

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

ESTUDO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DA RODAMINA B
COM NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE $ZrO_2@SiO_2$
PREPARADAS PELO MÉTODO SOL-GEL

DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI

ORIENTADOR: PROF. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

Bauru-SP
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

ESTUDO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DA
RODAMINA B COM NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE
ZrO₂@SiO₂ PREPARADAS PELO MÉTODO SOL-GEL

DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais de Bauru, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais, área de concentração: Química.
Orientador: Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

Bauru-SP
2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

ESTUDO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DA
RODAMINA B COM NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE
ZrO₂@SiO₂ PREPARADAS PELO MÉTODO SOL-GEL

DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais de Bauru, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva

Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena

Prof. Dr. Flávio Junior Caires

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

Bauru-SP
2018

Padovini, David Santos Souza.
Estudo de Adsorção e Fotodegradação da Rodamina B com
Nanopartículas Core-Shell de $ZrO_2@SiO_2$ Preparadas Pelo
Método Sol-Gel./ David Santos Souza Padovini, 2018.
109 f.

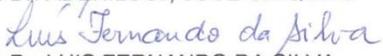
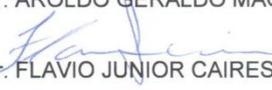
Orientador: Fenelon Martinho Lima Pontes

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

1. Dióxido de Zircônio. 2. Dióxido de Silício. 3.
Síntese hidrotermal. 4. Core-Shell. 5. Adsorção. 6.
Nanopartículas. 7. Fotodegradação. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de setembro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-Graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos, Prof. Dr. LUIS FERNANDO DA SILVA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. FLAVIO JUNIOR CAIRES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI, intitulada **Estudo de Adsorção e Fotodegradação de Rodamina b com nanopartículas Core-Shell de ZrO₂@SiO₂ preparadas pelo método Sol-Gel**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES
Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO
Prof. Dr. LUIS FERNANDO DA SILVA
Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA
Prof. Dr. FLAVIO JUNIOR CAIRES

*Dedico este trabalho ao meu amado filho
Davi, à minha filha Lara e a minha
querida esposa, Bruna e todos os amigos e
familiares, pois nos momentos de dificuldade,
de cansaço e desânimo, a compreensão e o
amor de vocês me fizeram continuar e chegar
até aqui.*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a DEUS, o grande autor da vida.

A minha querida esposa Bruna di Richelly Souza Padovini, pela paciência, amor, carinho e dedicação durante a realização desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) que possibilitou a realização das caracterizações estruturais e microestruturais.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, do Departamento de Física Unesp-Bauru pela disponibilidade da utilização do ultrassom de ponteira.

Ao laboratório Multiusuário de UV-vis do programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais que possibilitou as análises de reflectância difusa.

Aos técnicos do Laboratório de Físico-Química na UNESP de Araraquara que possibilitaram as análises de BET.

Ao Departamento de Química da UNESP-BAURU, pela formação, apoio e incentivo.

Agradeço ao Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, por todo apoio, conhecimento compartilhado, amizade e por incentivar na caminhada acadêmica.

À banca examinadora por aceitar o convite de defesa e pela futura contribuição com esse trabalho.

A todos vocês, muito obrigado

PADOVINI, D. S. S. **Estudo de Adsorção e Fotodegradação da Rodamina B com Nanopartículas Core-Shell de $ZrO_2@SiO_2$ Preparadas Pelo Método Sol-Gel**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RESUMO

Com o crescimento das aplicações dos nanomateriais, as metodologias de síntese têm se tornado importante para pesquisadores e investidores nesse ramo da ciência. A metodologia hidrotérmica permite a síntese de nanopartículas de ZrO_2 com uma estrutura estável e morfologia bem definidas, e tamanhos que chegam na ordem de 5 nm. Essa estrutura nanoparticulada combinada com o SiO_2 tem a capacidade de sofrer transformações nas sua configuração eletrônica, o que permite, uma redução do Band gap. Essa propriedade é extremamente importante para aplicação em fotodegradação. Os resultados das caracterizações mostraram que a rota de síntese utilizada foi eficiente na produção de nanoestruturas cristalinas de ZrO_2 e a metodologia para obter o Core-Shell foi eficiente para a formação da heteroestrutura. As análises de FT-IR e TG mostraram que restou apenas uma pequena quantidade de material residual na superfície dos materiais após o tratamento térmico, demonstrando que a técnica hidrotermal mostrou-se eficiente tanto na cristalização e crescimento do ZrO_2 como na eliminação do material orgânico proveniente da síntese e o método sol-gel usado para obter Core-Shell também proporciona uma quantidade de resíduos sobre a superfície do material. Os estudos de adsorção revelaram que o comportamento do SiO_2 e do ZrO_2 na adsorção do corante Rodamina B funcionam de formas distintas e a união dos óxidos proporciona o aparecimento de novas características importantes para o processo adsortivo. Os resultados de Band Gap e fotodegradação revelaram o efeito sinérgico que ocorre no Core-Shell, há uma redução do Band Gap e o material passa apresentar atividade fotocatalítica .

Palavras-chave: Dióxido de Zircônio, Dióxido de Silício, Síntese Hidrotérmica, Nanocomposito, Adsorção, Nanopartícula, Fotodegradação.

PADOVINI, D. S. S. **Adsorption and Photodegradation of Rhodamine b with Core-Shell Nanoparticles of ZrO₂ @ SiO₂ Prepared by the Sol-Gel Method.**2018. Thesis (Doctoral in Materials Science and Technology) - UNESP, School of Science, Bauru, 2018.

ABSTRACT

With the growth of nanomaterials applications, synthesis methodologies have become important for researchers and investors in this field of science. The hydrothermal methodology allows the synthesis of ZrO₂ nanoparticles with a well-defined stable structure and morphology, and sizes ranging in the order of 5 nm. This nanoparticle structure combined with SiO₂ has the capacity to undergo transformations in its electronic configuration, which allows a reduction of Band Gap. This property is extremely important for the photodegradation application. The results of the characterizations showed that the synthesis route used was efficient in the production of crystalline ZrO₂ nanostructures and the methodology to obtain Core-Shell was efficient for the heterostructure formation. The analysis of FT-IR and TG showed that there is a small amount of residual material on the surface of the materials after the heat treatment, demonstrating that the hydrothermal technique proved to be efficient both in the crystallization and growth of ZrO₂ how the elimination of the organic material from the synthesis and the sol-gel method used to obtain Core-Shell also provides a quantity of residues on the surface of the material. The adsorption studies showed that the behavior of SiO₂ and ZrO₂ in the adsorption of Dye Rhodamine B works in different ways and the union of the oxides gives rise to new important characteristics for the adsorption process. The results of Band Gap and photodegradation revealed the synergistic effect that occurs in the Core-Shell, there is a reduction of Band Gap and the material pass present photocatalytic activity

Keywords: Zirconium Dioxide, Silicon Dioxide, Hydrothermal Synthesis, Core-Shell, Adsorption, Nanoparticles, Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do Corante Rodamina B.....	19
Figura 2 – Gráficos de produção científica. a) Número de trabalhos publicados de 1991 a 2015 envolvendo nanomateriais e b) Áreas de maior interesse da pesquisa.....	22
Figura 3 – Representação das formas polimórficas do ZrO_2 :(a) cúbica; (b) tetragonal; (c) monoclinica.....	25
Figura 4 – Diagrama de fase e estruturas de ZrO_2 na fase monoclinica da temperatura ambiente, a fase tetragonal de alta temperatura e a fase cúbica de alta temperatura. As transições de fase são observadas a 1205 °C (1478 K) e 2377 °C (2650 K).....	26
Figura 5 – Publicações com sistemas Core-Shell de 1996-2014.....	28
Figura 6 – Diferentes tipos de sistema Core@Shell: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por concha/camada parcialmente vazia.....	29
Figura 7 – Mecanismo de Formação das nanopartículas de $ZrO_2@SiO_2$	30
Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica e transmissão (a) ZrO_2 (c) $ZrO_2@SiO_2$ e microscopia eletrônica de varredura (b) ZrO_2 ; (d) $ZrO_2@SiO_2$	31
Figura 9 – Esquematização da configuração tipo II de um semiconductor Core-Shell.....	32
Figura 10 – Sistema utilizado para síntese hidrotérmica.....	33
Figura 11 – Esquema ilustrativo de adsorção química e adsorção física.....	35

Figura 12: Esquema ilustrativo da Fotocatálise heterogênea.....	38
Figura 13: Fluxograma da rota de síntese das nanopartículas de ZrO ₂	41
Figura 14: Aparelhagem do processo hidrotermal.....	41
Figura 15: Esquemática do processo de síntese do ZrO ₂	43
Figura 16: Fluxograma da rota de síntese do ZrO ₂ @SiO ₂ pelo método de Stöber.....	44
Figura 17: Sistema de degradação fotocatalítica	46
Figura 18: Equipamentos utilizados na centrifugação e na análise de espectroscopia UV-VIS.....	47
Figura 19: Raio-X difratado sobre um plano cristalino.....	49
Figura 20 - Modo vibracional de um grupo de -CH ₂	52
Figura 21 – Atração de íons de cargas opostas e repulsão de íons de mesma carga.....	56
Figura 22: Modelo de um sistema de eletroforese.....	57
Figura 23: Difratoograma das amostras sintetizadas: (a) ZrO ₂ @SiO ₂ ; (b) ZrO ₂ ; (c) ZrO ₂ @SiO ₂	61
Figura 24: DRX das Nanopartículas de ZrO ₂ e do Core-Shell ZrO ₂ @SiO ₂	62
Figura 25- Micrografia do aglomerado de partículas de ZrO ₂	64
Figura 26- Micrografia do aglomerado do Core-Shell ZrO ₂ @SiO ₂	65
Figura 27- EDS do Core-Shell ZrO ₂ @SiO ₂	65
Figura 28- Imagem obtida por TEM das nanopartículas do ZrO ₂ puro.....	67
Figura 29- Imagem obtida por TEM das nanopartículas de ZrO ₂ puro de maior magnificação.....	67
Figura 30- Imagem do Core-Shell ZrO ₂ @SiO ₂	68

Figura 31- Análise de EDX do Core-Shell $ZrO_2@SiO_2$	69
Figura 32- Imagem aumento de magnificação do Core-shell $ZrO_2@SiO_2$	69
Figura 33- Imagem obtida por TEM com aumento de magnificação do Core-shell $ZrO_2@SiO_2$	70
Figura 34: Imagem de MET do $ZrO_2:Tb^{3+}@SiO_2$ com temperatura de 40°C por 1h e com adição de TEOS de (a) 2 mL, (b) 3 mL.....	71
Figura 35: Espectro na região do infravermelho das amostras: ZrO_2 , SiO_2 e $ZrO_2@SiO_2$	72
Figura 36: Termogravimetria(TG) das amostras: ZrO_2 , SiO_2 e $ZrO_2@SiO_2$	74
Figura 37: Espectro UV-vis e o Gap ótico do ZrO_2	75
Figura 38: Espectro UV-vis e o Gap ótico do $ZrO_2@SiO_2$	76
Figura 39: Efeito do tempo de contato do SiO_2 para remoção da Rodamina B.....	77
Figura 40: Efeito do tempo de contato do ZrO_2 para remoção da Rodamina B	78
Figura 41: Efeito do tempo de contato do $ZrO_2@SiO_2$ para remoção da Rodamina B	78
Figura 42: Efeito do pH na remoção da Rodamina B em contato com SiO_2 ; ZrO_2 e $ZrO_2@SiO_2$	80
Figura 43: Equilíbrio entre a forma catiônica (RB) e a forma neutra (Lactona e Zwitteriônica) da Rodamina B	81
Figura 44: Esquematização do processo de adsorção da Rodamina B na superfície do SiO_2 em pH 12.	81
Figura 45: Curva do potencial zeta das amostras SiO_2 , ZrO_2 e $ZrO_2@SiO_2$	82

Figura 46: Isotermas de adsorção da Rodamina B por SiO ₂ em 298,308 e 318 K	85
Figura 47: Isotermas de adsorção da Rodamina B por ZrO ₂ em 298,308 e 318 K	85
Figura 48: Isotermas de adsorção da Rodamina B por ZrO ₂ @SiO ₂ em 298,308 e 318 K	86
Figura 49: Eficiência de q _e do SiO ₂ na saturação em função da temperatura	87
Figura 50: Eficiência de q _e do ZrO ₂ na saturação em função da temperatura	88
Figura 51: Eficiência de q _e do ZrO ₂ @SiO ₂ na saturação em função da temperatura	88
Figura 52: Pó das amostras antes e após da adsorção do corante: (a) SiO ₂ ; (b) ZrO ₂ ; (c) ZrO ₂ @SiO ₂	90
Figura 53: Espectro UV-VIS da descoloração da Rodamina B por SiO ₂	91
Figura 54: Espectro UV-VIS da descoloração da Rodamina B por ZrO ₂	92
Figura 55: Espectro UV-VIS da descoloração da Rodamina B por ZrO ₂ @SiO ₂	92
Figura 56: Eficiência na descoloração da solução de Rodamina B por fotodegradação com ZrO ₂ ; SiO ₂ e ZrO ₂ @SiO ₂	93
Figura 57 (a) Sistema antes da radiação UV; (b) Sistema após 60 minutos de radiação UV; (c) Descoloração da Rodamina B pelo Core-Shell analisada a cada 10 minutos, durante 60 minutos de radiação UV	94
Figura 58: Esquematização do processo de fotocatalise heterogênea do ZrO ₂ @SiO ₂ para degradação da Rodamina B	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns produtos fabricados no Brasil que envolvem a nanotecnologia. Adaptada de ABDI, 2010.....	23
Tabela 2- Regentes utilizados para a síntese do ZrO_2	40
Tabela 3 - Regentes utilizados para a síntese do $ZrO_2@SiO_2$	43
Tabela 4 – Diâmetro médio das partículas calculado pela equação de Scherrer.....	63
Tabela 5 – Parâmetro de rede das amostras sintetizadas e calculado pelo programa Rede 93.....	63
Tabela 6 – Valores da área superficial do SiO_2 , ZrO_2 e $ZrO_2@SiO_2$	83
Tabela 7 – Parâmetro das Isotermas do SiO_2 , ZrO_2 e $ZrO_2@SiO_2$ em todas as temperaturas	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX Difração de Raios X

EDX Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

FTIR Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

FWHM Largura meia altura

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

POA Método do Peróxido Oxidante

TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão

TG Termogravimetria

UV Ultravioleta

UV-Vis Espectrofotometria na Região do UV-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Considerações Gerais	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Nanomateriais	21
2.2 Dióxido de Zircônio – ZrO ₂	25
2.3 Estrutura Core-Shell	27
2.4 Síntese Hidrotermal	32
2.5 Adsorção	34
2.5.1 Isoterma da Langmuir	35
2.6 Fotodegradação	36
3. OBJETIVOS	39
4. PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1 Síntese das Nanopartículas de ZrO ₂ pelo método Hidrotermal	40
4.2 Síntese do Core-Shell ZrO ₂ @SiO ₂	42
4.3 Síntese do SiO ₂ pelo método Sol-Gel	44
4.4 Estudos de adsorção	44
4.5 Estudos de Fotodegradação	46
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
5.1 Difração de Raios X (DRX)	48
5.2 Análise de BET	50
5.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	50

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	53
5.6 Análise Térmica: Termogravimetria - TG	53
5.7 Espectrofotometria na região do Uv-Vis.....	54
5.8 Potencial Zeta.....	55
5.9 Espectroscopia de Reflexão Difusa Uv-Vis.....	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
6.1 Caracterização estrutural por Difração de Raios X.....	60
6.2 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
6.3 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	65
6.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	72
6.5 Caracterização por Termogravimetria (TG).....	73
6.6 Caracterização por Espectroscopia na Região do Uv-Vis.....	75
7.0 Estudo de Adsorção.....	77
7.1 Efeito do Tempo de Contato.....	77
7.2 Efeito do pH.....	79
7.3 Área Superficial BET.....	83
7.4 Isotermas de Adsorção.....	84
8.0 Avaliação da Fotodegradação.....	89
9.0 Conclusão.....	93
10.0 Referências.....	94

1. INTRODUÇÃO

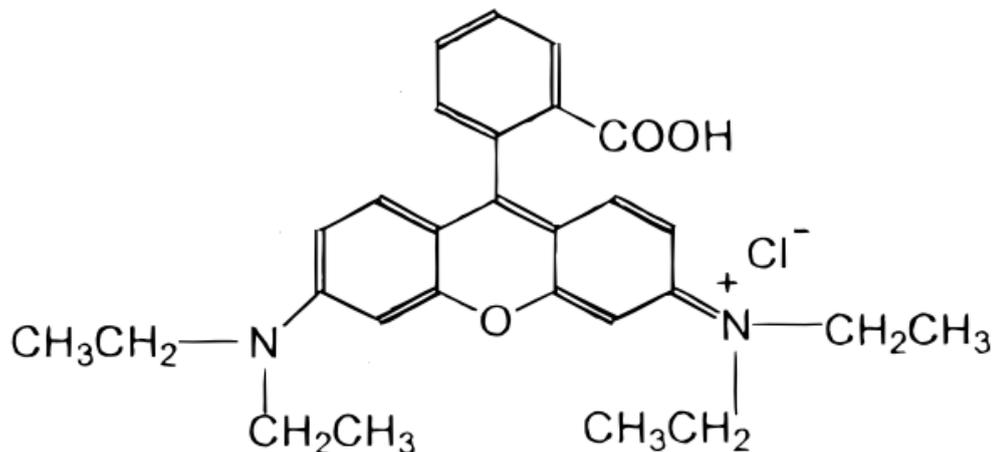
1.1 Considerações Gerais

A contaminação dos recursos hídricos com diversos poluentes químicos representa, atualmente, enormes riscos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública. Isso ocorre por conta da urbanização e industrialização progressiva. A indústria têxtil trabalha com uma grande variedade de corantes, que na maioria das vezes, são descartados em corpos d'água e geram a contaminação dos recursos hídricos por compostos tóxicos. Em geral, estima-se que aproximadamente 10 a 15% da carga de corantes são perdidas nos resíduos do tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Se considerarmos que mais de 700 mil toneladas de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo e que o Brasil é responsável pelo consumo de 2,6% desta quantidade, a importância da liberação de corantes no meio ambiente torna-se bastante evidente. A presença de corantes na água reduz a penetração da luz, o que impede a fotossíntese da flora aquosa. Além disso, os corantes podem causar alergia, dermatite, irritação a pele e também provocam câncer e até mesmo mutações nos seres humanos¹.

Diante de uma enorme quantidade de corantes utilizados nesses processos industriais, destaca-se a Rodamina B, um composto orgânico, ocorrendo na forma de cristais esverdeados ou pó vermelho-violeta, muito solúvel em água com cor vermelho-azulada. Em soluções diluídas é fortemente fluorescente; muito solúvel em álcool etílico, parcialmente solúvel em ácido clorídrico e hidróxido de sódio².

Sua estrutura é composta por dois anéis aromáticos, um grupo sal de amônio e as funções orgânicas amina, alceno, éter e ácido carboxílico³. A Figura 1 mostra a estrutura da molécula de Rodamina B.

Figura 1 – Estrutura molecular da Rodamina B



Fonte: (Kataoka,2011)

A água residuária encontrada na indústria têxtil tem por característica apresentar elevada toxicidade. A etapa que mais polui é a do tingimento, pois tem a capacidade de alterar a cor da água, mudar seu pH natural, alterar a sua condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nutrientes solubilizados (nitrogênio e fósforo por exemplo), além de contaminar ou poluir a água com metais pesados⁴.

A elevada utilização de corantes pode trazer problemas à saúde humana e ao meio ambiente, tendo em vista que os efluentes industriais contendo elevadas cargas de corantes podem atingir os corpos d'água, contaminando-os. Normalmente os métodos convencionais de tratamento de efluentes em escala industrial contendo corantes geralmente são ineficientes na remoção de cor, caros e pouco adaptáveis à grande diversidade de efluentes existentes. Desta forma, novos processos de tratamento de efluentes vêm despertando grandes interesses, no qual se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's), onde ocorre a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), fortemente oxidantes que permitem à rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, como por exemplo o corante Rodamina B⁴.

Exemplos de nanomateriais à base de óxido de metal incluem, semicondutores e isolantes, tais como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 e Fe_3O_4 , ganharam destaque devido à sua estabilidade, baixo custo de produção, atividade Catalítica⁵. O dióxido de zircônio especificamente, possui propriedades interessantes, como estabilidade térmica, alta área de superfície específica e algumas propriedades elétricas que o tornam um atraente fotocatalisador⁶.

A literatura relata que a zircônia mostra-se eficaz tanto como catalisador quanto como suporte e possui alta atividade catalítica para a isomerização de olefinas e epóxidos. É um importante promotor no sistema de conversão catalítico para controle de emissão de automóveis⁷. O ZrO_2 pode ser utilizado na oxidação fotocatalítica em fase gasosa do metanol e hexano⁶. Vários métodos foram desenvolvidos para aumentar a área superficial e estabilizar a fase tetragonal da zircônia. Estes incluem a adição de aditivos como sulfato, potássio, íons de terras raras e sílica. A estrutura do tipo Core-Shell, $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$, combina as propriedades dos dois tipos de materiais, apresentando um efeito sinérgico de estabilidade e eficiência fotocatalítica⁶.

Várias rotas de sínteses têm sido utilizadas na produção de nanomateriais à base de óxidos com excelentes propriedades, como síntese sol-gel, método hidrotermal, método de micro-ondas-hidrotermal, sonoquímica⁵. A síntese por hidrotermal tem sido uma alternativa simples e de baixo custo para confecção de nanopartículas, já o método sol-gel tem sido utilizado em vários trabalhos como um técnica eficaz para realizar o recobrimento de nanomateriais com percussores orgânicos.

Com base no exposto, este trabalho tem como proposta a síntese e caracterização de nanopartículas de ZrO_2 por rota de síntese hidrotermal e a síntese e caracterização do Core-Shell $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$ além da avaliação do processo de adsorção da Rodamina B sobre as superfícies, bem como, avaliar a atividade fotocatalítica apresentada pela mistura dos dois materiais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanomateriais

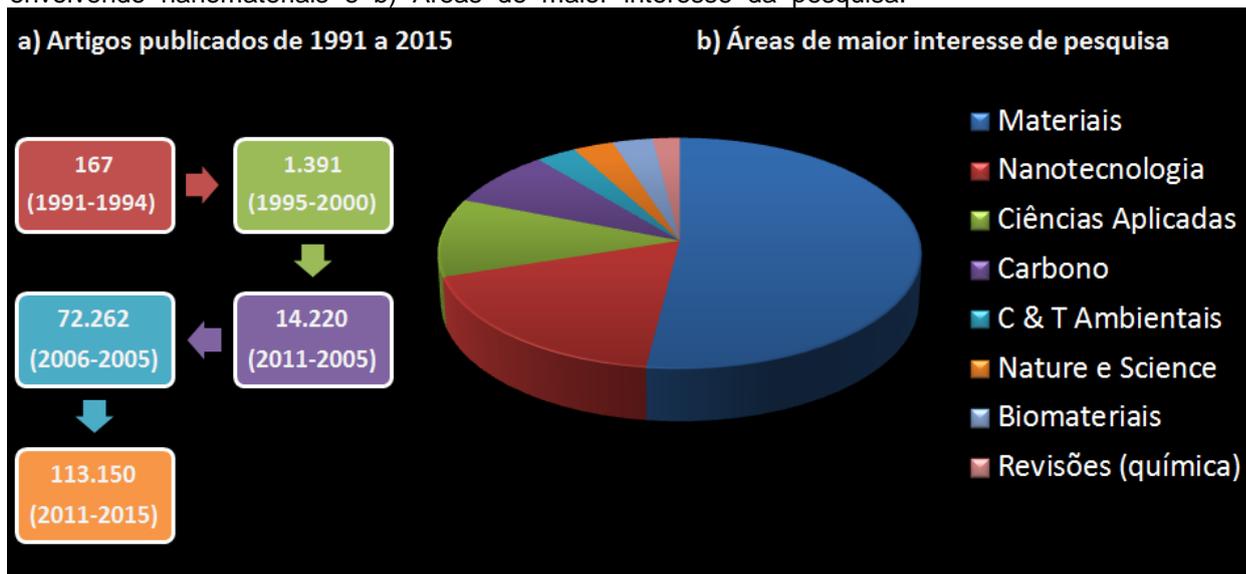
A Nanociência e Nanotecnologia envolvem processos, materiais e produtos na escala que varia entre 1 e 100 nanômetros e têm beneficiado distintos segmentos, tais como, alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional. A nanotecnologia é um dos ramos da ciência que mais se desenvolve atualmente, fruto dos altos investimentos em pesquisa, sendo os maiores investidores os Estados Unidos, seguidos da Alemanha e Japão, enquanto que o Brasil integra o grupo no qual se encontram China e Índia. O crescimento da demanda por investimento em pesquisa nesta área pode ser ilustrado pelo significativo aumento das verbas destinadas pelo governo norte-americano que, em 2001, disponibilizava recursos da ordem de US\$ 464 milhões e, em 2007, investiu cerca de US\$ 1,5 bilhões. O Brasil, nos últimos anos, com recursos do plano plurianual (PPA 2004-2007) investiu cerca de R\$ 140 milhões⁸.

A produção anual estimada de materiais que contêm substâncias em nanoescala saltou de 1.000 toneladas em 2004 para 5.000 atualmente, com a perspectiva de que a marca de 100.000 toneladas seja atingida na próxima década. Estes números indicam a inevitável exposição humana e ambiental aos nanomateriais já presentes em cerâmicas, catalisadores, filmes e ligas metálicas, além do uso na indústria de cosméticos, nanoeletrônica, biotecnologia, instrumentação, sensores e na área ambiental⁸.

Uma análise da produção científica (na maioria artigos) mundial envolvendo a N&N dos últimos 25 anos indica claramente a evolução desta tecnologia. De acordo com a Figura 2a, observa-se que ocorreu um crescimento exponencial do número de trabalhos entre 1991 e 2015. Observa-se que de 1991, quando foi publicado o primeiro estudo acerca dos nanotubos de carbono, a 1995, foram publicados por volta de

167 trabalhos, enquanto que no período entre 2000 e 2015, a produção científica ultrapassou 113.000 trabalhos. Das áreas de maior interesse (Figura 2.b) destacam-se os periódicos ligados especificamente à ciência dos materiais (52%), que inclui a química, física e eletroquímica, seguidos das revistas que têm foco específico na nanotecnologia (18%) e nas ciências aplicadas (11%). Nota-se que os periódicos que têm foco no carbono, são cerca de 8%, o que denota principalmente o estudo dos nanotubos de carbono e a versatilidade nas suas aplicações. Com menor número de periódicos estão às áreas de ciência e tecnologia ambiental e a de biomateriais, ambas com 3%, uma vez que estas áreas têm sua evolução dada nos últimos 10 anos, pois contempla na maioria dos casos, aplicação de nanomateriais conhecidos. Destacam-se ainda o número de trabalhos publicados em revistas de maior expressividade científica, tais como Nature e Science (3%), bem como os artigos de revisão ligados à área da química (2%)⁹.

