1995).

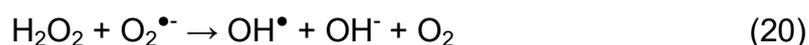
Nakato *et al.* encontraram problemas com este simples processo eletroquímico (por exemplo, falha em explicar o pico de fotoluminescência em 840 nm) (Murakami *et al.*, 2006), e propuseram uma alternativa em que os radicais OH^\bullet são produzidos por um ataque nucleofílico da água em um buraco aprisionado no oxigênio da superfície da estrutura, equações (13) a (16).



Quando se rompe a ligação O-O do Ti-O-OH:



Cálculos de mecânica quântica também foram realizados por Qu e Kroes para verificar estas vias propostas (Qu e Kroes, 2006). Esses autores examinaram um grande número de diferentes geometrias possíveis para átomos de oxigênio adsorvidos e grupos peróxidos. Neumann *et al.* examinaram este mecanismo experimentalmente com espectroscopia de massa eletroquímica e medições de fotovoltagem e encontrou problemas com ele (Neumann *et al.*, 2005). Eles propuseram uma via ligeiramente modificada para a oxidação da água. Além disso, existem várias reações do H_2O_2 , produzidas por redução de oxigênio molecular ou reação de desproporcionamento de superóxidos, que poderia produzir radicais OH^\bullet , equações (17) a (20) (Hoffmann *et al.*, 1995). Deve-se notar que a reação, equação (19), só produz radicais OH^\bullet adsorvidos na superfície, enquanto as reações, equações (20) e (21), podem produzir tanto radicais OH^\bullet adsorvidos na superfície como radicais OH^\bullet livres.



Radicais Superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$): É a espécie fotogerada menos importante no início das reações de oxirredução. Embora existam alguns relatos que sugerem que $\text{O}_2^{\bullet-}$ iniciou algum tipo de reação de oxidação, por exemplo, a oxidação do tricloroetileno

(Hwang *et al.*, 1998), os exemplos são poucos em comparação com aqueles que dizem respeito aos buracos eletrônicos e radicais hidroxilas. O papel de $O_2^{\bullet-}$ na fotocatalise está no processo da mineralização total das substâncias orgânicas através de reações com radicais organoperoxi, com a produção de H_2O_2 por reação de desproporcionamento, e atividades antimicrobianas (Hoffmann *et al.*, 1995). Nosaka *et al.* propuseram que a reação entre $O_2^{\bullet-}$ e um buraco produziria oxigênio singlete 1O_2 , um oxidante forte (Nosaka *et al.*, 2004).

Oxigênio singlete (1O_2): é uma espécie importante de oxigênio reativo em processos atmosféricos, biológicos e terapêuticos, e é também usado como reagente na síntese orgânica. A formação de 1O_2 em fotocatalise de TiO_2 foi prevista há quase quarenta anos (Munuera *et al.*, 1981). Nosaka *et al.* foram os primeiros que relataram a detecção do 1O_2 em um sistema fotocatalítico de suspensão aquosa de TiO_2 por fosforescência de infravermelho próximo a 1270 nm, por meio de um método de contagem de fótons (Nosaka *et al.*, 2004). Eles sugeriram que a oxidação de $O_2^{\bullet-}$ pelos buracos eletrônicos na superfície do TiO_2 deve ser um mecanismo plausível para produzir 1O_2 . A vida de 1O_2 foi determinado em 2 μs , o que é curto em comparação com os radicais OH^{\bullet} (cerca de 10 μs) e buracos. Daimon e Nosaka mediram os rendimentos quânticos para 1O_2 em mais de dez fotocatalisadores comerciais de TiO_2 , obtiveram de 0,12 a 0,38, enquanto os tempos de vida variaram de 2,0 a 2,5 μs (Daimon e Nosaka, 2007). O curto tempo de vida sugere que o 1O_2 gerado permanece na superfície do TiO_2 sem ser liberado no ar ou na solução. Como o rendimento quântico é significativamente alto, 1O_2 pode contribuir para a oxidação de moléculas orgânicas na superfície irradiada de TiO_2 .

1.1.3.2. A importância do Oxigênio Molecular

O oxigênio molecular desempenha um papel indispensável na fotocatalise, especialmente em reações aplicadas à limpeza ambiental (Hoffmann *et al.*, 1995). Auxilia na separação de carga do fotocatalisador capturando os elétrons fotogerados; formando espécies ativas como $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 ; 1O_2 , etc. que participam das reações. O próprio O_2 participa da reação e acelera a mineralização de substâncias orgânicas e também ajuda o fotocatalisador a manter a estequiometria durante

reações fotocatalíticas. Estes efeitos foram postulados ou já demonstradas há muitos anos, mas recentes progressos em simulações teóricas e técnicas experimentais melhoraram muito a nossa compreensão. Berger *et al.* descobriram que moléculas de oxigênio além de capturar os elétrons fotogerados para suprimir a recombinação de carga, também melhoram a separação das cargas fotoestimuladas, ou seja, mais buracos poderiam ser presos dentro das partículas na presença de moléculas oxigênio (Berger *et al.*, 2005).

1.1.3.3. Escala de tempo de recombinação das espécies fotogeradas

Como já dito, quando um fotocatalisador absorve um fóton com energia igual ou superior ao seu *band gap*, o par, buraco eletrônico e elétron (h^+/e^-), é gerado, ficando livres. O elétron e o buraco "caminham aleatoriamente" na superfície do fotocatalisador e reagem com moléculas aceitadoras ou dadoras de elétrons, respectivamente, ou recombina com a liberação de calor. Os portadores de carga fotogerados, livres ou retidos, podem ser sondados por várias técnicas espectroscópicas. Buracos e elétrons aprisionados absorvem luz nas regiões espectrais visíveis e infravermelho próximo (Peiro *et al.*, 2006), enquanto os elétrons livres absorvem nas regiões de infravermelho ou microondas (Martin *et al.*, 1994; Yamakata *et al.*, 2001). Estas absorções permite medir com precisão o intervalo de tempo de processos fotocatalíticos, por meio de espectroscopia de transientes, tais como espectroscopia de absorção transiente (Peiro *et al.*, 2006), espectroscopia transiente de refletância difusa (Yamakata *et al.*, 2001), e medições de condutividade por microondas resolvidas no tempo (Martin *et al.*, 1994). Os processos de contra reação entre o doador oxidado e o elétron, ou receptor reduzido e buraco, podem ocorrer após a transferência inicial de carga, especialmente quando as espécies são fortemente adsorvidas na superfície do fotocatalisador (Peiro *et al.*, 2006). Esses processos, juntamente com as reações características superficiais, ocorrem nas escalas de tempo mostradas na Figura 2.

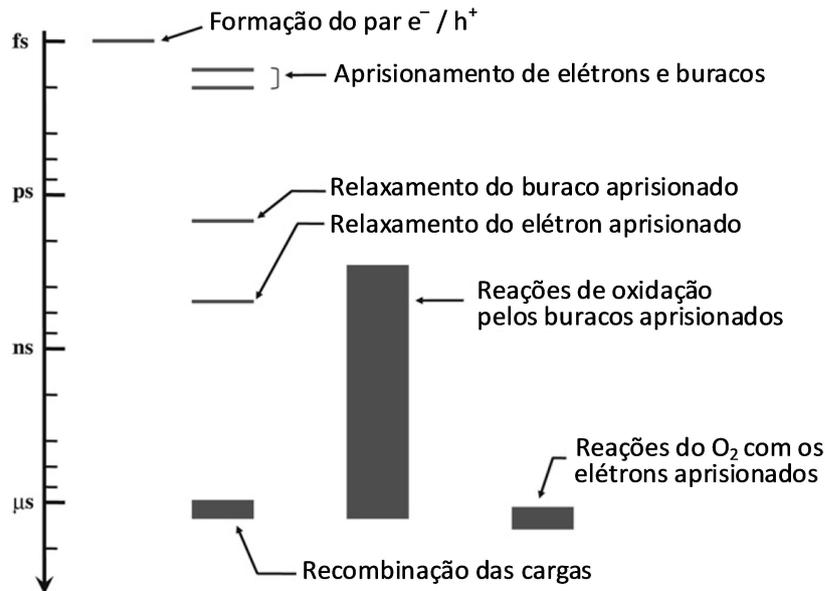


Figura 2 - Escala de tempo na fotocatalise. **Fonte:** Adaptado de Fujishima *et al.* (2008), p. 539 (Fujishima *et al.*, 2008).

1.1.3.4. Armadilhas para os buracos eletrônicos e elétrons

O aprisionamento dos portadores de carga é necessário no processo fotocatalítico para suprimir a recombinação entre eles e aumentar a probabilidade de transferência de carga na interface (Hoffmann *et al.*, 1995). A recombinação pode ser adiada, com uma vida útil na escala de μs em filmes de TiO_2 nanocristalino (Peiro *et al.*, 2006), permitindo que a lenta transferência de carga dos elétrons para oxigênio molecular seja competitivo com a recombinação. A técnica de EPR é frequentemente usada para rastrear elétrons e buracos eletrônicos aprisionados em nanopartículas de TiO_2 após iluminação UV (Berger *et al.*, 2005). À baixa temperatura, os elétrons aprisionados podem ser detectados na forma de Ti^{3+} , e a adsorção de O_2 na superfície do catalisador remove o sinal do Ti^{3+} . Buracos aprisionados também são observados, no entanto, não há consenso sobre a natureza exata das espécies aprisionadoras de buracos: radicais de oxigênio sub-superficiais ligados a hidroxilas de superfície ($Ti-O^{\bullet}-Ti-OH$) (Hurum *et al.*, 2003) oxigênio radicalar superficial ($Ti-O-Ti-O^{\bullet}$) gerado a partir de hidroxilas básica da superfície (Micic *et al.*, 1993), oxigênio radicalar da rede cristalina O^{\bullet} , etc. (Berger *et al.*, 2005).

Medidas de fotoluminescência em nanopartículas de TiO₂ anatase revelaram a presença de quatro armadilhas de elétrons na superfície do catalisador com níveis de energia de 0,4, 0,5, 0,64 e 0,86 eV abaixo da banda de condução, atribuída à presença de vacâncias de oxigênio (Abazovic *et al.*, 2006). As partículas de rutilo apresentam as mesmas armadilhas superficiais que as partículas de anatase, indicando a mesma origem das armadilhas superficiais, ou seja, a presença de vacâncias.

A energia dos buracos aprisionados foi avaliada indiretamente por vários métodos. Lawless *et al.* estudou a reação das partículas de TiO₂ com radicais OH• que foram gerados por pulso radiólise (Lawless *et al.*, 1991). A reação entre o radical OH• e as partículas produziu um buraco aprisionado na superfície da partícula, cujo nível redox foi de aproximadamente 1,3 eV acima da banda de valência.

Dois tipos diferentes de grupos de Ti-OH de superfície foram propostos, a partir de estudos experimentais e teóricos (Fujishima *et al.*, 2008), que desempenham papéis importantes na captura de transportadores de carga, as armadilha de buracos formam grupos radicalares Ti⁴⁺-•OH enquanto as armadilhas de elétrons formam Ti³⁺-OH (Szczepankiewicz *et al.*, 2000).

Estudos teóricos (Di Valentin *et al.*, 2006) apontam que a vacância oxigênio gerou dois estados Ti³⁺ 3d¹ localizados cerca de 1 eV abaixo da banda de condução. Esses estados não foram removidos após a dissociação de moléculas de água formando pares de hidroxilas; em vez disso, os elétrons em excesso na superfície hidroxilada foram aprisionados por dois íons Ti⁴⁺, que foram reduzidos a Ti³⁺. Verificou em seus estudos que os grupos OH não são armadilhas de buracos muito eficientes. Por outro lado, o átomo de Ti do grupo Ti-OH é uma boa armadilha de elétrons. Uma vez que o elétron é preso, o Ti³⁺-OH pode atrair e neutralizar um buraco, isto é, comportar-se como um centro de recombinação. Esses estudos forneceram evidências sobre a contribuição dos grupos Ti-OH na superfície do catalisador, que atuam como armadilhas de elétrons. Para a superfície de TiO₂ hidratado existem pelo menos dois tipos de grupos Ti-OH na superfície: um é o Ti-OH, que são prótons adsorvidos, Ti-OH⁺-Ti, e o outro é o Ti-OH terminal, que são simplesmente íons OH⁻ adsorvidos em nos sítios de Ti⁴⁺ penta coordenado (Boehm, 1971). O primeiro é mais ácido que o segundo, o que leva a diferentes reatividades.

Pode-se considerar dois caminhos para aprisionamento de elétrons em ponte de oxigênios: ou o elétron é preso primeiro e a transferência de prótons segue, ou vice-versa. Como descrito acima, há um consenso que a ligação Ti-OH neutra é o produto final, com o próprio elétron preso no sítio do Ti^{4+} hexa coordenado. Há também evidência de que existe alguma densidade eletrônica nos sítios de Ti^{4+} penta coordenado, uma vez que tanto o superóxido como o peróxido hidrogênio podem adsorver nesses locais. Mais controverso é o papel do grupo $Ti-OH^-$ terminal básico, que foi postulado para aprisionar buracos em alguns trabalhos, mas isso tem sido contestado por outros (Fujishima *et al.*, 2008). Um ponto importante é que, enquanto quase todos os buracos fotogerados são presos em armadilhas, uma grande fração dos elétrons fotogerados está em um estado quase livre, não retido no interior da partícula de TiO_2 (Yamakata *et al.*, 2005). Em trabalho recente Coletto *et al.* verificaram que as vacâncias de oxigênios monoionizadas são os aprisionadores de carga mais eficientes devido a sua versatilidade em aprisionar tanto o buraco eletrônico quanto o elétron fotogerado (Coletto *et al.* 2019).

1.1.4. Aplicação da fotocatalise

Há diversas aplicações para a fotocatalise heterogênea, graças às reações de oxirredução envolvidas. É possível através da fotocatalise, matar micróbios, oxidar quase todos os tipos de materiais orgânicos e poliméricos, e mineralizar essas substâncias com a ajuda do oxigênio molecular. Estas reações ocorrem principalmente na superfície do fotocatalisador ou muito próximo da mesmo.

1.1.4.1. Decomposição de poluentes gasosos - Purificação do ar

Uma das aplicações da fotocatalise é descontaminar, desodorizar e desinfetar o ar interno. Fotocatalisadores, sob iluminação UV e presença de O_2 , podem degradar completamente os substratos orgânicos gasosos em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Dai *et al.*, 2019). No entanto, a taxa de remoção é influenciada por vários parâmetros; estes incluem intensidade de luz, concentração de substrato, pressão parcial de O_2 , umidade, tipo de substrato e etc. Além disso, em muitos casos, a

geração de espécies intermediárias relativamente estáveis reduz a taxa de remoção e até interrompe a reação através do bloqueio dos sítios ativos Sauer (Sauer e Ollis, 1996).

Compostos orgânicos voláteis de baixa concentração (COVs), como formaldeído e tolueno, emitidos a partir de móveis e materiais de construção, pode levar à contaminação do ambiente e gerar problemas de saúde. Além disso, o ar interior das instalações públicas, que está normalmente contaminada com bactérias, fungos, etc., ameaça a saúde dos usuários (Cha *et al.*, 2019). Sistemas de purificação de ar convencionais geralmente são compostos por do tipo filtro para a limpeza do ar poluído. Poluentes acumulam-se nos filtros ativos de carbono, e o filtro se torna saturado com substâncias adsorvidas e perde sua função após um determinado período de uso. O tratamento dos filtros de ar usados pode causar o risco de poluição secundária. Filtros fotocatalíticos de limpeza de ar, no entanto, pode decompor as substâncias orgânicas em vez de acumular e, como resultado, apresentam melhor desempenho do que os convencionais (Ao e Lee, 2004). Além disso, o filtro fotocatalítico pode matar as bactérias que flutuam no ar, fator importante para a purificação do ar no interior dos imóveis (Grinshpun *et al.*, 2007).

Nanopartículas dos fotocatalisadores são revestidas no corpo do filtro com carbono ativo, zeólitos, etc., como co-adsorventes. Os co-adsorventes facilitam a adsorção de COVs no filtro, e garante que nenhum composto gasoso intermediário se difunda na atmosfera ambiente. As substâncias adsorvidas difundem-se na superfície do adsorvente até que atinjam o fotocatalisador e, em seguida, ocorra a fotodecomposição. As espécies oxidantes no fotocatalisador também podem difundir-se na superfície do adsorvente e participar das reações de oxidação lá. Após o uso em longo prazo, o filtro pode ser envenenado por HNO_3 ou H_2SO_4 formado durante a remoção de amônia ou sulfeto de hidrogênio. Em tais caso, o filtro envenenado pode ser regenerado simplesmente lavando com água. Os dispositivos de limpeza de ar disponíveis baseados em filtros fotocatalíticos incluem purificadores de ar, condicionadores de ar, unidades de limpeza de ar para refrigeradores, etc. (Fujishima *et al.*, 2008). Atualmente fotocatalisadores a base de ZnO/SiO_2 , conseguem remover aproximadamente 70% dos gases NOX, enquanto a

remoção de NOX observada para o produto de referência P25 foi limitado a 35% (Pastor *et al.*, 2019).

1.1.4.2. Decomposição de poluentes aquosos - Purificação da água

A maioria dos poluentes orgânicos na água pode ser completamente decomposta e mineralizada na superfície de fotocatalisadores excitados por luz UV; estes incluem alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes (Blanco-Galvez *et al.*, 2007). Enquanto apenas luz UV e O₂ são necessárias para as reações, muitos fatores tais como intensidade de luz, pH, íons presentes, fotocatalisadores, tipos e concentrações de substratos, etc., têm uma grande influência na eficiência do processo de mineralização. Como no sistema sólido-gás, reações fotocatalíticas na água funcionam melhor à temperatura ambiente, e assim não é necessário aquecimento.

Uma das vantagens da fotocatalise para a descontaminação água é que apenas o fotocatalisador (imobilizado ou em suspensão) e luz UV, proveniente da luz solar ou artificial, são necessários no processo fotocatalítico. E portanto, seu custo pode ser menor do que outros tipos de técnicas avançadas de oxidação (UV/O₃; UV/H₂O₂, foto-Fenton). Além disso, não são gerados produtos intermediários tóxicos no processo de descontaminação fotocatalítica; isso faz com que seja muito atraente para despoluir o ambiente aquático, e mesmo para a purificação da água potável. Entretanto, é geralmente aceito que a fotocatalise de TiO₂ é viável apenas para o tratamento de águas residuais que contém contaminantes em concentrações baixas a médias de poluentes, porque possui eficiência relativamente baixa quando o fluxo de fótons ultravioleta é limitado (Blanco-Galvez *et al.*, 2007).

Coletto *et al.* demonstraram que o SrTiO₃ pode formar heteroestrutura com diferentes materiais como TiO₂ e CaO (Coletto *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019) gerando defeitos como vacâncias de oxigênio mono e duplamente ionizadas que aumentam a fototividade do material. Também demonstraram que a espécie que mais contribui com a ação fotocatalítica na descoloração da corante Rodamina B (RhB) foram os buracos eletrônicos (Coletto *et al.*, 2018). Estudos para obtenção de

materiais heteroestruturados de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, com baixa energia de *band gap* possibilitam a utilização do fotocatalisador sob luz visível, o que torna o material atraente para ser utilizado sob iluminação de luz solar (Tian *et al.*, 2013).

1.1.4.3. Decomposição de filmes líquidos e sólidos - Superfícies autolimpantes.

A superfície do fotocatalisador pode decompor substâncias orgânicas com o auxílio da luz ultravioleta. Esta observação sugere a aplicação de fotocatalise como uma nova técnica de "autolimpeza", isto é, uma superfície revestida com fotocatalisador pode manter-se limpa sob iluminação (Fujishima *et al.*, 2008). Esta técnica é obviamente de grande valor, uma vez que pode utilizar energia solar com emissão de radiação ultravioleta leve ou residual de lâmpadas fluorescentes, economizando custos de manutenção e reduzindo o uso de detergentes (Kim *et al.*, 2019; Zhang, Z. G. *et al.*, 2019).

Minabe *et al.* estudaram a decomposição fotocatalítica de monocamadas, multicamadas, e filmes finos de substâncias orgânicas com o propósito do desenvolvimento de superfícies autolimpantes, e verificaram que os compostos exibiram uma cinética de ordem pseudo-zero no estágio inicial das reações. Isso é razoável, já que a efetiva concentração de reagente é alta e pode ser aproximadamente um valor constante. O dióxido de carbono foi o único produto gasoso detectável durante as experiências. As taxas de degradação dos compostos orgânicos depende de seus estados físicos, isto é, se são sólidos ou líquidos. As taxas mais altas de decomposição dos compostos orgânicos líquidos são razoáveis, uma vez que compostos orgânicos no estado líquido podem permanecer em contato físico mais íntimo com a superfície do fotocatalisador do que aqueles no estado sólido (Minabe *et al.*, 2000).

A eficácia das superfícies autolimpantes foi considerada dependente das taxas relativas de descontaminação versus contaminação. O fotocatalisador pode manter a superfície limpa apenas quando a taxa de descontaminação fotocatalítica é maior do que a de contaminação. O efeito de autolimpeza das superfícies de TiO_2 pode ser melhorado com fluxo de água, como o da chuva natural. Embora o número de fótons possa ser insuficiente para decompor manchas adsorvidas, a superfície é

mantida limpa quando a água é fornecida. Assim, o melhor uso de superfícies autolimpantes se dá em materiais alocados no exterior dos imóveis, uma vez que estes materiais podem ser expostos a luz solar abundante e chuva. Tais materiais, incluindo telhas, vidro, revestimento de alumínio, filmes plásticos, tenda, cimento, etc., já são comercializados desde o final dos anos 90 (Fujishima e Zhang, 2006). A mais de uma década a TOTO Ltd., no Japão, fornece aos principais fabricantes de automóveis, vidro tratado com TiO_2 para espelhos (Fujishima *et al.*, 2008).

1.1.4.4. Esterilização fotocatalítica - Superfícies autoesterilizantes

Fotocatalisadores podem matar bactérias em suas superfícies e, portanto, funcionam como superfícies autoesterilizantes, tais materiais são particularmente úteis para hospitais e idosos, onde o controle de bactérias e vírus é importante (Rtimi *et al.*, 2017). Hospitais, hotéis e restaurantes, vêm utilizando telhas, chão e paredes autoesterilizantes a base de TiO_2 (Fujishima *et al.*, 2008). Uma vantagem das superfícies de esterilização fotocatalíticas é que eles operam de forma passiva, isto é, sem a necessidade de energia elétrica ou reagentes químicos, sendo necessário apenas luz e oxigênio. Ao contrário dos agentes antibacterianos químicos, as superfícies dos fotocatalisadores não são venenosas e não resultará em poluição ambiental. Vários estudos demonstram que materiais a base de Ag aumentam a eficiência autoesterilizante dos fotocatalisadores (Piccirillo *et al.*, 2015; Goncalves *et al.*, 2018; Wang, M. L. *et al.*, 2019).

No Brasil temos a empresa Nanox[®], criada em 2004, cujas pesquisas iniciais foram realizadas em nosso grupo de pesquisa, Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC), em São Carlos - SP, que também serviu como incubadora da empresa, que tem entre seus produtos, uma linha antimicrobiana, a NanoxClean, que foi desenvolvida para ser adicionado diretamente no processamento de materiais, com o benefício de torná-los mais higiênicos, criando uma proteção eficiente e natural da barreira antimicrobiana, compatível com materiais como plásticos, tecidos, revestimentos, papéis, tintas entre outros (Nanox, 2019).

1.1.4.5. Hidrofilicidade fotocatalítica - Superfícies antiembaçante.

O embaçamento das superfícies de espelhos e vidro ocorre quando o ar úmido esfria nessas superfícies, formando muitas gotículas. Essas gotículas, com tamanho variando de micrômetro a milímetro, tendem a espalhar a luz ou simplesmente refletir ou refratá-la aleatoriamente. Em todos os casos, a clareza visual é prejudicada drasticamente. Em descoberta acidental, Watanabe e colaboradores observaram que uma superfície de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pode tornar-se extremamente hidrofílica sob iluminação UV (Watanabe *et al.*, 1999). O resultado dessa propriedade é que a água se espalha uniformemente pela superfície. Se a quantidade de água é relativamente pequena, a camada de água torna-se muito fina e evapora rapidamente. Se a quantidade de água é maior, ela forma uma camada semelhante a uma folha que também tem alta clareza visual. Estudos de materiais super hidrofílicos vem sendo desenvolvidos para aplicação em superfícies antiembaçantes (Meethal *et al.*, 2018; Zhang, Y. G. *et al.*, 2019), inclusive na ausência de luz UV (Duan *et al.*, 2018).

1.1.4.6. Biocombustíveis - Obtenção de Hidrogênio

O primeiro registro de obtenção de gás hidrogênio por fotocátálise é do início da década de 1970, em que Fujishima e Honda conseguiram decompor a água, em uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de TiO_2 foi conectado a um eletrodo de platina sob luz UV de comprimento de onda de 190 nm (Fujishima e Honda, 1972). Desde então vários estudos tem sido realizados na busca de produção significativa de H_2 utilizando fotocátálise (Preethi *et al.*, 2017; Wang, M. M. *et al.*, 2019; Yin *et al.*, 2019; Zang *et al.*, 2019). A relevância do tema está no poder energético do hidrogênio e sua importância ambiental. O hidrogênio é, aproximadamente, 5,2 vezes mais energético que o etanol hidratado utilizado como combustível veicular nos postos de combustíveis, 3,5 vezes mais energético que a gasolina com 20% de etanol, utilizada aqui no Brasil, 3,2 vezes mais energético que o óleo diesel e 2,9 vezes mais energético que o Gás Liquefeito do Petróleo (GLP) utilizado como gás de cozinha nas residências, conforme Tabela 1. Ressaltando que essa porcentagem de etanol na gasolina é alterada conforme o período de produção do etanol, chegando

a 27% de etanol (Governo do Brasil, 2015), o que diminui seu poder energético. Portanto o hidrogênio é o combustível de maior poder calorífico.

Tabela 1 - Valor do poder calorífico de alguns combustíveis do cotidiano medidos em condições ambientes, em kJ/g.

Combustíveis	Poder Calorífico (kJ/g)	Número de vezes que o H ₂ é mais energético
Hidrogênio	141,9	—
Etanol Anidro	29,6	4,8
Etanol Hidratado	27,2	5,2
Gasolina	46,9	3,0
Gasolina com 20% de Etanol	40,5	3,5
Óleo Diesel	44,8	3,2
GLP	49,0	2,9

Fonte: Adaptado de SEESP (2014), p. 52 (SEESP, 2014) e Santos e Santos (2005), p. 253 (Santos e Santos, 2005)

Outro ponto extremamente relevante na utilização do hidrogênio como fonte de energia é o fator ambiental. O hidrogênio pode se obtido por fotocatalise heterogênea a partir da água, matéria prima abundante e renovável. E ao ser utilizado como combustível, o produto da reação é água, isto é, o produto gerado além de não ser poluente é essencial à vida e ao mesmo tempo é a matéria prima da fotocatalise para geração de hidrogênio. Ou seja, é um processo cíclico em que o reagente (H₂O) se transforma em produtos (H₂ e O₂) por fotocatalise, e ao serem utilizados como combustível (H₂) e comburente (O₂) se transformam em reagente novamente (H₂O), conforme equações (22) e (23):



1.1.4.7. Biocombustíveis - Obtenção de Biodiesel

O óleo vegetal comestível após sua utilização vira um resíduo poluente se não tiver destino adequado. O despejo de óleo de fritura usado, irregularmente no meio ambiente contamina rios, lagos e compromete a vida nestes habitats. Um litro de óleo pode contaminar 25.000 litros de água (SABESP, 2019). No próprio solo, o lançamento indevido também é prejudicial, causando a proliferação de micro-organismos e danos às plantas. Jogar óleo de fritura nos ralos também provoca entupimentos nas instalações internas e nas próprias redes de coleta de esgotos. Restos de lixo, muitas vezes jogados indevidamente pela população, aglutinam-se com o óleo e formam uma barreira rígida de sujeira. Apesar do óleo de cozinha ser um poluente ao solo e recursos hídricos, o óleo pode ser reciclado e reutilizado como matéria prima na produção de sabão, biodiesel e resinas com elevado valor agregado. A reciclagem do óleo transformando-o em biodiesel gera três tipos de benefícios: a redução do uso de diesel fóssil; a quantidade de resíduos é minimizada; e o óleo de cozinha usado é mantido fora da cadeia alimentar (Ho *et al.*, 2014). O óleo e gordura de cozinha reciclável (OGR) é uma alternativa promissora na produção de biodiesel, não só porque é uma matéria-prima barata, mas também evita a despesa de tratamento de OGR como resíduo (Avellaneda e Salvado, 2011). Além disso, o biodiesel gerado a partir do OGR é de qualidade comparável ao diesel, de origem fóssil (Banerjee e Chakraborty, 2009).

O esgotamento/dificuldade de extração das reservas globais de combustíveis fósseis, juntamente com preocupações sobre as mudanças climáticas globais estão impelindo as nações mundiais a encontrar alternativas viáveis aos combustíveis fósseis, que emitam menos dióxido de carbono na atmosfera (Gombotz *et al.*, 2012). O biodiesel é um combustível renovável (biocombustível) obtido principalmente a partir da transesterificação de triacilgliceróis (ésteres de cadeia longa) com álcoois de cadeia curta (Corro *et al.*, 2013). Os riscos de manipulação, transporte e armazenamento para biodiesel são menores quando comparados aos combustíveis fósseis, e por não possuir compostos aromáticos e enxofre, as emissões nocivas resultantes também são reduzidas. Além disso, o biodiesel resulta em uma melhor combustão que reduz as emissões de fuligem e partículas (Lapuerta *et al.*, 2008; Yuvaraj *et al.*, 2019). O biodiesel e o diesel fóssil possuem viscosidade similar,

entretanto o biodiesel possui as vantagens de ser biodegradável, não inflamável e não explosivo (Yusuf *et al.*, 2011). O ciclo do carbono do biodiesel produz uma redução nas emissões de CO₂ em comparação ao diesel, combustível proveniente do petróleo. Além disso, biodiesel reduz significativamente a quantidade de hidrocarbonetos não queimados quando comparado ao diesel (Li, P. *et al.*, 2019; Subramanian *et al.*, 2019).

O método convencional de produção de biodiesel consiste na utilização de catalisadores homogêneos básicos, como o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH) ou ainda o metóxido de sódio (CH₃ONa). Estas substâncias catalisam a reação de transesterificação entre o óleo de cozinha usado (triacilglicerídeo) e o álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) produzindo o biodiesel (ésteres de cadeia curta) e o glicerol como subproduto. Os catalisadores homogêneos básicos são comumente usados na transesterificação devido a sua maior reatividade e não necessitar de temperaturas elevadas no processo. O rendimento de biodiesel aumenta com a concentração do catalisador, porém, quando os catalisadores básicos são adicionados acima da sua concentração ótima, o rendimento de biodiesel diminui devido à formação de sabão (Mohamad *et al.*, 2017). Na produção convencional de biodiesel há várias desvantagens, como a utilização do hidróxido de sódio, que pode contaminar os produtos, exigindo pós-tratamento significativo de lavagem, pode ocorrer reações paralelas, sendo as principais a formação de alcóxido e água a partir do álcool e do catalisador alcalino utilizado e, em virtude da presença de água, pode ocorrer também saponificação. Ambas reduzem consideravelmente o rendimento do produto desejado e causam problemas nos processos de purificação tanto do biodiesel quanto do glicerol (Demirbas, 2003; Lee e Wilson, 2015; Ullah *et al.*, 2016). Além de não tolerar a água, o processo convencional também é incapaz de converter ácidos graxos livres (AGL) na reação de transesterificação utilizando OGR, matéria-prima barata e de baixa qualidade (Gombotz *et al.*, 2012).

A pesquisa de obtenção de biodiesel por fotocatalise heterogênea é escassa, porém os estudos desenvolvidos apresentaram resultados promissores. Corro *et al.* desenvolveram um método para conversão de ácidos graxos livres em biodiesel utilizando óleo de *Jatropha Curcas*, excesso de metanol e um fotocalisador de

ZnO/SiO₂ excitado por uma fonte de luz UV na faixa de 254 nm. Foram utilizados ZnO e SiO₂ puros como comparativos na obtenção do biodiesel. A relação, em mol, de metanol e óleo foi 12:1 e a quantidade de fotocatalisador 15% em massa do óleo utilizado. A mistura binária ZnO/SiO₂ apresentou uma conversão dos ácidos graxos livres em biodiesel de aproximadamente 96% em 4 horas de reação. O biodiesel produzido no estudo apresentou alta qualidade e ficou dentro dos parâmetros exigidos internacionalmente para a sua utilização e comercialização. As vantagens deste tipo de abordagem estão na facilidade de recuperação do fotocatalisador e na redução de subprodutos formados, o que significa facilidade no tratamento dos efluentes (Corro *et al.*, 2013). O mesmo autor também estudou o catalisador Cr/SiO₂, que apresentou absorção de luz em diferentes comprimentos de onda, inclusive no UV e visível, sendo promissor na utilização de luz solar como fonte de iluminação. (Corro *et al.*, 2017). Em trabalho recente Corro e colaboradores estudaram a produção de biodiesel a partir de ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura, utilizando Ag/CeO₂ como fotocatalisador, e também analisaram o efeito da adição do biodiesel no diesel (Corro *et al.*, 2019).

Mohamad *et al.* obtiveram resultados promissores para a produção de biodiesel a partir de metanol e óleo de palma na proporção de 30:1, em mol, utilizando fotocatalisadores a base de CaO e TiO₂ obtidos por mistura de óxidos, calcinados a 600°C por 5h, sendo a reação de fotocatalise realizada a 65°C variando a porcentagem de catalisador de 0,1 a 2,0% em massa de óleo utilizado e variando o tempo de reação de 30 a 150 min (Mohamad *et al.*, 2017).

1.2. Propriedades dos fotocatalisadores escolhidos nesse estudo.

1.2.1. TiO₂

Entre os fotocatalisadores de óxidos metálicos, o TiO₂, um semicondutor do tipo n, têm sido o mais estudado e é considerado o mais eficiente. A estabilidade do TiO₂ favorece-o como catalisador, pois é estável tanto em meio ácido quanto básico e é resistente à fotocorrosão, e por ser atóxico é adicionado em alimentos e produtos médicos como um agente de coloração. Portanto o TiO₂ é considerado um material seguro para uso em aplicações ambientais, pode ser produzido em grande

escala e seu baixo custo o torna atraente como catalisador. Dentre os semicondutores é o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Estudos experimentais e teóricos têm ilustrado que a atividade catalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores (Zioli e Jardim, 1998). O P25[®], TiO_2 comercial, com relação de 75/25 entre as fases anatase/rutilo, obteve grande sucesso como fotocatalisador, com pureza de 99,5% e partículas nanométricas (21 nm) com área específica de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Ohno et al., 2001; Vicente et al., 2014; Yu et al., 2014). O P25 era produzido pela empresa alemã Degussa, que em 2006 teve todas as ações compradas pela RAG Beteiligungs e foi convertida em uma GmbH (sociedade limitada sob a lei alemã). E em 2007 a empresa passou a se chamar Evonik Industries e continuou produzindo o P25, que atualmente é comercializada pela empresa alemã Merck com rótulo da Sigma-Aldrich, uma vez que em 1975 houve a fusão da Sigma Chemical Company com a Aldrich Chemical Company, gerando a Sigma-Aldrich que em 2015 foi comprada pela empresa alemã Merck. (EVONIK, 2007; MERCK, 2016).

Três diferentes estruturas cristalinas de TiO_2 são conhecidas: rutilo, anatase e bruquita, Figura 3 e Tabela 2, sendo que a forma bruquita pouco é estudada como fotocatalisador (Preethi *et al.*, 2017), e a forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica dentre as três estruturas (Luttrell *et al.*, 2014).

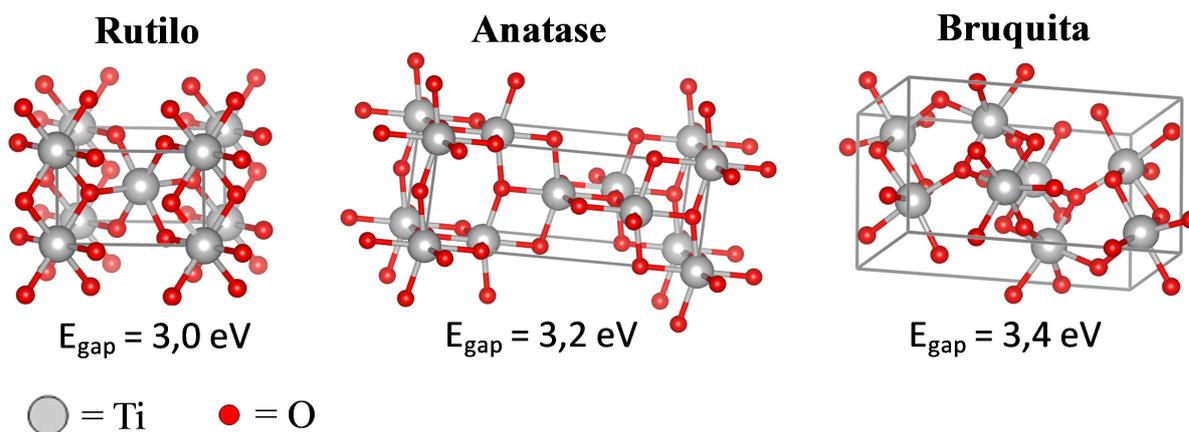


Figura 3 - Três diferentes estruturas cristalinas de TiO_2 e suas energias de *band gap*.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2 - Dados das estruturas cristalinas do TiO₂.

	Rutilo	Anatase	Bruquita
Estrutura	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômico
Parâmetros de Rede (Å)	a = b = 4,5941 c = 2,9589	a = b = 3,7842 c = 9,5146	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Ângulos $\alpha\beta\gamma$ da estrutura (graus)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90.$	$\alpha = \beta = \gamma = 90.$
Volume da célula (Å³)	62,45	136,25	257,38
Densidade (g/cm³)	4,25	3,90	4,12
Grupo espacial	P 42/m n m (136)	I 41/a m d S (141)	P b c a (61)
Número ICSD	9161	9852	31122

Fonte: Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica - ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Estudos buscam compreender a atividade fotocatalítica do TiO₂, comparando a fotoatividade das fases anatase e rutilo na tentativa de explicar a maior fotoatividade da fase anatase frente ao rutilo (Diebold, 2003; Bullard e Cima, 2006; Tao e Batzill, 2010; Batzill, 2011; Pan *et al.*, 2011; Tao *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012; Luttrell *et al.*, 2014). Um dos estudos relaciona a maior atividade fotocatalítica da fase anatase à sua maior energia de *band gap*, que apesar de reduzir o comprimento de onda necessário para excitação dos elétrons da BV para a BC, pode elevar o máximo da banda de condução para níveis de energia mais altos em relação aos potenciais redox das moléculas adsorvidas, o que aumentaria o poder de oxidação e facilitaria a transferência de elétrons do TiO₂ para as moléculas adsorvidas (Batzill, 2011). Essa explicação também foi expandida para explicar as atividades dependentes da orientação da superfície, sugerindo que diferentes superfícies exibem diferentes intervalos de bandas (Pan *et al.*, 2011).

Outros trabalhos relatam que as propriedades da superfície podem desempenhar um papel na adsorção de moléculas e subsequente transferência de carga para a molécula. As propriedades da superfície podem não apenas ser dependentes dos polimorfos, mas podem apresentar considerável diferença para o mesmo material que apresente diferentes orientações da superfície (Wilson Idriss, 2002; 2003) influenciando na atividade fotocatalítica. As propriedades da superfície podem ser subdivididas em (1) efeitos químicos, e de estrutura de coordenação da superfície que controlam a adsorção de moléculas (Diebold, 2003), (2) estrutura eletrônica da superfície limpa (Tao e Batzill, 2010) ou estados induzidos por defeitos e adsorventes (ex.: hidroxila) que podem ser cruciais para aprisionamento e separação de carga na superfície (Tao *et al.*, 2011), (3) interação de moléculas com defeitos superficiais (Liu *et al.*, 2012), e (4) diferenças de potencial da superfície (Bullard e Cima, 2006) que podem afetar a transferência de carga do fotocatalisador para moléculas.

Outros estudos evidenciam que o anatase exibe um *band gap* indireto menor do que o *band gap* direto, enquanto para o rutilo, seu *band gap* é primordialmente direto ou seu *band gap* indireto é muito semelhante ao direto. Os semicondutores com *band gap* indireto geralmente exibem tempos de vida de portadores de carga mais longos em comparação com materiais de *band gap* diretos. Uma vida mais longa do par elétron/buraco no anatase, comparado ao rutilo, seria a provável responsável pela participação dos portadores de carga nas reações de superfície (Xu *et al.*, 2011).

Porém atualmente os trabalhos convergem para a importância do transporte de carga do bulk para a superfície (Luttrell *et al.*, 2014; Coletto *et al.*, 2018) o que pode explicar a diferença de fotoatividade entre rutilo e anatase e as variações de atividades dependentes da orientação cristalográfica do rutilo (Luttrell *et al.*, 2014). A vida útil e a mobilidade do éxciton - par constituído por um elétron num estado excitado e um buraco eletrônico - precisam ser levadas em conta, somente éxcitons que se difundem eficientemente podem alcançar a superfície dentro de sua vida útil. A difusão preferencial de éxcitons ao longo de certas direções cristalográficas tem sido proposta para explicar as dependências da orientação superficial em seu comportamento de oxidação/redução (Giocondi *et al.*, 2007).

1.2.2. CaO

Tem sido estudado fotocatalisadores de CaO puro (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017; Osuntokun *et al.*, 2018; Peralta *et al.*, 2018; Bathla *et al.*, 2019), dopado com íons metálicos e na forma de heteroestrutura (Furusawa *et al.*, 2015; Raizada *et al.*, 2016; Abbas *et al.*, 2017; Mohamad *et al.*, 2017; Ghazali *et al.*, 2019; Coletto *et al.*, 2019). Durante a síntese de CaO, outros compostos, como hidróxido (Ca(OH)_2) e carbonato (CaCO_3), podem ser formados, as quais também exibem atividade fotocatalítica significativa (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017; Osuntokun *et al.*, 2018; Peralta *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019).

O CaO puro, dopado ou em materiais heteroestruturados possui elevada versatilidade fotocatalítica, sendo estudado na descoloração de corante (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017; Osuntokun *et al.*, 2018; Peralta *et al.*, 2018; Bathla *et al.*, 2019; Coletto *et al.*, 2019), produção de biodiesel via transesterificação de óleo de palma (Mohamad *et al.*, 2017) esterificação de ácidos graxos livres (Furusawa *et al.*, 2015; Abbas *et al.*, 2017; Coletto *et al.*, 2019), síntese de compostos orgânicos (Abbas *et al.*, 2017), degradação de drogas (Raizada *et al.*, 2016), degradação de amônia (Shaveisi e Sharifnia, 2018) e degradação óleo de palma (Ghazali *et al.*, 2019).

A atividade fotocatalítica tem sido estudada não apenas utilizando luz ultravioleta (UV) (Abbas *et al.*, 2017; Mohamad *et al.*, 2017; Sanchez-Cantu *et al.*, 2017; Osuntokun *et al.*, 2018; Peralta *et al.*, 2018; Ghazali *et al.*, 2019; Coletto *et al.*, 2019), mas também luz solar (Raizada *et al.*, 2016; Shaveisi e Sharifnia, 2018; Bathla *et al.*, 2019), e diferentes comprimentos de onda, variando desde o UV até o infravermelho próximo (NIR) (Furusawa *et al.*, 2015).

Misturas de CaO e TiO_2 foram usadas por Mohamad *et al.* para obter biodiesel via fotocatalise, resultando em mais de 96% de conversão de óleo em biodiesel (Mohamad *et al.*, 2017). Abbas *et al.* usaram um catalisador heterogêneo CaO/TiO_2 para sintetizar uma ampla variedade de moléculas biologicamente ativas, análogos da vitamina B6, com um rendimento maior que 90%, e biodiesel a partir de ácidos graxos livres, com um rendimento de 97% (Abbas *et al.*, 2017). Diferentes compostos de cálcio, como hidróxido, óxido e carbonato, foram avaliadas como

fotocatalisadores para a degradação da Rodamina 6G (Rh6G). O Ca(OH)_2 é a substância mais fotoativa, com um *band gap* de 5,69 eV. Ele se comporta como um material dielétrico, e sua atividade fotocatalítica foi atribuída à sensibilização indireta do corante Rodamina 6G, Figura 4. A fotoatividade está relacionada à transferência de elétrons do corante para o material dielétrico; isto é, sob irradiação, o corante é excitado e injeta elétrons na banda de condução, que interagem com as espécies adsorvidas na superfície do Ca(OH)_2 , produzindo espécies radicalares que atuam na degradação do corante (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017).

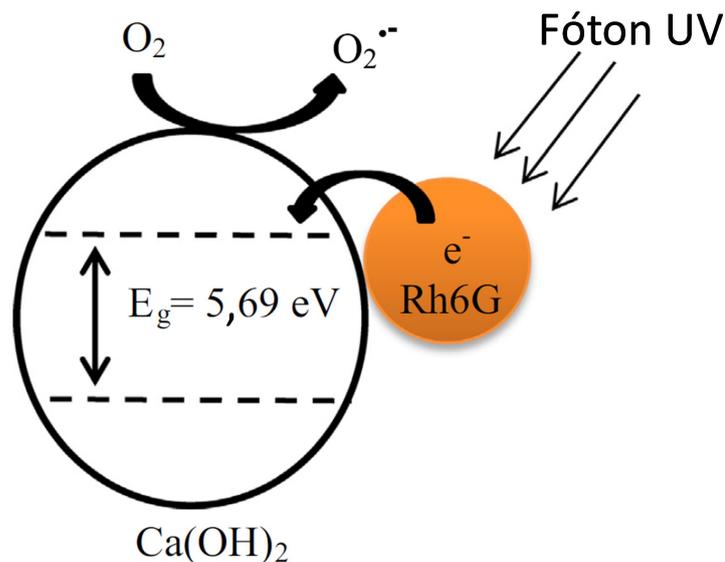


Figura 4 - Diagrama proposto para a fotocatalise da Rh6G. **Fonte:** Adaptado de Sánchez - Cantú *et al.* (2017), p. 81. (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017).

Kouzu *et al.* estudaram o CaO altamente ativado a partir de calcário comercial calcinado, em que ampliaram a superfície do óxido por meio de duas máquinas articuladas. A atividade catalítica foi investigada com base na transesterificação em escala laboratorial do óleo de soja. Em seguida, a transesterificação em escala piloto do óleo de cozinha residual foi realizada com um reator de 150 L com agitação, para verificar a viabilidade industrial do catalisador preparado. Obtiveram um rendimento em escala piloto de transesterificação acima de 95% utilizando 1% e 2% em massa de catalisador, utilizando temperatura de 333 K durante 2,0 h de reação. A energia gerada a partir do glicerol produzido foi 50 vezes maior do que a consumida para a preparação do catalisador (Kouzu *et al.*, 2017).

Bathla *et al.* utilizaram CaO proveniente da decomposição térmica do CaCO_3 separada de água dura, rica em carbonato e verificaram que o CaO obtido após calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ apresentava uma elevada área específica ($35\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). A atividade fotocatalítica na descoloração do corante verde de malaquita sob luz solar foi atribuída à elevada área específica do fotocatalisador. (Bathla *et al.*, 2019). Ghazali *et al.* produziram CaO a partir de conchas de berbigão, que foi dopado com lantânio e utilizado como fotocatalisador, sob luz UV, no tratamento de efluentes de moenda de óleo de palma (Ghazali *et al.*, 2019).

1.2.3. SrTiO_3

Os titanatos são materiais quimicamente e termicamente estáveis que vem sendo estudados nas últimas duas décadas devido a estas propriedades (Cui *et al.*, 2018; Shanbhag *et al.*, 2019). Os materiais que possuem estrutura perovskita exibem uma boa combinação de propriedades elétricas e magnéticas, tornando materiais úteis para aplicações em supercondutores, capacitores, células fotovoltaicas e células solares (Millis, 1998; Pramanik *et al.*, 2019). As características microestruturais, como tamanho de grão e defeitos, desempenham um papel importante na determinação das propriedades das perovskitas (Harrison e Redfern, 2002; Pramanik *et al.*, 2019).

O SrTiO_3 é um óxido do tipo perovskita, em que Sr^{2+} ocupa os vértices em torno do cluster octaédrico $[\text{TiO}_6]$ no centro de um sistema cristalino cúbico (Coletto *et al.*, 2018; Zeng *et al.*, 2018). O SrTiO_3 é tipicamente um semicondutor do tipo n com uma energia *band gap* de aproximadamente 3,2 eV (Zhao *et al.*, 2017); entretanto, seus potenciais de banda eletrônica diferem daqueles do TiO_2 , Figura 5. A Figura 5 ilustra os potenciais redox dos dois óxidos perovskitas utilizados nesse estudo, o SrTiO_3 e o CaTiO_3 , e das fases anatase e rutilo do TiO_2 . Como observado, Figura 5, apesar do anatase e do SrTiO_3 possuírem o mesmo valor de energia de *band gap*, possuem potenciais de redução e oxidação diferentes, o que permite um deslocamento da absorção de energia luminosa e, conseqüentemente, a modulação das propriedades ópticas dos materiais de heterojunção (Amoresi *et al.*, 2018). Para esta perovskita, a banda de valência é predominantemente composta por orbitais O

2p, com uma contribuição menor de orbitais Ti 3d, enquanto a banda de condução é composta principalmente de orbitais Ti 3d e orbitais 3d do Sr com elevadas energias (Drozd e Kolezynski, 2017).

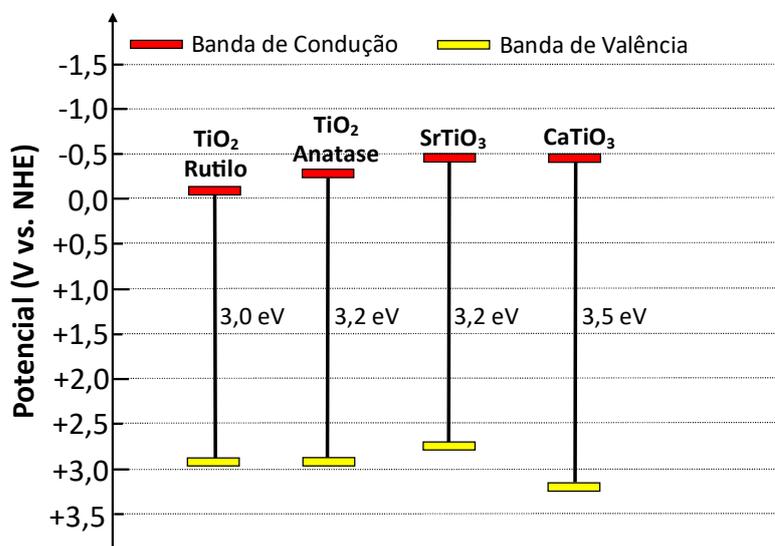


Figura 5 - *Band gap* de alguns fotocatalisadores em relação ao potencial redox, medidas em pH 7. **Fonte:** Adaptado de Ola e Maroto-Valer (2015); Meng *et al.* (2016); Shi *et al.* (2017) e Ishihara Sangyo Kaisha (2019)

Luo *et al.* (Luo *et al.*, 2018) avaliaram a terminação da superfície nos sítios Ti e Sr para a estrutura de SrTiO₃ e relacionaram-nas com a atividade fotocatalítica de redução de CO₂. Eles observaram distorções estruturais de superfície e alta atividade de fotorredução na terminação da superfície do Ti. Kato e Kudo (Kato e Kudo, 2002) observaram que transições eletrônicas entre buracos na BV e íons dopantes, que possuem comportamento fotoluminescente, ocorrem mais facilmente no ambiente químico da BV de SrTiO₃ do que no TiO₂. Isso sugere que o ambiente químico em torno do Ti⁴⁺ é propício à fotoatividade e que a perovskita SrTiO₃ promove as transições eletrônicas (Kato e Kudo, 2002; Luo *et al.*, 2018).

Trabalhos recentes tem mostrado que o SrTiO₃ modificado se apresenta promissor na utilização como fotocatalisador. Jia *et al.* estudaram fotocatalisadores de SrTiO₃ dopados com níquel e lantânio, obtendo elevada porosidade do material, que resultou em uma performance superior ao SrTiO₃ comercial na fotodegradação do corante verde de malaquita sob luz visível (Jia *et al.*, 2019). O efeito do acoplamento interfacial em nanocompósitos de g-C₃N₄/SrTiO₃ para evolução de H₂

sob irradiação de luz visível foi estudado, verificou-se a formação de uma heterojunção na interface, que favoreceu a transferência de elétrons e a separação dos portadores de carga, melhorando a atividade fotocatalítica de evolução do H₂ (Luo *et al.*, 2019). Heterojunção do tipo *core-shell* de Co_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄/SrTiO₃ apresentaram elevada porosidade, melhorando a atividade fotocatalítica de degradação de corantes sob luz visível (Thomas e Alexander, 2019). Nanocompósitos de Bi₂₄O₃₁Br₁₀/SrTiO₃ foram preparados por decoração da superfície de SrTiO₃ por microesferas de Bi₂₄O₃₁Br₁₀ do tipo couve-flor. A melhora na atividade fotocatalítica de degradação do alaranjado de metila sob luz solar simulada foi atribuída a heterojunção que promoveu a separação dos portadores de carga e gerou armadilhas de espécies ativas, buraco eletrônico e radical superóxido (O₂^{•-}) (Xia *et al.*, 2019).

Estudo teórico sobre o SrTiO₃ dopado com Si apontam que o composto teria redução de energia de *band gap* para 2,08 eV podendo ser ativado por luz visível. (Liu *et al.*, 2019). Cálculos teóricos foram realizados para estudar as estruturas interfaciais e eletrônicas dos clusters Ni_n (n = 1 a 4) e (NiO)_n (n = 1, 2 e 4) adsorvidas nas superfícies (100) do SrTiO₃ com diferentes terminações. E verificou-se que um único átomo de Ni adsorve preferencialmente na superfície do TiO₂ porque se formam mais ligações interfaciais. Vários átomos de Ni tendem a segregar na superfície de SrO, mas espalham-se na superfície do TiO₂. Adsorções de (NiO)_n nas terminações SrO- e TiO₂- são energeticamente favoráveis. Os estados derivados (NiO)_n se sobrepõem à banda de valência da superfície (100) do SrTiO₃. Uma vez que os elétrons são excitados da BV para a BC do SrTiO₃ sob irradiação de luz, os buracos resultantes têm a possibilidade de migrar para o cluster de modo que os pares elétrons/buracos na superfície de SrTiO₃ sejam separados, o que pode melhorar o desempenho fotocatalítico (Wang, M. M. *et al.*, 2019).

1.2.4. CaTiO₃

O CaTiO₃ é um semiconductor do tipo n (Meng *et al.*, 2016) com estrutura perovskita de fórmula ABO₃ de estrutura cristalina estável (Sun *et al.*, 2010), com valor de *band gap* que pode variar de 3,8 a 4,38 eV (Krause *et al.*, 2015), porém

estudos recentes apontam que o valor do *band gap* é de aproximadamente 3,5 eV (Meng *et al.*, 2016; Shi *et al.*, 2017). O CaTiO_3 vem sendo estudado com diferentes modificadores, a fim de melhorar suas propriedades físico-químicas, Shanbhag *et al.* estudaram o CaTiO_3 revestido com SiO_2 , e observaram que os espectros de emissão fotoluminescente exibiram forte emissão nas regiões do laranja e vermelho (Shanbhag *et al.*, 2019). O CaTiO_3 dopado com Cr foi sintetizado como material de revestimento, isto é, tinta, por exibir alta refletância de NIR, diminuindo absorção de radiação e conseqüentemente o calor (Zou *et al.*, 2019). O CaTiO_3 associado ao ácido húmico consegue sequestrar o U (VI), além de inibir a redução de U (VI) para U (IV) em pH baixo sob condição ambiente (Lu *et al.*, 2019).

Noor *et al.* (Noor *et al.*, 2017) e Luo *et al.* (Luo *et al.*, 2015) relataram as propriedades elásticas, eletrônicas, ópticas e termoelétricas do titanato de cálcio (CaTiO_3) usando a teoria funcional da densidade. O aumento da temperatura resultou no aumento linear da condutividade elétrica. Isso foi atribuído à excitação térmica de elétrons na banda de valência. A hibridização do oxigênio 2p e do titânio 3d aumentou a ferroeletricidade do CaTiO_3 (Luo *et al.*, 2015). A condutividade elétrica do CaTiO_3 está relacionada a formação de uma vacância de oxigênio duplamente ionizada e a remoção de oxigênio da rede para a fase gasosa (Balachandran *et al.*, 1982). Através de cálculos teóricos Pramanik *et al.* verificaram as orientações cristalográficas que favorecem as transformações da fase cúbica para ortorrômbica e de tetragonal para ortorrômbica, do CaTiO_3 (Pramanik *et al.*, 2019).

O CaTiO_3 também vem sendo estudado como fotocatalisador, sendo sintetizado na forma de nanocubos por rota hidrotérmica a partir do P25 como fonte de titânio, tendo sua superfície decorada com nanopartículas de Au, por uma redução fotocatalítica da solução de HAuCl_4 . Comparados aos nanocubos de CaTiO_3 puros, os que foram decorados com ouro apresentam aumento da absorção de luz visível, aumento da densidade de fotocorrente, diminuição da resistência à transferência de carga, diminuição da intensidade da PL, bem como aumento do desempenho fotocatalítico da degradação da RhB sob irradiação de fontes de luz mais fortes (luz solar simulada, luz UV e luz visível). A amostra decorada com Au degradou 99,6% da RhB sob irradiação solar simulada em 120 min de reação

fotocatalítica. O mecanismo fotocatalítico melhorado dos compósitos de Au/CaTiO₃ foi explicado pela separação eficiente de pares e⁻/h⁺ fotoexcitados devido à transferência de elétrons do CaTiO₃ para o Au presente nos nanocubos, e o aumento da absorção de luz visível devido ao efeito do campo eletromagnético causado pela ressonância plasmônica na superfície do Au nos nanotubos. O campo eletromagnético causado poderia estimular a geração e a separação de pares dos portadores de carga no CaTiO₃ (Yan *et al.*, 2019).

CaTiO₃ dopados em Eu³⁺ e Ni foram sintetizados por um método de reação sol-gel com diferentes solventes, exibindo elevada emissão de fotoluminescência no vermelho, devido ao Eu³⁺, e atividades fotocatalíticas mais altas para a degradação do tolueno, quando comparadas com a peroviskita CaTiO₃/Eu³⁺, sem Ni. A melhoria da degradação fotocatalítica do tolueno foi atribuída ao menor valor de energia de *band gap* do fotocatalisador, devido à presença do Ni (Park, 2019). Heterojunções de CaTiO₃/TiO₂ foram obtidas através de método hidrotermal e exibiu um aumento em mais de 5 vezes na atividade para a redução fotocatalítica de CO₂, quando comparado ao TiO₂. Essa melhora foi atribuída às estruturas de bandas do cristal, e o contato íntimo da heterojunção para a separação eficiente de pares de elétrons e buracos fotogerados, e também à basicidade superficial dos compósitos CaTiO₃/TiO₂ que facilitou a adsorção e ativação de CO₂ para sua conversão (Lin *et al.*, 2019). Nanocompositos de CaTiO₃ modificados com CdSe (Han *et al.*, 2018) e com g-C₃N₄ (Pan *et al.*, 2018) vem sendo estudado como fotocatalisador na produção de hidrogênio.

1.3. Heteroestruturas

Heteroestrutura ou heterojunção é um cluster formado pela junção de duas fases cristalinas podendo ser ambas de mesma composição química ou composições diferentes. Na interface das fases cristalinas pode ocorrer estresse, distorção da rede, devido à diferença entre os parâmetros de rede das estruturas cristalinas precursoras (Freitas *et al.*, 2019). Pode também ocorrer vacâncias de cátion, e/ou de ânions, no caso de óxidos podem ser vacâncias de oxigênio do tipo neutra (V_O^x), mono ionizadas (V_O^{\cdot}) e/ou duplamente ionizadas ($V_O^{\cdot\cdot}$) (Amoresi *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019). Enquanto nos materiais dopados os

defeitos estão principalmente no bulk do material, nas heteroestruturas os defeitos aparecem também na superfície dos materiais favorecendo as reações na interface do material, como é o caso da fotocatalise.

A interface entre os materiais que formam a heterojunção atua como região de transportadores de carga gerando uma sinergia que resulta na alteração das propriedades elétricas, ópticas e magnéticas do material conforme a estrutura de bandas das fases presentes, Figura 6 (Kumar *et al.*, 2017; Coletto *et al.*, 2018; Freitas *et al.*, 2019). Heterojunções de óxidos semicondutores indicam propriedades inovadoras, tais como sensoras, ferroelétricas, revestimentos contra corrosão, conversores de luz (células solares) e fotocatalíticas (Han *et al.*, 2017).

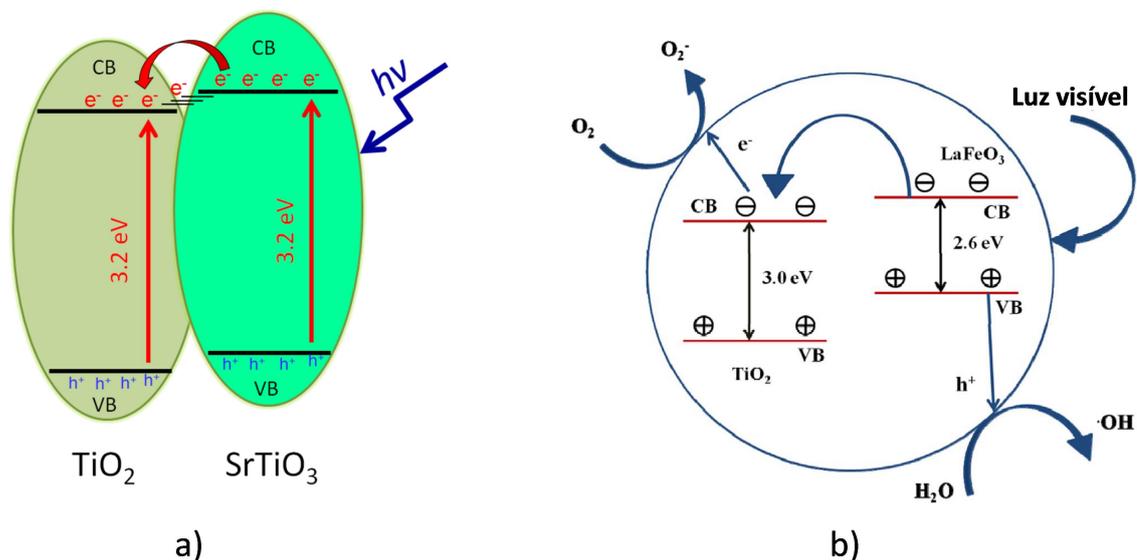


Figura 6 - Diagrama esquemático das bandas de valência e condução dos materiais que compõem as heteroestruturas, indicando as transferências de cargas entre os materiais: **a)** $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ **b)** $\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2$. **Fonte:** Adaptado de Coletto *et al.* (2018), p. 20335 (Coletto *et al.*, 2018) e Kumar *et al.* (2017), p. 32 (Kumar *et al.*, 2017).

A heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ aplicada à fotocatalise é promissora na degradação de poluentes. Esta heteroestrutura apresentou maior eficiência fotocatalítica na descoloração de corante sob luz UV, comparada aos seus componentes individuais, TiO_2 e SrTiO_3 . Nesta heteroestrutura dois parâmetros importantes para a eficiência fotocatalítica foram observados: i) a transferência de carga efetiva na interface sólido-sólido é mais importante que as espécies químicas adsorvidas na superfície das partículas, ii) as vacâncias de oxigênio monoionizadas

favoreceram a atividade fotocatalítica (Coletto *et al.*, 2018). Outras heteroestruturas como $\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2$ apresentam atividade fotocatalítica, sob luz visível, superior aos seus precursores por inibir a recombinação entre o par de elétron fotoinduzido e buraco eletrônico, o LaFeO_3 apresenta valor de energia de *band gap* que permite excitar os elétrons da BV para a BC utilizando luz visível, como o LaFeO_3 possui maior potencial de oxidação, transfere esses elétrons excitados para a BC do TiO_2 , (Kumar *et al.*, 2017).

Heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ com morfologia do tipo de nanofolha, na qual planos cristalinos (001) do TiO_2 são expostos para o crescimento do SrTiO_3 indicou aumento na atividade fotocatalítica comparado as nanoestruturas de TiO_2 (Yue *et al.*, 2014). Na produção de hidrogênio a multi-heterojunção $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{PbS}$ mostra-se como um promissor fotoânodo, no qual o eletrodo produziu uma taxa de hidrogênio aceitável devido a elevada área específica - necessária para absorção de luz e transporte de massa para a reação fotoeletroquímica. Neste caso a heterojunção facilitou a rápida transferência e separação dos portadores de cargas fotogeradas (Wang, R. N. *et al.*, 2019). Han *et al.* produziram um material promissor no revestimento de metais contra corrosão a partir da heterojunção p-n de NiO/TiO_2 , que promoveu a separação dos elétrons fotogerados e buracos eletrônicos criando um efeito de proteção fotocatódica no aço inoxidável estudado (Han *et al.*, 2017).

Materiais heteroestruturados como NiO/WO_3 (Bao *et al.*, 2014), CuO/SnO_2 (Bai *et al.*, 2016), NiO/ZnO (Kaur *et al.*, 2016) também vem sendo estudados como sensores para os gases NO_2 , CO e acetona, respectivamente. As heteroestruturas indicaram resposta mais rápida, maior sensibilidade e melhor seletividade comparadas aos seus precursores. Estudos sobre células solares capazes de captar e converter a luz solar em energia elétrica tem indicado que a presença de heterojunção melhora os resultados. Nesses dispositivos as camadas da heteroestrutura atuaram em diferentes papéis desde a absorção de luz (Rosário *et al.*, 2019) a transferência de carga (Yu *et al.*, 2019). Propriedades magnéticas também podem ser aprimoradas com heterojunções, a exemplo dos filmes finos heteroestruturados de $\text{LaFeO}_3/\text{BiFeO}_3$, nos quais as heteroestruturas obtiveram melhor polarização remanescente, menor densidade de corrente e alta permissividade dielétrica em consequência do crescimento do LaFeO_3 sobre BiFeO_3

(LaFeO₃/BiFeO₃). Tais características estão correlacionadas à menor desordem estrutural e menor estresse bidimensional no plano do filme (Ranieri *et al.*, 2016). Portanto, diversas propriedades dos materiais, relacionada à diferentes aplicações, podem ser melhoradas pelo acoplamento entre duas fases com a formação de heteroestruturas.

Optou-se no presente trabalho em sintetizar heteroestruturas por rota sol-gel, por ser um método eficiente, simples e rápido, o método sol-gel parte de uma suspensão de um dos óxidos, em que se cresce outro óxido sobre essa matriz. No entanto, alguns parâmetros devem ser avaliados para que o sinergismo estrutural entre as duas fases aconteça, e conseqüentemente a interface ocorra de modo eficaz. A formação de uma heteroestrutura, isto é, um único cluster constituído por materiais heterogêneos, depende dos parâmetros de rede das fases constituintes, estes devem ser semelhantes (Freitas *et al.*, 2019). A Tabela 3 ilustra os parâmetros de rede dos óxidos utilizados nesse trabalho.

Tabela 3 - Dados das estruturas cristalinas dos materiais utilizados nesse estudo.

	Rutilo	Anatase	CaO	CaTiO₃	SrTiO₃
Estrutura	Tetragonal	Tetragonal	Cúbica	Ortorrômbico	Cúbica
Parâmetros de Rede (Å)	a = b = 4,5941 c = 2,9589	a = b = 3,7842 c = 9,5146	a = b = c = 4,812	a = 5,4642 b = 5,4804 c = 7,7452	a = b = c = 3,905
Ângulos da estrutura (graus)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Volume da célula (Å³)	62,45	136,25	111,42	231,94	59,55
Densidade (g/cm³)	4,25	3,90	3,34	3,89	5,12
Grupo espacial	P 42/m n m (136)	I 41/a m d S (141)	F m -3 m (225)	P b n m (62)	P m -3 m (221)
Número ICSD	9161	9852	60199	74215	65088

Fonte: Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica - ICSD.

Zou *et al.* avaliaram a formação da heteroestrutura de NiO crescendo sobre o CeO₂, e obtiveram a mais efetiva heteroestrutura para o crescimento do NiO (200) com distância interplanar de 0,20 nm sobre o CeO₂ (220) de distância interplanar de 0,19 nm. Para outras direções do CeO₂ como (111) com distância de 0,31 nm ou (200) de 0,26 nm a formação da heteroestrutura não se mostrou efetiva. Isto porque a menor energia de ativação de cristalização favorece o crescimento entre as fases cristalinas com orientação do plano que possui maior semelhança entre as distâncias interplanares (Zou *et al.*, 2015). Entretanto ao avaliar um método de síntese físico, no qual é utilizado alta energia térmica com variação na pressão de síntese, o crescimento pode ocorrer entre fases distintas ou com grandes diferenças nos parâmetros de rede (Cichetto *et al.*, 2017).

A formação da heteroestrutura SrTiO₃/TiO₂ é facilitada graças aos seus parâmetros de rede semelhantes, 0,38 nm e 0,39 nm, respectivamente. O titanato de estrôncio, SrTiO₃, é um óxido com estrutura cristalina do tipo perovskita, cúbico com parâmetros de rede iguais a 0,39 nm, número de coordenação 12 para o Sr e 6 para o Ti. Forma clusters do tipo de [SrO₁₂] e [TiO₆], respectivamente, Figura 7a. O dióxido de titânio, TiO₂, possui fase anatase (tetragonal I41/amd) com parâmetros de rede (a = b = 0,38 nm; c = 0,95 nm), que formam clusters do tipo [TiO₆], Figura 7b. E assim há formação heteroestrutural do TiO₂ sobre o SrTiO₃, Figura 7c, por método químico (Freitas *et al.*, 2019). Tanto o TiO₂ quanto o SrTiO₃ apresentam energia de *band gap* de 3,2 eV, diferenciando-se pelo potencial de redução. Para a perovskite SrTiO₃, a banda de valência é predominantemente composta de orbitais p do O, com menor contribuição de orbitais d do Ti, enquanto a banda de condução é composta principalmente de orbitais d do Ti e orbitais d de Sr em mais alta energia (Yue *et al.*, 2014), no qual estas características podem ter intrigantes propriedades com os acoplamentos dos orbitais do TiO₂ que são constituídos na BV por orbitais p do O e na BC por orbitais d do Ti (Sambrano *et al.*, 2003).

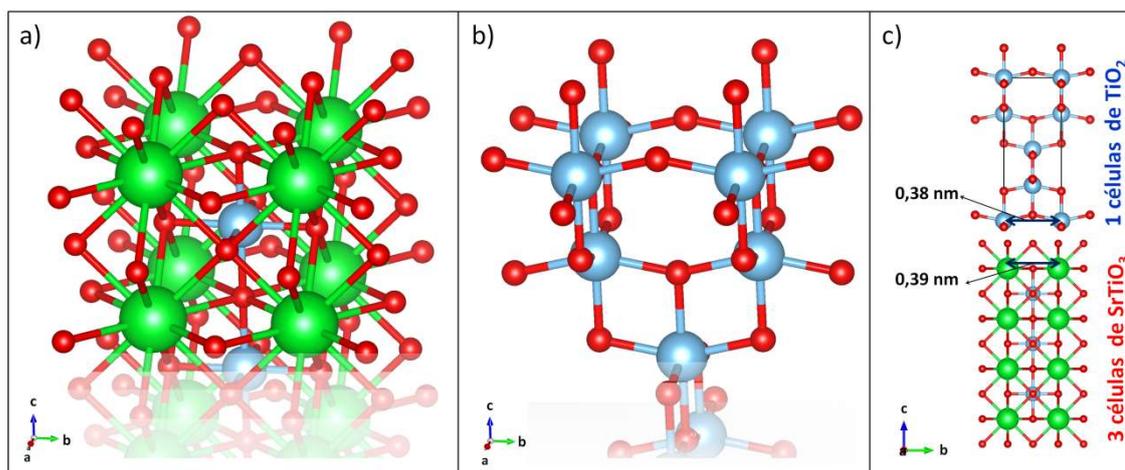


Figura 7 - Estruturas geométricas do: **a)** SrTiO_3 , **b)** TiO_2 e **c)** $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$. As esferas de cor verde, azul e vermelha representam os átomos de Sr, Ti, e O, respectivamente. Em **c)** é ilustrado o crescimento de uma célula unitária anatase do TiO_2 sobre três células unitárias do SrTiO_3 no eixo c. **Fonte:** Freitas *et al.* (2019), p. 97 (Freitas *et al.*, 2019)

Conforme o tipo de aplicação a que se destina o material, deve-se selecionar as propriedades físico-químicas a serem obtidas nas heteroestruturas. Por exemplo, para aplicação fotocatalítica são requeridos defeitos que promovam a transferência dos portadores de carga do bulk para a superfície mantendo elétrons/buracos (e^-/h^+) separados o maior tempo possível evitando a recombinação dos éxcitons – par constituído pelo elétron fotogerado e o buraco eletrônico. Esta característica aumenta o tempo disponível para que ocorram as reações de oxirredução fotocatalítica. Neste caso, também é desejado que as heteroestruturas possuam elevada área específica, pois a reação fotocatalítica se processa na interface entre o catalisador sólido e o meio reacional, geralmente líquido. No caso da aplicação das heterojunções como sensor de gás, além da elevada área específica uma propriedade que vem se mostrando importante é a formação de uma junção p-n, denominada região de depleção, formada por semicondutores do tipo n e do tipo p na interface das fases cristalinas entre os portadores de carga e^- e h^+ (Bao *et al.*, 2014; Bai *et al.*, 2016).

1.4. Técnicas empregadas: teoria e utilização.

1.4.1. Síntese pelo Método Químico dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)

O método Pechini é uma ferramenta muito útil para a obtenção de pós cerâmicos uma vez que é possível por este método controlar parâmetros como composição e temperatura, garantindo uma maior homogeneidade dos componentes. Os óxidos, TiO_2 , SrTiO_3 e CaO , puros, utilizados no presente trabalho, foram sintetizados pelo método Pechini. A patente original do método Sprague Electric Company, 1967, descreve a formação de uma resina polimérica, obtida por poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidroxicarboxílicos e um polihidroxiálcool (Sprague Electric Company, 1967). O processo de formação do citrato metálico e posteriormente do polímero que se forma quando adicionado etilenoglicol ao citrato metálico é ilustrada pela Figura 8.

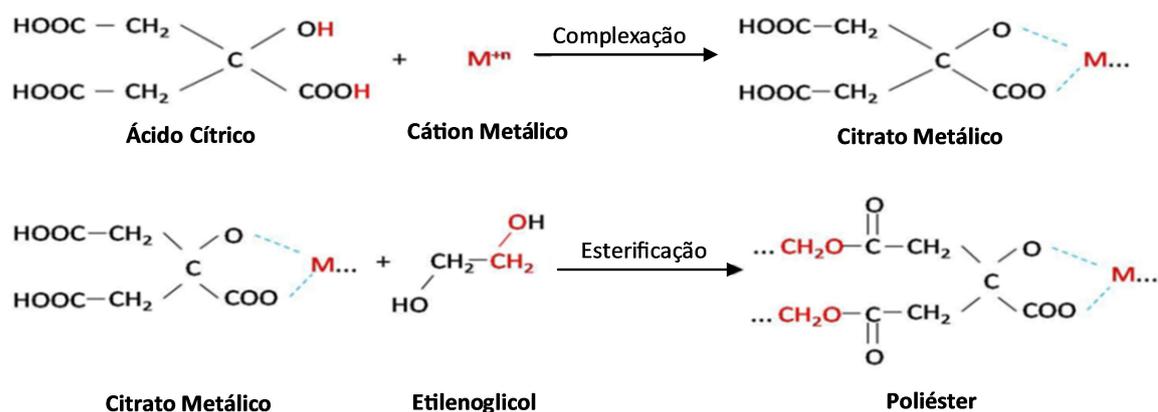


Figura 8 - Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol. **Fonte:** Adaptado de Lee *et al.* (2003), p. 2627 (Lee *et al.*, 2003).

1.4.2. Síntese pelo Método sol-gel para obtenção de heterojunções

Processo sol-gel refere-se a uma rota de síntese de materiais em que ocorre uma transição do sistema sol, de partículas de tamanho coloidal com dimensão entre 1 e 100 nm, para um sistema gel, que pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias

poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. (Alfaya e Kubota, 2002). O método sol-gel favorece a interação entre a fase matriz e os modificadores formando compostos homogêneos. (Brown *et al.* 2017). As heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$, $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ e $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ foram sintetizados por método sol gel, sendo a matriz nas duas primeiras estruturas o SrTiO_3 e na terceira o CaO .