Figura 2 – Gráficos de produção científica. a) Número de trabalhos publicados de 1991 a 2015 envolvendo nanomateriais e b) Áreas de maior interesse da pesquisa.



Fonte: (Marcone,2015, adaptado)

Um importante instrumento de avaliação das aplicações tecnológicas e as ações a serem tomadas para o desenvolvimento da nanotecnologia no Brasil pelas ações a serem desenvolvidas pela INI - nanotecnologia (Iniciativa Nacional de Inovação em Nanotecnologia) do MCTI pode ser observado no estudo de prospecção

sobre a nanotecnologia do Brasil, “Visão de Futuro da Nanotecnologia no Brasil: 2008-2025, realizado pela ABDI em conjunto com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). As áreas de aplicação apontadas como as mais promissoras para o Brasil incluem os temas: nanomateriais, nanoeletrônica, nanofotônica, nanobiotecnologia, nanoenergia e nanoambiente (Tabela 1).

Tabela 1 – Alguns produtos fabricados no Brasil que envolvem a nanotecnologia. Adaptada de ABDI, 2010.

Tema	Descrição/Aplicações
Nanomateriais	Compreendem os materiais com componentes estruturados menores que 100 nm, tais como nanofios, nanotubos, nanopartículas (coloides e pontos quânticos)
Nanoeletrônica	Inclui dispositivos eletrônicos, spintrônicos, eletrônica molecular, estruturas de poços quânticos e dispositivos de computação quântica. Utilizados em sensores, nanofluidos, motores moleculares, espelhos e interruptores óticos.
Nanofotônica	Estudos de interações entre as nanoestruturas e a luz e pesquisas sobre a manipulação e detecção de estruturas em nanoescalas, tais como células solares estruturas optoeletrônicas baseadas em poços quânticos e litografias em UV ou raios-X.
Nanobiotecnologia	Pesquisa com organismos vivos, dispositivos em nanoescala e processos usados em sistemas de liberação controlada de pesticidas, medicamentos e cosméticos, diagnósticos de doenças e imageamento molecular.
Nanoenergia	Estuda dispositivos em nanoescala ou processos que agem sobre energia em suas várias formas (térmicas, química, elétrica, radiante, nuclear etc.) para geração de energia, transmissão, uso e armazenamento em aplicações baseadas em elétrica, hidrogênio, solar ou biocombustíveis.
Nanoambiente	Engloba pesquisa sobre as interações entre nanoestruturas e o meio ambiente, tendo em vista o desenvolvimento de dispositivos e processo para controle de poluição, remediação, tratamento de resíduos e gestão ambiental.

Fonte: (Marcone, 2015)

Nanopartículas de ZrO_2 têm mostrado grande destaque na área de materiais avançados, atraindo muito interesse de pesquisadores em seus vários campos de atuação. ZrO_2 apresenta excelentes propriedades, tais como a estabilidade química, resistência mecânica, elétrica e propriedades óticas⁵. O ZrO_2 vem se destacando em diferentes setores tecnológicos como na engenharia, medicina e odontologia, por apresentar alta estabilidade química, biocompatibilidade e excelente aparência estética. Na catálise, o ZrO_2 devido à sua alta acidez, é muito utilizada em diferentes processos industriais, tais como isomerização, a acilação de Friedel-Crafts, alquilação

e esterificação. Por ser um material bastante versátil em suas características, possibilita o uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento refratário, material semicondutor, membranas, prótese e implantes dentários, implantes ortopédicos, materiais biológicos, pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio, suporte de catalisadores ou até mesmo como catalisador para biodiesel¹⁰. Dentre outras propriedades o óxido de zircônio hidratado é um material promissor para a remoção de íons sulfato de efluentes por apresentar os requisitos de seletividade e estabilidade necessários ao processo de adsorção, bem como ser de fácil preparação¹¹.

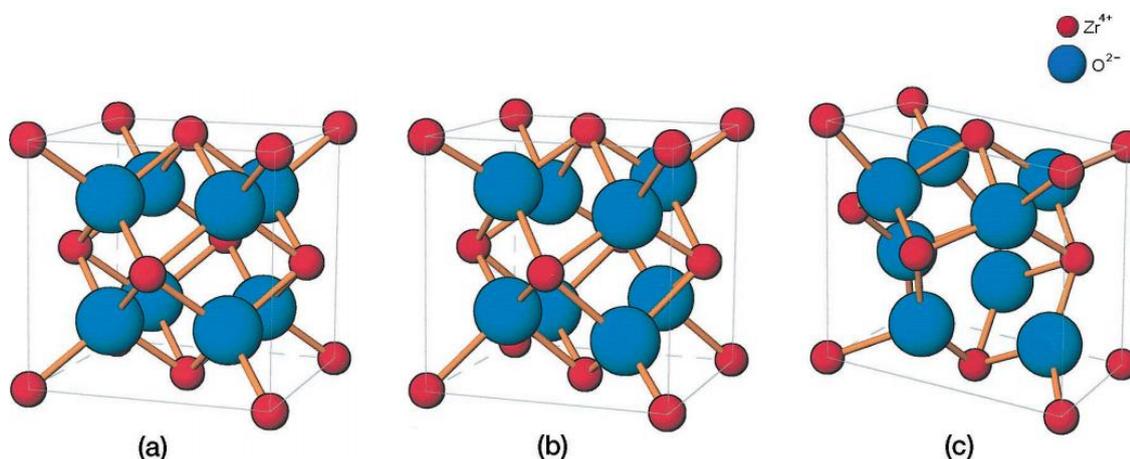
Diante de tantas propriedades a atividade fotocatalítica do ZrO_2 têm sido testadas. Vaizoğullar e colaboradores tem misturado ZrO_2 com SiO_2 a fim de avaliar a eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno¹².

2.2 Dióxido de Zircônio – ZrO_2

O ZrO_2 é um material cerâmico amplamente utilizado na atualidade, em função de suas propriedades físicas, mecânicas e composição química. Este material é utilizado em várias áreas tais como: indústria química, nuclear, aeroespacial e medicina. O emprego diversificado da zircônia deve-se principalmente a sua alta tenacidade e resistência mecânica, baixa relação peso/resistência mecânica e boa resistência à corrosão em diversos meios agressivos. Aliado a isso, esse material é bioinerte¹³.

O ZrO_2 , também conhecido como zircônia apresenta as formas polimórficas cúbica, tetragonal e monoclinica conforme ilustrado na Figura 3.

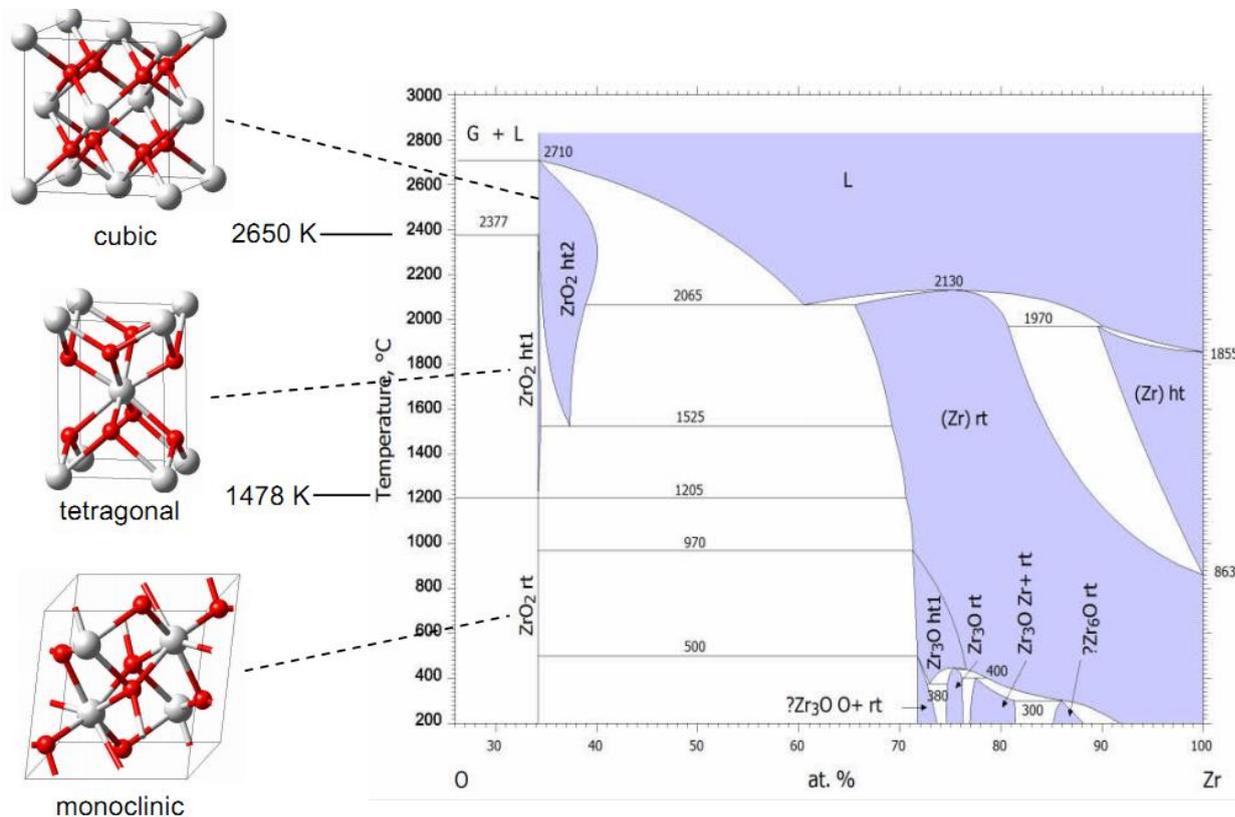
Figura 3 – Representação das formas polimórficas do ZrO_2 : (a) cúbica; (b) tetragonal; (c) monoclinica.



Fonte: (Hannink,2000)

Em baixas temperaturas, a fase mais estável do ZrO_2 é uma forma monoclinica(a), que ocorre naturalmente como o mineral Baddeleyita. A uma temperatura de 1478 K e à pressão ambiente, uma estrutura tetragonal(b) torna-se termodinamicamente estável. A 2650 K, a estrutura tetragonal muda para uma estrutura cúbica(c) de fluoreto de cálcio. O nome mineral zircônia é usado tanto para as estruturas tetragonais quanto para as cúbicas. O ZrO_2 funde a 2983 K como mostra a Figura 4¹⁴.

Figura 4 – Diagrama de fase e estruturas de ZrO_2 na fase monoclinica da temperatura ambiente, a fase tetragonal de alta temperatura e a fase cúbica de alta temperatura. As transições de fase são observadas a 1205 °C (1478 K) e 2377 °C (2650 K).



Fonte: (Material Design,2009)

A retenção da fase tetragonal metaestável, e sua consequente transformação para a fase monoclinica, são consideradas pré-requisitos para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia, tornando-as um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais. A transformação tetragonal-monoclinica durante o resfriamento da zircônia pura apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada em algumas evidências: a quantidade de fase transformada varia de acordo com a mudança de temperatura; a fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente através de abaixamento súbito de temperatura¹³.

Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica, que varia entre 3 e 5 %. Isso provoca tensões internas na microestrutura do material, gerando

microtrincas ao redor da partícula transformada, tornando o corpo cerâmico extremamente frágil, prejudicando as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas dopadas, as tensões internas que se originam, absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura¹³.

Su *et al*¹⁶ demonstraram que nanopartículas de ZrO_2 amorfo, obtidas pelo método hidrotérmico e com área superficial de $327\text{ m}^2/\text{g}$, têm a capacidade de adsorver íons fosfatos dissolvidos em água, o que faz do ZrO_2 uma opção atraente para ser usado como adsorvente em sistemas de tratamento de água, pois não apresenta toxicidade, tem boa resistência aos agentes oxidantes (ácidos/bases), alta estabilidade térmica e baixa solubilidade em água.

Karunakaran e Senthilvelan¹⁷ estudaram a atividade fotocatalítica do ZrO_2 comercial na oxidação da anilina para azobenzeno, a formação do produto é maior com irradiação de luz UV a 254 nm . Óxidos como TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Fe_2O_3 , CdO e Al_2O_3 também foram testados e ZrO_2 apresentou maior eficiência comparado aos outros fotocatalisadores estudados.

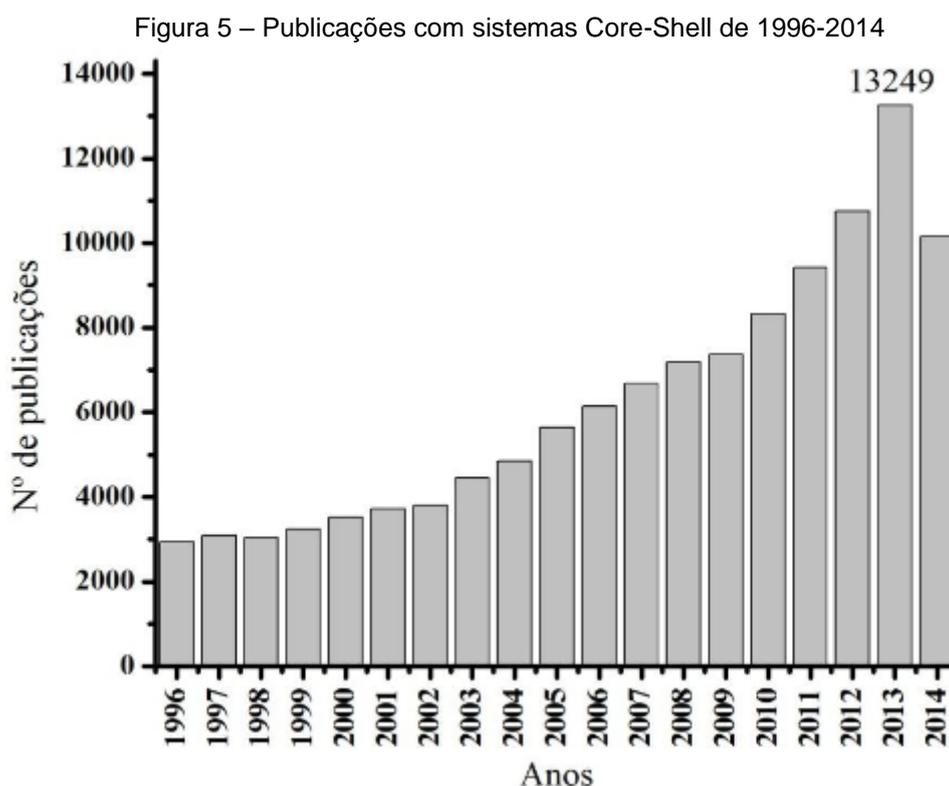
O ZrO_2 tem se mostrado um material muito versátil no seu âmbito de aplicações. O desenvolvimento de novas técnicas de síntese e a combinação com outros materiais são aspectos essenciais para o avanço tecnológico na área de nanomateriais.

2.3 Estrutura Core-Shell

O processo de nanorecobrimento, também conhecido como partículas recobertas, consiste na combinação de dois materiais, um agindo como matriz (core) e outro como cápsula (shell), resultando em estruturas com funcionalidade e propriedades físico-químicas diferentes daquelas encontradas nas matérias-primas originais. Uma das principais aplicações das partículas recobertas é a formação de barreiras de difusão para controlar o crescimento de grãos, ou ainda, na modificação das propriedades

físicas da matriz e químicas da superfície da cápsula. As partículas nanométricas ao serem submetidas à sinterização sofrem um processo de aglomeração e, conseqüentemente, o aumento do tamanho do grão com o incremento da temperatura de sinterização. Este fenômeno pode afetar as propriedades de escala nanométrica do material¹⁸.

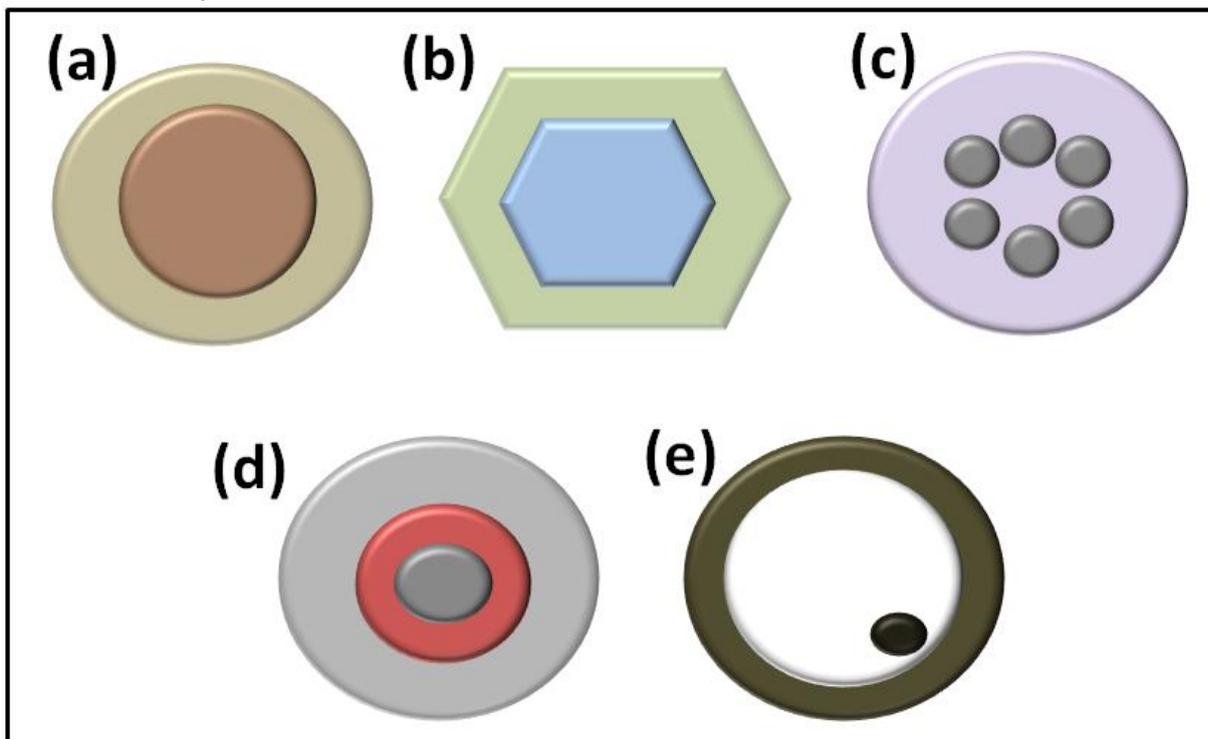
Em geral, as nanopartículas simples possuem apenas um único material. O sistema Core@Shell consiste em uma partícula composta por dois ou mais materiais, formando uma estrutura interna (núcleo) envolvida por uma camada de outro material (casca), proporcionando uma diversidade de combinações incluindo compostos inorgânicos e orgânicos. O posicionamento dos materiais nesse sistema (núcleo ou casca) depende da aplicação desejada. A interação das cargas na interface entre o núcleo e a camada, ou entre as camadas, podem ser fundamentais para a formação desse sistema. Desde então um crescente número de pesquisas com esses materiais tem surgido¹⁹, como demonstra a Figura 3.



Fonte: (Neri,2014)

Ao menos cinco tipos diferentes de sistemas Core@Shell são descritos na literatura, como ilustrada na Figura 6. As mais comuns são as nanopartículas esféricas concêntricas Figura 6(a), em que um núcleo formado por uma partícula esférica simples está completa e uniformemente revestido por outro material. A Figura 6(b) representa os materiais com sistema Core@Shell que possuem formas não esféricas. A Figura 6(c) representa os sistemas em que muitas partículas pequenas compõem o núcleo sendo revestida com a mesma camada. A formação de um sistema com mais de uma camada e diferentes materiais, denominadas também de nanoconchas concêntricas, são exemplificadas na Figura 6(d). Com o sistema Core@Shell também é possível sintetizar partículas compostas por núcleo móvel e uma camada/concha uniforme parcialmente vazia (oca), o que pode ser derivado de partículas que possuem a forma representada na Figura (d), removendo a camada intermediária, sendo exemplificada na Figura 6(e).

Figura 6 – Diferentes tipos de sistema Core@Shell: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por concha/camada parcialmente vazia.



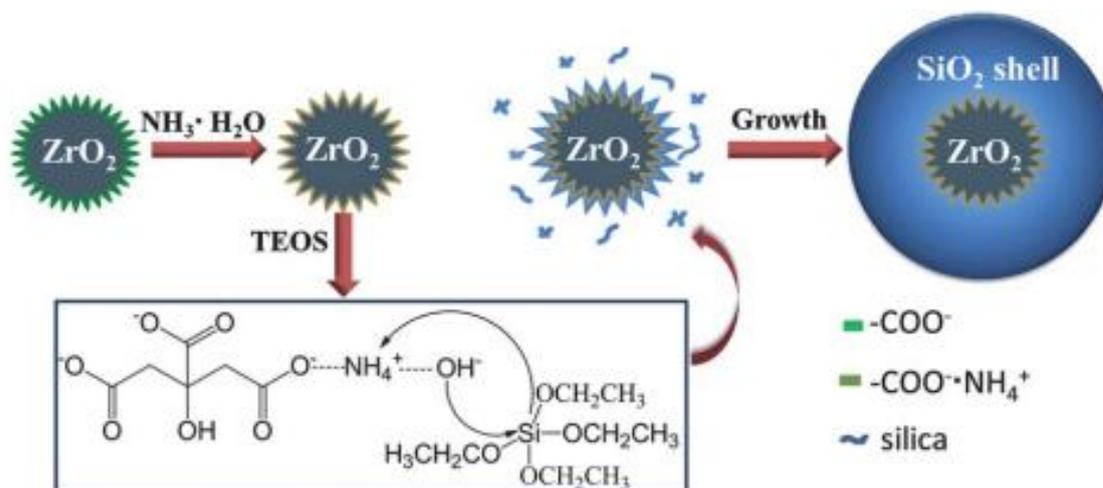
Fonte: (Neri,2014)

Para síntese de estruturas Core-Shell dois métodos são destacado na literatura, o sol-gel e o solvotermal¹⁹.

Chae e colaboradores sintetizaram nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ pelo método sol-gel, no qual partículas magnéticas foram recobertas com sílica a partir da hidrólise do ortosilicato de tetraetila. A estrutura apresentou melhorias na propriedade de cisalhamento e viscosidade, mostrando a eficiência gerada pela união de dois materiais²⁰.

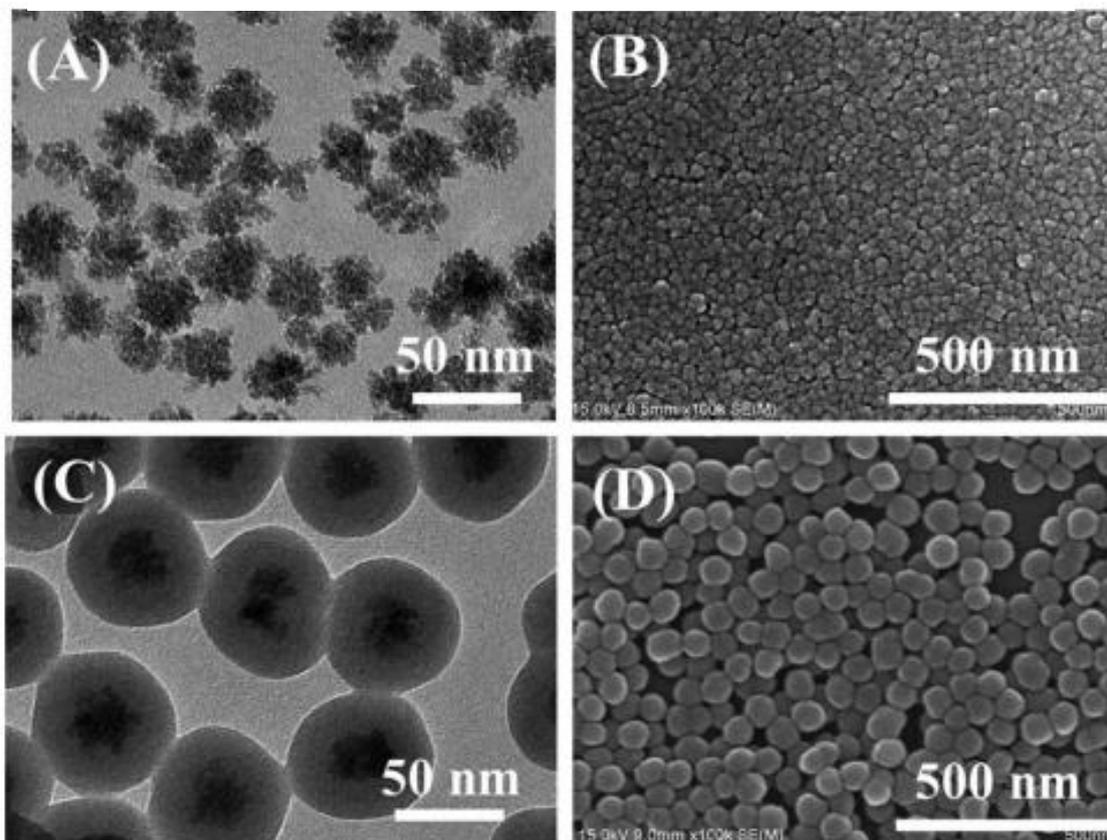
O recobrimento com sílica por ortosilicato de tetraetila pode ter sua superfície modificada para melhorar algumas propriedades como, por exemplo, a dispersão no solvente desejado. Yang e colaboradores²¹ sintetizaram nanopartículas de $ZrO_2@SiO_2$ a partir de ortosilicato de tetraetila e ácido cítrico, como representado na Figura 7. Para melhorar a dispersão em solventes orgânicos como dimetilbenzeno, clorofórmio e álcool isoamílico, os pesquisadores utilizaram metiltrietoxissilano para modificar a superfície de sílica. Os resultados apresentaram aglomerados de $ZrO_2@SiO_2$ com uma boa dispersão, como apresentado nas imagens de microscopia na Figura 8.

Figura 7 – Mecanismo de Formação das nanopartículas de $ZrO_2@SiO_2$



Fonte: (Yang,2013)

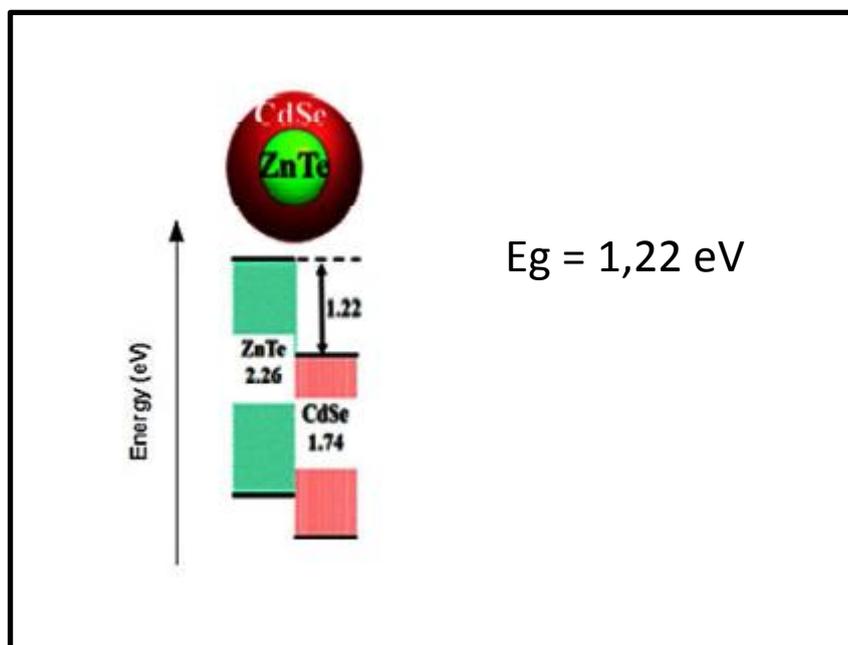
Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (A) ZrO_2 (C) $ZrO_2@SiO_2$ e microscopia eletrônica de varredura (B) ZrO_2 ; (D) $ZrO_2@SiO_2$.



Fonte: (Yang,2013)

Estruturas do tipo Core-Shell podem assumir algumas configurações eletrônicas que apresentam valores diferentes de Band gap quando misturados, como exemplo, o ZnTe-CdSe. A menor separação de energia dos níveis energéticos ocorrerá quando o buraco estiver confinado na banda de valência do núcleo de ZnTe e o elétron é confinado na banda de condução de Shell CdSe. O comprimento de onda de emissão será determinado pela diferença de energia entre esses estados ocupados, conforme mostrado pela sigla E_g na Figura 9. A energia do gap do Core Shell terá uma energia menor do que qualquer uma dos bandgaps individuais²².

Figura 9 – Esquematização da configuração tipo II de um semiconductor Core-Shell.



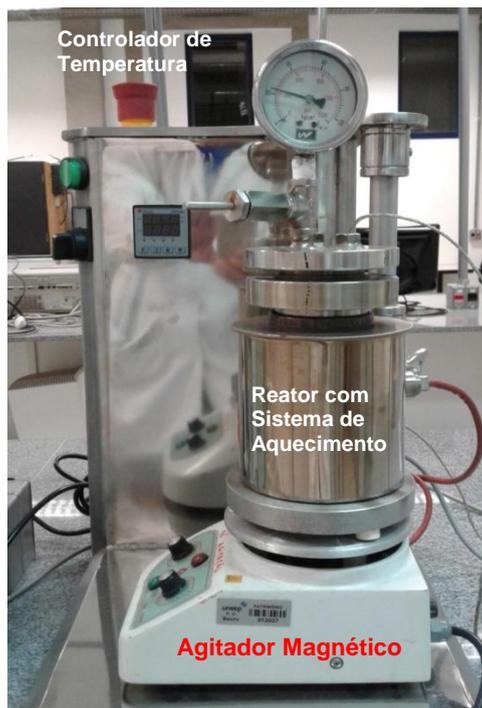
Fonte: Duan,2015 - Adaptado)

2.4 Síntese Hidrotermal

Chamam-se, genericamente, de processos hidrotermais ou hidrotérmicos as técnicas que envolvam reações em solventes aquosos ou mineralizadores em altas temperaturas e pressões de vapor, utilizando-se, normalmente, recipientes selados especiais (Figura 10). Tais condições podem conduzir a processos de dissolução e recristalização de materiais que são relativamente insolúveis em condições normais, permitindo o controle das etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade para que as características dos sólidos de interesse sejam modeladas. Embora não haja definição precisa quanto às condições de temperatura e pressão, a maioria dos autores fixam um limite mínimo de 100 °C e 1 atm para que se considere uma síntese como hidrotermal. Essa terminologia tem origem na descrição geoquímica de processos de formação de minerais, caracterizados por combinarem a ação da água e do calor sob pressões elevadas; isso passou a restringir, portanto, o uso do termo para os casos em que o meio da reação seja aquoso. Assumindo-se a possibilidade de se utilizarem outros solventes em processos de síntese, pode-se definir um termo mais amplo, considerando-se um processo solvotermal como uma reação heterogênea na presença

de um solvente (aquoso ou não aquoso) em temperaturas maiores que a temperatura ambiente e em pressões maiores que 1 atm em um sistema fechado²³.

Figura 10 – Sistema utilizado para síntese hidrotérmica.



Fonte: (autoria própria)

O crescimento de cristais e a transformação de materiais em condições hidrotermais requer um vaso capaz de conter solvente corrosivo a altas temperaturas e pressões. As condições hidrotermais exigem instalações que devem funcionar confiavelmente em condições extremas de temperatura e pressão. O aparato para tecnologia hidrotermal é popularmente conhecido como autoclave. Uma autoclave hidrotermal ideal deve ter as seguintes características:

Ser inerte a ácidos, bases e agentes oxidantes, fácil de montar e desmontar, comprimento suficiente para se obter uma configuração desejada no gradiente de temperatura, ser à prova de vazamentos, ser robusto o suficiente para suportar a alta pressão e experimentos com altas temperaturas e de longa duração²³.

2.5 Adsorção

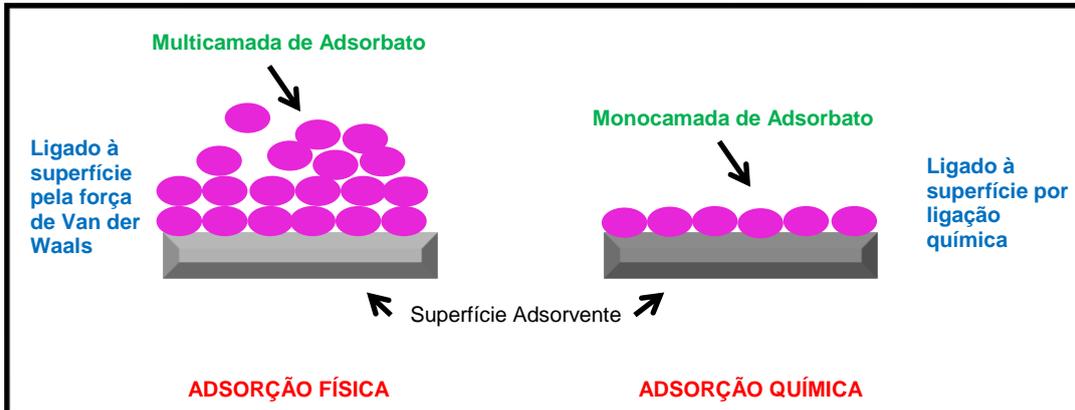
O fenômeno da adsorção é estudado desde o século XVIII. Em 1773, C. W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorverem vapores. A partir desse momento estudos começaram a ser realizados em sistemas constituídos de sólidos e gases, e posteriormente Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções²⁴.

A adsorção pode ser enunciada, de maneira bastante simplificada, como um processo no qual uma espécie química (adsorbato) na fase gasosa, líquida ou sólida fica aderida à superfície de um sólido (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente²⁵.

A classificação do processo de adsorção física ou química, ou, respectivamente, fisissorção ou quimissorção, é feita a partir das forças envolvidas na interação entre o adsorbato e o adsorvente, e pelo valor da energia envolvida no fenômeno. A fisissorção é causada por forças intermoleculares relativamente não específicas (por exemplo, forças de Van der Waals e formação de dipolos) e não implica uma mudança significativa nos padrões orbitais eletrônicos das espécies envolvidas. A quimissorção é devido as reações químicas que ocorrem entre o adsorvente e adsorbato, e, muitas vezes leva a reconstrução completa da superfície do substrato. Em ambos os casos, a deformação mecânica do substrato ocorre, o que afeta inversamente a adsorção, bem como a interação entre adsorbatos²⁵.

O processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de corantes de efluentes, pois efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, uma vez que estes são moléculas difíceis de serem removidas, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes²⁶. Além disso, a adsorção também é uma das principais etapas na catálise heterogênea, pois é através da interação adsorvente - adsorbato, que os processos catalítico acontecem²⁷.

Figura 11 – Esquema ilustrativo da adsorção física e adsorção química



Fonte: (Autoria própria)

2.5.1 Isotermas de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi desenvolvido considerando que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea, o que pode ser interpretado como tendo só um tipo de interação cuja energia de adsorção é única para todos os sítios ativos. Ao mesmo tempo, uma vez adsorvidas, as moléculas não apresentam mobilidade. Além disso, cada sítio de adsorção só acomoda uma molécula de adsorbato, sendo possível uma adsorção em monocamada²⁵.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) é calculada de acordo com a Equação 1:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

onde, C_0 e C_e são as concentrações inicial e final na fase líquida (mg L^{-1}), respectivamente, m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L)²⁶.

O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 2:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

onde, q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}) e k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1})²⁶.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação (R_L) como mostra a Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível¹⁴.

As características termodinâmicas da adsorção são expressas por diferentes temperaturas e concentrações, através das variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, com o objetivo de verificar os possíveis mecanismos de adsorção. A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela Equação 4

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (4)$$

onde, k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (Lg^{-1}). k_D pode ser obtido plotando-se q_e/C_e versus q_e e extrapolando q_e para zero²⁶.

De acordo com a termodinâmica, a energia livre de Gibbs é a diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante. Aplicando este conceito na Equação 4, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados de acordo com a Equação 5:

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

onde, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹) e T é a temperatura (K)²⁶.

2.6 Fotodegradação

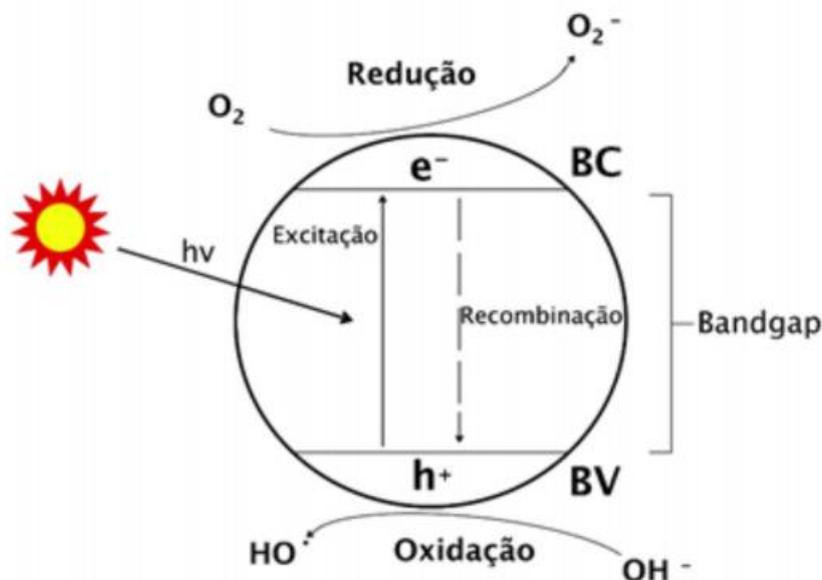
A fotodegradação consiste no processo de decomposição ou dissociação de compostos químicos causada pela radiação eletromagnética. Este processo pode acontecer com ou sem a utilização de catalisadores, sendo denominada fotodegradação catalítica ou fotólise direta, respectivamente²⁵.

Na fotocatalise heterogênea o catalisador encontra-se no estado sólido. Semicondutores inorgânicos são muito utilizados nessas aplicações devido a sua estabilidade físico-química e sua estrutura eletrônica, principalmente pela energia do *gap*, que geralmente apresentam valores baixos, entre 1,00 e 3,50 eV³.

Outro fator importante é que esses compostos são mais resistentes ao envenenamento e podem ser utilizados imobilizados em substratos ou dispersos na solução facilitando, desta maneira, o processo de separação do catalisador nos ensaios fotocatalíticos³.

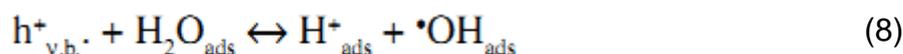
Durante a fotocatalise heterogênea os radicais hidroxilas são formados por meio da água e grupos OH⁻, sempre presentes nas superfícies de partículas cerâmicas, com os buracos eletrônicos formados na banda de valência (BV) pela excitação de elétrons da BV para a banda de condução (BC)²⁸, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea.



Fonte: (Pandolia,2015)

Deste modo, o processo heterogêneo é facilitado pelo aumento da área de superfície do semicondutor cerâmico quando este é sintetizado em dimensões nanométricas, podendo resultar também, neste caso, em aumento da energia de banda proibida e do potencial de oxidação da BV. O mecanismo de formação dos agentes oxidantes no semicondutor de TiO_2 através de luz UV pode ser representado por meio das seguintes reações²⁸.



Nas quais $e_{c.b.}^-$ é o elétron livre promovido para a BC, enquanto $h_{v.b.}^+$ é o buraco eletrônico gerado na BV.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi sintetizar e caracterizar nanopartículas de ZrO_2 e $ZrO_2@SiO_2$ e estudar o processo de adsorção e de fotocatalise das partículas com o corante Rodamina B.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Obtenção de nanopartículas de Core-Shell pelo método sol-gel.
- Testar a eficiência das nanopartículas recobertas com sílica na fotodegração da Rodamina B.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese das Nanopartículas de ZrO₂ pelo método Hidrotermal

As nanopartículas de ZrO₂ foram sintetizadas pelo método OPM, partindo de um precursor organometálico e um agente oxidante, com posterior tratamento hidrotérmico. Os reagentes usados nesta síntese estão listados na Tabela 2.

Tabela 2- Reagentes utilizados para a síntese do ZrO₂.

Reagentes	Fórmula Química	Fornecedor	Concentração
Butóxido de Zircônio	Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	Aldrich	80%
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	29%
Rodamina B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	Synth	95%

Fonte: Autoria própria

A síntese pelo OPM foi realizada apenas por uma rota, onde foram fixados o tempo e a temperatura no tratamento hidrotérmico.

O processo ocorreu em duas etapas:

Etapa1 – Adicionou-se 500 µL de butóxido de zircônio a 30 mL de água destilada e 10 mL de H₂O₂. Manteve-se sob agitação magnética por 24 horas.

Etapa 2 – Foi medido o pH da solução resultante e, em seguida, foi realizado o tratamento hidrotérmico por 2 horas na temperatura de 200°C como mostrado no fluxograma a seguir.

Figura 13 – Fluxograma da rota de síntese das nanopartículas de ZrO_2 .



Fonte: Autoria própria

Após o tratamento as amostras foram lavadas três vezes com água destilada. Este procedimento tem como objetivo eliminar os subprodutos da reação e aumentar a precipitação do óxido. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos à 10 mil RPM (rotações por minuto), numa centrífuga Quimis, Modelo Q222T2 e secas a 80°C em uma estufa Nova Ética por 4h.

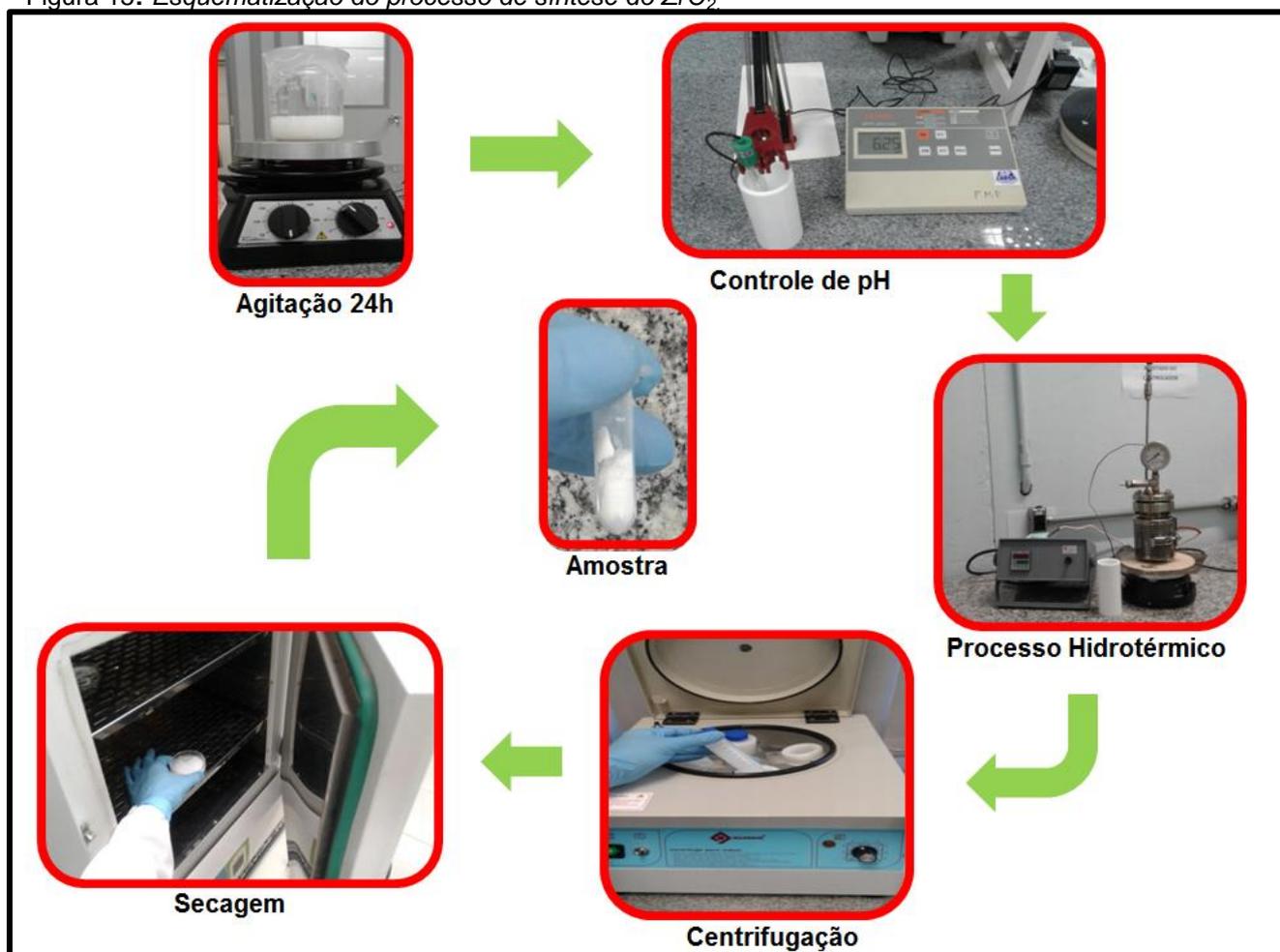
O processo de tratamento hidrotérmico e esquematização de todo processo de síntese estão representados na Figura 14 e Figura 15, respectivamente.

Figura 14: Aparelhagem do Processo Hidrotérmal



Fonte: Autoria Própria

Figura 15: Esquemática do processo de síntese do ZrO_2



Fonte: Autoria Própria

4.2 Síntese do Core-Shell $ZrO_2@SiO_2$

O $ZrO_2@SiO_2$ foi sintetizada pelo método sol-gel de Stöber¹¹, utilizando o banho de ultrassom para a dispersão das nanopartículas, os reagentes usados neste processo estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Regentes utilizados para a síntese do $ZrO_2@SiO_2$

Reagentes	Fórmula Química	Fornecedor	Concentração
Ortosilicato de Tetraetila (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	Aldrich	98%
Etanol Absoluto	CH_3CH_2OH	Synth	99,5%
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Chemco	24%

Fonte: Autoria própria

A síntese foi realizada em três etapas:

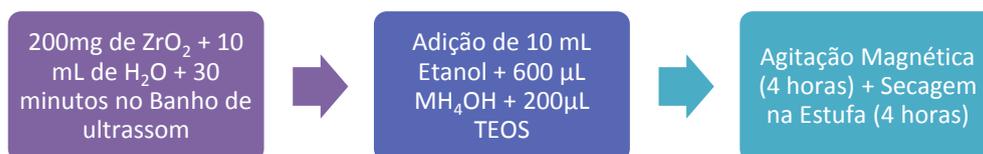
Etapa1 - Foi pesado 200 mg de nanopartícula de ZrO_2 preparadas anteriormente, em seguida foi adicionado 10mL de água destilada e a solução foi submetida a 30 minutos de dispersão no banho de ultrassom.

Etapa 2 – Após o procedimento anterior, foram adicionados 10 mL de etanol e 600 μ L de NH_4OH , e a mistura foi colocada no banho de ultrassom durante 15 minutos. Ao decorrer do processo foi adicionado 200 μ L de TEOS vagarosamente com o auxílio de um pipetador automático.

Etapa 3 – Manteve-se sob agitação magnética por 4 horas. Em seguida, a amostra foi levada a estufa a $80^\circ C$, onde permaneceu por 4 horas até secagem completa.

O fluxograma da síntese do $ZrO_2@SiO_2$ está representado na Figura 16.

Figura 16: Fluxograma da rota de síntese do $ZrO_2@SiO_2$ pelo método de Stöber.



Fonte: Autoria própria

4.3 Síntese do SiO₂ pelo método Sol-Gel

A síntese ocorreu da mesma forma que o procedimento anterior, sem adição das nanopartículas, a fim de obter um material referência para estudos posteriores. Foram adicionados a um béquer de 250 mL, 4 mL de TEOS e 40 mL de H₂O Deionizada. Em seguida foi adicionado 50 mL de etanol absoluto e 12 mL hidróxido de amônio 24% e manteve-se a solução sob agitação magnética por 4 horas. Após agitação, a solução descansou por 24 horas, até formação de um gel transparente. A mistura foi transferida para cadinho de porcelana e levada ao forno mufla a temperatura de 400°C por 2 horas, até resultar em um pó fino de cor branca.

4.4 Estudos de Adsorção

O método de “batelada” foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis: tempo de contato, pH, Temperatura e diferentes concentrações do corante. O estudo foi realizado nos três materiais: SiO₂, ZrO₂ e ZrO₂@SiO₂ para avaliar o efeito adsorção do corante em cada superfície, com intuito de comparar as diferenças e as semelhanças a partir das variáveis estudadas. Todos os experimentos foram realizados sob agitação e com controle de temperatura.

A primeira avaliação da adsorção do corante em função do tempo de contato foi realizada em sete sistemas separados, na qual, cada sistema representava o tempo de adsorção, que variava de 30 em 30 minutos, até completar 240 minutos de adsorção. Cada sistema era composto por 10 mg do adsorvente e 20 mL de solução de Rodamina B 10 ppm. Após intervalos de tempo predefinidos, foram retiradas alíquotas de 3 mL destas soluções, levadas para centrifugação por 3 minutos com uma rotação de 14000 rpm, para separação do sólido, e em seguida foi realizada a análise da concentração por espectrofotometria UV-VIS. Essa avaliação permitiu verificar o tempo de saturação do corante sobre a superfície de cada material.

A segunda avaliação realizada foi a variação de pH, com intuito de conhecer qual seria o pH ótimo de adsorção de cada superfície. Para essa etapa foram preparadas sete soluções de Rodamina B 10 mg/L com os pHs 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12. Para acertar o pH das soluções, foi utilizada uma solução de HCl 0,1M e uma solução de NaOH 0,1M. Após ter conhecimento do tempo de saturação de cada material, foram utilizadas as mesmas quantidades de corante e de adsorvente da primeira avaliação, conseqüentemente, foi utilizada a mesma metodologia de separação do sólido e de análise de concentração.

A terceira avaliação realizada foi a variação da concentração de Rodamina B em diferentes temperaturas. O estudo permitiu verificar como ocorre a adsorção em diferentes concentrações do corante (isoterma de adsorção) e como a temperatura pode influenciar no processo. Para essa etapa foram preparadas seis soluções de Rodamina B, nas concentrações de 5 ppm, 7 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 17 ppm e 20 ppm. Foi utilizada a mesma metodologia da primeira etapa, mantendo-se a mesma quantidade de adsorvente e o mesmo volume da solução do corante para cada concentração. Inicialmente a temperatura foi mantida em 25°C. Após esse procedimento, foi repetida a mesma etapa para todas as concentrações, com as temperaturas de 35°C e 45°C. Para determinar a concentração de Rodamina B em cada processo, foi utilizada a mesma metodologia de separação do sólido e de análise de concentração descrita na primeira avaliação.

A concentração residual do corante na solução foi determinada usando-se uma curva de calibração (conforme Apêndice A) onde o λ_{\max} do corante foi em 554 nm. A quantidade adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 10:

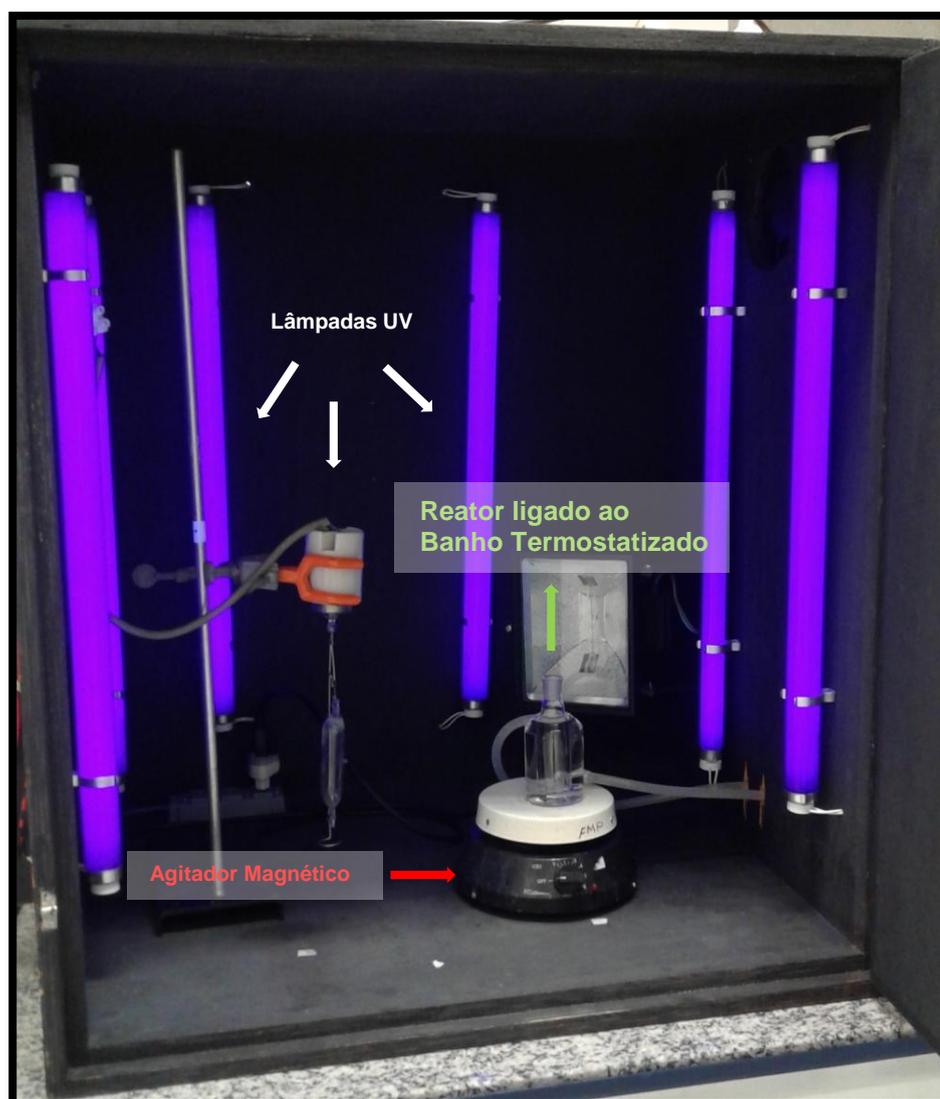
$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{M}$$

onde, q é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), C₀ é a concentração inicial da solução de corante (mg/L), C é a concentração no equilíbrio (mg/L), V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente (g)²⁶.