1.4.3. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da amostra, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (Canevarolo, 2017). A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos dos porta-amostras e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno (Canevarolo, 2017). A técnica de TG/DTA possibilitou identificar e quantificar o CaCO_3 e Ca(OH)_2 formados nos fotocatalisadores à base de CaO .

1.4.4. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos por Roentgen no final do século XIX. Ao estudar a radiação proveniente de tubos de raios catódicos, Roentgen observou a emissão de raios penetrantes de natureza desconhecida. Mais tarde se verificou que os raios X nada mais são do que radiação eletromagnética de comprimentos de

onda de 0,1 a 100 Å, o que os torna propícios para sondar a estrutura do material ao nível de distâncias Interatômicas. Na produção de raios X, um filamento é aquecido pela passagem de uma corrente que emite elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial de 20 a 30 kV entre o filamento (o cátodo) e um eletrodo de Cobre (o ânodo) no vácuo. Ao atingir o ânodo de cobre os elétrons são freados bruscamente, emitindo radiação e ionizando os átomos de cobre. O espectro dos raios X produzidos apresenta uma componente contínua correspondente a radiação de freamento dos elétrons, e uma componente discreta correspondente à desexcitação dos níveis eletrônicos internos dos átomos de Cu. Nos processos de colisão, os elétrons incidentes podem arrancar elétrons dos átomos do meio, produzindo íons ou átomos excitados. Durante o processo de recombinação ou desexcitação, ocorre a emissão de fótons característicos do material, correspondentes a transições entre níveis atômicos. Quando o elétron arrancado pertence a uma camada atômica profunda, um fóton é emitido com energia na faixa correspondente a raios X, por ocasião da reocupação da camada. (Richtmyer *et al.*, 1955)

A técnica de Difração de Raios X está baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno determinou-se a relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ , e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfazem á relação de Bragg (Saavedra, 2001)

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (24)$$

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre os planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente. Na análise de DRX a amostra é disponibilizada no equipamento para incidência de radiação monocromática proveniente de um tubo de raios X, geralmente $K\alpha\text{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$, caso haja uma interferência construtiva entre as ondas difratadas na amostra em um determinado ângulo haverá o aparecimento de um pico de difração. O resultado da técnica é apresentado na forma de um difratograma, que pode ser utilizado para comparação com uma amostra de referência ou em banco de dados para análise qualitativa ou para realização de cálculos baseados nas intensidades dos picos para análise

quantitativa ou ainda para realização de cálculos baseados nas posições dos picos para caracterização estrutural. A caracterização por DRX foi fundamental para verificar as fases cristalinas presentes nos fotocatalisadores, ter uma estimativa da concentração destas fases e também uma estimativa do tamanho do cristalito.

1.4.5. Espectroscopia de Refletância Difusa por UV/Vis/NIR (UV/Vis/NIR DRS).

Segundo as teorias discutidas por Wendlant e Hecht (1966) a reflexão da radiação sobre uma superfície pode ser de dois tipos: especular (espelho) e difusa. A reflexão especular ocorre em superfícies lisas ou polidas e pode ser definida pela lei de reflexão de Fresnel. Neste tipo de processo os ângulos de incidência e de reflexão são idênticos e não há transmissão da radiação através da superfície (Wendlant e Hecht, 1966). Ao contrário da reflexão especular, a reflexão difusa acontece em superfícies foscas ou opacas e ocorre por reflexões múltiplas a partir das superfícies das partículas que constituem o meio. A reflexão difusa compreende um processo complexo que ocorre quando a radiação penetra em um substrato sólido. Parte desta radiação retorna à superfície do substrato, ocorrendo também dispersão múltipla e absorção parcial da radiação pelas partículas que constituem o substrato sólido (Wendlant e Hecht, 1966). A refletância (R) é dada pela equação (25):

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (25)$$

Em que:

R é a radiação refletida (refletância);

I_0 é a intensidade da radiação incidente;

I é a intensidade da radiação refletida.

Os valores de R variam entre 0 e 1 e são normalmente expressos em termos de refletância percentual R(%). Considera-se R igual a 1, 100% de refletância, quando o sinal de refletância é igual ao da radiação incidente, condição que pode ser conseguida utilizando um padrão de refletância máxima, geralmente pastilhas de BaSO₄ e MgO (Wendlant e Hecht, 1966).

Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever, em termos quantitativos, a intensidade da radiação refletida difusamente (Skoog *et al.*, 2014). A teoria de Kubelka-Munk (Wood e Strens, 1979; Amoresi *et al.*, 2018) é o modelo mais aceito, equação (26):

$$E_{\text{gap}} = \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2.R} \right] \cdot h\nu \right\}^{\frac{1}{n}} \quad (26)$$

Em que:

E_{gap} é a energia de *band gap*

R é a Refletância difusa

h é a constante de Planck (eV.s)

ν é a frequência (Hz)

n é um número racional, para *band gap* direto ($n=1/2$) e para *band gap* indireto ($n=2$).

O espectrofotômetro de UV/Vis com módulo de Refletância Difusa fornece a refletância em porcentagem em função do comprimento de onda utilizado na análise, bastando dividi-la por 100 para obter a refletância absoluta. Enquanto $h\nu$ pode ser obtido pela dedução da relação de Planck-Einstein:

$$E = h \cdot \nu \quad (27)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (28)$$

substituindo equação (28) na equação (27):

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (29)$$

$$E_{\text{gap}} = \frac{1239,841874 \text{ eV.nm}}{\lambda} \quad (30)$$

Em que:

λ é o comprimento de onda utilizado (nm)

E_{gap} é a energia de *band gap* (eV)

h é a constante de Planck ($4,13566733 \times 10^{-15}$ eV.s)

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,99792458 \times 10^{+17}$ nm/s)

ν é a frequência (Hz)

Através das análises de UV/Vis com módulo de Refletância Difusa e aplicação da teoria de Kubelka-Munk, foi possível quantificar o valor de energia de *band gap* das amostras sintetizadas.

1.4.6. Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis)

A teoria ondulatória da radiação eletromagnética explica muitos fenômenos óticos, como a reflexão, a refração e a difração. Entretanto, há casos em que é conveniente considerar que a radiação é constituída de partículas portadoras de energia, os fótons, que possuem uma energia (E), que está relacionada à frequência da radiação, equações (27) a (29). A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, equação (29). Radiações eletromagnéticas das regiões UV/Vis apresentam comprimentos de onda entre 40 nm a 700 nm, com energia suficiente para promover rotação, vibração e transições eletrônicas em espécies absorventes. Somente radiações ultravioleta com λ menor que 250 nm são suficientemente energéticas para quebrar ligações químicas. Em espectrometria UV/Vis, somente radiações com λ maior que 200 nm encontram aplicações práticas, visto que radiação com comprimentos de onda menores pode ser absorvida pela água ou por outras espécies presentes no ar. Desta forma, espectrômetros para medidas abaixo de 200 nm requerem sistemas óticos purgados para a remoção destas espécies absorventes. A absorção de radiação na região do visível é responsável pela coloração das soluções. Utilizando-se o conceito de cores complementares, é possível deduzir a região do espectro na qual ocorre absorção de radiação pela cor que a solução apresenta. (Bergamin *et al.*, 2010)

Pela lei de Lambert-Beer, quando um feixe de radiação de comprimento de onda definido e de intensidade (I_0) incide sobre uma amostra, uma parte desta energia é absorvida (I_a), uma parte é transmitida (I_t) e outra é refletida ou espalhada (I_r), conforme equação (31).

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (31)$$

Sob o ponto de vista instrumental, I_r pode ser mantido constante (ou mesmo compensado) fixando-se as condições de medida evitando a presença de sólidos em suspensão que poderiam causar espalhamento de radiação. Nestas condições, a absorção da radiação dependerá do caminho percorrido no meio absorvente (caminho óptico) e da concentração da espécie, ou seja, do número total de espécies absorventes que interagem com o feixe de radiação, equação (32).

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (32)$$

Em que:

A = absorbância

ε = absorvidade molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

c = concentração ($mol \cdot L^{-1}$)

ℓ = comprimento do caminho óptico (cm)

I_0 = Intensidade de radiação incidente

I_t = Intensidade de radiação transmitida

A razão I_t/I_0 denota a fração da radiação transmitida, a qual é denominada transmitância (T):

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell = -\log T = \log \frac{1}{T} \quad (33)$$

A análise pela técnica de UV/Vis é relativamente simples, rápida e barata, e permite quantificar a descoloração do corante Rodamina B, verificando a eficiência fotocatalítica dos catalisadores obtidos.

1.4.7. Espectroscopia de Infravermelho (IR)

Enquanto a espectroscopia de UV/Vis ocorre pela absorção de energia que promove transições eletrônicas, a espectroscopia de IR (do inglês *infrared*) ocorre pela absorção de menor energia que promovem transições vibracionais. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula, isto é, a diferença de carga e a distância entre dois centros de carga. A vibração dos átomos no interior de uma molécula

apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho. Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. Se, em um sistema, há N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo $3N$ graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma, em torno dos três eixos, restando, assim, $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, restam $3N-5$ graus de liberdade para as vibrações. Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Os seis tipos de vibração molecular mais comuns são:

- Deformação axial ou Estiramentos: simétrico ou assimétrico
- Deformação angular ou Dobramentos: simétrico no plano (tesoura), assimétrico no plano (balanço), simétrico fora do plano (torção) e assimétrico fora do plano (abano)

Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de aproximadamente 700 nm até quase 1 mm (1×10^6 nm), mas o segmento mais utilizado na espectroscopia de IR está situado entre 2,5 e 25 μm (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frequência (600 cm^{-1} a 200 cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características, duas moléculas com estruturas diferentes nunca apresentarão espectros de IR exatamente idêntico, e por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação de grupos funcionais e desta forma dos compostos (Barbosa, 2013).

Dois espectrofotômetros de infravermelho são bastante utilizados, o instrumento dispersivo e o de transformada de Fourier (FT). Ambos operam na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Apesar dos dois produzirem espectros praticamente idênticos para um composto qualquer, a espectroscopia FT-IR possui algumas vantagens, a principal é a maior razão sinal/ruído, o que melhora a precisão da análise. A base de qualquer espectrômetro FT-IR é o interferômetro de Michelson em que a radiação de uma fonte monocromática hipotética é dividida por um "divisor" em dois feixes. Um dos feixes (A) segue em direção ao espelho de posição fixa no qual reflete de volta para o "divisor", onde parte deste feixe reflete de volta para a fonte e parte vai para o detector. O outro feixe (B) parte do "divisor" em direção ao espelho móvel. O espelho móvel também reflete o feixe B, parte volta para a fonte e parte para o detector (Sala, 2008). A análise de IR foi a primeira caracterização utilizada nesse trabalho para verificar a formação do CaCO_3 e do Ca(OH)_2 nas amostras contendo cálcio.

1.4.8. Fotoluminescência (PL)

O fenômeno de PL (do inglês: *photoluminescence*) é baseado nos processos de absorção e posterior emissão de fótons, por meio de transições eletrônicas permitidas, segundo a regra de seleção de Laporte e pela regra de seleção de spin (Shriver, Atkins e Langford, 1994). A excitação conduz à promoção de elétrons localizados em estados, níveis ou bandas de menor energia para estados, níveis ou bandas mais energéticos, mediante a absorção discreta de energia (fótons), e posterior emissão, em tempos característicos, na forma de radiação eletromagnética (decaimento radiativo) ou na forma de calor (decaimento não radiativo), por meio da relaxação dos elétrons excitados que voltam à estados de menor energia (Blasse e Grabmaier, 1994).

As transições eletrônicas observadas no fenômeno de PL dependem da condutividade elétrica dos semicondutores, isto é, do valor de energia de *band gap*. No caso dos semicondutores intrínsecos, a probabilidade de um elétron ser promovido da BV para banda de BC no zero absoluto (0 K) sem nenhum estímulo (térmico, eletromagnético, vibracional, etc.) é quase nula. Entretanto, na presença de perturbações de natureza térmica, a função de Fermi estabelece uma probabilidade

dos elétrons ocuparem estados mais energéticos que a BV, desde que a transição eletrônica proceda da BV para a BC sem que haja participação de níveis energéticos na região proibida (Silva, 2015). Além das perturbações térmicas, o semicondutor intrínseco quando excitado por uma fonte de energia de natureza eletromagnética, cuja energia seja maior ou igual ao do seu *band gap*, elétrons localizados na BV são promovidos para a BC por meio da absorção de fótons. Por outro lado, a presença de defeitos relacionados à desordem estrutural a longa, média e curta distância podem gerar níveis intermediários de energia no *band gap*, alterando todo o processo de transição eletrônica baseada nos processos de excitação/emissão do fenômeno de PL à temperatura ambiente, pois o aumento da temperatura tende a fornecer energia térmica adicional para o elétron aprisionado nestes níveis intermediários, aumentando assim a probabilidade de escaparem destas “armadilhas” (Pizani *et al.*, 2000; Anicete-Santos *et al.*, 2006). Situação semelhante de aprisionamento de cargas pode ocorrer quando estes defeitos são representados por níveis intermediários de energia no *band gap* em virtude de impurezas associadas à presença de dopantes, ou seja, em semicondutores extrínsecos (Kurnaravel *et al.*, 2019)

Longo *et al.* (Longo *et al.*, 2004) e Orhan *et al.* (Orhan *et al.*, 2005) conduziram estudos baseados em cálculos teóricos que permitiram concluir que a diminuição do *band gap* está associada à criação de níveis intermediários de energia na região proibida, que participam efetivamente das transições eletrônicas. Há níveis intermediários distribuídos aleatoriamente que estão mais próximos das bandas de energia (BC e BV), chamados de níveis rasos. E níveis localizados na região próxima a energia de Fermi, chamadas de níveis profundos. Esses níveis intermediários de energia funcionam como armadilha para os éxcitons fotogerados. A Figura 9 ilustra um diagrama de PL à temperatura ambiente, o qual pode representar um semicondutor intrínseco que apresenta uma desordem estrutural a longa, média ou curta distância. (Silva, 2015). A caracterização dos fotocatalizadores por PL, nesse estudo, foi relevante para verificar os tipos de defeitos gerados pela formação da heteroestrutura e correlacionar com a fotatividade dos materiais obtidos.

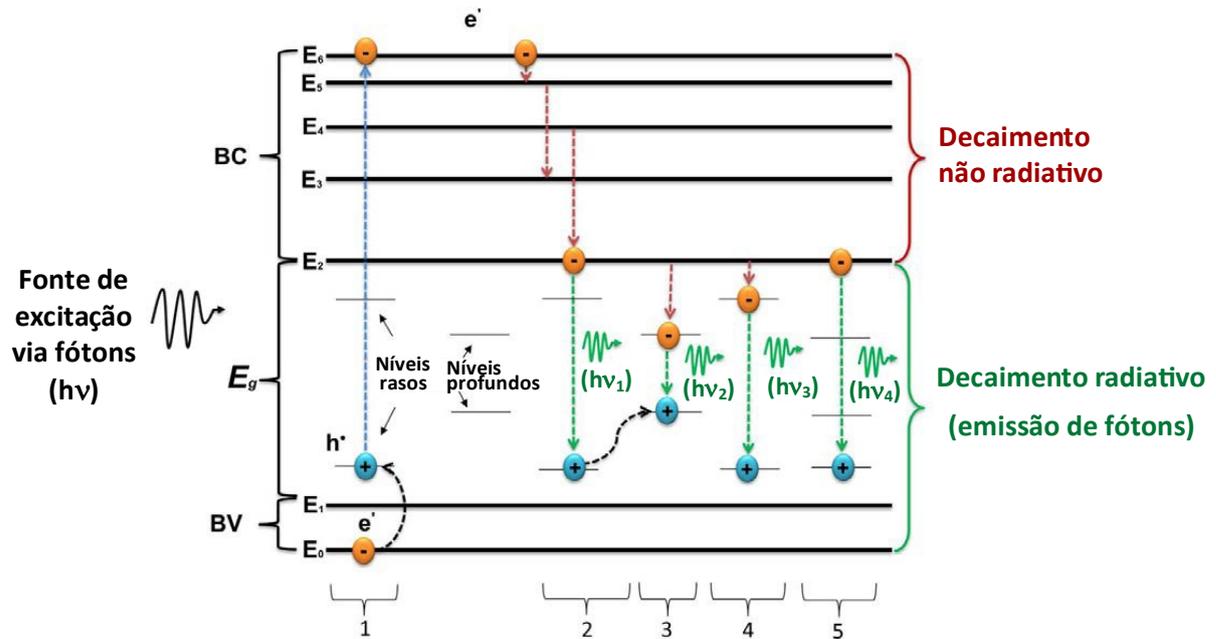


Figura 9 - Diagrama esquemático baseado no modelo de Banda Larga das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno fotoluminescente na presença de níveis intermediários de energia após absorção de fótons (seta azul) de um semiconductor que apresenta defeitos relativos à desordem estrutural. As setas pretas onduladas representam os possíveis eventos de armadilhamento de cargas pelos níveis rasos e profundos. **Fonte:** Adaptado de Silva (2015), p.57 (Silva, 2015).

1.4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) produz imagens com alta resolução da superfície de uma amostra, com aparência tridimensional e ampliação de até 300.000 vezes, sendo útil para avaliar a estrutura superficial. A FE-SEM-EDS (do inglês: *Field Emission Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*) é utilizada na análise morfológica e química elementar de sólidos. Pode-se realizar análise morfológica da superfície de partículas, polímeros, proteínas, sementes, compostos inorgânicos e orgânicos. Possibilita análises de superfície fraturada - análise de falhas, mapeamento químico de superfícies,

microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos e avaliação do tamanho de partículas e porcentagem de fase em microestruturas.

O MEV é constituído por uma fonte emissora de elétrons (canhão de elétrons) e um conjunto de lentes (condensadoras e objetiva). O canhão de elétrons, que na maioria das vezes é um filamento de tungstênio, mas também pode ser o Hexaboreto de Lantâneo (LaB6), ou *Field Emission Gun* (FEG), é usado para a produção do feixe de elétrons com energia em quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado (redução do diâmetro do feixe eletrônico) por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado em uma pequena região da amostra, entre 1 nm a 1 μm .

Na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz, que ocorre em um microscópio óptico. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra gera radiações que são emitidas como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente pelo detector irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Na SEM os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de composição da amostra.

O MEV é equipado, na câmara da amostra, com detectores de raios-X permitindo a realização de análise química, conhecida por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) ou EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X). A interação dos elétrons primários com a superfície da amostra gera raios-X que são captados e analisados pelos detectores, obtendo informações qualitativas e semiquantitativas da composição da amostra na região submicrométrica (aproximadamente 0,7 μm a 3 μm) em que incide o feixe de elétrons. Este

procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão (Maliska, 2019). Através das análises de SEM-EDS foi possível verificar a morfologia dos fotocatalisadores, estimar seus tamanhos de partículas e verificar a heterogeneidade de suas composições.

1.4.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A HRTEM (do inglês: *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Na técnica de HRTEM, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra, em campo claro ou escuro, ou ainda de difração de elétrons, dependendo do modo de operação do equipamento. Um microscópio eletrônico de transmissão (MET), assim como um MEV, consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas. Os elétrons atravessam a amostra (com espessura de 500 Å a 5000 Å) com uma distribuição de intensidade e direção, controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos da amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. As demais lentes servem para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação. A análise das figuras de difração permite a determinação da estrutura cristalina e dos respectivos parâmetros do retículo, assim como a orientação da microregião analisada (Padilha, 2019). A análise de HRTEM foi a análise conclusiva da formação das heteroestruturas propostas nesse estudo.

1.4.11. Área específica e porosidade das amostras

O tamanho de partícula, a área específica e o volume dos poros são características importantes para a compreensão de uma variedade de propriedades dos materiais, em especial a atividade dos fotocatalisadores. Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada da superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. A adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas. A área específica das amostras podem ser medidas aplicando-se as equações de BET e Langmuir e a distribuição de tamanho dos poros e o volume de poros são determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BJH.

Para calcular as isotermas de adsorção gasosa Langmuir considerou também a possibilidade da formação de múltiplas camadas através do mecanismo de evaporação e condensação, entretanto sua equação era muito complexa. Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Brunauer, Emmett e Teller generalizaram a equação de Langmuir considerando que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada.

Barret, Joyner e Halenda propuseram, em 1951, um método matemático denominado BJH para o cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (Teixeira *et al.*, 2001). A área específica das partículas heteroestruturadas $TiO_2/SrTiO_3$ foram medidas pelo método de BET e relacionadas à suas atividades fotocatalíticas.

1.4.12. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) é uma técnica para análise química de camadas superficiais muito finas (1 a 10 nm) de materiais diversos: metais, sólidos inorgânicos, semicondutores, polímeros, filmes finos, revestimentos, fibras e materiais biológicos secos. Pode-se obter por análise de XPS a composição elementar, o estado químico e eletrônico dos elementos presentes na superfície das amostras. Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons na amostra. As fontes de fótons utilizadas são: uma lâmpada de hélio, que produz radiação ultravioleta ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta, do inglês *ultraviolet photoelectron spectroscopy* (UPS); e Raios-X ($h\nu = 1253,6$ e $1486,6$ eV para as linhas $K\alpha$ do magnésio e do alumínio, respectivamente), do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS). Para a análise de superfícies, XPS é mais importante que UPS, pois UPS realiza apenas sondagens na banda de valência devido à profundidade de penetração de aproximadamente 2 a 5 nm, enquanto o XPS possui penetração de 10 nm.

Uma vez que elétrons são ejetados em uma amostra, um detector é capaz de detectar o número relativo de elétrons e sua energia cinética. Utilizando essa informação é possível calcular a energia mínima necessária para remover elétrons

de diferentes subcamadas de um átomo. Esta energia de ligação de um elétron depende da estrutura química e da composição elementar da amostra. Uma vez removido, o fotoelétron viaja com certa velocidade (energia cinética). Pela lei da conservação da energia, a energia do fóton ($h\nu$) emitido deve ser igual à energia de ligação (EL) mais a energia cinética do fotoelétron ($EC_{\text{elétron}}$), equação (34).

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = EL + EC_{\text{elétron}} \quad (34)$$

Conhecida a frequência da radiação e a energia cinética dos fotoelétrons ejetados, as energias de ligação podem ser calculadas pela equação (35).

$$EL = h\nu - EC_{\text{elétron}} \quad (35)$$

O detector no espectrômetro é capaz de determinar o número relativo de fotoelétrons com uma determinada energia cinética. Este número é conhecido como contagem de fotoelétron. A partir dessas informações, o espectrômetro gera um espectro que plota contagem de fotoelétron versus energia de ligação. Os picos em um espectro de fotoelétrons correspondem aos elétrons em diferentes subcamadas atômicas. Os picos com as menores energias de ligação correspondem aos elétrons de valência, enquanto que os picos de maior energia correspondem aos elétrons das camadas internas (Hüfner, 2003). Análise de XPS permitiu verificar as espécies químicas e seus estados de oxidação presentes na superfície das amostras, tão relevante para a fotocatalise.

1.4.13. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é uma técnica usada para a separação de substâncias químicas a partir de matrizes complexas em que a fase móvel é volátil, isto é, gasosa. A fase estacionária está contida dentro de uma coluna metálica ou de vidro, enrolada, no qual o analito é introduzido por um injetor, e arrastado por um gás inerte que pode ser nitrogênio, hélio, argônio ou hidrogênio. É colocado um detector na saída da coluna (ionização por chama (FID) ou condutividade térmica (TCD) ou captura eletrônica (ECD)) que responde aos componentes separados do analito em função do tempo, gerando um cromatograma. As amostras líquidas são

vaporizadas antes da injeção e os componentes da amostra se deslocam a velocidades diferentes, influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil, interação que depende de várias propriedades químicas e físicas dos componentes e da coluna. As substâncias com maior interação com a fase estacionária possuem maior tempo de retenção, demorando mais para eluir da coluna, enquanto as substâncias com menor interação, eluem mais rapidamente, separando a mistura, que pode ser coletada ou descartada. Os parâmetros que podem ser usados para alterar a ordem ou o tempo de retenção dos compostos é o tipo de coluna utilizada, a velocidade do fluxo do gás de arraste, o comprimento da coluna e a temperatura. (Snyder, 2010; Skoog 2014). A técnica de CG com detector por ionização de chama (CG-FID) foi utilizada para separar e quantificar o biodiesel produzido por fotocatalise.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Obter e caracterizar heteroestruturas a base de SrTiO_3 , TiO_2 e CaO que gerem defeitos estruturais para atuarem na separação dos portadores de carga, aumentando o tempo de recombinação do par elétron/buraco eletrônico, melhorando a fotoatividade em relação aos fotocatalisadores puros na descoloração da Rodamina B e na obtenção de biodiesel.

2.2. Objetivos específicos

Obter por método sol-gel heteroestruturas cerâmicas a base de SrTiO_3 , TiO_2 e CaO .

Caracterizar as heteroestruturas por DRX, FTIR, TG/DTA, UV/Vis/NIR DRS, FE-SEM-EDS, HRTEM, XPS, PL e B.E.T..

Verificar a atividade dos fotocatalisadores na descoloração da Rodamina B e na obtenção do biodiesel.

Analisar a influência dos defeitos gerados na fotoatividade das heteroestruturas.

Estudar a relevância das espécies fotogeradas utilizando sequestradores.

Formação acadêmica do doutorando e colaboração com a comunidade científica através da publicação dos resultados obtidos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Obtenção do TiO₂ pelo método dos precursores orgânicos.

O TiO₂ foi obtido por rota química pelo método dos precursores orgânicos, também conhecido como método Pechini, utilizando-se 0,1 mol de isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%), 0,4 mols de ácido cítrico (ECIBRA, 99,8%) e 1,6 mols de etilenoglicol (Neon, 99,9%). Ao isopropóxido de titânio acrescentou-se o ácido cítrico e o etilenoglicol. A mistura permaneceu por 2,5 h sob agitação e temperatura de aproximadamente 130 °C em chapa de aquecimento, até o líquido tornar-se muito viscoso. O produto formado foi aquecido em forno mufla até 250 °C por 1 h utilizando rampa de aquecimento de 2 °C/min, depois aumentou-se a temperatura para 350 °C com aquecimento de 3 °C/min, permanecendo a 350 °C por 4 h e resfriado até a temperatura ambiente com taxa de 10 °C/min.

O sólido gerado foi triturado em almofariz e sofreu tratamento térmico a 400 °C por 4h com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min. O pó formado sofreu novo tratamento térmico a 600 °C por 4h com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min.

3.2. Obtenção de SrTiO₃ pelo método dos precursores orgânicos.

Preparou-se as soluções Pechinis de titânio e de estrôncio, separadamente, utilizando a proporção de 1 mol do metal para 4 mols de ácido cítrico para 16 mols de etilenoglicol. Para obtenção do Pechini de titânio acrescentou-se ao isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%), o ácido cítrico (ECIBRA, 99,8%) e o etilenoglicol (Neon, 99,9%). A mistura permaneceu por 2 h sob agitação e temperatura de aproximadamente 100 °C, desligou-se o aquecimento e manteve-se a agitação por 24 h. Para obtenção do Pechini de estrôncio utilizou-se solução aquosa de acetato de estrôncio (Sigma-Aldrich), repetindo o mesmo procedimento utilizado no Pechini de titânio. Tanto a solução de titânio quanto a de estrôncio foram padronizadas. Para isso lavou-se, secou-se e mediu-se a massa de três cadinhos de platina a temperatura ambiente. Na padronização da solução Pechini de titânio,

adicionou-se 2 mL da solução em cada cadinho e anotou-se a massa. Os cadinhos foram levados ao forno mufla para calcinação a 400 °C por 1 h com rampa de aquecimento de 10 °C/min, em seguida a temperatura foi elevada a 600 °C por 4 h com rampa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Mediu-se a massa dos cadinhos com os pós formados a temperatura ambiente. De posse da massa da solução Pechini de Ti adicionada no cadinho e da massa de óxido gerada após calcinação, calculou-se a massa e o número de mols de TiO_2 por grama de solução.

Para a padronização da solução Pechini de estrôncio, adicionou-se 2 mL da solução de estrôncio em cada cadinho e anotou-se a massa. Os cadinhos foram levados à chapa de aquecimento com temperatura de 250 °C até a evaporação dos solventes e em seguida a 400 °C por 1 h com rampa de aquecimento de 3 °C/min, a temperatura foi elevada a 700 °C por 2 h com rampa de aquecimento de 5 °C/min, e resfriamento de 10 °C/min. Mediu-se a massa dos cadinhos com os pós formados a temperatura ambiente. Utilizando a massa da solução Pechini de Sr adicionada ao cadinho e a massa de carbonato gerada após tratamento térmico, calculou-se a massa e o número de mols de SrCO_3 por grama de solução.

Determinou-se o reagente limitante e a massa do reagente em excesso que deveria ser acrescentado ao limitante para que a mistura das soluções tivessem a proporção de 1 mol de Ti para 1 mol de Sr. A mistura ficou sob agitação por 9h a 120 °C até formar um gel, que recebeu um primeiro tratamento térmico a 250 °C por 1h com rampa de aquecimento de 2 °C/min, aumentou-se a temperatura para 350 °C com rampa de 3 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 4h, e resfriado com rampa de 10 °C/min. O sólido formado foi triturado e sofreu novo tratamento térmico a 400 °C por 4h com rampa de aquecimento de 3 °C/min e rampa de resfriamento de 10 °C/min. E por último o SrTiO_3 recebeu tratamento térmico para ativação do catalisador a 600 °C por 4 h com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min.

3.3. Preparação da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ por método sol-gel.

Para a produção da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ obteve-se inicialmente a solução precursora de TiO_2 , utilizando isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%), ácido acético (Qhemis, 99,7%) e álcool isopropílico (Vetec, 99,5%) em proporção molar de 1: 4: 0,7, respectivamente. O isopropóxido de titânio foi adicionado ao ácido acético sob agitação constante à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 0,7 mol de álcool isopropílico à solução, que permaneceu sob agitação por 0,5 h à temperatura ambiente.

O segundo passo foi um processo de hidroxilação da superfície das partículas do SrTiO_3 por adição de 3 mL de H_2O , 3 mL de H_2O_2 (Vetec, 20%-60%) e 1 mL de NH_4OH (Qhemis, 28%-30%), agitando a dispersão durante 0,5 h a 50 °C. Posteriormente, a temperatura foi reduzida para 25 °C e em constante agitação, adicionou-se 5 gotas de ácido acrílico (Sigma-Aldrich, 99%) como dispersante, 3 mL de 2-metoxietanol (Sigma-Aldrich, 99%) e 2 mL de isopropanol (Vetec, 99,5%) como estabilizador e 0,08 g de álcool polivinílico (Vetec, 99%) como um ligante. Depois disso, obteve uma suspensão SrTiO_3 com alta estabilidade coloidal. O terceiro passo do processo consistiu na mistura da suspensão SrTiO_3 com a solução de Ti. Em seguida, manteve-se a mistura resultante sob agitação durante aproximadamente 1,5 h à 80 °C até a formação do gel.

As substâncias voláteis presentes no gel foram eliminadas em estufa a 100 °C por 24 h formando um sólido de fácil fragmentação, isto é, um pó. A matéria orgânica residual ainda presente no pó cerâmico formado foi eliminada em forno mufla a 250 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min. Realizou-se novo tratamento térmico a 400 °C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min em um forno mufla e por último, tratamento térmico a 500 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento / resfriamento de 10 °C/min. As heterojunções $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ foram preparadas com três concentrações diferentes de SrTiO_3 : $\text{TiO}_2 + 0,5\%$ em massa de SrTiO_3 , $\text{TiO}_2 + 1,0\%$ em massa de SrTiO_3 e $\text{TiO}_2 + 2,0\%$ em massa de SrTiO_3 , que foram chamadas de $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+2\%\text{STO}$, respectivamente.

3.4. Preparação do CaO pelo método dos precursores orgânicos.

O CaO foi obtido por rota química pelo método dos precursores orgânicos, isto é, método Pechini, utilizando-se a proporção de 1 mol de nitrato de cálcio tetra hidratado para 4 mols de ácido cítrico para 16 mols de etilenoglicol. Triturou-se o nitrato de cálcio tetra hidratado (Synth, 99,0%–103,0%) em almofariz e dissolveu-o em aproximadamente 100 mL de H₂O, adicionou-se o ácido cítrico (ECIBRA, 99,8%) previamente triturado e o etilenoglicol (Neon, 99,9%). A mistura permaneceu por aproximadamente 2,5 h sob agitação e temperatura de aproximadamente 130 °C em chapa de aquecimento, até o líquido tornar-se um gel, quase sólido.

O produto formado foi aquecido em forno mufla, com fluxo contínuo de ar, até 250 °C por 1 h utilizando rampa de aquecimento de 2 °C/min, depois aumentou-se a temperatura para 350 °C com aquecimento de 3 °C/min, permanecendo a 350 °C por 4 h e resfriado até a temperatura ambiente com taxa de 10 °C/min. O sólido gerado foi triturado em almofariz e sofreu novo tratamento térmico, com fluxo contínuo de ar, a 350 °C por 12h com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min. E por último um tratamento térmico em forno mufla a 1000 °C por 4h com rampa de aquecimento e resfriamento 10 °C/min, utilizando fluxo de ar contínuo. A amostra foi inserida ao forno à temperatura de 750 °C.

3.5. Preparação da heterojunção CaO/SrTiO₃ por método sol-gel.

Para a obtenção da heterojunção CaO/SrTiO₃ obteve-se inicialmente a solução precursora de CaO, triturando-se o nitrato de cálcio tetra hidratado (Synth, 99,0%–103,0%) em almofariz, que foi em seguida, dissolvida em aproximadamente 20 mL de isopropanol (Vetec, 99,5%). A mistura foi aquecida a aproximadamente 80 °C, sob agitação, por 0,5 h, até a solubilização total do sal.

A etapa de hidroxilação da superfície das partículas do SrTiO₃ foi idêntica à utilizada na formação da heteroestrutura TiO₂/SrTiO₃, item 2.3. Misturou-se a suspensão SrTiO₃ com a solução de Ca que permaneceu sob agitação e temperatura de 150 °C por aproximadamente 4h até formação do gel, que se solidificou.

O sólido formado foi aquecido em forno mufla, com injeção de ar, a 130 °C por 12 h, com rampa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Realizou-se novo aquecimento a 350 °C por 4h, com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min com fluxo contínuo de ar. E por último, realizou-se tratamento térmico do material a 600 °C por 4 horas com injeção de ar. A amostra só foi inserida no forno quando a temperatura já estava a 600 °C. Preparou-se as heterojunções CaO + 0,5% em massa de SrTiO₃, CaO + 1,0% de SrTiO₃, CaO + 2,0% de SrTiO₃, CaO + 5,0% de SrTiO₃ e CaO + 10,0% de SrTiO₃ que foram chamadas, respectivamente, de Ca+0,5%STO, Ca+1%STO, Ca+2%STO, Ca+5%STO e Ca+10%STO.

3.6. Preparação da amostra TiO₂+CaO por mistura de óxidos

A amostra contendo 50% em massa de TiO₂ e 50% de CaO foi obtidos por mistura de óxidos. Mediu-se 3g de CaO (Êxodo, 95%) e 3g de P25 (TiO₂ da Sigma-Aldrich, 99,5%), e adicionou-se 10 mL de água deionizada aos pós. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas por 7h.

Lavou-se as bolas de zircônia impregnadas com os óxidos homogeneizados, com água deionizada. A suspensão foi recolhida em refratário e levada à estufa por 14h. O sólido resultante foi raspado, desaglomerado em almofariz e peneirado em peneira com abertura de 222 mm/μm (ABNT/ASTM: 70, TYLER/MESH: 65).

O pó resultante foi ativado em forno a 600 °C por 5h, novamente peneirado utilizando a mesma peneira com abertura de 222 mm/μm, e armazenado em dessecador.

3.7. Preparação da heterojunção CaO/TiO₂ por método sol-gel – Sem aeração.

Para a produção das amostras CaO/TiO₂ obteve-se inicialmente a solução precursora de TiO₂ que foi preparada pelo método sol-gel com isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%), ácido acético (Qhemis, 99,7%) e álcool isopropílico (Vetec, 99,5%) em proporção molar de 1: 4: 0,7, respectivamente. O isopropóxido de

titânio foi adicionado ao ácido acético sob agitação constante à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 0,7 mol de álcool isopropílico à solução, que permaneceu sob agitação por 0,5 h à temperatura ambiente.

O segundo passo foi um processo de hidroxilação da superfície das partículas do CaO (Exôdo, 95%) por adição de 18 mL de H₂O, 18 mL de H₂O₂ (Vetec, 20%-60%) e 6 mL de NH₄OH (Qhemis, 28%-30%), agitando a dispersão durante 0,5 h a temperatura ambiente. Adicionou-se 30 gotas de ácido acrílico (Sigma-Aldrich, 99%) como dispersante, 18 mL de 2-metoxietanol (Sigma-Aldrich, 99%) e 12 mL de isopropanol (Vetec, 99,5%) como estabilizador e 0,48 g de álcool polivinílico (Vetec, 99%) como um ligante, obtendo-se uma suspensão CaO com alta estabilidade coloidal. O terceiro passo do processo consistiu na mistura da solução de Ti com a suspensão CaO. Em seguida, manteve-se a mistura resultante sob agitação durante aproximadamente 1 h à 180 °C até a formação do gel.

O sólido formado foi aquecido em forno mufla, com injeção de ar, a 150 °C por 12 h, com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min. Realizou-se novo tratamento térmico a 250 °C por 1 h e 350 °C por 4h, com fluxo contínuo de ar. E por último realizou-se tratamento térmico para ativação do catalisador a 600 °C por 4 horas, sem injeção de ar, com rampa de aquecimento de 5 °C/min e resfriamento de 10 °C/min. Preparou-se as amostras CaO + 0,5% em massa de TiO₂, CaO + 1,0% de TiO₂, CaO + 2,0% de TiO₂, que foram chamadas, respectivamente, de Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar, Ca+2%Ti_sem_ar.

3.8. Preparação da heterojunção CaO/TiO₂ por método sol-gel – Com aeração.

Repetiu-se o procedimento de síntese e tratamentos térmicos descritos no item anterior, porém alterando apenas o tratamento térmico final, em que as amostras só foram inseridas no forno quando a temperatura já estava a 600 °C e agora com injeção de ar. Para diferenciar as amostras da primeira síntese com os da segunda, as da primeira síntese foram chamadas de “sem_ar”, referentes ao tratamento térmico final que não recebeu aeração e as da segunda síntese chamadas de “com_ar” por receberem fluxo de ar contínuo no tratamento térmico final: Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar.

3.9. Preparação da heterojunção CaO/CaTiO₃ por método sol-gel.

Para a produção das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ adicionou-se isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%) ao ácido acético (Qhemis, 99,7%), na proporção molar de 1: 4, sob agitação constante à temperatura de aproximadamente 100°C por 3 h até a formação de um sólido gelatinoso. Padronizou-se o acetato de titânio formado, adicionando-se aproximadamente 2g de acetato de titânio em cada um dos 3 cadinhos de platina anotando-se a massa exata. Os cadinhos foram levados à chapa de aquecimento a 300°C por 1,5h até a formação do pó, que foi levado ao forno mufla para tratamento térmico a 350 °C por 1 h com rampa de aquecimento de 10 °C/min, em seguida a temperatura foi elevada a 600 °C por 4 h com rampa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Mediu-se a massa dos cadinhos com os pós formados a temperatura ambiente. De posse da massa de acetato de titânio adicionada no cadinho e da massa de óxido gerada após tratamento térmico, calculou-se a massa de TiO₂ e o número de mols de Ti⁴⁺, por grama do acetato de titânio.

Nessa nova síntese, substituiu-se o processo de hidroxilação da superfície das partículas do CaO (Exôdo, 95%), por um suspensão simples, em que o CaO foi simplesmente disperso em isopropanol (Vetec, 99,5%). A suspensão de CaO foi adicionada a solução de acetato de titânio em meio de álcool isopropílico. Foram propostos, agora, amostras com 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 10,0%, 15,0% e 20,0% e 50,0% em massa de CaTiO₃. O sólido formado foi aquecido em forno mufla, com injeção de ar, a 150 °C por 12 h, com rampa de aquecimento de 3 °C/min e resfriamento de 10 °C/min. Realizou-se novo tratamento térmico a 250 °C por 1 h e 350 °C por 4h, com fluxo contínuo de ar, para eliminar a matéria orgânica. Após a eliminação de matéria orgânica, as amostras foram divididas em três partes, uma ficou armazenada, e as outras duas sofreram tratamentos térmicos distintos, uma a 500 °C por 4h e a outra a 600 °C também por 4h. Ambos os tratamentos térmicos, 500 °C e 600 °C, foram realizados com fluxo contínuo de ar, e as amostras só foram inseridas após o forno atingir a temperatura desejada.

3.10. Caracterização por FT-IR.

As amostras CaO e Ca+1%STO foram analisadas por espectroscopia de Infravermelho em espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR) - VERTEX 70 da BRUKER®, com detector DLaTGS e faixa de leitura de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.11. Caracterização por TG/DTA.

A decomposição térmica das amostras contendo CaO foram investigadas por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA). Os cadinhos de TG/DTA foram preparados através de lavagem em meio ácido e exposto à chama do bico de Bunsen até sua incandescência, por aproximadamente 3 min. Mediu-se a massa do cadinho de referência, do cadinho vazio e com a amostra, inseriu esses dados no software do equipamento da NETZSCH®, onde foram realizadas as análises. As amostras CaO/SrTiO₃ foram aquecidas a 1200 °C com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min e as amostras CaO/CaTiO₃ aquecidas a 1000 °C com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, em ambos os casos, utilizou-se atmosfera de nitrogênio.

3.12. Caracterização por DRX.

As amostras foram caracterizadas por Difratomia de Raios X (DRX), utilizando um difratômetro marca Rigaku®, modelo RINT2000, realizando varredura angular em 2θ de 10° a 80°, com feixe monocromático de Raios X por radiação K α de cobre (50 kV, 120 mA) com comprimentos de onda das emissões de 1,54 Å, sobre o material, com incrementos $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com os arquivo de difração de pó PDF (*Powder Diffraction File*) utilizando-se do software Crystallographica Search-Math® e por meio do comitê conjunto de padrões de difração de pó e do centro internacional para dados de difração JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data*) utilizando o banco de dados de estrutura cristalina inorgânica ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.13. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.

A caracterização por Espectroscopia de Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo por Refletância Difusa (UV/Vis/NIR DRS) foi realizada no espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, modelo Lambda 1050 da Perkin Elmer[®] com esfera integradora de 150 mm de diâmetro com detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV/Vis), as análises foram realizadas na faixa espectral de 200 nm a 800 nm em modo de refletância difusa. Os espectros de refletância difusa na região do UV/Vis/NIR foram utilizados para calcular a energia de *band gap* dos materiais através do gráfico do algoritmo de Kubelka-Munk em função da energia.

3.14. Caracterização por PL.

A caracterização por fotoluminescência (PL) para as amostras SrTiO₃, TiO₂, P25, TiO₂/SrTiO₃ foi realizada utilizando um laser de excitação de comprimento de onda de 405 nm e o espectro de registrado na faixa de 450 nm a 800 nm. E as amostras CaO (Comercial), CaO (Pechini), SrTiO₃ (Pechini), CaO/SrTiO₃ e CaO/CaTiO₃ foram caracterizadas por PL utilizando-se um laser de comprimento de onda de 325 nm e o espectro registrado na faixa de 350 nm a 850 nm.

3.15. Caracterização por SEM-EDS.

Caracterizaram-se as heteroestruturas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por Campo (FE-SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) utilizando um equipamento FEG-MEV JEOL[®] modelo 7500F, com detectores de elétrons secundários.

3.16. Caracterização por HRTEM.

As amostras Ti+5%STO, Ca+10%STO, Ca+10%CTO foram caracterizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) em microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G² F20 HRTEM[®].

3.17. Caracterização por XPS.

As amostras TiO₂, Ti+1%STO, CaO (Comercial), Ca+2%STO, Ca+10%CTO foram caracterizadas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) utilizando como fonte de excitação um laser de krypton (Coherent Innova 200) com comprimento de onda de 350 nm. As medições de espectroscopia de fotoelétrons de Raios X foram realizadas utilizando um equipamento da Scientia Omicron[®], com uma fonte de Raios X de Al K α . Utilizou-se o espectro do carbono para realizar a calibração dos espectros, o valor de energia de ligação utilizado foi de 285 eV para as amostras contendo TiO₂ e 284,8 eV para as amostras contendo CaO. Utilizou-se os valores de 5,76 eV e 3,40 eV como separação dupla dos picos de Ti 2p e do Ca 2p, respectivamente.

3.18. Caracterização por B.E.T.

A área específica das heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ foram caracterizadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), em que as amostras foram aquecidas sob vácuo a fim de remover umidade e adsorventes presentes na superfície, com posterior resfriamento. As amostras foram expostas ao gás N₂ às pressões controladas. Através da adsorção/dessorção do gás N₂, foi possível obter a área superficial específica (B.E.T. e Langmuir) e pelo método Barrettl-Joyner-Halenda (BJH), o volume e tamanho de poros das amostras analisadas. As medidas foram realizadas em um equipamento da MICROMERITICS[®] modelo ASAP 2000.

3.19. Experimentos fotocatalíticos na descoloração da Rodamina B.

Para verificar a atividade fotocatalítica das amostras estudadas, preparou-se 200 mL de uma solução 0,7 mmol/L do corante Rodamina B (RhB), retirou-se uma alíquota de 10 mL desta solução que foi diluída em água gerando 700 mL de solução aquosa de concentração 1×10^{-5} mol/L, que foi sonicada durante 20 minutos em uma sala escura. Uma alíquota foi retirada antes de ser levada ao ultrassom, e chamada -20 min, as demais alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 min do início do processo de fotocatalise, que utilizou 0,1 g/L de catalisador, uma lâmpada UV ($\lambda_{\max} = 254$ nm, 11W, Osram, Puritec HNS 2G7) alocada dentro de um tubo de quartzo que fica no interior do reator, com agitação constante da suspensão e borbulhamento de ar, Figura 10. As alíquotas foram centrifugadas e analisadas num espectrofotômetro Lambda 1050 da Perkin Elmer®. A eficiência fotocatalítica foi medida pela porcentagem de descoloração da solução de Rodamina B, de acordo com a equação (36).

$$\%D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (36)$$

%D = porcentagem de descoloração da RhB no tempo t

A_0 = absorvância no tempo zero

A_t = absorvância no tempo t

Para o estudo do mecanismo de ação dos fotocatalisadores, utilizou-se TiO_2 , SrTiO_3 e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ como fotocatalisadores nas mesmas condições descritas acima, porém foram adicionados sequestradores antes de levar ao ultrassom. Como sequestrador de buracos eletrônicos (h^+) utilizou-se 1 mmol/L de EDTA dissódico, como sequestrador de radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) utilizou-se 1 mmol/L de p-benzoquinona e como sequestrador de radicais hidroxilas (OH^{\bullet}) utilizou-se 200 mmol/L de isopropanol. Os ensaios fotocatalíticos utilizando os sequestradores e análises de descoloração da RhB foram realizados como descritos acima.

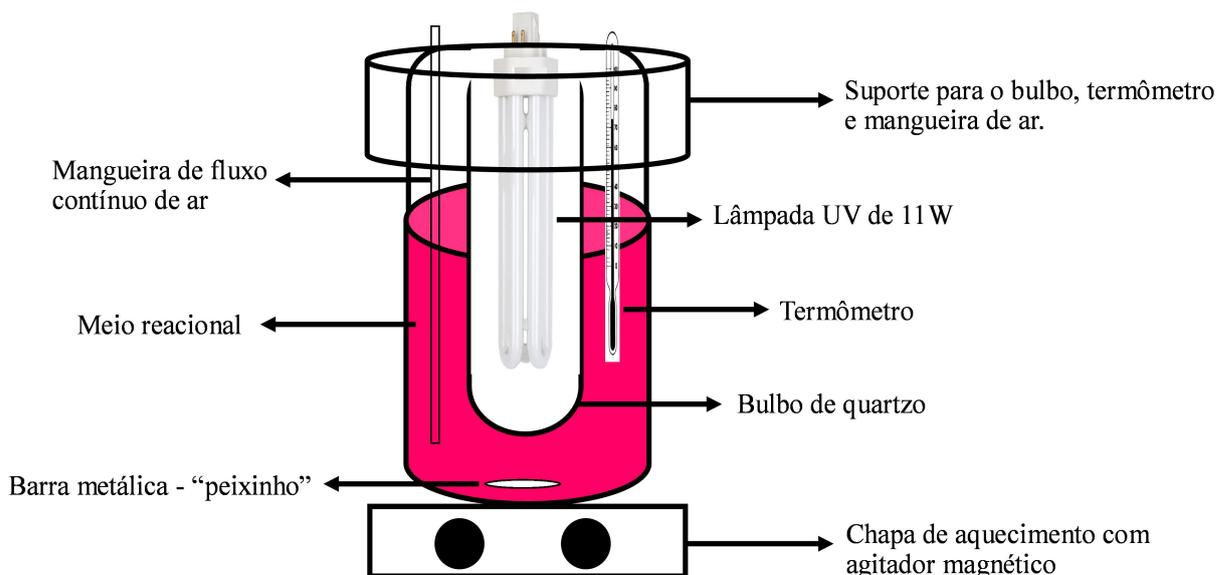


Figura 10 - Esquema do sistema utilizado nos ensaios de fotocatalise. **Fonte:** Próprio autor.

3.20. Experimentos fotocatalíticos na produção de biodiesel

A verificação da atividade fotocatalítica, na obtenção de biodiesel, foi realizada no reator descrito no item anterior, Figura 10. Para a experiência fotocatalítica utilizou-se uma relação de 12:1, em massa, de etanol:óleo de soja. Adicionou-se inicialmente 700 mL de etanol anidro e o catalisador, que foram submetidos a uma sonicação durante 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 50 mL de óleo ao béquer contendo etanol e o catalisador. Ligou-se a chapa de aquecimento de modo que temperatura do meio reacional ficasse em 65 °C, ligou-se também a agitação magnética e o borbulhamento de ar, a luz UV foi acesa, e o cronômetro acionado. As alíquotas foram retiradas após 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min e 120 min do início do processo de fotocatalise. As alíquotas foram centrifugadas e analisadas num cromatógrafo a gás – Trace GC Ultra[®], Tabela 4.

Num segundo momento foram realizadas diversas alterações nos experimentos fotocatalíticos, a fim de otimizar as condições de obtenção de biodiesel:

- Eliminação da utilização de borbulhamento de ar;
- Substituição de etanol por metanol;
- Substituição do reator por outro mais estreito de capacidade de 500 mL;
- Diminuição do volume reacional;
- Variação da temperatura;
- Variação da massa de catalisador utilizado;
- Variação na relação metanol:óleo;
- Adição do óleo antes da sonicação;
- Análise apenas das frações retiradas após 120 min;
- Substituição do óleo de soja por óleo de palma e palmiste.

3.21. Determinação do biodiesel

Para a caracterização do biodiesel utilizou-se o método de determinação de ésteres BS EN 14103:2011. Mediu-se 100 mg do padrão interno nonadecanoato de metila (C19:0) e 100 mg da amostra, anotando a massa exata de cada um, e em seguida, adicionou-se 10 mL de tolueno. Transferiu-se uma alíquota de aproximadamente 2 mL, dessa solução, para outro *vial*, que foi levado ao cromatógrafo. A partir das massas da amostra e do padrão interno, e da área dos picos cromatográficos gerados na análise, calculou-se a porcentagem de ésteres metílicos (biodiesel) formados. O teor de éster C, expresso em porcentagem de massa, é calculado usando equação (37):

$$C = \frac{\Sigma A_T - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100 \quad (37)$$

Sendo:

ΣA_T = a área total dos picos dos ésteres metílicos de C6:0 até C24:1;

A_{EI} = a área do pico correspondente ao nanodecanoato de metila, C19:0;

W_{EI} = a massa, em miligramas, do nanodecanoato de metila usado como padrão interno;

W = a massa, em miligramas, da amostra.

A separação e identificação dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) foram realizadas em um cromatógrafo a gás, da marca Thermo Scientific®, modelo TRACE GC Ultra, acoplado a um detector de ionização por chama. As condições de análise estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de determinação dos ésteres de ácidos graxos.

Parâmetro	Condição
Temperatura do injetor	250 °C
Programação de aquecimento da coluna	
Temperatura Inicial	60 °C - Mantida por 2 min
Rampa 1	10 °C/min até 200 °C
Rampa 2	5 °C/min até 240 °C - Mantida por 7 min
Temperatura do detector	350 °C
Coluna	Carbowax (30 m × 0,25 mm × 25 µm)
Gás de arraste	Hélio
Modo de injeção	Split 100:1
Velocidade linear do gás de arraste	29 cm/seg.
Fluxo do Gás de arraste	2,0 mL/min.
Pressão	100 kPa
Tempo total de análise	30 min.

Fonte: Próprio autor.

3.22. Análise do perfil composicional do óleo

Para a caracterização da matéria-prima (óleo de palma e palmiste) foi realizado o ensaio do perfil composicional da amostra de óleo de palma e palmiste de acordo com a ISO 12966-4 (*Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters*), que requer uma reação de transesterificação antes de ser analisada.

A reação de transesterificação foi realizada em um balão acoplado a um condensador. Aproximadamente 100 mg de amostra foi transferida para o balão e adicionados 2 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio e aquecida até a ebulição. Após adicionou-se vagarosamente solução metanólica de ácido sulfúrico até o desaparecimento da cor rosa, manteve-se em aquecimento por mais 5 minutos, retirou-se do aquecimento, adicionou-se 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio e 5 mL de iso-octano, observou-se a separação das fases, recolheu-se a fase superior para um *vial* de 2 mL e analisou-se por cromatografia gasosa.

A separação e identificação dos ésteres de ácidos graxos foram realizadas em um cromatógrafo a gás, acoplado a um detector de ionização por chama. As condições de análise estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições da análise do perfil composicional do óleo de palma e palmiste.

Parâmetro	Condição
Temperatura do injetor	250 °C
Programação de aquecimento da coluna	
Temperatura Inicial	60 °C - Mantida por 2 min
Rampa 1	10 °C/min até 200 °C
Rampa 2	5 °C/min até 240 °C - Mantida por 7 min
Temperatura do detector	350 °C
Coluna	Stabilwax (30 m × 0,25 mm × 25 µm)
Gás de arraste	Hélio
Modo de injeção	Split 100:1
Velocidade linear do gás de arraste	29,6 cm/seg.
Fluxo do Gás de arraste	2,0 mL/min.
Pressão	101,1 kPa
Tempo total de análise	40 min.

Fonte: Próprio autor.

3.23. Determinação de Ácidos Graxos Livres

A determinação de acidez presente no óleo de soja antes e após a fotocatalise foi realizada através de titulação ácido-base. O padrão primário utilizado foi o biftalato de potássio. Mediu-se 0,8364 g do padrão primário que foi dissolvido em 20 mL de água deionizada em um erlenmeyer. Macerou-se o hidróxido de potássio e mediu-se 1,419 g, que foi dissolvido em 250 mL de isopropanol. Realizou a titulação do hidróxido de potássio com o padrão primário biftalato de potássio, utilizando como indicador, fenolftaleína. Anotou-se o volume gasto da solução de biftalato de potássio e determinou-se a concentração da solução de KOH, que foi utilizada como padrão secundário. Num erlenmeyer foi medido aproximadamente 10 g de óleo, e o valor exato anotado. O óleo foi diluído em 50 mL de isopropanol, e titulado com o padrão secundário, KOH. O volume do titulante foi anotado e calculou-se a concentração de ácidos graxos livres na amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$

4.1.1. Fotoatividade dos catalisadores na descoloração da Rodamina B.

Os semicondutores propostos neste trabalho foram produzidos com o objetivo de serem utilizados como fotocatalisadores, tanto na degradação de poluentes como na obtenção de biodiesel, verificou-se inicialmente a fotoatividade das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ na descoloração do corante RhB.

A Figura 11 ilustra a atividade fotocatalítica do TiO_2 , SrTiO_3 , heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ e fotólise, investigada por descoloração da solução aquosa de RhB sob irradiação UV.

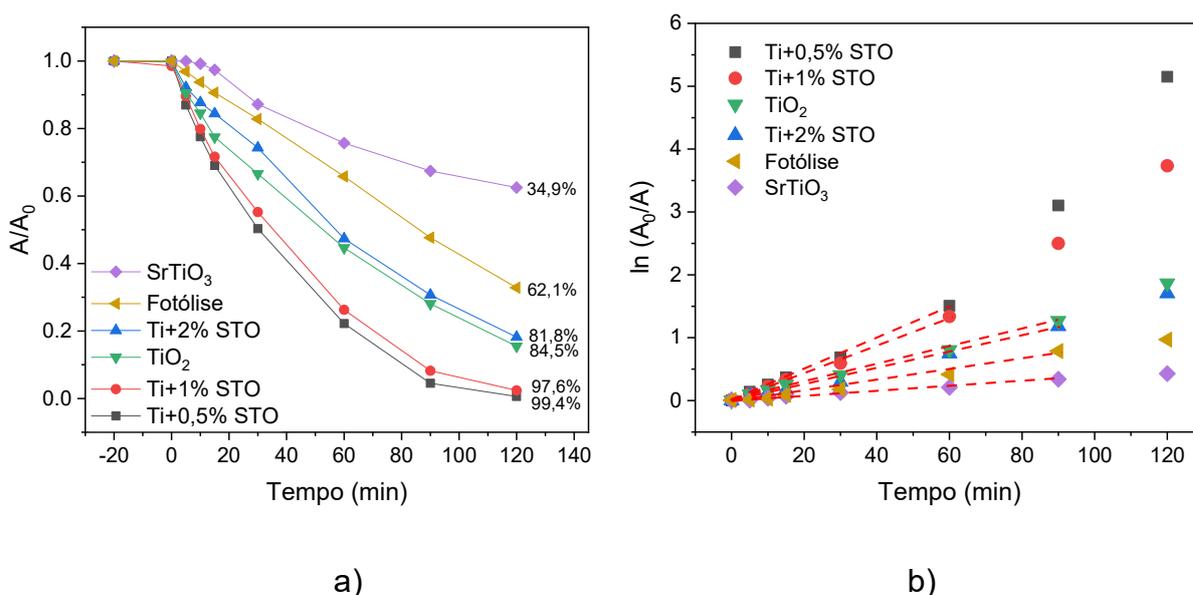


Figura 11 - Atividade fotocatalítica do TiO_2 , SrTiO_3 , heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ e fotólise.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 11a ilustra a descoloração da RhB em função do tempo, as porcentagens de descoloração indicadas são após 120 min de fotocatalise sob luz UV. A Figura 11b ilustra o gráfico de cinética de pseudo 1ª ordem, $\ln(A_0/A_t)$ em relação ao tempo, que permitiu obter a constante de taxa de reação (k) e calcular os

tempos de meia-vida ($t_{1/2}$), equação (38), da reação de fotodescoloração da RhB, mostrados na Tabela 6.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (38)$$

A Tabela 6 ilustra os dados da fotocatalise utilizando TiO_2 , SrTiO_3 , heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ e fotólise para descoloração da RhB.

Tabela 6 - Dados da fotocatalise utilizando TiO_2 , SrTiO_3 , heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ e fotólise.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
Fotólise	62,1	0,850	81,5	83,3
SrTiO_3	34,9	0,340	203,9	----
TiO_2	84,5	1,325	52,3	52,4
Ti+0,5%STO	99,4	2,263	30,6	30,2
Ti+1%STO	97,6	1,941	35,7	35,3
Ti+2%STO	81,8	1,203	57,6	57,4

Fonte: Próprio autor.

O melhor desempenho fotocatalítico foi obtido para a heteroestrutura Ti+0,5%STO, que descoloriu 99,4% da RhB após 120 min, e apresentou constante de taxa de reação de $2,263 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, e tempo de meia-vida de aproximadamente 30 min. O SrTiO_3 apresentou baixa fotoatividade devido a sua elevada velocidade de recombinação elétron/buraco (Coletto *et al.* 2018), inclusive sua atividade é menor que a fotólise. Na fotólise a energia luminosa é responsável pelo rompimento das

ligações do corante, descolorindo-o. Enquanto que ao utilizar o SrTiO_3 como fotocatalizador, o SrTiO_3 absorve a radiação luminosa, gerando o par elétron/buraco eletrônico, que se recombina rapidamente, sem gerar de forma eficaz, as espécies responsáveis pelas reações de oxirredução que degradaria o corante.

Através desses resultados concluiu-se que as heteroestruturas $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ são mais fotoativas que seus precursores. As amostras foram caracterizadas na busca de compreender suas propriedades microestruturais e ópticas e relacioná-las com a fotoatividade observada. Procurando conhecer a relevância de cada espécie química fotogerada durante as reações fotocatalíticas, propôs-se realizar alguns experimentos com sequestradores destas espécies.

4.1.1.1. Uso de sequestradores nos ensaios de fotoatividade.

Buscando entender o mecanismo de ação dos fotocatalisadores na descoloração do corante estudado, propôs-se realizar experimentos com sequestradores de espécies químicas geradas pelos fotocatalisadores, Figura 12. A Figura 12 ilustra o gráfico de absorbância pela absorbância inicial (A/A_0) do corante RhB em função do tempo para as amostras TiO_2 , SrTiO_3 e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$, puros e com sequestradores.

Na Figura 12a observa-se a descoloração da RhB em função do tempo, utilizando o TiO_2 , puro, com álcool isopropílico como sequestrador de radicais hidroxila (OH^\bullet), com para-benzoquinona como sequestrador de radicais superóxido (O_2^\bullet) e com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ como sequestrador de buracos eletrônicos (h^+). Ao se utilizar o sequestrador de buracos, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, diminuiu consideravelmente a descoloração da RhB, que passou de 84,5% de descoloração após 120 min para 34,3%, o que indica que a descoloração da Rodamina B é predominantemente realizada através da ação dos buracos eletrônicos gerados pela fotoexcitação dos elétrons do TiO_2 . Observa-se, também, na Figura 12a, que os radicais hidroxilas e superóxidos possuem menores relevância na descoloração do corante, sendo que até 30 minutos a ausência de radicais superóxidos não afeta a fotodescoloração do corante.

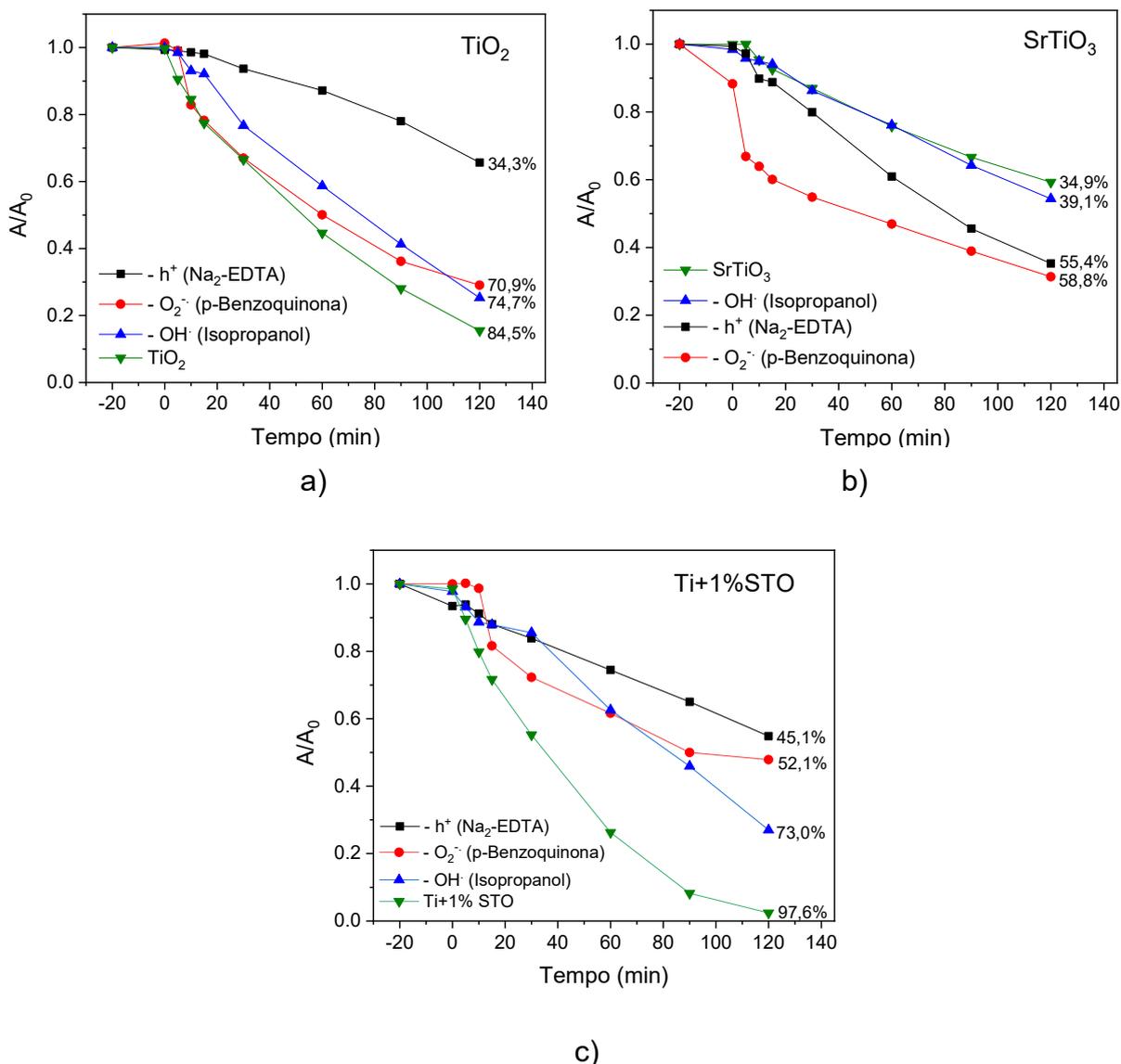


Figura 12 - Gráfico da absorbância pela absorbância inicial (A/A_0) do corante RhB em função do tempo usando sequestradores de radicais hidroxila (OH^\cdot), radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e buracos eletrônicos (h^+) utilizando como fotocatalisadores: **a)** TiO_2 , **b)** SrTiO_3 e **c)** $\text{Ti}+1\%\text{STO}$. **Fonte:** Próprio autor.

A Figura 12b apresenta a fotodescoloração da solução de RhB em função do tempo, utilizando sequestradores e SrTiO_3 como fotocatalisador. Os experimentos demonstraram que após a adição dos sequestradores houve uma melhora na atividade fotocatalítica. Isso era de fato esperado para SrTiO_3 , uma vez que esta estrutura exibe uma baixa atividade fotocatalítica devido à alta recombinação dos éxcitons (h^+/e^-). Adicionando os sequestradores, estas substâncias sequestram uma

das espécies químicas fotogeradas, impedindo a recombinação dos portadores de carga e, assim, aumentando a atividade fotocatalítica do SrTiO₃. Os resultados indicam que o buraco eletrônico também é a espécie com maior ação fotocatalítica, ao se utilizar o SrTiO₃ como fotocatalisador, Figura 12b, pois a maior atividade foi obtida ao se utilizar a p-benzoquinona, sequestradora de radicais superóxidos. Portanto o elétron fotogerado que produz o radical superóxido é sequestrado pela p-benzoquinona, não havendo recombinação com o buraco, deixando os buracos eletrônicos disponíveis para atuarem na degradação fotocatalítica.

Na Figura 12c observa-se a descoloração da RhB em função do tempo, nas mesmas condições do TiO₂ e SrTiO₃, porém agora utilizando a heterojunção Ti+1%STO. Ao utilizar a heteroestrutura como fotocatalisador, observa-se resultado semelhante ao do TiO₂, os buracos gerados são os que mais colaboram com a fotocatalise. A heterojunção consegue descolorir 97,6% do corante após 120min de fotocatalise, que diminuiu para 45,1% após a adição do Na₂-EDTA, sequestrador de buracos. A diferença entre a ação dos buracos e dos radicais, hidroxila e superóxido, é menor utilizando a heteroestrutura do que quando se utiliza o TiO₂ puro, ou seja, a relevância dos radicais na descoloração do corante é maior ao utilizar o Ti+1%STO do que ao utilizar TiO₂. Portanto concluí-se que para heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ o buraco eletrônico e o radical superóxido são as espécie fotogeradas mais ativas na descoloração da Rodamina B (Coletto *et al.*, 2018).

Para relacionar a atividade fotocatalítica das amostras com suas características microestruturais, eletrônicas e óticas, as amostras foram submetidas a várias análises, começando por DRX para verificar a composição cristalina que constitui cada uma das heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃

4.1.2. Caracterização por DRX

O TiO₂ (Pechini) e o P25[®] foram analisados por DRX e os difratogramas comparados com padrões das fases anatase, rutilo e bruquita do TiO₂. A Figura 13 ilustra as difrações de Raios X das amostras TiO₂ sintetizado por Pechini e P25 comparados com padrões das fases do TiO₂ - Anatase, Rutilo e Bruquita, obtidos a partir do software Search-Match[®].

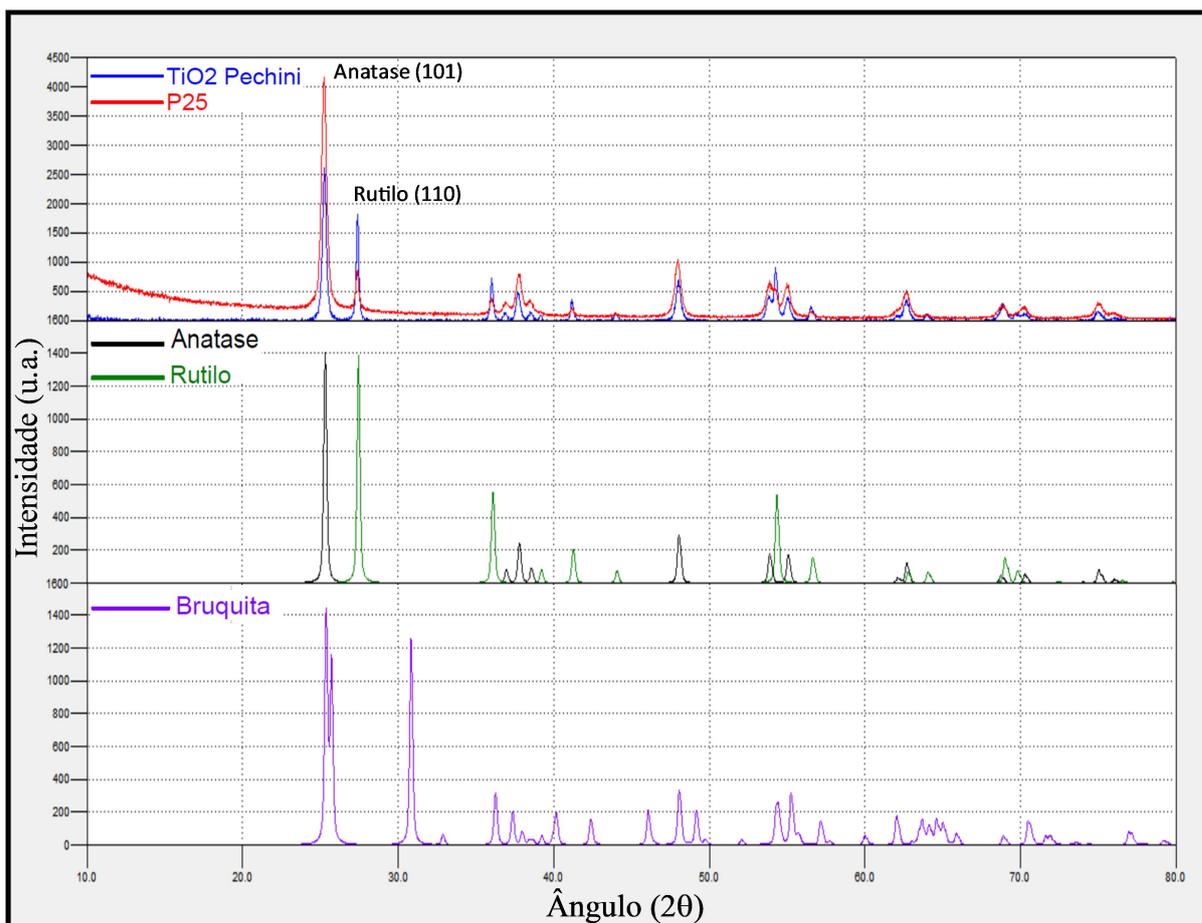


Figura 13 - Difração de Raios X das amostra TiO_2 e P25 comparados com padrões das fases do TiO_2 : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e Bruquita (PDF: 75-1582 / ICSD: 31122). **Fonte:** Próprio autor.

Como observado através das difrações de Raios X, Figura 13, tanto o P25 (TiO_2 comercial) quanto o TiO_2 sintetizado por Pechini são formados pelas fases Anatase e Rutilo. Não foi detectada a fase bruquita no P25 e nem no TiO_2 .

A concentração de cada uma das fases do TiO_2 presentes em uma amostra pode ser calculado a partir das intensidades integradas dos picos de DRX das fases anatase, rutilo e bruquita. Se uma amostra contém apenas anatase e rutilo, a fração em massa do rutilo (W_R) pode ser calculada a partir da equação (39) (Preethi *et al.*, 2017; Zhang e Banfield, 2000; Gribb e Banfield 1997.):

$$W_R = \frac{A_R}{0,886.A_A + A_R} \quad (39)$$

Em que: A_A representa a intensidade integrada do pico de anatase (101), e A_R a intensidade integrada do pico de rutilo (110).

Segundo a literatura o P25 é constituído de 75% da fase anatase e 25% da fase rutilo (Vicente *et al.*, 2014.; Yu *et al.*, 2014.). Entretanto, através da equação (39), verificou-se que o P25 apresentou 85% de anatase e 15% de rutilo. Também foi calculada a percentagem de cada fase para a amostra TiO_2 (Pechini), que apresentou 60% de anatase e 40% de rutilo. Tanto o P25 quanto o TiO_2 , apresentaram maior concentração da fase anatase, 85% e 60%, respectivamente.

A Figura 14 ilustra as difrações de Raios X das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTO}_3$ comparados com os padrões de difração de Raios X do SrTO_3 e das fases anatase e rutilo do TiO_2 .

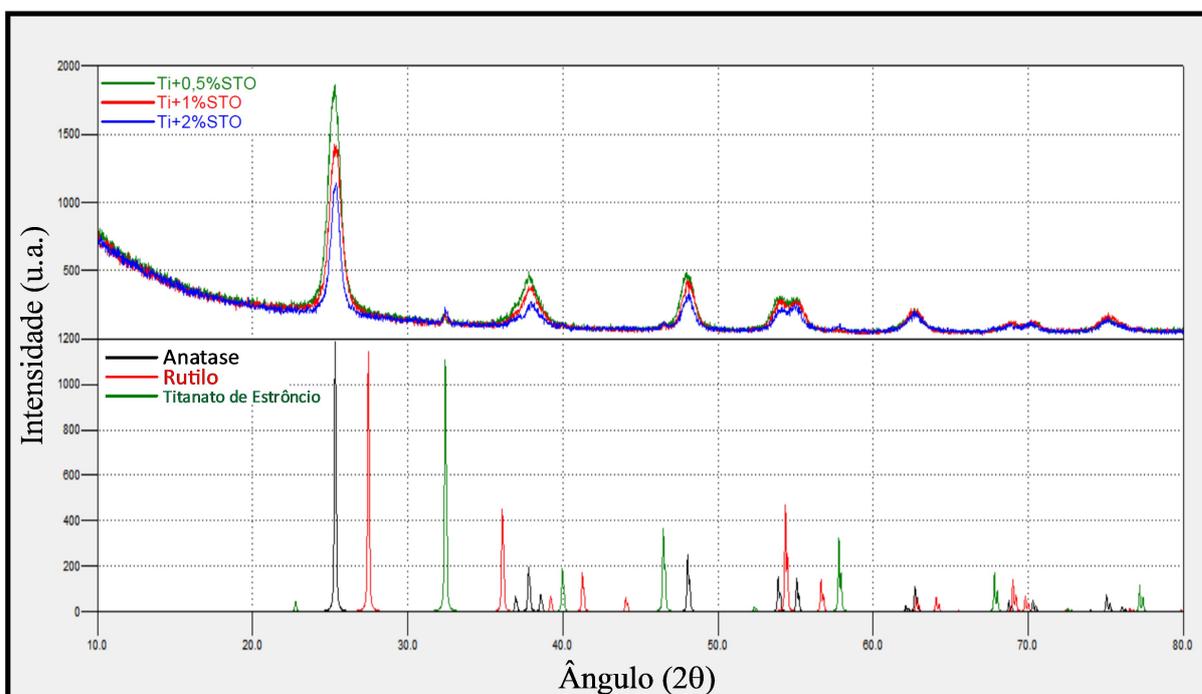


Figura 14 - Difração de Raios X das amostras Ti+0,5%STO, Ti+1%STO e Ti+2%STO comparados com os padrões do SrTiO_3 (PDF: 79-174 / ICSD: 65088) e das fases anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852) e rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) do TiO_2 . **Fonte:** Próprio autor.