4.5 Estudos de Fotodegradação

Para o estudo de fotodegradação foi utilizado 10 mL da solução de Rodamina B 10^{-2} ppm e 5 mg das amostras sintetizadas de SiO_2 , ZrO_2 e $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$. Os experimentos foram realizados em uma câmara de fotocatalise como mostra a Figura 17.

Figura 17: Sistema de degradação fotocatalítica



Fonte: Autoria própria

Primeiramente o catalisador foi adicionado à solução de Rodamina B e levado no banho de ultrassom por 10 minutos para que ocorra a dispersão do material. Em seguida a solução foi transferida para o sistema de fotodegração e colocada no reator de vidro e mantida sob agitação na temperatura de 22°C, a Lâmpada UV e o exaustor da câmara foram ligados e ensaios foram realizados por 60 minutos. Alíquotas de 1mL foram coletadas a cada 30 minutos de irradiação, colocadas em *ependorfes* e centrifugadas a 14000 rpm por 3 minutos. Após a centrifugação foram retirados os sobrenadantes e a análise da concentração foi realizada por espectrofotometria UV-VIS como mostra a Figura 18.

Figura 18: Equipamentos utilizados na centrifugação e na análise de espectroscopia UV-VIS.



Fonte: A autoria própria

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Difração de Raios X (DRX)

Essa técnica foi utilizada para analisar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados neste trabalho.

Quando um feixe de Raios X com um comprimento de onda, na mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre este material, os raios são espalhados em todas as direções. Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos. No entanto, os Raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente e destrutivamente. Esse fenômeno recebe o nome de difração²⁹.

As condições necessárias para ocorrer a difração de Raios X são:

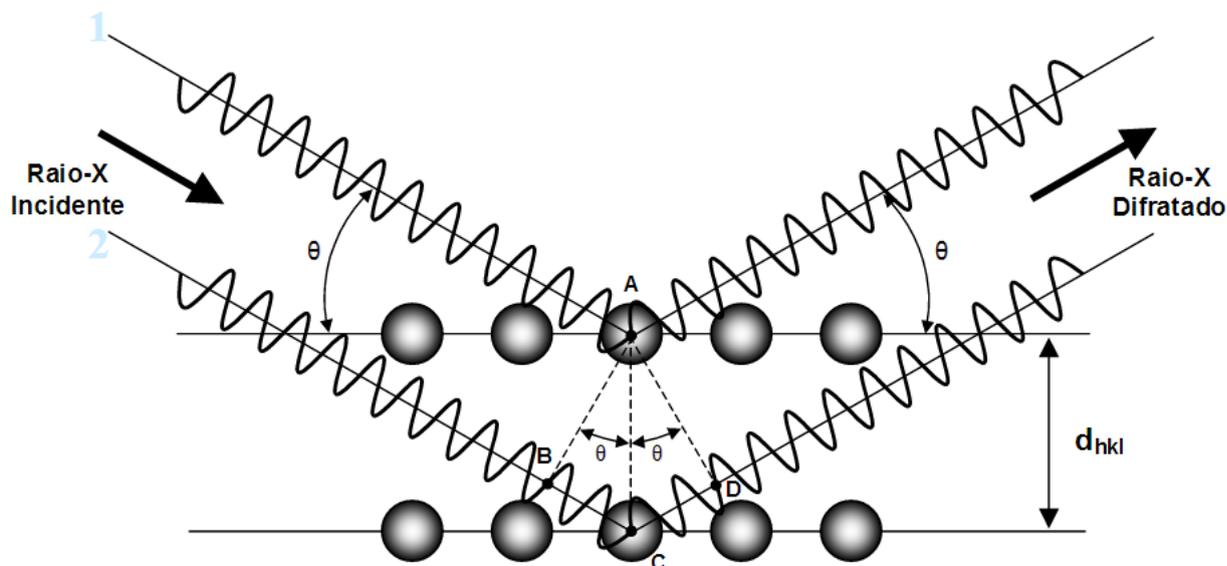
- (1) O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação.
- (2) Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular³⁰.

Os Raios X são difratados satisfazendo a Lei de Bragg:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (11)$$

Onde o ângulo θ corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos que provocam o reforço construtivo do feixe como mostra a Figura 19.

Figura 19: Raio-X difratado sobre um plano cristalino



Fonte: (Askland,2008)

Para realizar o estudo da fase cristalina bem como a composição do óxido sintetizado, foi empregada a técnica de difração de Raio X.

No presente trabalho foi utilizada a equação de Scherrer para calcular o tamanho do cristalito.

$$D = 2R = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \sqrt{B^2 - B_R^2}} \quad (12)$$

Onde :

λ = comprimento de onda da fonte do raios X

θ = Ângulo de difração

B = Largura à meia altura do pico de difração;

B_R = Largura à meia altura do pico de difração de um cristal de referência.

O equipamento utilizado para a obtenção dos difratogramas foi o difratômetro de bancada MiniFlex 600/RIGAKU, operado nas condições 40kV e 15 mA. As medidas utilizaram radiação $\text{Cu } \kappa\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{\AA}$) com taxa de varredura $0,02^\circ$ por minuto no intervalo (2θ) de 10° a 80° .

5.2 Análise de BET

A técnica foi aplicada para conhecer a área superficial das amostras sintetizadas expressa em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Quando o N_2 entra em contato com um sólido finamente dividido, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento na massa do sólido, esse fenômeno é a adsorção³¹.

Através da técnica de BET é possível determinar o diâmetro médio das partículas, usando a seguinte equação³:

$$D_{(nm)} = \frac{6000}{\rho A_s} \quad (13)$$

Onde: $D_{(nm)}$ é o diâmetro médio das partículas medido em nanômetros:

ρ é a densidade da fase ($5,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para ZrO_2 tetragonal)

A_s é a área superficial específica do material obtida por BET:

As medidas foram realizadas em um equipamento ASAP 2010 Micrometrics. As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia de Policristais Unesp-Araraquara.

5.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

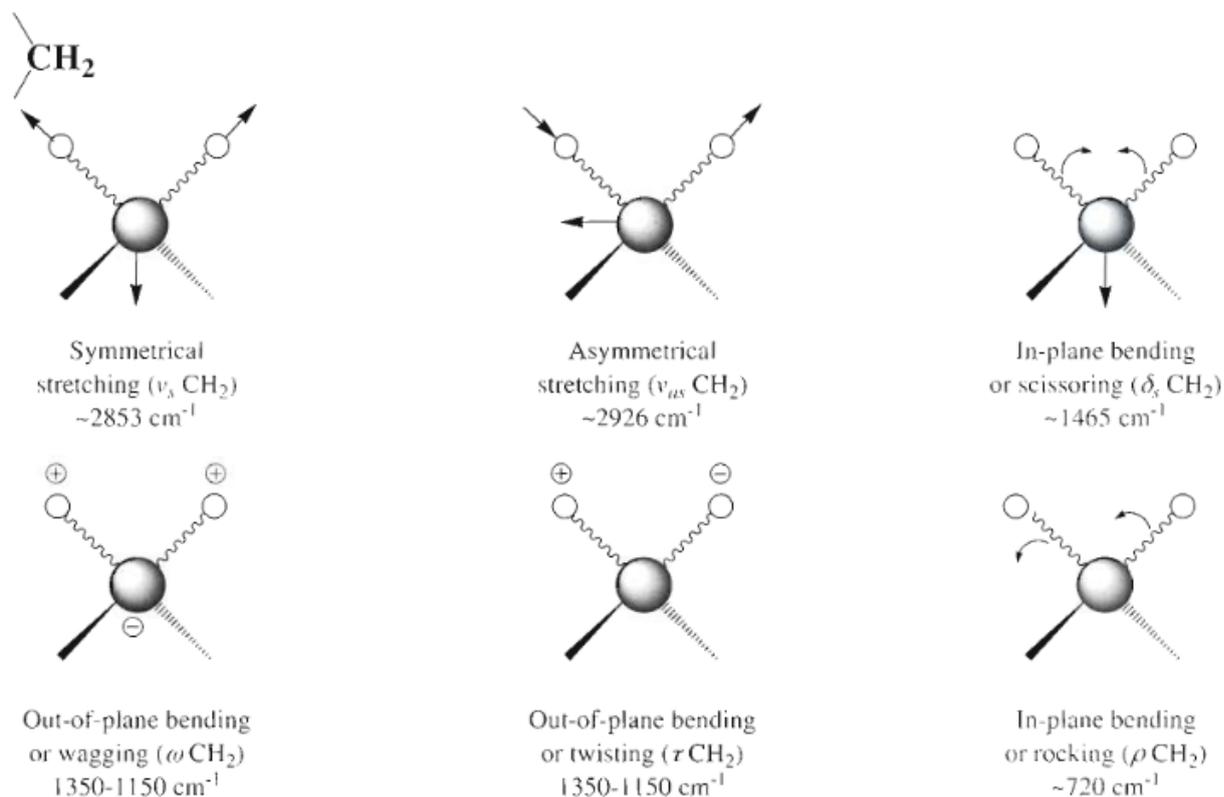
A espectroscopia vibracional na região do infravermelho consiste na análise da radiação absorvida ou transmitida quando uma amostra é irradiada por um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do infravermelho³.

A radiação no infravermelho em frequência menor que aproximadamente 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de

vibração molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas as bandas de vibração que foram realizadas neste trabalho, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} ³². A Figura 20 demonstra os modos vibracionais de um de grupo $-\text{CH}_2$.

Figura 20 - Modo vibracional de um grupo de $-\text{CH}_2$.



Fonte: (Silverstein, 1994)

No presente trabalho essa técnica teve como propósito avaliar as espécies químicas presente na superfície do material em comparativo com as rotas de síntese. O equipamento utilizado para as medidas é da marca Bruker, modelo Vertex 70. As amostras foram analisadas no modo transmitância utilizando pastilhas de KBr e as medidas foram realizadas no Laboratório de Eletroanalítica Unesp-Bauru.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural onde há um bombardeamento de um fino feixe de elétrons que interage com a amostra gerando uma série de sinais. No MEV os sinais mais relevantes são aqueles dos elétrons secundários e dos elétrons retro espalhados³⁰.

Estes sinais são utilizados para caracterizar a estrutura da amostra. A técnica

de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nesse trabalho para verificar as morfologias das amostras. As microscopias foram feitas em um equipamento ZEISS modelo supra 35. As análises foram realizadas no laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos.

5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD³³.

Esta técnica foi utilizada no referido trabalho com o intuito de verificar a formação de nanopartículas nas amostras sintetizadas.

As análises de microscopia foram feitas no equipamento FEI TECNAI G2 F20-200kV. As análises foram realizadas no laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos.

5.6 Termogravimetria (TG)

Esta técnica se baseia no funcionamento das termobalanças, que são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa (em geral perda, e, mais raramente, ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos intermediários e sobre a composição do resíduo³⁴.

Neste trabalho a análise termogravimétrica foi utilizada para verificar quantitativamente, o residual de matéria orgânica proveniente da síntese, bem como,

verificar espécies que podem estar adsorvidas sobre a superfície, como exemplo, moléculas de água. As curvas TG foram obtidas utilizando-se o equipamento TG/DTA Netzsch STA 449 Jupiter®. Os termopares para a amostra e referência são de Pt / Pt-Rh 13% (m/m) com sensibilidade da balança 0,1 mg e exatidão de aproximadamente 1%.utilizando razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, atmosfera de ar sintético com um fluxo de 50 ml min⁻¹ e amostras com massa de aproximadamente 5 mg. As análises foram realizadas no equipamento Multiusuários do Posmat-Bauru.

5.7 Espectrofotometria na região do UV-Vis

Essa técnica se baseia na absorção de luz da amostra analisada. O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (14)$$

e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (15)$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida através da lei de Lambert-Beer, que diz que a fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma. Ou seja, estabelece que absorbância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absorvidade (ϵ)³⁵:

$$A = \epsilon cb = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (16)$$

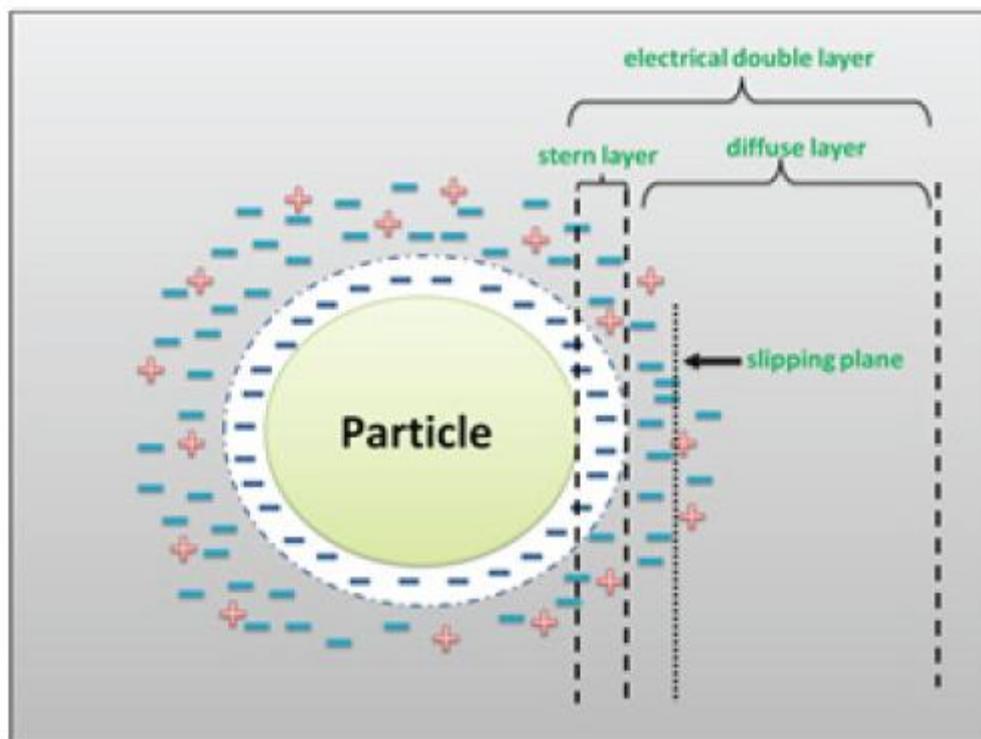
Essa técnica foi utilizada para analisar a o resíduo de Rodamina B nos estudos de adsorção e de fotodegradação. Os espectros do UV-vis foram obtidos pelo equipamento HP Hewlett Packard 8453 com fotodetector tipo fotodiodo de silício. As análises foram feitas no laboratório de Desenvolvimentos de Materiais Funcionais Nanoestruturados.

5.8 Potencial Zeta

O potencial zeta é o efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces, uma diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada colóide e sua suspensão líquida e podem ser utilizadas em processos de rotina, medidas de controle de qualidade e no departamento de pesquisa.

As medições podem ser realizadas em amostras aquosas, não aquosas e para diluir suspensões em polpas concentradas. A Figura 21 representa a atração e repulsão de cargas de um sistema.

Figura 21 – Atração de íons de cargas opostas e repulsão de íons de mesma carga.



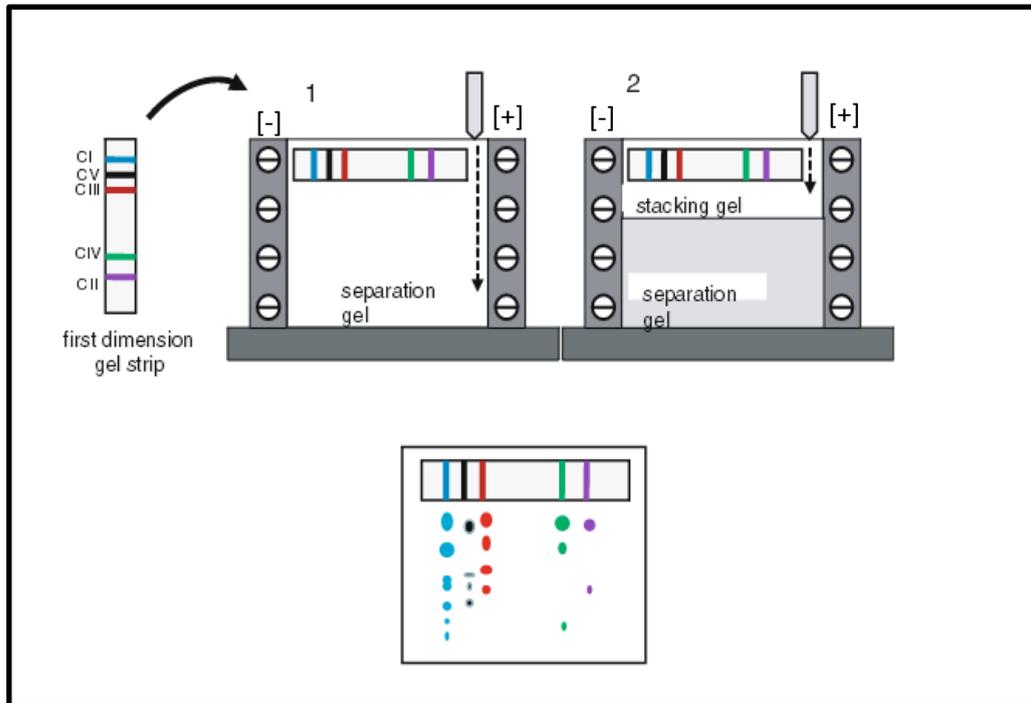
Fonte: (Sabbah,2016)

O Potencial Zeta não pode ser medido diretamente, por isso é calculado através do rastreamento do movimento de partículas carregadas em um campo de tensão, chamada mobilidade eletroforética (EM).

As medidas EM podem ser expressas por microns/ segundo, que representa uma medida de velocidade, ou por volts/centímetro, que é uma expressão da intensidade do campo elétrico. Portanto, mobilidade eletroforética é uma medida relativa de quão rápido uma partícula se move em um campo elétrico.

O Potencial Zeta pode ser calculado a partir da medida da mobilidade eletroforética e os resultados podem ser expressos em milivolts, embora seja uma aproximação porque representa a estabilidade dos colóides e é mais fácil de visualizar³⁶.

Figura 22: Modelo de um sistema de eletroforese.



Fonte: (Calvaruso,2008)

As medidas de potencial zeta foram realizadas no analisador de potencial Zeta, Zeta Plus no Instituto de Química de Araraquara.

5.10 Espectroscopia de Reflexão Difusa - UV-Vis

A espectroscopia de reflectância difusa é uma técnica que tem a capacidade de avaliar a transições eletrônicas de estrutura cristalinas e amorfas através do espectro de absorção.

A reflexão difusa é um processo que ocorre quando um feixe de radiação atinge a superfície de um pó finamente dividido. Com esse tipo de amostra, ocorre reflexão especular em cada superfície plana. No entanto, como há muitas destas superfícies e elas estão orientadas aleatoriamente, a radiação é refletida em todas as direções. Tipicamente, a intensidade da radiação refletida é, grosso modo, independente do ângulo de observação³⁰.

Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever em termos quantitativos a intensidade da radiação refletida difusamente. O mais usado foi desenvolvido por Kubelka e Munk, onde a intensidade relativa de reflectância de um pó é dada pela equação abaixo³⁰.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s}, \quad (17)$$

Onde $R_{\infty} = (I_1/I_0)$ difusa é a reflectividade difusa do pó, α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} e s é um fator de espalhamento. Para facilitar a transformação, a plotagem dos valores de $\log(I_1/I_0)$ difusa em função do comprimento de onda possibilitam uma representação correta do espectro⁵.

Os espectros de absorbância fornecidos por essa técnica permite calcular através da equação de Wood Tauc o valor do Band gap das amostras sintetizadas³⁸.

$$(\alpha h\nu)^y = C(h\nu - E_g) \quad (18)$$

Onde:

α = coeficiente linear de absorção;

h = constante de Planck;

ν = frequência do fóton;

C = constante de proporcionalidade;

E_g = energia do gap;

Sendo Y = valores específicos para transições eletrônicas (1/2 para transição indireta e 2 para transições diretas)³.

$$\alpha = \frac{2.3026xA}{l} \quad (19)$$

Onde l é a espessura da cubeta e A é a absorvância.

Os espectros das amostras sintetizadas foram obtidos em um equipamento Espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1500 Uv/Vis/Nir, as medidas foram realizadas na faixa de 200 a 1100 nm usando a esfera integradora.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho avaliam o método de síntese do Core-Shell e sua aplicação na adsorção e na fotodegradação do corante Rodamina B.

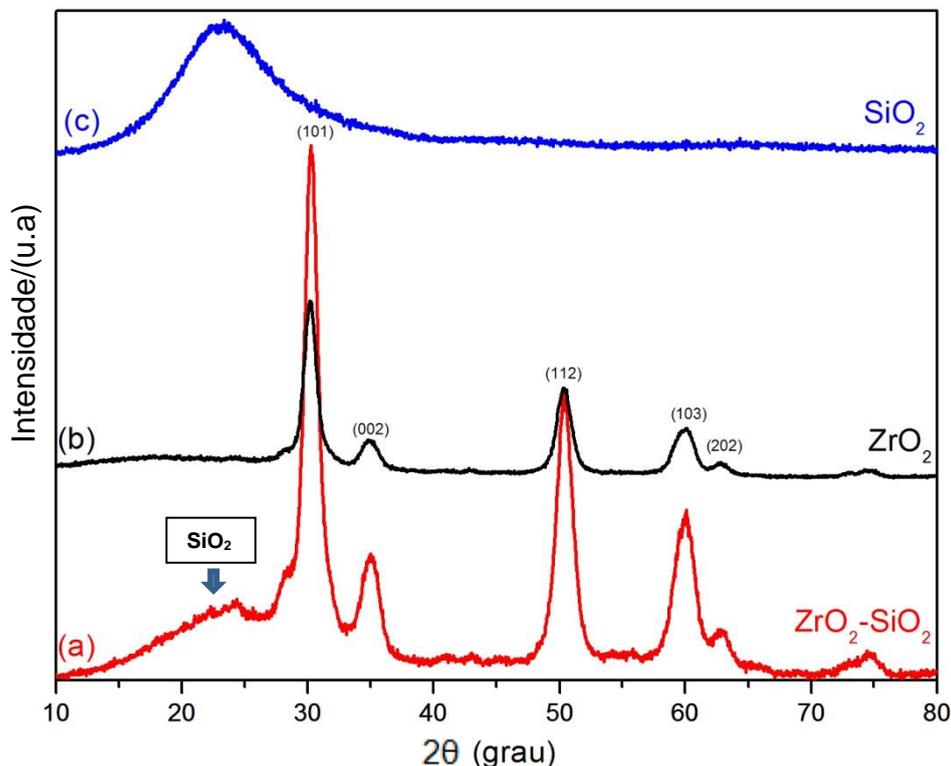
Os resultados das caracterizações seguem uma linha comparativa entre as três estruturas: ZrO_2 , SiO_2 e $ZrO_2@SiO_2$. O intuito é estudar como essas superfícies se comportam de formas separadas e quais as semelhanças e principais diferenças a partir da junção de dois óxidos distintos.

6.1 Caracterização estrutural por Difração de Raios X

Os resultados apresentados nesta seção referem-se às caracterizações estruturais dos materiais sintetizados, com objetivo de verificar a cristalização do material e verificar a formação do Core-Shell.

Os difratogramas de Raios X pelo método do pó são mostrados na Figura 23 picos de difração coincidiram com as fichas JCPDF 79-1769 da zircônia e da sílica, onde foi possível observar ZrO_2 com estrutura tetragonal e o SiO_2 sendo uma estrutura amorfa.

Figura 23: Difratoograma das amostras sintetizadas: (a) $ZrO_2@SiO_2$; (b) ZrO_2 ; (c) SiO_2



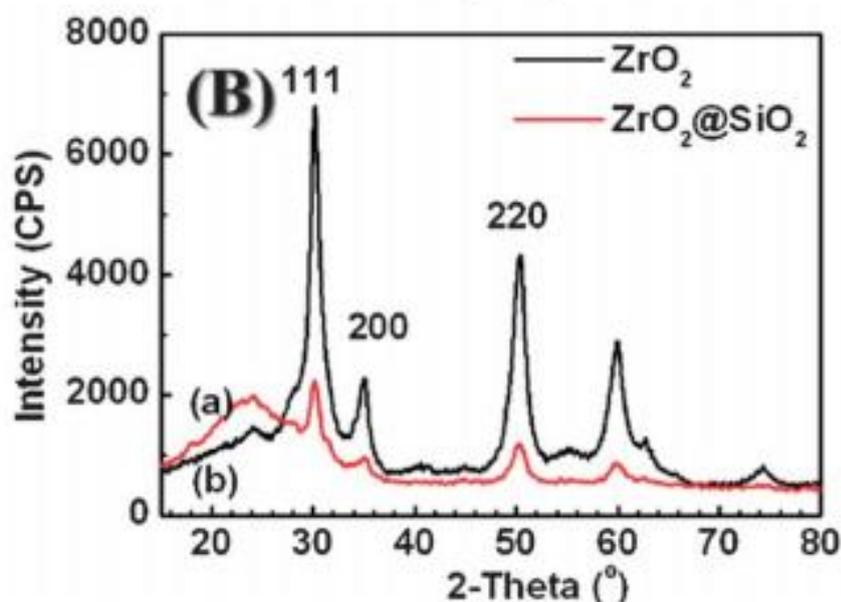
Fonte: Autoria própria

Analisando o padrão da difração de Raios-X, foi possível observar que o método hidrotermal foi eficiente para obter a estrutura cristalina do ZrO_2 . Foi possível observar também, que a banda característica na sílica amorfa, em torno de $2\theta = 23^\circ$, foi verificado na estrutura ZrO_2-SiO_2 , mostrando que o método sol-gel, foi eficiente para obter a mistura dos óxidos, a confirmação da formação do Core-Shell será mostrado em resultados posteriores.

Nessas condições o ZrO_2 cristalizou em fase majoritária tetragonal, com seus picos característicos (101), (002), (112), (103) e (202). A literatura relata que a fase cristalina da zircônia é influenciada pela temperatura de cristalização³⁹. No trabalho proposto por YAN et al.³⁹, à temperatura de $150^\circ C$, os picos de difração da fase tetragonal são claramente reforçados e partículas do cristal começam a crescer, temperaturas inferiores a esta, podem gerar partículas muito pequenas e não cristalinas, identificadas pela técnica de DRX como fase amorfa.

Yang, X. e colaboradores²¹ realizaram um método de síntese de Core-Shell $\text{ZrO}_2@SiO_2$ usando isopropanol e solventes orgânicos como agente dispersante. Os pesquisadores obtiveram fase cúbica, bem como, o pico característico da sílica amorfa nos resultados do difratograma de raios X. As nanopartículas de ZrO_2 foram obtidas utilizando o oxiclreto de zircônio como percussor e posteriormente sendo aquecida no forno de teflon por 1 hora em uma temperatura de 155°C . O difratograma do Core-Shell obtido está representado na Figura 24.

Figura 24: DRX das Nanopartículas de ZrO_2 e do Core-Shell $\text{ZrO}_2@SiO_2$



Fonte: (Yang, X et al. 2013)

Pelos dados da difração de Raios X foi possível realizar o cálculo para estimar o tamanho de cristalito pela equação de Scherrer para o ZrO_2 tetragonal, baseando-se que a morfologia da partícula é esférica. O pico utilizado foi o correspondente ao plano (101).

As posições do baricentro do pico, a largura da banda a meia altura (FWHM) e o tamanho do cristalito estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Diâmetro médio das partículas calculado pela equação de Scherrer

Amostra	Baricentro 2θ	FWHM 2θ	Diâmetro médio do Cristalito (nm)
ZrO ₂	30,22	1,1462	8,09 nm

Fonte :Autoria própria

Os parâmetros do ZrO₂ cristalino foram calculados pelo programa Rede 93, de acordo com o difratograma apresentado na Figura 12. Os valores estão expressos na Tabela 5 bem como os valores teóricos. Foi possível analisar que os parâmetros de rede do ZrO₂ tetragonal estão de acordo com os valores teóricos.

Tabela 5 – Parâmetro de rede das amostras sintetizadas e calculado pelo programa Rede 93.

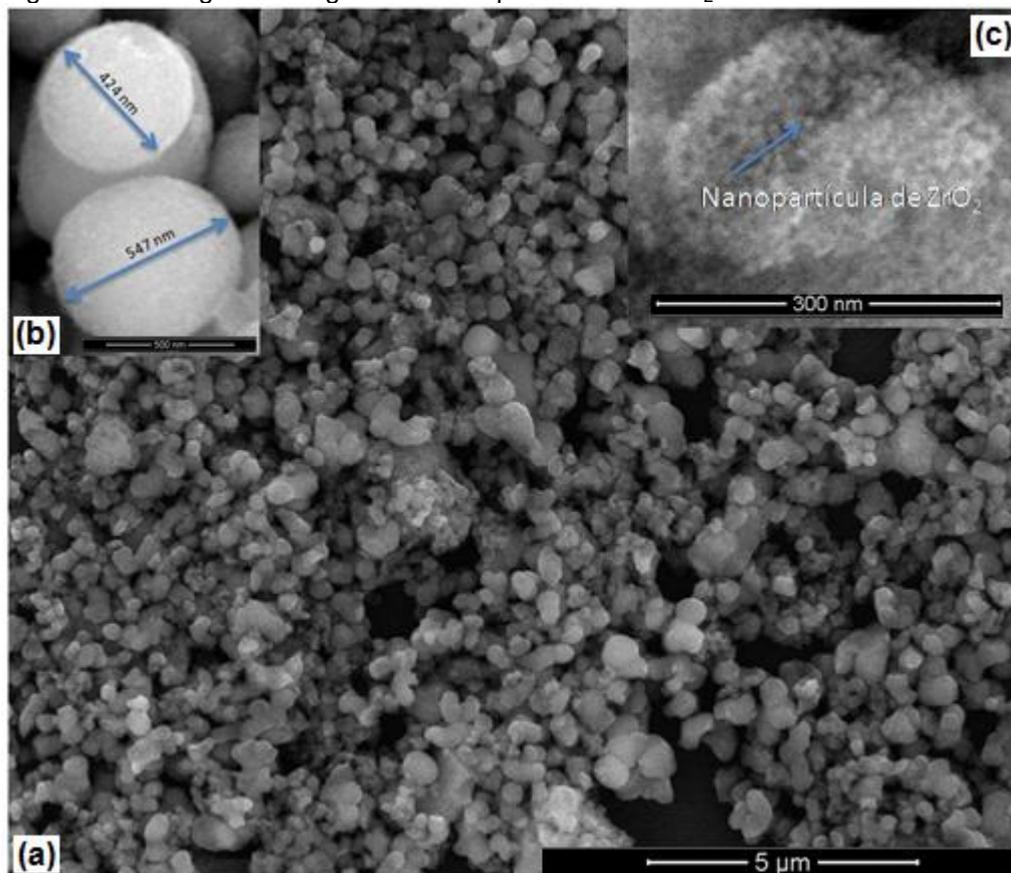
Parâmetros de rede	Unidade: Å	
	a = b	c
Valor teórico do ZrO₂ tetragonal	3,59	5,18
Valor do ZrO₂ sintetizado pelo método Hidrotermal	3,62	5,11

Fonte: Autoria Própria

6.2 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível verificar a formação dos aglomerados de partículas, como mostram as figuras a seguir.

Figura 25- Micrografia do aglomerado de partículas de ZrO_2



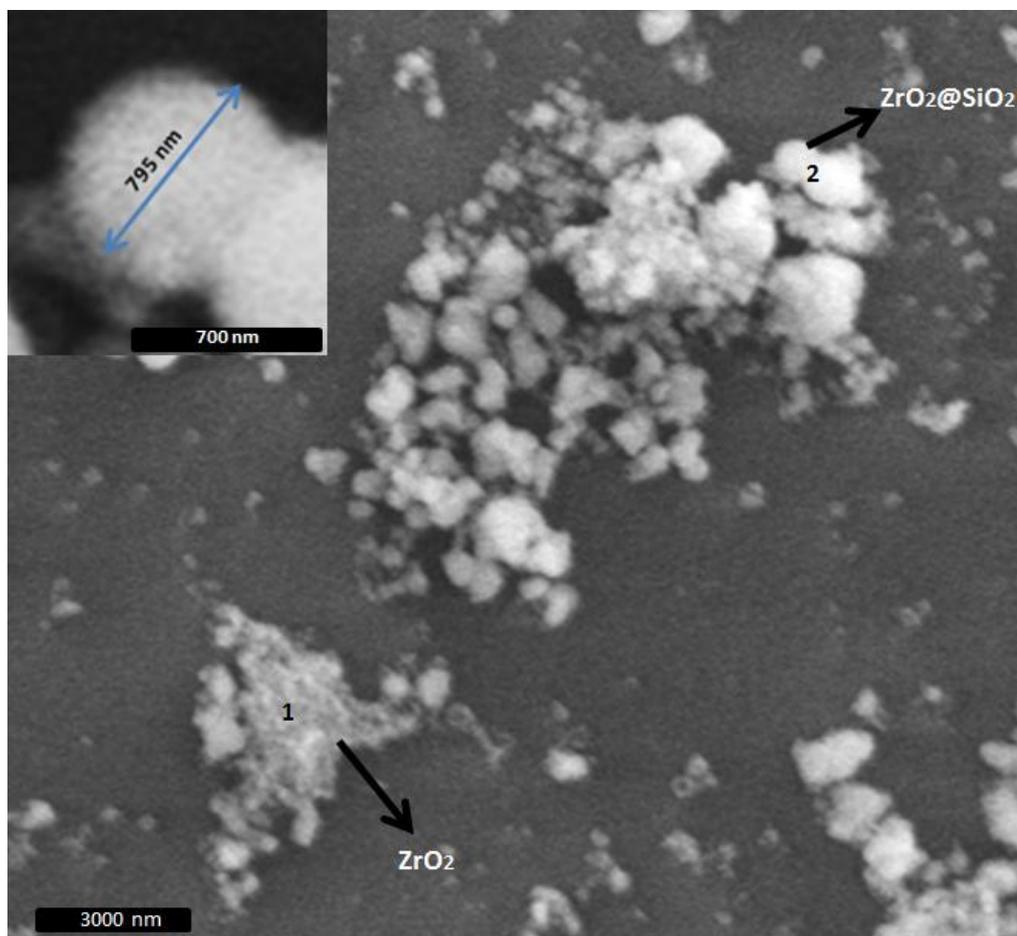
Fonte: Autoria Própria

A Figura 25 apresenta as imagens de microscopia obtidas para o ZrO_2 . Foi possível observar a partir das micrografias que durante o processo de cristalização houve a formação de um aglomerado de partículas com forma esférica como é possível observar no inseto b, isso ocorre pela agregação espontânea e interações de Van der Waals durante o processo de coalescência³².

No inseto c foi possível observar que os aglomerados são formados por nanopartículas.

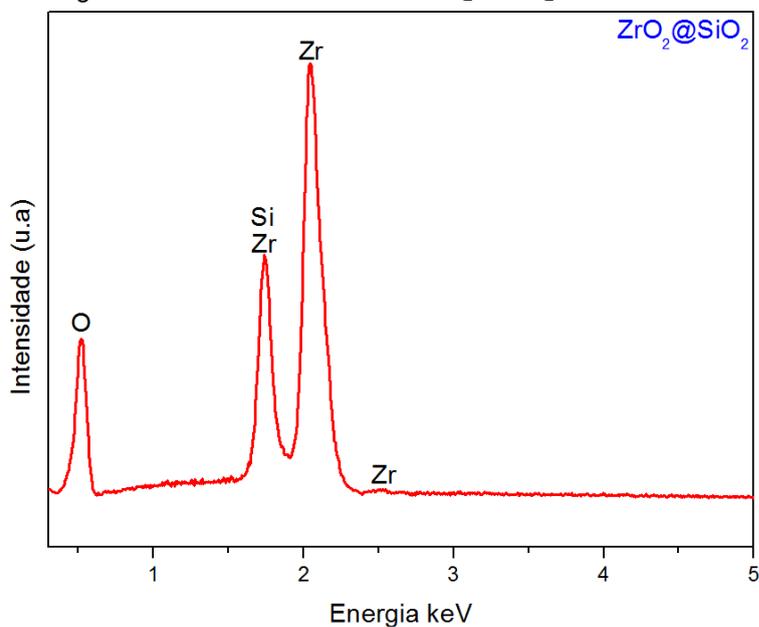
Segundo Shi e colaboradores⁴⁰, um dos fatores importantes para a formação do aglomerado é o processo de lavagem, as partículas de ZrO_2 podem aglomerar pela presença dos grupos OH, causando interação entre as partículas vizinhas.

Figura 26- Micrografia do aglomerado do Core-Shell $ZrO_2@SiO_2$



Fonte: Autoria Própria

Figura 27- EDS do Core-Shell $ZrO_2@SiO_2$



Fonte: Autoria Própria

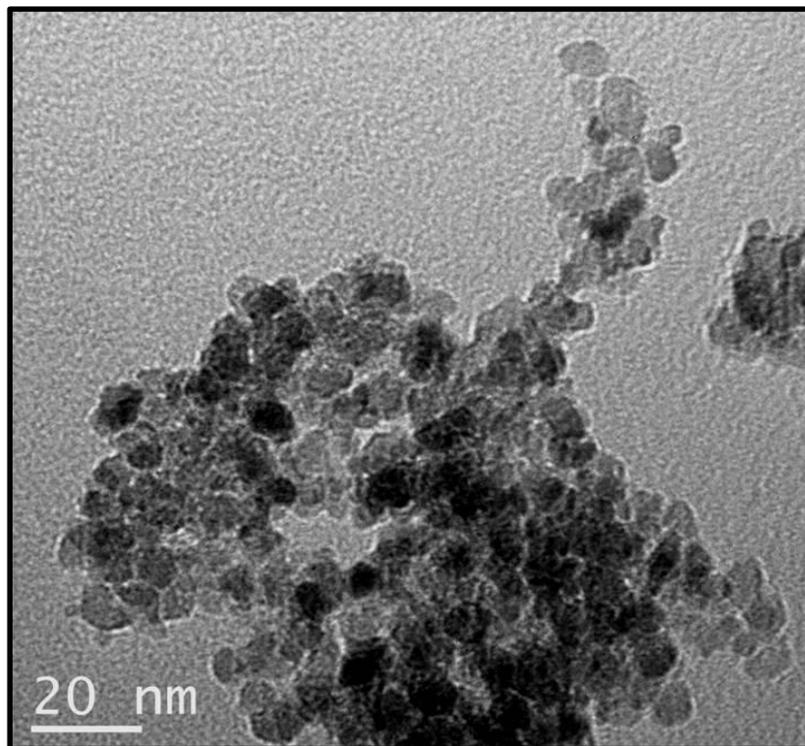
A micrografia do Core-Shell representadas na Figura 26, apresentou um aglomerado esféricos de zircônia recoberta com SiO_2 semelhante ao da zircônia pura. É possível também observar que algumas partículas de ZrO_2 não foram recobertas com a sílica. A análise EDS (Figura 27) mostra a presença qualitativa de Zr, O e Si como elementos principais e confirmando que o aglomerado esférico é formado pela mistura de ZrO_2 e SiO_2 .

6.3 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As micrografias apresentadas adiante se referem às caracterizações microestruturais das nanopartículas sintetizadas neste trabalho.

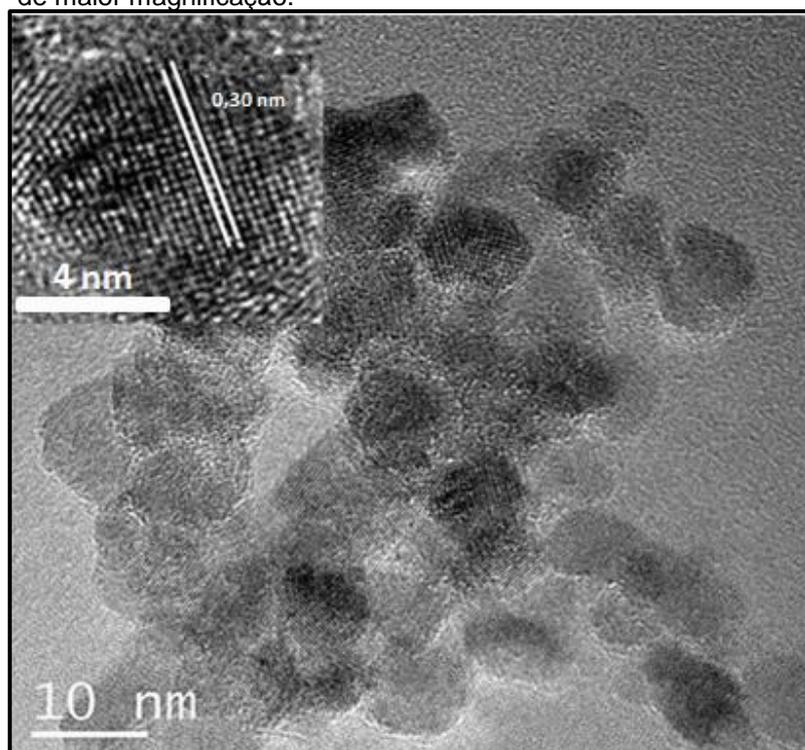
As imagens de TEM mostraram que esta rota de síntese proporciona partículas de ZrO_2 bem aglomeradas.

Figura 28- Imagem obtida por TEM das nanopartículas do ZrO_2 puro.



Fonte: Autoria Própria

Figura 29- Imagem obtida por TEM das nanopartículas de ZrO_2 puro de maior magnificação.



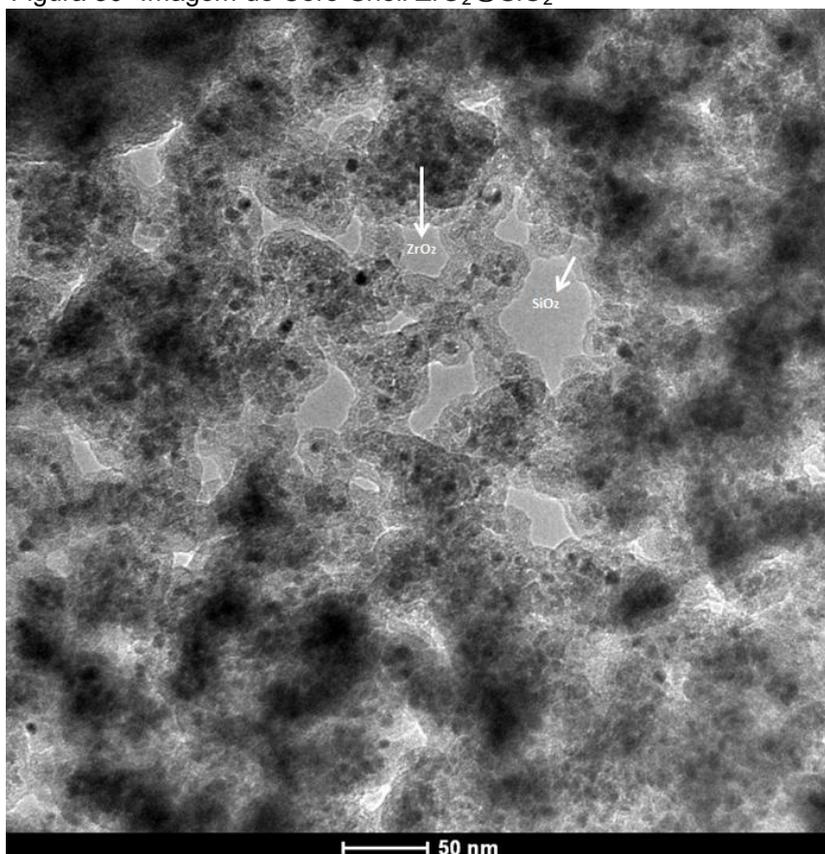
Fonte: Autoria Própria

As micrografias revelaram uma uniformidade em relação a sua morfologia, foi possível observar a formação de nanopartículas esféricas e cristalinas. O aumento de magnificação permite avaliar, que a temperatura de 200°C foi suficiente para obter a zircônia tetragonal, o que também está de acordo com os dados apresentados pelo DRX. Nishizawa et al.⁴¹ relatou em seu trabalho que o ZrO_2 amorfo transforma-se na forma cristalina a 130°C, quando submetido a um tratamento hidrotérmico.

Os tamanhos das partículas variaram em torno de 5 á 9 nm e esse valores estão de acordo com os dados obtidos pela equação Scherrer e de BET.

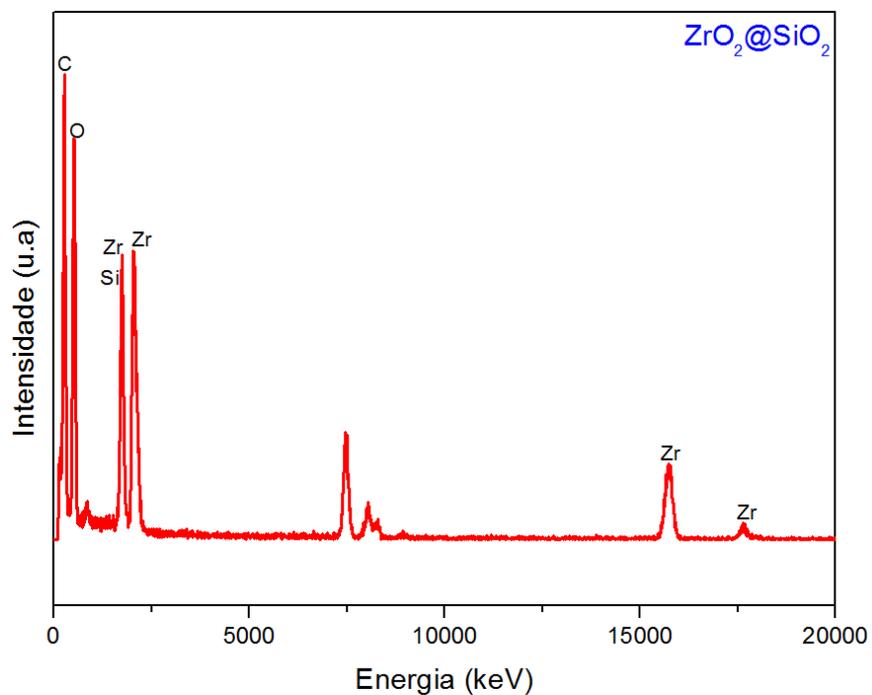
Analisando a Figura 29 foi possível observar a formação dos planos cristalográficos da fase tetragonal. O plano (110) está representado na distância interplanar de 0,30 nm. O tamanho médio das partículas foi de 6 nm, um valor muito próximo ao apresentado pela técnica de DRX.

Figura 30- Imagem do Core-Shell $ZrO_2@SiO_2$



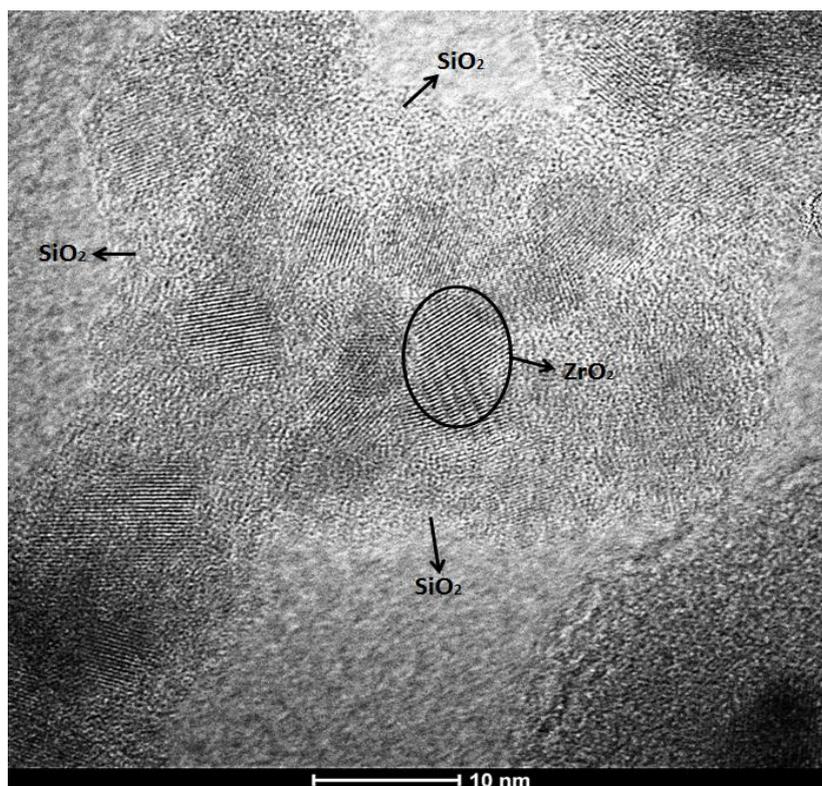
Fonte: Autoria Própria

Figura 31- Espectro de EDX da amostra Core-Shell $\text{ZrO}_2@SiO_2$



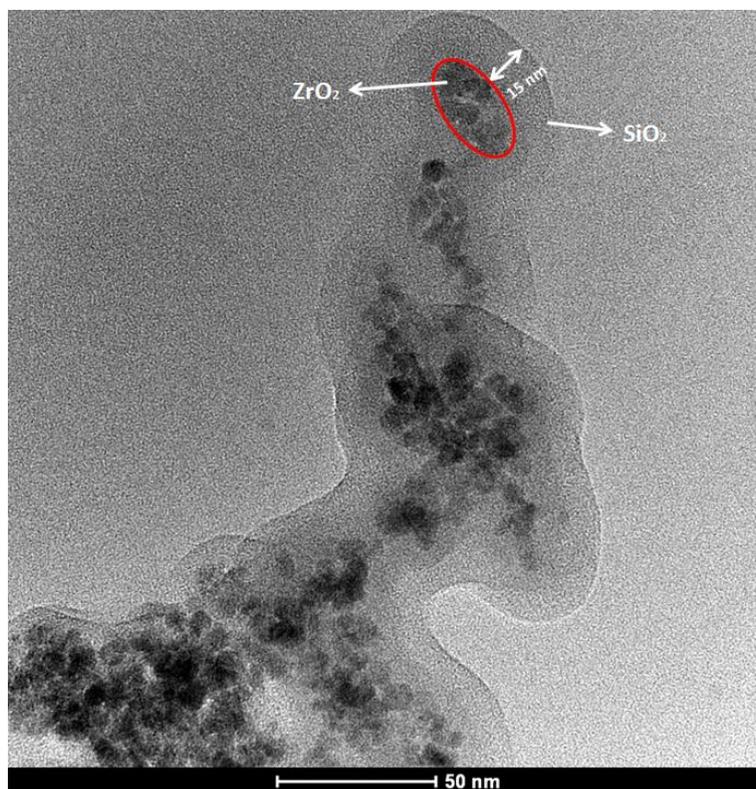
Fonte: Aatoria Própria

Figura 32- Imagem obtida por HTTEM o do Core-shell $\text{ZrO}_2@SiO_2$



Fonte: Aatoria Própria

Figura 33- Imagem obtida por TEM com aumento de magnificação do Core-shell $ZrO_2@SiO_2$



Fonte: Autoria Própria

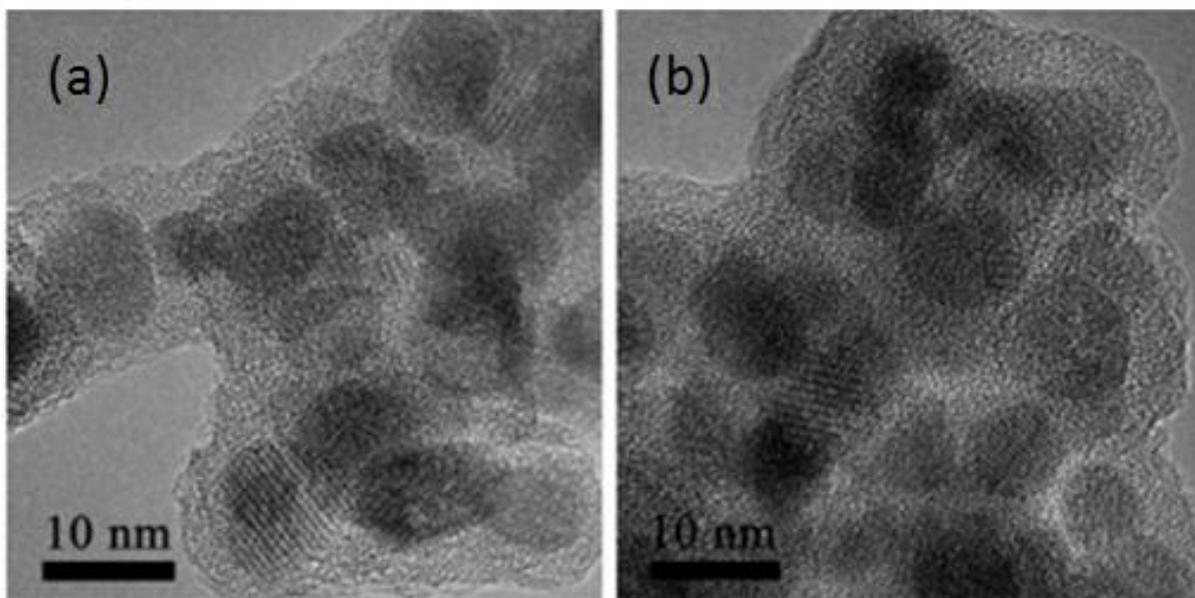
As observações de TEM da amostra Core-shell $ZrO_2@SiO_2$ mostram que as nanopartículas do ZrO_2 foram recobertas com a sílica amorfa, tomando a mesma morfologia do aglomerado de partícula, como ilustrado na Figura 30. Foi possível observar que as partículas de ZrO_2 ficaram mais dispersas, mostrando que houve eficiência na síntese de Sol-Gel assistida por sonoquímica. Na análise por EDX, Figura 31, foram observados picos referentes aos elementos que compõem a heteroestrutura; o elemento Zr que compõe o Core e elemento Si que compõe o Shell, confirmando a formação do Core-Shell.