Como observado nas difrações, Figura 14, as amostras Ti+0,5%STO, Ti+1%STO e Ti+2%STO apresentaram perfis de difratogramas semelhantes, que podem ser atribuídos à fase anatase do TiO_2 e ao SrTiO_3 . O pico mais intenso do padrão da fase rutilo em 27,5 graus não é observado nas heteroestruturas. Observe nas amostras um pico em 32,5 graus atribuído ao plano (110) do SrTiO_3 . A Figura 15 ilustra as difrações de Raios X do P25, o TiO_2 , o SrTiO_3 e das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.

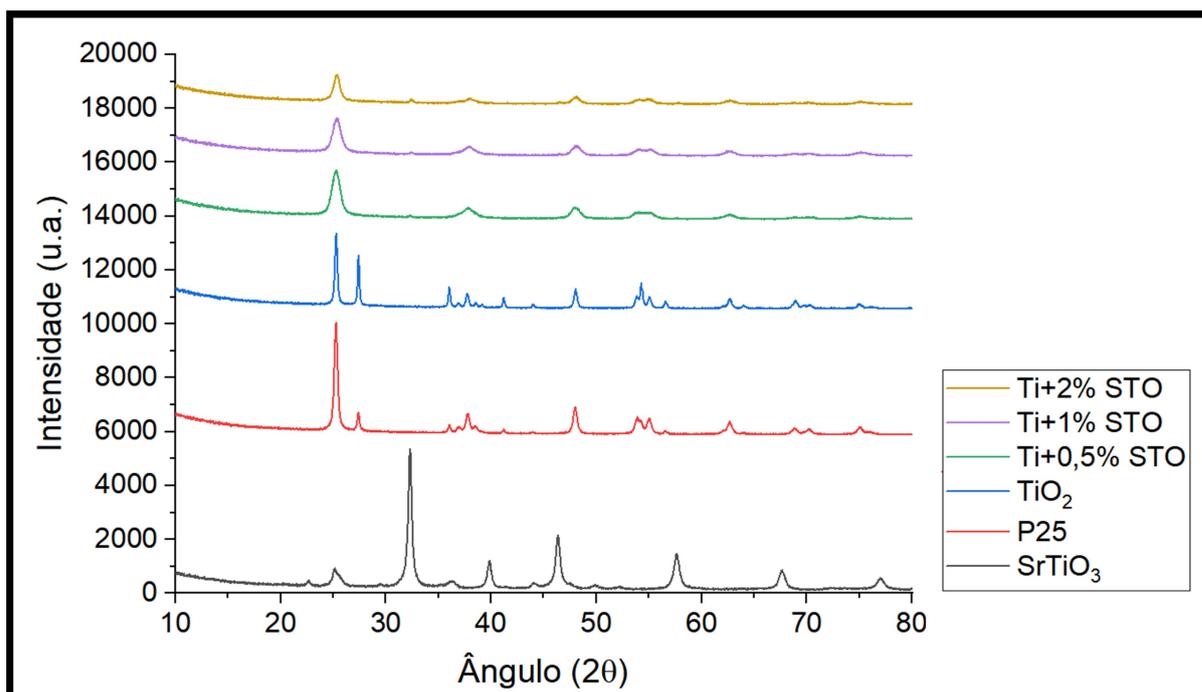


Figura 15 - Difração de Raios X para o P25, o TiO_2 , o SrTiO_3 e heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. **Fonte:** Próprio autor.

Uma estrutura cristalina ideal, perfeita e sem defeitos, geraria um pico muito fino, uma linha, porém ao aumentar o número de defeitos no cristal há o alargamento dos picos. Amostras com cristalitos pequenos possuem elevada área específica e por consequência elevada tensão superficial, que acaba alargando o pico observado por análise de DRX, portanto o tamanho do cristalito é inversamente proporcional à largura a meia altura do pico da difração (Santos *et al.*, 2011). Pode ser observado, através da Figura 15, que os picos das heteroestruturas são mais largos que os das amostras SrTiO_3 , P25 e TiO_2 , o que indica que o tamanho dos cristalitos das heteroestruturas são menores, apresentando maiores áreas de superfícies que seus precursores e que o P25.

Através das análises de DRX foi possível concluir que a amostra TiO_2 , apresentou 60% de Anatase e 40% de Rutilo. As heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$, apresentaram a fase Anatase do TiO_2 e perfis de difratogramas semelhantes, ou seja, constituição cristalina semelhantes. Para verificar se os valores de energia da *band gap* também eram semelhantes, realizou-se análise de UV/Vis com módulo de refletância difusa.

4.1.3. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS

A Figura 16 ilustra os gráficos de energia de *band gap* pelo algoritmo de Kubelka-Munk, equação 26. Os gráficos foram gerados a partir dos resultados de refletância difusa realizada no espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, das amostras P25, TiO_2 , SrTiO_3 , $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+2\%\text{STO}$.

Através dos gráficos obtidos por refletância difusa, Figura 16, foi possível calcular a energia de *band gap* dos materiais estudados e os valores calculados foram organizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de energia de *band gap* do P25, TiO_2 (Pechini), SrTiO_3 e heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.

Materiais estudados	<i>Band gap</i> (eV)
P25	3,0
TiO_2	2,9
SrTiO_3	3,2
$\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$	3,0
$\text{Ti}+1,0\%\text{STO}$	3,0
$\text{Ti}+2,0\%\text{STO}$	2,8

Fonte: Próprio autor.

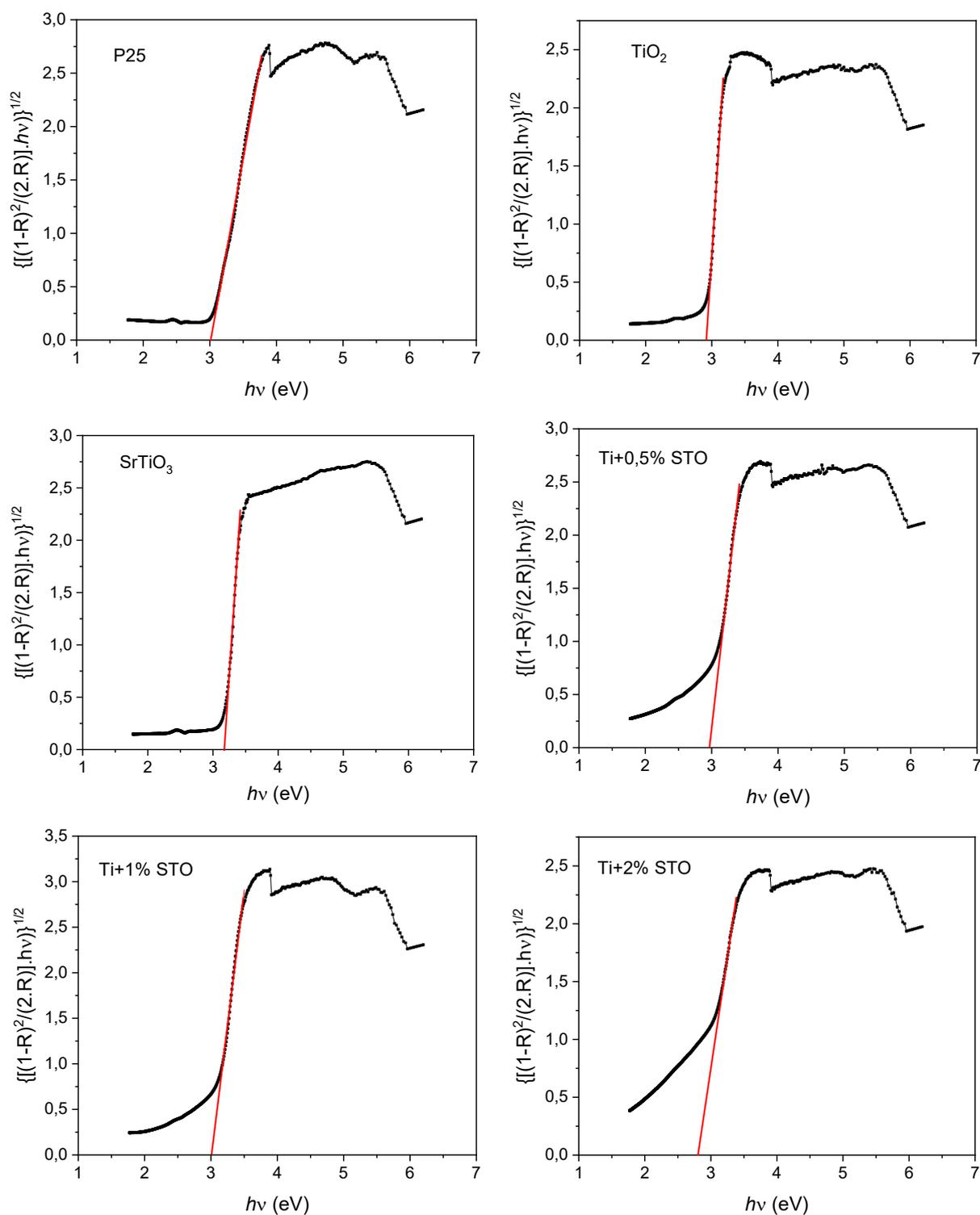


Figura 16 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: P25, TiO₂, SrTiO₃, Ti+0,5%STO, Ti+1%STO e Ti+2%STO.

Fonte: Próprio autor.

Como observado na Tabela 7, para os materiais estudados, os valores de *band gap* variam de 2,8 eV a 3,2 eV. A energia de *band gap* do SrTiO₃ foi de 3,2 eV, este valor está de acordo com a literatura (Zhao *et al.*, 2017), assim como os valores do TiO₂, que são de 3,2 eV para fase anatase e 3,0 eV para a fase rutilo (Zhang *et al.*, 2014). O TiO₂ possui um valor de *band gap* menor que o P25, e as energias das heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ variam de 2,8 eV a 3,0 eV, valores semelhantes ao P25 e ao TiO₂, indicando que nos sistemas estudados a variação da concentração de SrTiO₃ no TiO₂ não geram alterações significativas nos valores de energia *band gap*.

Verifica-se nas heterojunções de TiO₂/SrTiO₃, que para excitar os elétrons da BV para a BC do semiconductor, equação (30), são necessários comprimentos de onda de 413,3 nm ($E_g = 3,0$ eV) a 442,8 nm ($E_g = 2,8$ eV) ou comprimentos de ondas menores, mais energéticos. Esses valores estão em uma região de transição, saindo do ultravioleta e entrando no visível, valores na região do visível são interessantes do ponto de vista energético, pois são promissores na utilização da luz solar como fonte de excitação. Conclui-se que as heteroestruturas possuem valores de energia de *band gap* semelhantes ao TiO₂. Para verificar a morfologia e o tamanho das partículas, as heteroestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

4.1.4. Caracterização por FE-SEM

A Figura 17 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura com canhão de emissão por campo das amostras Ti+0,5%STO e Ti+1%STO com ampliação de 200 mil vezes e Ti+2%STO com ampliação de 50 mil vezes.

A Tabela 8 ilustra os tamanhos médios das partículas das heteroestruturas estudadas, obtidos a partir das micrografias eletrônicas de varredura, Figura 17, com o auxílio do software de domínio público ImageJ[®].

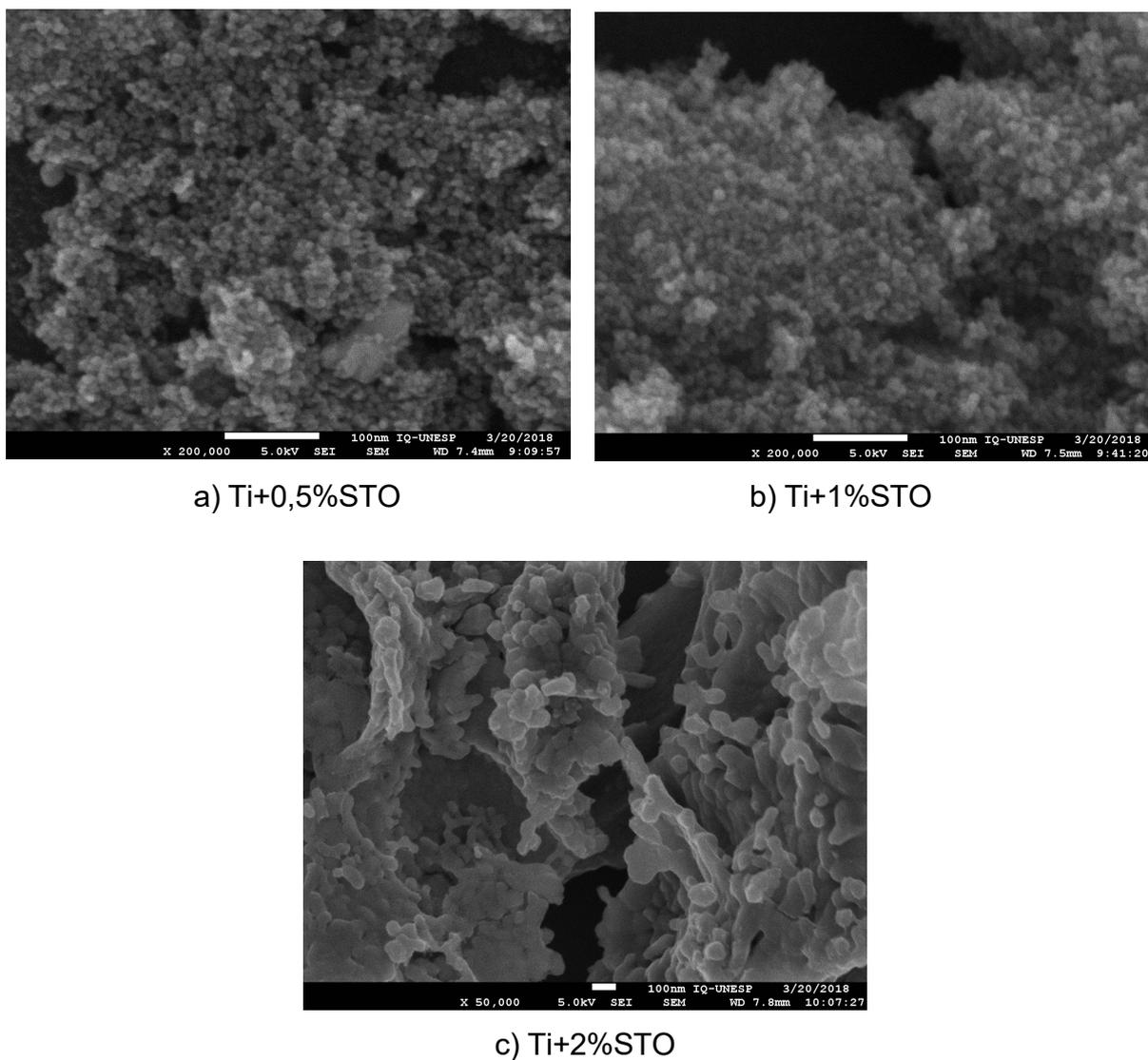


Figura 17 - Micrografias eletrônicas de varredura das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 8 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.

Amostras	Tamanho médio de partículas (nm)
Ti+0,5%STO	10
Ti+1%STO	11
Ti+2%STO	75

Fonte: Próprio autor.

Através das micrografias eletrônicas de varredura, Figura 17, foi possível observar que as amostras da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ são constituídas por partículas de tamanhos uniformes, com morfologia esférica. Verificou-se que as amostras $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ possuem tamanhos médio de partículas semelhantes, com valor estimado em 10 nm e 11 nm, respectivamente. A amostra $\text{Ti}+2\%\text{STO}$, quando comparada às amostras $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$, apresentou partículas maiores, com valores médios estimados em 75 nm, e morfologia de esferas e bastonetes.

Os resultados do tamanho médio de partículas estão de acordo com as atividades fotocatalíticas observadas, as amostras $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$ e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ possuem tamanho médio de partículas semelhantes e também atividades fotocatalíticas semelhantes. A heteroestrutura $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, que possui menor tamanho médio de partículas (maior área específica) apresentou a maior fotoatividade. Já a amostra $\text{Ti}+2\%\text{STO}$ apresentou tamanho de partícula consideravelmente maior, portanto, menor área específica, que resultou no decréscimo da atividade fotocatalítica, que pode ser observado pelo seu tempo de meia vida que foi aproximadamente o dobro do tempo de meia vida da heteroestrutura $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$.

Pode-se concluir que o aumento da concentração de SrTiO_3 nas amostras de TiO_2 provocou um aumento do tamanho médio de partículas, e conseqüentemente uma diminuição na área específica. Para confirmar esse resultado, as amostras foram analisadas por B.E.T..

4.1.5. Caracterização por B.E.T.

As heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ foram caracterizadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) a partir das curvas de adsorção/dessorção de gás nitrogênio sobre as amostras, obtendo-se as áreas de superfície, apresentadas na Tabela 9

Tabela 9 - Área específica das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ obtida pelo método B.E.T..

Amostras	Área específica (m^2/g)
Ti+0,5%STO	285
Ti+1%STO	282
Ti+2%STO	110

Fonte: Próprio autor.

O tamanho médio de partículas, estimado por FE-SEM, foi de 10 nm, 11 nm e 75 nm, para as heteroestruturas Ti+0,5%STO, Ti+1%STO e Ti+2%STO, respectivamente, Tabela 8, e estão de acordo com os valores de área específica calculados por B.E.T., Tabela 9. Quanto menor o tamanho da partícula, maior sua área específica e melhor sua atividade fotocatalítica, uma vez que a fotocatalise heterogênea é uma reação que se processa na interface entre o catalisador sólido e o meio reacional líquido.

As heteroestruturas Ti+0,5%STO e Ti+1%STO possuem áreas específicas semelhantes, sendo que a amostra Ti+0,5%STO foi a que apresentou maior área específica, resultado que está de acordo com o tamanho médio de partículas, estimado por FE-SEM, e também explica o melhor desempenho fotocatalítico da amostra, Tabela 10. A diferença entre o tamanho das partículas, área específica e fotoatividade das amostras Ti+0,5%STO e Ti+1%STO é pequena, enquanto a diferença entre as amostras Ti+0,5%STO e Ti+2%STO é maior, Tabela 10. Desta forma pode-se observar claramente que a fotoatividade das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ está intimamente relacionada ao tamanho de suas partículas e conseqüentemente a área específica. A Tabela 10 relaciona a fotoatividade das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ com o tamanho de partícula e área específica.

Tabela 10 - Relação entre fotoatividade e microestrutura das amostras $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$t_{1/2}$ - calculado (min)	Tamanho médio de partículas (nm)	Área específica (m^2/g)
Ti+0,5%STO	99,4	30,6	10	285
Ti+1%STO	97,6	35,7	11	282
Ti+2%STO	81,8	57,6	75	110

Fonte: Próprio autor.

É necessário verificar se o SrTiO_3 está realmente formando uma heteroestrutura com o TiO_2 ou se a perovskita está atuando simplesmente como um dopante, permanecendo segregado nos contornos das partículas ou mesmo em solução sólida, e portanto as amostras foram caracterizadas por FE-SEM-EDS e HRTEM.

4.1.6. Caracterização por FE-SEM-EDS

A Figura 18 ilustra a micrografia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo da amostra Ti+2%STO, e sua análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

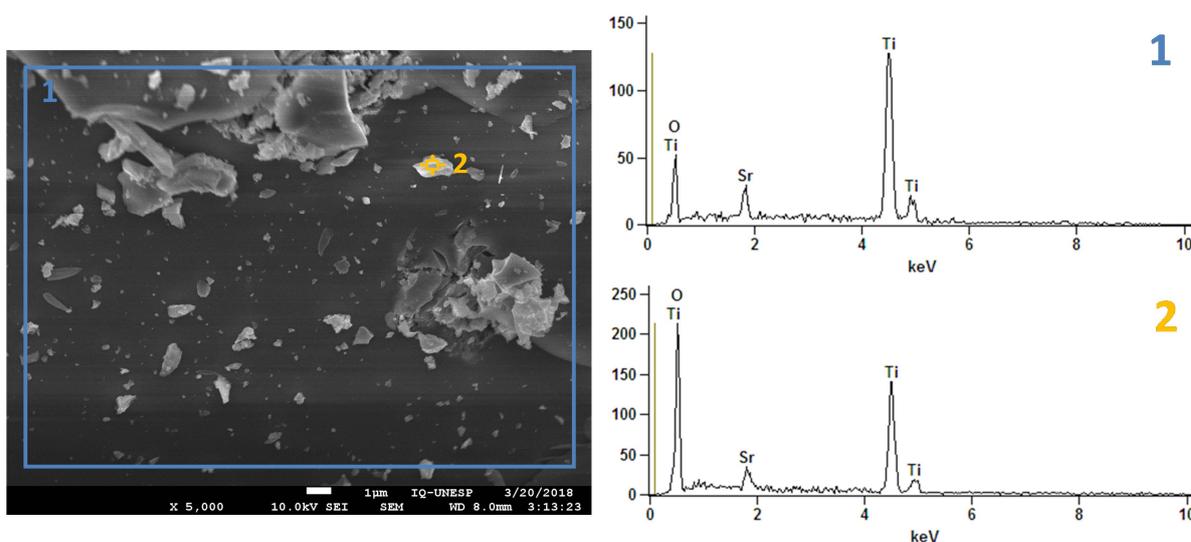


Figura 18 - Análise por FE-SEM-EDS para a amostra Ti+2%STO. **Fonte:** Próprio autor.

Foi possível observar através de EDS da amostra Ti+2%STO, Figura 18, a presença do TiO_2 , fase majoritária da heteroestrutura com 98% em massa, e a fase minoritária, o SrTiO_3 . Conforme a região que a amostra é analisada, é possível verificar diferentes intensidades do pico referente ao Sr, inclusive sua ausência. Isso indica que o SrTiO_3 não está em solução sólida. Para confirmar a formação da heteroestrutura, a amostra Ti+5%STO foi sintetizada e analisada por HRTEM e DRX.

4.1.7. Caracterização por HRTEM

A amostra com 5% de SrTiO_3 foi sintetizada nas mesmas condições e recebeu os mesmos tratamentos térmicos das demais heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. A heterojunção Ti+5%STO foi produzida para comprovar a formação da heteroestrutura por análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (HRTEM). A Figura 19 ilustra a imagem HRTEM da região de interface da heterojunção da amostra Ti+5%STO, uma ampliação dessa região e a análise de DRX para a amostra.

A formação de uma interface sólido-sólido entre TiO_2 e SrTiO_3 foi evidenciada por HRTEM, como mostrado na Figura 19a. A imagem de HRTEM revela uma região de interface na qual o TiO_2 cresce na superfície cristalina das partículas de SrTiO_3 , como mostrado na Figura 19b. Isto é confirmado pelos correspondentes planos estruturais do SrTiO_3 e TiO_2 . Para facilitar a interpretação, a imagem foi dividida em regiões. Na Figura 19a, a região 1 apresenta uma distância interplanar de 2,26 Å, referente ao plano (111) da rede cristalina cúbica do SrTiO_3 . Na região 2, próxima aos planos de SrTiO_3 , foi verificada uma região de interface. Nesta região, a distância interplanar calculada foi de 2,10 Å, o que não corresponde a nenhum plano do TiO_2 anatase ou da fase cúbica do SrTiO_3 . Possivelmente, essa distância interplanar corresponde ao plano (-303) da fase monoclinica do TiO_2 (PDF 65-6429). A região 3 mostra a predominância dos planos (101) da fase anatase do TiO_2 , com uma distância interplanar de 3,52 Å.

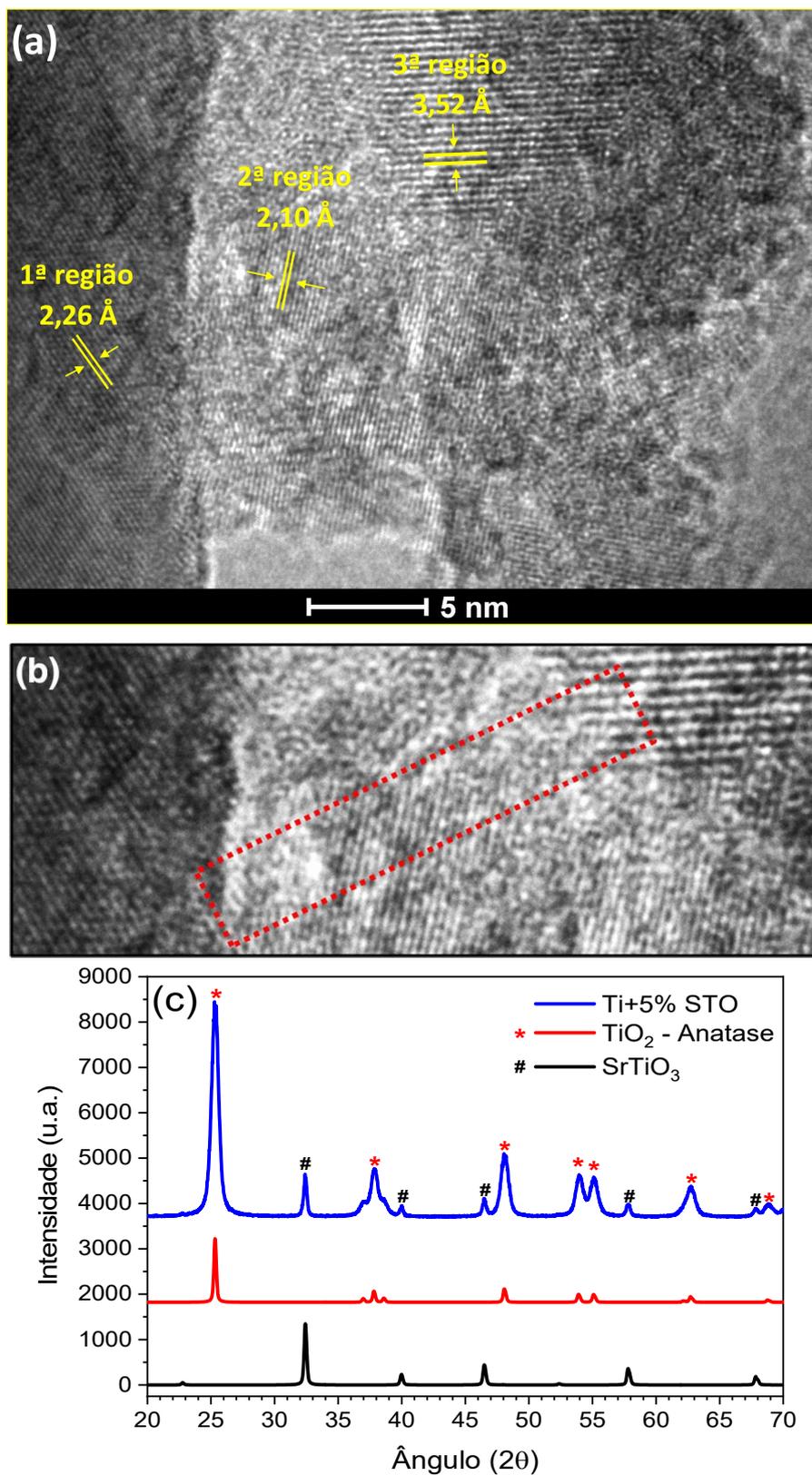


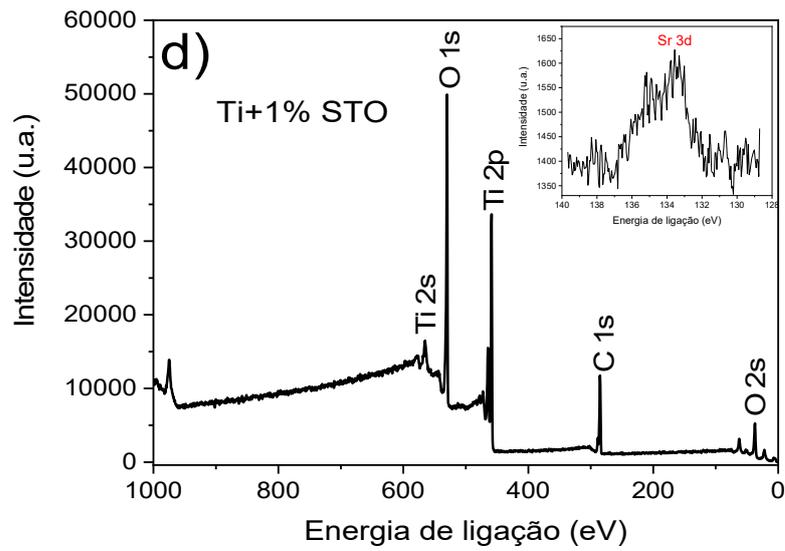
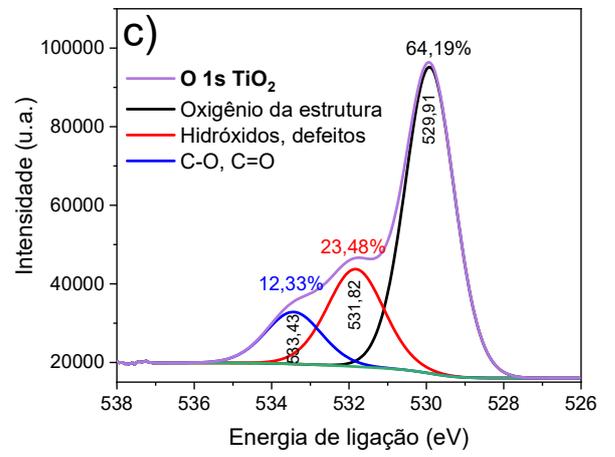
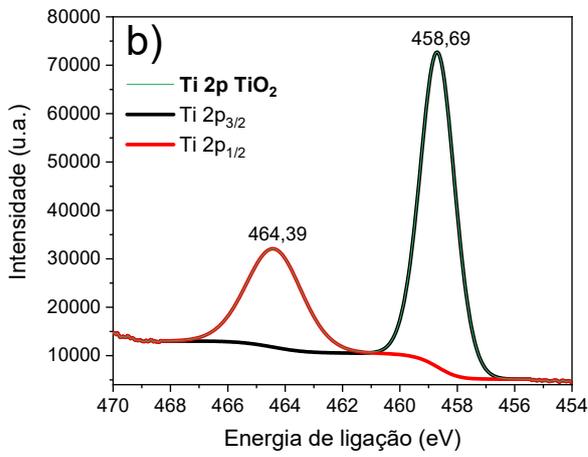
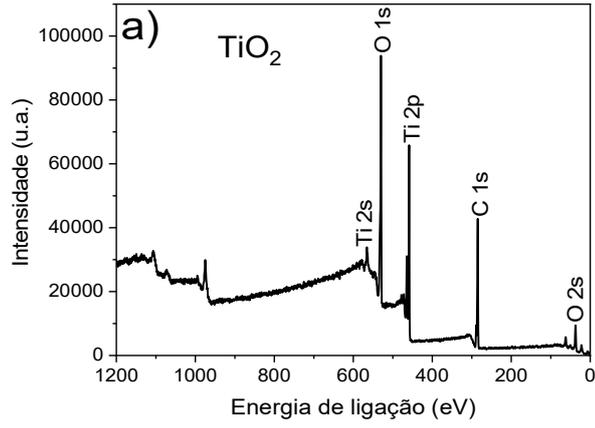
Figura 19 - a) imagem HRTEM da região de interface da heterojunção Ti+5%STiO; b) ampliação do centro da figura, mostrando o crescimento cristalino da heteroestrutura e c) Análise de DRX da amostra Ti+5%STiO. **Fonte:** Próprio autor.

O crescimento de TiO_2 não foi observado em nenhuma superfície além do plano (111) de SrTiO_3 . Alguns estudos demonstraram o crescimento de estruturas cristalinas apenas em interfaces com distâncias interplanares próximas (Zou *et al.*, 2015; Xu, Q. *et al.*, 2016; Freitas *et al.*, 2019) ou planos atômicos que se encaixam entre si (Xu, H. Y. *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2017). A Figura 19b mostra uma ampliação de uma parte da Figura 19a, com uma linha retangular tracejada, indicando o crescimento cristalino na região de interface. Isto sugere que existe uma fase secundária na interface da fase principal do TiO_2 . Esse tipo de interface gera diferentes níveis de defeitos nas heterojunções que influenciam as propriedades eletrônicas, e conseqüentemente os resultados fotocatalíticos (Amoresi *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2018). A Figura 19c traz a análise de DRX para a amostra com 5% de SrTiO_3 , onde é possível observar além dos picos da fase anatase do TiO_2 , picos relacionados à fase cúbica do SrTiO_3 .

Portanto através de análise HRTEM foi possível confirmar a formação da heteroestrutura entre o TiO_2 e o SrTiO_3 . A reação de fotocatalise é uma reação de interface entre o fotocatalisador e o meio reacional, portanto é de suma importância conhecer as espécies químicas presentes na superfície do catalisador e como atuam no processo fotocatalítico, para isso as amostras TiO_2 e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$ foram analisadas por XPS.

4.1.8. Caracterização por XPS.

A Figura 20 ilustra os espectros exploratório e das espécies Ti 2p e O 1s obtidos por análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) para as amostras TiO_2 e $\text{Ti}+1\%\text{STO}$.



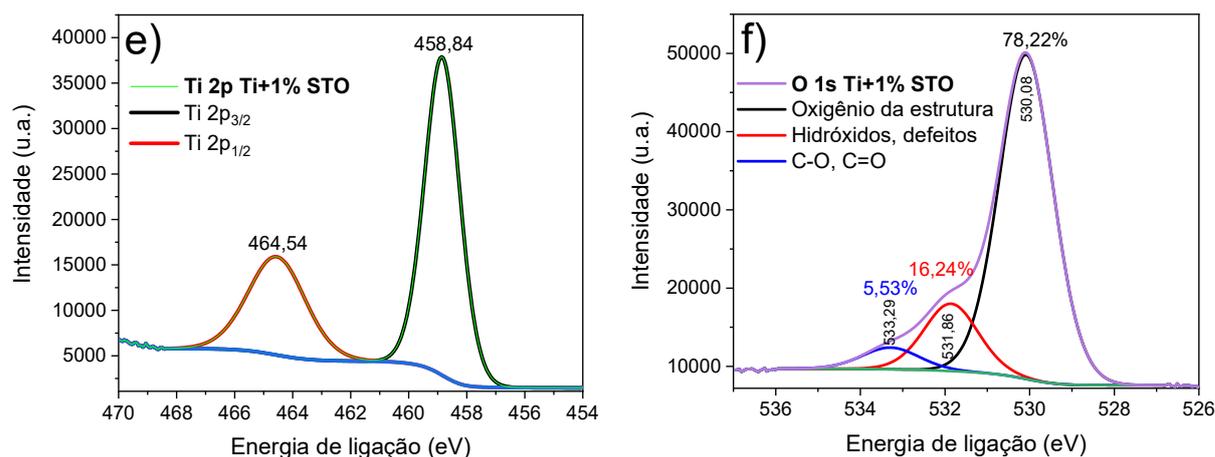


Figura 20 - Espectros de XPS: **a)** espectro exploratório da amostra de TiO_2 ; **b)** espectro das espécies Ti 2p do TiO_2 ; **c)** espectro das espécies O 1s do TiO_2 ; **d)** espectro exploratório da heteroestrutura Ti+1%STO, em que a inserção mostra os espectros de alta resolução para as espécies Sr 3d; **e)** espectro das espécies Ti 2p da Ti+1%STO; **f)** espectro das espécies O 1s da Ti+1%STO. **Fonte:** Próprio autor.

O ambiente químico da superfície das amostras TiO_2 e Ti+1%STO foi investigado por XPS. As Figuras 20a e 20d mostram os espectros exploratório do TiO_2 e da heteroestrutura Ti+1%STO, respectivamente, em que os elementos Ti e O estão presentes nas regiões de 458 e 530 eV, respectivamente, e o pico de Sr aparece em 133 eV, o que é claramente observado pela medida de alta resolução dos picos (canto superior direito da Figura 20d). De acordo com os resultados, para ambas as amostras, o pico de Ti 2p indica estado de oxidação +4, Figura 20b e 20e. Apesar de ambas as amostras possuírem o mesmo estado de oxidação, uma pequena diferença nas formas dos picos para os O 1s é observada. Os picos foram deconvoluídos para obter informações adicionais, Figura 20c e 20f. Este resultado indica O ligado a C, por exemplo, carbonato, dióxido de carbono (~ 533 eV), hidróxilas e defeitos superficiais (~ 531 eV), bem como O ligado à rede (~ 530 eV). No entanto, os picos de O mostraram uma diferença no teor de O referente as hidroxilas da superfície das amostras, Ti-OH. Para o TiO_2 puro, foi observado um maior teor de O de hidroxilas comparado com a amostra Ti+1%STO, indicando um maior teor de íons hidroxilas adsorvidos na superfície do TiO_2 . Sabe-se que para materiais monofásicos os sítios hidroxílicos são favoráveis à atividade fotocatalítica (Schaub *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2017). No entanto, o desempenho fotocatalítico da heterojunção foi superior ao do TiO_2 puro, Figura 11,

mesmo com menor teor de íons hidroxila adsorvidos na superfície da heterojunção. Esta observação confirma a eficácia e a importância das propriedades de transferência eletrônica dos materiais, pois os portadores de carga são os responsáveis pelas reações redox das espécies adsorvidas (Coletto *et al.*, 2018).

Portanto foi possível verificar os estados de oxidação das espécies na superfície das amostras, Ti^{4+} e Sr^{2+} . Verificou-se a presença de carbonatos e hidroxilas na superfície das amostras, e mesmo o TiO_2 tendo apresentado maior teor de hidroxilas, a heteroestrutura apresentou maior fotoatividade, devido aos defeitos gerados. Para verificar os defeitos gerados na formação das heteroestruturas, que podem agir como aprisionadores dos portadores de carga, as amostras foram analisadas por fotoluminescência.

4.1.9. Caracterização por PL.

A Figura 21 ilustra a caracterização das amostras P25, TiO_2 , $SrTiO_3$, $Ti+0,5\%STO$, $Ti+1\%STO$, $Ti+2\%STO$ por Fotoluminescência (PL) utilizando um laser de excitação de comprimento de onda de 405 nm.

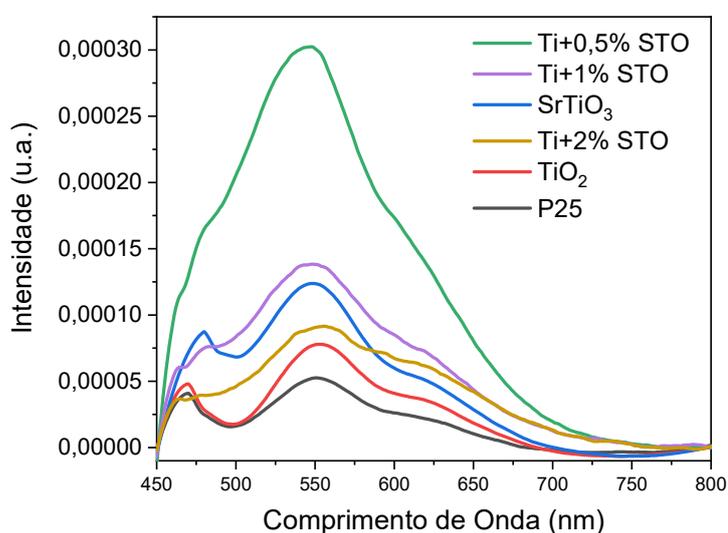


Figura 21 - Espectros obtidos por fotoluminescência para as amostras P25, TiO_2 , $SrTiO_3$ e heterojunções $TiO_2/SrTiO_3$. **Fonte:** Próprio autor.

A Figura 21 ilustra a caracterização por fotoluminescência utilizando um laser de excitação de comprimento de onda de 405 nm, e a recombinação dos éxcitons foi registrada num intervalo de 450 nm a 800 nm. Praticamente todas as amostras analisadas apresentam uma banda larga, que vai desde o início da faixa de análise, em 450 nm, região do azul, e o perfil das curvas sugere que mesmo antes de 450 nm, na região do violeta, haja recombinação, e vai até aproximadamente 700 nm, região do vermelho. As bandas largas observadas na análise de PL indicam que a recombinação dos éxcitons ocorre com diferentes energias variando de 1,77 eV (700 nm) a 2,75 eV (450 nm). Portanto, o resultado de PL sugere haver vários caminhos de recombinação dos portadores de carga, devido à formação de níveis intermediários de energia que funcionam como armadilha para os éxcitons fotogerados. Esses defeitos que funcionam como armadilhas, em parte, podem ser atribuídos à formação da heteroestrutura.

4.1.9.1. Deconvolução dos gráficos de PL.

Buscando melhor compreensão do comportamento fotoluminescente e a identificação dos defeitos presentes nos fotocatalisadores, os espectros foram deconvoluídos fornecendo a contribuição individual das bandas que formam a banda larga observada. Cada componente representa um decaimento radiativo, isto é, decaimento com emissão de luz, a partir da relaxação do elétron de um nível mais energético para um de menor energia, de modo que a soma de todos os processos radiativos resulta na banda larga.

A Figura 22 ilustra a deconvolução dos gráficos obtidos por fotoluminescência, Figura 21, para as amostras estudadas.

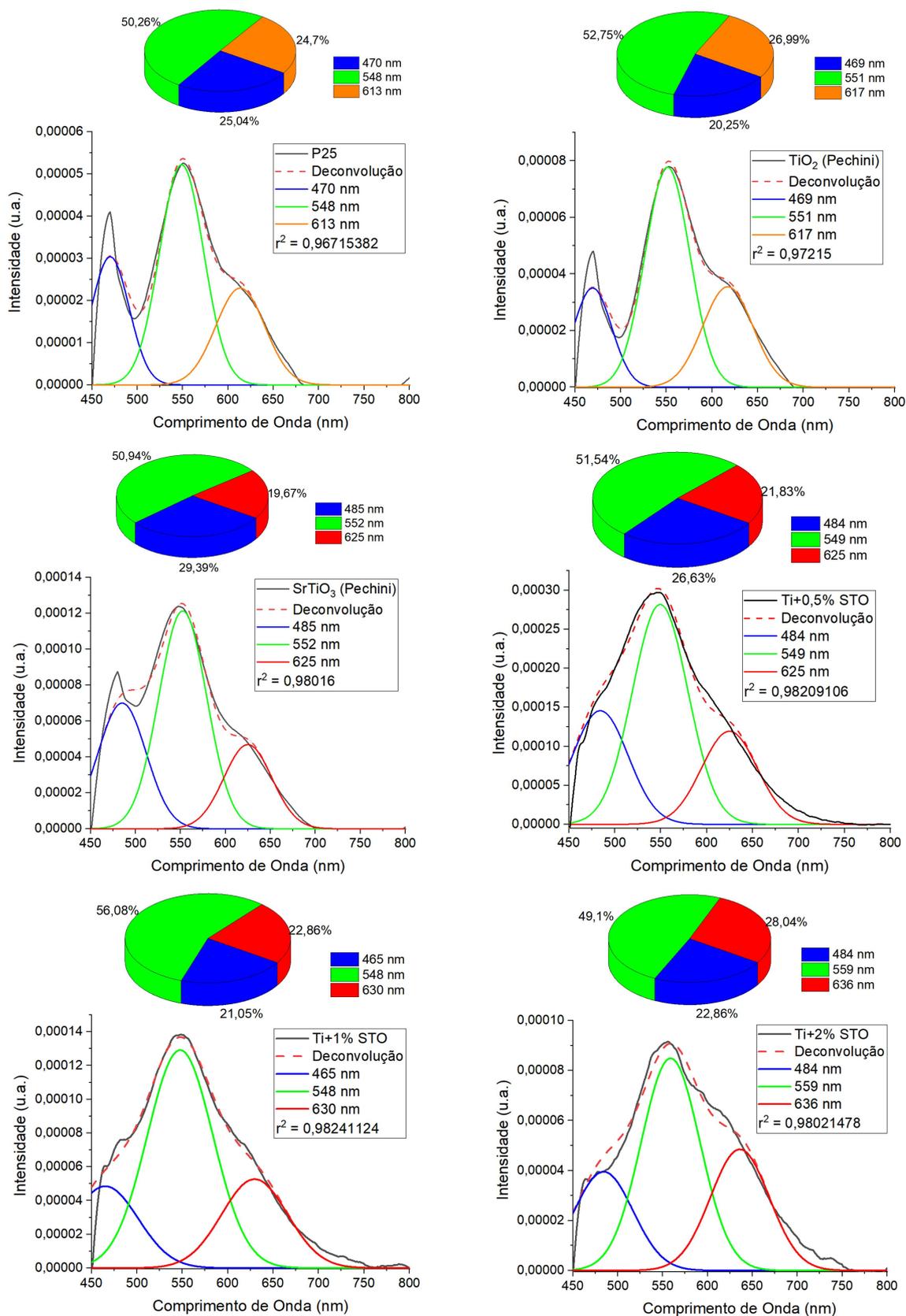
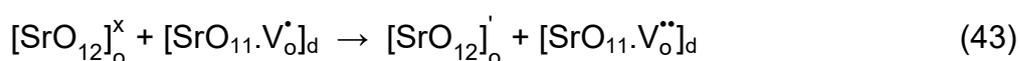
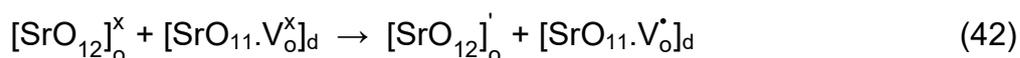


Figura 22 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras P25, TiO₂, SrTiO₃, e heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

Segundo a literatura, os defeitos que geram níveis rasos, isto é, níveis eletrônicos próximos à banda de valência e de condução, formam bandas em regiões de maior energia (azul), e os níveis profundos, isto é, níveis eletrônicos próximos ao nível de Fermi, representam defeitos responsáveis pelas emissões observadas em regiões de menor energia (verde/amarelo/vermelho) (Lei *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2008). Emissões na região violeta representam um decaimento radiativo do tipo banda-banda por meio da recombinação do par elétron-buraco (Lei *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2005), enquanto que as emissões no azul estão relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio monoionizadas (Longo *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2015; Coletto *et al.*, 2018). E as emissões observadas em regiões de menor energia (verde/amarelo/vermelho) estão relacionadas às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas (Longo *et al.*, 2008; Amoresi *et al.*, 2018).

A deconvolução dos espectros de fotoluminescência do TiO_2 e do P25 são semelhantes, formados por 3 bandas nas regiões do azul, verde e laranja. Aproximadamente 25% das recombinações dos éxcitons do P25 e 20% do TiO_2 ocorrem em regiões de elevadas energia, banda no azul. Bandas nessa região são geradas devido à formação de vacâncias de oxigênio monoionizadas, que atuam tanto como doadores de elétrons (transformando-se em vacâncias duplamente ionizadas), quanto receptores de elétrons (transformando-se em vacâncias neutras). Essa versatilidade das vacâncias monoionizadas as tornam eficientes aprisionadores de carga, aumentando o tempo de recombinação dos éxcitons, melhorando a atividade fotocatalítica. O P25 apresentou maior número de vacâncias monoionizadas e foi mais fotoativo que o TiO_2 que apresentou menor número desse tipo de defeito. As demais recombinações dos éxcitons ocorreram em regiões de menores energias, banda na região do verde e laranja, geradas pela formação de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas que atuam como receptores de elétrons. O SrTiO_3 e as heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ apresentaram espectros de fotoluminescência semelhantes, constituídos por 3 bandas, nas regiões do azul, verde e vermelho. Ou seja, apresentam tanto vacâncias de oxigênio monoionizadas, banda na região do azul, quanto vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, bandas nas regiões do verde e vermelho. A heteroestrutura mais fotoativa, $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, foi a que apresentou maior concentração de vacâncias de oxigênio monoionizadas.

Portanto as heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ favoreceram tanto a formação de clusters com vacâncias de O do tipo monoionizadas ($[\text{TiO}_5.V_o^\bullet]$ e $[\text{SrO}_{11}.V_o^\bullet]$) quanto duplamente ionizadas ($[\text{TiO}_5.V_o^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{SrO}_{11}.V_o^{\bullet\bullet}]$). O comportamento químico para este tipo de heterojunção é indicado pelas equações (40) e (41) para as regiões do TiO_2 , e pelas equações (42) e (43), para as regiões do SrTiO_3 .



O subscrito “o” indica um cluster ordenado e o subscrito “d” indica um cluster desordenado. Os símbolos V_o^x , V_o^\bullet e $V_o^{\bullet\bullet}$ indicam, respectivamente, vacâncias de oxigênio neutras, monoionizadas e duplamente ionizadas, e o sobrescrito ‘ indica um elétron, de acordo com a notação de Kröger-Vink.

Conclui-se que as vacâncias de oxigênio, que atuam como transportadores de carga, possuem maior relevância fotocatalítica que a quantidade de íons hidroxilas presente na superfície das amostras e que as vacâncias de oxigênio monoionizadas, por atuarem tanto como aceptoras quanto doadoras de elétrons, são os defeitos mais eficientes no processo fotocatalítico (Coletto *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019).

4.2. Heteroestruturas CaO/SrTiO₃

Outra heteroestrutura proposta neste trabalho é formada por CaO e SrTiO₃, o CaO foi escolhido por apresentar atividade catalítica na obtenção de biodiesel (Furusawa *et al.*, 2015; Abbas *et al.*, 2017; Mohamad *et al.*, 2017), enquanto o SrTiO₃ consegue absorver a radiação UV, apresentando maior fotoatividade nas terminações em Ti (Nakata (Nakata and Fujishima, 2012; Schneider *et al.*, 2014; Drozd and Kolezynski, 2017; Luo *et al.*, 2018).

4.2.1. Fotoatividade dos catalisadores na descoloração da Rodamina B.

A heteroestrutura CaO/SrTiO₃ teve sua atividade fotocatalítica analisada pela descoloração do corante Rodamina B. A Figura 23 ilustra a atividade fotocatalítica do CaO, SrTiO₃, heteroestruturas CaO/SrTiO₃ e fotólise.

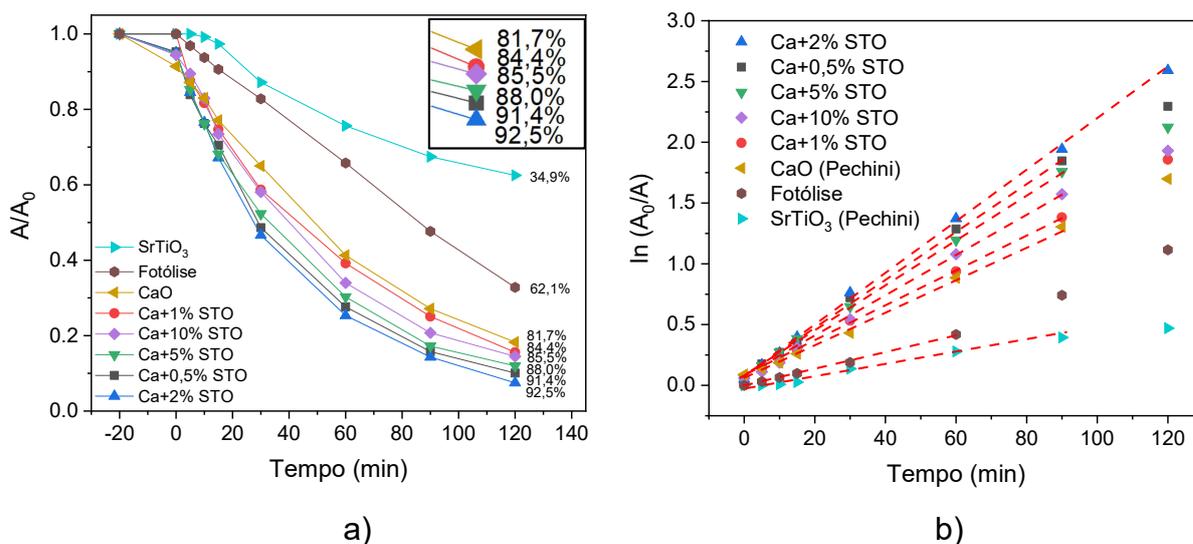


Figura 23 - Atividade fotocatalítica do CaO, SrTiO₃, heteroestruturas CaO/SrTiO₃ e fotólise.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 23a ilustra a descoloração da RhB em função do tempo, as porcentagens de descoloração indicadas são após 120 min de fotocatalise sob luz UV, as porcentagens de descoloração ampliadas são apresentas no canto superior direito. A Figura 23b ilustra o gráfico de cinética de 1ª ordem, $\ln(A_0/A_t)$ em relação ao tempo, que permitiu obter a constante de taxa de reação (k) e calcular os tempos

de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de fotodescoloração da RhB, mostrados na Tabela 11. A Tabela 11 ilustra os parâmetros cinéticos de fotodescoloração da RhB, informando a porcentagem de descoloração após 120 min de reação, a constante da taxa de reação, o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) calculado a partir da constante, equação (38), e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) observado diretamente no gráfico da Figura 23a.

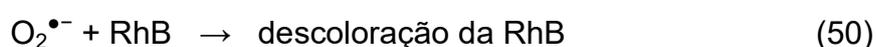
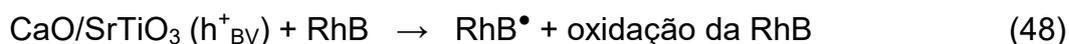
Tabela 11 - Dados da fotocatalise utilizando CaO, SrTiO₃, heteroestruturas CaO/SrTiO₃ e fotólise.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$k \times 10^{-2}$ (min⁻¹)	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
Fotólise	62,1	0,850	81,5	83,3
SrTiO₃	34,9	0,340	203,9	----
CaO	81,7	1,356	51,1	48,8
Ca+0,5%STO	91,4	1,864	37,2	38,8
Ca+1%STO	84,4	1,525	45,5	43,3
Ca+2%STO	92,5	2,377	29,2	27,5
Ca+5%STO	88,0	1,979	35,0	33,1
Ca+10%STO	85,5	1,729	40,1	40,0

Fonte: Próprio autor.

As heteroestruturas atuam como semicondutores produzindo elétrons e buracos eletrônicos que são fotogerados pela luz UV. Assim quando se fornece uma energia maior ou igual a sua energia de *band gap*, a heterojunção CaO/SrTiO₃ gera um par de éxciton. O elétron fotogerado pode ser capturado por uma molécula de oxigênio formando radical superóxido (O₂^{•-}), o buraco eletrônico pode capturar um elétron da água ou de íons hidroxilas adsorvidos em sua superfície gerando radicais hidroxilas (OH[•]) que permanecem adsorvidos na superfície do catalisador. Os

radicais gerados e o buraco eletrônico são responsáveis pelas reações de oxidação que descolorem a RhB. As reações propostas para as heterojunções estão representadas nas equações (44) a (50) (Coletto *et al.*, 2019).



Os resultados demonstram que os precursores das heteroestruturas CaO/SrTiO₃, isto é, o CaO e o SrTiO₃, apresentaram resultados de fotodescoloração inferiores as heteroestruturas. Ou seja, as heteroestruturas são mais fotoativas que seus precursores isoladamente. A fotoatividade das heteroestruturas produzidas oscilam até 2% de SrTiO₃, porém o aumento da concentração de SrTiO₃ acima de 2% provoca um decréscimo na fotoatividade das heteroestruturas formadas. Dentre os fotocatalisadores estudados, a heteroestrutura Ca+2%STO foi a mais fotoativa, descolorindo 92,5% do corante após 120 min de reação e tempo de meia vida inferior a 30 min. Como a produção do CaO e das heteroestruturas CaO/SrTiO₃ poderiam ter gerado subprodutos do cálcio, como hidróxido (Ca(OH)₂) e carbonato (CaCO₃), decidiu-se analisar as amostras CaO e Ca+1%STO por infravermelho.

4.2.2. Caracterização por IR.

O CaO foi sintetizado pelo método Pechini, com objetivo de se obter um pó com maior área específica que o CaO comercial e desta forma, maior atividade fotocatalítica. Mesmo com todo o cuidado durante o procedimento de obtenção do óxido, pairou a dúvida sobre a pureza do CaO obtido. O CaO poderia ter reagido com água e formado Ca(OH)₂ e/ou reagido com CO₂ e formado CaCO₃. Para

verificar a pureza do CaO e das heteroestruturas a base de CaO, foram realizados ensaios infravermelho (IR), Figura 24, nas amostras de CaO e Ca+1%STO.

A Figura 24 ilustra o espectro de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} das amostras CaO e Ca+1%STO.

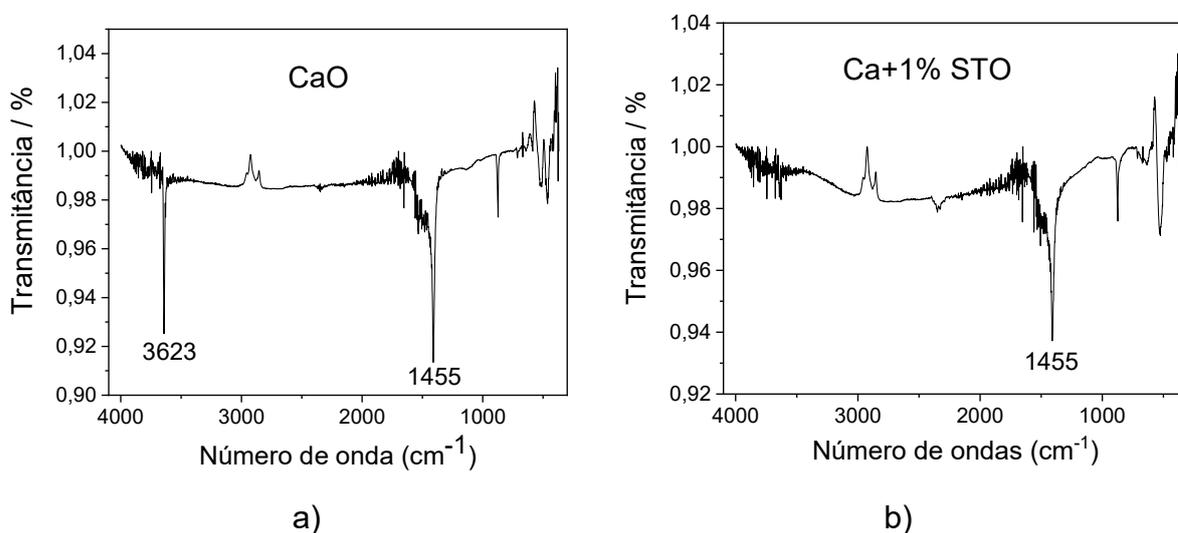


Figura 24 - Espectros de Infravermelho das amostras: **a)** CaO e **b)** Ca+1%STO. **Fonte:** Próprio autor.

É possível observar, na Figura 24a, duas bandas, uma em 1455 cm^{-1} referente a estiramentos do grupo carbonato presentes na amostra, indicando que além do CaO, houve a formação de CaCO_3 e outra banda em 3263 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo hidroxila, inferindo a presença de Ca(OH)_2 . Portanto durante a produção do CaO, formou-se também CaCO_3 e Ca(OH)_2 . Observa-se na Figura 24b uma banda em 1455 cm^{-1} referente a estiramento do grupo carbonato, indicando a presença de CaCO_3 na amostra Ca+1%STO. Como houve a formação de CaCO_3 e Ca(OH)_2 , verificado por análise de infravermelho, optou-se por analisar todas as amostras que possuem cálcio em sua composição, por TG/ TA, para quantificar o Ca(OH)_2 e o CaCO_3 formados.

4.2.3 Caracterização por TG/DTA

A Figura 25 ilustra os resultados de análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), do CaO e heteroestruturas CaO/SrTiO₃.

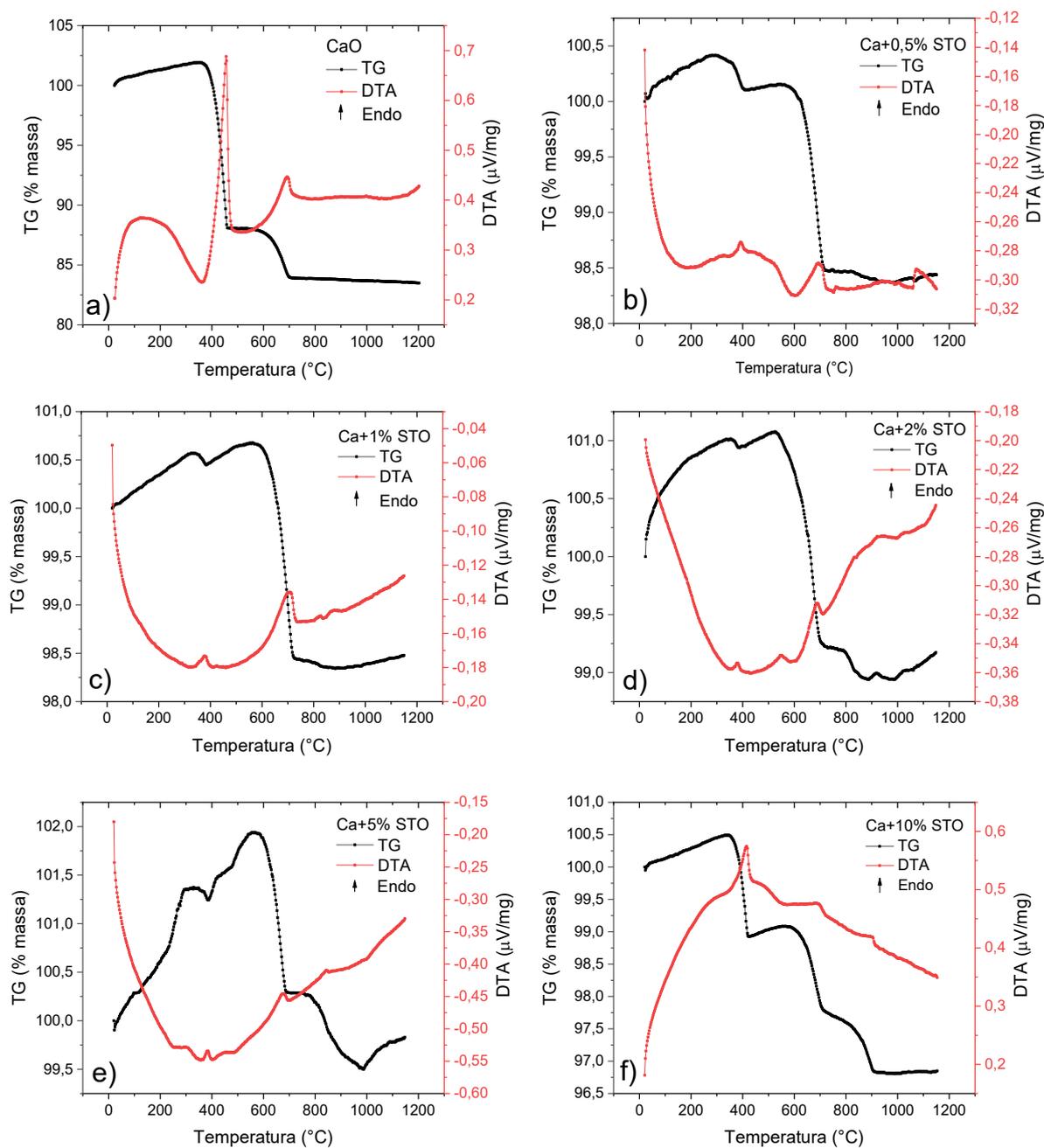
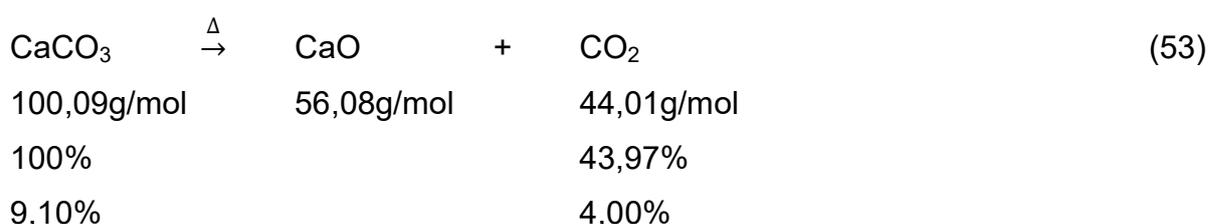
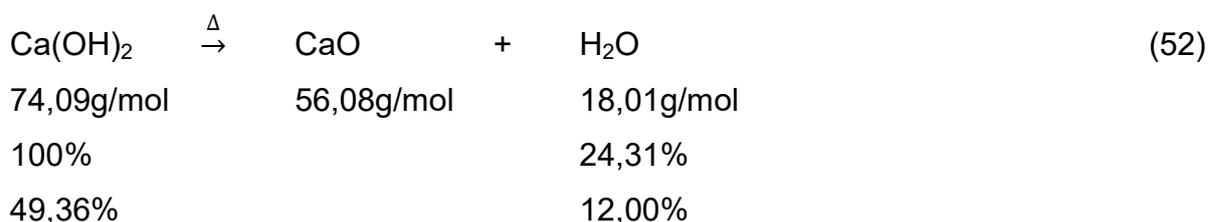


Figura 25 - Análise de TG/DTA: a) CaO, b) Ca+0,5%STO, c) Ca+1%STO, d) Ca+2%STO, e) Ca+5%STO e f) Ca+10%STO. **Fonte:** Próprio autor.

Através do resultado de TG/DTA do CaO, Figura 25a, foi possível verificar uma perda de massa de aproximadamente 12% em 430 °C referente à perda de água da decomposição térmica do Ca(OH)₂ e outra perda de 4% em 660 °C referente a perda de gás carbônico da decomposição térmica do CaCO₃. O Ca(OH)₂ e o CaCO₃, presentes na amostra, também foram detectados pela técnica de Infravermelho, Figura 24a. Como se observa em todas as curvas de DTA, Figura 25, tanto a decomposições térmica do Ca(OH)₂ quanto a do CaCO₃ são endotérmicas.

A perda de aproximadamente 12% de massa, referente à perda de água da decomposição térmica do Ca(OH)₂, indica através da estequiometria da reação, equação (52), a presença de aproximadamente 49,4% de Ca(OH)₂ na amostra. A perda de 4%, de massa, referente à massa de CO₂ eliminada na decomposição térmica do CaCO₃ implica, conforme mostrado na equação (53), que havia em torno de 9,1% de CaCO₃. E apenas 41,5% da amostra inicial era CaO. Esses subprodutos, Ca(OH)₂ e CaCO₃, podem colaborar na atividade fotocatalítica de degradação de compostos orgânicos (Sánchez-Cantú *et al.*, 2017).



Os cálculos das concentrações de Ca(OH)₂ e CaCO₃ presentes nas amostras, foram análogos aos demonstrados nas equações (52) e (53). Cabe também ressaltar que a temperatura indicada nas perdas de massa é a temperatura média de decomposição, isto é, a perda se inicia em uma temperatura menor que a indicada e termina em uma temperatura maior. Todas as perdas de massa estão associadas à decomposição térmica do Ca(OH)₂ ou do CaCO₃.

A Figura 25b ilustra uma perda de 0,3% de massa em 380 °C atribuída à perda de água e uma perda de 1,7% de massa em 680 °C referente à eliminação de CO_2 , indicando a presença de 1,2% de massa de Ca(OH)_2 e 3,9% de CaCO_3 . Através da Figura 25c, foi possível verificar uma perda de massa de aproximadamente 0,1% em 370 °C atribuído à perda de água, indicando que havia aproximadamente 0,4% de Ca(OH)_2 , que não foi possível detectar pela técnica de infravermelho, Figura 24b. E outra perda de massa de aproximadamente 2% em 680 °C referente à perda de gás carbônico, indicando que havia em torno de 4,6% de CaCO_3 . Como a quantidade de CaCO_3 é 11,5 vezes maior que a de Ca(OH)_2 , o CaCO_3 pode ser detectado por análise de Infravermelho, Figura 24b.

A Figura 25d ilustra uma perda de 0,1% de massa em 370 °C atribuída à perda de água, e outras duas perdas, de 2,0% em 660 °C e 0,3% em 820 °C, ambas referentes à eliminação de CO_2 . Os resultados indicam a presença de 0,4% de massa de Ca(OH)_2 e 4,6% de CaCO_3 . Já a Figura 25e demonstrou uma perda de 0,2% de massa em 370 °C referente à perda de água e outras duas perdas, uma de 1,6% em 660 °C e outra de 0,8% em 860 °C, ambas, referentes à eliminação de CO_2 . Indicando a presença de 0,8% de massa de Ca(OH)_2 e 3,6% de CaCO_3 . E finalmente a Figura 25f ilustra perda de 1,6% de massa, de água, em 400 °C e perdas de 1,2% em 660 °C e de 1,0% em 870 °C, ambas, referentes à eliminação de CO_2 . Demonstrando a presença de 6,4% de massa de Ca(OH)_2 e 2,7% de CaCO_3 .

Baseado nos resultados de TG/DTA elaboraram-se as tabelas 12 e 13 que facilitam visualizar os resultados obtidos por termogravimetria. A Tabela 12 traz informações sobre cada uma das amostras analisadas por termogravimetria, tais como, a porcentagem de massa perdida, a temperatura média em que ocorreu a perda e a substância atribuída à referida perda.

Observou-se que a perda de água em amostras contendo até 0,2% de Ca(OH)_2 se dá em 370 °C, conforme aumenta a concentração de Ca(OH)_2 aumenta o tempo de decomposição, deslocando a temperatura média de decomposição para temperaturas maiores, proporcional à concentração de água eliminada. Observa-se ainda que a adição de SrTiO_3 no CaO retarda a decomposição do CaCO_3 . A decomposição do CaCO_3 na amostra de CaO se dá na temperatura de 660 °C e a adição de 0,5% e 1% desloca a temperatura para 680 °C. A partir de 2% de SrTiO_3 a

decomposição do CaCO_3 se dá em duas etapas, a primeira, com maior perda de massa, se dá em $660\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a segunda etapa se dá a partir de $820\text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se também que aumento da concentração do SrTiO_3 , elevou a temperatura de decomposição do CaCO_3 da segunda etapa, o que indica que o SrTiO_3 interage com o CaCO_3 dificultando sua decomposição.

Tabela 12 - Perdas de massas do CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/ SrTiO_3 , obtidas por TG

Amostras	H_2O		CO_2			
	Perda de massa (%)	T ($^\circ\text{C}$)	Perda de massa (%)	T ($^\circ\text{C}$)	Perda de massa (%)	T ($^\circ\text{C}$)
CaO	12%	430	4,0%	660	-	-
Ca+0,5%STO	0,3%	380	1,7%	680	-	-
Ca+1%STO	0,1%	370	2,0%	680	-	-
Ca+2%STO	0,1%	370	2,0%	660	0,3%	820
Ca+5%STO	0,2%	370	1,6%	660	0,8%	860
Ca+10%STO	1,6%	400	1,2%	660	1,0%	870

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 13 traz informações sobre a composição de cada amostra. A porcentagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e CaO foram obtidas através dos resultados de TG e a porcentagem de SrTiO_3 foi a inicialmente proposta para a produção do material.

Tabela 13 - Porcentagem em massa do CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO₃.

Amostras	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	% CaO	% SrTiO ₃
CaO	49,4	9,1	41,5	-
Ca+0,5%STO	1,2	3,9	94,4	0,5
Ca+1%STO	0,4	4,6	94,0	1,0
Ca+2%STO	0,4	4,6	93,0	2,0
Ca+5%STO	0,8	3,6	90,6	5,0
Ca+10%STO	6,4	2,7	80,9	10,0

Fonte: Próprio autor.

Conforme observado na Tabela 13 o CaO contém 49,4% de Ca(OH)₂ e 9,1% de CaCO₃. Dentre as heteroestruturas, a Ca+10%STO é a que possui maior concentração de Ca(OH)₂, 6,4%, porém as demais não chegam a 1,5%, e a concentração de CaCO₃ nas heteroestruturas não chega a 5%. O CaO apresentou Ca(OH)₂ e CaCO₃, que podem colaborar com a atividade fotocatalítica de degradação de compostos orgânicos (Sánchez-Cantú *et al.*, 2017) e os sítios básicos gerados pela presença de Ca(OH)₂ podem aumentar o rendimento de biodiesel (Li *et al.*, 2015). Portanto conclui-se pelas análises de TG/DTA que a amostra CaO tem quase 50% de Ca(OH)₂ e mais de 9% de CaCO₃ e que a soma dos compostos, Ca(OH)₂ e CaCO₃, nas heteroestruturas CaO/SrTiO₃, são inferiores a 10%. Para verificar se esses subprodutos são cristalinos, e confirmar a presença de CaO e SrTiO₃ cristalinos, as heteroestruturas foram analisadas por DRX.

4.2.4. Caracterização por DRX

A Figura 26 ilustra as difrações de Raios X das amostras CaO comercial e obtida por Pechini, comparadas com padrões de CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃.

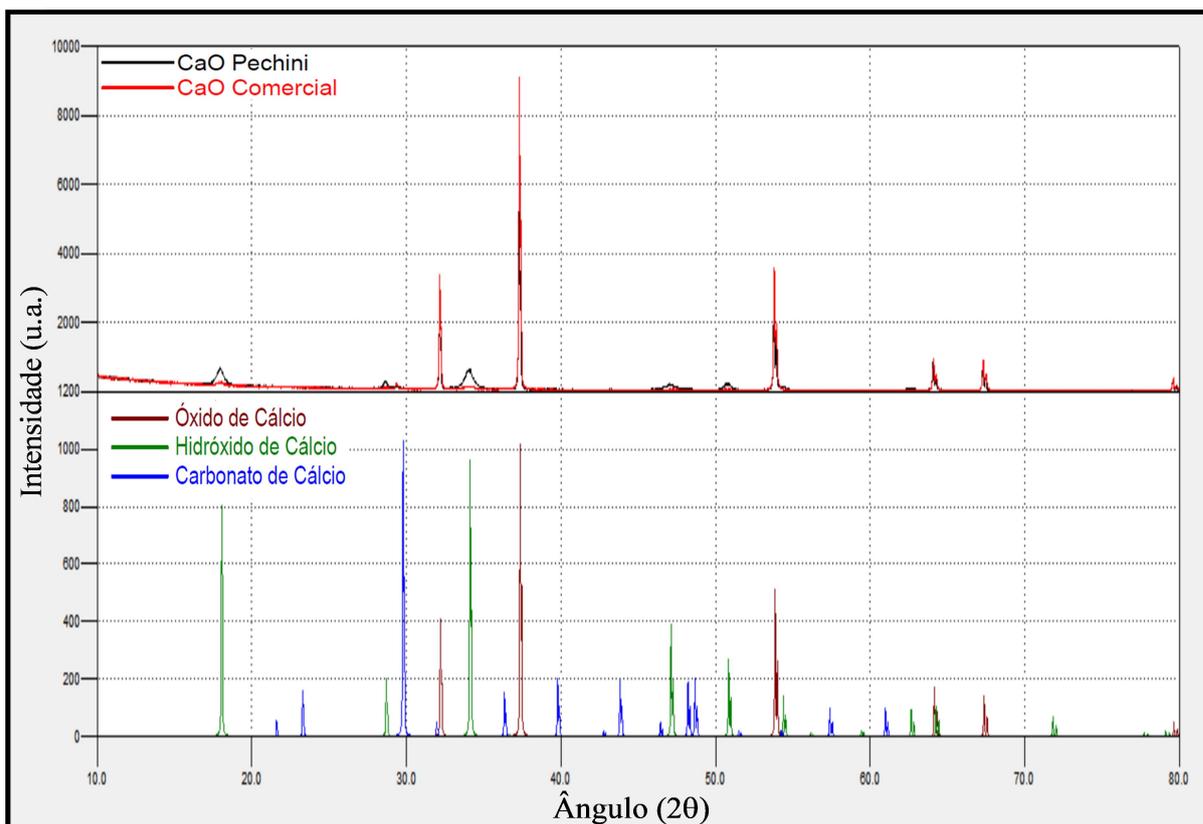


Figura 26 - Difrações de Raios X das amostras CaO comercial e obtida por Pechini, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), Ca(OH)_2 (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467) e CaCO_3 (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179). **Fonte:** Próprio autor.

Como observado nas difrações da Figura 26, o CaO comercial é constituído basicamente por CaO, há um pico pouco intenso, em aproximadamente 29,3 graus atribuído ao CaCO_3 . Já o CaO obtido por Pechini, além dos picos referentes ao CaO, apresentou picos em 18,0, 28,7 e 34,0 graus que são atribuídos ao Ca(OH)_2 , detectado também através das análises de infravermelho e termogravimetria, Figura 24a e 25a, respectivamente. O difratograma do CaO (Pechini) apresentou um pico de baixa intensidade em 29,3 graus referente ao CaCO_3 , também detectado por análises de infravermelho e termogravimetria, já discutidos. Os picos referentes ao CaO são estreitos indicando elevada cristalinidade, com tamanho de cristalito elevado, enquanto os picos referentes ao Ca(OH)_2 são largos indicando um material pouco cristalino formado por partículas pequenas.