Na Figura 32 foi possível observar que as nanopartículas são cobertas por várias camadas de sílica porosa e o recobrimento é delineado de acordo com a dispersão das partículas. Segundo Yang e colaboradores²¹, a adição de TEOS na síntese deve ser feita vagarosamente e sob agitação constante, para que haja uma uniformidade na condensação da sílica.

Analisando a Figura 33, a micrografia mostrou uma única partícula de ZrO_2 recoberta com sílica. Foi possível observar o core nanocristalino de zircônia e o shell de SiO_2 amorfo com uma espessura de 3,46 nm recobrindo o core.

No estudo realizado por Zhang e colaboradores⁴², nanopartículas de zircônia dopada com Tb^{3+} e Gd^{3+} foram recobertas com SiO_2 amorfo e as sínteses em sol-gel, se basearam na variação da quantidade de TEOS. Os pesquisadores obtiveram zircônia tetragonal recoberta com SiO_2 sobre a superfície das partículas, como verificado na Figura 34.

Figura 34: Imagem de MET do $ZrO_2:Tb^{3+}@SiO_2$ com temperatura de 40°C por 1h e com adição de TEOS de (a) 2 mL, (b) 3 mL



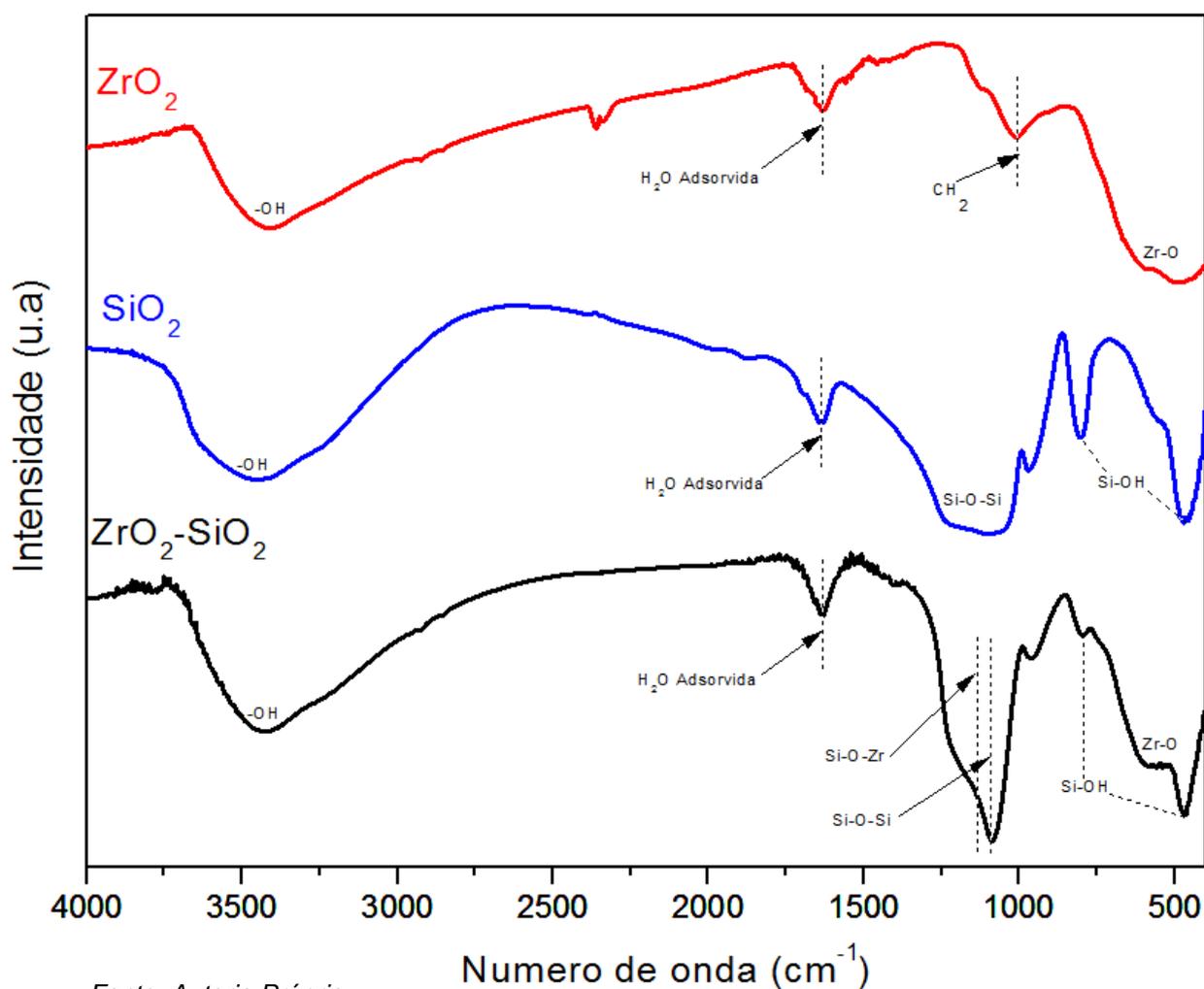
Fonte: (Zhang, P 2014)

6.4 Caracterização por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

Com intuito de identificar os grupos químicos presentes na superfície do material, proveniente dos precursores da reação, a Figura 35 apresenta os espectros de FT-IR.

Os espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras sintetizadas foram obtidas na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Figura 35: Espectro na região do infravermelho das amostras: ZrO_2 , SiO_2 e $\text{ZrO}_2@ \text{SiO}_2$



Fonte: Autoria Própria

Os resultados demonstram que em todas as amostras foram observadas bandas largas centradas em 3430 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento OH (simétrico e assimétrico) e a vibração de deformação angular de moléculas de água adsorvida em 1630 cm^{-1} . O ZrO_2 apresentou a vibração na região entre 800 e 400 cm^{-1} referente a ligação Zr-O. Foi possível observar vibração do CH_2 presente na superfície do material, isso se deve ao reagente precursor utilizado na síntese das nanopartículas, parte desse material não foi removido durante o processo de lavagem⁸⁹.

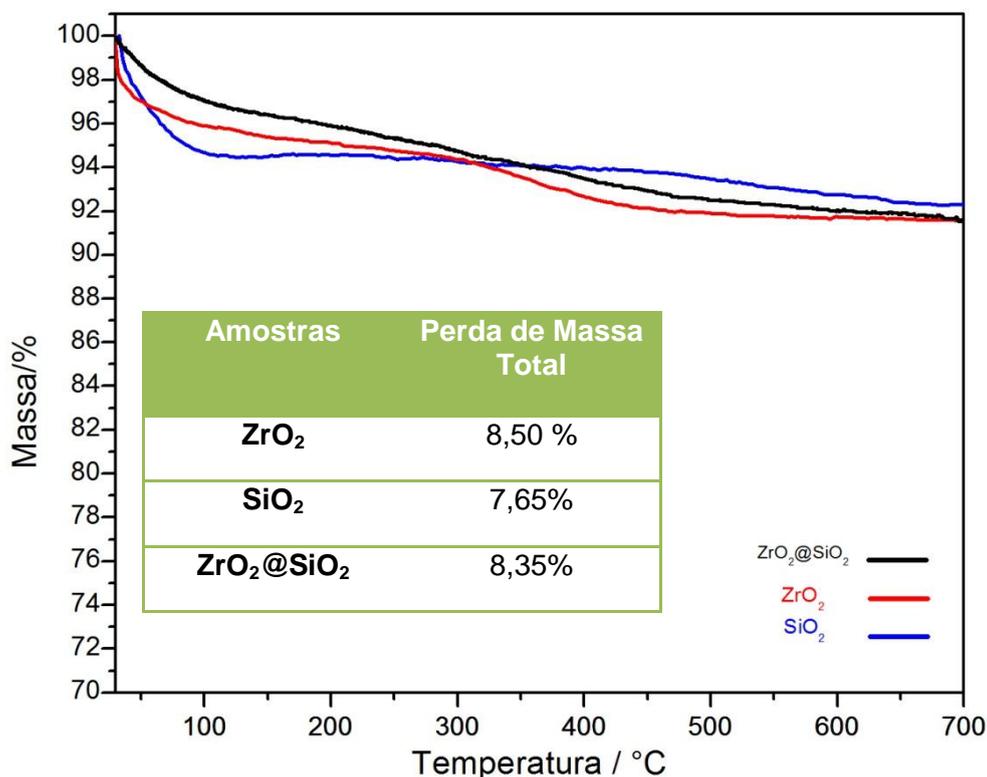
O SiO_2 obtido pelo método de Stober²⁰, apresentou suas vibrações características do Si-OH em 470 e 803 cm^{-1} e a vibração assimétrica do Si-O-Si na região de 1100 cm^{-1} . Esse resultado é importante para distinguir os modos vibracionais correspondentes ao shell sobre a superfície da nanopartículas.

O Core-Shell apresentou as vibrações características do SiO_2 , confirmando a presença desse óxido na amostra, e foi possível observar o estiramento Zr-O na região entre 800 e 400 cm^{-1} e a interação entre o core e o shell pela vibração de alongamento assimétrico em 1100 cm^{-1} correspondendo a ligação Si-O-Zr.

6.5 Termogravimetria (TG)

A técnica de termogravimetria demonstrou a perda de massa de cada amostra, avaliando assim a eficiência da síntese das nanopartículas pelo método hidrotérmico e síntese realizada pelo Método Sol-Gel.

Figura 36: Termogravimetria das amostras: ZrO_2 , SiO_2 e $ZrO_2@SiO_2$



Fonte: Autoria própria.

As curvas TG apresentadas na Figura 36 indicam que as nanopartículas de ZrO_2 apresentam dois eventos principais de perda de massa. O primeiro evento ocorre no intervalo de 30-300 °C e atribuiu-se essa perda às moléculas de água adsorvidas na superfície e parte da matéria orgânica, enquanto que o segundo evento, o qual ocorreu no intervalo de 300-600°C, é atribuído à decomposição do restante da matéria orgânica devido ao butóxido não ter oxidado durante o tratamento hidrotérmal⁸⁹. As nanopartículas de ZrO_2 tiveram uma perda de massa total de 8,5%. A sílica apresentou dois principais eventos, sendo o primeiro no intervalo de 35-150 °C e atribuiu-se essa perda às moléculas de água adsorvida na superfície do SiO_2 . O segundo evento está atribuído à matéria orgânica proveniente do TEOS que não condensou durante a síntese Sol-Gel, o qual ocorreu no intervalo de 150-670 °C. A sílica obteve uma perda de massa total de 7,65%.

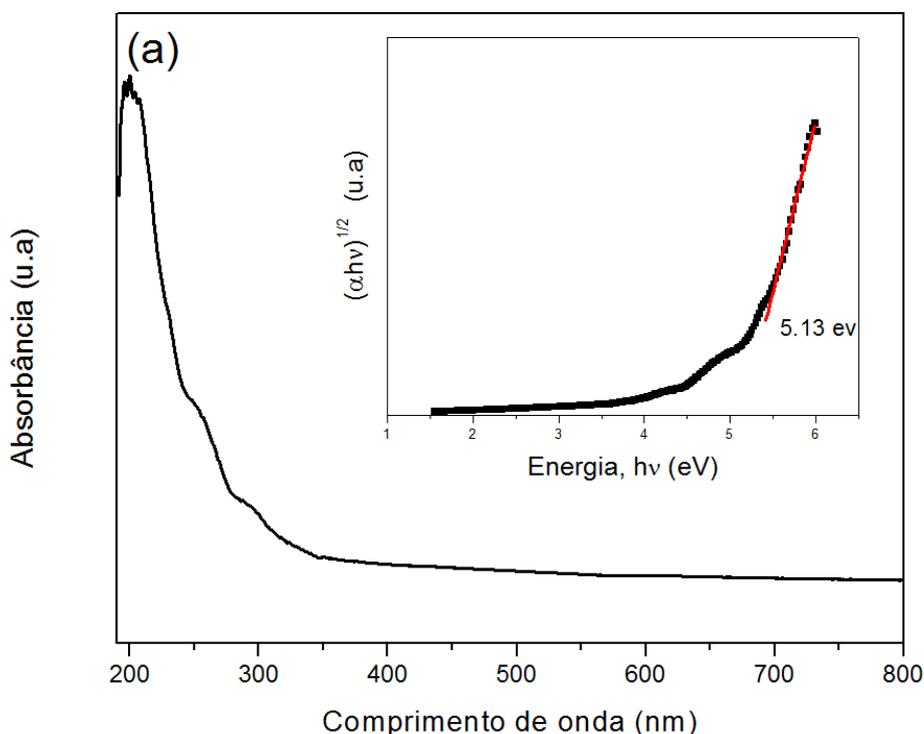
A curva Tg do $ZrO_2@SiO_2$ apresentou perda de massa em duas etapas

como o ZrO_2 , porém com uma perda de massa contínua, pois as perdas massa de água e matéria orgânica estão sobrepostas e a curva Tg demonstra apenas um evento. A perda de massa do Core-Shell foi de 8,35%.

6.6 Caracterização por Espectroscopia na região do UV-VIS

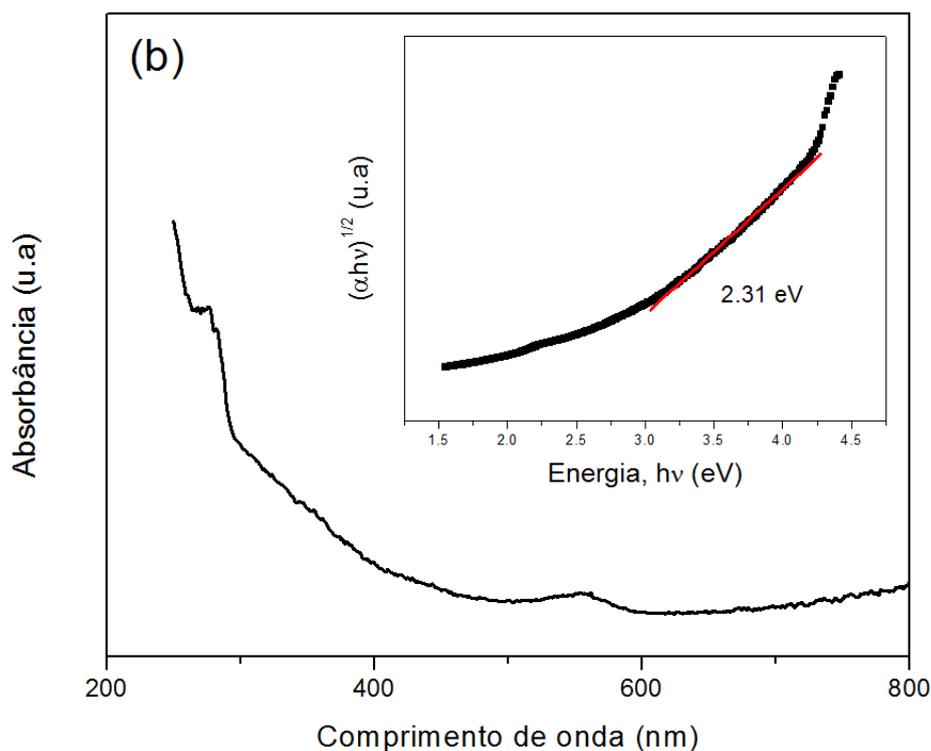
Os espectros de reflectância difusa são apresentados nas Figuras 37 e 38. Os espectros foram obtidos pelo modo de absorbância e o band gap foi determinado pela tangente do espectro de absorbância em função do comprimento de onda.

Figura 37: Espectro UV-vis e o Gap ótico do ZrO_2



Fonte: Autoria própria

Figura 38: Espectro UV-vis e o Gap ótico do $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$



Fonte: Autoria própria

O valor encontrado para ZrO_2 está em concordância com o valor do *band gap* da zircônia tetragonal encontrado na literatura é de aproximadamente 5,5 eV.

O Band Gap do ZrO_2 pode variar pela metodologia utilizado durante a síntese, alguns métodos utilizam a rota hidrotérmica e outros usam calcinação para obter a estrutura cristalina. As estruturas polimórficas da zircônia, também podem apresentar diferentes valores de band gap. Basahel e colaboradores⁴³ desenvolveram um método de síntese para obter zircônia nas três fases distintas, tetragonal, monoclinica e cúbica. Os pesquisadores utilizaram oxiclreto de zircônio como percussor em meio básico e posterior calcinação a 500°C por 3 horas para obter ZrO_2 tetragonal com um *band gap* no valor de 3,58 eV.

O espectro do $ZrO_2@SiO_2$ apresentou um band gap de 2,31 eV, um valor abaixo da zircônia pura, mostrando o efeito sinérgico provocado pelo recobrimento com a sílica. Essa diminuição deve-se a alteração das propriedades ópticas e eletrônicas que ocorrem principalmente na interface. Onde a descontinuidade que ocorre na interface da heteroestrutura, permitiu uma transferência de carga para o interior do semicondutor⁴⁴.

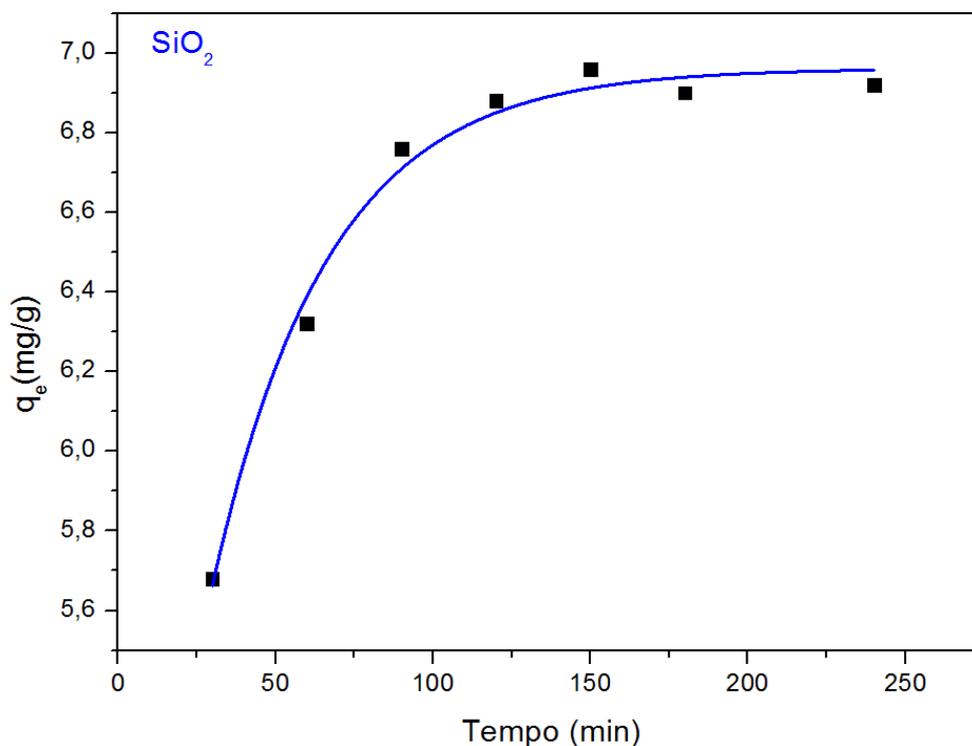
7 Estudo de Adsorção

7.1 Efeito do Tempo de Contato

A variação do tempo em função da quantidade adsorvida permite avaliar o momento em que ocorre o equilíbrio de adsorção. Esse fator é importante para analisar a capacidade máxima que o corante tem em adsorver sobre a superfície dos materiais estudados neste trabalho.

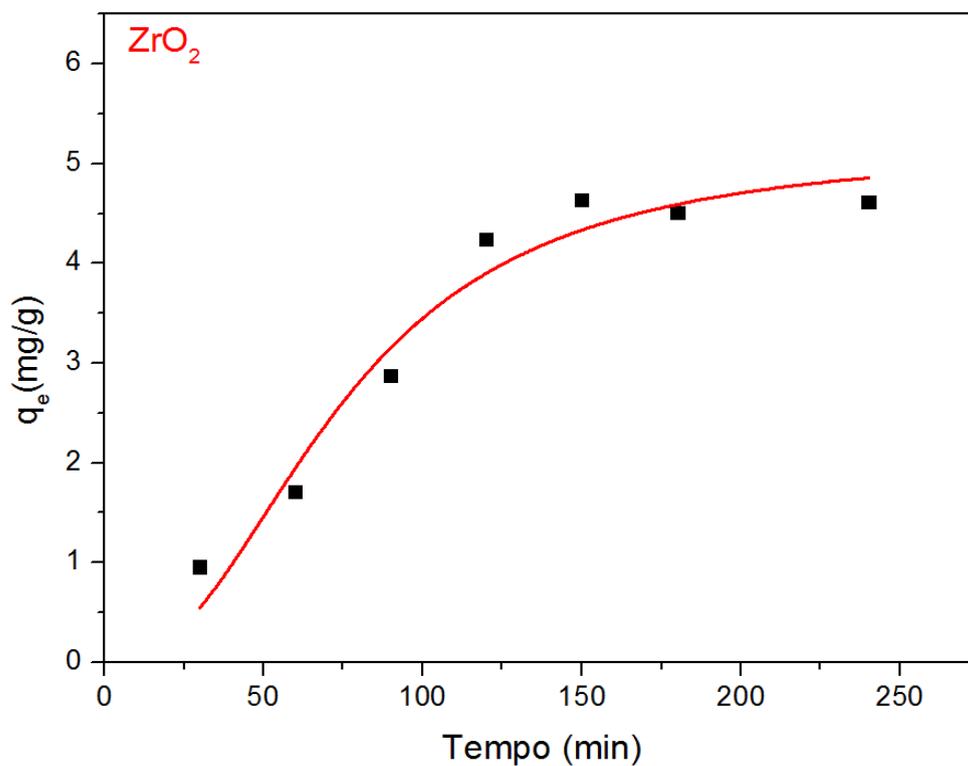
Os perfis de adsorção de cada material estão apresentados nas figuras abaixo.

Figura 39: Efeito do tempo de contato do SiO_2 para remoção da Rodamina B



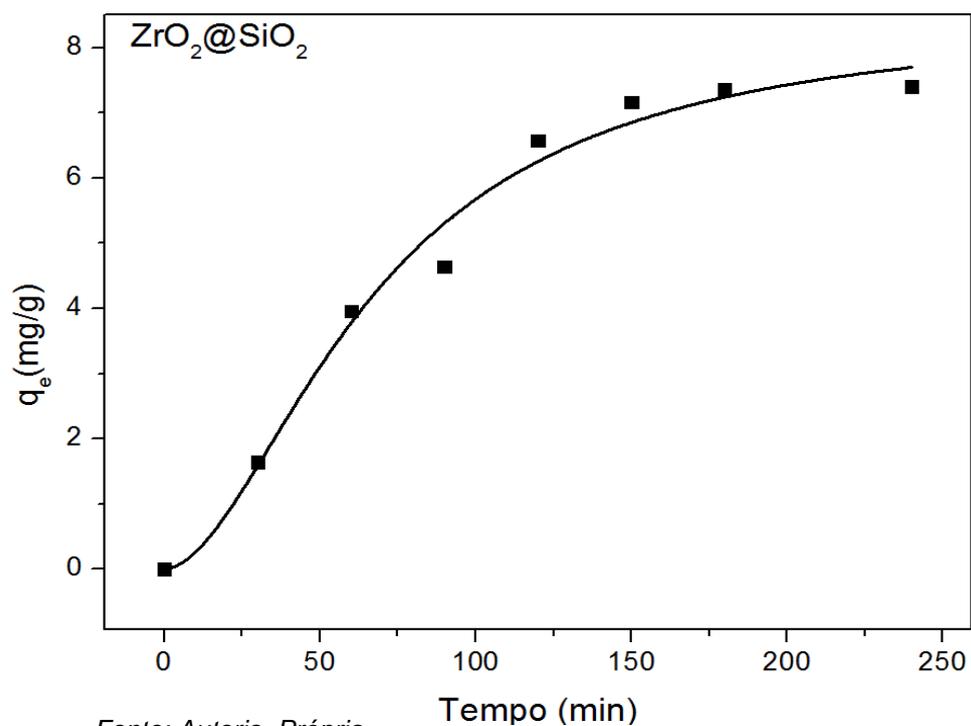
Fonte: Autoria Própria

Figura 40: Efeito do tempo de contato do ZrO_2 para remoção da Rodamina B



Fonte: Autoria própria

Figura 41: Efeito do tempo de contato do $ZrO_2@SiO_2$ para remoção da Rodamina B



Fonte: Autoria Própria

Em todos os gráficos foi possível observar o momento em que ocorre a saturação dos materiais com o corante, neste ponto atinge o estado de equilíbrio. Para a SiO_2 a saturação ocorreu em 180 minutos, para o ZrO_2 e o $\text{ZrO}_2@ \text{SiO}_2$ a saturação ocorreu em 240 minutos. Esse resultado é um importante parâmetro no tratamento de efluente por adsorção.

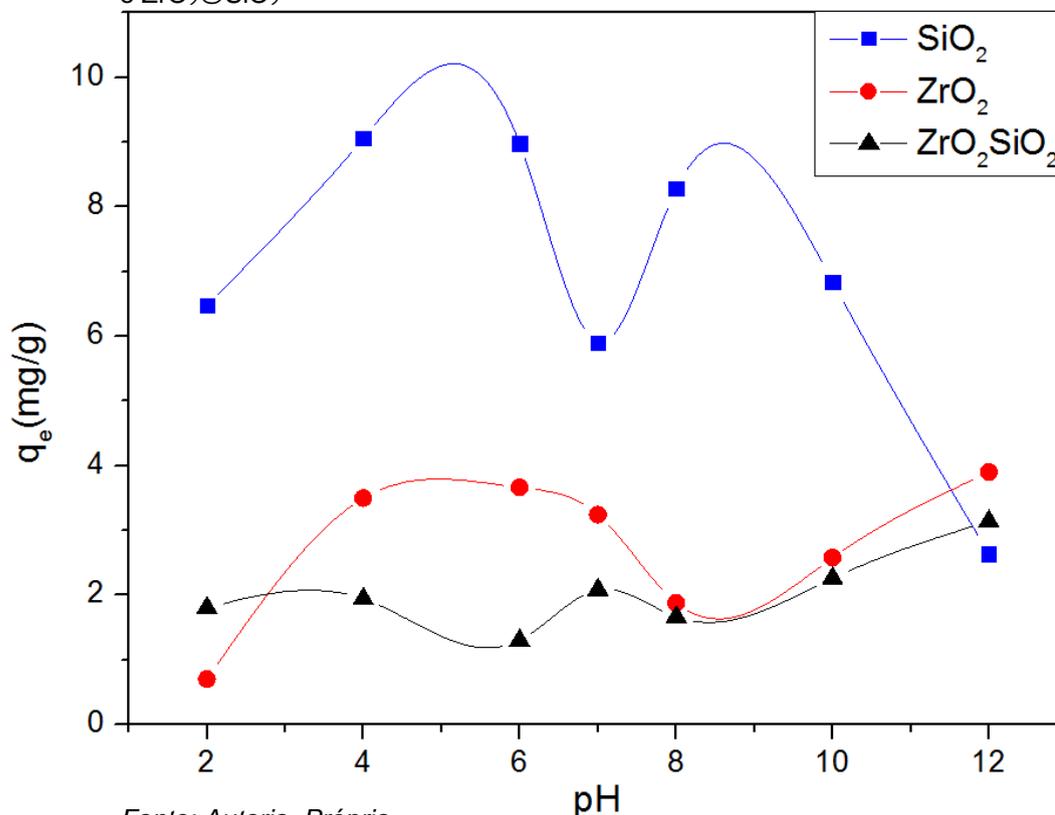
Estudos de adsorção disponíveis na literatura revelam que a remoção de espécies do adsorbato é rápida nos estágios iniciais do período de contato e, entretanto, se torna lenta próximo ao equilíbrio. Tendo em vista que grandes números de sítios livres na superfície estão disponíveis para adsorção durante o estágio inicial, e após um tempo, os sítios vazios restantes são de difíceis ocupações devido às forças de repulsão entre as moléculas de soluto no sólido e na fase líquida. Além disso, muitas espécies de adsorbatos são fisicamente adsorvidas dentro de um curto intervalo de tempo de contato. Porém, ligações químicas fortes do adsorbato com o adsorvente requerem um longo tempo de contato para alcançar o equilíbrio²⁵.