A Figura 27 ilustra as difrações de Raios X das heteroestruturas CaO/SrTiO_3 comparada aos padrões do CaO e SrTiO_3 e ampliação do difratograma da heteroestrutura Ca+10%STO.

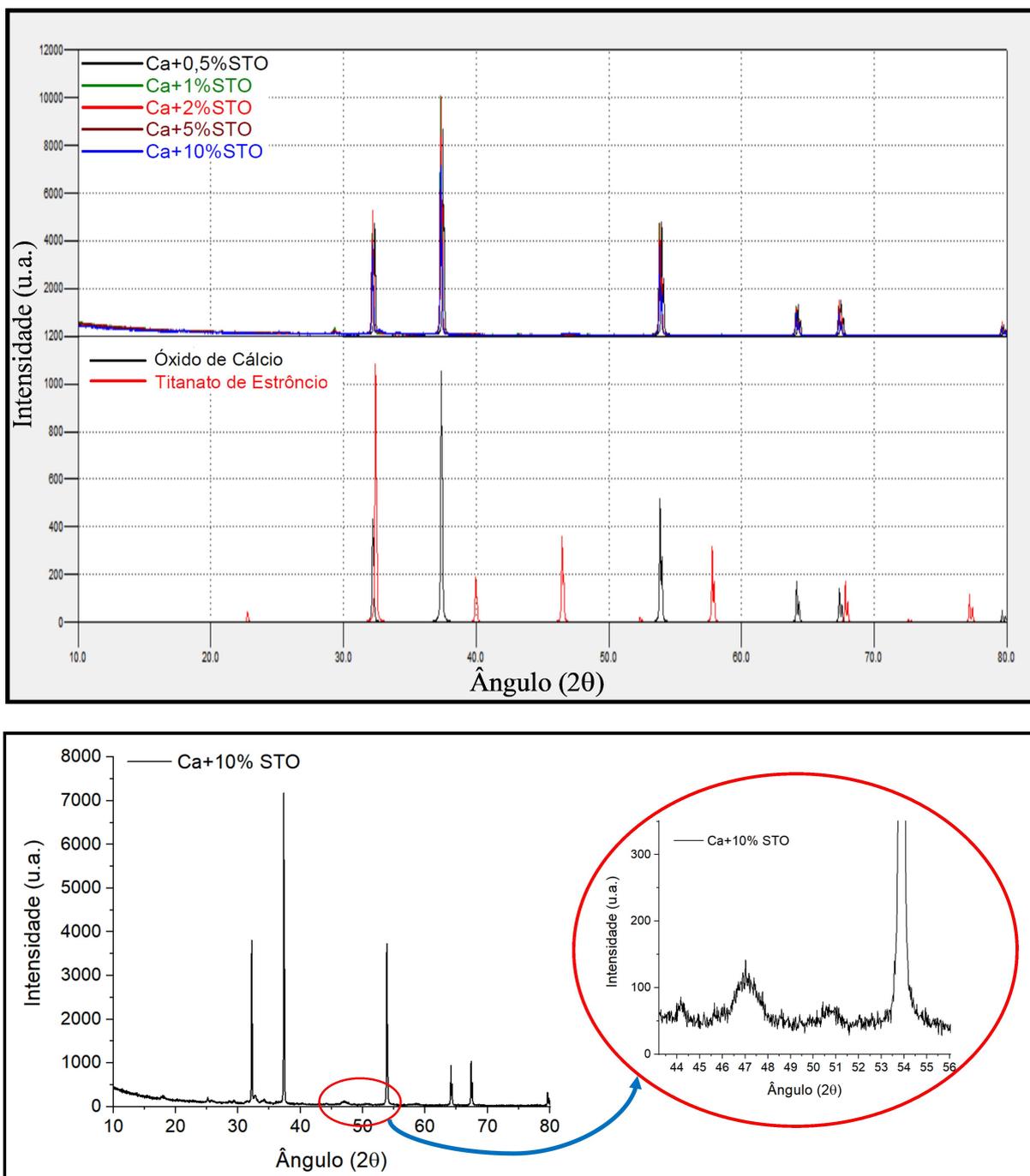


Figura 27 - Difrações de Raios X: **a)** das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$, comparadas aos padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199) e SrTiO_3 (PDF: 79-174 / ICSD: 65088); **b)** da heteroestrutura $\text{Ca}+10\%\text{STO}$. **Fonte:** Próprio autor.

Pode-se observar nas difrações de Raios X das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$, Figura 27a, que todas as amostras apresentam perfil de difratograma semelhante. Além dos picos de elevada intensidade atribuído ao CaO , as heteroestruturas

apresentaram picos de baixa intensidade em 18,0, 28,7, 34,1 graus, referentes ao Ca(OH)_2 e um pico, também pouco intenso, em 29,3, atribuído ao CaCO_3 , Figura 27. O pico mais intenso, referente ao plano (110), do SrTiO_3 , coincide com o pico do plano (111) do CaO , em aproximadamente 32,3 graus, que acaba mascarando o pico do SrTiO_3 nos difratogramas das amostras analisadas, entretanto ao ampliar o difratograma da amostra $\text{Ca}+10\%\text{STO}$ foi possível observar um pico em 47,0 graus referente ao segundo pico de maior intensidade, plano (200), do SrTiO_3 .

A Figura 28 ilustra as difrações de Raios X das amostras CaO (Pechini), SrTiO_3 , CaO (Comercial) e heteroestruturas $\text{Ca}+0,5\%\text{STO}$, $\text{Ca}+1\%\text{STO}$, $\text{Ca}+2\%\text{STO}$, $\text{Ca}+5\%\text{STO}$ e $\text{Ca}+10\%\text{STO}$.

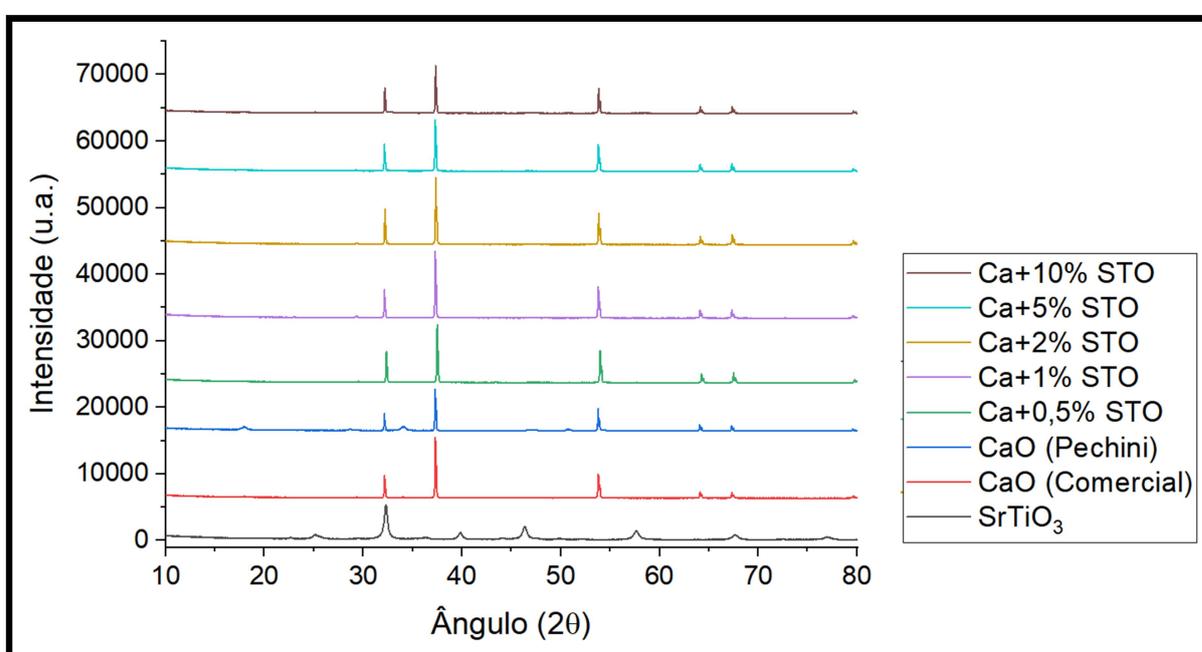


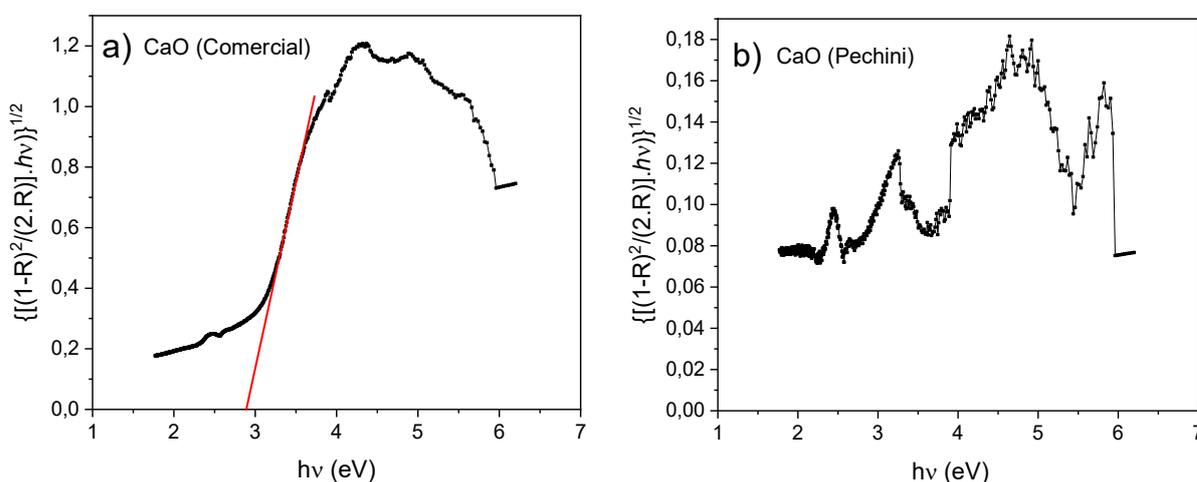
Figura 28 - Difrações de Raios X das amostras CaO obtido por Pechini e comercial, SrTiO_3 , e heteroestruturas CaO/SrTiO_3 . **Fonte:** Próprio autor.

Pode-se observar na Figura 28 que os picos das amostras contendo Ca^{2+} , tanto o CaO puro (comercial e Pechini) quanto as heteroestruturas à base de CaO , possuem picos mais estreitos que o SrTiO_3 e que as amostras contendo o TiO_2 , indicando que as amostras constituídas por CaO possuem tamanho médio de partículas maiores que as amostras de TiO_2 e as heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.

Através das análises de DRX foi possível concluir que as heteroestruturas de CaO/SrTiO₃ apresentaram perfis de difratogramas semelhantes, que foi atribuído a fase majoritária, o CaO, a fase minoritária, o SrTiO₃ e os subprodutos gerados, o Ca(OH)₂ e o CaCO₃. E que as heteroestruturas CaO/SrTiO₃ são mais cristalinas e possuem tamanho médio de partículas maiores que as heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃. Para determinar as energias de *band gap* das heteroestruturas CaO/SrTiO₃ e verificar como a concentração de SrTiO₃ influenciou na energia de *band gap*, as amostras foram analisadas por UV/Vis com módulo de Refletância Difusa.

4.2.5. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS

A Figura 29 ilustra os gráficos de energia de *band gap* pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por espectroscopia de ultravioleta, visível e infravermelho próximo com módulo de refletância difusa (UV/Vis/NIR DRS) das amostras CaO (Comercial), CaO (Pechini), Ca+0,5%STO, Ca+1%STO, Ca+2%STO, Ca+5%STO e Ca+10%STO.



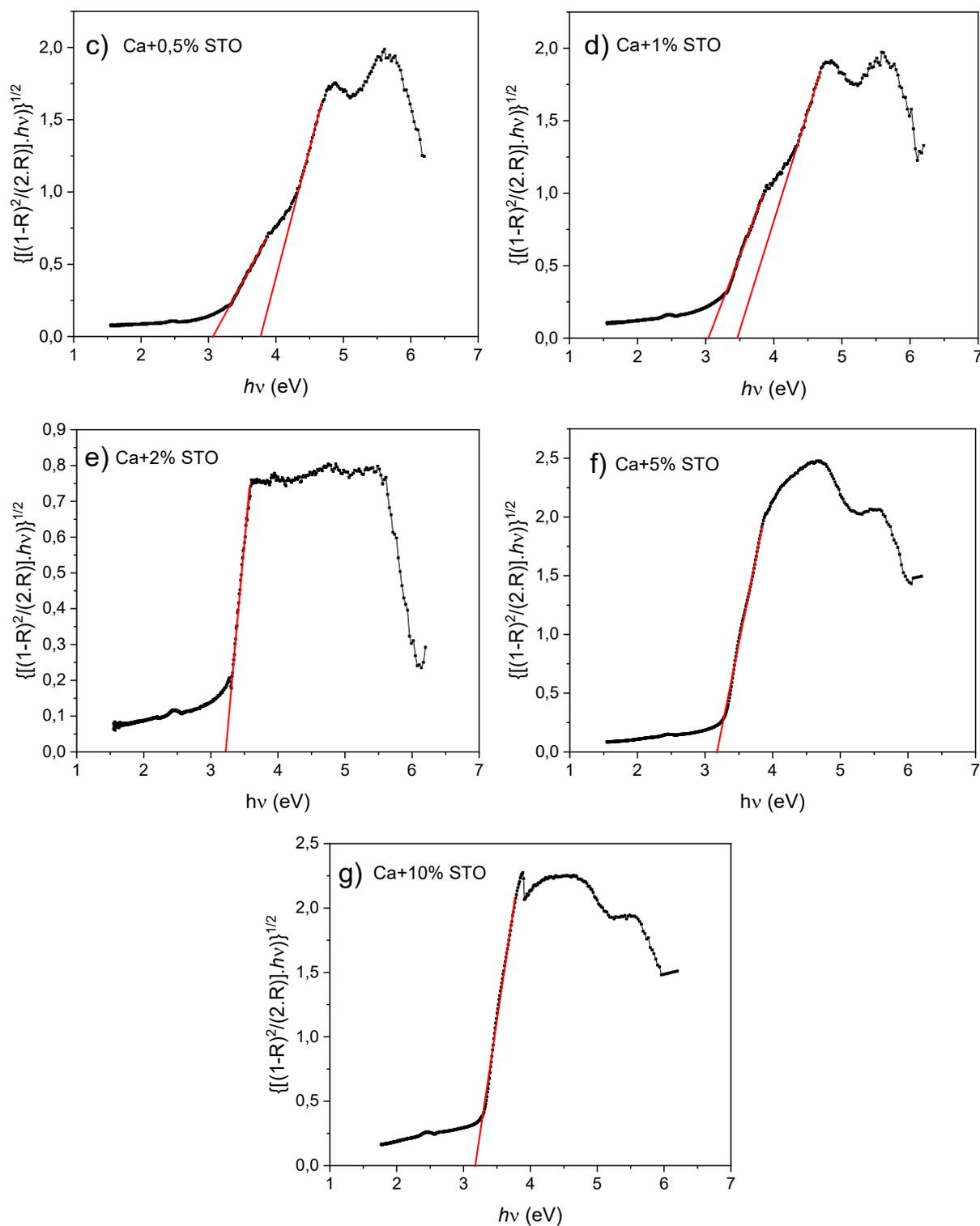


Figura 29 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de *band gap* das amostras CaO Pechini e comercial, e heteroestruturas CaO/SrTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

Através dos gráficos obtidos por refletância difusa, Figura 29, foi possível calcular a energia de *band gap* dos materiais estudados e organizá-las na Tabela 14. O gráfico do SrTiO₃ esta ilustrado na Figura 16.

Tabela 14 - Valores de energia de *band gap* do SrTiO₃, CaO (Comercial), CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO₃.

Materiais estudados	<i>Band gap</i> (eV)
SrTiO₃	3,2
CaO (Comercial)	2,9
CaO (Pechini)	----
Ca+0,5%STO	3,1 e 3,8
Ca+1,0%STO	3,1 e 3,4
Ca+2,0%STO	3,2
Ca+5,0%STO	3,2
Ca+10,0%STO	3,2

Fonte: Próprio autor.

Os gráficos obtidos a partir das heteroestruturas, Figura 29, apresentam duas inflexões para as amostras contendo até 1% de SrTiO₃, portanto, duas energias de *band gap*. Heteroestruturas contendo concentrações iguais ou superiores a 2% de SrTiO₃ resultaram em apenas uma inflexão. Uma provável explicação para o fenômeno observado esteja no fato de que até 1% de SrTiO₃, ocorra absorvância de luz pelo SrTiO₃ e pelo CaO, separadamente, em diferentes regiões do espectro, gerando os dois valores de *band gaps*. Entretanto com o aumento na concentração de SrTiO₃ acaba aumentando o número de defeitos estruturais na rede cristalina gerando uma grande banda de transição eletrônica, que absorve luz em uma única região do espectro, culminando em um único valor de energia de *band gap*.

A heteroestrutura Ca+0,5%STO apresentou um intervalo de 0,7 eV entre seus valores de energia de *band gap*, ao dobrar a concentração de SrTiO₃ para 1%, esta diferença entre os valores de energia de *band gaps* diminuiu para 0,3 eV. Ao aumentar a concentração de SrTiO₃ para 2%, a diferença entre os valores de *band gaps* diminuiu ao ponto de se sobreporem, gerando apenas uma energia de *band gap*, com valor intermediário aos dois valores observados nas amostras Ca+0,5%STO e Ca+1%STO. Concentrações iguais ou superiores a 2% de SrTiO₃ geraram heteroestruturas com valor de energia de *band gap* de 3,2 eV, mesmo valor observado para o SrTiO₃ puro. Portanto conclui-se que até 1% de SrTiO₃ as heteroestruturas apresentaram dois valores de energia de *band gap*, sendo que quanto menor a concentração de SrTiO₃ maior o intervalo energético entre os *band gaps*, em 2% de SrTiO₃ os valores se unificaram, formando um único intervalo de *band gap* com o mesmo valor do SrTiO₃, 3,2 eV.

A amostra CaO sintetizado pelo método Pechini refletiu toda a luz incidida na faixa do comprimento de onda utilizado, não permitindo o cálculo da energia de *band gap* pelo método de refletância difusa. Como a amostra CaO gerou os subprodutos Ca(OH)₂ e CaCO₃, provavelmente essas impurezas seriam as responsáveis por esse comportamento, e para confirmar essa hipótese, realizou-se ensaio de UV/Vis/NIR DRS utilizando CaCO₃ e Ca(OH)₂, ilustrado na Figura 30.

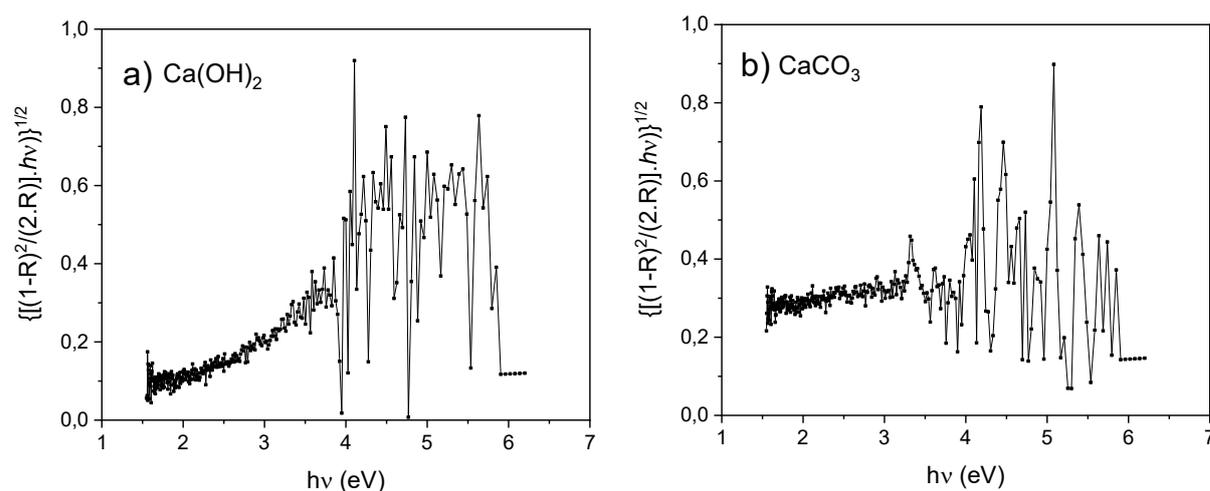


Figura 30 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por UV/Vis/NIR DRS do Ca(OH)₂ e o CaCO₃. **Fonte:** Próprio autor.

Pode-se observar pelos gráficos da Figura 30 que tanto o CaCO_3 quanto o Ca(OH)_2 geraram espectros semelhantes ao CaO (Pechini), que contém quase 50% de Ca(OH)_2 e mais de 9% CaCO_3 , verificado por TG/DTA, Tabela 13, enquanto o CaO (comercial), que possui pequena concentração dos subprodutos, observado pela difração de Raios X, Figura 26, apresentou um comportamento de semicondutor, absorvendo luz no intervalo de comprimento de onda utilizado na análise, permitindo o cálculo de energia de *band gap*, 2,9 eV. Portanto o Ca(OH)_2 e o CaCO_3 formados no CaO (Pechini) foram os responsáveis pelo comportamento dielétrico observado na amostra. Entretanto ainda pairava uma dúvida sobre a atividade de fotodescoloração da RhB pelo CaO (Pechini), essa atividade é catalítica ou fotocatalítica? Para responder a essa pergunta o CaO (Pechini) teve sua atividade analisada no escuro e comparada com o resultado em que se utilizou luz UV, podendo assim responder a questão.

4.2.6. Estudo da atividade do CaO (Pechini)

Como não foi possível calcular a energia de *band gap* do CaO (Pechini), cogitou-se do material ser dielétrico, porém a junção do SrTiO_3 ao CaO formaria as heterojunções com propriedades semicondutoras, com valores de energia de *band gap* mensuráveis pela técnica e equipamento utilizados. Apesar das análises de UV/Vis/NIR DRS indicar comportamento dielétrico para o CaO (Pechini), o material apresentou atividade fotocatalítica, descolorindo 81,7% da RhB, com tempo de meia vida de aproximadamente 50 min. Para verificar se a atividade do CaO era realmente fotocatalítica ou catalítica refez o ensaio de descoloração da RhB nas mesmas condições da fotocatalise, porém na ausência de luz. O resultado do ensaio está ilustrado na Figura 31.

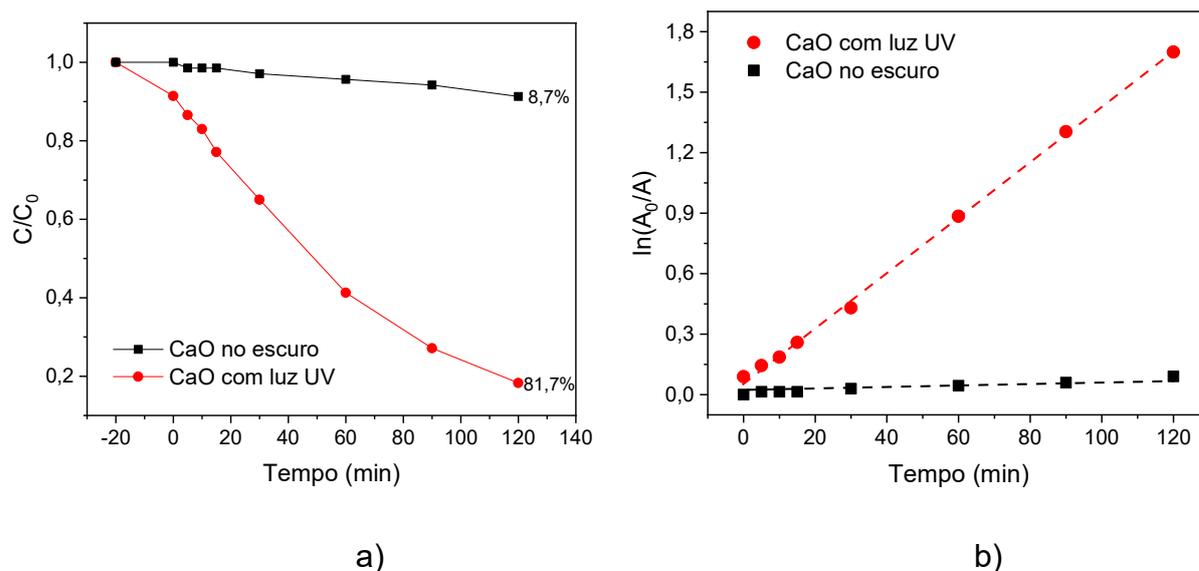


Figura 31 - Descoloração da RhB utilizando CaO com luz UV e no escuro. **Fonte:** Próprio autor.

O gráfico 31a ilustra a porcentagem de descoloração do corante RhB em função do tempo para o CaO na presença de luz UV e no escuro, os valores indicados no gráfico correspondem a porcentagem de descoloração do corante após 120 min de reação. Utilizando o gráfico da Figura 31b foi possível calcular os parâmetros cinéticos da descoloração da RhB, organizados na Tabela 15.

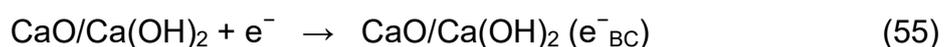
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos da descoloração da RhB utilizando como fotocatalisador o CaO, na presença de luz UV e no escuro.

Amostras	Descoloração % (120 min)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
CaO luz UV	81,7	1,356	51,1	48,8
CaO escuro	8,7	0,06704	1034,0	----

Fonte: Próprio autor.

Como observado na Figura 31 e Tabela 15, a ação do CaO na descoloração do corante é fotocatalítica, ou seja, dependente de radiação eletromagnética. Entretanto o material tem comportamento dielétrico, uma vez que ao ser analisado por UV/Vis/NIR DRS com módulo de refletância difusa em uma faixa espectral de 200 nm a 800 nm, não foi possível calcular a energia de *band gap*. E mesmo utilizando uma luz com comprimento de onda de 200 nm (6,2 eV) não foi possível medir o valor de energia de *band gap*. Como a lâmpada UV utilizada no experimento de fotodescoloração da RhB foi de 254 nm (4,9 eV), a intensidade luminosa não seria capaz de excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do material.

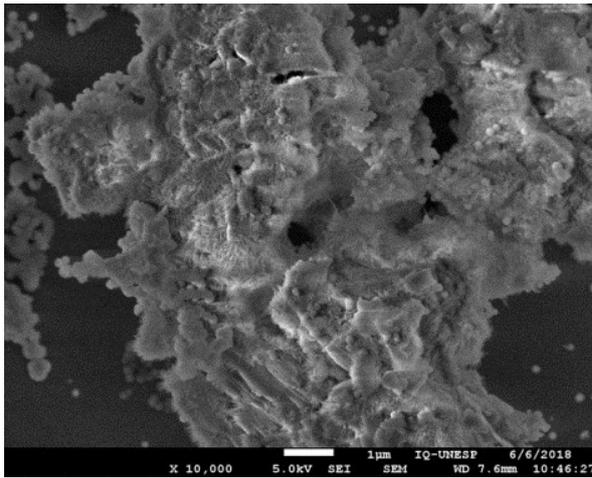
Para explicar a fotodescoloração da RhB utilizando-se o CaO (Pechini), propõe-se que um elétron seja transferido do corante que atua como um doador de elétrons - sofrendo oxidação e iniciando o processo de descoloração - injetando elétrons na banda de condução do CaO rico em Ca(OH)₂. (Chen *et al.*, 2009; Sanchez-Cantu *et al.*, 2017). O elétron injetado interage com o oxigênio absorvido na superfície do catalisador para produzir radical superóxido (O₂^{•-}) (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017), uma das espécies mais ativa na descoloração da RhB (Coletto *et al.*, 2018), conforme equações abaixo (Coletto *et al.*, 2019):



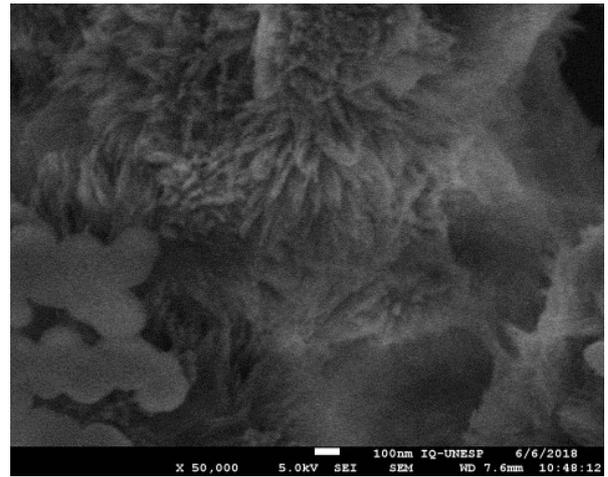
Para verificar a morfologia das amostras e o tamanho das partículas, as heteroestruturas tiveram suas microestruturas analisadas por FE-SEM e B.E.T.

4.2.7. Caracterização por FE-SEM.

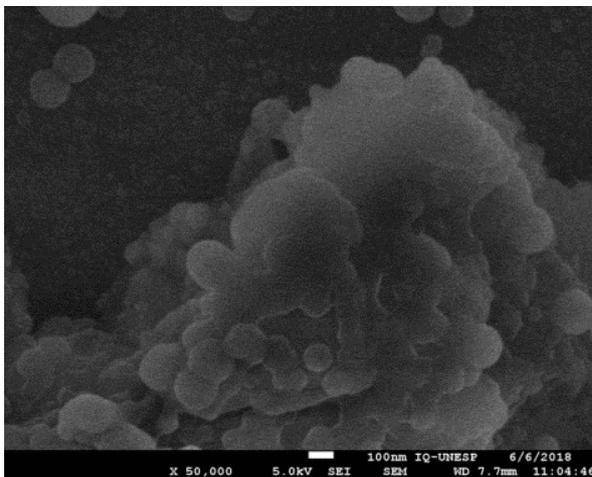
A Figura 32 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura com canhão de emissão por campo das amostras Ca+0,5%STO, Ca+1%STO, Ca+2%STO, Ca+5%STO e Ca+10%STO, com ampliação de 10 mil vezes para a micrografia da Figura 32a e ampliação de 50 mil vezes para as demais micrografias.



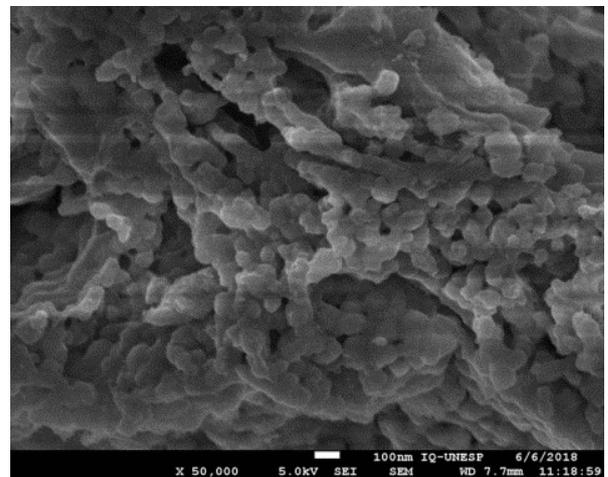
a) Ca+0,5%STO



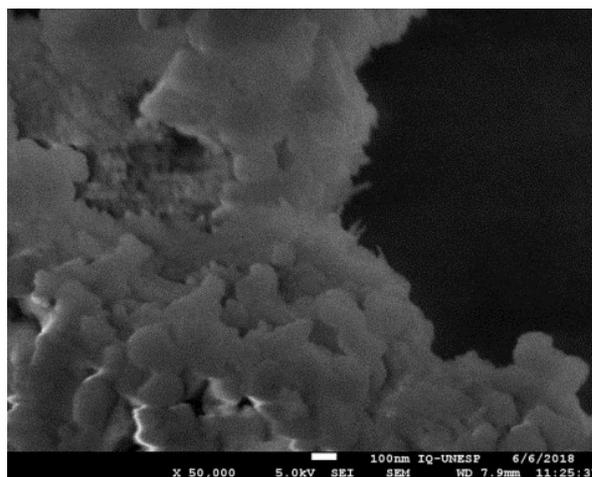
b) Ca+0,5%STO



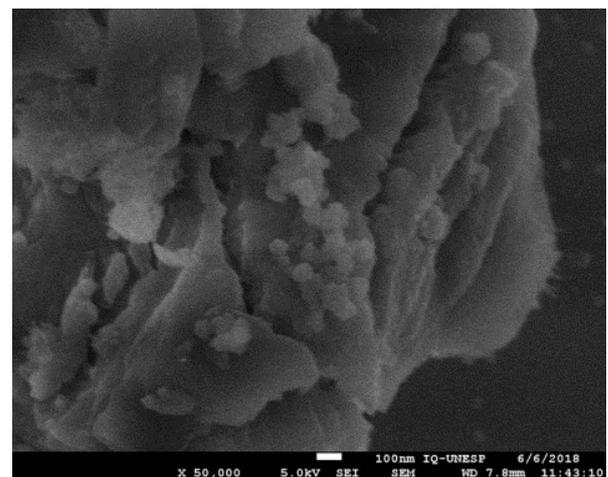
c) Ca+1%STO



d) Ca+2%STO



e) Ca+5%STO



f) Ca+10%STO

Figura 32 - Micrografias eletrônicas de varredura com canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/SrTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

A Tabela 16 ilustra os tamanhos médios de grãos, obtidos a partir das micrografias eletrônicas de varredura, Figura 32, com o auxílio do software ImageJ[®], para as heteroestruturas estudadas.

Tabela 16 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas CaO/SrTiO₃.

Amostras	Tamanho médio de partículas (nm)
Ca+0,5%STO	190
Ca+1%STO	200
Ca+2%STO	80
Ca+5%STO	120
Ca+10%STO	110

Fonte: Próprio autor.

As partículas das heteroestruturas de CaO/SrTiO₃ possuem morfologia esféricas, se encontram agregadas e o tamanho médio de partículas não é função da concentração de SrTiO₃. A amostra Ca+0,5%STO apresenta partículas esféricas e uma segunda morfologia, acicular, Figura 32a e 32b, que praticamente desaparecem ao aumentar a concentração de SrTiO₃. É possível observar, Tabelas 8 e 16, que as partículas das amostras de CaO/SrTiO₃ são maiores que as partículas de TiO₂/SrTiO₃, resultado que está de acordo com o observado através dos resultados de difração de Raios X, Figuras 15 e 28, em que os picos das heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ são mais largos que os das heteroestruturas CaO/SrTiO₃.

Assim como discutido nas heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃, a fotoatividade tem relação com à área específica das partículas, a heteroestrutura Ca+2%STO que apresentou a melhor fotoatividade, é a que possui o menor tamanho médio de partículas dentre as heteroestruturas CaO/SrTiO₃, com 80 nm.

4.2.8. Caracterização por B.E.T.

Acredita-se que, apesar do cuidado com o armazenamento das amostras em dessecador, o CaO presente nas heteroestruturas reagiram com água do ambiente formando uma camada de Ca(OH)_2 , fortemente adsorvida na superfície do material, que não foi eliminado com o pré tratamento térmico dados aos pós antes da análise. Provavelmente essa camada de Ca(OH)_2 , dificulta a adsorção/dessorção de N_2 impossibilitando a análise de sua área específica por B.E.T.. Para comprovar a formação da heteroestrutura, a amostra com maior concentração de SrTiO_3 , Ca+10%STO, foi analisada por FE-SEM-EDS e HRTEM.

4.2.9. Caracterização da amostra Ca+10%STO por FE-SEM-EDS

A Figura 33 ilustra a micrografia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo da amostra com maior concentração de SrTiO_3 , a Ca+10%STO, e análise por espectroscopia por dispersão de energia.

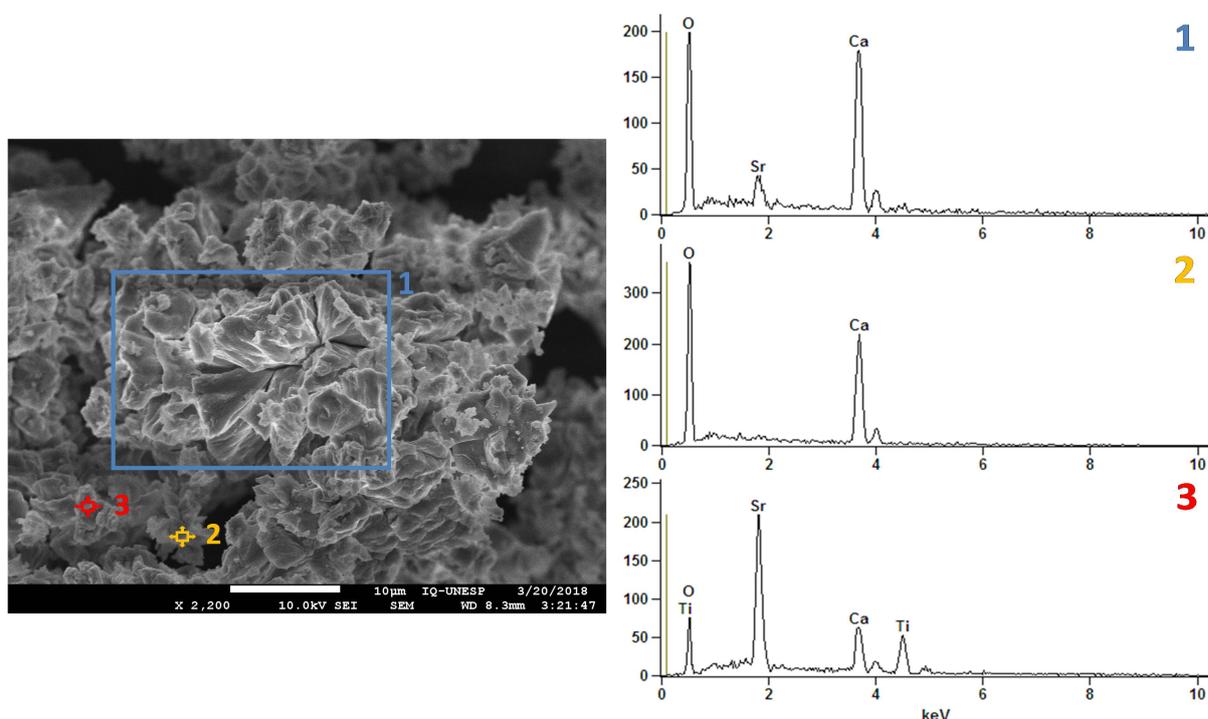


Figura 33 - Análise da amostra Ca+10%STO por FE-SEM-EDS. **Fonte:** Próprio autor.

A análise de EDS foi realizada em três regiões distintas da amostra, Figura 33, e é representativa da heteroestrutura estudada. Pode-se observar na região 1 da amostra, uma banda de pequena intensidade atribuído ao Sr do SrTiO₃. Na região 2 da amostra, só é detectado o CaO; e na região 3, surge uma banda de elevada intensidade referente ao Sr, indicando elevada concentração do SrTiO₃ nessa região. O resultado obtido está de acordo com o esperado, a amostra é constituída majoritariamente por grãos de CaO, região 2, não sendo detectado o SrTiO₃. Há grãos formados exclusivamente por SrTiO₃, região 3, onde detectou-se também bandas, de menor intensidade, referentes ao CaO, que é a fase predominante que se encontra distribuída por toda a vizinhança da partícula de SrTiO₃. E quando se analisa uma ampla área, região 1, detecta-se bandas pouco intensas referente ao SrTiO₃ (fase minoritária) e bandas intensas referentes ao CaO, fase preponderante. Conclui-se que o SrTiO₃ não está em solução sólida, e provavelmente está formando uma heteroestrutura com o CaO, que poderá ser confirmada por análise de HRTEM.

4.2.10. Caracterização por HRTEM.

A amostra Ca+10%STO foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). A Figura 34 ilustra a imagem de HRTEM na região de interface da heterojunção da amostra Ca+10%STO, com ampliação dessa região.

Utilizando a microscopia da Figura 34, com o auxílio do software ImageJ[®], foi possível determinar, na região central da imagem, uma distância interplanar de 2,76 Å, atribuído ao plano (110) do SrTiO₃, logo acima e abaixo há duas estruturas cristalinas, ambas, com distâncias interplanares de 1,70 Å, referentes ao plano (220) do CaO e no canto superior esquerdo determinou-se a distância entre os planos cristalográficos de 2,40 Å referentes ao plano (200) do CaO.

Este resultado comprova a formação da heteroestrutura formada entre a estrutura cúbica do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), Grupo Espacial: Fm-3m (nº 225), parâmetro de rede $a = 4,812$ Å e a estrutura também cúbica do SrTiO₃ (PDF: 79-174 / ICSD: 65088), Grupo Espacial: Pm-3m (nº 221), parâmetro de rede $a = 3,90500$ Å. Para verificar as espécies químicas presentes na superfície das

heteroestruturas CaO/SrTiO₃, as amostras CaO e Ca+2%STO foram analisadas por XPS

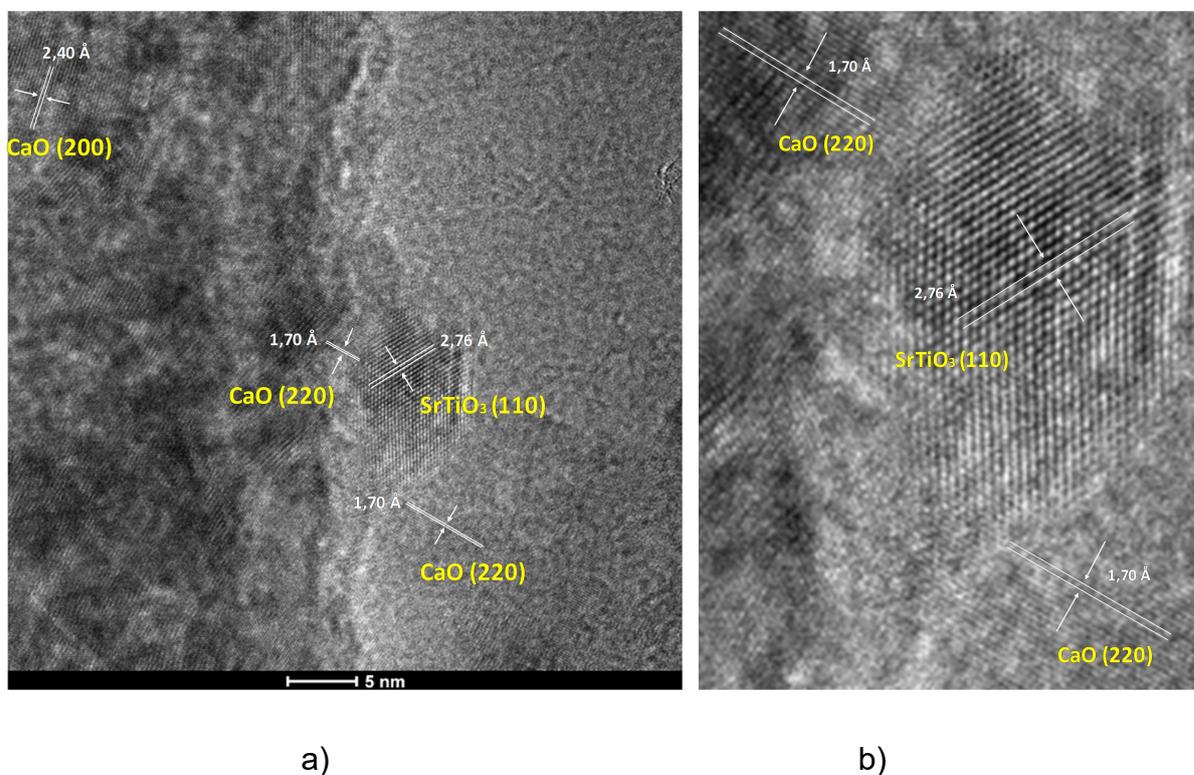
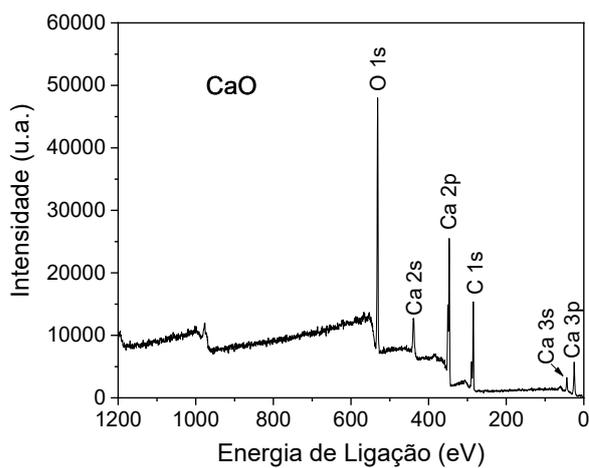


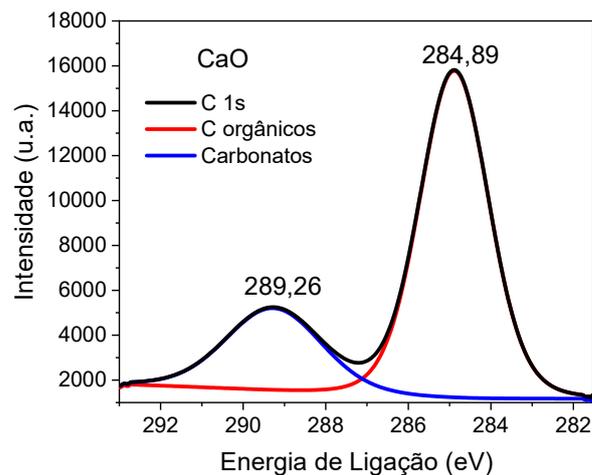
Figura 34 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM): **a)** interface da heteroestrutura Ca+10%STO e **b)** ampliação de região central. **Fonte:** Próprio autor.

4.2.11. Caracterização por XPS.

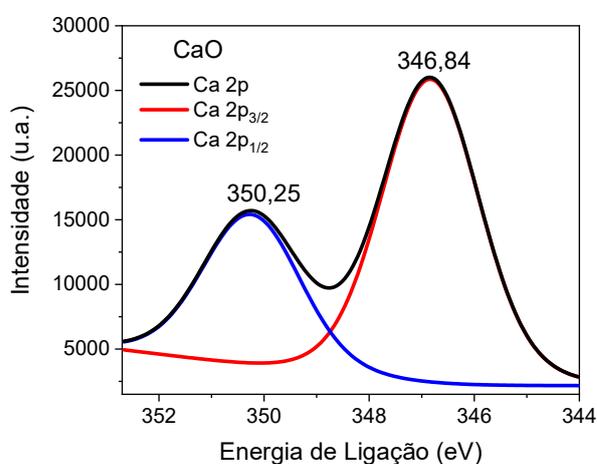
A Figura 35 ilustra os espectros exploratório e das espécies Ca 2p, O 1s e C1s obtidos por análise de XPS das amostras CaO e Ca+2%STO e os espectros de alta resolução do Ti 2p e Sr 3d para a heteroestrutura Ca+2%STO.



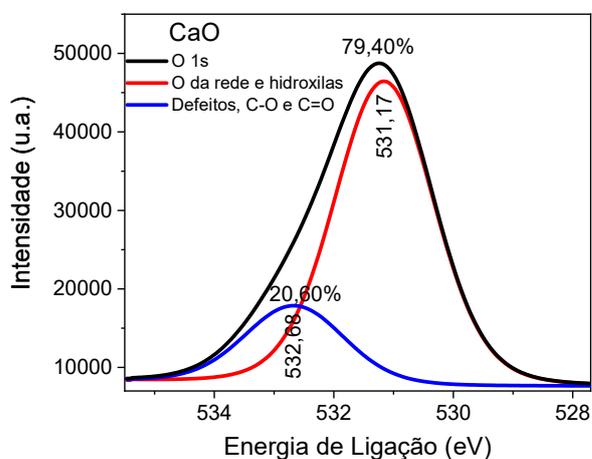
a)



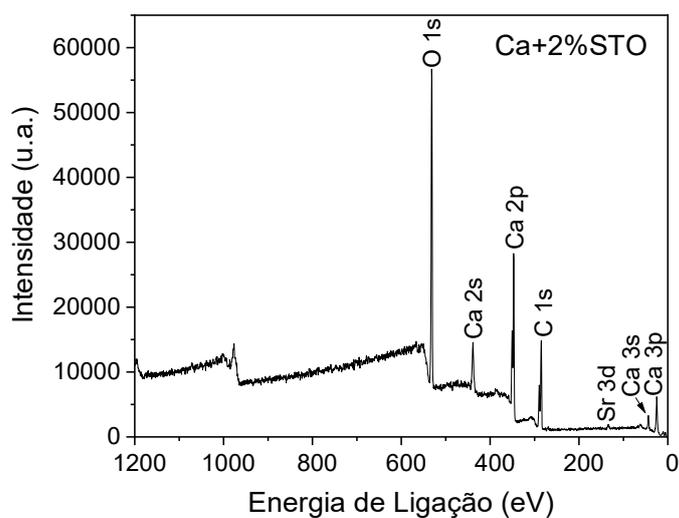
b)



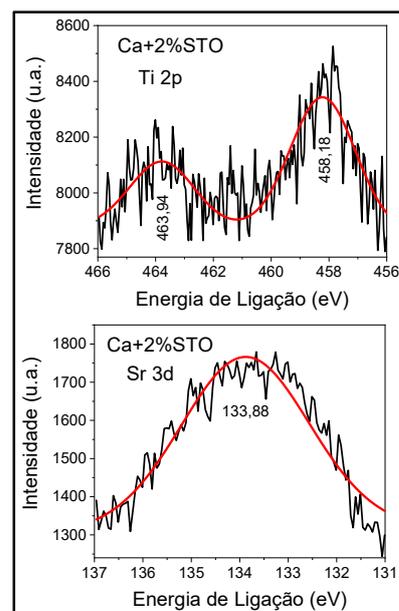
c)



d)



e)



f)

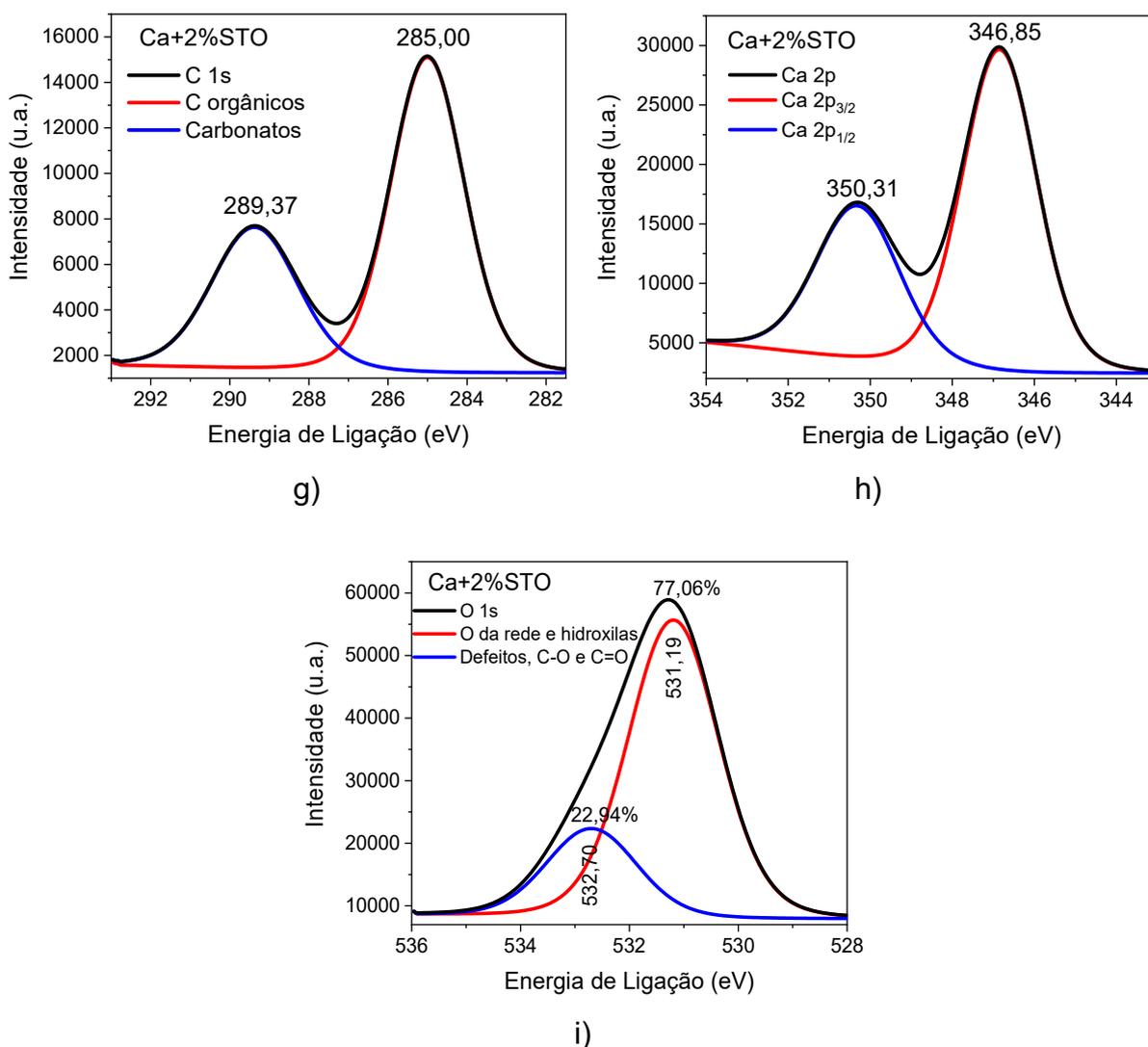


Figura 35 - Espectros de XPS: **a)** espectro exploratório da amostra CaO; **b)** espectro das espécies C 1s do CaO; **c)** espectro das espécies Ca 2p do CaO; **d)** espectro das espécies O 1s do CaO, **e)** espectro exploratório da heteroestrutura Ca+2%STO; **f)** espectros de alta resolução para as espécies Ti 2p e Sr 3d da Ca+2%STO; **g)** espectro das espécies C 1s da Ca+2%STO **h)** espectro das espécies Ca 2p da Ca+2%STO; **i)** espectro das espécies O 1s da heteroestrutura Ca+2%STO.
Fonte: Próprio autor.

As Figuras 35a e 35e mostram os espectros exploratório do CaO e da heteroestrutura Ca+2%STO, respectivamente; o elemento Ca pode ser detectado nos espectros pelos picos 2s (~ 438 eV), 2p (~ 347 eV), 3s (~ 44 eV) e 3p (~ 25 eV), o O 1s está presente na região de 531 eV, o pico de C aparece em aproximadamente 285 eV e os pico de Sr e Ti, na heteroestrutura, aparecem em aproximadamente 134 eV e 458 eV, respectivamente, e são claramente observado pela medida de alta resolução dos

picos, Figura 35f. De acordo com os resultados, para ambas as amostras, o pico de Ca 2p indica estado de oxidação +2, Figuras 35c e 35h.

Os picos do O 1s das amostras CaO e Ca+2%STO foram deconvoluídos para obter informações adicionais (Figura 35d e 35i), a deconvolução gerou dois picos um com energia de ligação em aproximadamente 531,2 eV, referente a ligação metal-oxigênio, no caso o CaO (Abbas *et al.*, 2017; Wang, J. H. *et al.*, 2019), e também à presença de Ca(OH)₂ (Sugama *et al.*, 1989), e outro pico em aproximadamente 532,7 eV referentes a ligação carbono-oxigênio (Jilani *et al.*, 2016; Smyth *et al.*, 2017) e a defeitos estruturais do tipo vacância de oxigênio (Zhu *et al.*, 2015; Jilani *et al.*, 2016). A presença de carbonato na superfície também pode ser confirmado pela presença do pico do C 1s em aproximadamente 289,3 eV (Ni and Ratner, 2008; Yaseen *et al.*, 2018), Figuras 35b e 35g. Na heteroestrutura verificou-se que o Ti apresentou estado de oxidação +4, e o Sr +2, referentes ao SrTiO₃ presente na superfície da amostra.

É interessante observar que apesar da superfície da heteroestrutura apresentar o SrTiO₃ que não forma carbonato, o pico do O 1s nessa região (~ 532,7 eV) gerado pela deconvolução aumentou em relação ao CaO puro. O pico em 532,7 eV na amostra CaO corresponde a 20,60% dos oxigênios da superfície, enquanto na heteroestrutura esse valor aumentou para 22,94%, indicando um aumento no número de vacâncias de oxigênio na superfície do material. Resultado já esperado devido à formação da heterojunção que culmina na geração de defeitos como a vacância de oxigênio.

Portanto através dos resultados de XPS pode-se verificar as espécies na superfície das amostras e seus estados de oxidação: Ca²⁺, O²⁻, Ti⁴⁺ e Sr²⁺. Verificou-se a presença de carbonato nas superfícies das amostras e a formação de vacâncias de oxigênio na superfície da heteroestrutura. Para confirmar a formação desses defeitos as amostras foram analisadas por fotoluminescência.

4.2.12. Caracterização por PL.

A Figura 36 ilustra a caracterização por espectroscopia de fotoluminescência (PL) das amostras, CaO, Ca+0,5%STO, Ca+1%STO, Ca+2%STO, Ca+5%STO, Ca+10%STO e SrTiO₃. O comprimento de onda de excitação foi de 325 nm e a análise de fotoluminescência foi registrada na faixa de 350 nm a 850 nm.

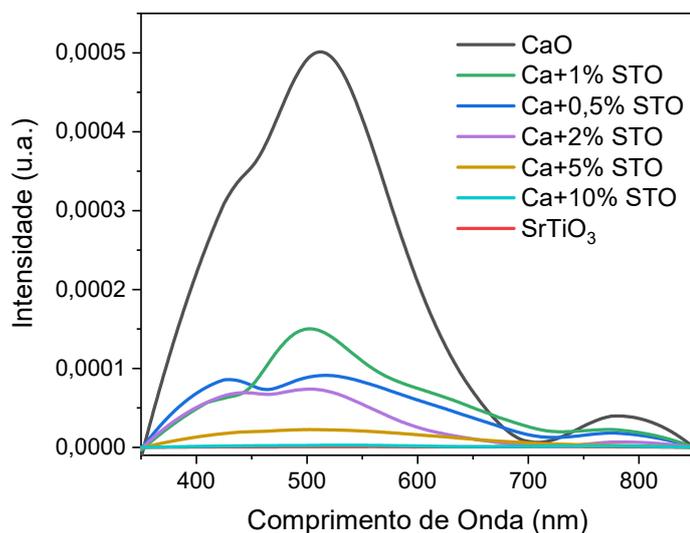
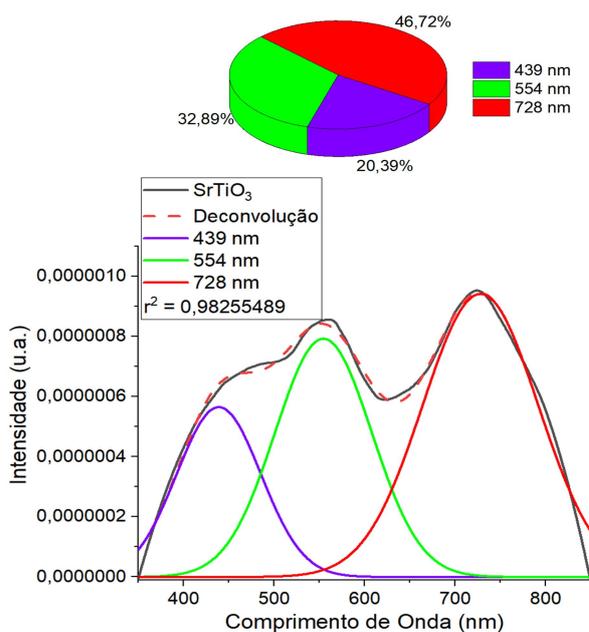


Figura 36 - Espectros obtidos por fotoluminescência das amostras CaO, SrTiO₃ e heteroestruturas CaO/SrTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

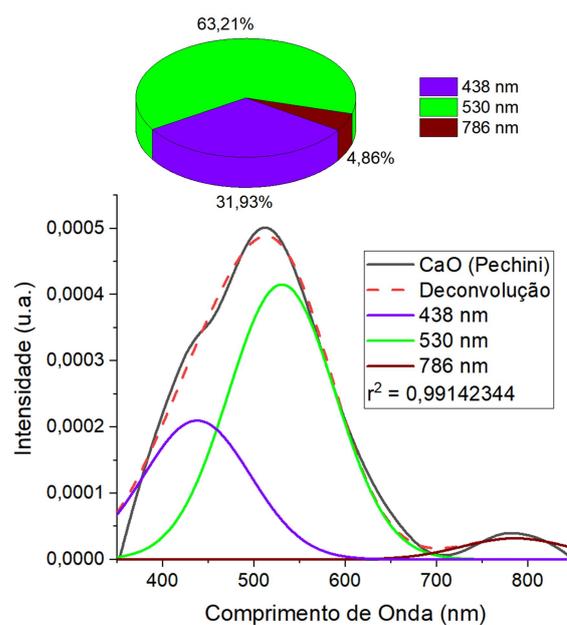
Praticamente todas as amostras analisadas apresentaram recombinação dos éxcitons em diferentes níveis de energia, desde 3,45 eV (360 nm) até aproximadamente 1,46 eV (850 nm). A maior parte da recombinação ocorreu com energia variando entre as regiões do ultravioleta, 360 nm, até a região do vermelho, aproximadamente 725 nm, abrangendo todo o espectro visível. Porém parte da recombinação dos éxcitons se deu em região de baixa energia, em aproximadamente 775 nm, região do infravermelho próximo. Portanto, o resultado de PL indica haver vários caminhos de recombinação dos portadores de carga, devido à formação de níveis intermediários de energia, atribuídos aos defeitos gerados pela formação da heteroestrutura. As heteroestruturas apresentaram intensidades de PL menores que as do CaO puro, essa redução na intensidade da PL sugere que a recombinação dos pares de elétrons-buracos foi lenta em comparação com o CaO puro, devido à formação da heteroestruturas, que resulta em transportadores de carga que atuam na interface do material.

4.2.12.1. Deconvolução dos gráficos de PL.

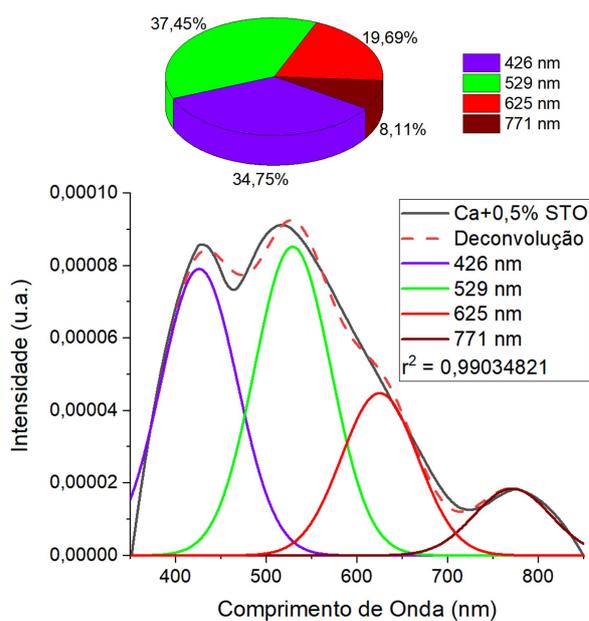
Na busca por identificar os defeitos presentes nos fotocatalisadores, os espectros de PL foram deconvoluídos fornecendo a contribuição individual das bandas que formam a banda larga observada. A Figura 37 ilustra a deconvolução dos espectros obtidos por fotoluminescência, Figura 36, para as amostras SrTiO₃, CaO e heteroestruturas CaO/SrTiO₃.



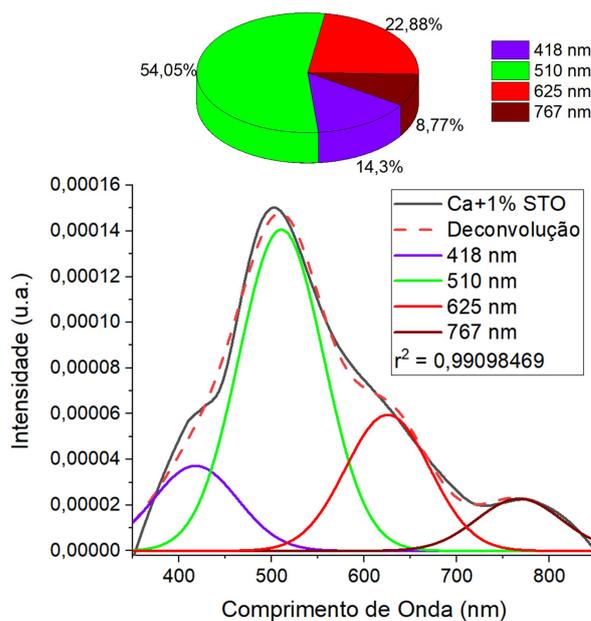
a)



b)



c)



d)

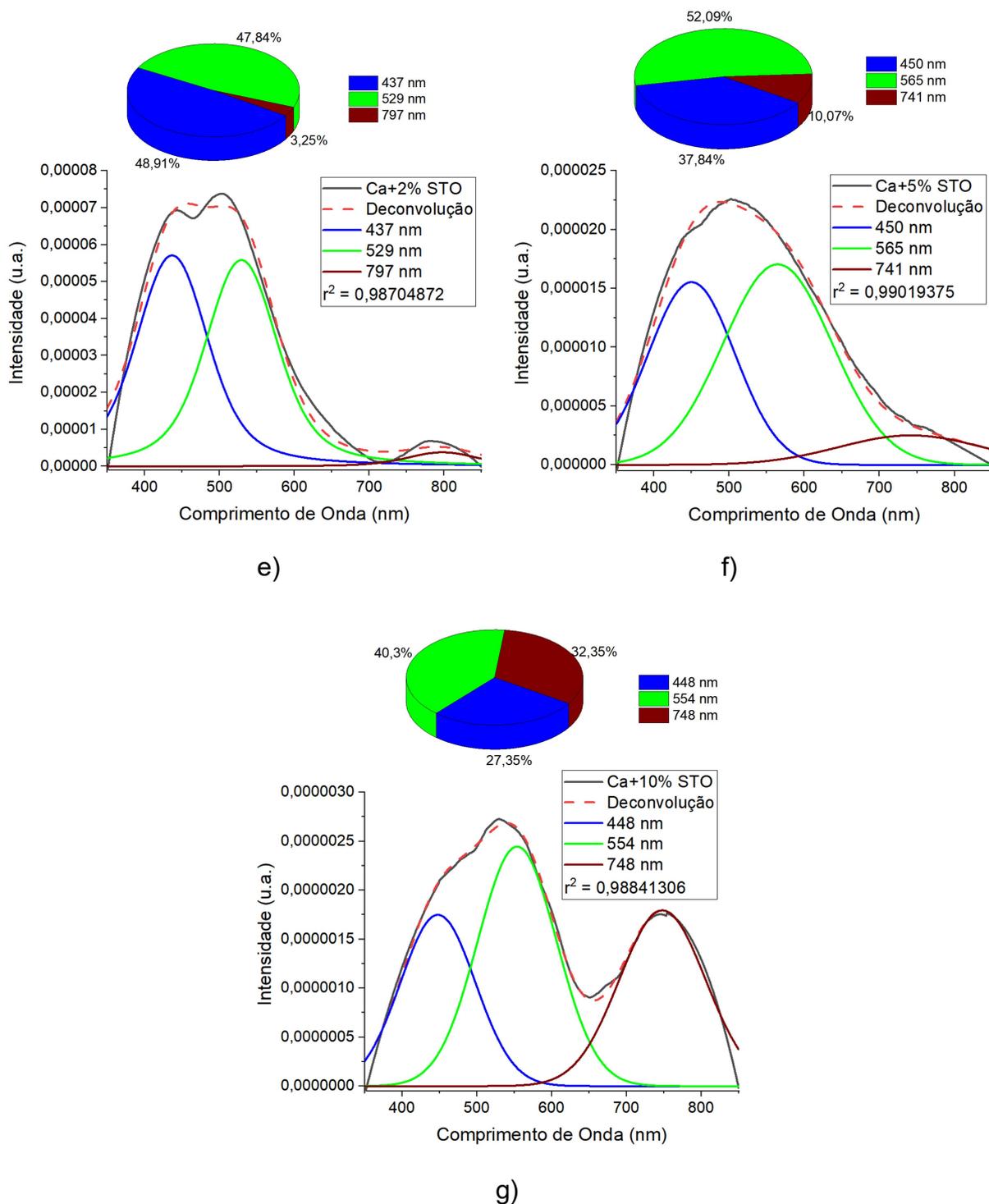


Figura 37 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras SrTiO₃, CaO, e heteroestruturas CaO/SrTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

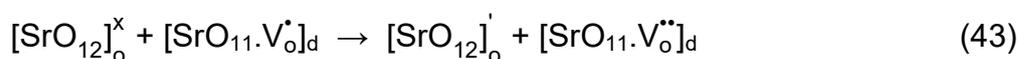
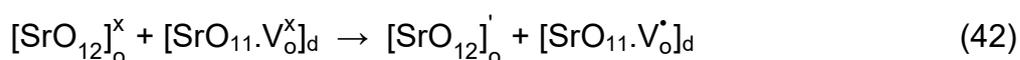
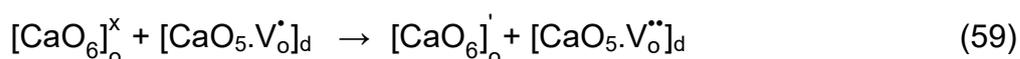
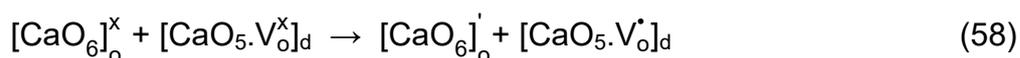
O SrTiO₃, apresentou três bandas, com centros de emissões no violeta, o que indica transições banda-banda, isto é, transição direta da banda de valência para a banda de condução, e emissões no verde e vermelho indicando defeitos em níveis

profundos, devido a presença de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. O CaO apresentou bandas fotoluminescentes semelhantes ao SrTiO₃, com exceção da banda na região do vermelho, que foi deslocada para a região do infravermelho e com menor intensidade. Provavelmente a emissão fotoluminescente na região do infravermelho foi provocado pelos defeitos de tensão de rede cristalina na interface, gerados pela presença de Ca(OH)₂, mais compacto que a estrutura cúbica do CaO.

As heteroestruturas Ca+0,5%STO e Ca+1%STO apresentaram bandas de deconvolução dos espectros de fotoluminescência na região do violeta, verde, vermelho e infravermelho. As bandas nas regiões do infravermelho foram gerados pelos defeitos de tensão de rede cristalina criados na interface da heteroestrutura CaO/SrTiO₃ formada. As bandas no vermelho e no verde devem-se as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas gerados pela interface CaO-SrTiO₃. O aumento na proporção de SrTiO₃ (de 0,5% para 1%) na heteroestrutura, resultou na redução da emissão na região violeta, o que significa que aumentaram os defeitos estruturais, diminuindo transições diretas BC-BV. Quando a concentração de SrTiO₃, aumentou para 2% ou mais, a concentração de defeitos nas heteroestruturas aumentou, desaparecendo a banda na região do violeta. Para a heteroestrutura com 2% de SrTiO₃ houve pronunciada emissão na região azul (aproximadamente 49% do espectro) responsável pelos defeitos correspondentes a vacâncias de oxigênio monoionizadas, além de ter apresentado aproximadamente 48% do espectro de emissão na região do verde, e baixa emissão na região do infravermelho. Conforme se aumentou a concentração de SrTiO₃, de 2% a 10%, diminuiu-se as vacâncias de oxigênio mono e duplamente ionizadas, e aumentaram os defeitos de tensão de rede cristalina interfaciais (Coletto *et al.*, 2019).

No caso da heterojunção mais fotoativa, Ca+2%STO, além das vacâncias duplamente ionizadas ([CaO₅.V_O^{**}]), há a presença de vacâncias de oxigênio mono ionizadas ([CaO₅.V_O[•]]) que atuam tanto como doador quanto receptor de elétrons. As vacâncias de oxigênio já haviam sido detectados na superfície da amostra Ca+2%STO por técnica de XPS, Figura 35i. As heteroestruturas com menor ação fotocatalítica não apresentam proeminência em bandas na região azul, ou aumentaram as emissão nas regiões verde e vermelho, referentes às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ([CaO₅.V_O^{**}]), que agem apenas como receptoras de

elétrons, ou ainda aumentaram as emissões nas regiões do infravermelho próximo, referente a defeitos de tensão de rede cristalina na interface dos materiais, que deterioram a fotoatividade. Todas as heteroestruturas CaO/SrTiO₃ apresentaram vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, V_o^{••}, e as heteroestrutura com concentração igual ou superiores a 2% de SrTiO₃ apresentam, também, vacâncias monoionizadas, V_o[•], representadas nas equações a seguir:



O colchete com o subscrito *o* indica cluster ordenado e o subscrito *d* indica cluster desordenado. Os símbolos V_o^x, V_o[•] e V_o^{••} representam vacância de oxigênio neutra, monoionizada e duplamente ionizada, respectivamente, e o sobrescrito ' indica um elétron, de acordo com a notação de Kröger-Vink.

Portanto, considerando que a heterojunção com 2% de SrTiO₃ apresentou o melhor resultado fotocatalítico e predomínio de defeitos de vacâncias de oxigênio monoionizadas, inferiu-se que esse tipo de defeito aumentou o tempo de recombinação dos portadores de carga em relação a outros defeitos como vacâncias duplamente ionizadas, V_o^{••}, favorecendo assim o processo fotocatalítico. Esta maior participação da vacância de oxigênio monoionizada nas reações de fotodegradação pode ser esperada, uma vez que esse defeito pode atuar como doador de elétrons (gerando vacâncias de oxigênio duplamente ionizada) e receptor de elétrons (gerando vacâncias de oxigênio neutras), em contraste com as vacâncias duplamente ionizadas que só podem aceitar elétrons. Com isso, a vacância de oxigênio monoionizada foi considerada como uma ponte eletrônica para o transporte dos portadores de carga.

4.3. Heteroestruturas CaO/Ti – Sem Aeração

As amostras foram preparadas com o objetivo de formar uma heteroestrutura CaO/TiO₂, portanto os cálculos da concentração de 0,5%, 1% e 2% em massa, foram realizados considerando a formação do TiO₂. Entretanto como existe a possibilidade da formação de CaTiO₃ ao invés de TiO₂, as amostras serão chamadas simplesmente de CaO/Ti. Na primeira tentativa em produzir heteroestruturas CaO/Ti utilizou-se o mesmo procedimento adotado nas heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ e CaO/SrTiO₃. Foi utilizado fluxo contínuo de ar nos tratamentos térmicos para eliminação da matéria orgânica, porém não se utilizou fluxo de ar no tratamento térmico a 600 °C para ativação do catalisador, e portanto as amostras receberam em suas nomenclaturas o sufixo “_sem_ar”

4.3.1. Fotoatividade na descoloração da Rodamina B.

Para verificar a eficiência fotocatalíticas das amostras, os fotocatalisadores foram testados na descoloração do corante RhB. A Figura 38 ilustra a atividade fotocatalítica das amostras CaO/Ti com tratamento térmico de 600 °C por 4 h, sem aeração, na descoloração da RhB, sob luz UV.

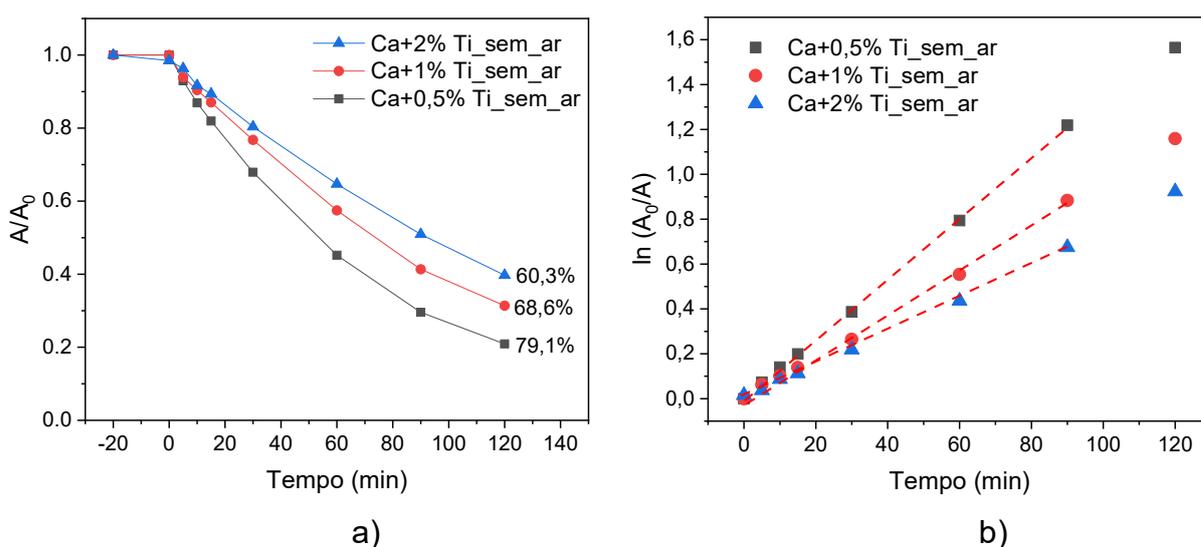


Figura 38 - Atividade fotocatalítica das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar. **Fonte:** Próprio autor.

A Figura 38a ilustra a descoloração da RhB em função do tempo, as porcentagens de descoloração indicadas são após 120 min de fotocatalise sob luz UV. A Figura 38b ilustra o gráfico de cinética de 1ª ordem, $\ln(A_0/A_t)$ em relação ao tempo, que permitiu obter a constante de taxa de reação (k) e calcular os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de fotodescoloração da RhB, mostrados na Tabela 17. A Tabela 17 ilustra os resultados da fotocatalise utilizando os fotocatalisadores CaO/Ti, sem aeração, para descoloração da RhB.

Tabela 17 - Dados da fotocatalise utilizando os catalisadores CaO/Ti sem aeração.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
Ca+0,5%Ti_sem_ar	79,1	1,343	51,6	53,6
Ca+1%Ti_sem_ar	68,6	0,962	72,1	73,4
Ca+2%Ti_sem_ar	60,3	0,733	94,6	92,5

Fonte: Próprio autor.

A fotoatividade das amostras estudadas foi modesta, o melhor desempenho foi verificado para a amostra Ca+0,5%Ti_sem_ar, que descoloriu 79,1% do corante após 120 min de reação, com tempo de meia vida de aproximadamente 50 min. Poderia durante a síntese ter formado $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , que teriam afetado de forma negativa a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, para verificar se houve formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 e suas concentrações, as amostras foram caracterizadas por DRX e TG/DTA.

4.3.2. Caracterização por DRX.

A Figura 39 ilustra as difrações de Raios X das amostras CaO/Ti comparados aos padrões de CaO, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaTiO_3 e as fases Anatase e Rutilo do TiO_2 , obtidos a partir do software Search-Match®.

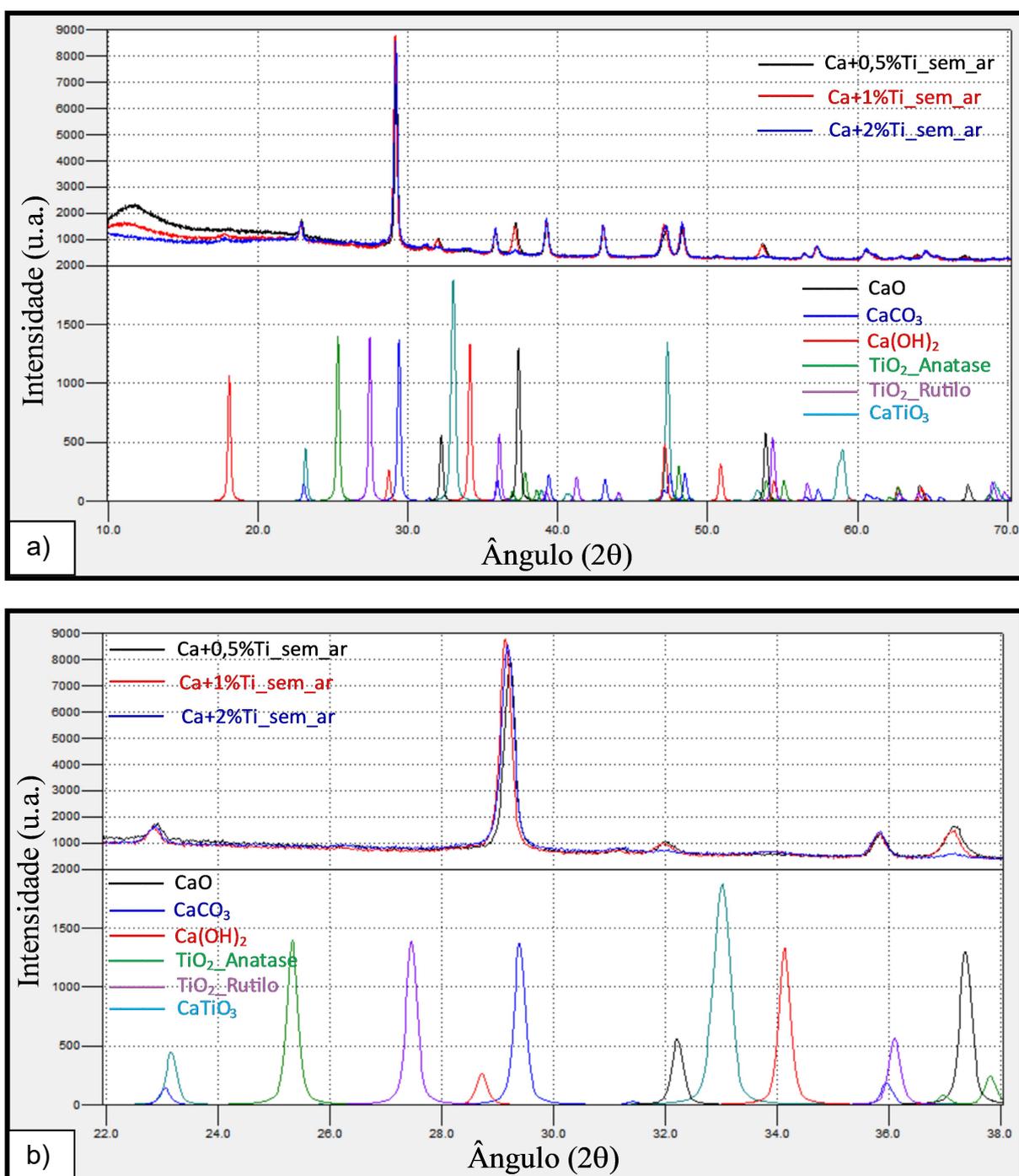


Figura 39 - Difração de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar, **a)** ampla região, de 10 a 70 graus, **b)** região dos picos de maior intensidade, de 22 a 38 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH)₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO₂: Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213).
Fonte: Próprio autor.

Como é possível observar, Figura 39, as amostras possuem perfis de difratogramas semelhantes, e são constituídas predominantemente por CaCO_3 , observa-se a presença de CaO nas amostras $\text{Ca}+0,5\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$ e $\text{Ca}+1\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$ e traços de CaO na amostra $\text{Ca}+2\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$. A presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é observado nas amostras $\text{Ca}+1\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$ e $\text{Ca}+2\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$, entretanto seus picos estão na intensidade dos ruídos. Não foi possível detectar o Ti^{4+} na forma de TiO_2 nem como CaTiO_3 .

A baixa fotoatividade observada nos fotocatalisadores pode ser atribuída a pequena concentração de CaO presentes nos materiais. Para quantificar as espécies de cálcio - óxido, carbonato e hidróxido - presentes nas amostras optou-se por analisá-las por TG/DTA.

4.3.3. Caracterização por TG/DTA

A Figura 40 ilustra os resultados de TG/DTA das amostras $\text{Ca}+0,5\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$, $\text{Ca}+1\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$ e $\text{Ca}+2\%\text{Ti}_{\text{sem_ar}}$ para verificar e quantificar o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 gerados durante o tratamento térmico. A partir dos resultados de TG/DTA elaboraram-se as tabelas 18 e 19. A Tabela 18 ilustra os resultados das amostras analisadas por termogravimetria, tais como, a porcentagem em massa perdida, a temperatura média em que ocorreu a perda e a substância atribuída à referida perda. E a Tabela 19 traz as informações sobre a composição de cada amostra. A porcentagem de óxidos, Tabela 19, é a soma das porcentagens de CaO e do óxido (TiO_2 ou CaTiO_3) formado a partir do Ti^{4+} adicionado, obtido pela equação (60).

$$\% \text{ de Óxidos} = 100\% - \sum(\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3) \quad (60)$$

Os resultado de TG/DTA, Figura 40, e Tabelas 18 e 19, ilustram perdas de massas das amostras variando de 1% a 3,1% em aproximadamente 400 °C referente à perda de água da decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e outra perda de aproximadamente 33% em uma temperatura média de 750 °C referente a perda de gás carbônico da decomposição térmica do CaCO_3 . Todas as curvas de DTA, Figura 40, ilustram que as decomposições térmicas, tanto do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quanto a do CaCO_3 , são endotérmicas.

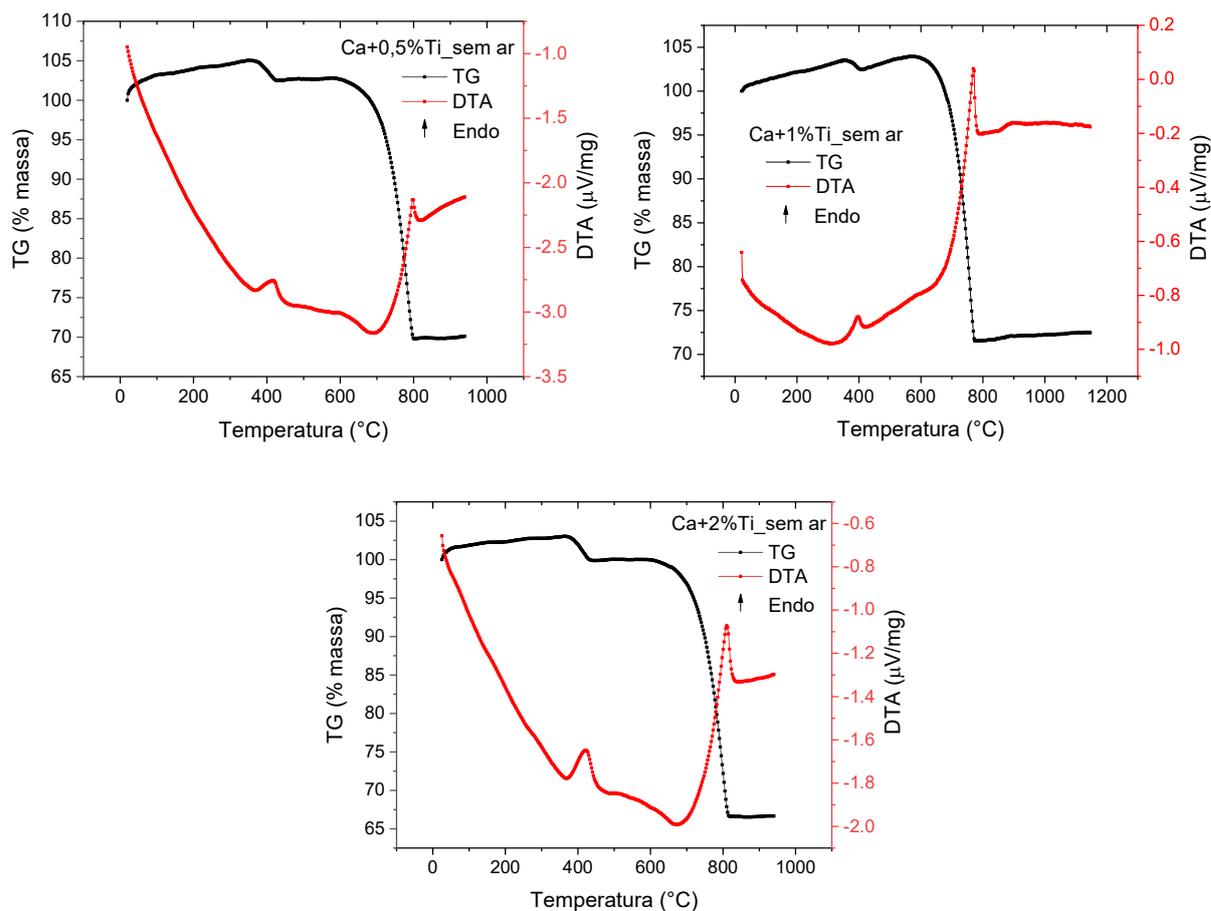


Figura 40 - Análise de TG/DTA das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem ar e Ca+2%Ti_sem_ar. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 18 - Perdas de massas das amostras CaO/Ti sem aeração obtidas por TG.

Amostras	H ₂ O		CO ₂	
	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)
Ca+0,5%Ti_sem_ar	2,5	400	32,7	760
Ca+1%Ti_sem_ar	1,0	390	32,4	730
Ca+2%Ti_sem_ar	3,1	410	33,3	770

Fonte: Próprio autor.

Tabela 19 - Porcentagem em massa das amostras CaO/Ti sem aeração.

Amostras	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	% de Óxidos
Ca+0,5%Ti_sem_ar	10,3	74,4	15,3
Ca+1%Ti_sem_ar	4,1	73,7	22,2
Ca+2%Ti_sem_ar	12,8	75,7	11,5

Fonte: Próprio autor.

Foi verificado por DRX e quantificado por TG/DTA que as amostras são constituídas majoritariamente por CaCO₃, aproximadamente 75%. A quantidade de Ca(OH)₂ variou entre 4,1% e 12,8%, e a concentração de CaO nas amostras foi inferior a 22%. A amostra Ca+2%Ti_sem_ar apresentou baixa concentração de CaO, sendo difícil ser detectado por DRX. A fim de analisar como essa composição atua na energia de *band gap*, e por consequência, no comportamento semicondutor/dielétrico das amostras, realizou-se análise de UV/Vis com módulo de Refletância Difusa.

4.3.4. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS

A Figura 41 ilustra os gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras CaO/Ti sem aeração. E por meio dos gráficos obtidos por UV/Vis/NIR DRS, Figura 41, calculou-se a energia de *band gap* das amostras Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar, organizados na Tabela 20.

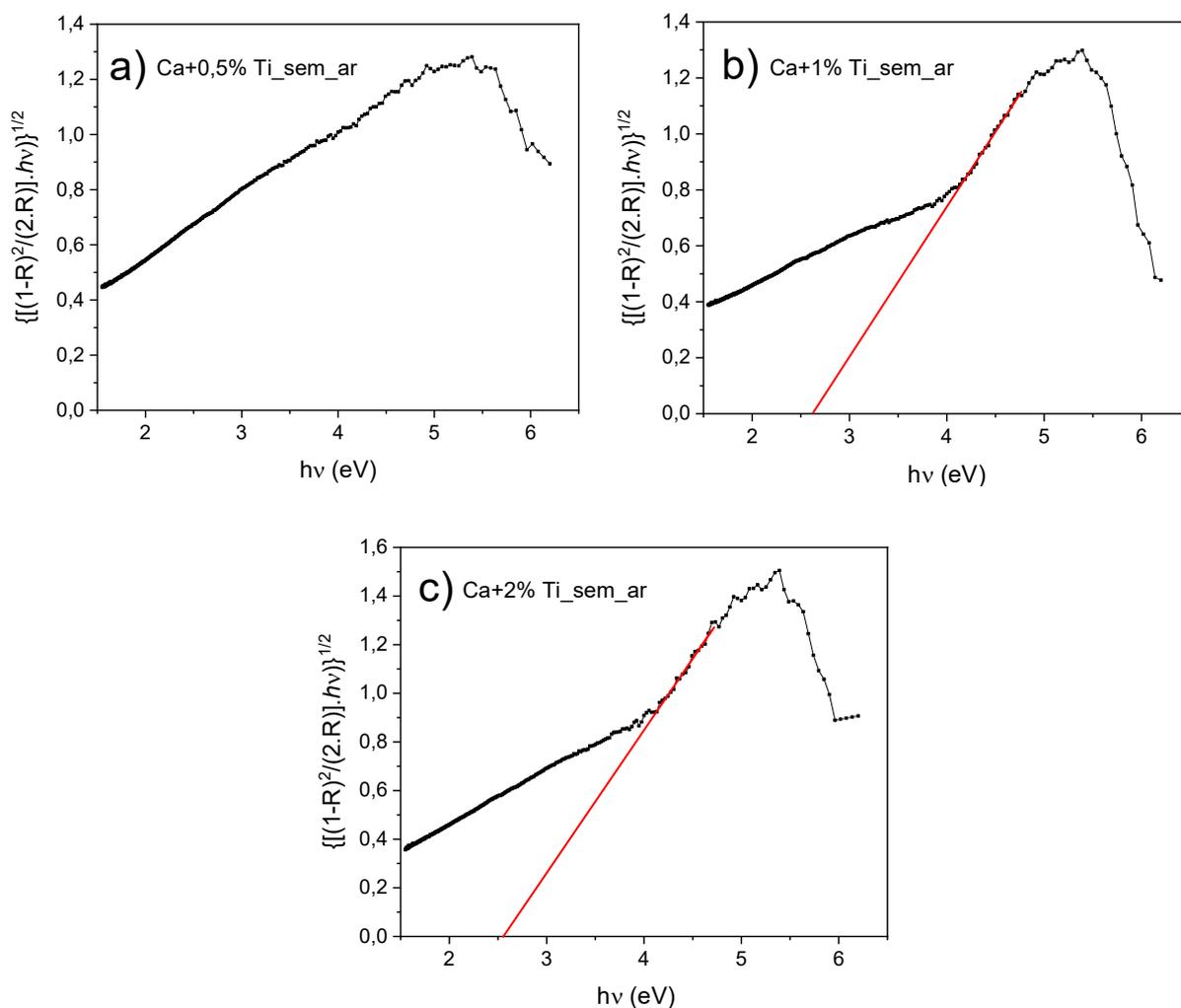


Figura 41 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 20 - Valores de energia de *band gap* das amostras CaO/Ti sem aeração.

Amostras	Band gap (eV)
Ca+0,5%Ti_sem_ar	-----
Ca+1,0%Ti_sem_ar	2,6
Ca+2,0%Ti_sem_ar	2,6

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos por DRX e TG/DTA demonstraram a formação de Ca(OH)_2 e de CaCO_3 , que apresentaram comportamento dielétrico interferindo na absorção da radiação luminosa utilizado na análise, conseqüentemente gerando gráfico que dificulta o cálculo de energia de *band gap*, não sendo possível calcular o valor da energia de *band gap* da amostra Ca+0,5%Ti_sem_ar, Figura 41a.

As amostras Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar apresentaram um valor de energia de *band gap* de 2,6 eV, ou seja, a energia necessária para excitar os elétrons da BV para a BC se encontra na região do visível (azul). Esse resultado seria interessante do ponto de vista energético, pois poderia se utilizar luz visível como fonte de excitação. Utilizando-se a amostra Ca+1%Ti_sem_ar foi refeito o experimento de fotodescoloração da RhB nas mesmas condições descritas no item “3.3.1. Fotoatividade na descoloração da Rodamina B”, porém substituindo a fonte de iluminação UV por uma lâmpada Compact 3U Ouralux®, potência de 25 W, lumens de 1.475 lm, com luz branca de comprimento de onda no visível. Após 4 h de reação, a descoloração foi de 8%. O que indica que o valor de energia de *band gap* real é maior que o 2,6 eV determinado.

Os materiais podem apresentar *band gap* direto ou indireto, que são determinados através de cálculos teóricos. Um dos métodos utilizados nos cálculos é a teoria do funcional da densidade (DFT) que verifica se o máximo da BV e o mínimo da BC pertencem ou não a mesma função de onda. Se pertencerem a mesma função de onda o *band gap* é direto, caso contrário é indireto (Naeemullah *et al.*, 2014). Os materiais presentes nas amostras, detectados por DRX (CaCO_3 , CaO e Ca(OH)_2) e as possíveis espécies geradas e não detectadas (TiO_2 Anatase e CaTiO_3) apresentam, com exceção do Ca(OH)_2 , *band gap* indireto, ou seja, o máximo da BV e o mínimo da BC não pertencem a mesma função de onda. (Hossain *et al.*, 2009; Naeemullah *et al.*, 2014; Aierken *et al.*, 2015; Tariq *et al.*, 2015; Costa *et al.*, 2016; Lakshminarayana *et al.*, 2017; Thatribud, 2019). Apesar dos precursores das amostras apresentarem *band gaps* indiretos, as alterações na composição das amostras sintetizadas podem tornar seus *band gaps* diretos (Tariq *et al.*, 2015).

O valor de n , no algoritmo de Kubelka-Munk, equação (26), depende do tipo de energia de *band gap* do material, para *band gap* direto $n = 1/2$ e para *band gap* indireto $n = 2$.

$$E_g = \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2.R} \right] \cdot h\nu \right\}^{\frac{1}{n}} \quad (26)$$

Assim materiais com *band gap* direto ($n=1/2$) podem ter seu valor de energia de *band gap* calculado pela equação (61):

$$E_g = \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2.R} \right] \cdot h\nu \right\}^2 \quad (61)$$

Enquanto os materiais com *band gap* indireto ($n=2$) tem suas energias de *band gap* calculada a partir da equação (62):

$$E_g = \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2.R} \right] \cdot h\nu \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (62)$$

A Figura 42 ilustra os gráficos de energia do *band gap* direto pelo algoritmo de Kubelka-Munk. Utilizando os gráficos de *band gap* direto obtidos por UV/Vis/NIR DRS, Figura 42, calculou-se a energia de *band gap* das amostras, organizados na Tabela 21.

Apesar de não ter sido realizado estudo de DFT para as amostras sintetizadas, os valores de energia de *band gap* obtidos a partir da consideração do *band gap* direto explicam o comportamento de fotodescoloração. A amostra Ca+1,0%Ti_sem_ar não apresentou atividade fotocatalítica quando se utilizou luz visível, porque seu valor de energia de *band gap* é 4,1 eV, ou seja, é necessário energia com comprimento de onda igual ou menor que 302 nm (fonte de luz UVB ou UVC) para gerar os éxcitons responsáveis pela formação das espécies que descoloririam a RhB.

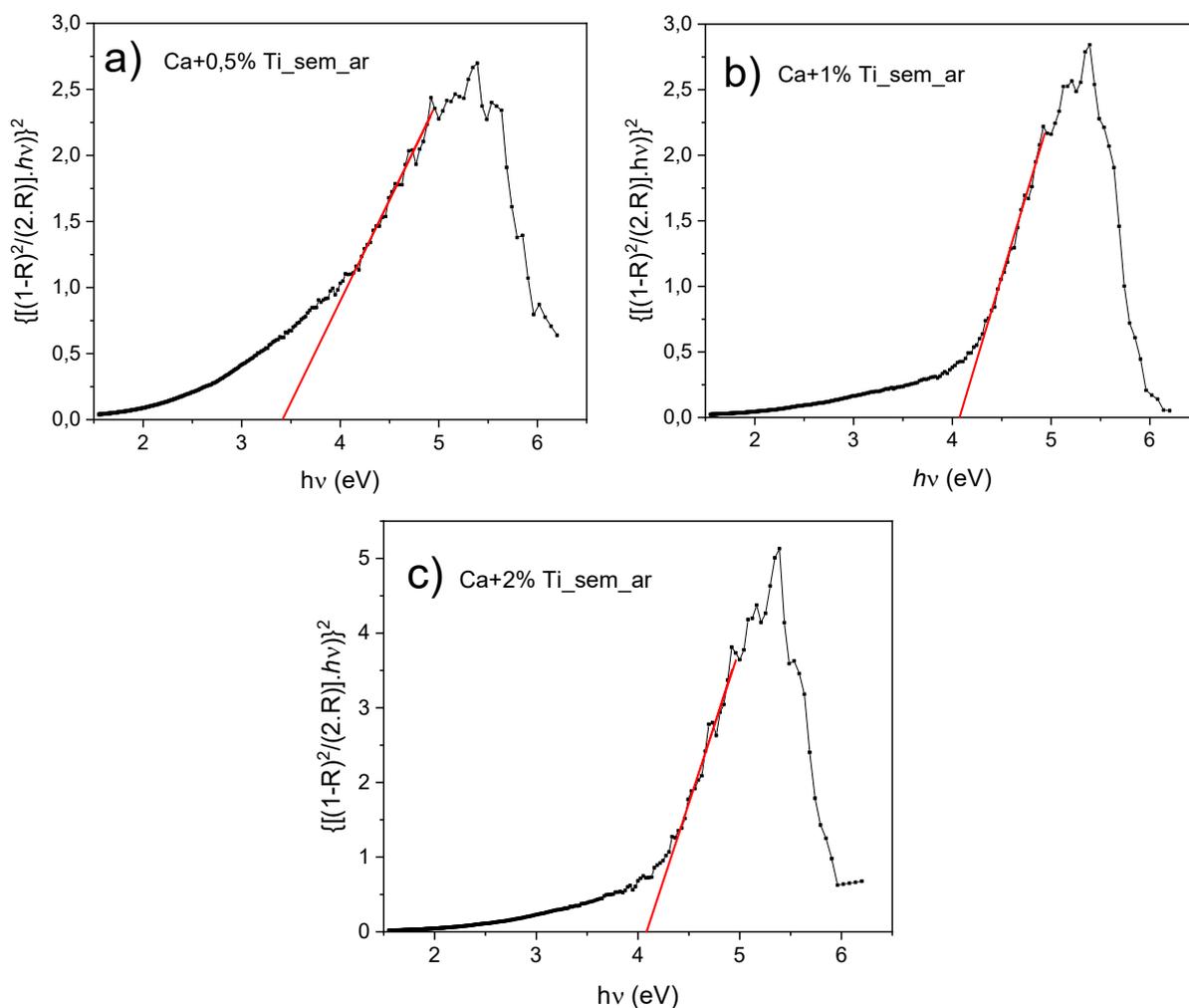


Figura 42 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar, considerando *band gap* direto. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 21 - Valores de energia do *band gap* direto das amostras CaO/Ti sem aerção.

Amostras	<i>Band gap</i> direto (eV)
Ca+0,5%Ti_sem_ar	3,4
Ca+1,0%Ti_sem_ar	4,1
Ca+2,0%Ti_sem_ar	4,1

Fonte: Próprio autor.

Nas produção das heteroestruturas CaO/SrTiO_3 houve a preocupação em utilizar fluxo contínuo de ar em todos os tratamentos térmicos dados às amostras, além de inserir as amostras somente quando o forno já estava a $600\text{ }^\circ\text{C}$, evitando a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ crítica para a formação do CaCO_3 , uma vez que o CaO seria gerado a partir do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Entretanto na produção das amostras CaO/Ti o Ca^{2+} já foi adicionado na forma de óxido (CaO), e portanto não houve a preocupação em utilizar fluxo contínuo de ar no tratamento térmico para ativação do catalisador. Porém verificou-se que é necessário tal cuidado para evitar ou pelo menos minimizar a formação do CaCO_3 .

4.4. Heteroestruturas CaO/Ti – Com Aeração

Optou-se por produzir novas amostras utilizando-se fluxo contínuo de ar em todos tratamentos térmicos para expulsar o CO_2 gerado pela decomposição da matéria orgânica, evitando ou ao menos minimizando a formação de CaCO_3 . E também para verificar a influência da temperatura na composição da amostra (formação de carbonato) e na fotoatividade dos catalisadores optou-se por realizar dois tratamentos térmicos distintos para ativação do catalisador um a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h e outro $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, ambos utilizando fluxo de ar contínuo. Optou-se pelo tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, porque como visto por TG/DTA, Figura 40, nessa temperatura todo o material foi decomposto a óxidos. A temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ foi escolhida, pois evitaria a formação da fase Rutilo do TiO_2 , menos fotoativa que o Anatase. E também porque quanto maior a temperatura do tratamento térmico do catalisador, maior o tamanho das partículas geradas, diminuindo a área específica, e por consequência diminuindo a fotoatividade do material. Optou-se por realizar este estudo utilizando a amostra $\text{Ca}+2\%\text{Ti}$, cuja matéria orgânica foi eliminada utilizando dois tratamentos térmicos, um a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 12h com aeração e outro a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h aumentando para $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h também utilizando fluxo de ar. O material resultante foi dividido em três partes, uma foi armazenada, a outra sofreu tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h e a terceira parte a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h. Os dois tratamentos térmicos, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ foram realizados com fluxo contínuo de ar e os pós foram adicionados ao forno apenas quando a temperatura já estava a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Essas amostras receberam em suas nomenclaturas o sufixo “_com_ar” para diferenciar das amostras anteriores.

4.4.1. Caracterização por TG/DTA.

A eficiência do aumento da temperatura e do processo de aeração no tratamento térmico, para a inibição da formação de carbonato, foi verificada por análise de TG/DTA. A Figura 43 ilustra os resultados de TG/DTA para as amostras $\text{Ca}+2\%\text{Ti}_{\text{com_ar}}$ com tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

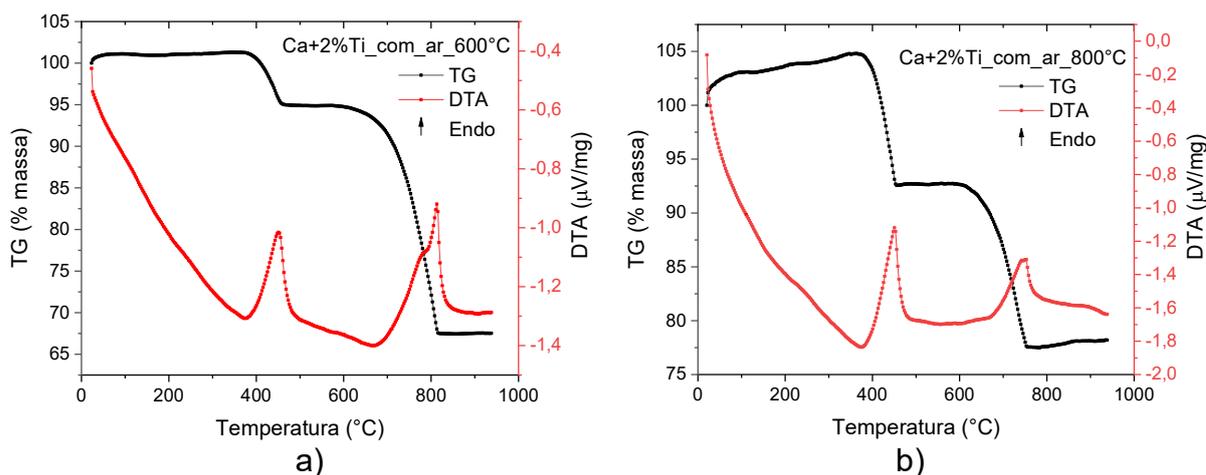


Figura 43 - Análise de TG/DTA para as amostras Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico para ativação do catalisador: **a)** 600 °C e **b)** 800 °C. **Fonte:** Próprio autor.

A partir dos resultados de TG/DTA elaboraram-se as tabelas 22 e 23. A Tabela 22 traz informações das análises por termogravimetria, tais como, a porcentagem em massa perdida, a temperatura média em que ocorreu a perda e a substância atribuída à referida perda, da amostra Ca+2%Ti_com_ar tratada termicamente a 600 °C e a 800 °C. E a Tabela 23 ilustra os resultados da composição da amostra em função do tratamento térmico recebido. A porcentagem de óxidos, Tabela 23, é a soma das porcentagens de CaO e do óxido (TiO₂ ou CaTiO₃) formado a partir do Ti⁴⁺ adicionado, obtido pela diferença entre a massa total da amostra e a soma das massas do Ca(OH)₂ e do CaCO₃, equação (60).

Tabela 22 - Perdas de massas da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C, obtidas por TG.

Amostras	H ₂ O		CO ₂	
	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)
Ca+2%Ti_com_ar_600 °C	6,4	430	27,4	770
Ca+2%Ti_com_ar_800 °C	12,2	430	15,1	720

Fonte: Próprio autor.

Tabela 23 - Porcentagem em massa da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.

Amostra	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	% de Óxidos
Ca+2%Ti_com_ar_600 °C	26,3	62,3	11,4
Ca+2%Ti_com_ar_800 °C	50,2	34,3	15,5

Fonte: Próprio autor.

Através dos resultados de TG/DTA para a amostra Ca+2%Ti_com_ar, Figura 43 e Tabelas 22 e 23, foi possível verificar uma primeira perda de massa em uma temperatura média de 430 °C, referente à perda de água da decomposição do Ca(OH)₂ que corresponde a concentração 26,3% de Ca(OH)₂ para a amostra tratada a 600 °C e 50,2% para a tratada a 800 °C. E outra perda em 720 °C (amostra tratada a 800 °C) e 770 °C (amostra tratada a 600 °C), referente à perda de gás carbônico da decomposição do CaCO₃, que corresponde a concentração de 62,3% de CaCO₃ para a amostra tratada a 600 °C e 34,3% para a tratada a 800 °C.

Como era de se esperar as amostras que receberam fluxo contínuo de ar em todos os tratamentos térmicos formaram menor concentração de CaCO₃ e a amostra tratada a 800 °C apresentou menor concentração de CaCO₃ do que a amostra tratada a 600 °C. Para verificar se o Ca(OH)₂ e o CaCO₃ estavam cristalinos, as amostras foram analisadas por DRX.

4.4.2. Caracterização por DRX.

A Figura 44 ilustra as difrações de Raios X da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamentos térmicos a 600°C e a 800 °C, comparados com padrões de CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaTiO₃ e as fases Anatase e Rutilo do TiO₂, obtidos a partir do software Search-Match®.

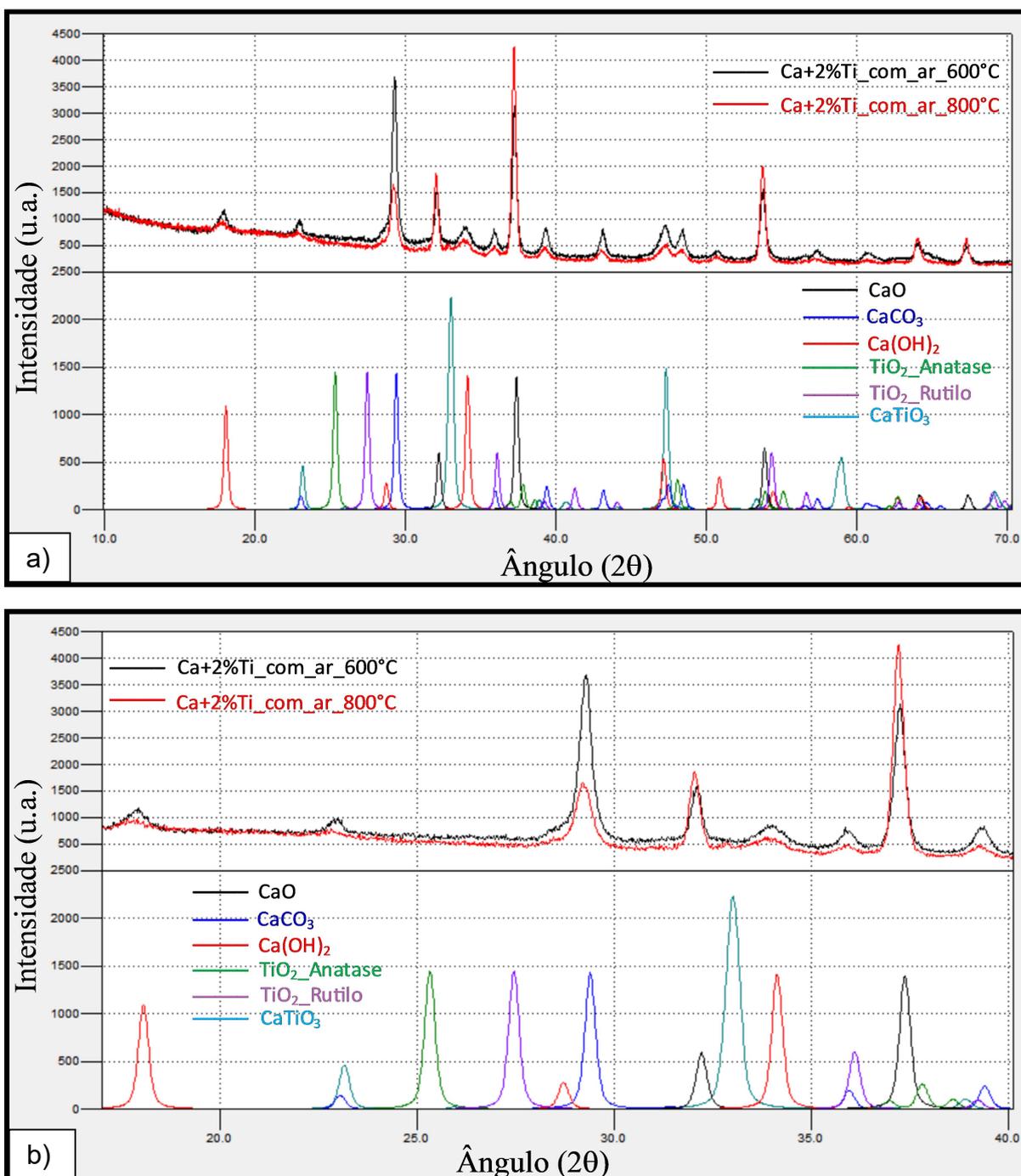


Figura 44 - Difração de Raios X da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamentos térmicos a 600°C e a 800 °C, **a)** ampla região, de 10 a 70 graus, **b)** região dos picos de maior intensidade, de 17 a 40 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH)₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO₂: Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutile (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213).
Fonte: Próprio autor.

A Figura 44 indicou que a amostra possui perfis de difratogramas semelhantes para as duas temperaturas estudadas, e são constituídas por CaO e CaCO₃. Sendo que a 600 °C a fase majoritária é o CaCO₃ enquanto que a 800 °C a fase majoritária é o CaO. Picos referentes a presença de Ca(OH)₂ foram observados nas análises de DRX das duas amostras, tanto a tratada a 600 °C quanto a 800°C, porém o pico de Ca(OH)₂ da amostra tratada a temperatura 600 °C é mais intenso do que a tratada 800 °C, indicando maior concentração de Ca(OH)₂ cristalino a 600 °C. A análise por TG/DTA, Figura 43 e Tabela 23, indicou maior concentração de Ca(OH)₂ para amostra tratada a 800 °C, porém o Ca(OH)₂ presente na amostra não é cristalino, provavelmente formado pela exposição da amostra à umidade do ar, enquanto que a amostra tratada a 600 °C apresentou maior concentração do Ca(OH)₂ na forma cristalina, Figura 44. Resultado similar ocorreu em relação à concentração de CaCO₃ na amostra tratada a 800 °C, a análise de TG/DTA indicou que a presença de CaCO₃ é maior que a de CaO, porém o carbonato não está na forma cristalina, Figura 43, pois verificou-se por DRX que a fase cristalina majoritária na amostra tratada a 800 °C é o CaO.

O Ti⁴⁺ não foi observado na forma de TiO₂, entretanto ao analisar criteriosamente os difratogramas, observou-se no difratograma da amostra tratada termicamente a 800 °C um pico de baixa intensidade em 32,9 graus, relativo a formação da fase cristalina do tipo perovskita, CaTiO₃, Figura 45. A Figura 45 ilustra o difratograma da amostra Ca+2%Ti_com_ar_800°C comparada ao padrão de CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD 74213). O pico observado em 32,9 graus é o pico mais intenso do CaTiO₃, referente ao plano (112). A amostra também apresentou em seu difratograma um pico em 47,3 graus, referente ao CaTiO₃, que coincide com picos de CaCO₃ e Ca(OH)₂ presentes na amostra, não podendo servir de parâmetro conclusivo da presença da perovskita, porém é observado no difratograma da amostra um pico em 58,8 graus referente ao CaTiO₃, confirmando sua formação na amostra tratada a 800 °C. Não foi possível detectar o CaTiO₃ na amostra tratada a 600 °C, o que indica que elevadas temperaturas favorece a formação do CaTiO₃.

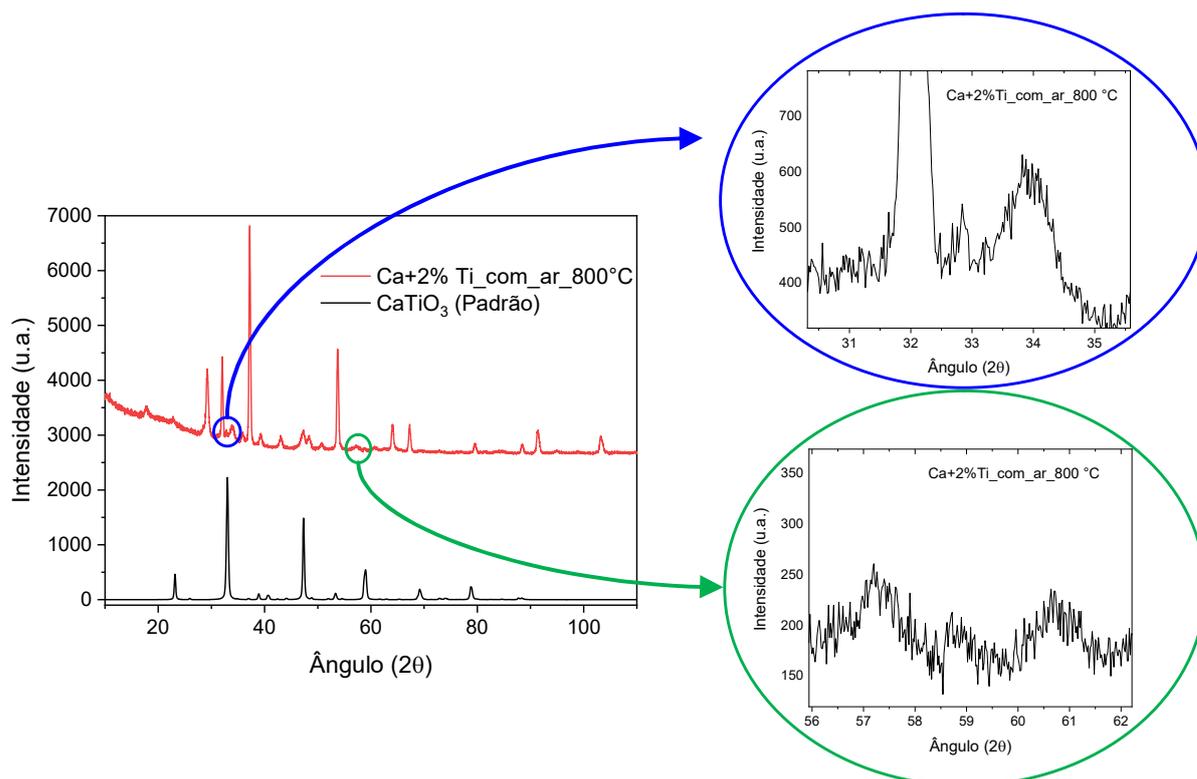


Figura 45 - Difratoograma da amostra Ca+2%Ti_com_ar_800°C comparada ao padrão de CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD 74213). **Fonte:** Próprio autor.

Para a formação de uma heteroestrutura é necessário que os parâmetros de rede das fases constituintes da heteroestrutura sejam semelhantes (Freitas *et al.*, 2019). A matriz da amostra, CaO, possui estrutura cúbica com parâmetro de rede de 4,812 Å. O TiO₂ na fase Anatase possui estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a = b = 3,7842$ Å e $c = 9,5146$ Å e a fase Rutilo também tetragonal possui parâmetros de rede $a = b = 4,5941$ Å e $c = 2,9589$ Å, enquanto o CaTiO₃ tem estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 5,4642$ Å $b = 5,4804$ Å e $c = 7,7452$ Å. Analisando os parâmetros de rede da estrutura cristalina da matriz da amostra (CaO = 4,812 Å) e as possibilidades de formação de uma nova fase sobre ela, a fase com maior semelhança entre seus parâmetros de rede é o TiO₂ na fase Rutilo, com uma diferença de 0,2179 Å, entretanto tratamento térmico a 600 °C não possui energia suficiente para a formação fase Rutilo, mas sim a Anatase cuja diferença entre seus parâmetros de rede é maior, 1,0278 Å.

As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ produzidas nesse trabalho tem uma pequena diferença entre seus parâmetros de rede (0,1208 Å) (Coletto *et al.*, 2018) enquanto

as heteroestruturas CaO/SrTiO_3 apresentaram maior diferença entre seus parâmetros de rede (0,907 Å) (Coletto *et al.*, 2019). O Ti^{4+} adicionado nas amostras tratadas a 600 °C poderiam formar o TiO_2 Anatase ou CaTiO_3 , a diferença entre os parâmetros de rede da Anatase e do CaO é 1,0278 Å, enquanto a diferença entre o CaTiO_3 e o CaO é de 0,6522 Å, ou seja, considerando apenas a semelhança entre os parâmetros de rede das estruturas cristalinas, é mais fácil a formação da heteroestrutura CaO/CaTiO_3 do que a heteroestrutura CaO/TiO_2 .

Outra observação relevante é que a 800 °C se formaria a fase Rutilo com parâmetros de rede semelhantes ao CaO, mas foi verificada a formação do CaTiO_3 ao invés da fase do TiO_2 Rutilo, o que sugere que a formação do CaTiO_3 é privilegiada em relação a formação do TiO_2 , ao se utilizar uma matriz de CaO. Portanto conclui-se que utilizando o método de síntese sol-gel, no qual uma solução de Ti^{4+} é adicionada a uma suspensão de CaO, não será formado TiO_2 e sim CaTiO_3 .

O Ti^{4+} não foi detectado na amostra tratada a 600 °C, acredita-se que a concentração de Ti^{4+} convertida em CaTiO_3 a 600 °C seja pequena, abaixo do limite de detecção do equipamento de DRX, e que para ser detectado seria necessário o aumento da concentração de Ti^{4+} adicionado e/ou o aumento da temperatura do tratamento térmico, como verificado na amostra tratada a 800 °C.

Observou-se por DRX que a composição das amostras são semelhante nas duas temperaturas estudadas, entretanto há alteração na concentração dos componentes presentes, CaO, CaCO_3 e Ca(OH)_2 , além da presença do CaTiO_3 observada somente na amostra tratada a 800 °C. Para verificar a influência da composição das amostras na energia de *band gap* realizaram-se ensaios de UV/Vis com módulo de Refletância Difusa.

4.4.3. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS

A Figura 46 ilustra os gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa da amostra Ca+2\%Ti_com_ar tratada termicamente a 600°C e a 800 °C.

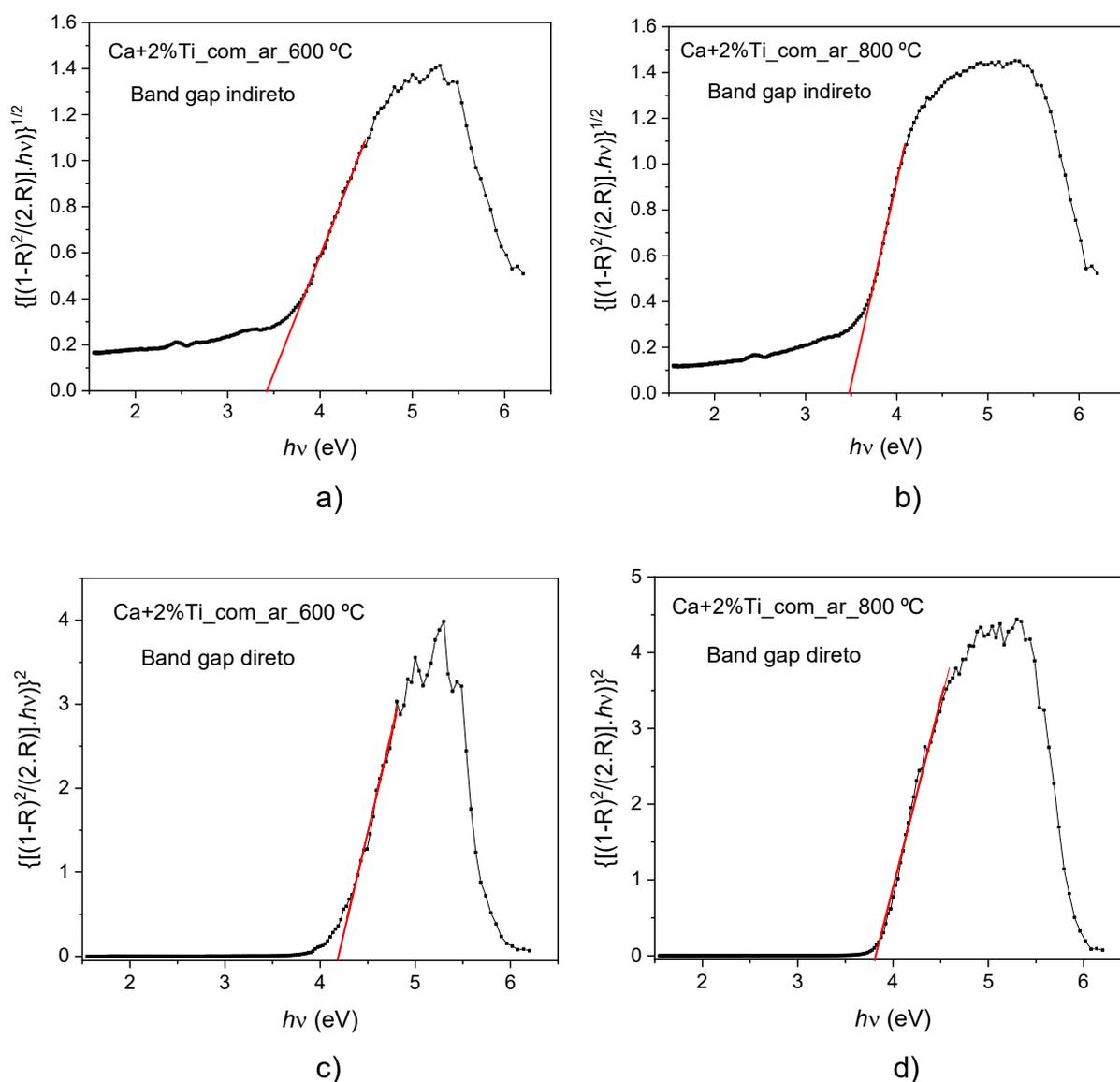


Figura 46 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamentos térmicos: **a)** a 600°C, *band gap* indireto, **b)** a 800 °C, *band gap* indireto, **c)** a 600°C, *band gap* direto e **d)** a 800 °C, *band gap* direto. **Fonte:** Próprio autor.

Através dos gráficos obtidos por UV/Vis/NIR DRS, Figura 46, calculou-se a energia de *band gap* das amostras Ca+2%Ti_com_ar com tratamentos térmicos a 600°C e a 800 °C, organizados na Tabela 24.

Tabela 24 - Valores de energia de *band gap* da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.

Amostras	Band gap Indireto (eV)	Band gap Direto (eV)
Ca+2%Ti_com_ar_600°C	3,4	4,2
Ca+2%Ti_com_ar_800°C	3,5	3,8

Fonte: Próprio autor.

Decidiu-se analisar as amostras considerando as energias de *band gap* direto e indireto para comparar os resultados. Os valores de energia de *band gap* indireto, das amostras com tratamento térmico a 600 °C e 800 °C, foram 3,4 eV e 3,5 eV, respectivamente.

Analisando as amostras a partir do *band gap* direto, houve um aumento no valor em relação ao indireto, a amostra tratada a 800 °C aumentou 0,3 eV e a amostra tratada a 600 °C aumentou 0,7 eV. Os resultados de *band gap* diretos são mais condizentes com os resultados de DRX, Figura 44, que os *band gap* indiretos. A amostra tratada a 600 °C possui alta concentração de CaCO₃, composto que possui elevada energia de *band gap*, acima de 5 eV (Hossain *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2016), provocando um aumento no valor do *band gap* da amostra. Já a amostra tratada a 800 °C possui menor concentração de CaCO₃ e maior concentração de CaO, resultando em um valor de *band gap* de 3,8 eV, menor que os 4,2 eV da amostra tratada a 600 °C.

Nas amostras analisadas, independente do tipo de *band gap* – direto ou indireto – não há a possibilidade de utilizar luz visível no processo fotocatalítico, apenas luz UV, como observado pelos valores de energia de *band gap*, Tabela 24. Portanto optou-se por analisar as fotoatividades dos catalisadores na descoloração da Rodamina B, para decidir qual seria a temperatura dos tratamentos térmicos das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar e Ca+1%Ti_com_ar

4.4.4. Fotoatividade da amostra Ca+2%Ti_com_ar tratada termicamente a 600 °C e a 800 °C, na descoloração da Rodamina B.

A Figura 47 ilustra a atividade fotocatalítica na descoloração da Rodamina B, sob luz UV, da amostra Ca+2%Ti_com_ar tratada termicamente a 600 °C e a 800 °C. A Figura 47a ilustra a descoloração da RhB em função do tempo, as porcentagens de descoloração indicadas são após 120 min de fotocatalise sob luz UV. A Figura 47b ilustra o gráfico de cinética de 1ª ordem, $\ln(A_0/A_t)$ em relação ao tempo, que permitiu obter a constante de taxa de reação (k) e calcular os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de fotodescoloração da RhB, mostrados na Tabela 25

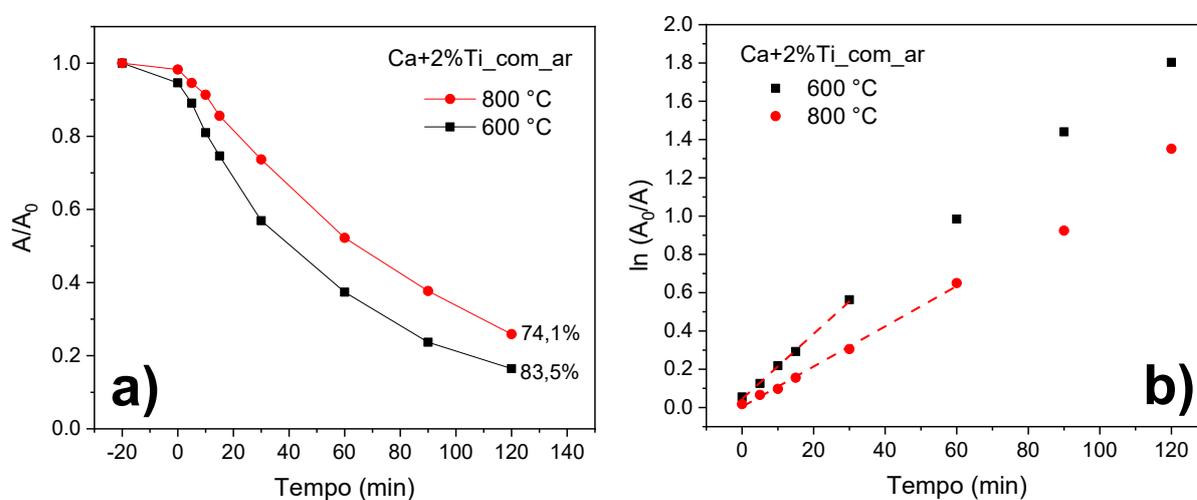


Figura 47 - Atividade fotocatalítica da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C e a 800 °C. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 25 - Dados da fotocatalise utilizando a amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
Ca+2%Ti_com_ar_600°C	83,5	1,705	40,6	40,6
Ca+2%Ti_com_ar_800°C	74,1	1,059	65,3	65,4

Fonte: Próprio autor.

A amostra que recebeu tratamento térmico mais brando, 600 °C, apresentou maior fotoatividade, descolorindo 83,5% de RhB após 120 min de reação, com tempo de meia vida de 40,6 min. Enquanto que a amostra que sofreu tratamento térmico a 800 °C descoloriu 74,1% do corante após 120 min de reação com tempo de meia vida superior a 1 h. A amostra tratada termicamente a 800 °C apresentou menor concentração de CaCO_3 e Ca(OH)_2 cristalinos, porém se mostrou menos fotoativa que a amostra tratada a 600 °C, a explicação pode estar na elevada concentração de Ca(OH)_2 e CaCO_3 não cristalino na superfície do catalisador e ao aumento do tamanho de partícula, diminuindo a área específica.

Foi verificado que as amostras que não receberam fluxo contínuo de ar durante tratamento térmico a 600 °C apresentaram elevadas concentrações de CaCO_3 , que tornaram a amostra dielétrica e com baixa atividade fotocatalítica. Ao aumentar a temperatura do tratamento térmico para 800 °C e introduzir fluxo contínuo de ar, reduziu-se a formação de CaCO_3 e aumentou a atividade fotocatalítica. Porém o melhor resultado de fotoatividade foi da amostra que recebeu tratamento térmico a 600 °C, mesmo apresentando maior concentração de CaCO_3 cristalino que a amostra tratada a 800 °C. Portanto baseado nos resultados obtidos optou-se por realizar tratamento térmico a 600 °C nas amostras Ca+0,5%Ti_com_ar e Ca+1%Ti_com_ar.

Antes dos tratamentos térmicos e análises dos resultados foram sintetizados as amostras com 0,5%, 1,0% e 2,0% em massa de TiO_2 , isto é, os cálculos foram feitos considerando a formação de TiO_2 e não do CaTiO_3 .

4.4.5. Fotoatividade dos catalisadores CaO/Ti com fluxo de ar e tratamento térmico a 600 °C, na descoloração da Rodamina B.

As amostras Ca+0,5%Ti_com_ar e Ca+1%Ti_com_ar receberam tratamento térmico a 600 °C, com fluxo contínuo de ar, e tiveram suas atividades fotocatalíticas analisadas por descoloração da corante Rodamina B. A Figura 48 ilustra a atividade fotocatalítica na descoloração da Rodamina B sob luz UV utilizando os catalisadores Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C.

A Figura 48a ilustra a descoloração da RhB em função do tempo, as porcentagens de descoloração indicadas são após 120 min de fotocatalise sob luz UV. A Figura 48b ilustra o gráfico de cinética de 1ª ordem, $\ln(A_0/A_t)$ em relação ao tempo, que permitiu obter a constante de taxa de reação (k) e calcular os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de fotodescoloração da RhB, mostrados na Tabela 26.

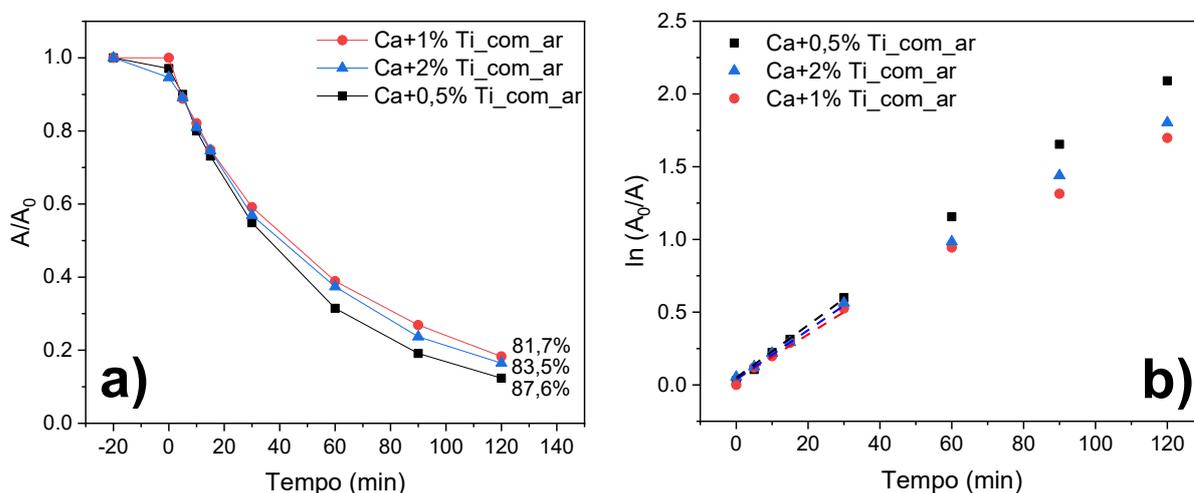


Figura 48 - Atividade fotocatalítica das amostras Ca+0,5%Ti_{com_ar}, Ca+1%Ti_{com_ar} e Ca+2%Ti_{com_ar} com tratamento térmico a 600 °C. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 26 - Dados da fotocatalise utilizando as amostras Ca+0,5%Ti_{com_ar}, Ca+1%Ti_{com_ar} e Ca+2%Ti_{com_ar} com tratamento térmico a 600 °C, para descoloração da RhB.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$k \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
Ca+0,5%Ti _{com_ar}	87,6	1,888	36,7	36,4
Ca+1%Ti _{com_ar}	81,7	1,716	40,4	43,5
Ca+2%Ti _{com_ar}	83,5	1,705	40,6	40,6

Fonte: Próprio autor.

As três amostras apresentaram resultados semelhantes de fotoatividade na descoloração da RhB, Figura 48 e Tabela 26. As amostras Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar apresentaram resultados equivalentes, descolorindo um pouco mais de 80% do corante após 120 min de reação, com tempo de meia vida de aproximadamente 40,5 min, enquanto a amostra que teve o melhor desempenho, Ca+0,5%Ti_com_ar, descoloriu 87,6% do corante com tempo de meia vida calculado de 36,7 min. Esse resultado indica que as amostras possuem atividades fotocatalíticas semelhantes. Para verificar suas constituições, as amostras foram analisadas por DRX e TG/DTA e para determinar suas energias de *band gap*, as amostras foram analisadas por Refletância Difusa.

4.4.6. Caracterização por DRX.

A Figura 49 ilustra as difrações de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C, comparados com padrões de CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaTiO₃ e as fases Anatase e Rutilo do TiO₂, obtidos a partir do software Search-Match[®].

De acordo com os picos observados na Figura 49, as três amostras são constituídas por CaO, pico em 37,2 graus, e apresentam um pico pouco intenso, em 34 graus, referentes a presença de Ca(OH)₂. Em nenhuma das três amostras foi possível detectar o Ti⁴⁺, acredita-se que esteja na forma de CaTiO₃, porém em concentração abaixo do limite de detecção do equipamento de DRX. A diferença entre as três amostras está na concentração de CaO e de CaCO₃ presentes nas amostras. A amostra Ca+0,5%Ti_com_ar foi a que apresentou maior concentração de CaO, seguida por Ca+1%Ti_com_ar e por último Ca+2%Ti_com_ar. A amostra Ca+2%Ti_com_ar foi a única em que a intensidade do pico de CaCO₃ superou a intensidade do pico de CaO, a segunda maior concentração de CaCO₃ foi verificada na amostra Ca+0,5%Ti_com_ar, enquanto a amostra Ca+1%Ti_com_ar não apresentou concentração de CaCO₃ cristalino detectável por DRX.

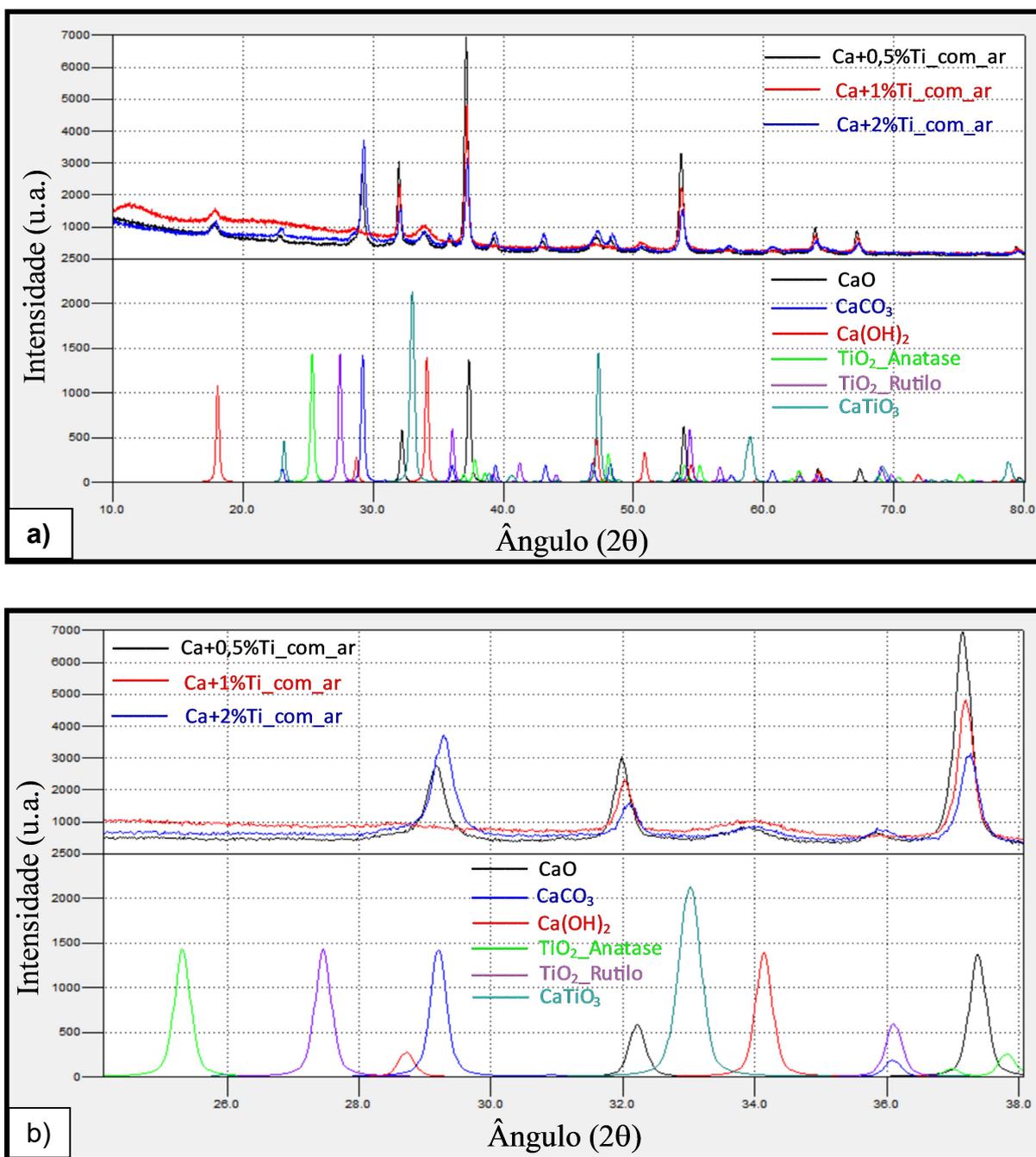


Figura 49 - Difração de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C, **a)** ampla região, de 10 a 80 graus e **b)** região dos picos de maior intensidade, de 24 a 38 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO₃ (PDF: 86-2341 / ICSD: 40114), Ca(OH)₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO₂: Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). **Fonte:** Próprio autor.

A análise destes resultados permitiu concluir que quanto maior a concentração de Ti^{4+} adicionado, menor a concentração de CaO cristalino. Entretanto, a formação do $CaCO_3$ não está diretamente relacionada à concentração do Ti^{4+} adicionada à amostra. A fotoatividade do material está mais relacionada aos tipos de defeitos gerados no material, que funcionam como transportadores de carga (Coletto *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019), que propriamente relacionado à concentração do $CaCO_3$ e do $Ca(OH)_2$, uma vez que a amostra que apresentou concentração intermediária de $CaCO_3$, a Ca+0,5%Ti_com_ar, foi a que apresentou maior fotoatividade, e a amostra isenta de $CaCO_3$, Ca+1%Ti_com_ar, foi a que apresentou pior desempenho fotocatalítico. Entretanto é possível relacionar a fotoatividade das amostras com a concentração de CaO cristalino, quanto maior a concentração de CaO cristalino, maior a fotoatividade da amostra, independente da concentração $CaCO_3$ e do $Ca(OH)_2$ presentes na amostra.

4.4.7. Caracterização por TG/DTA.

A Figura 50 ilustra os resultados de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar para quantificar os subprodutos gerados após tratamento térmico.

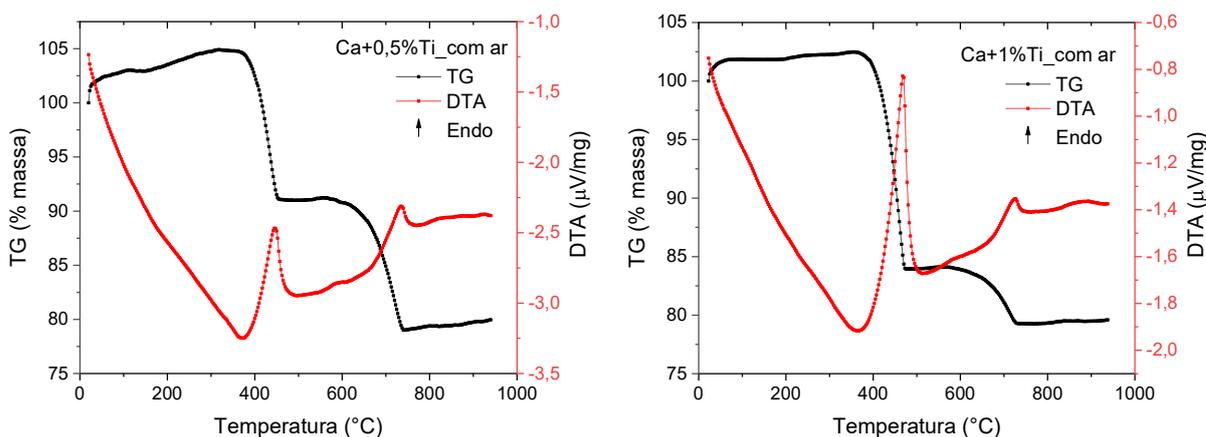


Figura 50 - Análise de TG/DTA das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar e Ca+1%Ti_com_ar.

Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados de TG/DTA elaboraram-se as Tabelas 27 e 28. A Tabela 27 traz informações sobre cada uma das amostras analisadas por termogravimetria, tais como, a porcentagem em massa perdida, a temperatura

média em que ocorreu a perda e a substância atribuída à referida perda. E a Tabela 28 traz as informações sobre a composição de cada amostra. As informações da amostra Ca+2%Ti_com_ar foram obtidas a partir da Figura 43a. A porcentagem de óxidos, Tabela 28, é a soma das porcentagens de CaO e de CaTiO₃, obtido pela diferença entre a massa total da amostra e a soma das massas do Ca(OH)₂ e do CaCO₃, equação (60).

Tabela 27 - Perdas de massas das amostras CaO/Ti com aeração, obtidas por TG.

Amostras	H ₂ O		CO ₂	
	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)
Ca+0,5%Ti_com_ar	13,7	425	12,1	700
Ca+1%Ti_com_ar	18,5	445	4,6	700
Ca+2%Ti_com_ar	6,4	430	27,4	770

Fonte: Próprio autor.

Tabela 28 - Porcentagem em massa das amostras CaO/Ti com aeração.

Amostras	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	% de Óxidos
Ca+0,5%Ti_com_ar	53,5	27,5	19,0
Ca+1%Ti_com_ar	76,1	10,5	13,4
Ca+2%Ti_com_ar	26,3	62,3	11,4

Fonte: Próprio autor.

Observa-se por meio dos resultados de TG/DTA, Figura 50 e Tabelas 27 e 28, que as amostras perderam massa de 6,4% a 18,5% em aproximadamente 430 °C referente à perda de água da decomposição térmica do Ca(OH)₂ e outra perda de 4,6% a 27,4% em uma faixa de temperatura de 700 °C a 770 °C referente a perda

de gás carbônico da decomposição térmica do CaCO_3 . Como se observa em todas as curvas de DTA, Figura 50, tanto a decomposição térmica do Ca(OH)_2 quanto a do CaCO_3 são endotérmicas.

Como verificado por DRX e quantificado por TG/DTA as amostras são constituídas por uma mistura dos três componentes de cálcio: CaO , Ca(OH)_2 e CaCO_3 . E conforme se aumentou a concentração do Ti^{4+} adicionado nas amostras diminuiu-se a concentração de CaO , diminuindo a fotoatividade. A maior parte do Ca(OH)_2 e CaCO_3 formados, não são cristalinos, pois por análise de DRX observou-se que das espécies presentes, o óxido é a que apresenta maior concentração, com exceção da amostra $\text{Ca}+2\%\text{Ti_com_ar}$ que apresentou maior concentração de carbonato. Entretanto a análise de TG/DTA indica que os óxidos são as espécies em menor concentração, o que sugere que considerável parte do carbonato e hidróxido não estão cristalinos.

4.4.8. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.

A Figura 51 ilustra os gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras $\text{Ca}+0,5\%\text{Ti_com_ar}$ e $\text{Ca}+1\%\text{Ti_com_ar}$ com tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Por meio desses gráficos, Figura 51, calculou-se a energia do *band gap* direto e indireto das amostras $\text{Ca}+0,5\%\text{Ti_com_ar}$ e $\text{Ca}+1\%\text{Ti_com_ar}$ com tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$, a energia de *band gap* da amostra $\text{Ca}+2\%\text{Ti_com_ar}$ foi calculado utilizando a Figura 46a, e os resultados foram organizados na Tabela 29.

Observa-se, Tabela 29, que os valores de energia de *band gap* para as amostras $\text{Ca}+1\%\text{Ti_com_ar}$ e $\text{Ca}+2\%\text{Ti_com_ar}$ são semelhantes, 3,5 eV e 3,4 eV (E_{gap} indireto) e 4,1 eV e 4,2 eV (E_{gap} direto). Resultado que está de acordo com a atividade fotocatalítica dos catalisadores, Figura 48 e Tabela 26, ambas as amostras possuem energia de *band gap* e fotoatividades semelhantes. Já a amostra com melhor fotoatividade, $\text{Ca}+0,5\%\text{Ti_com_ar}$, apresentou dois segmentos de retas, isto é, dois valores de energia de *band gap*, resultado semelhante as heteroestruturas CaO/SrTiO_3 (Coletto *et al.*, 2019). A possível explicação para os dois valores de energia de *band gap* observados para a amostra $\text{Ca}+0,5\%\text{Ti_com_ar}$ é semelhante

à explicação da heteroestrutura Ca+0,5%STO, a presença de Ti^{4+} , provavelmente forma $CaTiO_3$, permitindo a absorbância de luz pelos dois materiais CaO e $CaTiO_3$, separadamente, em diferentes regiões do espectro, gerando os dois valores de *band gaps*. Entretanto com o aumento na concentração de Ti^{4+} aumenta o número de defeitos estruturais na rede cristalina gerando uma grande banda de transição eletrônica, que absorve luz em uma única região do espectro, culminando em um único valor de energia de *band gap*.

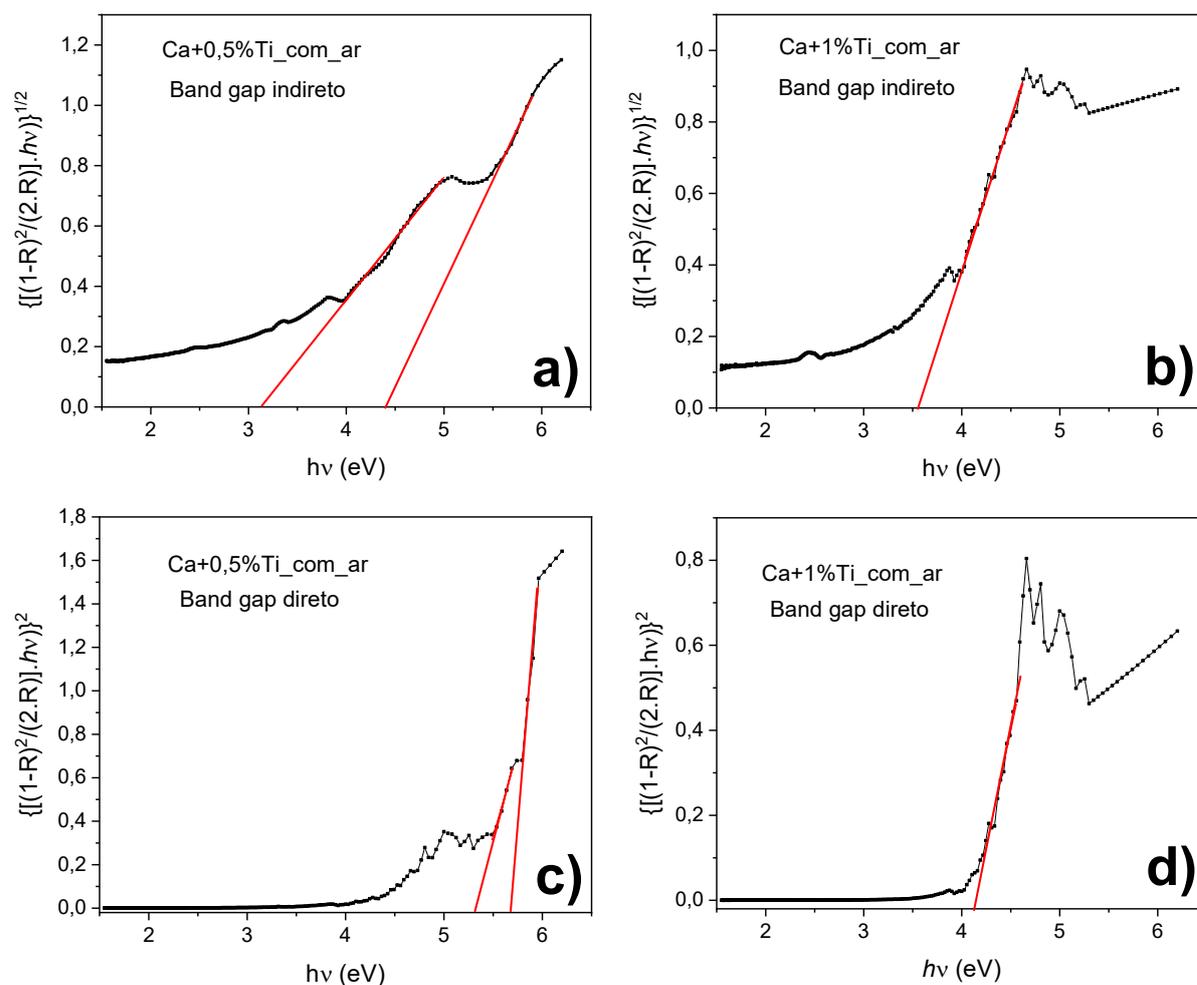


Figura 51 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa: **a)** Ca+0,5%Ti_com_ar – *band gap* indireto, **b)** Ca+1%Ti_com_ar – *band gap* indireto, **c)** Ca+0,5%Ti_com_ar – *band gap* direto e **d)** Ca+1%Ti_com_ar – *band gap* direto. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 29 - Valores de energia de *band gap* das amostras CaO/Ti com aeração.