O tempo do equilíbrio de adsorção de cada material foi mantido durante todo o estudo adsorção, como mostra os resultados posteriores.

7.2 Efeito do pH

A eficiência na remoção da Rodamina B em função do pH é um parâmetro importante para avaliar o comportamento dos óxidos em soluções ácidas e soluções básicas. Na aplicação para remoção de efluente, essa variável permite averiguar a eficiência e ou ineficiência do processo adsorativo.

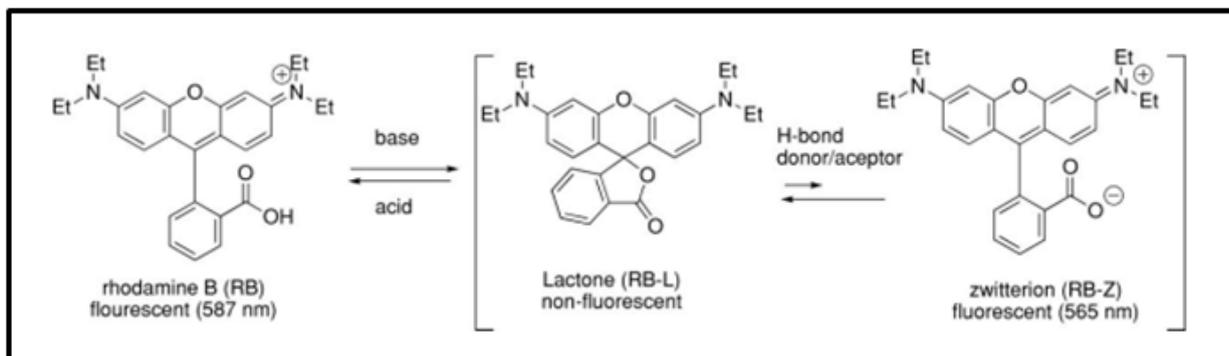
Figura 42: Efeito do pH na remoção da Rodamina B em contato com SiO_2 ; ZrO_2 e $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$



Analisando o perfil de adsorção é possível observar os pontos de mínimo e de máximo nos diferentes pHs. Analisando a Figura 42, a sílica apresentou uma maior adsorção na faixa de pH 2-6, em seguida de uma diminuição de adsorção entre a faixa de 6,5-8,5, e a adsorção volta a subir um pouco até pH 9 e na sequência há uma queda considerável até pH 12. Isso ocorre devido à formação de diferentes espécies iônicas e diferentes cargas da superfície do material. A valores de pH inferiores a 5,5, os íons da Rodamina B podem entrar na estrutura dos poros. A um valor de pH superior a 5,5, a Rodamina B está na forma de zwitteriônica, podendo aumentar a sua agregação e formar uma molécula maior (dímero), na qual tornar-se incapaz de entrar na estrutura de poros da superfície do SiO_2 . A maior agregação da forma zwitteriônica é devido à atraente interação eletrostática entre os grupos carboxila e xanteno do monômero, resultando em uma estrutura agregada conhecida como lactona de carga zero⁴⁵.

O equilíbrio que ocorre entre as estruturas da Rodamina B em meio ácido e em meio básico está representado na Figura 43.

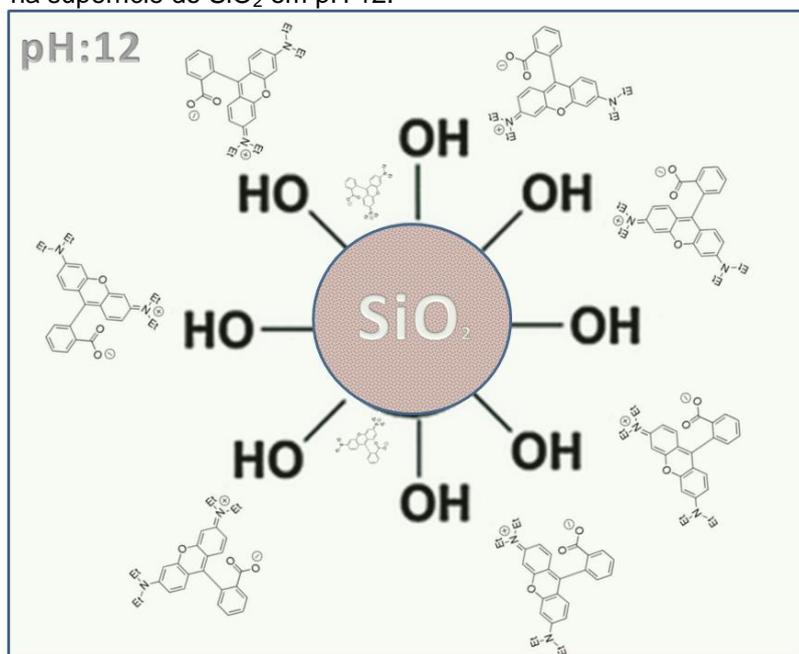
Figura 43: Equilíbrio entre a forma catiônica (RB) e a forma neutra (Lactona e Zwitteriônica) da Rodamina B



Fonte: (Stephensona,2010)

Com um valor de pH superior a 7,2, aumenta-se a concentração de OH^- e cria-se uma competição entre $-\text{N}^+$ e COO^- , o que acaba diminuindo o estado agregado da Rodamina B e provocando um aumento de adsorção na superfície da sílica⁴⁶. O decaimento de adsorção a partir do pH 10, pode ser devido a ocupação dos sítios por grupos OH^- , pois não permite a aproximação da molécula do corante, como mostra a figura abaixo.

Figura 44: Esquematização do processo de adsorção da Rodamina B na superfície do SiO_2 em pH 12.

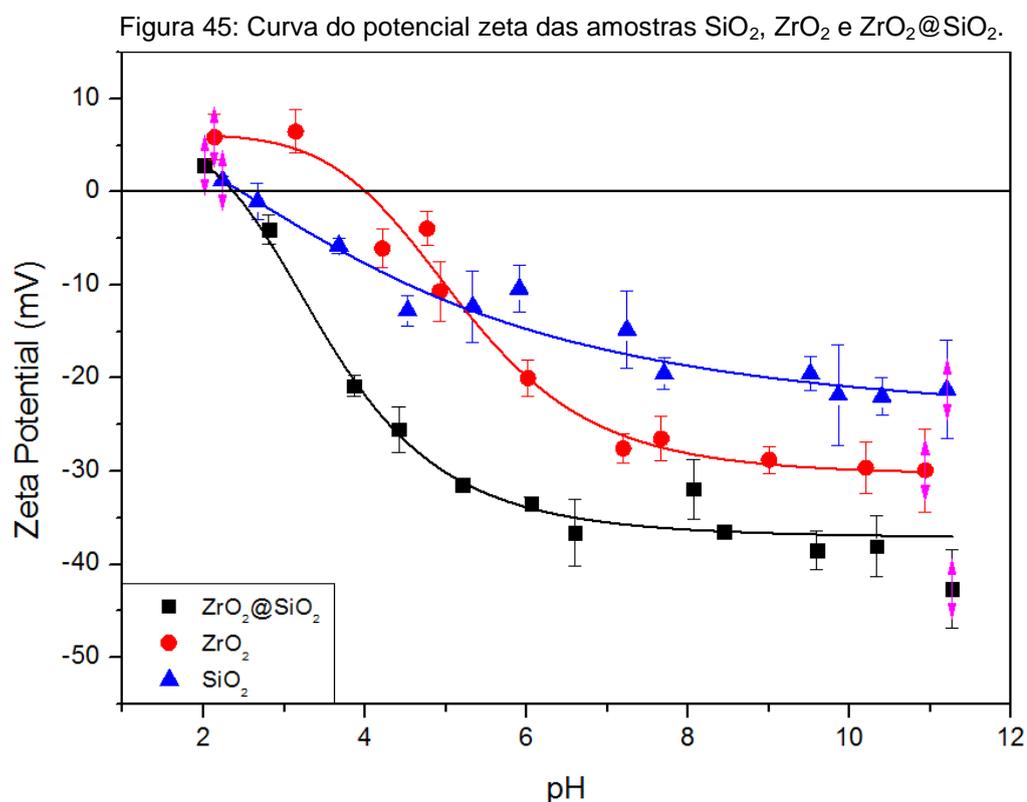


Fonte: Autoria própria

O ZrO_2 apresentou uma máxima adsorção da faixa de pH 2-6,5, no qual favorece a forma catiônica do corante, e apresentou um baixa adsorção entre o pH 6,5-8,5, devido a formação do dímero de carga neutra, que promove uma deficiência na adsorção, e na sequência o aumento do pH promove uma mudança de carga que remove o dímero, atingindo a capacidade máxima de adsorção⁴⁷.

O Core-Shell apresentou um perfil híbrido, na faixa de pH 2-8,5 foi possível observar os pontos máximo e de mínimo semelhante ao da sílica, que é primeira estrutura de contato do corante durante o processo de adsorção, na faixa de pH 8,5-12 o perfil foi semelhante ao da zircônia, revelando que a adsorção é mais eficiente em pH muito básico.

Para avaliar o tipo de carga nas superfícies dos materiais e a mudança que ocorreu na superfície do Core-Shell foi realizada uma análise de potencial zeta, como mostra a figura abaixo.



Fonte: Autoria própria

Os resultados mostraram que a Rodamina B precisa estar com o nitrogênio positivo para que ocorra a adsorção, demonstrando assim que as superfícies de todos os materiais apresentam carga negativa. É possível observar outro efeito sinérgico apresentado pelo Core-Shell, que é a estabilidade coloidal com excesso de cargas negativas, propriedade que não foi verificada na sílica e na zircônia. Isso ocorre porque partículas com elevados valores de potencial zeta, tanto negativos quanto positivos, tendem a se repelir, diminuindo a probabilidade de formar agregados e, conseqüentemente, aumentando a estabilidade em suspensão, essa propriedade favorece o processo de adsorção.

7.3 Área Superficial BET

A área da superfície específica foi determinada usando o método de caracterização BET, o qual permite obter a área superficial das amostras sintetizadas, sendo um parâmetro fundamental para o estudo de adsorção. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores da área superficial do SiO_2 , ZrO_2 e $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$

Amostra	Área Superficial (m^2/g)
SiO_2	435,70
ZrO_2	157,78
$\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$	136,13

Fonte: Autoria própria

Foi possível observar que houve coerência nas áreas superficiais de acordo com resultados apresentados pelo DRX, a sílica apresentou uma grande área superficial por se tratar de um material amorfo.

O Core-Shell apresentou uma área muito próxima da área do ZrO_2 , revelando que essa característica de área da superficial é comandada pelas nanopartículas e não pelo material amorfo.

7.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção dos óxidos foram construídas a partir das quantidades adsorvidas em função da concentração de Rodamina B. Como os materiais têm diferentes capacidades de adsorção quando o pH é variado, as isotermas de adsorção foram construídas no pH natural da própria solução, que está na faixa de 5,5 à 6,5. Com o intuito de verificar o efeito da temperatura e parâmetros termodinâmicos, as isotermas foram obtidas nas temperaturas de 298, 308 e 318 K.

Figura 46: Isotermas de adsorção da Rodamina B por SiO₂ em 298,308 e 318 K.

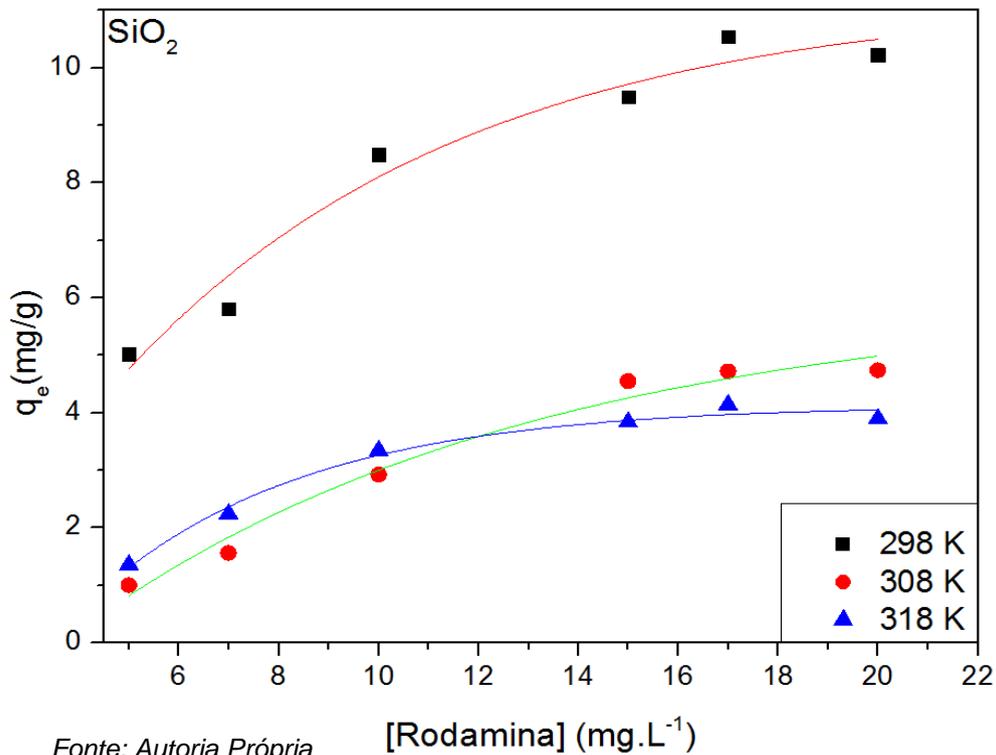


Figura 47: Isotermas de adsorção da Rodamina B por ZrO₂ em 298,308 e 318 K.

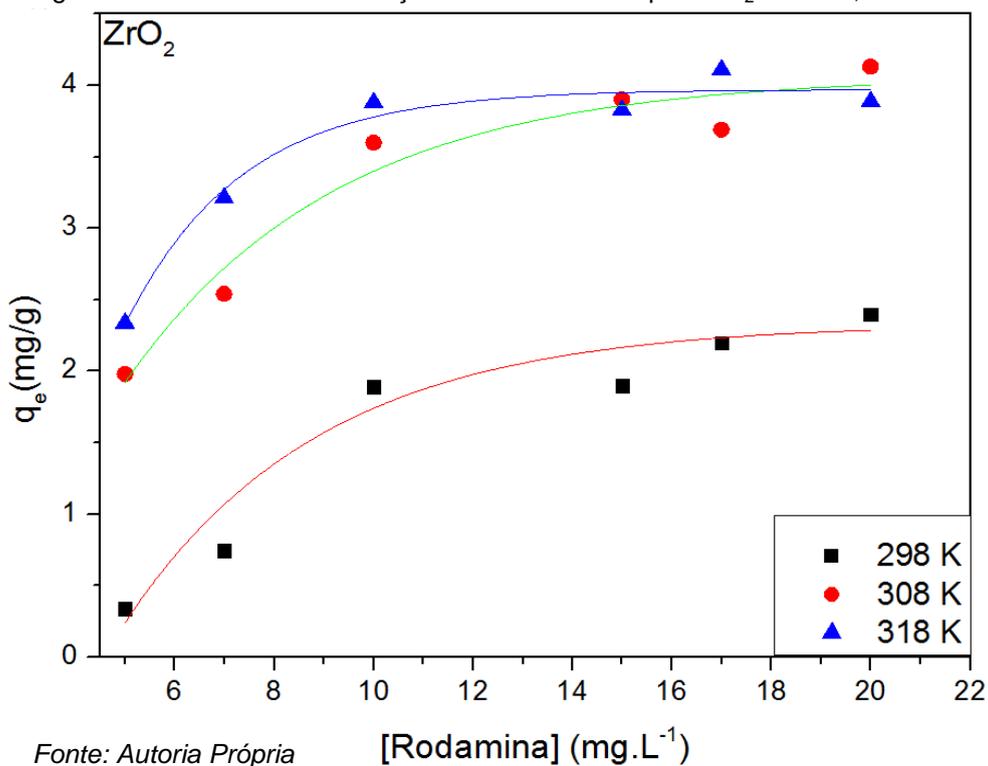
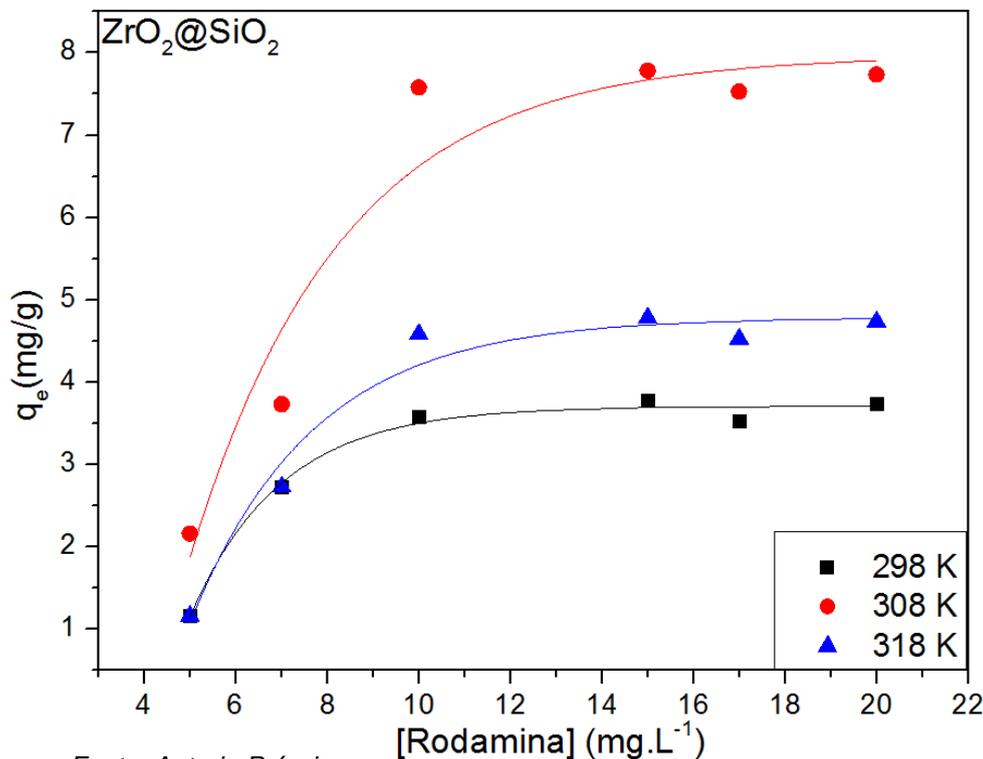


Figura 48: Isotermas de adsorção da Rodamina B por $ZrO_2@SiO_2$ em 298,308 e 318 K



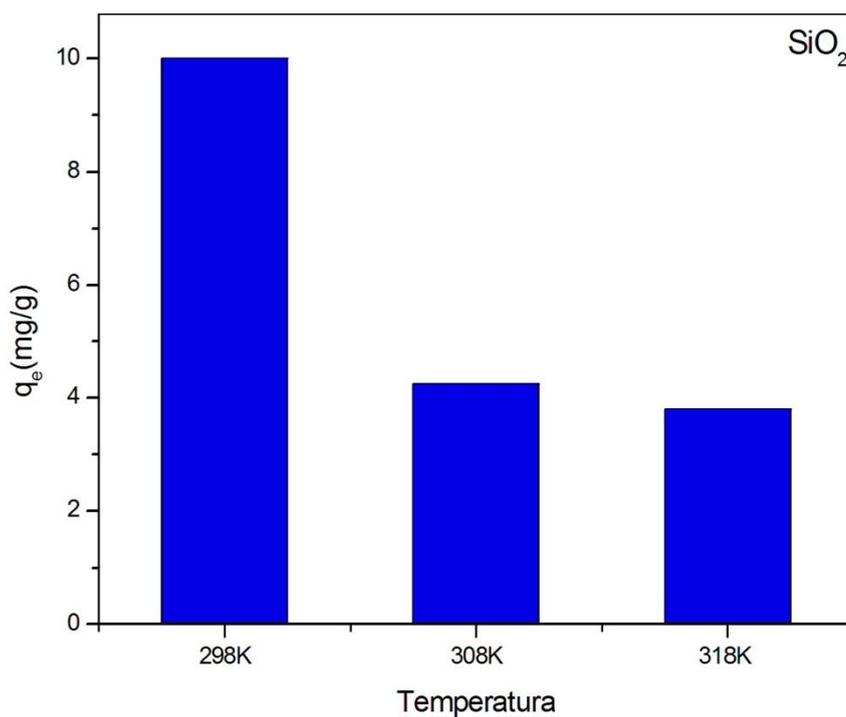
Fonte: Autoria Própria

Para todos os materiais pode-se observar que as curvas de equilíbrio apresentaram uma etapa inicial de aumento na capacidade de adsorção, indicando a grande afinidade entre a Rodamina B e os sítios acessíveis de cada material, seguida de um platô, representando a máxima capacidade de saturação na monocamada. Isto confirma a formação de uma camada de corante sobre a superfície das partículas de cada material e que o processo corresponde a uma adsorção química²⁶.

A influência da temperatura modificou a capacidade de adsorção em todos os materiais analisados. Na Figura 46 o SiO_2 apresentou uma diminuição da adsorção com o aumento de temperatura, demonstrando que o perfil adsorptivo corresponde a um processo exotérmico. Na Figura 47 o ZrO_2 apresentou um perfil diferente, as curvas demonstram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento de temperatura, no entanto, não há diferença de saturação nas temperaturas de 308 e 318K, indicando que o processo adsorção é endotérmico. Na figura 48 pode-se observar que o perfil do

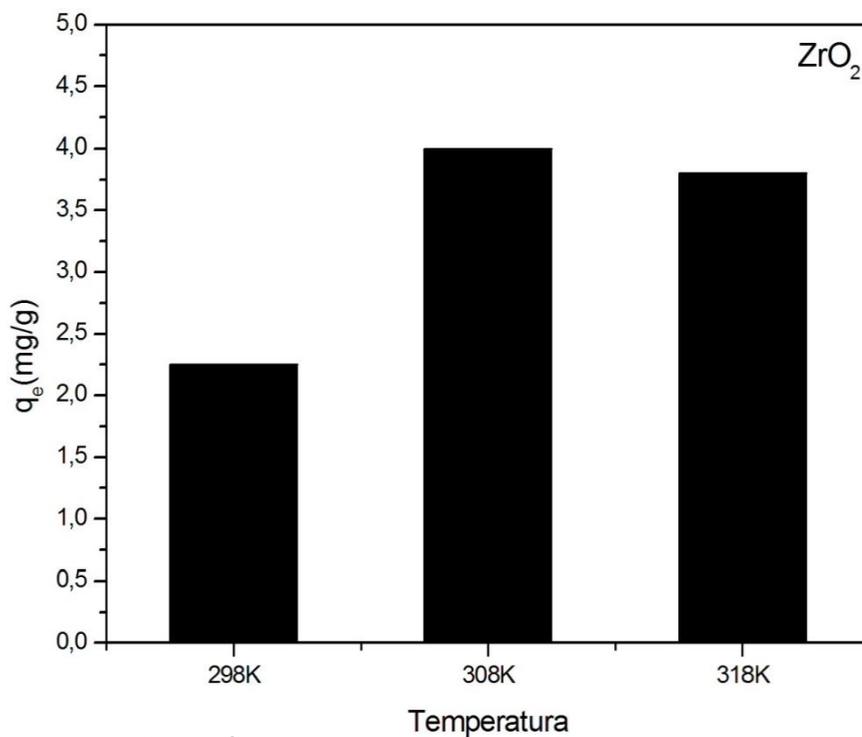
ZrO₂@SiO₂ foi diferente, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, indicando um processo endotérmico, mas com o aumento de energia ocorre uma diminuição de moléculas de Rodamina B adsorvida, como é observado na temperatura de 318K, revelando que a temperatura ideal de adsorção é de 308K. Os perfis de cada amostra do q_e na saturação em função da temperatura estão apresentados nas Figuras 49, 50 e 51.

Figura 49: Eficiência de q_e do SiO₂ na saturação em função da temperatura.



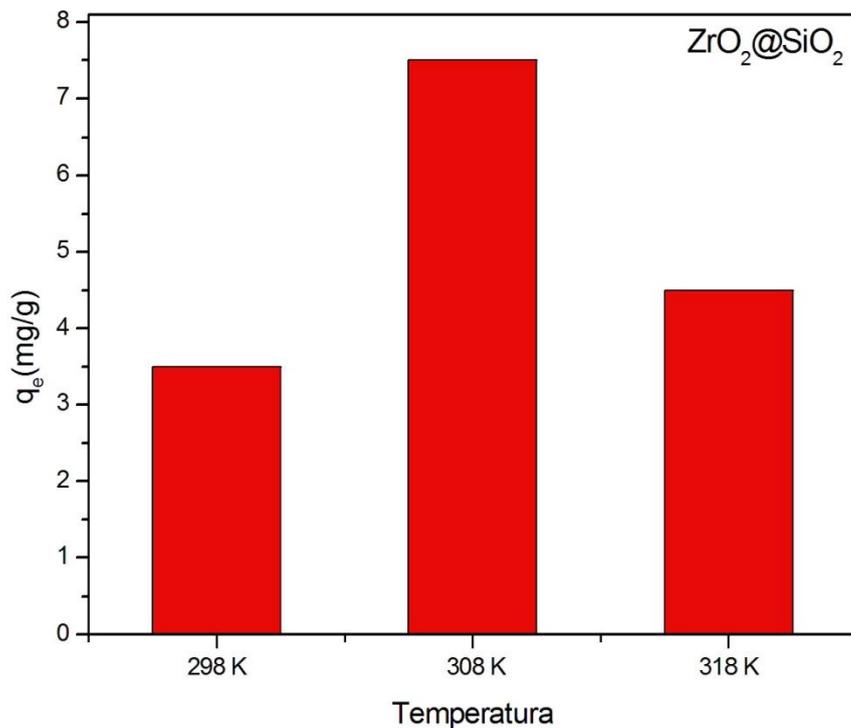
Fonte: Autoria própria

Figura 50: Eficiência de q_e do ZrO_2 na saturação em função da temperatura.