Amostras	Band gap indireto (eV)	Band gap direto (eV)
Ca+0,5%Ti_com_ar	3,1 e 4,4	5,3 e 5,6
Ca+1%Ti_com_ar	3,5	4,1
Ca+2%Ti_com_ar	3,4	4,2

Fonte: Próprio autor.

Independente se os *band gaps* das amostras Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar são diretos ou indiretos, a fonte de luz UV utilizada possuiu energia suficiente para excitar os elétrons da BV para a BC. E em ambos os casos, *band gap* direto ou indireto, os valores são altos o que impossibilita a utilização de luz visível como fonte de excitação. Se o *band gap* da amostra Ca+0,5%Ti_com_ar for indireto, a luz UV consegue gerar os éxcitons. Entretanto se a amostra Ca+0,5%Ti_com_ar apresentar *band gap* direto, a luz UV utilizada (254 nm) não é capaz de gerar os éxcitons e nesse caso a explicação da atividade fotocatalítica é a mesma dada ao CaO (Pechini), ou seja, elétrons são transferidos do corante que atua como um doador de elétrons - sofrendo oxidação e iniciando o processo de descoloração - injetando elétrons na banda de condução do compósito, que interage com o oxigênio absorvido na superfície do catalisador para produzir radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) uma das espécies responsáveis pelo processo fotocatalítico (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017).

Com objetivo de melhorar os resultados de fotoatividade alterou-se a rota sintética de produção dos materiais, substituindo o processo de hidroxilação do CaO, descrita no item 2.7. *Preparação da heterojunção CaO/TiO₂ por método sol-gel – Sem aeração.*, por uma síntese simples, em que o CaO é simplesmente disperso em isopropanol, item 2.9. *Preparação da heterojunção CaO/CaTiO₃ por método sol-gel.*

4.5. Heteroestruturas CaO/CaTiO₃/CaCO₃/Ca(OH)₂

O processo de hidroxilação das partículas da suspensão utilizada na rota sol-gel é um processo que permite manter as partículas afastadas por impedimento estérico e eletrostático, formando uma suspensão estável e mais homogênea. Entretanto, diferentemente das heteroestruturas anteriores, em que as partículas de SrTiO₃, eram a fase minoritária da heteroestrutura, agora as partículas de CaO, são a fase predominante. E o processo de hidroxilação utiliza elevada concentração de reagentes orgânicos que contribuí para a formação de carbonato. Portanto essa etapa poderia ser eliminada, sem que houvesse interferência na formação das heteroestruturas, economizando tempo, reagentes e minimizando a formação de carbonato.

Como foi averiguado, Figura 47 e Tabela 25, o aumento da temperatura no tratamento térmico, provoca um decréscimo na atividade fotocatalítica do material, já discutido. Considerando as heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃, que receberam tratamento térmico a 500 °C e apresentaram boa atividade fotocatalítica, optou-se por realizar tratamento térmico também a 500 °C, além do tratamento térmico a 600 °C, temperatura que já vinha sendo utilizado nas amostras contendo cálcio, que evitaria a formação de CaCO₃ e Ca(OH)₂.

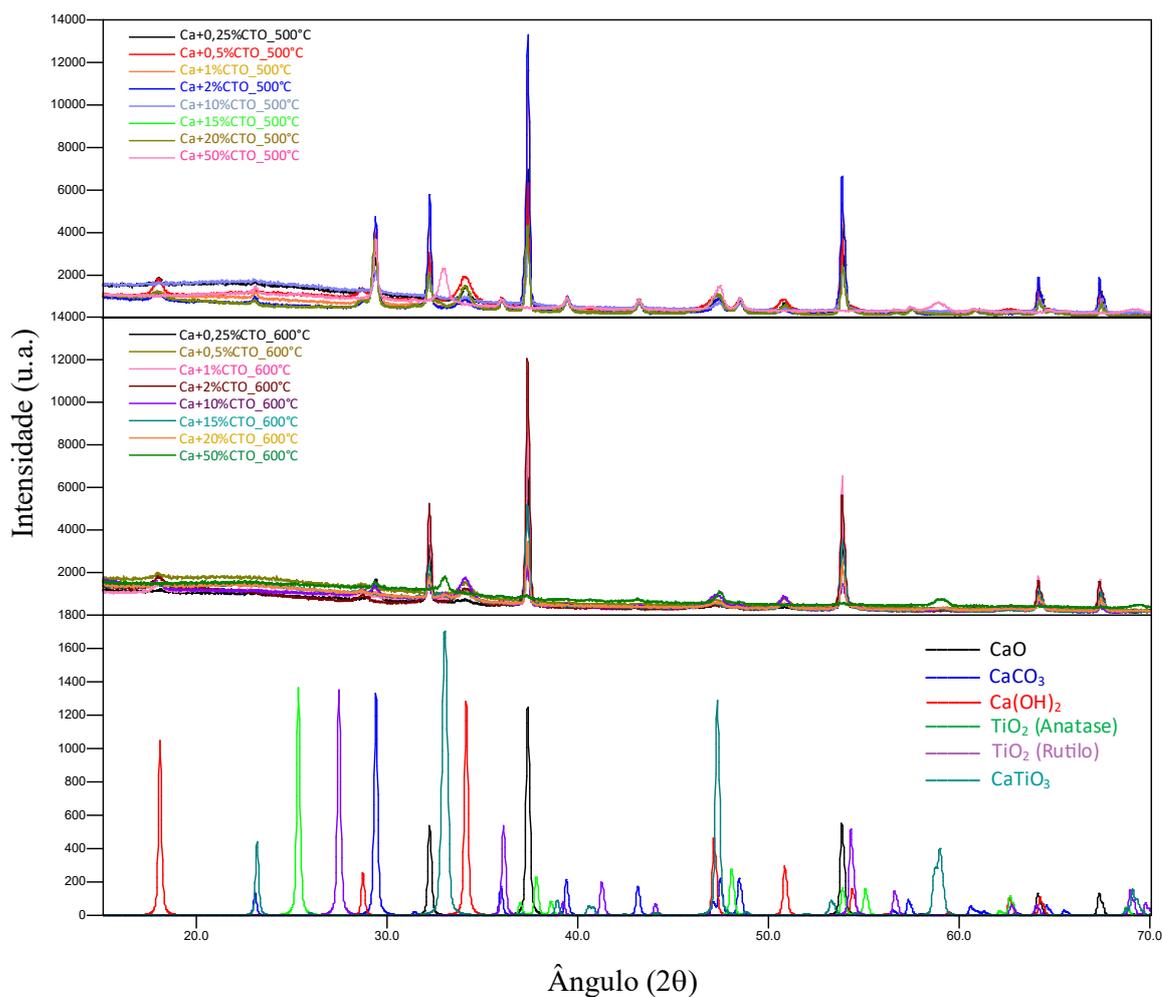
Optou-se por amostras com concentração de 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 10%, 15%, 20% e 50% em massa de CaTiO₃, que receberam a nomenclatura de Ca+X%CTO, em que X é a porcentagem em massa de CaTiO₃, abreviado como CTO. A amostra com concentração de 0,25% foi proposta porque nas análises anteriores, Figuras 38 e 48 e Tabelas 17 e 26, verificou-se que a amostra mais fotoativa foi aquela com menor concentração de Ti⁴⁺, portanto ao diminuir a concentração de Ti⁴⁺ poderia aumentar a atividade fotocatalítica. Enquanto as amostras com concentrações superiores a 10% foram propostas para analisar o comportamento do Ti⁴⁺ na matriz de CaO, verificar se realmente formaria o CaTiO₃ ao invés do TiO₂.

As heteroestruturas formadas serão chamadas de “heteroestruturas CaO/CaTiO₃”, mas como será evidenciado durante as caracterizações do material

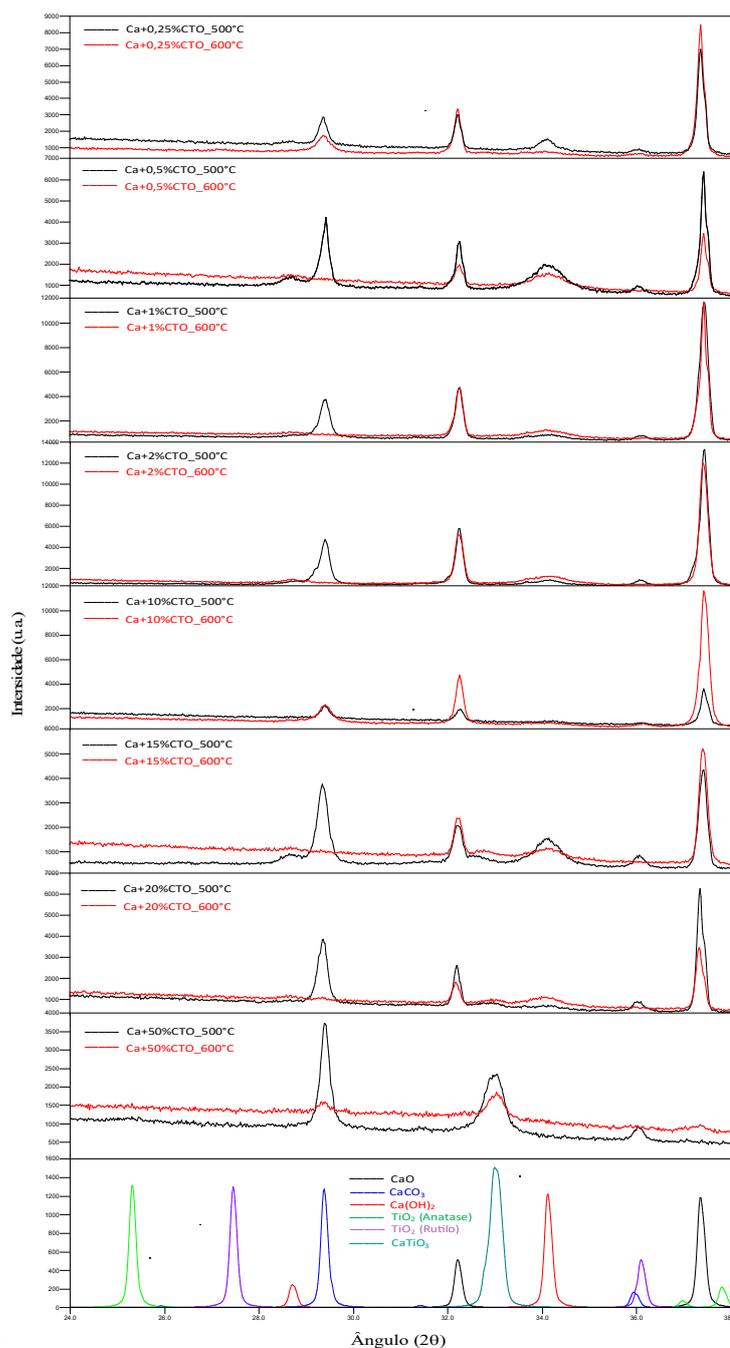
houve a formação de CaCO_3 e Ca(OH)_2 , que também fazem parte da heteroestrutura.

4.5.1. Caracterização por DRX

Inicialmente as amostras foram analisadas por DRX, para verificar as fases presentes. A Figura 52 ilustra as difrações de Raios X das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ obtidas por método sol-gel utilizando uma suspensão simples, sem hidroxilação das partícula, tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, comparados com padrões de CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaTiO_3 e as fases Anatase e Rutilo do TiO_2 , obtidos a partir do software Search-Match[®].



a)



b)

Figura 52 - Difrações de Raios X das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ com tratamentos térmicos a 500 °C e a 600 °C comparados aos padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213), CaCO₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH)₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467) e TiO₂: Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852) e Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161): **a)** todas as amostras, separadas por tratamento térmico recebido, em uma ampla região, de 15 a 70 graus, **b)** região dos picos de maior intensidade, de 24 a 38 graus, para cada amostra tratada a 500 °C e 600 °C. **Fonte:** Próprio autor.

A Figura 52a demonstra que as amostras apresentaram perfis de difratogramas semelhantes atribuídos ao CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, e ao CaTiO₃ verificado nas amostras com maiores concentrações de Ti⁴⁺. Não foi detectado Ti⁴⁺ na forma de TiO₂. As amostras tratadas a 600 °C apresentaram menor concentração de CaCO₃ e Ca(OH)₂ e maior concentração de CaTiO₃. Na Figura 52b é possível verificar que as amostras Ca+0,25%CTO_500°C e Ca+0,25%Ti_600°C apresentaram como fase majoritária o CaO, com menor concentração CaCO₃, a amostra tratada a 500 °C apresentou também Ca(OH)₂. As amostras com 0,5%, 1% e 2% de CaTiO₃ apresentaram perfis de difratogramas semelhantes, as amostras tratadas a 500 °C além do CaO, apresentaram CaCO₃ e traços de Ca(OH)₂, enquanto as amostras tratadas a 600 °C são constituídas basicamente por CaO com traços de Ca(OH)₂. As amostras Ca+0,5%Ti_500°C e Ca+0,5%Ti_600°C apresentam maior concentração de Ca(OH)₂ que as amostras com 1% e 2% de CaTiO₃.

Até 2% de CaTiO₃, a fase perovskita (CaTiO₃) não foi detectada por análise de DRX. É importante lembrar que foi possível detectar o CaTiO₃ na amostra Ca+2%Ti_com_ar_800°C, Figura 45, porém não foi detectado na mesma amostra tratada a 600 °C, novamente o resultado se repete, não se detecta o CaTiO₃ em amostras com concentração igual ou inferior a 2% de CaTiO₃ com tratamento térmico de 600 °C ou menor, e quanto menor a temperatura do tratamento térmico, menor a concentração de CaTiO₃ cristalino formado. A Figura 53 ilustra o difratograma da amostra Ca+15%CTO_600°C com ampliação da região que contém o pico referente à formação do titanato de cálcio.

Como verificada na Figura 53, a amostra contendo 15% em massa de CaTiO₃ tratada a 600 °C apresentou picos de baixa intensidade em aproximadamente 32,7 graus, referente ao plano (112) do CaTiO₃. As amostras com 10% e 20% de CaTiO₃ também apresentaram o pico referente ao plano (112) do CaTiO₃.

As amostras Ca+10%Ti_500°C e Ca+10%Ti_600°C são constituídas por CaO, CaTiO₃ e CaCO₃, sem a presença de hidróxido de cálcio. A amostra tratada a 500 °C apresentou maior concentração de CaCO₃ que a tratada a 600 °C. As amostras contendo 15% e 20% de CaTiO₃ apresentaram difratogramas semelhantes, os pós tratados a 500 °C são constituídos por CaO e CaTiO₃ com

elevada concentração de CaCO_3 , além da presença de Ca(OH)_2 , enquanto as amostras que receberam tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ são constituídas por CaO , CaTiO_3 e Ca(OH)_2 e traços de CaCO_3 . Ao analisar as amostras com 50% em massa de CaTiO_3 verificou-se picos em 32,8 graus, 47,1 graus, 58,6 graus, 69,0 graus e 78,6 graus referente ao CaTiO_3 . A amostra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou as fases CaCO_3 e CaO , sendo a fase majoritária, o CaTiO_3 . Enquanto que na amostra tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ que também apresentou os picos referentes ao CaTiO_3 e traços de CaO , a fase predominante foi o CaCO_3 .

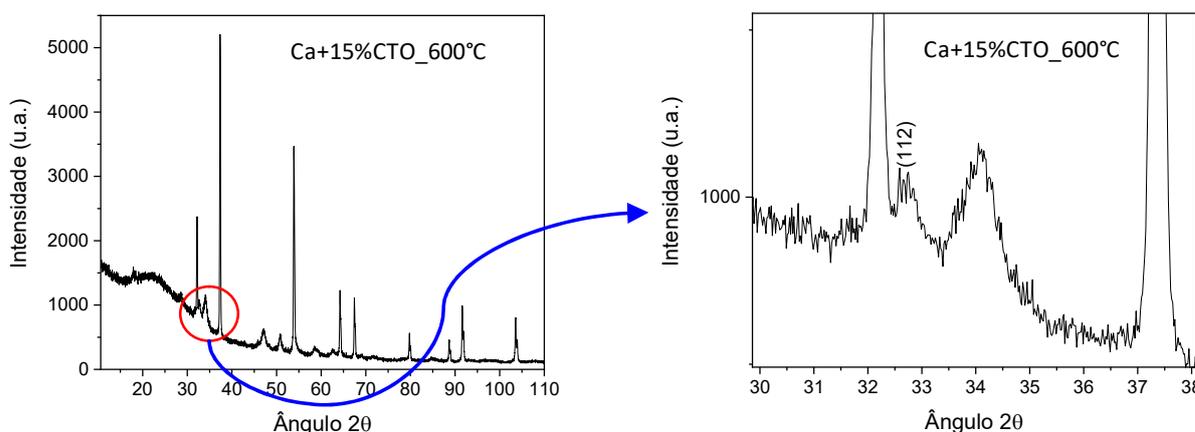


Figura 53 - Difratoograma da amostra $\text{Ca}+15\%\text{CTO}_{600^\circ\text{C}}$ com ampliação da região entre 30 e 38 graus. **Fonte:** Próprio autor.

Portanto conclui-se que as heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ possuem perfis de difratogramas semelhantes atribuídos ao CaO , CaTiO_3 , CaCO_3 e Ca(OH)_2 . Não se detectou o Ti^{4+} na forma de TiO_2 nas amostras analisadas. As amostras tratadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram menor concentração de CaCO_3 e Ca(OH)_2 e maior concentração de CaTiO_3 . O CaTiO_3 foi detectado nas amostras com concentrações iguais ou superiores a 10% de CaTiO_3 . Uma vez confirmada a formação de CaTiO_3 ao invés do TiO_2 , as heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ tiveram suas atividades fotocatalíticas avaliadas na descoloração da Rodamina B.

4.5.2. Fotoatividade das heteroestruturas na descoloração da Rodamina B.

As heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ e seus precursores tiveram suas atividades fotocatalíticas analisadas pela descoloração do corante Rodamina B, Figura 54.

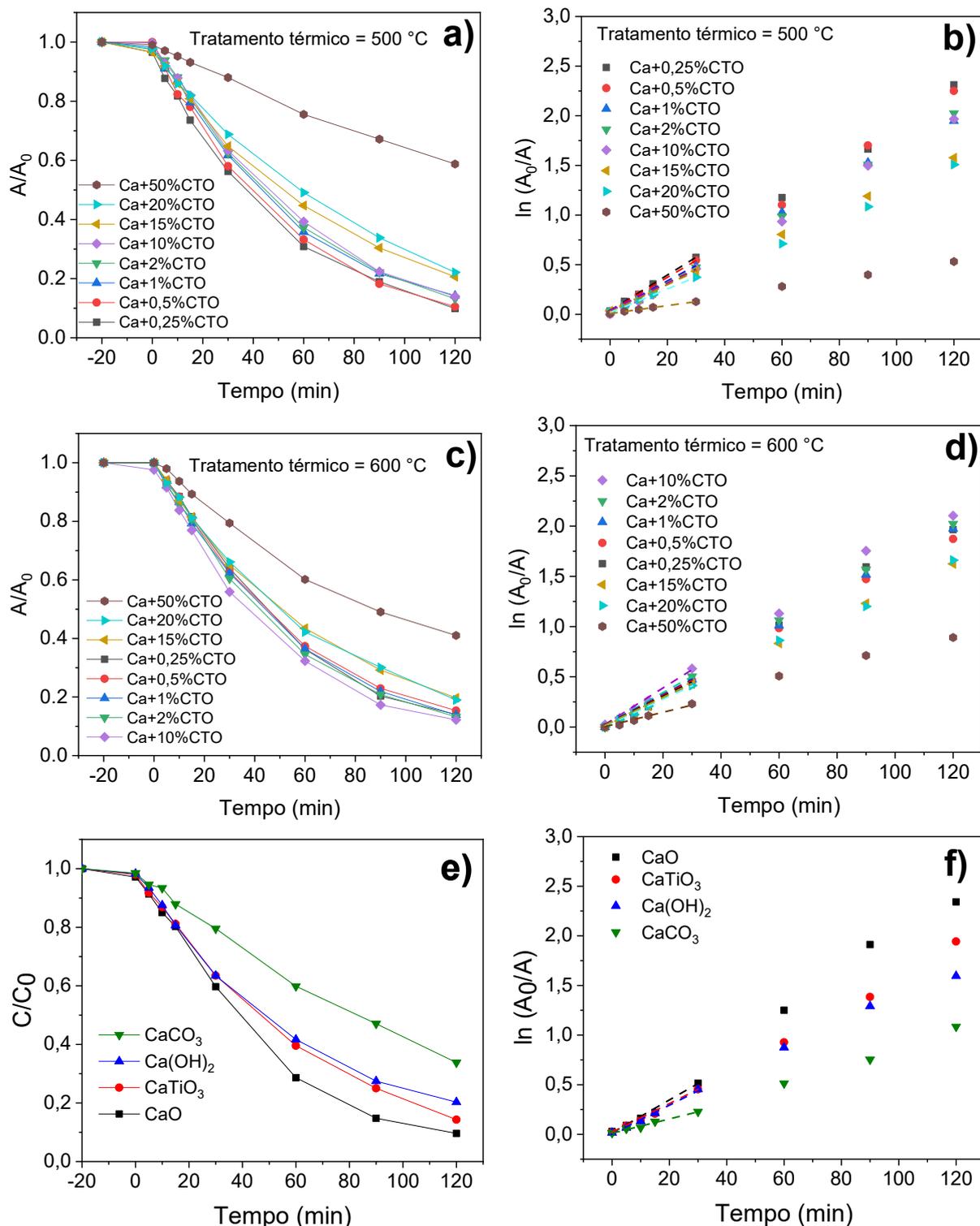


Figura 54 - Atividade fotocatalítica: **a)** e **b)** das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas térmicamente a 500 °C, **c)** e **d)** das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas térmicamente a 600 °C, **e)** e **f)** dos precursores das heteroestruturas CaO, CaTiO₃, CaCO₃, Ca(OH)₂.

As Figuras 54a, 54c e 54e ilustram a descoloração da RhB em função do tempo e as Figuras 54b, 54d e 54f ilustram o gráfico de cinética de 1ª ordem, $\ln(A_0/A_t)$ em relação ao tempo, que permitiu obter as constantes de taxa de reação (k) e calcular os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de fotodescoloração da RhB, mostrados nas Tabelas 30 e 31.

Tabela 30 - Dados da fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas termicamente a 500 °C e seus precursores.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	k x 10⁻² (min⁻¹)	t_{1/2} - calculado (min)	t_{1/2} - observado (min)
CaO	90,4	1,630	42,5	39,3
CaTiO₃	85,6	1,448	47,9	46,9
Ca(OH)₂	79,7	1,419	48,8	48,6
CaCO₃	66,2	0,809	85,7	83,1
Ca+0,25%CTO_500°C	90,1	1,799	38,5	37,4
Ca+0,5%CTO_500°C	89,5	1,793	38,7	39,7
Ca+1%CTO_500°C	85,7	1,553	44,6	43,5
Ca+2%CTO_500°C	86,8	1,530	45,3	44,8
Ca+10%CTO_500°C	86,0	1,514	45,8	45,8
Ca+15%CTO_500°C	79,3	1,348	51,4	52,0
Ca+20%CTO_500°C	77,9	1,161	59,7	58,7
Ca+50%CTO_500°C	41,2	0,395	175,5	----

Fonte: Próprio autor.

Tabela 31 - Dados da fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas termicamente a 600 °C e seus precursores

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	k x 10⁻² (min⁻¹)	t_{1/2} - calculado (min)	t_{1/2} - observado (min)
CaO	90,4	1,630	42,5	39,3
CaTiO₃	85,6	1,448	47,9	46,9
Ca(OH)₂	79,7	1,419	48,8	48,6
CaCO₃	66,2	0,809	85,7	83,1
Ca+0,25%CTO_600°C	88,5	1,504	46,1	45,2
Ca+0,5%CTO_600°C	84,6	1,560	44,4	45,0
Ca+1%CTO_600°C	86,1	1,576	44,0	44,2
Ca+2%CTO_600°C	86,8	1,674	41,4	42,1
Ca+10%CTO_600°C	87,8	1,885	36,8	37,5
Ca+15%CTO_600°C	80,3	1,442	48,1	50,9
Ca+20%CTO_600°C	81,0	1,378	50,3	50,2
Ca+50%CTO_600°C	59,0	0,796	87,1	87,4

Fonte: Próprio autor.

Para facilitar as análises de fotodescoloração da RhB, optou-se por separar os resultados pelo tratamento térmico recebido. Na Tabela 30 foram organizados os dados de fotocatalise das amostras tratadas a 500 °C e na Tabela 31 as tratadas a 600 °C. As amostras tratadas a 500 °C, que apresentaram melhores atividades fotocatalíticas são aquelas que possuem menor concentração de CaTiO₃.

Entretanto, quando tratadas a 600 °C, as amostras possuem um comportamento semelhante a uma parábola, em que a amostra com 10% de CaTiO₃ foi a que apresentou maior fotoatividade. Conforme se aumenta a concentração de CaTiO₃, de 0,25% a 10%, aumenta-se paulatinamente a fotoatividade, entretanto ao continuar aumentando a concentração de CaTiO₃ acima de 10% gera um brusca queda na fotoatividade dos materiais. As amostras com maiores atividades fotocatalíticas na descoloração do corante Rodamina B foram Ca+10%CTO_600°C e Ca+0,25%CTO_500°C, que apresentaram tempo de meia vida calculado de 36,8 min e 38,5 min, respectivamente.

Acredita-se que a adição de pequenas quantidades de Ti⁴⁺ na matriz de CaO, tratados a 500 °C, gere defeitos devido a formação da heteroestrutura CaO/CaTiO₃, que atuam como aprisionadores dos portadores de carga, aumentando o tempo de recombinação dos éxcitons fotogerados. Entretanto ao aumentar a concentração de CaTiO₃ o número de defeitos aumentam funcionando como centros de recombinação dos portadores de carga, diminuindo a fotoatividade do material. Já nos materiais tratados a 600 °C os defeitos são mais efetivos na separação de carga na amostra contendo 10% de CaTiO₃, ao diminuir a concentração de CaTiO₃ os defeitos que atuam como aprisionadores de carga diminuem, diminuindo brandamente a fotoatividade. Já ao aumentar a concentração de CaTiO₃ acima de 10% os defeitos funcionam como centro de recombinação dos éxcitons diminuindo bruscamente a fotoatividade.

Também é interessante comparar os resultados das amostras com seus precursores. Todas as heteroestruturas, exceto a com 50% de CaTiO₃, são mais fotoativas que o CaCO₃, e todas as heteroestruturas com concentração igual ou menor que 10% de CaTiO₃, são mais fotoativas que o CaTiO₃ e que o Ca(OH)₂ e há 4 amostras mais fotoativas que o CaO, duas tratadas a 500 °C (Ca+0,25%CTO e Ca+0,5%CTO) e duas tratadas a 600 °C (Ca+10%CTO e Ca+2%CTO).

Vale apenas destacar que as amostras CaO, Ca+1%CTO_500°C, Ca+2%CTO_500°C, Ca+10%CTO_500°C possuem fotodescoloração semelhantes, com variação no tempo de meia vida calculado inferior a 3,5 minutos entre a amostra mais fotoativa, o CaO, e amostra menos fotoativa, Ca+10%Ti_500°C. Essa semelhança se repete com as amostras CaO, Ca+1%CTO_600°C,

Ca+0,5%Ti_600°C e Ca+0,25%Ti_600°C, que possuem variação no tempo de meia vida calculado de 3,6 minutos entre a amostra mais fotoativa, o CaO, e amostra menos fotoativa, Ca+0,25%Ti_600°C, portanto apresentam fotoatividade semelhantes, com tempo de meia vida calculado de aproximadamente 45 min.

As amostras com 50% de CaTiO₃ possuem atividade fotocatalítica inferior as demais heteroestruturas, a fase majoritária de CaCO₃ da amostra Ca+50%CTO_500°C contribuiu para inibir ainda mais sua fotoatividade, apresentando-se com menor fotoatividade que a da amostra Ca+50%CTO_600°C. Comparando as amostras que possuem maiores fotoatividades em função do tratamento térmico recebido, as amostras tratadas a 600 °C possuem melhores desempenhos, isto é, possuem maiores atividade fotocatalíticas quando comparadas as amostras tratadas a 500 °C.

Pode-se concluir que, quando as amostras são tratadas a 500 °C, quanto menor a concentração de CaTiO₃ maior a fotoatividade. E as amostras, tratadas a 600 °C, a mais fotoativa é a que possui concentração de 10% de CaTiO₃, concentrações superiores ou inferiores a 10% diminuem a fotoatividade. As amostras com 50% de CaTiO₃ possuem atividade fotocatalítica inferior as demais heteroestruturas. As amostras tratadas a 600 °C possuem maior atividade fotocatalítica que as tratadas a 500 °C. Na busca por compreender o processo fotocatalítico dos catalisadores à base de Ca²⁺ e verificar a relevância das espécies fotogerados, realizou-se alguns ensaios fotocatalíticos de descoloração da RhB utilizando sequestradores.

4.5.2.1. Uso de sequestradores nos ensaios de fotoatividade

A Figura 55 ilustra a atividade fotocatalítica das amostras CaO, CaTiO₃ e Ca+025%CTO_500°C usando sequestradores. A porcentagem indicada nos gráficos de A/A_0 é a descoloração da RhB após 120 min de reação. As três amostras apresentaram comportamentos semelhantes. É possível observar que ao utilizar o Na₂-EDTA, sequestrador de buracos eletrônicos (h⁺), houve uma redução de 40% na descoloração do corante. Resultado semelhante foi observado ao utilizar o isopropanol, sequestrador de radicais hidroxilas (OH^{*}), demonstrando que ambas as

espécies, h^+ e OH^* , tem importâncias similares no processo fotocatalítico dos fotocatalisadores à base de Ca^{2+} . E dentre as espécies fotogeradas a que apresentou maior relevância foi o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), sua ausência no meio reacional, reduziu a descoloração da RhB para aproximadamente 27% após 120 min de reação. Os resultados da descoloração da RhB após 120 min sob luz UV utilizando sequestradores, foram organizados na Tabela 32.

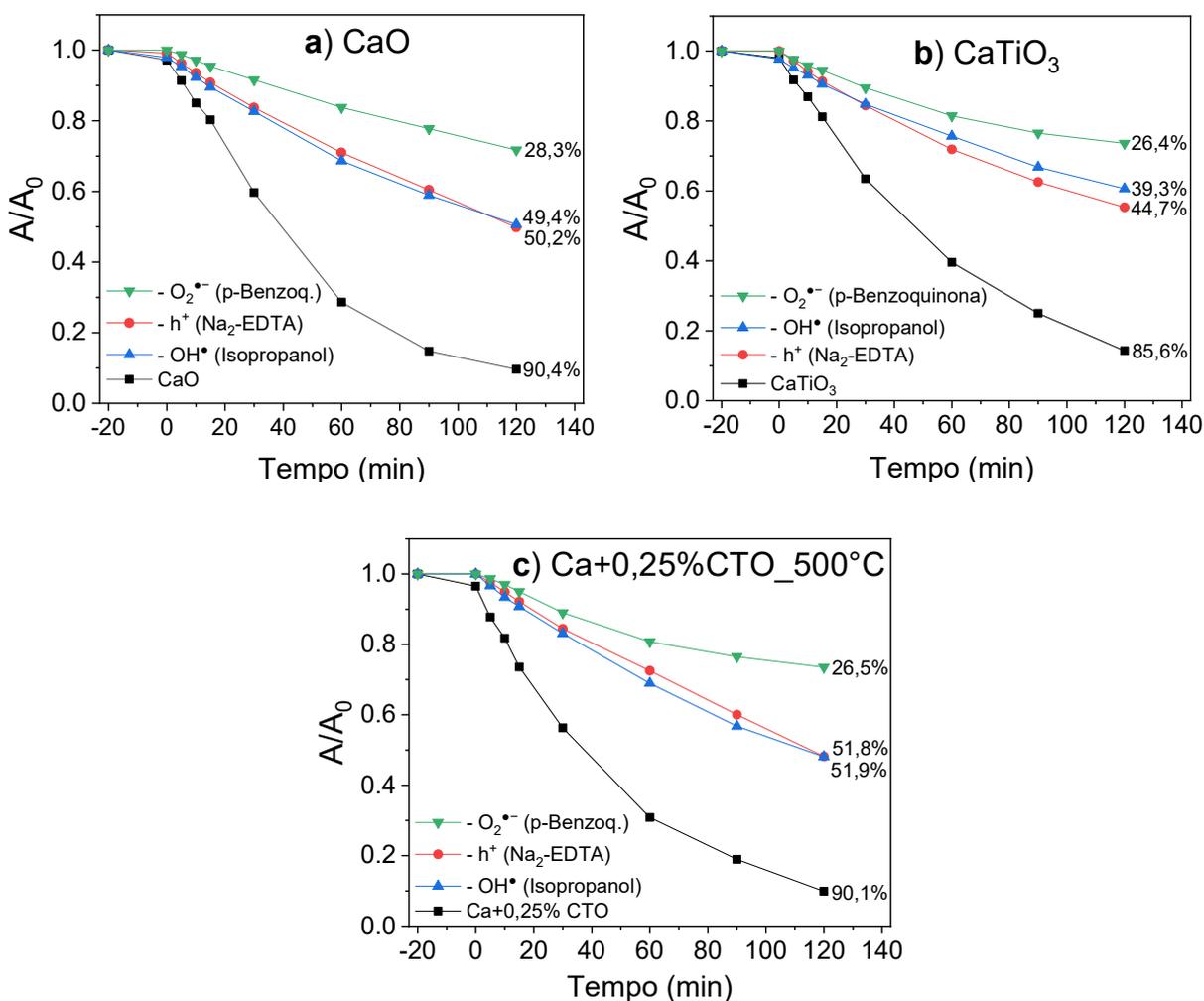
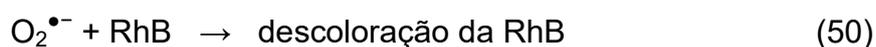


Figura 55 - Atividade fotocatalítica das amostras CaO, CaTiO₃ e Ca+025%CTO_500°C usando sequestradores.

Tabela 32 - Descoloração da RhB após 120 min sob luz UV utilizando as amostras CaO, CaTiO₃ e Ca+025%CTO_500°C puras e com sequestradores.

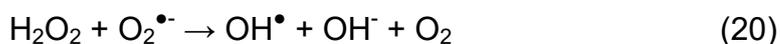
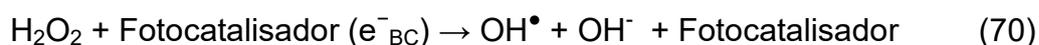
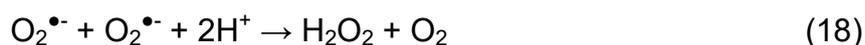
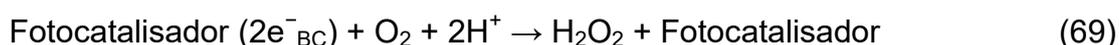
Amostras	Disc. (%)	Amostras	Disc. (%)	Amostras	Disc. (%)
CaO	90,4	CaTiO ₃	85,6	Ca+0,25%CTO	90,1
CaO (- h ⁺)	50,2	CaTiO ₃ (- h ⁺)	44,7	Ca+0,25%CTO (- h ⁺)	51,8
CaO (- OH [•])	49,4	CaTiO ₃ (- OH [•])	39,3	Ca+0,25%CTO (- OH [•])	51,9
CaO (- O ₂ ^{•-})	28,3	CaTiO ₃ (- O ₂ ^{•-})	26,4	Ca+0,25%CTO (- O ₂ ^{•-})	26,5

Ao utilizar fonte de radiação eletromagnética com energia igual ou superior a energia de band gap do fotocatalisador são gerados elétrons livres na banda de condução e buracos na banda de valência do catalisador. Os elétrons fotogerados podem ser capturados pela molécula de oxigênio formando radicais superóxidos, assim como os buracos eletrônicos podem capturar um elétron da água ou dos íons hidroxilas adsorvidos na superfície do catalisador, gerando radicais hidroxilas. As três espécies químicas estudadas nesse trabalho, O₂^{•-}, h⁺ e OH[•], tem ação fotocatalítica na descoloração da RhB, conforme as equações abaixo:

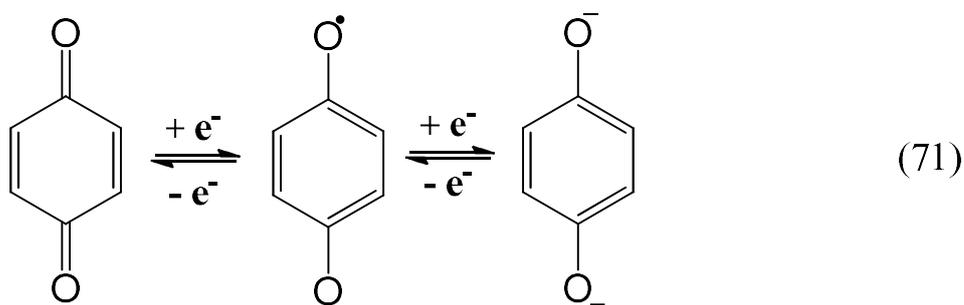


Apesar do radical superóxido não ser a espécie mais relevante nos fotocatalisadores tradicionais (Fujishima *et al.*, 2008; Coletto *et al.*, 2018; Bekena *et al.*, 2019), o resultado observado está de acordo com o estudo de Sanchez-Cantu, que verificou que o Ca(OH)₂, com band gap de 5,69 eV, apresentou elevada

fotoatividade. Como observado por DRX, os materiais com comportamento dielétrico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , são gerados no meio reacional. Sanchez-Cantu atribuiu a atividade fotocatalítica à sensibilização indireta do corante Rodamina 6G (Rh6G) que transfere elétrons do corante para a banda de condução do material dielétrico; que interagem com as espécies adsorvidas na superfície do catalisador, produzindo espécies radicalares que atuam na degradação do corante (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017). A partir dos elétrons injetados no fotocatalisador há a formação de radicais superóxidos que podem formar radicais hidroxilas de elevada relevância fotocatalítica, conforme as equações a seguir.



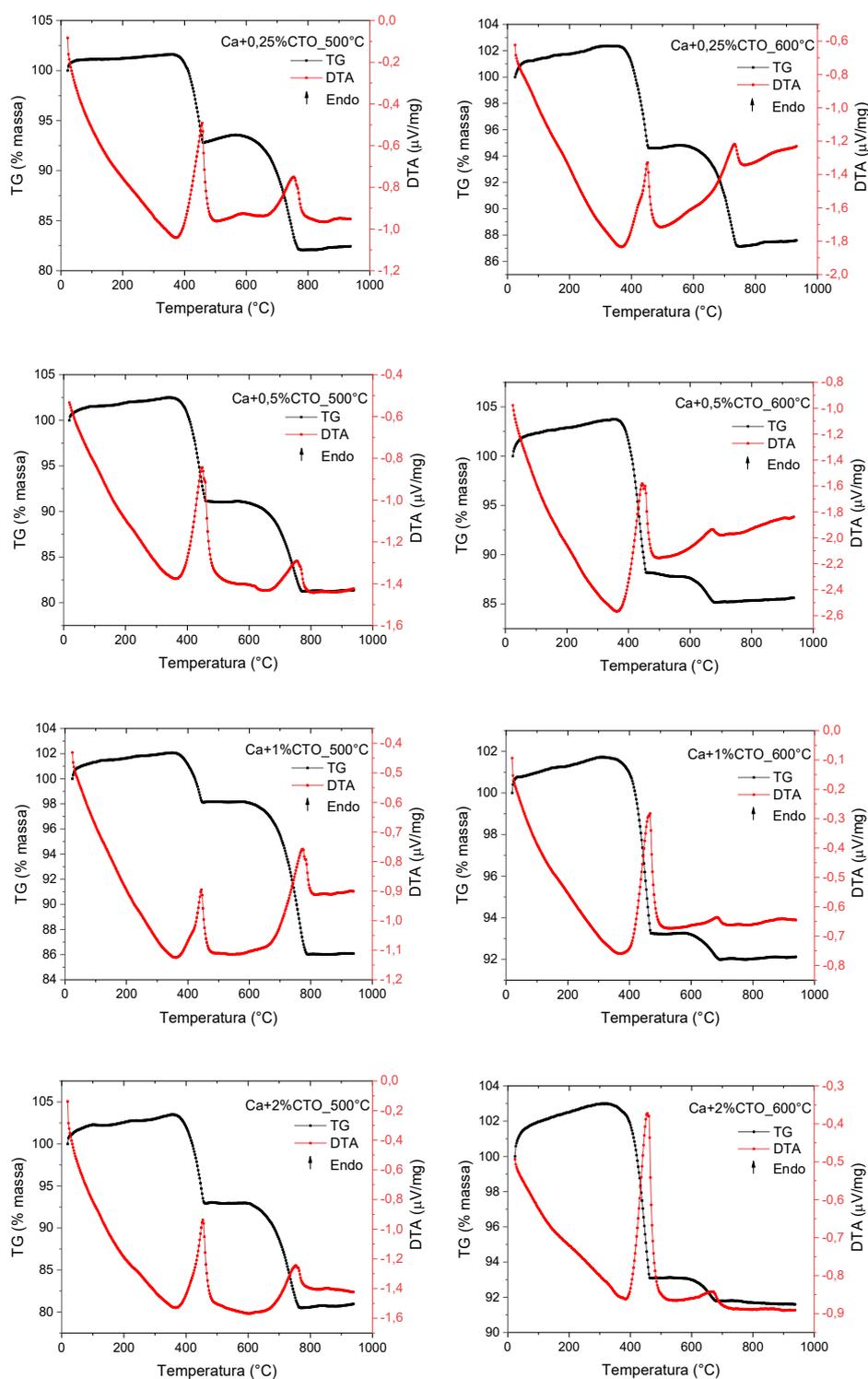
A p-benzoquinona utilizada sequestra o elétron livre, estabilizando-o por ressonância, equação (71), impedindo a formação de radicais superóxidos e hidroxilas, inibindo a atividade fotocatalítica.



As fases cristalinas presentes nas amostras foram previamente analisadas por DRX, porém para quantificar a formação de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as heteroestruturas foram analisadas por TG/DTA.

4.5.3. Caracterização por TG/DTA.

A Figura 56 ilustra os resultados de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ tratadas termicamente a 500°C e 600°C para quantificar o CaCO_3 e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gerados após os tratamentos térmicos recebidos.



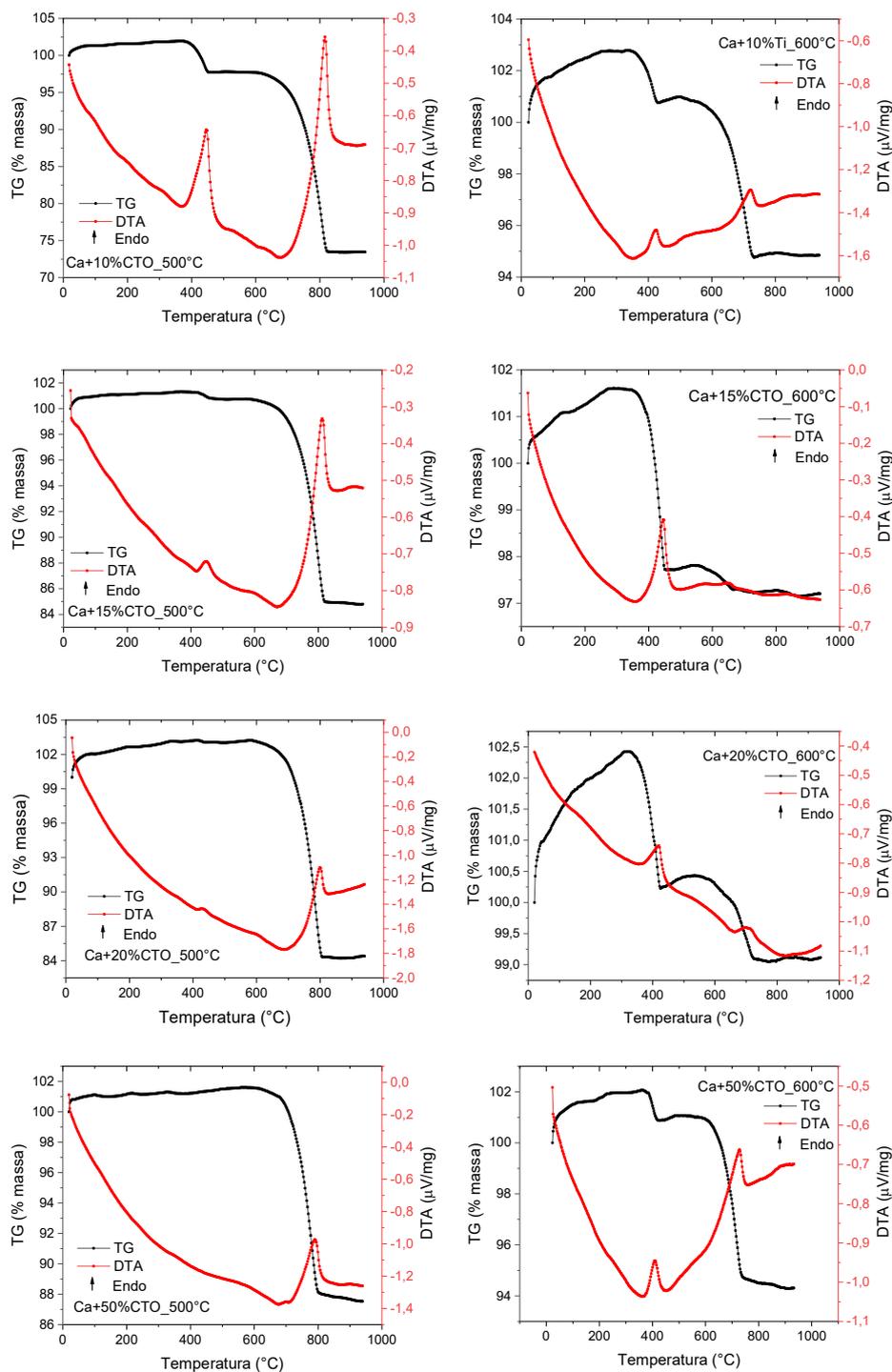


Figura 56 - Análise de TG/DTA das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ organizadas em ordem crescente de concentração de CaTiO₃. As curvas de TG/DTA das amostras tratadas a 500 °C estão à esquerda e as tratadas a 600°C à direita. **Fonte:** Próprio autor.

A partir dos resultados de TG/DTA elaboraram-se as tabelas 33 e 34. A Tabela 33 traz informações sobre cada uma das amostras analisadas por termogravimetria, tais como, a porcentagem em massa perdida, a temperatura média em que ocorreu a perda e a substância atribuída à referida perda. E a Tabela 34 traz as informações sobre a composição de cada amostra. A porcentagem de Ca(OH)_2 , CaCO_3 foram obtidas diretamente dos gráficos de TG/DTA, a porcentagem de CaTiO_3 foi a proposta no trabalho e a porcentagem de CaO foi calculada, pela equação (72).

$$\% \text{ de CaO} = 100\% - \sum(\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{CaTiO}_3) \quad (72)$$

Como observado nos resultados de TG/DTA, Figura 56 e Tabelas 33 e 34, as amostras, tratadas a 500 °C e 600 °C, tem a primeira perda de massa em aproximadamente 430 °C referente à perda de água da decomposição térmica do Ca(OH)_2 e outra perda de massa entre 620 °C a 780 °C referente a perda de gás carbônico da decomposição térmica do CaCO_3 . Como se observa em todas as curvas de DTA, Figura 56, as decomposições térmicas são endotérmicas. Não há uma relação direta entre a quantidade de Ti^{4+} adicionada e a concentração de Ca(OH)_2 e CaCO_3 formados, entretanto é possível verificar algumas tendências. Ao aumentar a concentração de Ti^{4+} há uma diminuição na formação de Ca(OH)_2 , a explicação para o fato está na formação de CaTiO_3 , que consome parte do Ca^{2+} , não deixando-o disponível para reagir com H_2O .

Quando se compara as amostras em função do tratamento térmico recebido, as amostras tratadas a 600 °C formaram menor concentração de CaCO_3 que as amostras tratadas a 500 °C, resultado já esperado e também verificado por DRX. Nas heteroestruturas tratadas a 600 °C a concentração de Ca(OH)_2 cristalino foi pequena como observado por DRX, porém a concentração de Ca(OH)_2 no estado não cristalino foi elevada, como verificado por TG/DTA. Ou seja, o tratamento térmico das amostras a 600 °C inibiu a formação do Ca(OH)_2 e CaCO_3 cristalinos, entretanto a maior concentração de CaO presente nessas amostras possibilitou a formação do Ca(OH)_2 , não cristalino, pela reação com a água presente no ambiente.

Tabela 33 - Perdas de massas das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C, obtidas por TG.

Amostras	H ₂ O		CO ₂	
	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)
Ca+0,25%CTO_500°C	8,8	435	11,4	720
Ca+0,5%CTO_500°C	11,3	430	9,9	720
Ca+1%CTO_500°C	4,0	420	12,0	740
Ca+2%CTO_500°C	10,6	430	12,4	720
Ca+10%CTO_500°C	4,2	430	24,3	780
Ca+15%CTO_500°C	0,6	440	15,8	780
Ca+20%CTO_500°C	0,2	430	18,7	760
Ca+50%CTO_500°C	0,0	---	13,6	760
Ca+0,25%CTO_600°C	7,7	430	7,7	700
Ca+0,5%CTO_600°C	15,6	430	2,7	650
Ca+1%CTO_600°C	8,5	440	1,2	650
Ca+2%CTO_600°C	9,8	435	1,3	650
Ca+10%CTO_600°C	2,0	400	6,0	685
Ca+15%CTO_600°C	3,9	430	0,6	620
Ca+20%CTO_600°C	2,2	400	1,3	690
Ca+50%CTO_600°C	1,1	400	6,5	700

Fonte: Próprio autor.

Tabela 34 - Porcentagem em massa das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.

Amostras	Ca(OH)₂ (%)	CaCO₃ (%)	CaO (%)	CaTiO₃ (%)
Ca+0,25%CTO_500°C	36,2	25,9	37,65	0,25
Ca+0,5%CTO_500°C	46,5	22,5	30,5	0,5
Ca+1%CTO_500°C	16,5	27,3	55,2	1,0
Ca+2%CTO_500°C	43,6	28,2	26,2	2,0
Ca+10%CTO_500°C	17,3	55,3	17,4	10,0
Ca+15%CTO_500°C	2,5	35,9	46,6	15,0
Ca+20%CTO_500°C	0,8	42,5	36,7	20,0
Ca+50%CTO_500°C	0,0	30,9	19,1	50,0
Ca+0,25%CTO_600°C	31,7	17,5	50,55	0,25
Ca+0,5%CTO_600°C	64,2	6,1	29,2	0,5
Ca+1%CTO_600°C	35,0	2,7	60,7	1,0
Ca+2%CTO_600°C	40,3	3,0	54,7	2,0
Ca+10%CTO_600°C	8,2	13,6	68,2	10,0
Ca+15%CTO_600°C	16,0	1,4	67,6	15,0
Ca+20%CTO_600°C	9,0	3,0	68,0	20,0
Ca+50%CTO_600°C	4,5	14,8	30,7	50,0

Fonte: Próprio autor.

Portanto conclui-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico inibiram a formação do Ca(OH)_2 e CaCO_3 cristalinos, entretanto aumentaram a formação principalmente do Ca(OH)_2 , não cristalino. Para verificar a influência das fases constituintes das heteroestruturas, no valor de energia de *band gap*, realizou-se análise de UV/Vis/NIR com módulo de Refletância Difusa.

4.5.4. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.

As amostras sofreram caracterização por UV/Vis/NIR DRS, a princípio tentou-se calcular a energia considerando o *band gap* indireto, equação (62). A Figura 57 ilustra os gráficos de energia de *band gap* pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para as amostras CaO e CaTiO_3 e as heteroestruturas CaO/CaTiO_3 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$. Por meio dos gráficos obtidos por refletância difusa, Figura 57, foi possível calcular a energia do *band gap* indireto dos materiais estudados e os valores calculados foram organizados na Tabela 35.

A amostra com 10% de CaTiO_3 tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou valor de energia de *band gap* de 2,1 eV, o menor dentre as amostras analisadas. Aparentemente este resultado seria interessante na utilização de luz visível como fonte de excitação, porém ao realizar o ensaio de fotocatalise utilizando luz visível, este catalisador descoloriu 8% do corante após 4 h de reação, enquanto que utilizando luz UV o catalisador descoloriu 86% do corante em 2 h de reação. Esse resultado indica que realmente os *band gaps* das heteroestruturas CaO/CaTiO_3 são diretos, e portanto calculou-se a energia do *band gap* direto, equação (61), das amostras estudadas.

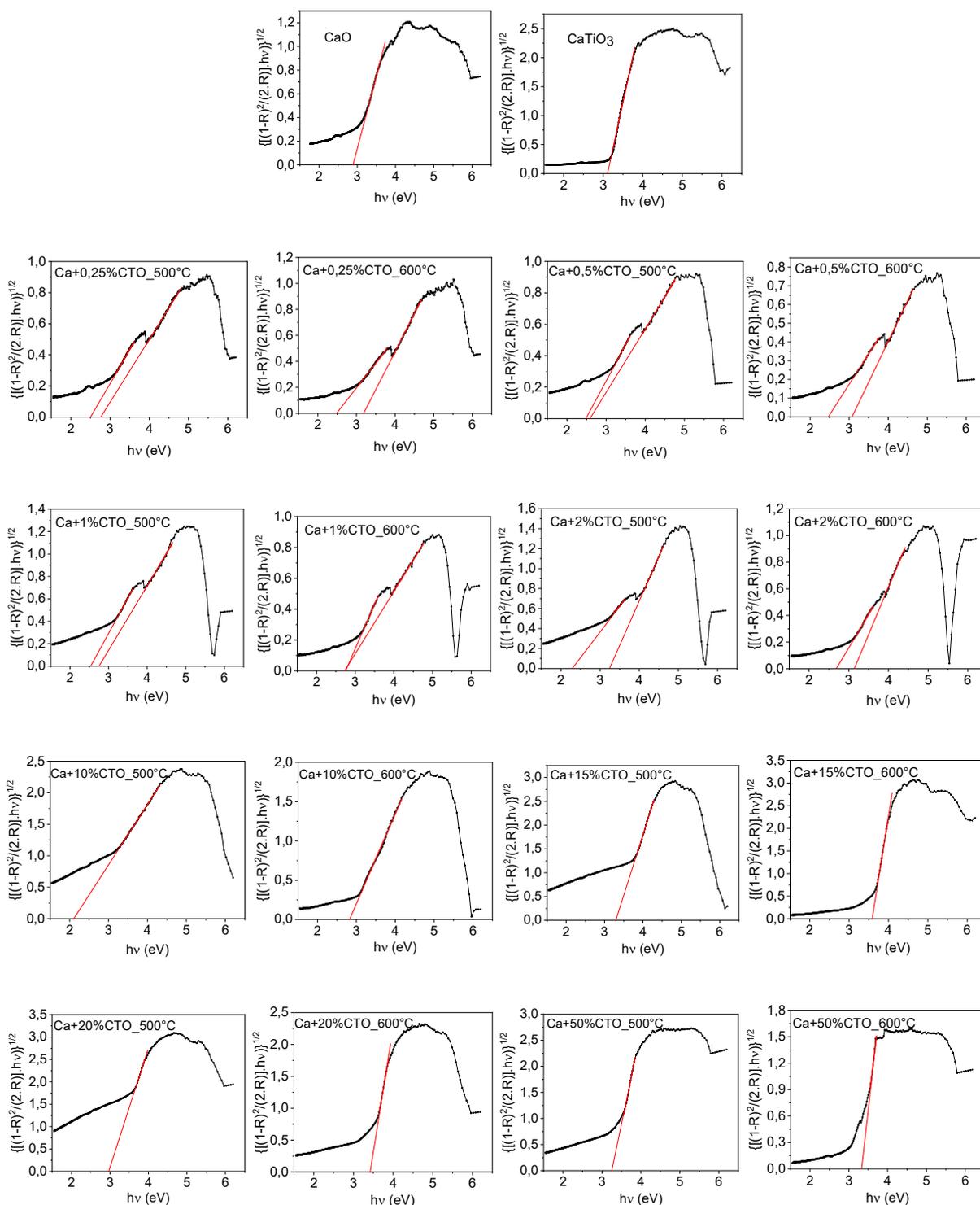


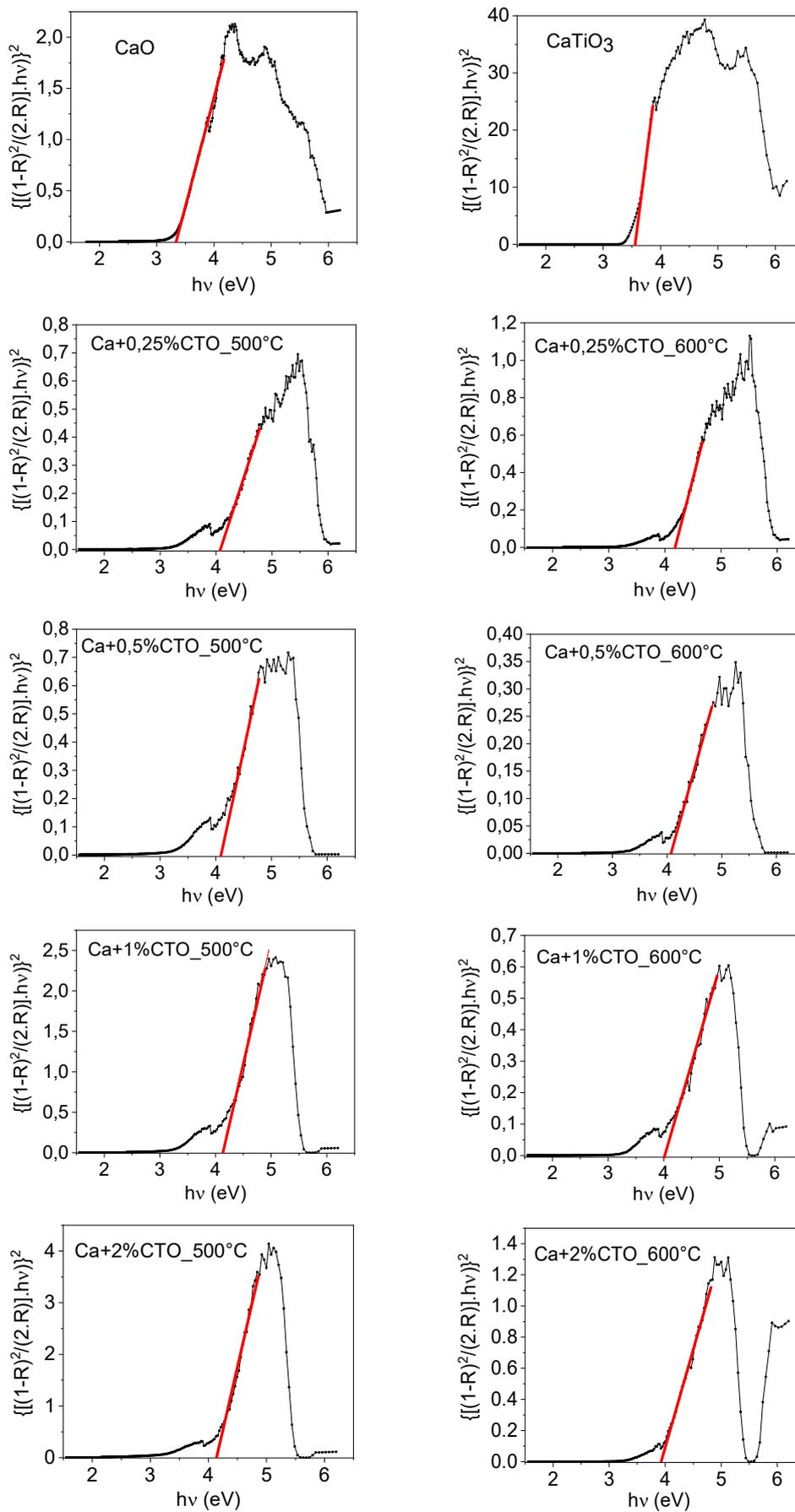
Figura 57 - Gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de *band gap*, considerando o *band gap* indireto, das amostras: CaO, CaTiO₃, e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e 600°C. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 35 - Valores de energia do *band gap* indireto do CaO, do CaTiO₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.

Amostras (500 °C)	E _{gap} (eV)		Amostras (600 °C)	E _{gap} (eV)	
CaO	2,9		CaTiO ₃	3,1	
Ca+0,25%CTO	2,5	2,8	Ca+0,25%CTO	2,5	3,2
Ca+0,5%CTO	2,5	2,7	Ca+0,5%CTO	2,5	3,1
Ca+1%CTO	2,5	2,8	Ca+1%CTO	2,8	2,7
Ca+2%CTO	2,2	3,3	Ca+2%CTO	2,6	3,1
Ca+10%CTO	2,1		Ca+10%CTO	2,8	
Ca+15%CTO	3,3		Ca+15%CTO	3,6	
Ca+20%CTO	3,0		Ca+20%CTO	3,4	
Ca+50%CTO	3,3		Ca+50%CTO	3,3	

Fonte: Próprio autor.

A Figura 58 ilustra os gráficos de energia de *band gap* pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras CaO e CaTiO₃ e as heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e 600°C, considerando o *band gap* direto. Por meio dos gráficos obtidos por refletância difusa, Figura 58, foi possível calcular a energia do *band gap* direto dos materiais estudados e os valores calculados foram organizados na Tabela 36.



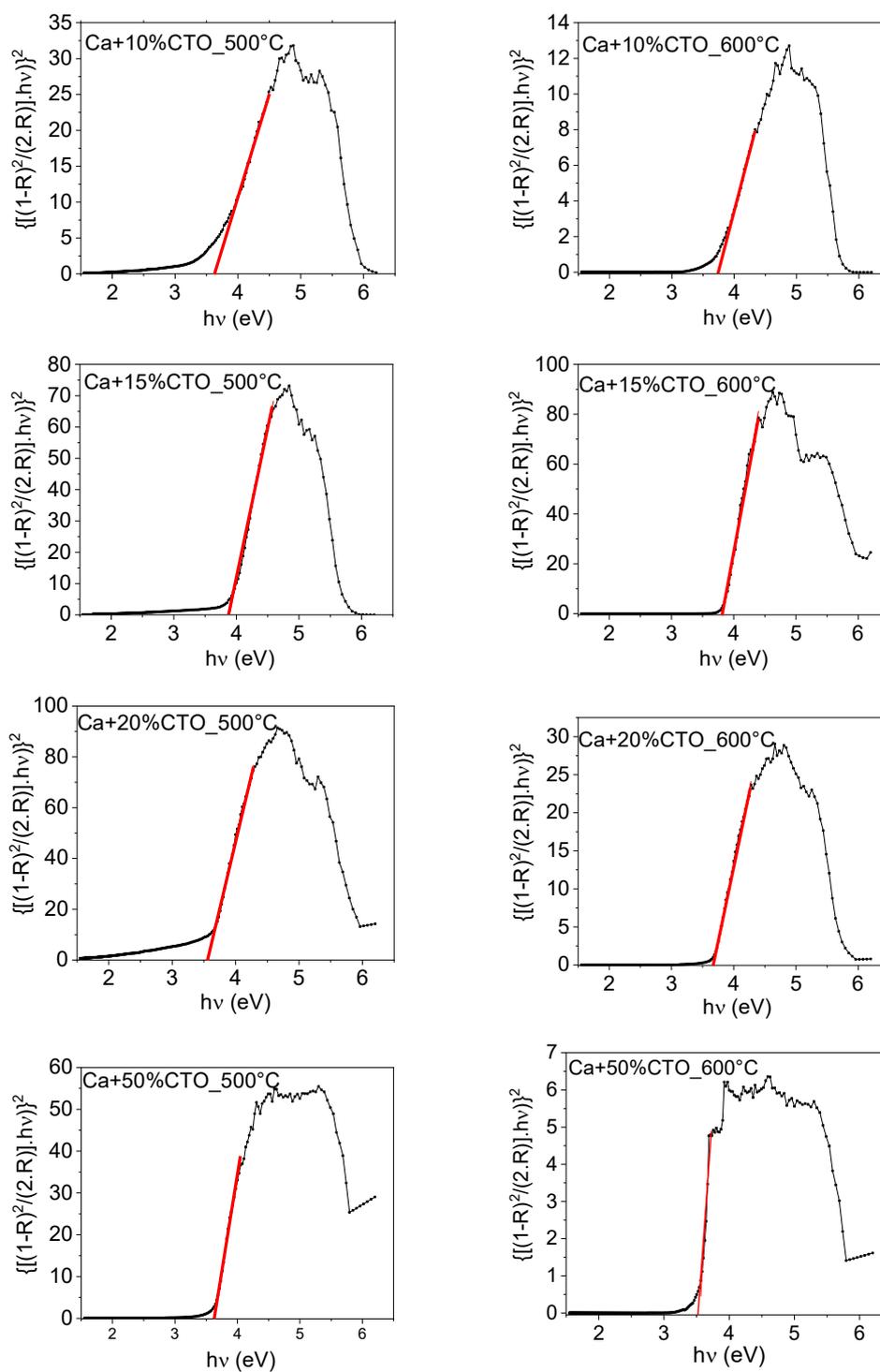


Figura 58 - Gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de *band gap* das amostras CaO, CaTiO₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e 600°C, considerando o *band gap* direto. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 36 - Valores de energia de *band gap* direto do CaO, do CaTiO₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.

Amostras (500 °C)	E _{gap} (eV)	Amostras (600 °C)	E _{gap} (eV)
CaO	3,3	CaTiO ₃	3,6
Ca+0,25%CTO	4,1	Ca+0,25%CTO	4,2
Ca+0,5%CTO	4,1	Ca+0,5%CTO	4,1
Ca+1%CTO	4,1	Ca+1%CTO	4,0
Ca+2%CTO	4,1	Ca+2%CTO	3,9
Ca+10%CTO	3,6	Ca+10%CTO	3,8
Ca+15%CTO	3,8	Ca+15%CTO	3,8
Ca+20%CTO	3,6	Ca+20%CTO	3,7
Ca+50%CTO	3,6	Ca+50%CTO	3,5

Fonte: Próprio autor.

Como observado, Figura 58 e Tabela 36, os valores de energia do *band gap* direto são mais condizentes com os resultados fotocatalíticos observados, que os valores de *band gap* indireto. Apesar dos elevados valores de energia do *band gap* direto, houve a formação de éxcitons nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ utilizando luz UV, porém a luz visível não apresentou energia suficiente para fotoexcitar os elétrons.

As heteroestruturas com concentrações de 0,25% a 2% em massa de CaTiO₃, tratadas a 500 °C, possuem um valor de energia do *band gap* direto, de 4,1 eV. Ao aumentar a concentração de CaTiO₃ acima de 2% a energia de *band gap* diminuiu para 3,6 eV, exceto a amostra Ca+15%CTO_500°C que apresentou *band gap* de 3,8 eV. Demonstrando que concentrações semelhantes de CaTiO₃ geraram comportamento ópticos semelhantes.

As amostras tratadas termicamente a 600 °C apresentaram um decréscimo de energia de *band gap* em função do aumento da concentração de CaTiO₃, a amostra Ca+0,25%CTO_600°C, que possui menor concentração do CaTiO₃ foi a que apresentou maior valor de *band gap*, 4,2 eV, enquanto a amostra Ca+50%CTO_600°C foi a que apresentou o menor valor, 3,5 eV.

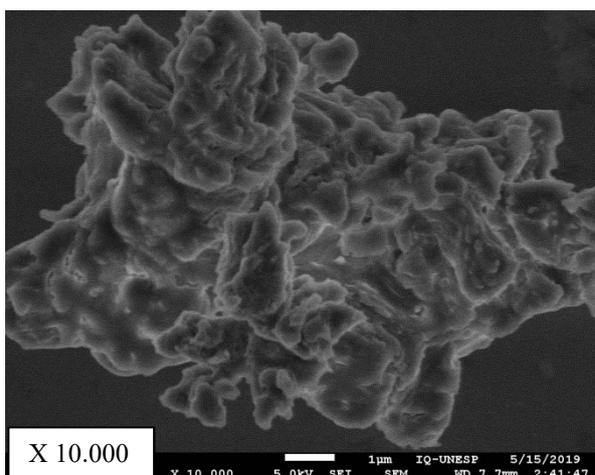
Independente do tratamento térmico recebido, as heteroestruturas tiveram as energias de *band gap* diminuídas com o aumento da concentração do CaTiO₃, esse comportamento ocorre porque ao aumentar a concentração do CaTiO₃, diminui a concentração de CaCO₃ e Ca(OH)₂ como observado por TG/DTA, Figura 56 e Tabela 34. O CaCO₃ e o Ca(OH)₂ apresentaram um comportamento dielétrico, Figura 30, que provocou o aumento do *band gap*. Portanto quando se aumentou a concentração de CaTiO₃, diminuindo a concentração dos dielétricos, o valor de energia de *band gap* diminuiu. Observa-se que para amostras com mesma concentração de CaTiO₃, independente dos tratamentos térmicos recebidos, os valores de energia de *band gap* são parecidos, o maior desvio observado foi de 0,2 eV.

Através dos resultados de fotocatalise pode-se confirmar que as heteroestruturas CaO/CaTiO₃ possuem *band gaps* diretos. Apesar do CaO e do CaTiO₃ serem considerados materiais com *band gap* indiretos, alterações como impurezas e aumento da pressão podem torna-los materiais com *band gap* direto (Naeemullah *et al.*, 2014; Tariq *et al.*, 2015). Comparando os valores de energia do *band gap* indireto (CaO = 2,9 eV, CaTiO₃ = 3,1 eV) e direto (CaO = 3,3 eV, CaTiO₃ = 3,6 eV) com os valores da literatura (Meng *et al.*, 2016; Shi *et al.*, 2017; Kurkcu *et al.*, 2018), é possível induzir que o *band gap* do CaO e do CaTiO₃ também são diretos.

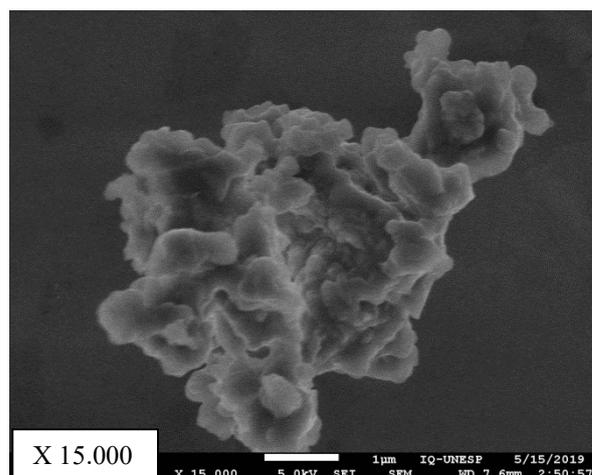
Portanto conclui-se que as heteroestruturas CaO/CaTiO₃ apresentaram *band gap* direto, com energia ente 3,5 a 4,2 eV. O aumento da concentração de CaTiO₃ diminui o valor de energia de *band gap*. E o tratamento térmico recebido não alterou significativamente o valor do *band gap*. Para verificar a morfologia das heteroestruturas e poder estimar o tamanho das partículas, as amostras tiveram suas microestruturas caracterizadas por SEM.

4.5.5. Caracterização por FE-SEM.

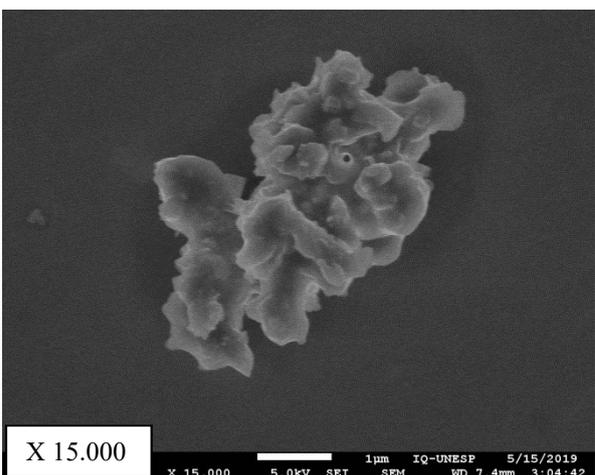
A Figura 59 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura com canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C, e das heteroestruturas Ca+0,25%CTO_500°C e Ca+10%CTO_500°C com ampliação variando de 10 mil a 20 mil vezes.



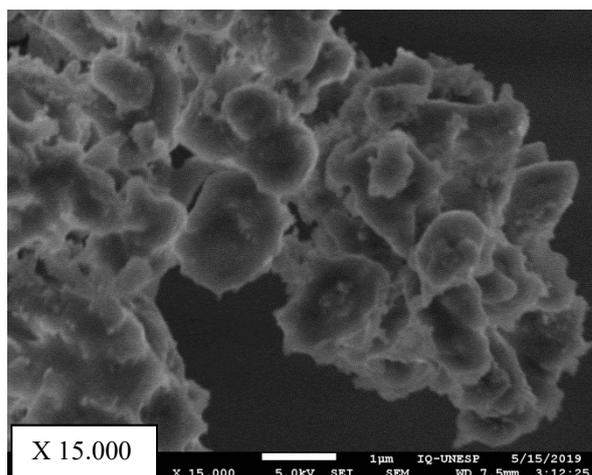
b) Ca+0,25%CTO_600°C



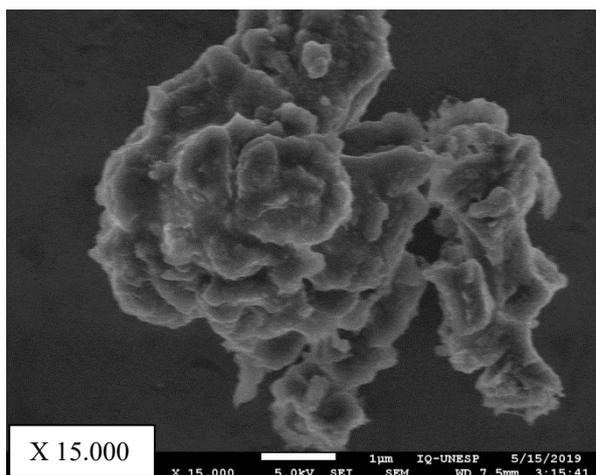
c) Ca+0,5%CTO_600°C



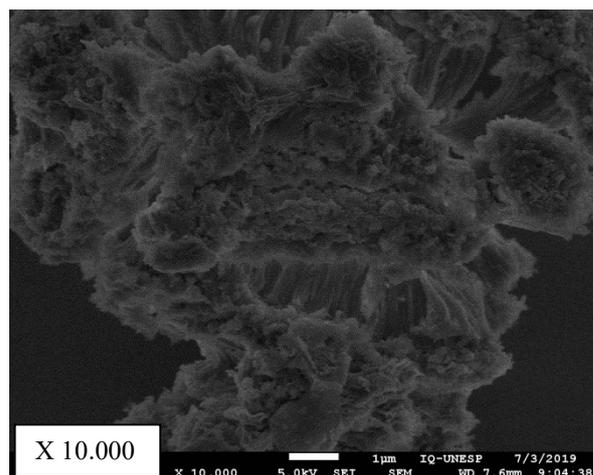
d) Ca+1%CTO_600°C



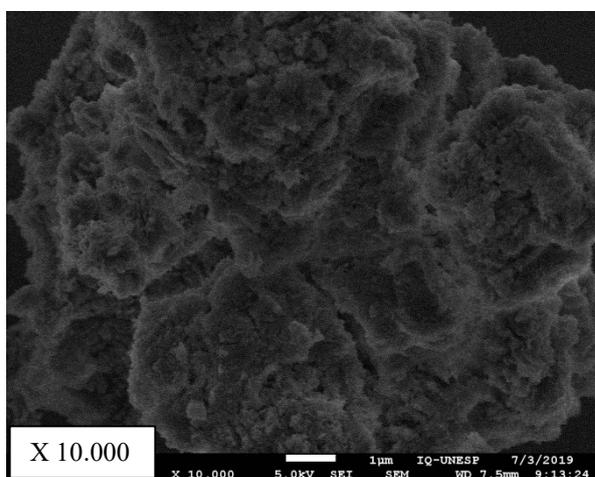
e) Ca+2%CTO_600°C



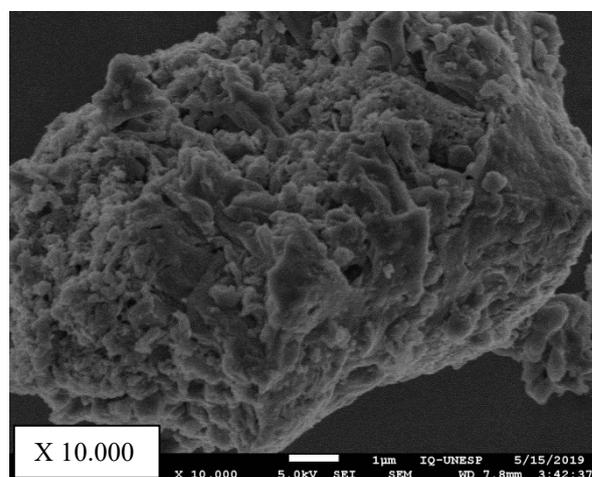
f) Ca+10%CTOTi_600°C



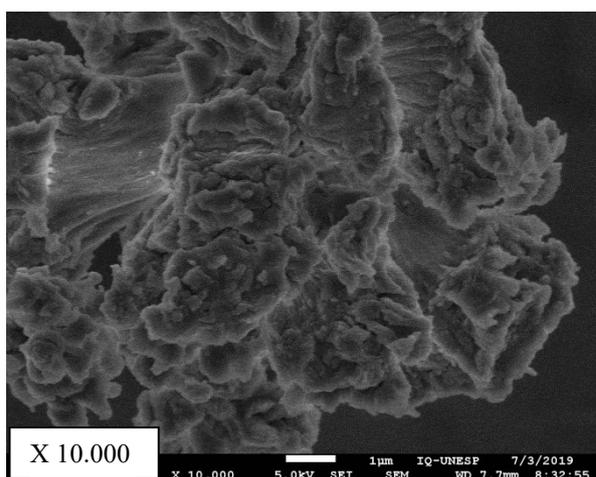
g) Ca+15%CTO_600°C



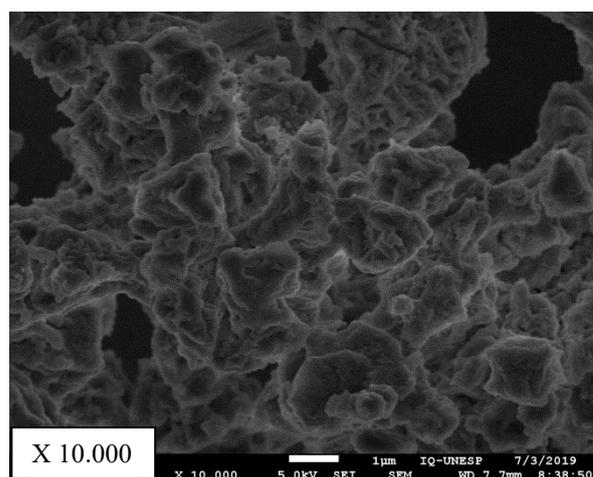
h) Ca+20%CTO_600°C



i) Ca+50%CTO_600°C



j) Ca+0,25%CTO_500°C



k) Ca+10%CTO_500°C

Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura por canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/CaTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

A Tabela 37 ilustra os tamanhos médios de partículas, obtidos a partir das micrografias eletrônicas de varredura, Figura 59, com o auxílio do software ImageJ[®], para as amostras estudadas.

Tabela 37 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C e das heteroestruturas Ca+0,25%CTO_500°C e Ca+10%CTO_500°C.

Amostras	Tamanho médio de partículas (nm)
Ca+0,25%CTO_600°C	400
Ca+0,5%CTO_600°C	312
Ca+1%CTO_600°C	293
Ca+2%CTO_600°C	274
Ca+10%CTO_600°C	208
Ca+15%CTO_600°C	190
Ca+20%CTO_600°C	165
Ca+50%CTO_600°C	140
Ca+0,25%CTO_500°C	385
Ca+10%CTO_500°C	223

Fonte: Próprio autor.

As heteroestruturas CaO/CaTiO₃ geraram grãos com morfologia esférica que se unem formando aglomerados, com tamanho médio de 1,5 µm. Esses aglomerados se sobrepõem formando aglomerados ainda maiores. Apesar da dificuldade em identificar as partículas isoladamente, estimou-se seus tamanhos médios. Observa-se que as

partículas possuem tamanhos que variam de 140 nm a 400 nm, e que o aumento da concentração de CaTiO_3 provoca um decréscimo no tamanho médio das partículas.

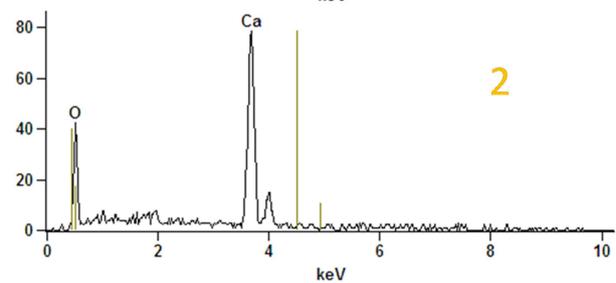
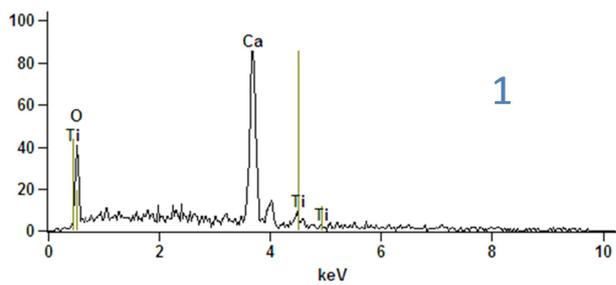
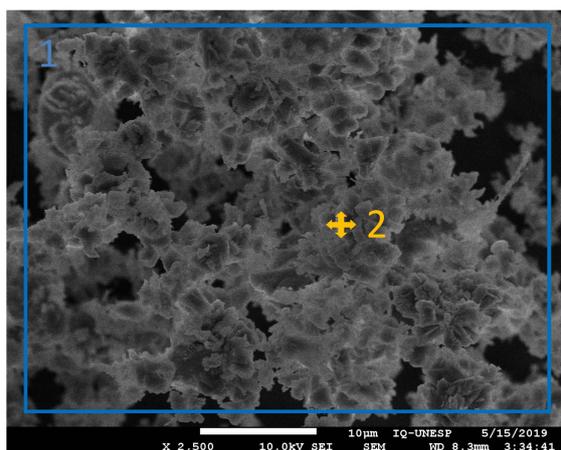
As amostras $\text{Ca}+0,25\%\text{CTO}$ e $\text{Ca}+10\%\text{CTO}$, tratadas a 500 °C, possuem morfologia e tamanho médio de partículas semelhantes às amostras tratadas a 600 °C, ou seja, a diferença no tratamento térmico dado as amostras não alterou significativamente as microestruturas das partículas.

Os valores de tamanho médio de partículas das heteroestruturas com até 10% de CaTiO_3 , tratadas a 600 °C, estão de acordo com os resultados de fotodescoloração observados, isto é, quanto maior a concentração de CaTiO_3 – até 10% em massa – menor o tamanho médio de partículas, maior a área específica e maior a atividade fotocatalítica. Já as amostras com concentrações iguais ou superiores a 15% de CaTiO_3 apresentaram uma degeneração da atividade fotocatalítica, mesmo apresentando menores tamanhos de partículas. Esse resultado demonstra que a área específica tem um papel relevante no processo fotocatalítico, porém não é o parâmetro decisivo na atividade de um fotocatalisador.

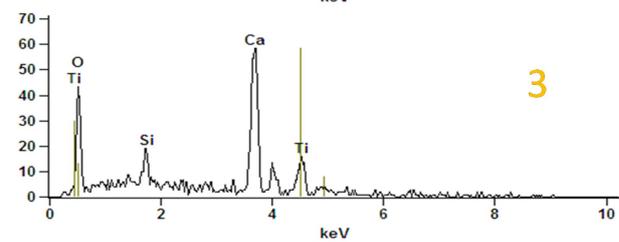
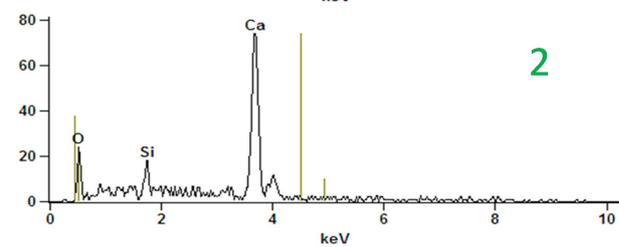
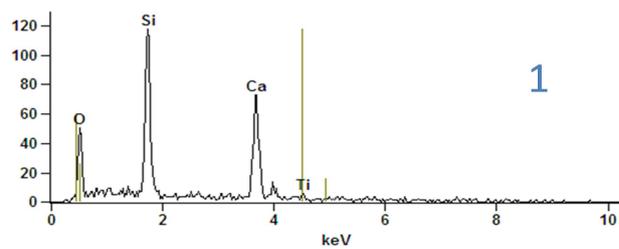
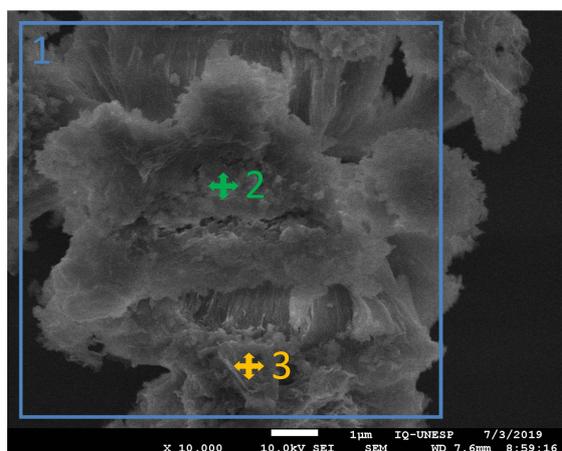
Portanto as heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ apresentaram partículas esféricas que se unem formando aglomerados. As amostras tratadas a 500 °C e 600 °C apresentaram microestruturas semelhantes, e o aumento da concentração de CaTiO_3 provocou um decréscimo no tamanho das partículas. Para verificar a distribuição do CaTiO_3 nas heteroestruturas, realizou-se análise de FE-SEM-EDS nas amostras com maiores concentrações de CaTiO_3 .

4.5.6. Caracterização por FE-SEM-EDS.

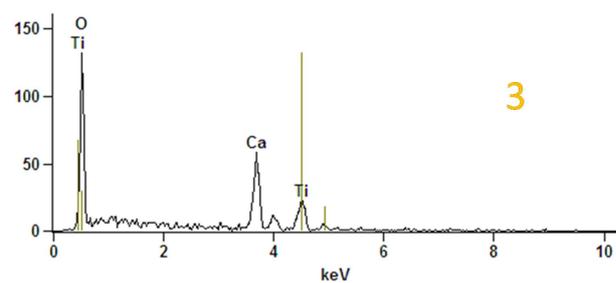
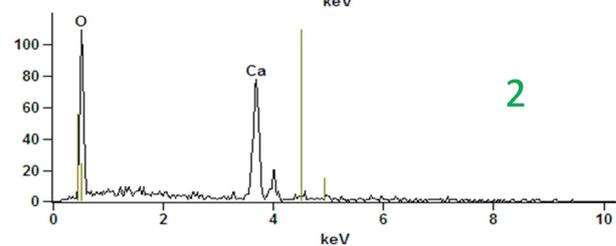
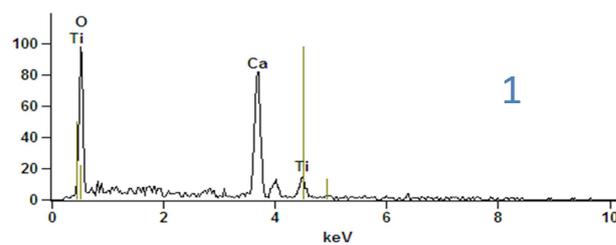
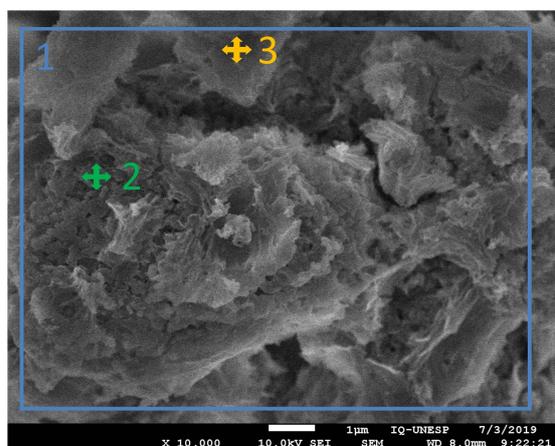
A Figura 60 ilustra as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão por campo das amostras com maiores concentrações de CaTiO_3 , $\geq 10\%$ de CaTiO_3 , e suas respectivas análises de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X.



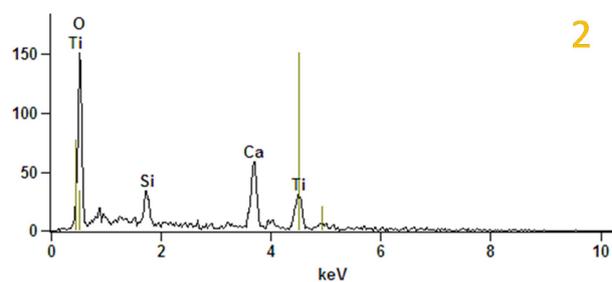
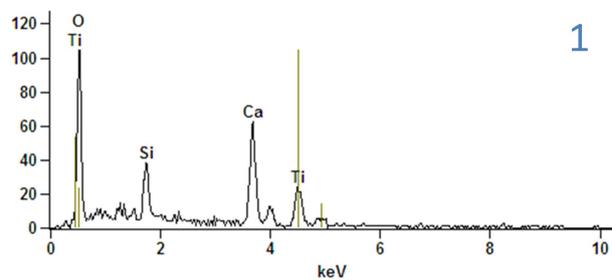
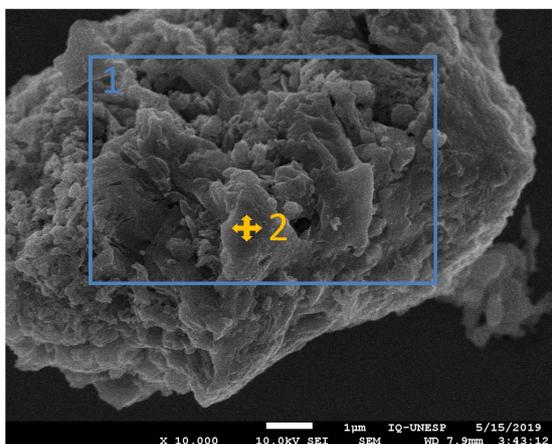
a) Ca+10%CTO_600°C



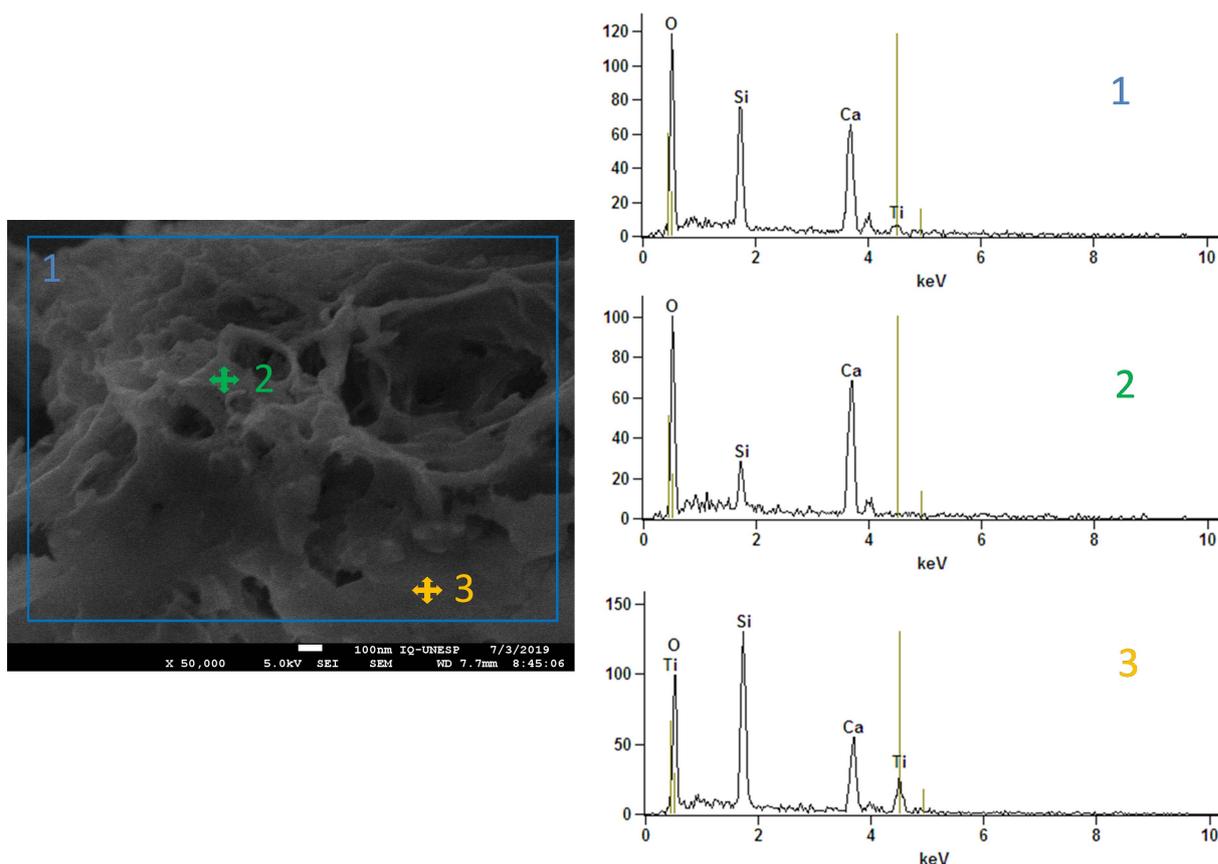
b) Ca+15%CTO_600°C



c) Ca+20%CTO_600°C



d) Ca+50%CTO_600°C



e) Ca+10%CTO_500°C

Figura 60 - Análise por FE-SEM-EDS das amostras Ca+10%CTO_600°C, Ca+15%CTO_600°C, Ca+20%CTO_600°C, Ca+50%CTO_600°C e Ca+10%CTO_500°C. **Fonte:** Próprio autor.

A análise de EDS da amostra Ca+10%CTO_600°C, Figura 60a, foi realizada em uma ampla região da amostra e em ponto específico, em ambos os casos é possível observar a presença de bandas referentes ao Ca e ao O, que são as espécies constituintes da matriz da amostra analisada. Quando se analisou um ponto específico da amostra Ca+10%CTO_600°C não se detectou o Ti, porém ao analisar uma ampla região da amostra, observou-se uma banda de baixa intensidade, referente ao Ti.

As heteroestruturas Ca+15%CTO_600°C, Ca+20%CTO_600°C e Ca+10%CTO_500°C, Figuras 60b, 60c e 60e, apresentam resultados representativos das amostras, ao analisar uma ampla região observa-se bandas de elevada intensidade referentes ao Ca e ao O, matriz da amostra, e banda de baixa intensidade referente ao Ti. Quando se analisa grãos específicos, pontos 2 e 3, observa-se grãos

formados exclusivamente por Ca e O, não apresentando bandas de Ti, como observados nos pontos 2, e há grãos ricos em Ti, com bandas de Ti de intensidade superiores aos medidos em uma ampla região da amostra, pontos 3.

A amostra Ca+50%CTO_600°C, Figura 60d, foi analisada em duas regiões distintas, a primeira abrangendo uma grande região e a segunda um ponto específico. Pode-se observar em ambas as regiões analisadas a presença de bandas referentes ao Ti, Ca e O, o que era esperado, devido a elevada concentração de CaTiO₃. As bandas de Si observadas são referentes ao substrato utilizado nas análises. Amostras analisadas direto na fita de carbono não geraram bandas de Si.

Conclui-se que o Ti presente nas amostras CaO/CaTiO₃ não está em solução sólida, pois a concentração de Ti nas amostras é heterogênea. Portanto o CaTiO₃ pode estar segregado nos contornos de grão ou formando uma heteroestrutura. Para comprovar a formação da heteroestrutura, a amostra Ca+10%CTO_600°C foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

4.5.7. Caracterização por HRTEM.

A formação da heteroestrutura foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da amostra Ca+10%CTO_600°C. A Figura 61 ilustra a imagem de HRTEM na região de interface da heterojunção da amostra Ca+10%CTO_600°C, com ampliações dessa região.

Através da microscopia da Figura 61, com o auxílio do software ImageJ[®], foi possível determinar as distâncias interplanares dos constituintes da heteroestrutura. Conforme observado nas Figuras 61a e 61b a amostra apresenta uma região com distâncias interplanares de 2,78 Å referente ao plano (111) do CaO, 3,43 Å atribuído ao plano (111) do CaTiO₃, 3,86 Å relativo ao plano (012) do CaCO₃ e 3,11 Å conferido ao plano (111) do Ca(OH)₂. Na Figura 61c está representado as regiões que se encontram as estruturas cristalinas formadoras da heteroestrutura e a Figura 61d ilustra a junção entre as fases CaO e CaTiO₃, em que é nítida a desordem estrutural na região de interface entre as duas estruturas cristalinas. Essa desordem estrutural gera defeitos como vacâncias de oxigênio, almejados nos materiais

utilizados como fotocatalisadores por agirem como aprisionadores de carga, aumentando o tempo de recombinação dos éxcitons, melhorando a fotoatividade do catalisador.

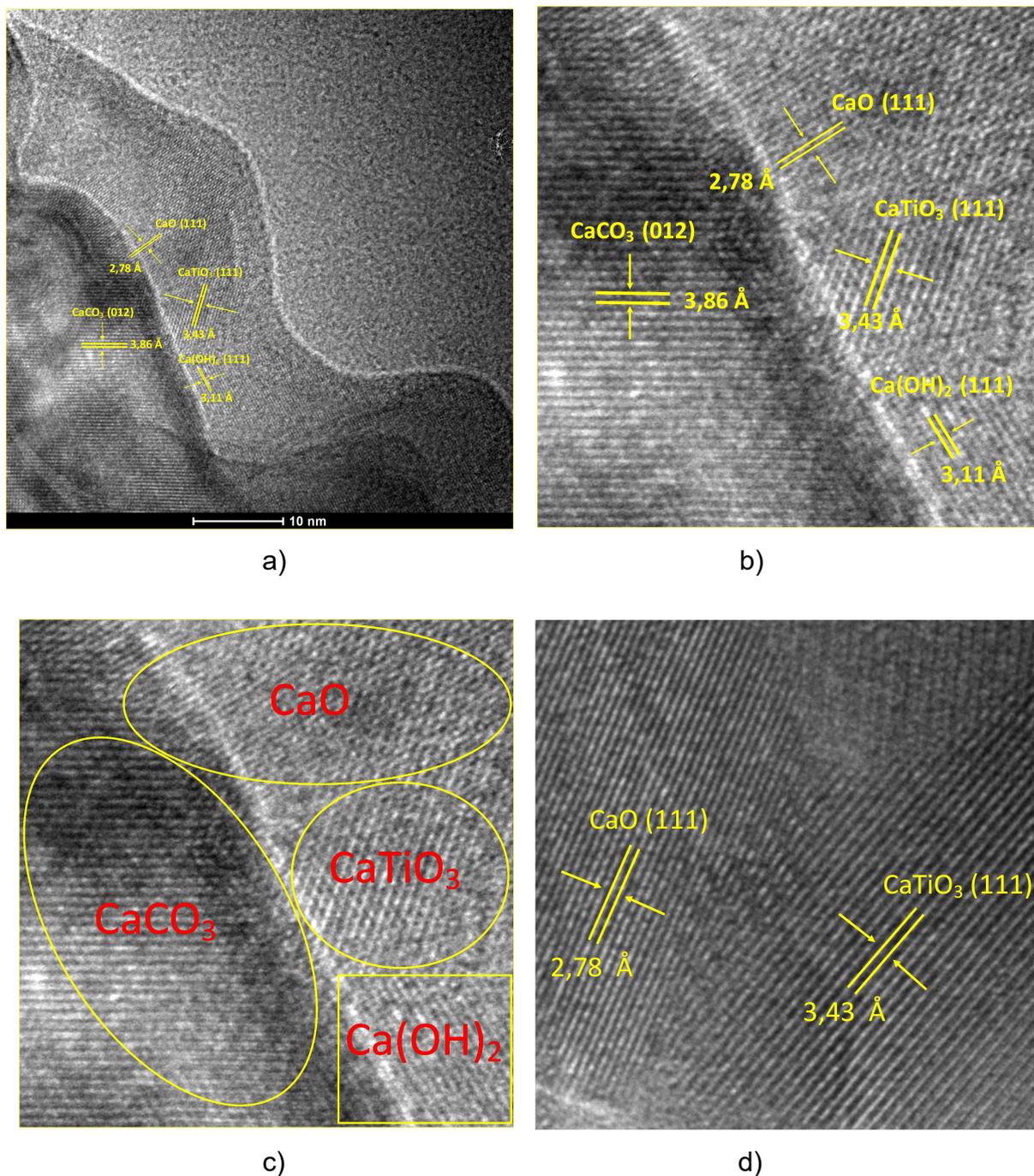


Figura 61 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM): **a)** interface da heteroestrutura Ca+10%CTO_600°C; **b)** ampliação de região central; **c)** esquema das regiões que se encontram as estruturas cristalinas formadoras da heteroestrutura; **d)** ampliação da interface CaO/CaTiO₃. **Fonte:** Próprio autor.

Este resultado não apenas comprova a formação da heteroestrutura entre a estrutura cúbica do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), Grupo Espacial: Fm-3m (nº 225), parâmetro de rede $a = 4,812 \text{ \AA}$ e a estrutura ortorrômbica do CaTiO₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213), Grupo Espacial: Pbnm (nº 62), parâmetro de rede $a = 5,4642 \text{ \AA}$, $b = 5,4804 \text{ \AA}$ e $c = 7,7452 \text{ \AA}$, como também comprova a formação de uma heteroestrutura quaternária entre os quatro componentes do cálcio presentes na amostra, o óxido, o titanato, o carbonato e o hidróxido. Os outros dois constituintes da heteroestrutura quaternária são o CaCO₃ que apresenta estrutura trigonal (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Grupo Espacial: R-3cH (nº 167), parâmetro de rede $a = b = 4,994 \text{ \AA}$ e $c = 17,0810 \text{ \AA}$, e o Ca(OH)₂ que também apresenta estrutura trigonal (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), Grupo Espacial: P-3m1 (nº 164), parâmetro de rede $a = b = 3,589 \text{ \AA}$ e $c = 4,911 \text{ \AA}$. É interessante observar que os parâmetros de rede dos cristais formadores da heteroestrutura são semelhantes, requisito necessário para formar a heterojunção. Para verificar as espécies químicas presentes na superfície da heteroestrutura, a amostra Ca+10%CTO_600°C foi analisada por XPS.

4.5.8. Caracterização por XPS.

A Figura 62 ilustra os espectros exploratório e das espécies Ca 2p, Ti 2p, C1s e O 1s obtidos por análise de XPS para a heteroestrutura Ca+10%CTO_600 °C.

A heteroestrutura Ca+10%CTO_600°C teve o ambiente químico de sua superfície investigado por XPS. A Figura 62a ilustra o espectro exploratório, o elemento Ca pode ser detectado nos espectros pelos picos 2s (~ 439 eV), 2p (~ 347 eV), 3s (~ 43 eV) e 3p (~ 25 eV), o elemento Ti pode ser detectado pelos picos 2s (~ 566 eV), 2p (~ 457 eV) e 3s (~ 59 eV), o O 1s está presente na região de 531 eV e o pico de C aparece em aproximadamente 285 eV. De acordo com os resultados o pico de Ca 2p indica estado de oxidação +2, Figura 62b, e o pico do Ti 2p indica estado de oxidação +4, Figura 62c.

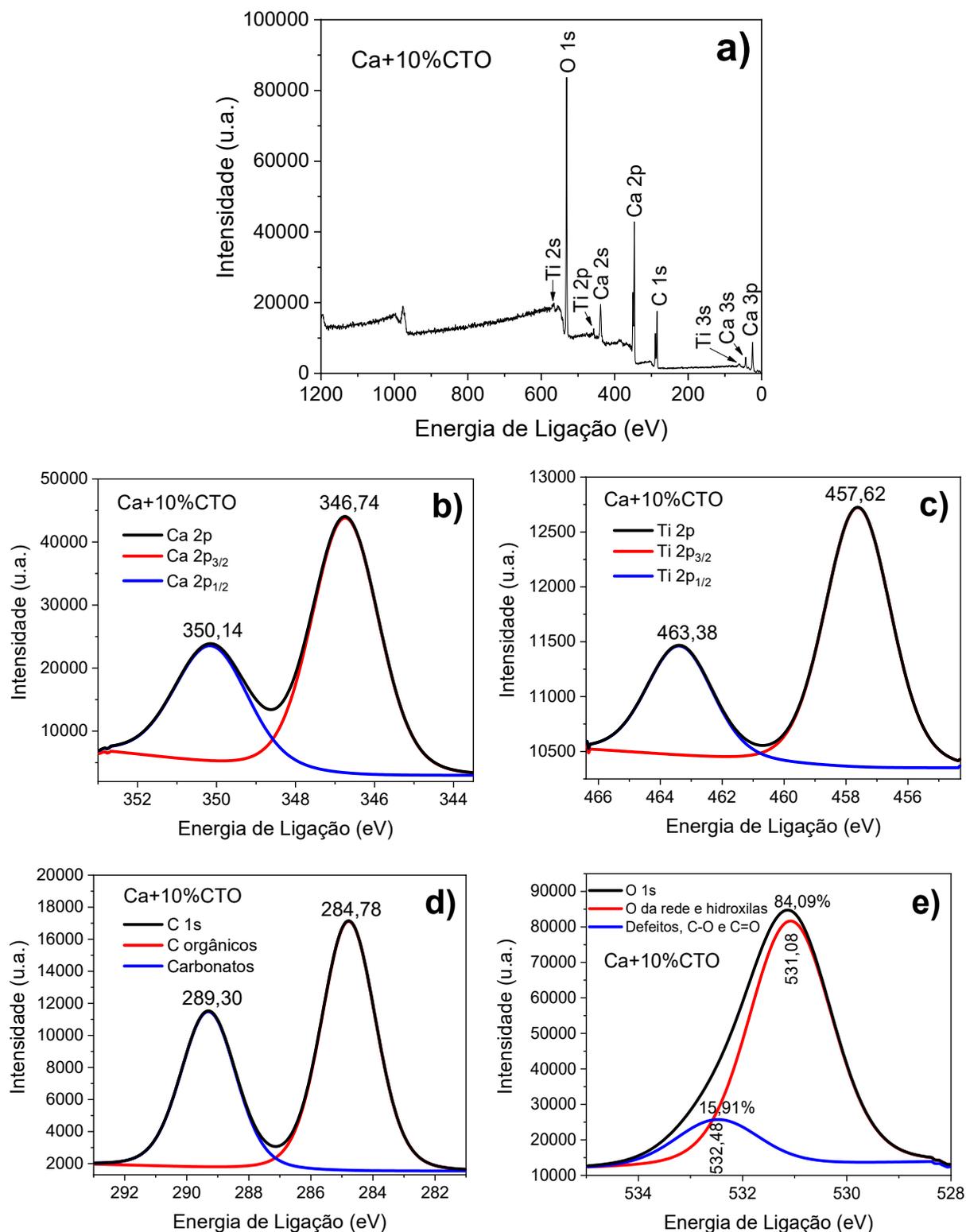


Figura 62 - Espectros de XPS da heteroestrutura Ca+10%CTO_{600°C}: **a)** espectro exploratório; **b)** espectro das espécies Ca 2p; **c)** espectro das espécies Ti 2p; **d)** espectro das espécies C 1s **e)** espectro das espécies O 1s. **Fonte:** Próprio autor.

O pico do O 1s foi deconvoluído, Figura 62e, gerando dois picos, um com energia de ligação de 531,08 eV, referente a ligação metal-oxigênio da rede cristalina (Ca-O e Ti-O) e à presença de hidroxilas (Ca(OH)₂ e terminações Ti-OH), e outro pico em 532,48 eV referentes a ligação carbono-oxigênio (CaCO₃) e a defeitos estruturais do tipo vacância de oxigênio (V_O^X , V_O^\bullet e V_O^{**}). A presença de carbonato na superfície também foi confirmado pela presença do pico do C 1s em 289,3 eV, Figura 62d.

Portanto foi possível verificar na superfície da heteroestrutura a presença de carbonato e vacâncias de oxigênio e determinar o estado de oxidação das espécies presentes: Ca²⁺, Ti⁴⁺ e O²⁻. Para analisar os defeitos gerados na formação das heteroestruturas, as amostras foram analisadas por fotoluminescência.

4.5.9. Caracterização por PL.

A Figura 63 ilustra a caracterização por espectroscopia de fotoluminescência do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas térmicamente a 500 °C e 600 °C. O comprimento de onda de excitação foi de 325 nm e a análise de fotoluminescência foi registrada na faixa de 350 nm a 850 nm.

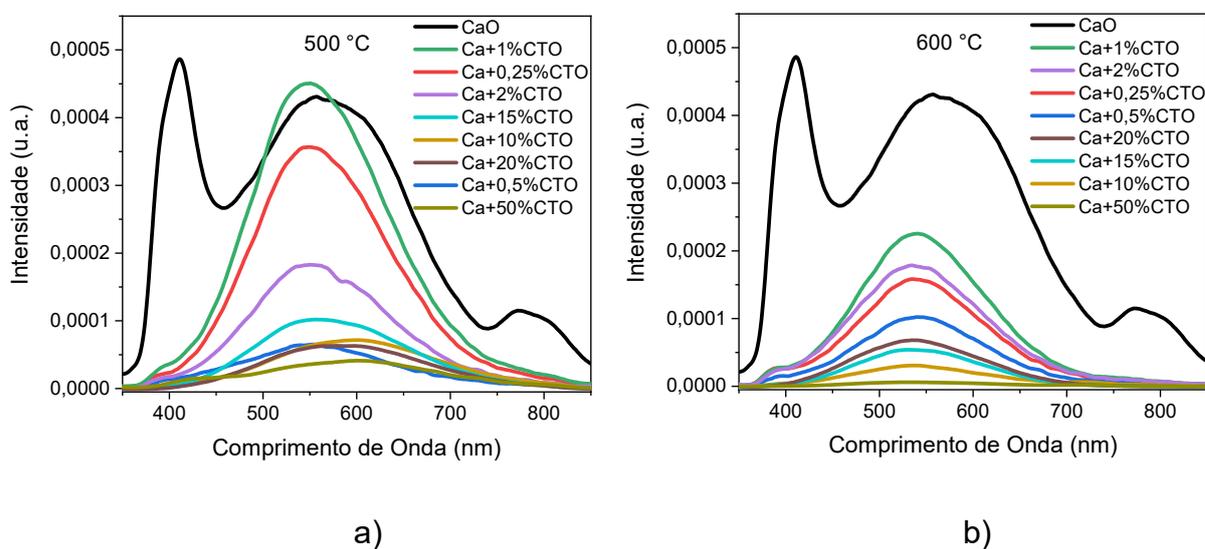


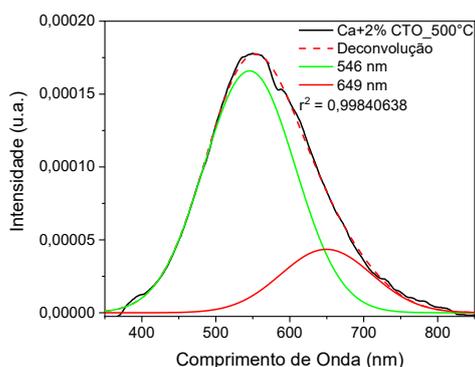
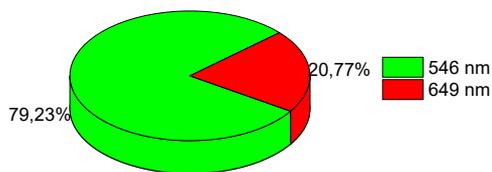
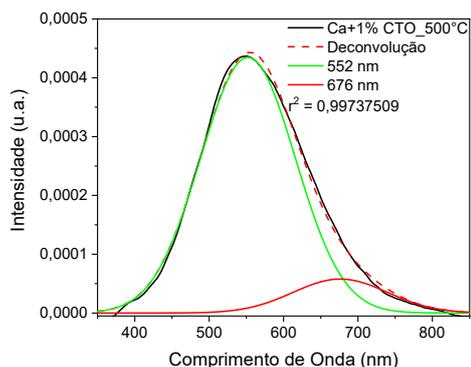
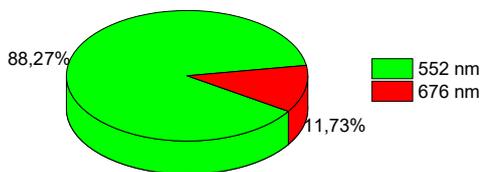
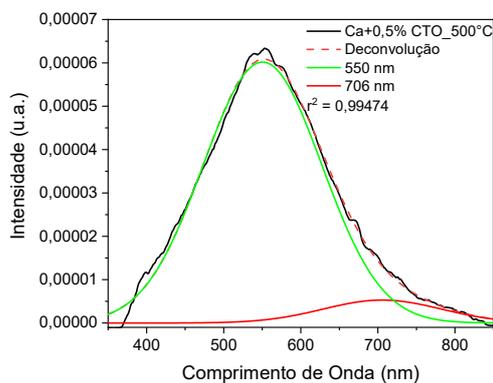
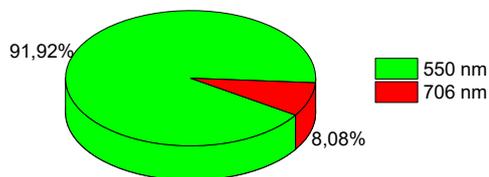
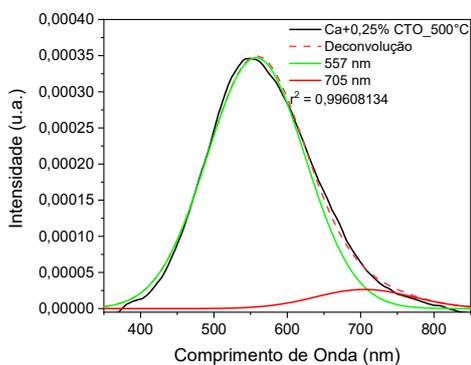
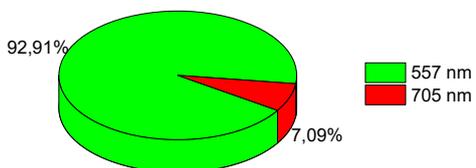
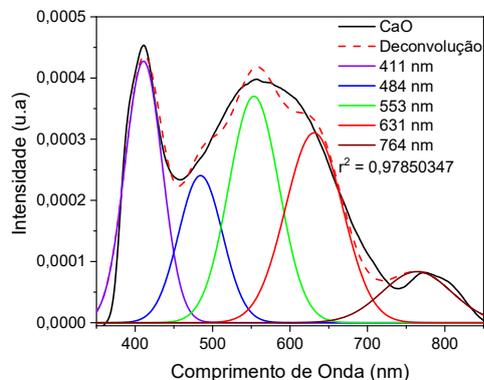
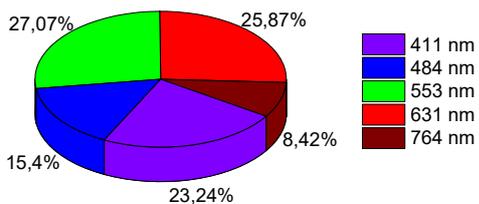
Figura 63 - Espectros obtidos por fotoluminescência do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃, tratadas térmicamente: **a)** a 500 °C e **b)** a 600 °C. **Fonte:** Próprio autor.

Observa-se pelo espectro de fotoluminescência do CaO que a recombinação dos éxcitons ocorre em diferentes níveis de energia na região de *band gap*, desde 3,35 eV (370 nm) até aproximadamente 1,46 eV (850 nm). O espectro de PL do CaO apresenta uma banda estreita, de elevada intensidade, em 410 nm (3,02 eV), outra banda larga e intensa em 570 (2,18 eV), e uma terceira banda pouco intensa em 780 nm (1,59 eV). A formação da heteroestrutura CaO/CaTiO₃ ocasionou uma diminuição na intensidade dos espectros de PL, principalmente nas heteroestruturas tratadas a 600°C, indicando que a recombinação dos éxcitons foi suprimida. Outra característica das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ é apresentar espectros mais estreitos que o espectro do CaO, com o máximo de intensidade em aproximadamente 550 nm (2,25 eV). Observa-se que as amostras contendo maiores concentrações de CaTiO₃ apresentaram menores intensidades de recombinação dos éxcitons, característica verificadas em óxidos do tipo perovskita, como o SrTiO₃ (Coletto *et al.*, 2019). Para uma análise mais detalhada sobre os defeitos gerados nas heteroestruturas e poder relacionar os defeitos à atividade dos fotocatalisadores, foi realizado a deconvolução destes espectros.

4.5.9.1. Deconvolução dos gráficos de PL das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C.

A Figura 64 ilustra a deconvolução dos espectros fotoluminescente, Figura 63a, do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C.

A deconvolução do espectro do CaO apresentou banda na região do violeta indicando recombinação dos éxcitons direto entre as bandas, BC-BV, banda na região do azul que indica vacâncias de oxigênio monoionizadas, bandas na região do verde e vermelho referentes às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, e banda na região do infravermelho devido à distorção da rede cristalina. As heteroestruturas CaO/CaTiO₃, tratadas termicamente a 500 °C, apresentaram duas bandas, uma na região do verde e outra no vermelho, indicando que as amostras possuem defeitos do tipo vacância de oxigênio duplamente ionizadas, que atuam como receptoras de elétrons.



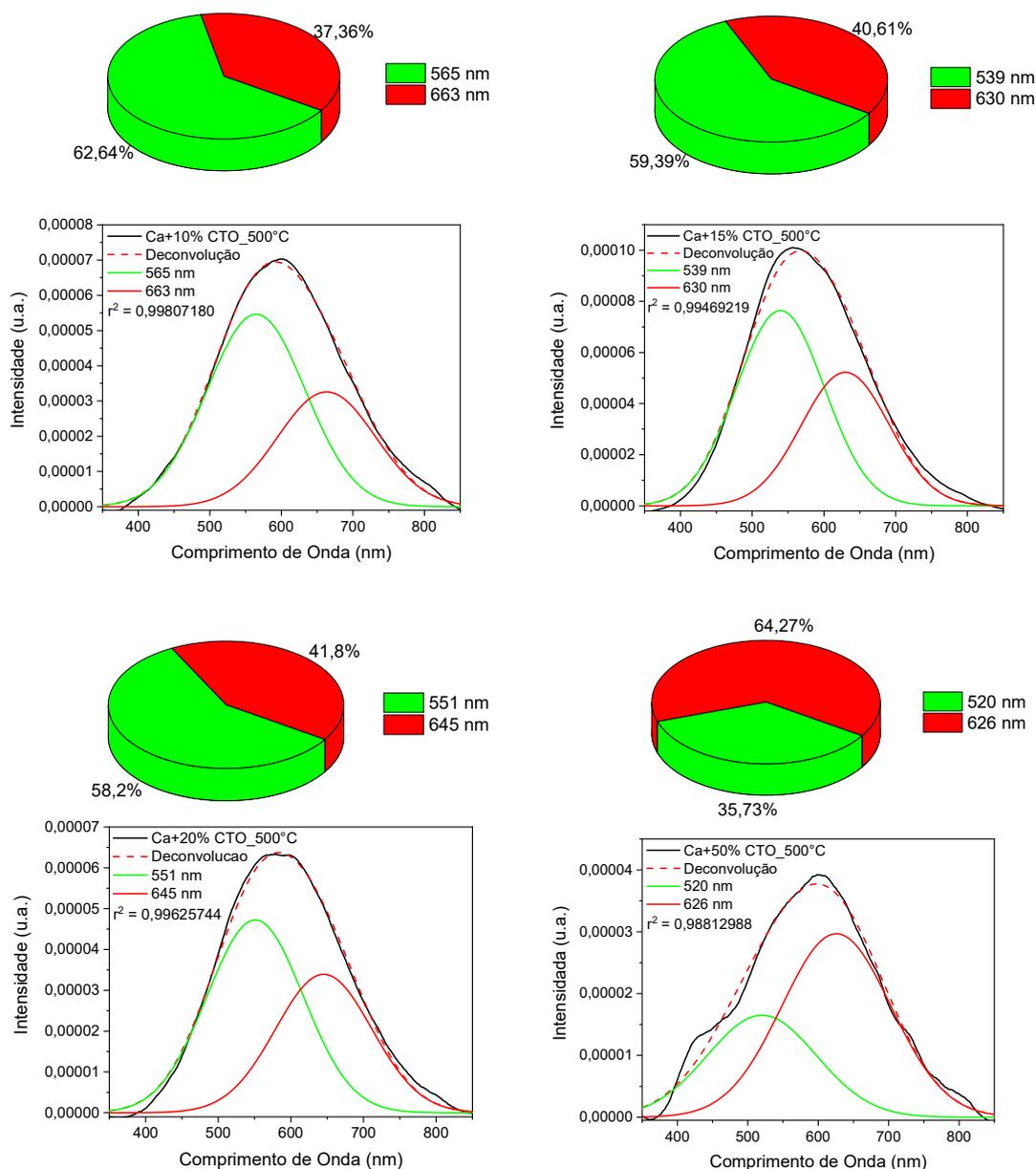


Figura 64 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO₃, tratadas a 500 °C. **Fonte:** Próprio autor.

O aumento da concentração de CaTiO₃ nas heteroestruturas provocou um aumento da banda na região do vermelho e consequentemente diminuição da banda na região do verde. Ambas as bandas, no vermelho e no verde, são referentes às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. Entretanto quanto maior a banda na região do vermelho menor a fotoatividade da amostra, Tabela 38. O que indica haver diferença entre as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas que geraram bandas no verde, e as vacâncias que geraram banda no vermelho. É possível que as

vacâncias que geraram banda na região mais energética, verde, estejam na superfície do material, atuando como armadilhas de elétrons, aumentando o tempo de recombinação do éxciton, e por consequência aumentando a fotoatividade desses materiais, enquanto as vacâncias que geraram banda na região do vermelho, acredita-se que se encontrem no bulk do material, atuando como armadilhas menos efetivas na separação dos éxcitons. A Tabela 38 traz os dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência, permitindo comparar a atividade fotocatalítica aos defeitos gerados.

Tabela 38 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.

Amostras tratadas a 500 °C	Descoloração em 120 min (%)	k x 10 ⁻² (min ⁻¹)	t _{1/2} - calculado (min)	Banda na região do:	
				Verde (%)	Vermelho (%)
Ca+0,25%CTO	90,1	1,799	38,5	92,91	7,09
Ca+0,5%CTO	89,5	1,793	38,7	91,92	8,08
Ca+1%CTO	85,7	1,553	44,6	88,27	11,73
Ca+2%CTO	86,8	1,530	45,3	79,23	20,77
Ca+10%CTO	86,0	1,514	45,8	62,64	37,36
Ca+15%CTO	79,3	1,348	51,4	59,39	40,61
Ca+20%CTO	77,9	1,161	59,7	58,20	41,80
Ca+50%CTO	41,2	0,395	175,5	35,73	64,27

Fonte: Próprio autor.

A diminuição das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas que geraram banda na região do verde provocou uma diminuição da fotoatividade das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas termicamente a 500 °C. Este resultado reforça os resultados de PL das heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃, conforme aumentou-se as bandas na região do vermelho e diminuíram-se as bandas na região do azul/verde a atividade fotocatalítica diminuiu, Tabela 39. A heteroestrutura Ti+0,5%STO apresentou aproximadamente 1% a menos de recombinação de éxcitons na região do vermelho e tempo de meia vida 5 min menor que a heteroestrutura Ti+1%STO. A amostra Ti+2%STO apresentou 6% a mais de recombinação na região do vermelho e tempo de meia vida 27 min maior na descoloração do corante, quando comparada à heteroestrutura Ti+0,5%STO. Ou seja, as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas que geraram bandas na região do vermelho são aprisionadores de carga menos eficientes que as que geraram banda na região do verde.

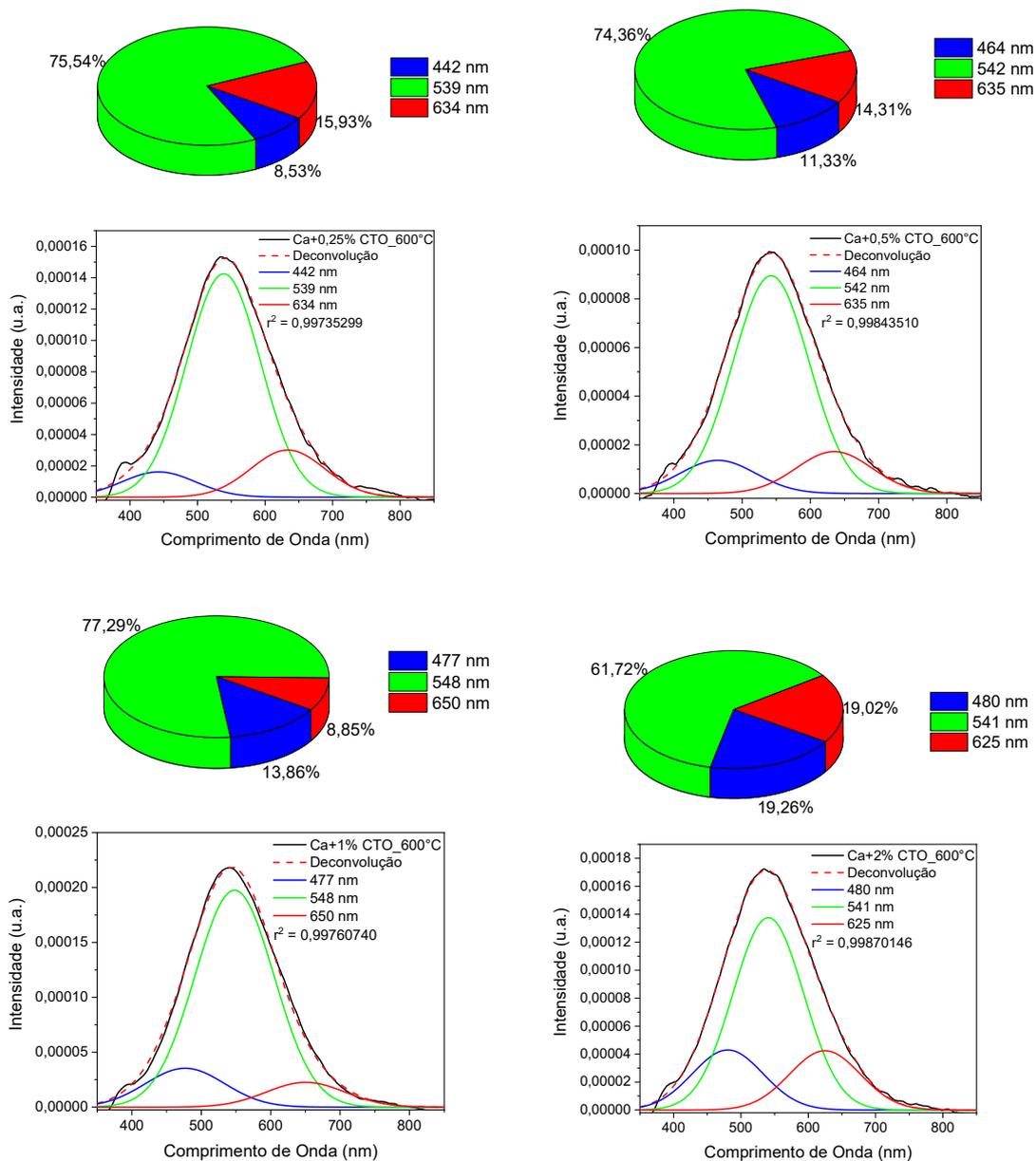
Tabela 39 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	t _{1/2} - calculado (min)	Banda na região do:		
			Azul (%)	Verde (%)	Vermelho(%)
Ti+0,5%STO	99,4	30,6	23,63	51,54	21,83
Ti+1%STO	97,6	35,7	21,05	56,08	22,86
Ti+2%STO	81,8	57,6	22,86	49,1	28,04

Fonte: Próprio autor.

4.5.9.2. Deconvolução dos gráficos de PL das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C.

A Figura 65 ilustra a deconvolução dos espectros fotoluminescentes, Figura 63b, das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C.



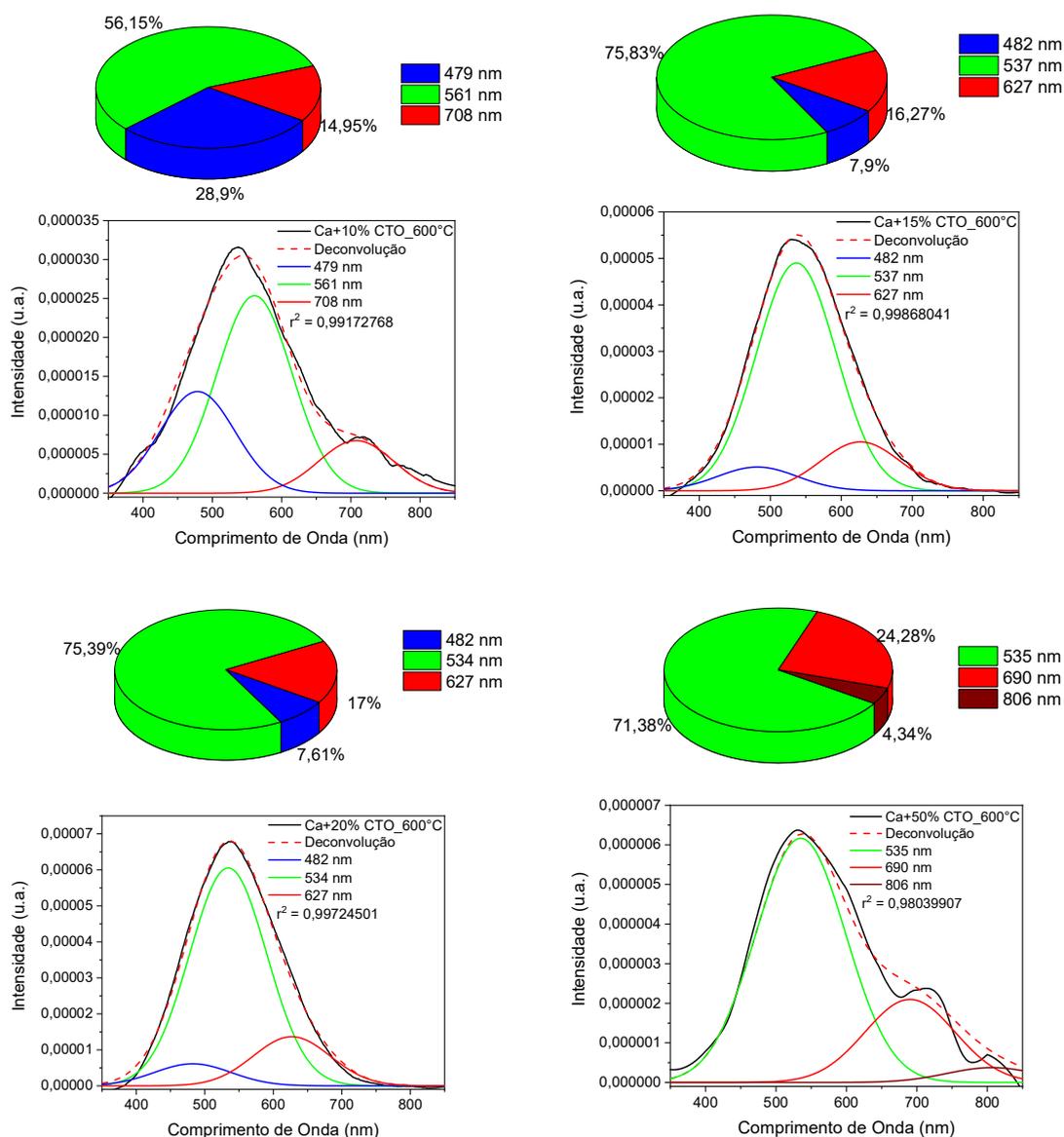


Figura 65 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das heteroestruturas CaO/CaTiO₃, tratadas a 600 °C. **Fonte:** Próprio autor.

A deconvolução dos espectros obtidos por fotoluminescência para as heteroestruturas tratadas a 600 °C geraram três bandas, uma na região do azul, outra na região do verde e a terceira na região do vermelho, o que indica a existência de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio, monoionizadas (azul) e duplamente ionizadas (verde e vermelho). Ao aumentar a concentração de CaTiO₃, até 10% em massa, gerou um aumento das vacâncias de oxigênio monoionizadas, que atuam tanto como doador quanto receptor de elétrons, essa versatilidade o promove como defeito que mais contribui com a fotoatividade das amostras (Coletto

et al., 2019). Ao aumentar a concentração de CaTiO_3 acima de 10%, houve um decréscimo da banda na região do azul e aumento nas regiões do verde e vermelho. A heteroestrutura com 50% de CaTiO_3 extinguiu a banda na região azul e surgiu uma banda na região do infravermelho, referente a defeito do tipo distorção da rede cristalina, que se mostrou pouco efetivo na separação dos portadores de carga, afetando negativamente a fotoatividade da heteroestrutura.

Os resultados de fotoluminescência estão de acordo com os resultados de fotodescoloração da Rodamina B, Tabela 40, ao aumentar a concentração de CaTiO_3 até 10% em massa, há um aumento da fotoatividade do material, provocado pelo aumento das vacâncias de oxigênio monoionizadas. Ao continuar aumentando a concentração de CaTiO_3 , até 50% em massa, diminuiu as vacâncias monoionizadas até eliminá-las, restando apenas vacâncias duplamente ionizadas e distorção de rede cristalina (infravermelho) que inibe a fotoatividade da amostra (Coletto *et al.*, 2019). A Tabela 40 traz os dados de fotocatalise das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ tratadas a 600 °C, e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência, permitindo comparar a atividade fotocatalítica aos defeitos gerados. As heteroestruturas $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ mais fotoativas foram as que apresentaram maiores concentrações de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio monoionizadas, mesmo resultado observado nas heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ (Coletto *et al.*, 2019).

É interessante observar que as amostras que receberam tratamento a 500 °C, ao aumentar a concentração de CaTiO_3 , aumentaram as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas na região do vermelho, diminuindo a fotoatividade. Enquanto as que foram tratadas a 600 °C, ao aumentar a concentração de CaTiO_3 , até 10%, aumentaram as vacâncias de oxigênio monoionizadas, aumentando a atividade fotocatalítica do material. Verificou-se que o tratamento térmico a 600 °C favoreceu a formação de defeitos em níveis rasos, isto é, próximos a BC e BV. Portanto quando se compara os defeitos gerados nas heteroestruturas – V_O^\bullet (banda no azul), $V_O^{\bullet\bullet}$ (bandas no verde e vermelho) e distorção de rede cristalina (banda no infravermelho) – os defeitos que apresentaram maior energia de recombinação dos portadores de carga

foram os mais eficientes na fotocatalise heterogênea otimizando a atividade fotocatalítica dos catalisadores.

Tabela 40 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.

Amostras tratadas a 600 °C	Descoloração em 120 min (%)	k x 10 ⁻² (min ⁻¹)	t _{1/2} - calculado (min)	Banda na região do:		
				Azul (%)	Verde (%)	Vermelho (%)
Ca+0,25%CTO	88,5	1,504	46,1	8,53	75,54	15,93
Ca+0,5%CTO	84,6	1,560	44,4	11,33	74,36	14,31
Ca+1%CTO	86,1	1,576	44,0	13,86	77,29	8,85
Ca+2%CTO	86,8	1,674	41,4	19,26	61,72	19,02
Ca+10%CTO	87,8	1,885	36,8	28,90	56,15	14,95
Ca+15%CTO	80,3	1,442	48,1	7,90	75,83	16,27
Ca+20%CTO	81,0	1,378	50,3	7,61	75,39	17,00
Ca+50%CTO	59,0	0,796	87,1	----	71,38	24,28

Obs.: A heteroestrutura Ca+50%CTO apresentou 4,34% de recombinação e⁻/h⁺ na região do Infravermelho.

Fonte: Próprio autor.

4.6. Amostras CaO+TiO₂.

4.6.1. Fotoatividade dos catalisadores comerciais, P25 e CaO, e suas misturas.

A amostra TiO₂+CaO foi produzida por mistura de óxidos utilizando 50% em massa de cada pó e recebeu tratamento térmico a 600 °C por 5 h, na tentativa de reproduzir o trabalho de Mohamed *et al.* (2017), que obteve um material que apresentou fotoatividade na produção de biodiesel por fotocatalise heterogênea. Entretanto a tentativa de reproduzir este trabalho rendeu resultados não expressivos, pois o material obtido apresentou baixa atividade na produção de biodiesel, Tabela 42. Decidiu-se verificar a fotoatividade deste material na descoloração da RhB.

A Figura 66 ilustra a atividade fotocatalítica do CaO comercial, da marca Êxodo Científica[®], com teor de pureza de 95% e o P25[®], TiO₂ da marca Sigma Aldrich[®] com teor de pureza de 99,5% e 21 nm de diâmetro médio de partícula, e a junção destes pós por técnica de mistura de óxidos por via úmida, na proporção de 1:1 em massa. E utilizando esses resultados, foi elaborada a Tabela 41, que ilustra os dados da fotocatalise utilizando P25, CaO (Comercial) e a mistura entre estes dois óxidos.

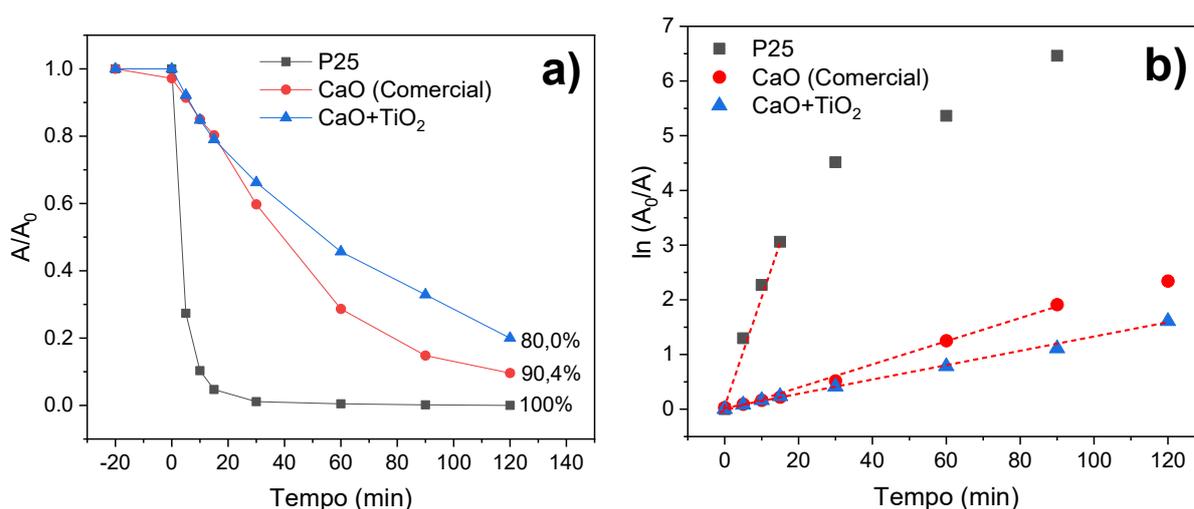


Figura 66 - Atividade fotocatalítica do P25, CaO, e a mistura destes dois pós na descoloração da RhB. **Fonte:** Próprio autor.

Tabela 41 - Dados da fotocatalise na descoloração da RhB utilizando P25, CaO e a mistura destes dois óxidos.

Amostras	Descoloração em 120 min (%)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ - calculado (min)	$t_{1/2}$ - observado (min)
TiO₂ (P25)	100,0	20,312	3,4	3,1
CaO (Comercial)	90,4	1,630	42,5	39,3
CaO+TiO₂	80,0	1,286	53,9	53,4

Fonte: Próprio autor.

Além da reconhecida fotoatividade do P25, verificou-se que o CaO (Comercial) apresentou boa atividade fotocatalítica, com 90,4% de descoloração de RhB, após 120 min com tempo de meia vida de aproximadamente 40 min, Figura 66 e Tabela 41. Propôs-se juntar os materiais por mistura de óxidos e calciná-lo a 600 °C por 5 h (Mohamad *et al.* 2017). Porém a junção dos materiais, nas condições realizadas levou a uma degeneração da fotoatividade, o novo material apresentou atividade menor que os pós precursores.

4.7. Obtenção de Biodiesel por fotocatalise heterogênea

4.7.1. Obtenção de biodiesel: ensaios preliminares.

Os ensaios preliminares para a obtenção de biodiesel foram realizados utilizando etanol e óleo de soja, na proporção de 12:1 em massa, os volumes utilizados foram 50 mL de óleo e 700 mL de etanol, temperatura do meio reacional de 65 °C, sob agitação magnética de aproximadamente 1200 rpm, aeração e luz UV de 11W com comprimento de onda de 254 nm, com amostragens nos tempos 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min e 120 min.

Utilizou-se como fotocatalisador 0,1%, em massa de óleo, de Ca+1%STO, que corresponde a 0,0460g de catalisador. Utilizou-se também 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa do P25 e 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa do Ti+1%STO. Também foram realizados três ensaios de catálise, isto é, sem a utilização de luz, utilizando 0,1% em massa dos catalisadores: P25, Ti+1%STO e CaO (Pechini). E um ensaio em branco, isto é, sem a utilização de catalisador. Entretanto ao analisar por cromatografia gasosa (CG), os produtos obtidos por fotocatalise heterogênea, não houve a formação de biodiesel.

A Figura 67 ilustra o cromatograma, obtido por CG, para o produto da fotocálise utilizando 0,2% de Ti+1%STO, após 120 min de reação. Os produtos do ensaio em branco, das catálises utilizando P25, Ti+1%STO e CaO, e das fotocátalises utilizando Ca+1%STO e diferentes concentrações de P25 e Ti+1%STO, quando analisados por CG geraram cromatogramas semelhantes ao apresentado na Figura 67. Observa-se que os picos cromatográficos estão na mesma intensidade dos ruídos, não permitindo concluir que houve formação de biodiesel.

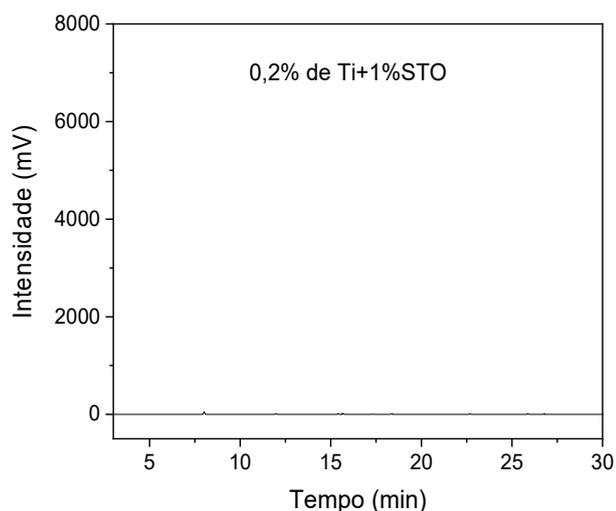


Figura 67 - Cromatograma obtido por CG para o produto da fotocálise entre etanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, utilizando 0,2% de Ti+1%STO, aeração, agitação magnética, temperatura de 65 °C, após 120 min de reação. **Fonte:** Próprio autor.

4.7.2. Obtenção de biodiesel: modificações no reator e condições experimentais.

A próxima etapa do trabalho foi analisar os resultados obtidos e propor mudanças. Iniciou-se um estudo para verificar o motivo da reação de transesterificação não ocorrer apreciavelmente. Como resultado desse estudo optou-se por realizar as seguintes alterações:

- Novo Reator: Reduziu-se a espessura do reator para diminuir o caminho óptico da luz sobre o fotocatalisador, além de economizar reagentes.
- Escolha do Catalisador: Como as heterojunções são materiais novos, em fase de estudo, decidiu-se utilizar, o P25 como referência, de reconhecida atividade fotocatalítica.
- Tempo de Amostragem: Mesmo após 120 min de reação não foi produzido considerável quantidade de biodiesel, portanto reduziu-se o número de coletas pela metade, em 30 min, 60 min e 120 min, diminuindo as análises por CG, sem perder a visão da influência do tempo na possível produção de biodiesel.

- Condições Experimentais: Foram feitas duas alterações: retirada da aeração e utilização de etanol hidratado. Optou-se por estas mudanças, pois não há na literatura menção sobre utilização de aeração na produção de biodiesel e para investigar a influencia da água na reação.
- Relação etanol/óleo: A literatura não indica claramente a relação entre etanol e óleo utilizado no processo de transesterificação por catálise heterogênea. O consenso é que se deve utilizar excesso de álcool, para deslocar a reação de equilíbrio no sentido dos produtos. Optou-se a princípio em manter a proporção em massa de 1:12 (óleo:etanol).

Baseado nesses estudos propôs-se seis novos ensaios, utilizando de 0,5% a 5% de fotocatalisador (P25), sob luz UV, temperatura de 65 °C, amostragens nos tempos: 30 min, 60 min e 120 min, utilizando etanol hidratado e anidro, com e sem aeração. As amostras geradas foram analisadas por CG, e novamente os picos cromatográficos estão com intensidades semelhantes aos ruídos dos cromatogramas, Figura 67, não permitindo concluir que formou biodiesel.

4.7.3. Obtenção de biodiesel: substituição de etanol por metanol

Apesar de a literatura afirmar que o biodiesel pode ser obtido a partir da transesterificação de triacilglicerídeos com álcoois de cadeia curta (Corro *et al.* 2013), na grande maioria dos trabalhos o álcool de cadeia curta utilizado é o metanol. Sabe-se que a reação com o etanol possui menor rendimento e é mais difícil separá-lo dos produtos obtidos, porém optou-se, inicialmente, pelo etanol devido a sua menor toxicidade. Propôs-se substituir o etanol por metanol (Liu *et al.* 2012, Corro *et al.* 2013, Witoon *et al.* 2014, Li *et al.* 2015, Manique *et al.* 2016, Mohamad *et al.* 2017).

Novos ensaios foram realizados, alterando o pH do meio reacional, utilizou-se 1,0% de P25 como catalisador, etanol anidro, sem aeração, com agitação magnética, temperatura de 65 °C, amostragem nos tempos (min): 30, 60 e 120, o pH foi ajustado em 12 com NaOH. As amostras foram analisadas por CG e novamente não houve produção apreciável de biodiesel.

Por fim substituiu-se o etanol por metanol e realizou dois novos ensaios, utilizando metanol, 1,0% de P25 como catalisador, luz UV, agitação magnética, manteve-se a relação 1:12 em massa de óleo:álcool, os tempos de amostragem foram os inicialmente propostos 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, e 120 min e aboliu-se a utilização de aeração. O primeiro ensaio foi realizado a 60 °C e o segundo experimento foi realizado a temperatura ambiente.

Ao analisar os produtos das fotocátalises por CG, aparecem picos cromatográficos, atribuídos à obtenção de biodiesel, Figura 68a. Como até o momento todas as análises de CG não haviam gerado picos, não havia sido adicionado o padrão interno C19:0 (nonadecanoato de metila) requerido pelo método, BS EN 14103:2011, de determinação de ésteres por cromatografia gasosa. Como agora foi detectado pico atribuído ao biodiesel, passou-se a utilizar o padrão interno para quantificar a porcentagem de ésteres metílicos formada.

A Figura 68 ilustra os cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para o produto da fotocálise entre metanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, 1% de P25 como fotocatalisador, agitação magnética, temperatura de 60 °C, tempo de reação 120 min. O cromatograma da amostra cuja fotocátalise foi realizada a temperatura ambiente é semelhante ao que foi realizado a 60 °C.

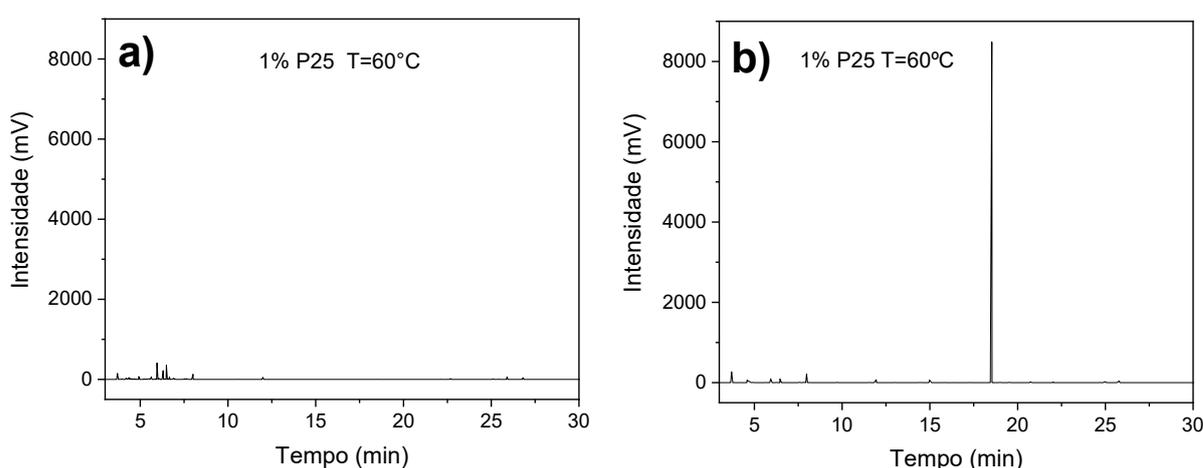


Figura 68 - Cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para o produto da fotocálise entre metanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, 1% de P25, agitação magnética, 60 °C, 120 min de reação: **a)** sem utilizar o padrão interno C19:0 e **b)** utilizando o padrão interno C19:0. **Fonte:** Próprio autor.

Após a adição do padrão interno refez-se as análises, em triplicata, utilizando 1% de P25, 120 min de reação, tanto a temperatura ambiente, quanto a 60 °C, Figura 68b. E observou-se que em ambos os casos, temperatura ambiente e 60 °C, os cromatogramas gerados foram semelhantes, apresentando valores de conversão de biodiesel de 3,4%, nas três análises realizadas, para cada temperatura. O pico intenso em aproximadamente 18,5 min observado no cromatograma, Figura 68b, é referente ao C19:0 adicionado.

Portanto, é possível a produção de biodiesel por fotocatalise utilizando metanol. Verificou-se nesse trabalho que os buracos eletrônicos são os principais responsáveis pela descoloração da Rodamina B utilizando-se fotocatalisadores à base de Ti^{4+} , e sabe-se que os buracos conseguem capturar um elétron da água, gerando um cátion (H^+) e um radical hidroxila (OH^*). Se o buraco também for a espécie que mais contribui na produção de biodiesel, o buraco capturaria um elétron da hidroxila do álcool, rompendo a ligação oxigênio-hidrogênio, gerando o cátion H^+ e um radical, metoxi no caso do metanol ou etoxi no caso do etanol. Como o pka da água (15,7) é semelhante tanto ao pka do etanol (15,9) quanto do metanol (15,5) a dificuldade em capturar o elétron dos álcoois é semelhante ao da água, pois possuem acidez semelhantes, entretanto o metanol é um pouco mais ácido que o etanol, variação de pka de 0,4, isso poderia explicar a maior reatividade do metanol em relação ao etanol.

Conclui-se que é possível converter 3,4% de óleo de soja em biodiesel por fotocatalise utilizando relação de 12:1, em massa, de metanol:óleo de soja, 1% de P25 como fotocatalisador, agitação magnética, temperatura ambiente ou 60 °C e tempo de reação de 120 min.

4.7.4. Obtenção de biodiesel: alteração na relação MeOH:Óleo.

Propôs-se nova alteração, agora na relação metanol:óleo, antes era 12:1 em massa, o que dava aproximadamente 327 mols de metanol para 1 mol de óleo. A relação estequiométrica de transesterificação é um mol de óleo para três mols de metanol, esse excesso de reagente foi utilizado com a finalidade de deslocar a reação de equilíbrio no sentido dos produtos, entretanto, é provável que esse

excesso de metanol dificultou a interação entre os reagentes. Apesar do mecanismo de produção de biodiesel via fotocatalise não estar bem estabelecido, sabe-se que a reação por fotocatalise é radicalar, e acredita-se que o radical gerado, radical metóxi, $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, não conseguiu reagir com o óleo, devido à baixa concentração de óleo no meio reacional. Por isso propôs-se novas relações metanol:óleo, em mol, para os próximos ensaios, baseado em estudos de catálise heterogênea de produção de biodiesel (Mohamad *et al.* 2017, Liu *et al.* 2012, Alsharifi *et al.* 2017 e Shaheen *et al.*, 2018).

Os novos ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando P25 como fotocatalisador, temperatura de 60 °C, tempo de reação de 120 min e variou-se a relação, entre metanol e óleo. Todas as amostras geradas foram analisadas, em duplicata, por cromatografia gasosa, utilizando o padrão interno C19:0, Figura 69.

A Figura 69 ilustra os cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocatalise entre metanol:óleo de soja na proporção 18:1 em mol, utilizando 0,01% de P25 como fotocatalisador, tempo de reação de 120 min e temperatura de 60 °C. Os cromatogramas das amostras cujas fotocatalises foram realizadas utilizando diferentes relações metanol/óleo e diferente concentração de P25 foram semelhantes aos cromatogramas apresentados na Figura 69.

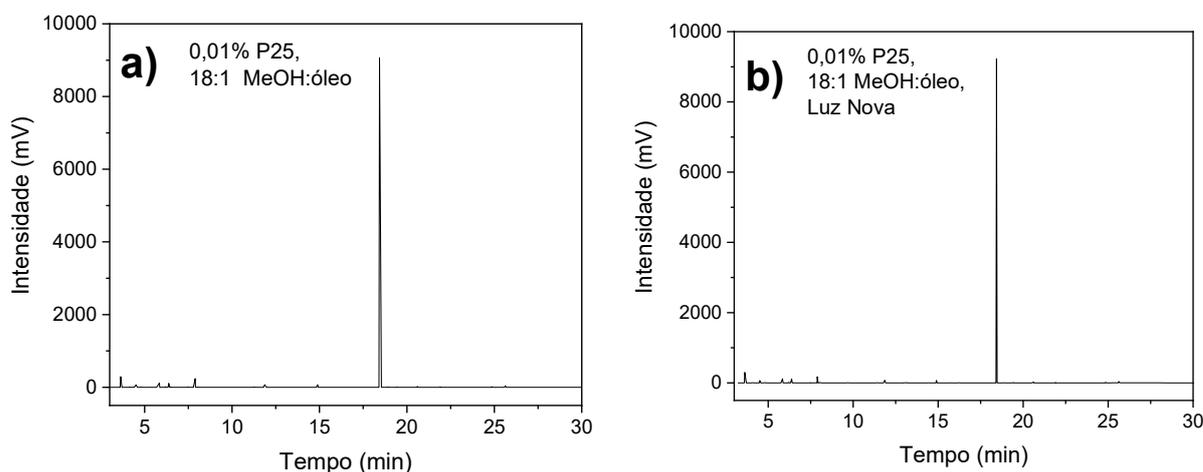


Figura 69 - Cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocatalise entre metanol:óleo de soja na proporção 18:1 em mol, utilizando 0,01% de P25 como fotocatalisador, agitação magnética, tempo de reação de 120 min e temperatura de 60 °C: **a)** luz UV em uso e **b)** luz UV nova. **Fonte:** Próprio autor.

A primeira análise realizada após a alteração da relação metanol/óleo, foi utilizando 9:1, em mol, de metanol:óleo, 0,1%, da massa de óleo, de P25 (Shaheen *et al.* 2018, Mohamad *et al.* 2017). Entretanto a conversão de biodiesel foi apenas 3,6%. Como agora a quantidade de óleo utilizada é consideravelmente superior a que vinha sendo utilizada, 0,1%, da massa de óleo, de P25 representa uma grande quantidade de catalisador (0,2090 g de P25 em 200 mL de reagentes), deixando o meio reacional turvo, dificultando a passagem da luz UV utilizada no experimento, só ativando o fotocatalisador na região mais próxima à luz. Como a ação do fotocatalisador depende da energia luminosa, decidiu-se diminuir a quantidade de fotocatalisador, para 0,1 g de fotocatalisador por litro de reagente, ou seja, 0,0200g de P25 em 200 mL de reagentes. Repetiu-se o experimento alterando apenas a quantidade de catalisador, que passou de 0,2090 g para 0,0200 g, um decréscimo de aproximadamente 10 vezes. Entretanto não houve alteração no resultado, continuou convertendo apenas 3,6% de óleo em biodiesel.

Novas análises foram feitas utilizando 18:1 e 30:1, em mol, de metanol:óleo e 0,0200 g de P25. E novamente o valor de conversão de biodiesel foram os mesmos, 3,6%. Cogitou-se da lâmpada ter perdido sua intensidade luminosa devido ao longo tempo de utilização e por isso trocou-se a lâmpada UV e repetiu-se a análise 18:1, Figura 69b. A substituição da lâmpada gerou uma pequena melhora de 3,6% para 3,9% de conversão de biodiesel. Ou seja, a obtenção de biodiesel por fotocatalise utilizando P25 como fotocatalisador é pequena, não sendo indicada sua aplicação comercial em larga escala.

4.7.5. Fotoatividade dos catalisadores na obtenção de biodiesel.

Foram realizados ensaios de fotocatalise, utilizando CaO (Comercial), CaO (Pechini), TiO₂, SrTiO₃, heteroestruturas de TiO₂/SrTiO₃ e CaO/SrTiO₃, TiO₂+CaO obtida por mistura de óxidos e branco (sem fotocatalisador). As amostras geradas foram analisadas, em duplicata, por CG, Figura 70.

A Figura 70 ilustra os cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para o produto da fotocálise entre metanol:óleo de soja na proporção 30:1 em mol, utilizando 0,1% de fotocatalisador, tempo de reação de 120 min, temperatura de 60 °C. Os cromatogramas obtidos a partir dos produtos da fotocátalise utilizando diferentes fotocatalisadores foram semelhantes aos cromatogramas apresentados na Figura 70a.

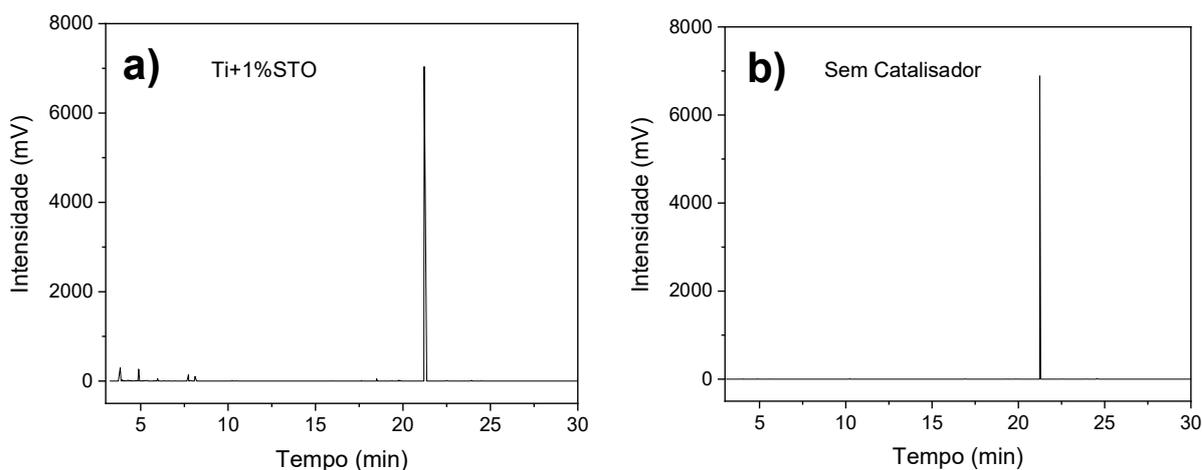


Figura 70 - Cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocálise entre metanol:óleo de soja na proporção 30:1 em mol, tempo de reação de 120 min, temperatura de 60 °C: **a)** 0,1% de Ti+1%STO e **b)** Sem catalisador. **Fonte:** Próprio autor.

A partir dos resultados de CG calculou-se, aplicando a equação (37), a conversão do óleo em biodiesel, por reação de fotocátalise heterogênea, utilizando diferentes fotocatalisadores, e os resultados foram organizados na Tabela 42.

Como observado na Tabela 42, a conversão de óleo em biodiesel variou entre 3,0% e 3,6%, independentemente do fotocatalisador utilizado. Esse resultado indica que a conversão de óleo de soja em biodiesel por fotocátalise heterogênea é possível, porém as concentrações de biodiesel obtidas são baixas, menos de 4%.

Tabela 42 - Conversão de óleo de soja em biodiesel.

Amostras	Conversão de óleo em biodiesel (%)
TiO₂	3,4
SrTiO₃	3,2
Ti+0,5%STO	3,5
Ti+1%STO	3,0
Ti+2%STO	3,2
CaO (Comercial)	3,1
CaO (Pechini)	3,0
Ca+0,5%STO	3,0
Ca+1%STO	3,1
Ca+2%STO	3,6
Ca+5%STO	3,0
Ca+10%STO	3,3
TiO₂+CaO	3,1
Sem catalisador	0,0

Fonte: Próprio autor.

4.7.6. Conversão de Ácidos Graxos Livres (AGL) em biodiesel

A próxima etapa foi analisar a concentração de ácidos graxos livres (AGL) no óleo de soja, antes e após a fotocatalise com P25 e verificar se a obtenção do biodiesel é referente à conversão dos AGL em ésteres metílicos, isto é, biodiesel (Corro *et al.* 2013 e 2017).

A Tabela 43 traz as informações sobre a concentração e a porcentagem de AGL no óleo de soja e no produto da fotocatalise utilizando 0,01% de P25, relação de 18:1 de metanol:óleo antes e após a troca da lâmpada UV.

Tabela 43 - Quantidade de AGL no óleo de soja e no produto da fotocatalise.

Amostras	Concentração de AGL em mol/g de amostra	AGL (%)
Óleo de Soja	$8,6 \times 10^{-6}$	0,24
0,01% P25, 18:1 MeOH:óleo	$4,2 \times 10^{-6}$	0,12
0,01% P25, 18:1 MeOH:óleo LN	$3,9 \times 10^{-6}$	0,11

Fonte: Próprio autor.

Como observado, na Tabela 43, a concentração de AGL no óleo de soja é pequena, $8,6 \times 10^{-6}$ mol/g de óleo. Para fazer os cálculos da porcentagem de AGL, considerou a massa molar do ácido oléico C18:1 (282,47 g/mol). A concentração de $8,6 \times 10^{-6}$ mol de AGL por grama de óleo corresponde a 0,24% da massa do óleo, valor que está de acordo com os padrões nacionais de acidez do óleo de soja refinado (ANVISA, 2004), e após a fotocatalise utilizando 0,01% de P25, relação de 18:1 de metanol:óleo, há uma redução de mais de 50% da concentração inicial de AGL. Este resultado indica que através de fotocatalise heterogênea é possível converter mais de 50% dos AGL em biodiesel. Por outro lado, como o total de biodiesel gerado foi em torno de 3,6%, a maior parte do biodiesel gerado se deu através de reação de transesterificação, transformando o triacilglicerídeo (óleo) em ésteres metílicos (biodiesel). E apenas 0,12% do biodiesel gerado foi devido a reações de esterificações dos AGL se transformando em ésteres metílicos.

4.7.7. Obtenção de biodiesel: Substituição de óleo de soja por óleo de palma e palmiste.

Nesta etapa, substituiu-se o óleo de soja, por óleo de palma e óleo de palmiste. Os experimentos foram realizados utilizando 0,1% da massa de óleo, de catalizador, que corresponde a 0,0808g, uma razão de 30 mol de MeOH : 1 mol de Óleo (Palma ou Palmiste) que equivale a 112,2 mL de MeOH : 87,8 mL de Óleo, a temperatura foi mantida em 60 °C, com agitação magnética e aeração, a reação ocorreu sob luz UV por 120 min. Os experimentos foram realizados utilizando como fotocatalisadores os óxidos comerciais P25 e CaO, e as heteroestruturas mais fotoativas na descoloração da RhB: Ti+0,5%STO, Ca+2%STO e Ca+10%CTO_600°C, além de um ensaio em branco, isto é, sem catalisador. Os experimentos foram realizados em triplicata, tanto utilizando óleo de palma, quanto óleo de palmiste, e os produtos das fotocátalises foram analisados por CG. Na Figura 71 estão ilustrados os cromatogramas da amostra Ca+10%CTO_600°C utilizando óleo de palmiste e o branco utilizando óleo de palma.

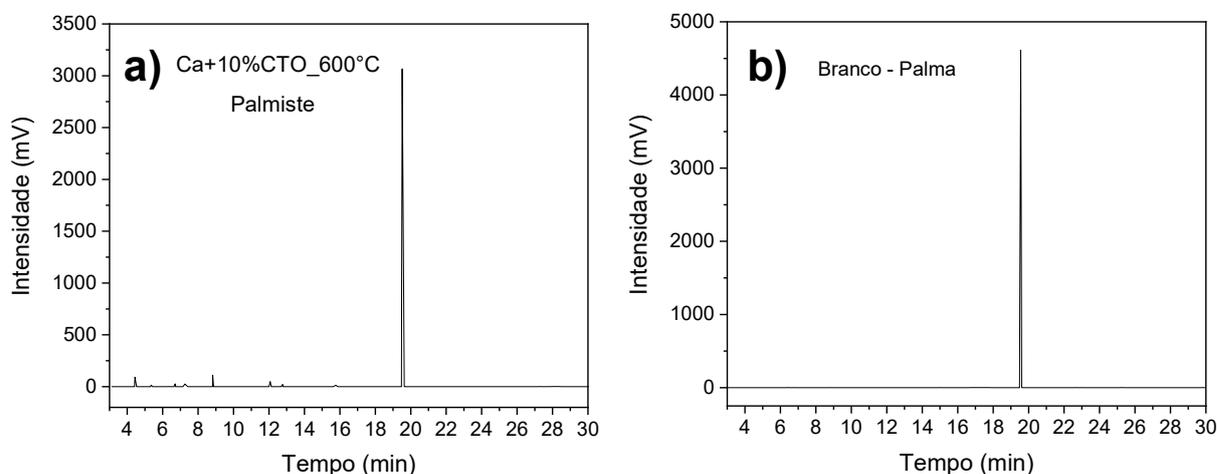


Figura 71 - Cromatogramas obtidos por CG para os produtos da fotocátalise: **a)** Ca+10%CTO_600°C e óleo de palmiste e **b)** Sem catalisador e óleo de palma. **Fonte:** Próprio autor.

Os cromatogramas das demais amostras que utilizaram os fotocatalisadores foram semelhantes aos da Figura 71a, independente do fotocatalisador ou do óleo utilizado. O cromatograma da amostra em branco utilizando óleo de palmiste foi semelhante ao branco utilizando óleo de palma, Figura 71b. A partir dos cromatogramas obtidos, calculou-se a porcentagem de biodiesel utilizando a equação (37), que foram organizados na Tabela 44.

Tabela 44 - Porcentagem de conversão de óleo de palma e palmiste em biodiesel.

Amostras	Conversão de óleo de palma em biodiesel (%)	Conversão de óleo de palmiste em biodiesel (%)
P25	3,4	3,8
CaO	3,3	4,6
Ti+0,5%STO	3,4	3,9
Ca+2%STO	3,8	4,0
Ca+10%CTO_600°C	3,6	4,8
Branco	0,0	0,0

Fonte: Próprio autor.

Como observado, Tabela 44, a conversão de óleo de palma e palmiste em biodiesel foi semelhante aos experimentos fotocatalíticos utilizando óleo de soja. A média de transesterificação quando se utilizou óleo de soja foi de aproximadamente 3,2%, ao se utilizar óleo palma a média foi de 3,5% e com óleo de palmiste foi de 4,2%. Portanto os resultados apontam que a conversão de óleo em biodiesel foi maior utilizando-se óleo de palmiste, seguido pelo óleo de palma e a menor conversão se deu utilizando óleo de soja.

Para verificar se a maior produtividade do óleo de palmiste está relacionada ao tamanho da cadeia carbônica dos triacilglicerídeos, os óleos de palma e palmiste tiveram suas composições químicas analisadas por CG, e os resultados organizado na Tabela 45.

Tabela 45 - Análise composicional dos óleos de palma e palmiste.

Ácido graxo identificado	Palmiste (%AG)	Palma (%AG)	Ácido graxo identificado	Palmiste (%AG)	Palma (%AG)
C4:0	4,44	0,30	C18:2n6C	7,11	11,67
C6:0	0,00	0,00	C20:0	0,16	0,33
C8:0	1,74	0,00	C18:3n6	0,01	0,00
C10:0	2,09	0,00	C20:1	0,12	0,15
C11:0	0,00	0,00	C18:3n3	0,00	0,26
C12:0	41,07	0,52	C21:0	0,00	0,00
C13:0	0,00	0,00	C20:2n6	0,00	0,00
C14:0	14,49	0,53	C22:0	0,07	0,15
C14:1	0,00	0,00	C20:3n6	0,00	0,00
C15:0	0,00	0,00	C22:1n9	0,00	0,00
C15:1	0,00	0,00	C20:3n3	0,00	0,00
C16:0	8,64	28,00	C20:4n6	0,00	0,00
C16:1	0,00	0,10	C23:0	0,00	0,00
C17:0	0,00	0,08	C22:2n6	0,00	0,00
C17:1	0,00	0,00	C24:0	0,06	0,11
C18:0	2,43	7,05	C20:5n3	0,00	0,00
C18:1n9T	0,03	5,31	C24:1	0,00	0,00
C18:1n9C	17,53	45,43	C22:6n3	0,00	0,00
C18:2n6T	0,00	0,00	Total	100,00	100,00

Fonte: Próprio autor.

Como observado na análise composicional dos óleos, o óleo de palma possui menos de 1,5% de ácidos graxos (AG) com menos de 16 carbonos. Enquanto o óleo de palmiste possui mais de 63% de AG com menos de 16 carbonos, com quase 5%

de C4:0. Esse resultado aliado à conversão de óleo em biodiesel, indicam que os triacilglicerídeos de cadeias curtas são mais fáceis de sofrerem reações de transesterificação utilizando fotocatalise heterogênea, do que os de cadeias longas.

Para confirmar os resultados de transesterificação, as amostras em branco e com catalisador Ca+10%CTO_600°C, utilizando óleo de palma e palmiste, foram analisadas por CG nas mesmas condições da análise composicional de óleo, Tabela 5, e os cromatogramas gerados são apresentados na Figura 72.

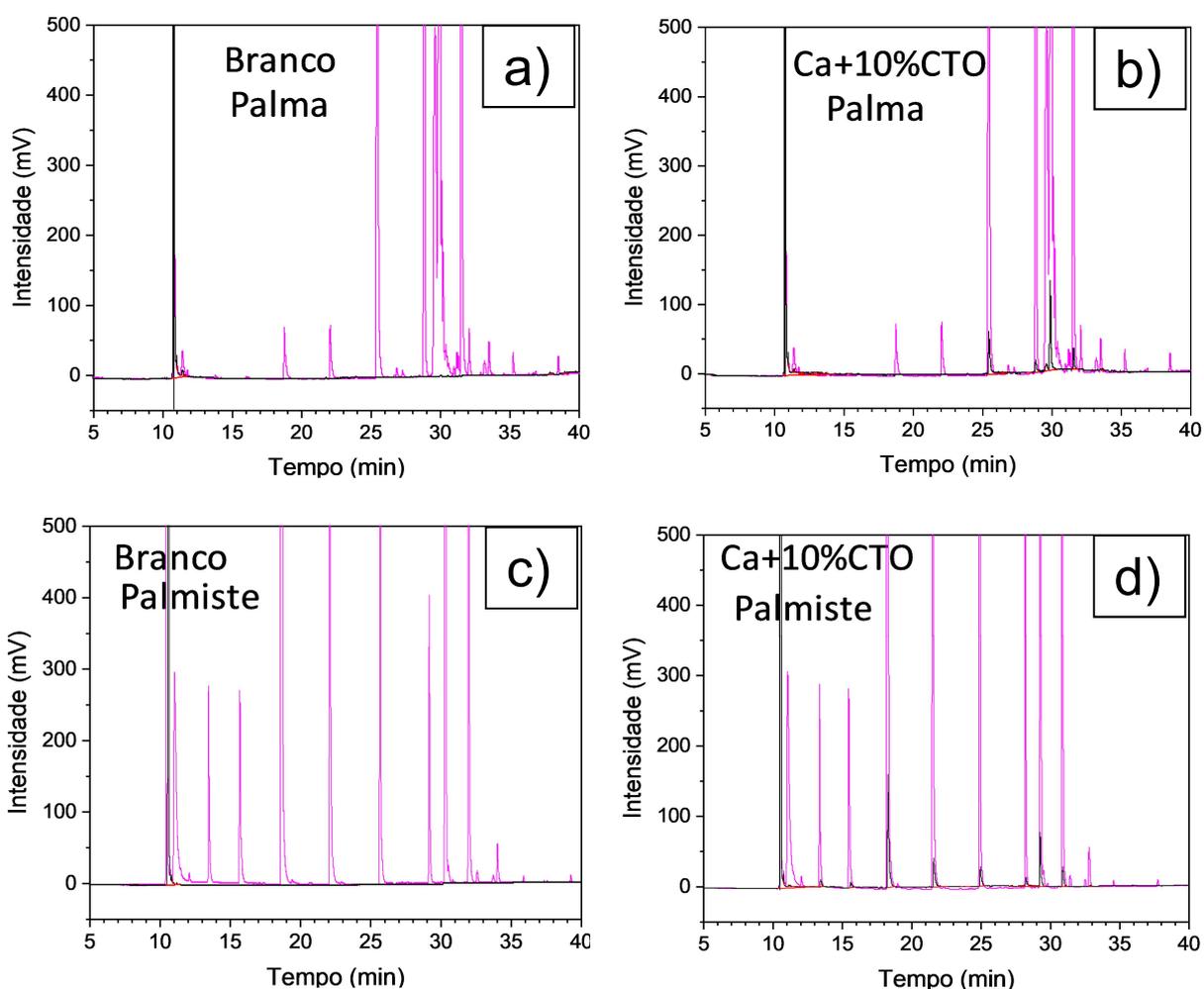


Figura 72 - Análise composicional dos óleos comparadas aos produtos da fotocatalise em branco e utilizando o catalisador Ca+10%CTO: **a)** branco – palma; **b)** Ca+10%CTO_600°C – palma; **c)** branco – palmiste; **d)** Ca+10%CTO_600°C – palmiste. **Fonte:** Próprio autor.

Os cromatogramas em rosa são referentes ao óleo de palma, Figura 72a e 72b, e óleo de palmiste, Figura 72c e 72d, que sofreram transesterificação total, por catálise homogênea. E os cromatogramas em preto são referentes à obtenção de biodiesel por fotocatalise heterogênea utilizando $\text{Ca}+10\%\text{CTO}_600^\circ\text{C}$, Figuras 72b e 72d e apenas luz UV, sem catalisador, Figura 72a e 72c. Observa-se nos cromatogramas da Figura 72 que realmente as análises em branco, utilizando óleo de palma ou palmiste, não geraram ésteres metílicos, enquanto ao se utilizar o fotocatalisador $\text{Ca}+10\%\text{CTO}_600^\circ\text{C}$ houve reação de transesterificação, isto é, formação de biodiesel. E que a maior conversão de óleo de palmiste em biodiesel, foi verificado em menores tempos de retenção, confirmando que a maior taxa de conversão do óleo de palmiste em biodiesel se dá em triacilglicerídeos de cadeia curta. Portanto conclui-se que apesar das pequenas concentrações obtidas, é possível gerar biodiesel por fotocatalise heterogênea.

4.7.8. Proposta de reação de formação do biodiesel

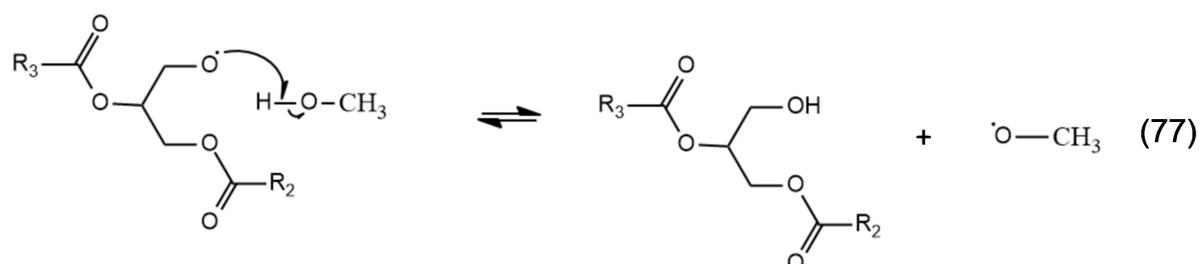
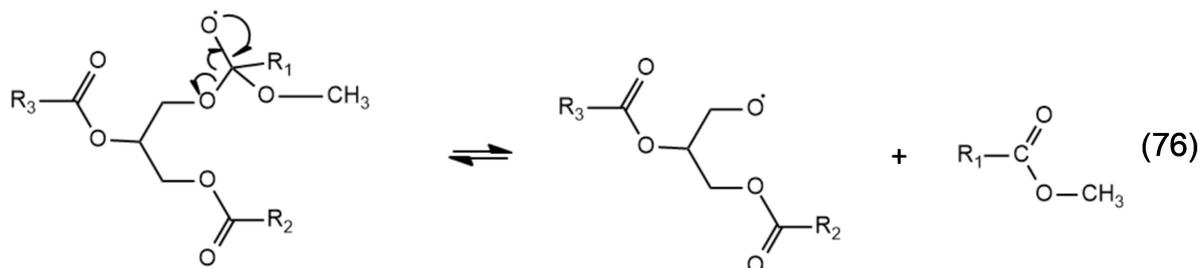
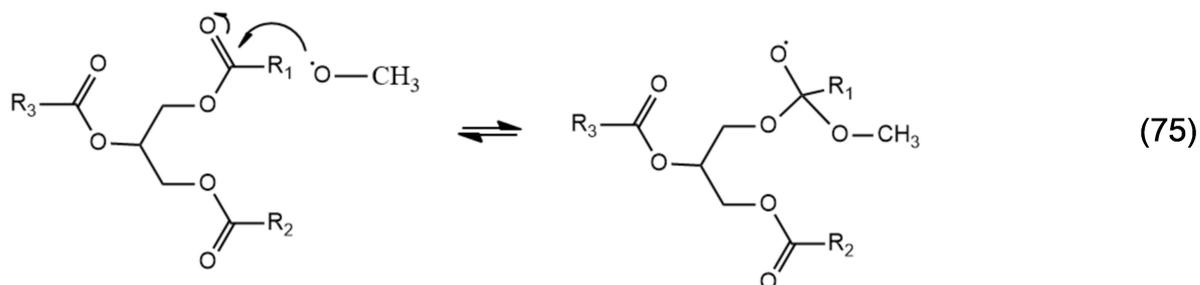
Como demonstrado, é possível a formação de biodiesel via reação de transesterificação por fotocatalise heterogênea. O mecanismo de reação na formação de biodiesel por fotocatalise é proposto nas equações (73) a (85).

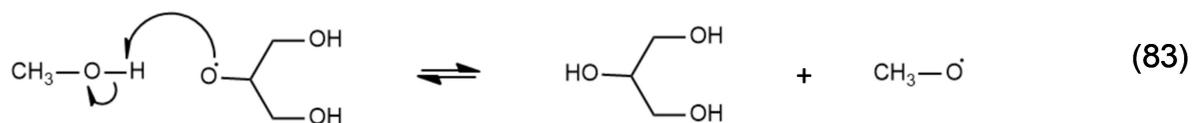
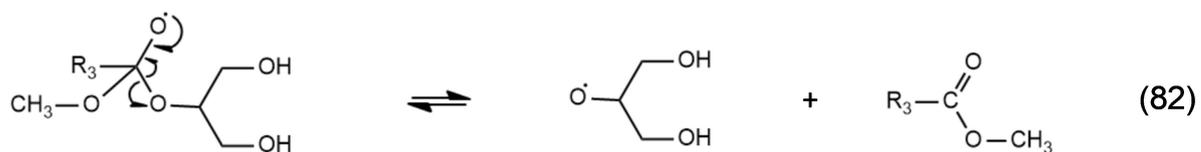
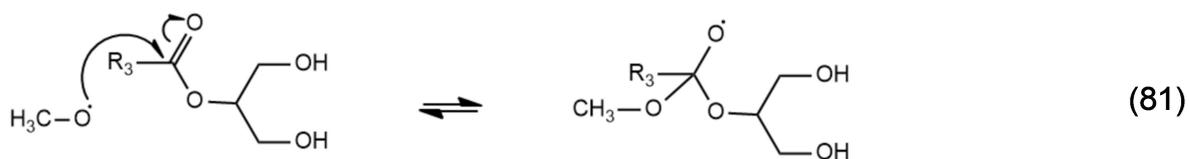
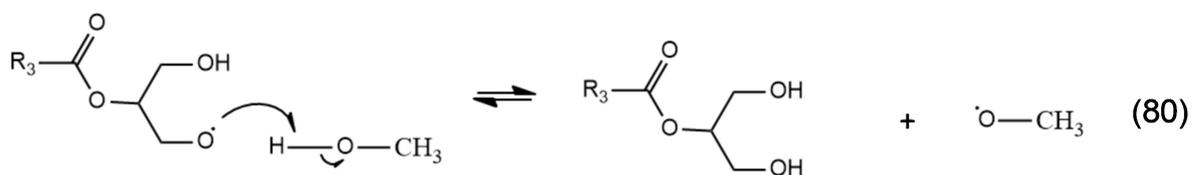
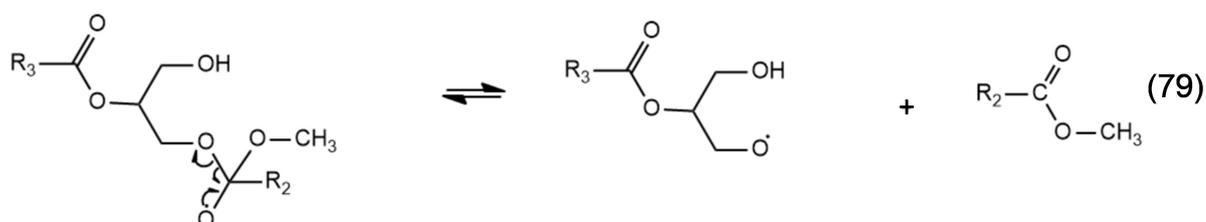
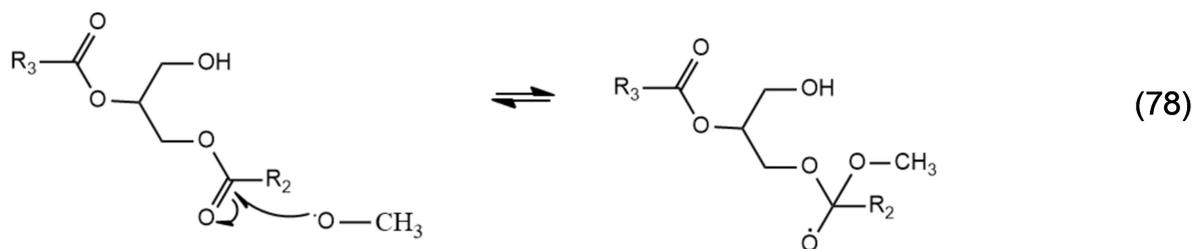
O catalisador ao receber energia igual ou superior à sua energia de *band gap* gera um par de éxciton, um buraco eletrônico na banda de valência e um elétron fotoexcitado na banda de condução, equação (73). O buraco eletrônico é capaz de capturar um elétron da ligação oxigênio-hidrogênio de álcoois de cadeia curta, metanol (Wang *et al.*, 2004) e etanol (Nosaka, *et al.*, 2003) formando os seus respectivos radicais alcóxi, metóxi e etóxi e um íon H^+ , equação (74).

O radical formado, no caso metóxi, ataca a ligação pi da carbonila do éster do triacilglicerídeo, rompendo a ligação do carbono sp^2 e formando um composto intermediário através da formação de uma nova ligação, o carbono passa a ter configuração sp^3 e o oxigênio da antiga carbonila torna-se radicalar, equação (75). Em seguida há um rearranjo da molécula com o rompimento da ligação carbono-oxigênio do triacilglicerídeo, reestabelecendo a dupla ligação da carbonila, formando um éster metílico (biodiesel) e um diglicerídeo radicalar, equação (76). O diglicerídeo

radicalar ataca uma molécula de metanol capturando um átomo de hidrogênio, formando o primeiro grupo hidroxila do glicerol que será formado, gerando também um novo radical metóxi, equação (77). Os mecanismos descritos nas equações (75), (76) e (77) se repetirão mais duas vezes, equações (78), (79), (80), (81), (82) e (83), até formar três moléculas de ésteres metílicos (biodiesel) e uma molécula propano-1,2,3-triol (glicerol).

Na equação (73) é foto gerado um elétron na banda de valência do catalisador, que é capturado pelo radical metóxi, encerrando a reação em cadeia radicalar, formando o íon metóxido, equação (84). E por fim o íon metóxido reage com o íon H^+ , gerado na equação (74), formando o metanol, encerrando a reação, equação (85).





5. CONCLUSÃO

As heteroestruturas obtidas a base de SrTiO₃, TiO₂ e CaO geraram defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio, na rede cristalina que atuaram na separação dos portadores de carga, aumentando o tempo de recombinação entre o elétron fotogerado e o buraco eletrônico, melhorando a fotoatividade em relação aos fotocatalisadores puros tanto na descoloração da Rodamina B quanto na obtenção de biodiesel.

5.1. Conclusões parciais:

Foi possível sintetizar por método sol-gel heteroestruturas entre o TiO₂ e o SrTiO₃. Essas heteroestruturas com concentração igual ou inferior a 1% de SrTiO₃ são mais fotoativas que seus precursores, reduzindo o tempo de meia vida em até 58,5%. O buraco eletrônico foi a espécie fotogerada mais ativa na descoloração da RhB, utilizando fotocatalisadores à base de Ti⁴⁺.

As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ são constituídas por partículas de tamanhos uniformes, com morfologia esférica, e a diminuição da concentração de SrTiO₃ nas heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ provocou uma diminuição do tamanho médio de partículas, e conseqüentemente um aumento na área específica e conseqüentemente uma melhora na atividade fotocatalítica do material.

O TiO₂ (Pechini) apresentou 60% de Anatase e 40% de Rutilo. As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃, apresentaram apenas a fase Anatase e constituição cristalina semelhantes. As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ apresentaram valores de *band gap* semelhantes ao TiO₂, aproximadamente 3,0 eV.

Na superfície das amostras verificou-se a presença das espécies Ti⁴⁺, Sr²⁺ e O²⁻, além de carbonatos e hidroxilas. Apesar do TiO₂ ter apresentado maior teor de hidroxilas, a heteroestrutura apresentou maior fotoatividade, devido aos defeitos gerados.

Dentre as heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$, a mais fotoativa, $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, foi a que apresentou maior concentração de vacâncias de oxigênio monoionizadas. Quanto maior a concentração de vacâncias monoionizadas, maior a fotoatividade do material.

A diminuição da concentração de SrTiO_3 nas heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ provocou um aumento na área específica e gerou defeitos que atuaram na separação dos portadores de carga. A associação da elevada área específica a eficiente separação das espécies fotogeradas resultou no bom desempenho do fotocatalisador.

Foi possível sintetizar heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ por rota sol-gel. As heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ se mostraram mais fotoativas que seus precursores, CaO e SrTiO_3 , reduzindo o tempo de meia vida em até 57%.

As heteroestruturas não possuem morfologia bem definida, entretanto suas partículas se assemelham a esferas. Há variação no tamanho das partículas, que se encontram agregadas formando grandes aglomerados.

Até 1% de SrTiO_3 , as heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ apresentaram dois valores de *band gap*, e acima de 1% apenas um valor, 3,2 eV. Durante a síntese das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ houve a formação de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que apresentaram comportamento dielétrico, impossibilitando o cálculo de energia de *band gap* por análise de UV/Vis/NIR DRS. Apesar do CaO (Pechini), rico em CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, apresentar comportamento dielétrico, verificou-se que sua atividade é fotocatalítica, isto é, depende da ação da luz.

Na superfície da heteroestrutura $\text{Ca}+2\%\text{STO}$ verificou-se a presença das espécies químicas Ca^{2+} , O^{2-} , Ti^{4+} e Sr^{2+} , além da presença de carbonato e vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio monoionizada são os defeitos mais eficientes na separação dos portadores de carga, quanto maior a concentração desse tipo de defeito, maior a fotoatividade do catalisador.

A síntese de heteroestruturas à base de Ca^{2+} geraram CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mesmo utilizando fluxo contínuo de ar. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico do catalisador, menor a concentração de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formados. Elevadas concentrações de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuem a fotoatividade do material, entretanto a ausência destes compostos não garantiram uma boa fotoatividade.

Não foi possível obter, pelo método utilizado, heteroestruturas CaO/TiO₂, pois a adição de uma solução de Ti⁴⁺ a suspensão de CaO gera CaTiO₃. E quanto maior a temperatura do tratamento térmico dado ao catalisador, maior a concentração de CaTiO₃ cristalino formada.

Nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C, quanto menor a concentração de CaTiO₃ maior a fotoatividade. Nas amostras tratadas a 600 °C, a mais fotoativa foi a Ca+10%CTO. As amostras tratadas a 600 °C possuem maior atividade fotocatalítica que as tratadas a 500 °C. E o radical superóxido foi a espécie fotogerada mais ativa na descoloração da RhB, utilizando fotocatalisadores à base de Ca²⁺.

As heteroestruturas CaO/CaTiO₃ apresentaram *band gap* direto, com valores entre 3,5 a 4,2 eV. O aumento da concentração de CaTiO₃ diminuiu o valor de energia de *band gap*. O tratamento térmico recebido (500 °C ou 600 °C) não alterou significativamente o valor do *band gap*.

As partículas das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ não apresentaram morfologia definida, porém se assemelham a esferas. O aumento da concentração de CaTiO₃ provocou um decréscimo no tamanho das partículas. Na superfície da heteroestrutura Ca+10%CTO estão presentes as espécies: Ca²⁺, Ti⁴⁺ e O²⁻, carbonatos e vacâncias de oxigênio.

Nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C, a diminuição da concentração de CaTiO₃, provocou um aumento das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas na região do verde, aumentando a fotoatividade. Vacâncias de oxigênio na região do verde são mais efetivas na separação de cargas que as vacâncias na região do vermelho.

Nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C, ao aumentar a concentração de CaTiO₃, até 10%, aumentaram as vacâncias de oxigênio monoionizadas, aumentando a atividade fotocatalítica do material.

Quando se compara os defeitos gerados nas heteroestruturas – V_O^{*} (banda no azul), V_O^{**} (bandas no verde e vermelho) e distorção de rede cristalina (banda no

infravermelho) – os defeitos que apresentaram maior energia de recombinação dos portadores de carga foram os mais eficientes no processo de fotocatalise heterogênea.

As melhores condições para obtenção do biodiesel foi utilizando 0,1% da massa de óleo, de catalisador, uma razão de 30 mol de metanol para 1 mol de óleo (soja, palma ou palmiste), volume reacional de 200 ml, temperatura de 60 °C, com agitação magnética e aeração, sob luz UV por 120 min. Nessas condições foi possível obter concentrações de biodiesel até 4,9%. Em relação ao óleo utilizado, a ordem decrescente de produção de biodiesel foi: palmiste > palma > soja. Dentre os fotocatalisadores testados, a heteroestrutura $\text{Ca}+10\%\text{CTO}_{600^\circ\text{C}}$ foi a mais fotoativa. Os fotocatalisadores converteram 50% dos ácidos graxos livres presentes no óleo de soja em biodiesel. E foi proposto um mecanismo de reação para a produção de biodiesel por fotocatalise heterogênea.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Fazer refinamento das estruturas cristalinas das heteroestruturas utilizando o método de Rietveld para:
 - Verificar se além da formação das heteroestruturas, houve deformação na rede cristalina que indique que possa estar formando solução sólida, substitucional ou intersticial.
 - Calcular o tamanho de cristalito das amostras que contém Ca^{2+} em sua composição, pois não foi possível calcular a área específica por B.E.T.;
- Realizar estudo teórico por DFT para as heteroestruturas à base de Ca^{2+} a fim de confirmar o tipo de *band gap* - direto ou indireto - dos materiais.
- Testar a fotoatividade das heteroestruturas utilizando luz solar como fonte de iluminação.
- Obter biodiesel por fotocatalise heterogênea a partir de ácidos graxos livres.
- Produzir heteroestruturas CaO/TiO_2 por rota sol-gel, utilizando uma suspensão de TiO_2 nanométrico (P25), adicionando uma solução de Ca^{2+} e:
 - Realizar caracterização microestrutural, eletrônica e ótica da heteroestrutura;
 - Testar sua atividade fotocatalítica na descoloração de corantes e produção de biodiesel.
- Produzir heteroestruturas ternárias, partindo de uma suspensão $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ e acrescentar uma solução de Ca^{2+} .
 - Realizar caracterização microestrutural, eletrônica e ótica da heteroestrutura;
 - Testar sua atividade fotocatalítica na descoloração de corantes e produção de biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

- ABAZOVIC, N. D. et al. Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25366-25370, dec. 2006.
- ABBAS, S. J. et al. A catalytic approach to synthesis of PLP analogs and other environmental protocols in a single handed CaO/TiO₂ green nanoparticle. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 210, p. 276-289, aug. 2017.
- AIERKEN, Y. et al. Portlandite crystal: Bulk, bilayer, and monolayer structures. **Physical Review B**, v. 91, n. 24, p 245413-1 - 245413-8, jun. 2015.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, set.-out. 2002.
- AMORESI, R. A. C. et al. Electrosteric colloidal stabilization for obtaining SrTiO₃/TiO₂ heterojunction: Microstructural evolution in the interface and photonics properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1621-1631, apr. 2018.
- ANICETE-SANTOS, M. et al. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, may 2006.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Consulta Pública nº 85, de 13 de dezembro de 2004**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>. Acesso em 06 ago 2019.
- AO, C. H.; LEE, S. C. Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 161, n. 2-3, p. 131-140, jan. 2004.
- AVELLANEDA, F.; SALVADO, J. Continuous transesterification of biodiesel in a helicoidal reactor using recycled oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 83-91, jan. 2011.
- BAI, S. L. et al. Synthesis of SnO₂-CuO heterojunction using electrospinning and application in detecting of CO. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 226, p. 96-103, apr. 2016.
- BALACHANDRAN, U.; ODEKIRK, B.; EROR, N. G. Electrical-conductivity in calcium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 185-194, feb. 1982.
- BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review. **Resources Conservation and Recycling**, v. 53, n. 9, p. 490-497, jul. 2009.
- BAO, M. et al. Plate-like p-n heterogeneous NiO/WO₃ nanocomposites for high performance room temperature NO₂ sensors. **Nanoscale**, v. 6, n. 8, p. 4063-4066, jan. 2014.
- BARBOSA L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho: Na Caracterização de Compostos Orgânicos**. 1ª ed. São Paulo: UFV, 2013. 189 p.

BATHLA, A.; SINGLA, D.; PAL, B. Highly efficient CaCO₃-CaO extracted from tap water distillation for effective adsorption and photocatalytic degradation of malachite green dye. **Materials Research Bulletin**, v. 116, p. 1-7, aug. 2019.

BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3275-3286, sep. 2011.

BAUR, E.; NEUWEILER, C. On the photolytic formation of hydroperoxide. **Helvetica Chimica Acta**, v. 10, p. 901-907, 1927.

BAUR, E.; PERRET, A. On the action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. **Helvetica Chimica Acta**, v. 7, p. 910-915, 1924.

BERGAMIN H. F. et al. **Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP. 2010. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4275863/mod_resource/content/1/Apostila-espectrofotometria.pdf. Acesso em: 24 jul. 2019.

BERGER, T. et al. Charge trapping and photoadsorption of O² on dehydroxylated TiO₂ nanocrystals - An electron paramagnetic resonance study. **Chemphyschem**, v. 6, n. 10, p. 2104-2112, oct. 2005.

BLAKE D.M., **Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air**, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, May 1994. Disponível em: https://www.nrel.gov/transportation/assets/pdfs/water_air.pdf. Acesso em: 24 jul. 2019.

BLANCO-GALVEZ, J.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALATO-RODRIGUEZ, S. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. **Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme**, v. 129, n. 1, p. 4-15, feb. 2007.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1st ed. Berlin: Springer, 1994. 233 p.

BOEHM, H. P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal-oxide surfaces. **Discussions of the Faraday Society**, n. 52, p. 264- 275, jun. 1971.

BROWN T. L. et al. **Química: a ciência central**. 13^a ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016. 1216 p.

BULLARD, J. W.; CIMA, M. J. Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p. 10264-10271, nov. 2006.

BUZZETTI, L.; CRISENZA, G. E. M.; MELCHIORRE, P. Mechanistic Studies in Photocatalysis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 58, n. 12, p. 3730-3747, mar. 2019.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 3^a ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2017. 448 p.

- CHA, B. J. et al. Hydrophilic surface modification of TiO₂ to produce a highly sustainable photocatalyst for outdoor air purification. **Applied Surface Science**, v. 479, p. 31-38, jun. 2019.
- CHEN, F. et al. Photocatalytic performance of a visible light TiO₂ photocatalyst prepared by a surface chemical modification process. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1510-1513, jun. 2009.
- CICHETTO, L. et al. Influence of substrate on structural and transport properties of LaNiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. **Aip Advances**, v. 7, n. 2, feb. 2017.
- COLETO, U. et al. An approach for photodegradation mechanism at TiO₂/SrTiO₃ interface. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 29, n. 23, p. 20329-20338, dec. 2018.
- COLETO, U. et al. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO₃ heterojunctions. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15244-15251, aug. 2019.
- CORRO, G. et al. Biodiesel and fossil-fuel diesel soot oxidation activities of Ag/CeO₂ catalyst. **Fuel**, v. 250, p. 17-26, aug. 2019.
- CORRO, G. et al. Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr⁶⁺ and Cr³⁺ moieties. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 203, p. 43-52, apr. 2017.
- CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 129, p. 39-47, jan. 2013.
- COSTA, S. N. et al. DFT Calculations with van der Waals Interactions of Hydrated Calcium Carbonate Crystals CaCO₃ center dot (H₂O, 6H₂O): Structural, Electronic, Optical, and Vibrational Properties. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 28, p. 5752-5765, jul. 2016.
- CUI, L. et al. Judd-Ofelt analysis, photoluminescence and photocatalytic properties of core-shell SiO₂@TiO₂:Eu³⁺ nanospheres with different diameters. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 162-171, dec. 2018.
- DAI, X. P. et al. Polarity on adsorption and photocatalytic performances of N-GR/TiO₂ towards gaseous acetaldehyde and ethylene. **Applied Surface Science**, v. 485, p. 255-265, aug. 2019.
- DAIMON, T.; NOSAKA, Y. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 11, p. 4420-4424, mar. 2007.

- DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 13, p. 2093-2109, aug. 2003.
- DEVARAJ, K. et al. Study on effectiveness of activated calcium oxide in pilot plant biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 18-26, jul. 2019.
- DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO₂ (110) surfaces. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 16, oct. 2006.
- DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 3, p. 492-495, mar. 1992.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, jan. 2003.
- DROZDZ, E.; KOLEZYNSKI, A. The structure, electrical properties and chemical stability of porous Nb-doped SrTiO₃ - experimental and theoretical studies. **Rsc Advances**, v. 7, n. 46, p. 28898-28908, jun. 2017.
- DUAN, Z. F. et al. Non-UV activated superhydrophilicity of patterned Fe-doped TiO₂ film for anti-fogging and photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 165-173, sep. 2018.
- EVONIK **History of the former degussa AG**, 2007. Disponível em: <https://history.evonik.com/sites/geschichte/en/predecessor-companies/degussa/>. Acesso em: 31/07/2019.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, jan.-feb. 1993.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous-solutions at semiconductor powders. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 1484-1488, jul. 1977a.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous-solutions at TiO₂ powder. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 1, p. 303-304, jan. 1977b.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Semiconductor electrodes. 12. photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystallineTiO₂ electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 14, p. 4667-4675, jun. 1977c.
- FREITAS, D. G. et al. A. Caracterização estrutural e morfológica da heterojunção SrTiO₃/TiO₂ obtida por método químico. In: Aguilera J. G. e Zuffo A. M. **Ciências Exatas e da Terra e a Dimensão Adquirida através da Evolução Tecnológica**. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, v.1, cap. 9, p. 93-105.

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

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 750-760, may-jun. 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, dec. 2008.

FURUSAWA, T. et al. Methanolysis of rapeseed oil to fatty acid methyl esters using microencapsulated CaO and TiO₂-supported chromium oxide under light irradiation. **Fuel Processing Technology**, v. 140, p. 125-131, dec. 2015.

GARGARI, M. H.; SADRAMELI, S. M. A single-phase transesterification of linseed oil using different co-solvents and hydrogel in the presence of calcium oxide: An optimization study. **Renewable Energy**, v. 139, p. 426-434, aug. 2019.

GHAZALI, S. S. et al. Evaluation of La-Doped CaO Derived from Cockle Shells for Photodegradation of POME. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 14, n. 1, p. 205-218, apr. 2019.

GIOCONDI, J. L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. The origin of photochemical anisotropy in SrTiO₃. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 4, p. 529-533, jul. 2007.

GOMBOTZ, K. et al. MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 9-15, feb. 2012.

GONCALVES, L. P. et al. Self-sterilizing ormosils surfaces based on photo-synthesized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 164, p. 144-154, apr. 2018.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, n. 1, p. 0570-0579, jan. 1938a.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. The mechanism of photosensitisation by solids. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, n. 2, p. 0902-0908, jan. 1938b.

GOVERNO DO BRASIL. **Governo estabelece adição de 27% de etanol na gasolina**. In: Portal Oficial do Governo Federal. Publicado: 05 mar. 2015 e modificado: 22 dez. 2017. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/adicao-de-27-de-etanol-na-gasolina-e-estabelecida-pelo-governo>. Acesso em 19 jul. 2019.

GRELA, M. A.; CORONEL, M. E. J.; COLUSSI, A. J. Quantitative spin-trapping studies of weakly illuminated titanium dioxide sols. Implications for the mechanism of photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 42, p. 16940-16946, oct. 1996.

GRINSHPUN, S. A. et al. Control of aerosol contaminants in indoor air: Combining the particle concentration reduction with microbial inactivation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 2, p. 606-612, jan. 2007.

- HAN, C. et al. Preparation of NiO/TiO₂ p-n heterojunction composites and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel under simulated solar light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 703, p. 530-537, may 2017.
- HAN, J. S. et al. Fabrication of CdSe/CaTiO₃ nanocomposites in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 520-526, nov. 2018.
- HARRISON, R. J.; REDFERN, S. A. The influence of transformation twins on the seismic-frequency elastic and anelastic properties of perovskite: dynamical mechanical analysis of single crystal LaAlO₃. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 134, n. 3-4, p. 253-272, dec. 2002.
- HE, L. D. et al. Review on Applications of Black Phosphorus in Catalysis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 9, p. 5361-5374, sep. 2019.
- HELLER, A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, n. 12, p. 503-508, dec. 1995.
- HO, S. H.; WONG, Y. D.; CHANG, V. W. C. Evaluating the potential of biodiesel (via recycled cooking oil) use in Singapore, an urban city. **Resources Conservation and Recycling**, v. 91, p. 117-124, sep. 2014.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, jan.-feb. 1995.
- HOSSAIN, F. M. et al. Electronic, optical and bonding properties of CaCO₃ calcite. **Solid State Communications**, v. 149, n. 29-30, p. 1201-1203, aug. 2009.
- HÜFNER S., **Photoelectron spectroscopy: principles and applications**. 3rd ed. Berlin: Springer, 2003. 662 p.
- HURUM, D. C. et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 19, p. 4545-4549, may 2003.
- HWANG, S. J.; PETUCCI, C.; RAFTERY, D. In situ solid-state NMR studies of trichloroethylene photocatalysis: Formation and characterization of surface-bound intermediates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 18, p. 4388-4397, may 1998.
- ISHIBASHI, K. et al. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 134, n. 1-2, p. 139-142, jun. 2000.
- ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. **Photocatalytic Titanium Dioxide, ST/STS Series**. Products: Functional Materials: Photocatalytic TiO₂. Disponível em: <https://www.iskweb.co.jp/eng/products/functional05.html>. Acesso em 24 jul. 2019.

JACOBSEN, A. E. Titanium dioxide pigments - correlation between photochemical reactivity and chalking. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 523-526, 1949.

JIA, A. Z. et al. Facile fabrication of sponge-like hierarchically porous Ni₂La-SrTiO₃ templated by in situ generated carbon deposits and the enhanced visible-light photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 19, p. 7409-7418, may 2019.

JILANI, A. et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) investigation of interface diffusion of ZnO/Cu/ZnO multilayer. **Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials**, v. 8, n. 1, p. 27-31, jan.-mar. 2016.

KATO, H.; KUDO, A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 19, p. 5029-5034, may 2002.

KATOH, R.; TAMAKI, Y.; FURUBE, A. Primary photocatalytic reactions in TiO₂ nanoparticles studied by time-resolved laser spectroscopy. **Conference on Solar Hydrogen and Nanotechnology VI, 2011, San Diego, CA**. v. 8109, n. 810900, aug. 2011

KAUR, N. et al. NiO/ZnO nanowire-heterostructures by vapor phase growth for gas sensing. **Proceedings of the 30th Anniversary Eurosensors Conference - Eurosensors 2016**, v. 168, p. 1140-1143, 2016.

KIM, H. et al. Porphyrin dye/TiO₂ entrenched in PET to attain self-cleaning property through visible light photocatalytic activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 7, p. 3655-3671, jul. 2019.

KOUZU, M. et al. Industrial feasibility of powdery CaO catalyst for production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 165, p. 94-101, oct. 2017.

KRAUSE, A. et al. Investigation of band gap and permittivity of the perovskite CaTiO₃ in ultrathin layers. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 48, n. 41, oct. 2015.

KUMAR, R. D.; THANGAPPAN, R.; JAYAVEL, R. Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 101, p. 25-33, feb. 2017.

KURKCU, C.; MERDAN, Z.; YAMCICIER, C. Structural phase transition and electronic properties of CaO under high pressure. **Materials Research Express**, v. 5, n. 12, p. 9, dec. 2018.

KURNARAVEL, V. et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 244, p. 1021-1064, may 2019.

LAKSHMINARAYANA, G. et al. Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of TeO₂-B₂O₃-MoO₃-ZnO-R₂O (R = Li, Na, and K)/MO (M = Mg, Ca, and Pb) glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 799-816, jan. 2017.

- LAPUERTA, M.; FERNANDEZ, J. R.; AGUDELO, J. R. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 731-740, mar. 2008.
- LAWLESS, D.; SERPONE, N.; MEISEL, D. Role of OH[·] radicals and trapped holes in photocatalysis - a pulse-radiolysis study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 13, p. 5166-5170, jun. 1991.
- LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, mar. 2015.
- LEE, H. et al. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, sep. 2003.
- LEI, Y. et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 8, p. 1125-1127, feb. 2001.
- LI, H. H. et al. Design of Pt/t-ZrO₂/g-C₃N₄ efficient photocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 251, p. 305-312, aug. 2019.
- LI, P.; SAKURAGI, K.; MAKINO, H. Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 295-303, oct. 2019.
- LIN, J. J. et al. In situ hydrothermal etching fabrication of CaTiO₃ on TiO₂ nanosheets with heterojunction effects to enhance CO₂ adsorption and photocatalytic reduction. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 2, p. 336-346, jan. 2019.
- LIU, J. W. et al. Structure and Photoluminescence Study of TiO₂ Nanoneedle Texture along Vertically Aligned Carbon Nanofiber Arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17127-17132, nov. 2008.
- LIU, L. J. et al. Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1817-1828, aug. 2012.
- LIU, Y. L. et al. Theoretical insight into the effect of Si-doped sites on the photocatalytic properties of SrTiO₃. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 125, n. 6, jun. 2019.
- LOHMANN, F. Der einfluss des pH auf die elektrischen und chemischen eigenschaften von zinkoxidelektroden. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie**, v. 70, n. 4, p. 428-434, jun. 1966.
- LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, mar. 2004.
- LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515-1 - 023515-11, jul. 2008.

LU, S. H. et al. The influence of humic acid on U (VI) sequestration by calcium titanate. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 598-605, jul. 2019.

LUO, B. C. et al. Electronic structure, optical and dielectric properties of BaTiO₃/CaTiO₃/SrTiO₃ ferroelectric superlattices from first-principles calculations. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 33, p. 8625-8633, jul. 2015.

LUO, C. et al. Photocatalytic CO₂ reduction over SrTiO₃: Correlation between surface structure and activity. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 627-635, jul. 2018.

LUO, Y. D. et al. Interfacial coupling effects in g-C₃N₄/SrTiO₃ nanocomposites with enhanced H₂ evolution under visible light irradiation. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 247, p. 1-9, jun. 2019.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, feb. 2014.

MALISKA A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). 97 p. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em 24 jul. 2019.

MARKHAM, M. C. et al. Oxidation of alcohols catalyzed by zinc oxide and light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 20, p. 5394-5397, oct. 1958.

MARKHAM, M. C.; HANNAN, M. C.; EVANS, S. W. Factors influencing the oxidation of phenols, catalyzed by zinc oxide and light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 3, p. 820-823, feb. 1954.

MARKHAM, M. C.; LAIDLER, K. J. A Kinetic study of photo-oxidations on the surface of zinc oxide in aqueous suspensions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 363-369, mar. 1953.

MARTIN, S. T. et al. Time-resolved microwave conductivity. Part 1. - TiO₂ photoreactivity and size quantization. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 90, n. 21, p. 3315-3322, nov. 1994.

MCLINTOCK, I. S.; RITCHIE, M. Reactions on titanium dioxide - photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, n. 509P, p. 1007-1016, jan. 1965.

MEETHAL, B. N.; RAMANARAYANAN, R.; SWAMINATHAN, S. Surface modification of oxygen-deficient ZnO nanotubes by interstitially incorporated carbon: a superior photocatalytic platform for sustainable water and surface treatments. **Applied Nanoscience**, v. 8, n. 6, p. 1545-1555, aug. 2018.

MENG, L. et al. Controlled synthesis of CaTiO₃:Ln³⁺ nanocrystals for luminescence and photocatalytic hydrogen production. **Rsc Advances**, v. 6, n. 7, p. 5761-5766, jan. 2016.

MERCK Merck steigert nach Zukauf von Sigma-Aldrich Umsatz und Gewinn im ersten Quartal, 2016. Disponível em: <https://www.merckgroup.com/de/news/increase-sales-q1-19-05-2016.html>. Acesso em: 31/072019.

MICIC, O. I. et al. Photoinduced hole transfer from TiO₂ to methanol molecules in aqueous-solution studied by electron-paramagnetic-resonance. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 50, p. 13284-13288, dec. 1993.

MILLIS, A. J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. **Nature**, v. 392, n. 6672, p. 147-150, mar. 1998.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water-purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417-425, dec. 1993.

MINABE, T. et al. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 137, n. 1, p. 53-62, oct. 2000.

MOHAMAD, M. et al. Prediction of biodiesel yield during transesterification process using response surface methodology. **Fuel**, v. 190, p. 104-112, feb. 2017.

MUNUERA, G.; NAVIO, A.; RIVESARNAU, V. Photogeneration of singlet oxygen from TiO₂ surfaces. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 77, p. 2747-2749, jan. 1981.

MURAKAMI, Y. et al. Direct detection of OH radicals diffused to the gas phase from the UV-irradiated photocatalytic TiO₂ surfaces by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16808-16811, aug. 2006.

NAEEMULLAH et al. Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te. **Computational Materials Science**, v. 91, p. 43-49, aug. 2014.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, sep. 2012.

NANOX. **NanoxClean: Materiais Antimicrobianos**. Disponível em: <http://www.nanox.com.br/atuacao/nanox-clean/>. Acesso em: 23 jul. 2019.

NEUMANN, B. et al. Electrochemical mass spectroscopic and surface photovoltage studies of catalytic water photooxidation by undoped and carbon-doped titania. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 35, p. 16579-16586, sep. 2005.

NI, M.; RATNER, B. D. Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques - an XPS and TOF-SIMS study. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 10, p. 1356-1361, oct. 2008.

NOOR, N. A. et al. The under-pressure behaviour of mechanical, electronic and optical properties of calcium titanate and its ground state thermoelectric response. **Philosophical Magazine**, v. 97, n. 22, p. 1884-1901, apr. 2017.

NOSAKA, A. Y. et al. Photocatalytic reaction sites at the TiO₂ surface as studied by solid-state ¹H NMR spectroscopy. **Langmuir**, v. 19, n. 6, p. 1935-1937, mar. 2003.

NOSAKA, Y. et al. Photocatalytic ·OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 20, p. 4731-4735, sep. 2003.

NOSAKA, Y. et al. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 11, p. 2917-2918, jun. 2004.

OHNO, T. et al. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, oct. 2001.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, sep. 2015.

ORHAN, E. et al. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder. **Chemical Physics**, v. 312, n. 1-3, p. 1-9, jun. 2005.

OSUNTOKUN, J.; ONWUDIWE, D. C.; EBENSO, E. E. Aqueous extract of broccoli mediated synthesis of CaO nanoparticles and its application in the photocatalytic degradation of bromocrescol green. **Iet Nanobiotechnology**, v. 12, n. 7, p. 888-894, oct. 2018.

PADILHA A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. 12 p. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf. Acesso em: 24 jul. 2019.

PAN, J. et al. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 9, p. 2133-2137, jan. 2011.

PAN, J. Q. et al. The enhanced photocatalytic hydrogen production of the fusiform g-C₃N₄ modification CaTiO₃ nano-heterojunction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 41, p. 19019-19028, oct. 2018.

PAPARGYRIOU, D. et al. Investigation of solid base catalysts for biodiesel production from fish oil. **Renewable Energy**, v. 139, p. 661-669, aug. 2019.

PARK, B. G. Photoluminescence of Eu³⁺ doped CaTiO₃ perovskites and their photocatalytic properties with a metal ion loading. **Chemical Physics Letters**, v. 722, p. 44-49, may 2019.

PASTOR, A. et al. ZnO on rice husk: A sustainable photocatalyst for urban air purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 659-667, jul. 2019.

- PEIRO, A. M. et al. Photochemical reduction of oxygen adsorbed to nanocrystalline TiO₂ films: A transient absorption and oxygen scavenging study of different TiO₂ preparations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 46, p. 23255-23263, nov. 2006.
- PERALTA, M. D. R. et al. Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. **Catalysis Today**, v. 305, p. 75-81, may 2018.
- PICCIRILLO, C. et al. Light induced antibacterial activity and photocatalytic properties of Ag/Ag₃PO₄ based material of marine origin. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 296, p. 40-47, jan. 2015.
- PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824-826, aug. 2000.
- PRAMANIK, S. et al. On the orientation relationships in phase transformation of CaTiO₃. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12509-12515, jun. 2019.
- PREETHI, L. K. et al. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO₂ nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 218, p. 9-19, dec. 2017.
- QU, Z. W.; KROES, G. J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO₂)_n with n = 1-9. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 8998-9007, apr. 2006.
- RAIZADA, P. et al. Solar light induced photodegradation of oxytetracycline using Zr doped TiO₂/CaO based nanocomposite. **Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 803-809, jul. 2016.
- REICHE, H.; DUNN, W. W.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on TiO₂ and WO₃ powders. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 17, p. 2248-2251, 1979.
- RENZ, C. Light reactions of the oxides of titanium, cerium and earth acids. **Helvetica Chimica Acta**, v. 4, p. 961-968, 1921.
- RENZ, C. The effects of silver nitrate oxides and gold chloride oxides in light. **Helvetica Chimica Acta**, v. 15, p. 1077-1084, 1932.
- RICHTMYER F. K.; KENNARD E. H.; LAURITSEN T. **Introduction to Modern Physics**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1955. 682 p.
- RONG, X. S. et al. An all-solid-state Z-scheme TiO₂/ZnFe₂O₄ photocatalytic system for the N₂ photofixation enhancement. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 286-293, sep. 2019.
- RTIMI, S.; GIANNAKIS, S.; PULGARIN, C. Self-Sterilizing Sputtered Films for Applications in Hospital Facilities. **Molecules**, v. 22, n. 7, p. 13, jul. 2017.

RUBIN, T. R. et al. Photochemical synthesis of hydrogen peroxide at zinc oxide surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 12, p. 2850-2853, jun. 1953.

SAAVEDRA, A.; Catalisadores e Difração de Raios X. *In: 2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, p.562, 2001.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo). **Meio Ambiente - Reciclagem de óleo**. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=82>. Acesso em 24 jul. 2019.

SALA O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008. 280 p.

SAMBRANO, J. R. et al. A theoretical analysis on electronic structure of the (110) surface of TiO₂-SnO₂ mixed oxide. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 629, p. 307-314, jul. 2003.

SANCHEZ-CANTU, M. et al. Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process. **Fuel**, v. 198, p. 76-81, jun. 2017.

SANTOS F. M. S. M. e SANTOS F. A. C. M. O combustível “Hidrogênio”. **Millenium Journal of Education, Technologies, and Health**. n.31, p. 252 - 270. mai. 2005.

SAUER, M. L.; OLLIS, D. F. Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 1, p. 215-217, sep. 1996.

SCHAUB, R. et al. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110). **Physical Review Letters**, v. 87, n. 26, p. 266104-1 - 266104-4, dec. 2001.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, oct. 2014.

SEESP (Secretaria de Educação do Estado de São Paulo). **Química**. Ciências da Natureza. Caderno do Aluno. Ensino Médio. 1ª Série. Volume 1. São Paulo, 2014. 128 p.

SHANBHAG, V. V. et al. Impacts of core shell structure on structural and photoluminescence properties of CaTiO₃:Sm³⁺, Li⁺ nanoparticles for solid state display applications. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, aug. 2019.

SHAVEISI, Y.; SHARIFNIA, S. Deriving Ag₃PO₄-CaO composite as a stable and solar light photocatalyst for efficient ammonia degradation from wastewater. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 290-299, jan. 2018.

SHI, R.; WATERHOUSE, G. I. N.; ZHANG, T. R. Recent Progress in Photocatalytic CO₂ Reduction Over Perovskite Oxides. **Solar Rrl**, v. 1, n. 11, p. 17, nov. 2017.

SHRIVER; D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 3rd ed. New York: W.H. Freeman and Co., 1999. 763 p.

SILVA, E. Jr. **Estudo da relação de ordem-desordem estrutural em nanopartículas de TiO₂**. Orientador: Elson Longo da Silva. 2015. 224f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

SKOOG D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 1^a ed. São Paulo: Cengage Learning; 2014. 1088 p.

SMYTH, C. M. et al. WSe₂-contact metal interface chemistry and band alignment under high vacuum and ultra high vacuum deposition conditions. **2d Materials**, v. 4, n. 2, p. 025084-1 - 025084-12, jun. 2017.

SNYDER L. R., Kirkland J. J., Dolan J. W. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**, 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 912 p.

SOPYAN, I. et al. Highly efficient TiO₂ film photocatalyst - degradation of gaseous acetaldehyde. **Chemistry Letters**, n. 4, p. 723-726, apr. 1994.

SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 aug. 1963, 11 jul. 1967.

STEPHENS, R. E.; KE, B.; TRIVICH, D. The efficiencies of some solids as catalysts for the photosynthesis of hydrogen peroxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 966-969, sep. 1955.

SUBRAMANIAN, T.; SONTHALIA, A.; VARUVEL, E. G. Effect of calcite/activated carbon-based post-combustion CO₂ capture system in a biodiesel-fueled CI engine - An experimental study. **Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n. 16, p. 1972-1982, aug. 2019.

SUGAMA, T. et al. Study of interactions at water-soluble polymer Ca(OH)₂ or gibbsite interfaces by XPS. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 6, p. 857-867, nov. 1989.

SUN, W. T. et al. CaTiO₃:Eu³⁺ layers coated SiO₂ particles: Core-shell structured red phosphors for near-UV white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1-2, p. 561-564, mar. 2010.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, jul.-aug. 1993.

SZCZEPANKIEWICZ, S. H.; COLUSSI, A. J.; HOFFMANN, M. R. Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 42, p. 9842-9850, oct. 2000.

TAN, Y. H. et al. Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. **Renewable Energy**, v. 139, p. 696-706, aug. 2019.

TAO, J. G.; BATZILL, M. Role of Surface Structure on the Charge Trapping in TiO₂ Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 21, p. 3200-3206, nov. 2010.

TAO, J. G.; LUTTRELL, T.; BATZILL, M. A two-dimensional phase of TiO₂ with a reduced bandgap. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 296-300, apr. 2011.

TARIQ, S.; AHMED, A.; SAAD, S. Structural, electronic and elastic properties of the cubic CaTiO₃ under pressure: A DFT study. **Aip Advances**, v. 5, n. 7, jul. 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, nov.-dez. 2001.

THATTRIBUD, A. Electronic and optical properties of TiO₂ by first-principle calculation (DFT-GW and BSE). **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, sep. 2019.

THOMAS, B.; ALEXANDER, L. K. Nanoreactor based enhancement of photocatalysis with Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄@SrTiO₃ core-shell nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 257-266, jun. 2019.

TIAN, J. et al. A Bi₂WO₆-Based Hybrid Photocatalyst with Broad Spectrum Photocatalytic Properties under UV, Visible, and Near-Infrared Irradiation. **Advanced Materials**, v. 25, n. 36, p. 5075-5080, sep. 2013.

ULLAH, F. et al. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, v. 89, n. 2, p. 282-292, may 2016.

VARYAMBATH, A.; SONG, W. L.; KIM, I. CaO-Nanoparticle-Enriched Polydopamine-Coated Hyper-Crosslinked Polymers as Heterogeneous Catalysts for the Transesterification of Vegetable Oils. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 10, p. 6341-6346, oct. 2019.

VICENTE, R. et al. Comparison of different TiO₂ samples as photocatalyst for the degradation of a mixture of four commercial pesticides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 8, p. 1259-1264, aug. 2014.

WANG, C. Y.; GROENZIN, H.; SHULTZ, M. J. Direct observation of competitive adsorption between methanol and water on TiO₂: An in situ sum-frequency generation study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 26, p. 8094-8095, jul. 2004.

WANG, J. H. et al. Hydration Resistance of CaO Material Prepared by Ca(OH)₂ Calcination with Chelating Compound. **Materials**, v. 12, n. 14, p. 2325-1 - 2325-12, jul. 2019.

WANG, M. L. et al. In-situ mineralized robust polysiloxane-Ag@ZnO on cotton for enhanced photocatalytic and antibacterial activities. **Carbohydrate Polymers**, v. 217, p. 15-25, aug. 2019.

WANG, M. M. et al. Theoretical insights into interfacial and electronic structures of NiOx/SrTiO₃ photocatalyst for overall water splitting. **Journal of Energy Chemistry**, v. 33, p. 138-148, jun. 2019.

WANG, R. N. et al. ZnO/CdS/PbS nanotube arrays with multi-heterojunctions for efficient visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 658-666, apr. 2019.

WATANABE, T. et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **2nd International Conference on Coatings on Glass, Iccg: High-Performance Coatings for Transparent Systems in Large-Area and/or High-Volume Applications**, p. 374-377, 1999.

WENDLANT, W. W.; HECHT, H. G. **Reflectance spectroscopy**. 1 ed. New York: Interscience, 1966. 306 p.

WILSON, J. N.; IDRIS, H. Effect of surface reconstruction of TiO₂ (001) single crystal on the photoreaction of acetic acid. **Journal of Catalysis**, v. 214, n. 1, p. 46-52, feb 2003.

WILSON, J. N.; IDRIS, H. Structure sensitivity and photocatalytic reactions of semiconductors. Effect of the last layer atomic arrangement. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 38, p. 11284-11285, sep. 2002.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical-properties of some sulfides and related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, n. 328, p. 509-518, dec. 1979.

WU, J. M. et al. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v. 281, n. 2-4, p. 384-390, aug. 2005.

WU, S. J. et al. Hydroxyl-Dependent Evolution of Oxygen Vacancies Enables the Regeneration of BiOCl Photocatalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 19, p. 16620-16626, may 2017.

XIA, Y. M.; SU, J. B.; HE, Z. M. Z-Scheme Charge Separation in Bi₂₄O₃₁Br₁₀/SrTiO₃ Nanocomposites for Degradation of Methyl Orange. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 6, p. 3890-3899, jun. 2019.

XING, X. X. et al. Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag-loaded ZnO heterojunction nanocomposites. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 247, p. 797-806, aug. 2017.

XU, H. Y. et al. Superior triethylamine-sensing properties based on TiO₂/SnO₂ n-n heterojunction nanosheets directly grown on ceramic tubes. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 228, p. 634-642, jun. 2016.

XU, M. C. et al. Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, mar. 2011.

XU, Q. et al. Improving the triethylamine sensing performance based on debye length: A case study on alpha-Fe₂O₃@NiO(CuO) core-shell nanorods sensor working at near room-temperature. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 245, p. 375-385, jun. 2017.

- XU, Q. et al. Near room-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 225, p. 16-23, mar. 2016.
- YAMAKATA, A. et al. Time-resolved infrared absorption study of photochemical reactions over metal oxides. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 3-4, p. 211-216, jul. 2005.
- YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T.; ONISHI, H. Time-resolved infrared absorption spectroscopy of photogenerated electrons in platinized TiO₂ particles. **Chemical Physics Letters**, v. 333, n. 3-4, p. 271-277, jan. 2001.
- YAN, Y. X. et al. Enhanced Photocatalytic Performance and Mechanism of Au@CaTiO₃ Composites with Au Nanoparticles Assembled on CaTiO₃ Nanocuboids. **Micromachines**, v. 10, n. 4, apr. 2019.
- YASEEN, S. A.; YISEEN, G. A.; LI, Z. J. Synthesis of calcium carbonate in alkali solution based on graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 262, p. 127-134, jun. 2018.
- YIN, X. L. et al. MoS_x/CdS nano-heterostructures accurately constructed on the defects of CdS for efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 305-313, aug. 2019.
- YU, F. H. et al. Synergic effect of cation doping and phase composition on the photocatalytic performance of TiO₂ under visible light. **Catalysis Communications**, v. 51, p. 46-52, jun. 2014.
- YU, J. C. et al. Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3808-3816, sep. 2002.
- YUE, X. Y. et al. A situ hydrothermal synthesis of SrTiO₃/TiO₂ heterostructure nanosheets with exposed (001) facets for enhancing photocatalytic degradation activity. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 68-74, nov. 2014.
- YUSUF, N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741-2751, jul. 2011.
- YUVARAJ, D. et al. Production of biofuels from fish wastes: an overview. **Biofuels-Uk**, v. 10, n. 3, p. 301-307, may 2019.
- ZANG, S. H. et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on pyrene-based polymer promoted by MoS₂ and visible light. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 251, p. 102-111, aug. 2019.
- ZENG, S. et al. A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials. **Nanotechnology**, v. 29, n. 5, feb. 2018.
- ZHANG, J. F. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382-20386, oct. 2014.

ZHANG, Y. G.; ZHANG, S. F.; WU, S. L. Room-temperature fabrication of TiO₂-PHEA nanocomposite coating with high transmittance and durable superhydrophilicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 609-617, sep. 2019.

ZHANG, Y. J. et al. Mechanical control of magnetism in oxygen deficient perovskite SrTiO₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 27136-27144, oct. 2015.

ZHANG, Z. G. et al. One Step In Situ Loading of CuS Nanoflowers on Anatase TiO₂/Polyvinylidene Fluoride Fibers and Their Enhanced Photocatalytic and Self-Cleaning Performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 13, jun. 2019.

ZHAO, S.; ZHAO, X. Insights into the role of singlet oxygen in the photocatalytic hydrogen peroxide production over polyoxometalates-derived metal oxides incorporated into graphitic carbon nitride framework. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 250, p. 408-418, aug. 2019.

ZHAO, W. et al. Sacrificial template synthesis of core-shell SrTiO₃/TiO₂ heterostructured microspheres photocatalyst. **Ceramics International**, v. 43, n. 6, p. 4807-4813, apr. 2017.

ZHU, C. Q. et al. Plasma-Induced Oxygen Vacancies in Ultrathin Hematite Nanoflakes Promoting Photoelectrochemical Water Oxidation. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 40, p. 22355-22363, oct. 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, mai.-jun. 1998.

ZOU, J.; ZHANG, T. D.; HE, X. D. Dark brown Cr doped CaTiO₃ pigments with high NIR reflectance. **Materials Letters**, v. 248, p. 173-176, aug. 2019.

ZOU, W. X. et al. Engineering the NiO/CeO₂ interface to enhance the catalytic performance for CO oxidation. **Rsc Advances**, v. 5, n. 119, p. 98335-98343, oct. 2015.