Fonte: Autoria própria

Figura 51: Eficiência de q_e do $ZrO_2@SiO_2$ na saturação em função da temperatura.



Fonte: Autoria própria

Para estabelecer a correlação das curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, o modelo de Langmuir, foi ajustado aos dados experimentais. A Tabela 7 apresenta os parâmetros das isotermas obtidas na adsorção da Rodamina B em todos os materiais.

Tabela 7 – Parâmetro das Isotermas do SiO₂, ZrO₂ e ZrO₂@SiO₂ em todas as temperaturas. q_m: é a máxima capacidade de adsorção na monocamada; k_L é a constante de Langmuir; R_L é fator de separação.

Isoterma de Langmuir	SiO₂			ZrO₂			ZrO₂@SiO₂		
Temperatura (K)	298	308	318	298	308	318	298	308	318
K_L (L.mg⁻¹)	18,2	1,82	3,35	4,1	18,05	4,4	6x10 ⁻⁵	17,13x10 ⁻⁵	7,12x10 ⁻⁵
q_m (mg.g⁻¹)	11,05	5,49	4,17	3,78	4,19	3,99	3,70	7,92	4,76
R_L	0,91	0,98	0,98	0,97	0,90	0,97	0,99	0,99	0,99

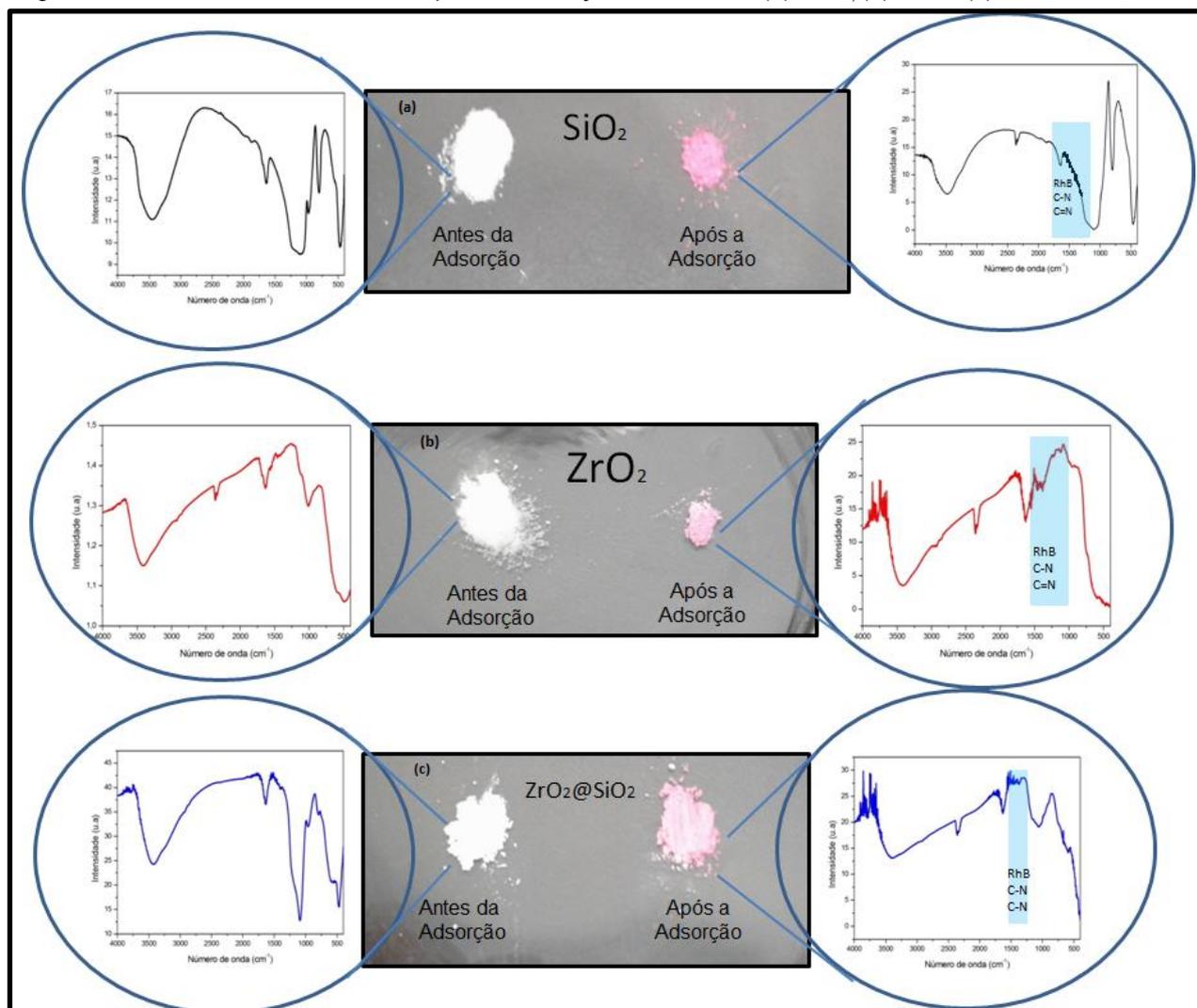
Fonte: Autoria própria

Analisando a Tabela 7 o SiO₂ apresentou um q_m de 11,05 mg.g⁻¹ na temperatura de 298K, o ZrO₂ apresentou um q_m de 4,19 mg.g⁻¹ na temperatura de 308 K e o ZrO₂@SiO₂ apresentou um q_m de 7,92 mg.g⁻¹ na temperatura de 308K. Os dados revelam que o Core-Shell apresenta uma capacidade de adsorção máxima quase duas vezes maior que do ZrO₂ e em uma temperatura maior que do SiO₂. A capacidade máxima de adsorção é influenciada por diversos fatores como, por exemplo, característica do óxido, variáveis do processo, química do corante e condições da solução²⁶.

O k_L é fator importante na equação que define de R_L o que verifica favorecimento do processo. O fator de separação R_L das isotermas de Langmuir variou de 0,91 a 0,99, mostrando que a adsorção do corante nos três óxidos estudados é um processo favorável.

Para visualizar o processo de adsorção química da Rodamina B, o pó dos materiais foram analisados por FT-IR antes e após os ensaios de adsorção, confirmando a efetiva adsorção do corante na superfície dos óxidos, como mostra a Figura 52.

Figura 52: Pó das amostras antes e após da adsorção do corante: (a) SiO_2 ; (b) ZrO_2 ; (c) $\text{ZrO}_2@ \text{SiO}_2$

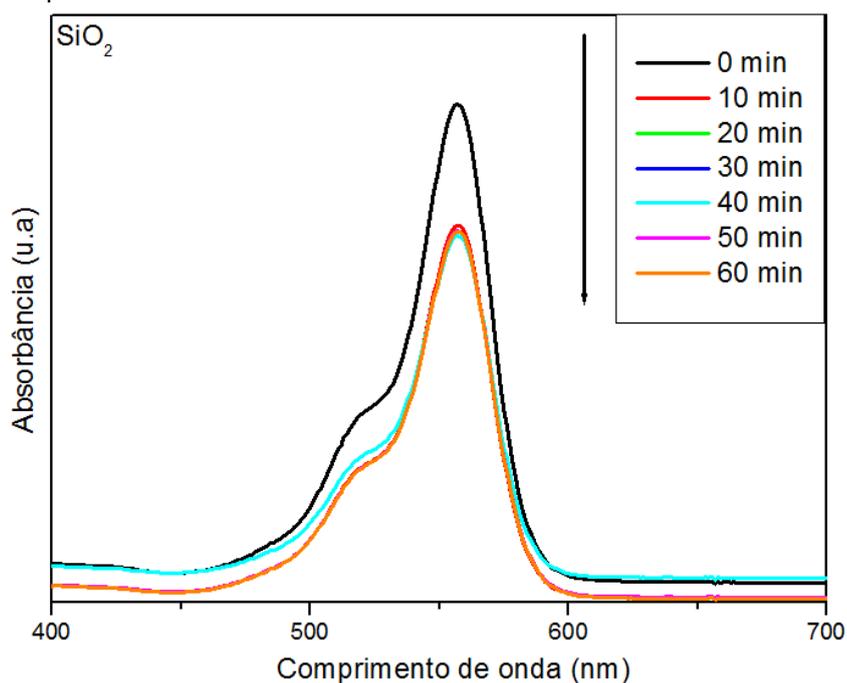


Fonte: Autoria própria

8.0 Avaliação da Fotodegradação

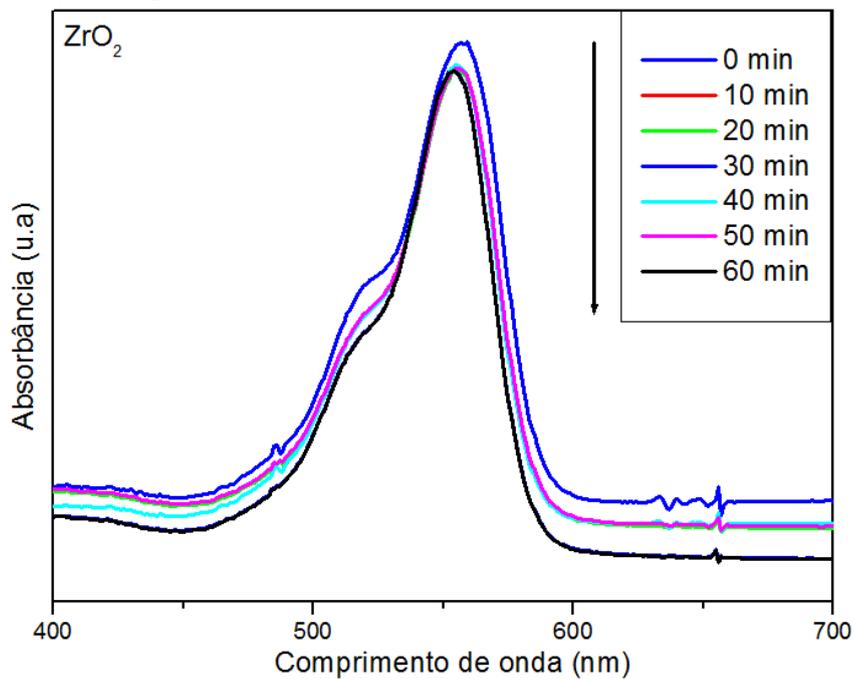
O estudo de fotodegradação foi realizado para avaliar as novas propriedades adquiridas pelo $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$. O SiO_2 e o ZrO_2 foram utilizados nos ensaios de fotodegradação como comparativo, apesar de apresentarem um Band Gap mais alto que o $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$.

Figura 53: Espectro UV-VIS da descoloração da Rodamina B por



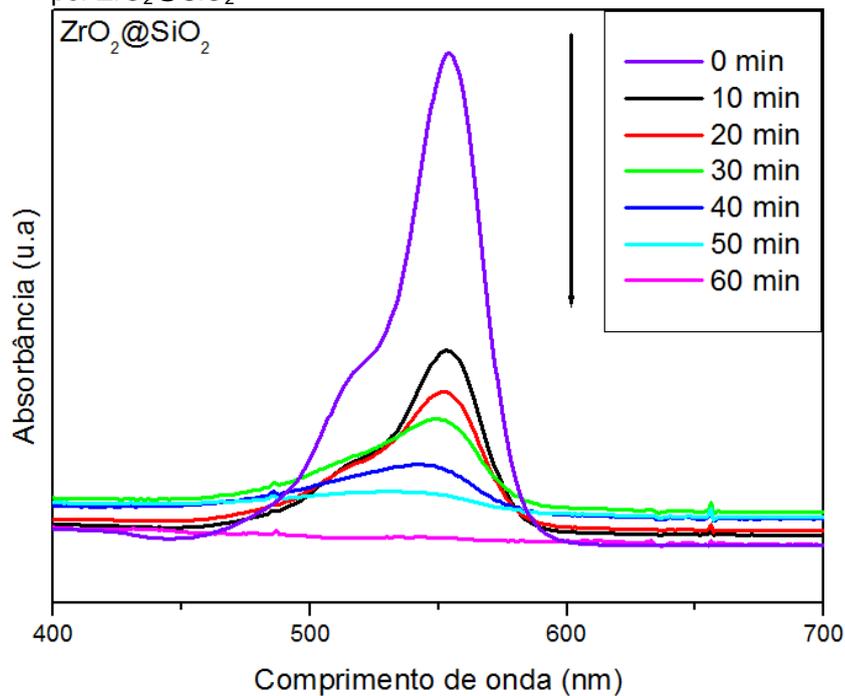
Fonte: Autoria Própria

Figura 54: Espectro UV-VIS da descoloração da Rodamina B por ZrO_2



Fonte: Autoria Própria

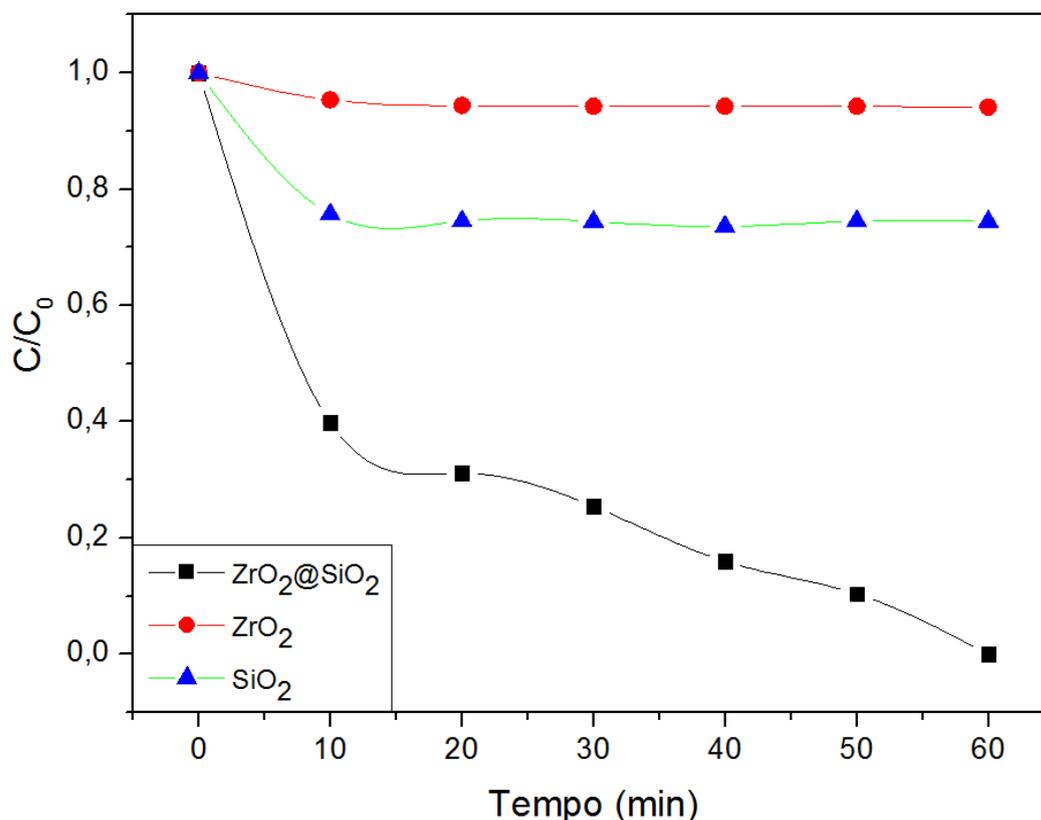
Figura 55: Espectro UV-VIS da descoloração da Rodamina B por $ZrO_2@SiO_2$



Fonte: Autoria Própria

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam os espectrogramas dos ensaios fotocatalíticos com as amostras estudadas, os quais foram irradiadas com luz na região do ultravioleta por 60 minutos. Foi possível observar que ocorreu o consumo da Rodamina B pela descoloração da solução em função do tempo de irradiação UV somente para o Core-Shell, onde ocorreu a descoloração total da solução do corante no tempo de 60 minutos. No SiO_2 e ZrO_2 foi observada uma pequena queda na concentração provocado pela adsorção de Rodamina B sobre a superfície dos materiais, a sílica apresentou uma adsorção maior devido ao valor do seu q_m como mostrado em resultados anteriores.

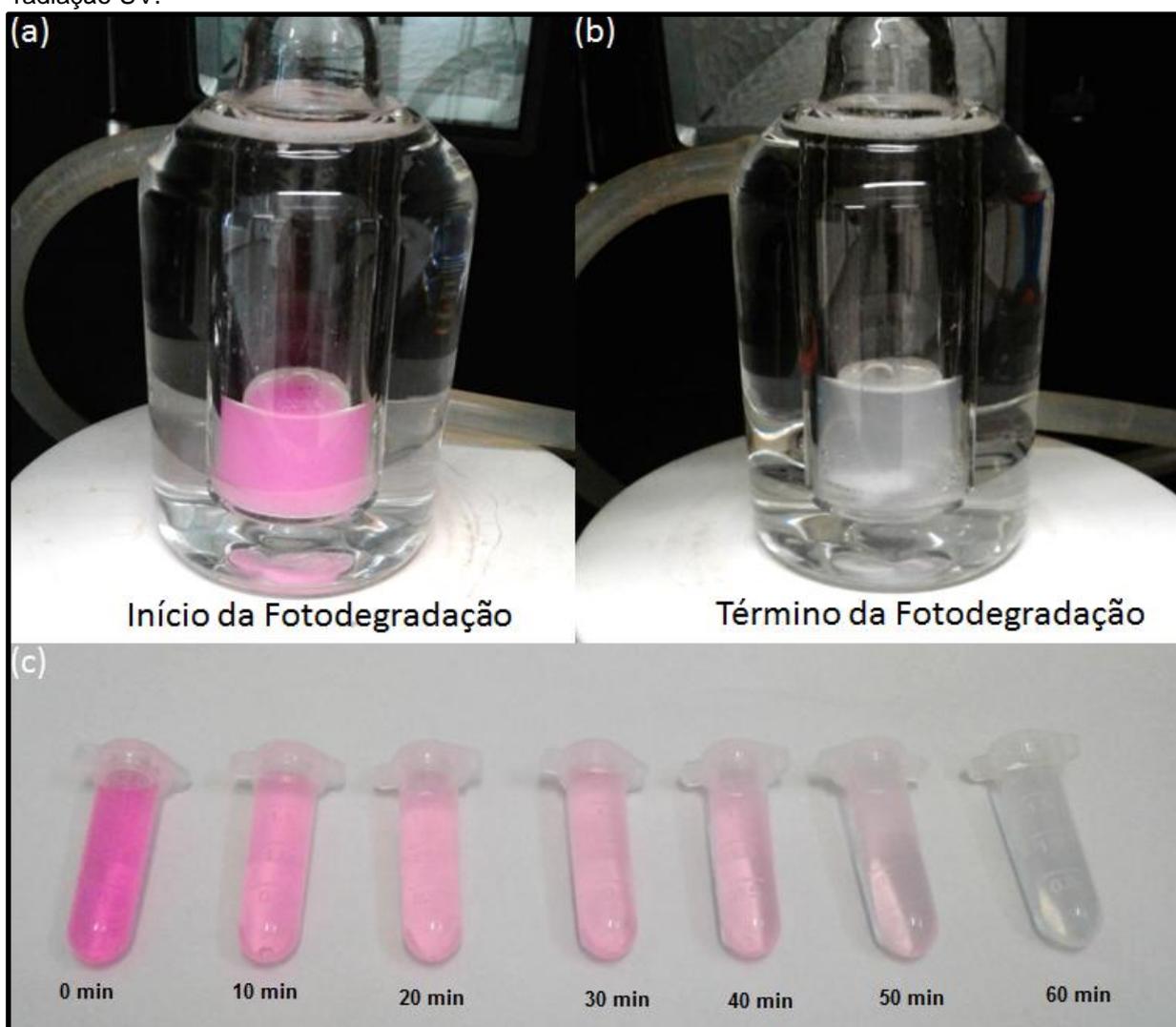
Figura 56: Eficiência na descoloração da solução de Rodamina B por fotodegradação com ZrO_2 ; SiO_2 e $\text{ZrO}_2@SiO_2$



Fonte: Autoria Própria

A partir dos resultados é possível observar que o $ZrO_2@SiO_2$ possui uma alta eficiência em degradar o Corante Rodamina B. A relação C/C_0 tende a zero, mostrando que a nova propriedade adquirida é promissora em estudo de fotocatalise. O processo de descoloração da Rodamina B foi acompanhado a cada 10 minutos, como mostra a Figura 53.

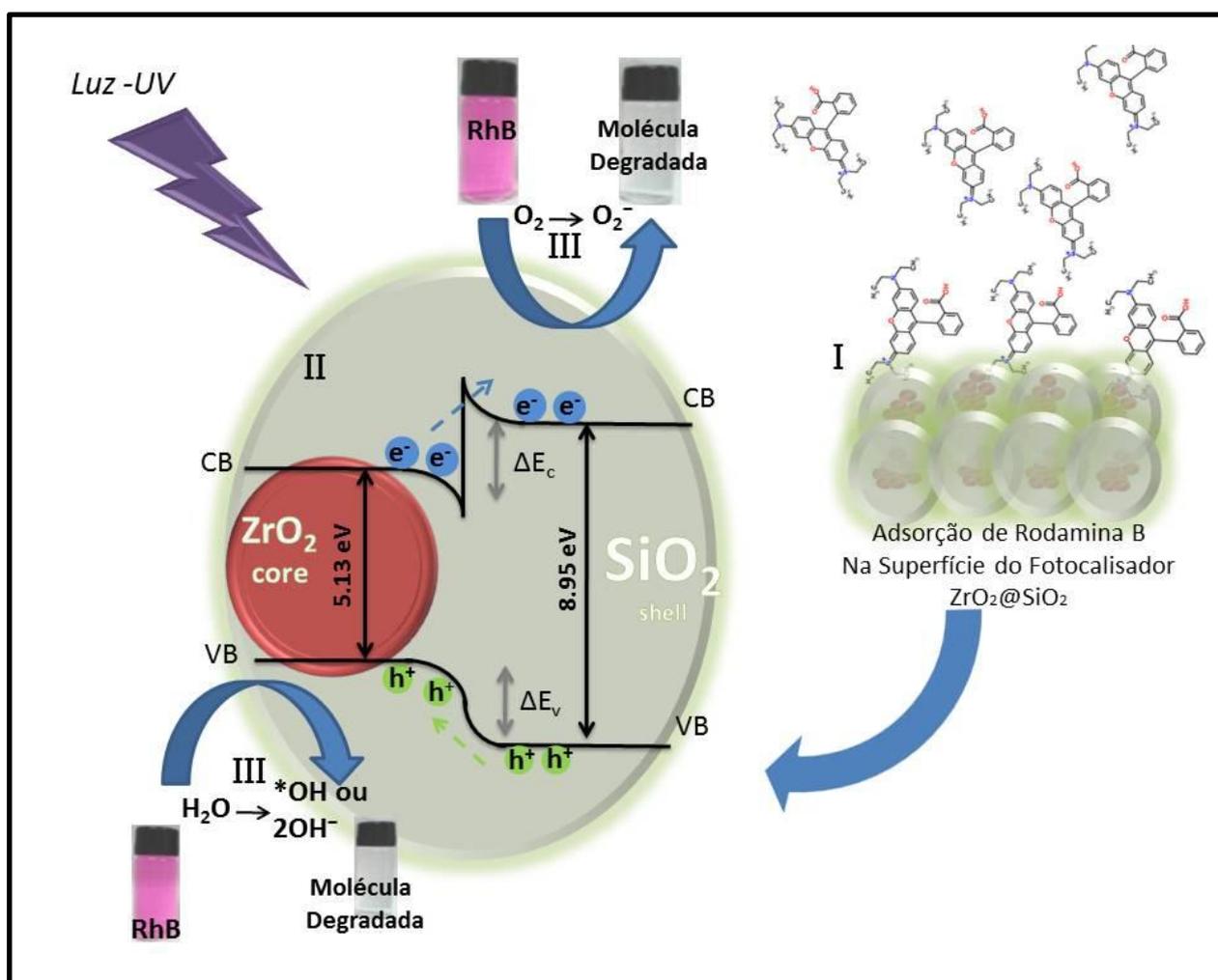
Figura 57: (a) Sistema antes da radiação UV; (b) Sistema após 60 minutos de radiação UV; (c) Descoloração da Rodamina B pelo Core-Shell analisada a cada 10 minutos, durante 60 minutos de radiação UV.



Fonte: Autoria Própria

A fotoexcitação ocorre pela ligação Zr-O-Si formada pelo sistema sol gel. A deformação da rede faz com que a energia do gap de banda do ZrO_2 (E_g) mude para uma energia menor devido à tensão na interface $ZrO_2 \rightarrow SiO_2$, então ocorre a transferência de carga do oxigênio para a zircônia, tornando o material fotoativo⁴⁸. O modelo esquemático do processo de fotocatalise heterogênea do $ZrO_2@SiO_2$ para degradação da Rodamina B, está representada na Figura 58.

Figura 58: Esquematização do processo de fotocatalise heterogênea do $ZrO_2@SiO_2$ para degradação da Rodamina B.



Fonte: Autoria Própria

9.0 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de ZrO_2 pelo do método hidrotermal com os parâmetros tempo e temperatura definidos e $ZrO_2@SiO_2$ pelo método sol-gel.

Foram produzidas nanopartículas cristalinas de ZrO_2 tetragonal com morfologia esférica por rota hidrotérmica, com tamanhos entre 5 e 8 nm, e aglomerados dessas nanopartículas recoberta com SiO_2 , como mostrou as imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. O EDS confirmou a presença de silício nos aglomerados de ZrO_2 .

As técnicas de termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho indicaram e permitiram quantificar e identificar a presença de matéria orgânica residual do processo de síntese dos materiais sintetizados.

Os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível permitiram calcular o *Band Gap* do ZrO_2 , no valor de 5,06 eV, o qual está em concordância com os valores encontrados na literatura para a fase tetragonal da zircônia, e o *Band Gap* do $ZrO_2@SiO_2$, no valor de 2,24 eV, demonstrando que o recobrimento com SiO_2 proporcionou uma modificação de propriedade óptica no ZrO_2 .

Os resultados de potencial Zeta revelou uma nova característica adquirida pelo Core Shell, que é de estabilidade coloidal em excesso de carga negativa, bem como, revelou o tipo cargas presentes nas superfícies de todos os materiais.

Os estudos de adsorção revelaram o perfil de cada material em contato com a Rodamina B. Foi possível obter valores de pH e temperatura onde ocorre o máximo adsorção do corante em todos os óxidos estudados. As isothermas de Langmuir forneceram os parâmetros termodinâmicos entre as superfícies dos óxidos e a molécula do corante.

Os estudos de fotodegradação revelaram que somente o Core-Shell apresentou capacidade de degradar as moléculas de Rodamina B através de radiação, o que está de acordo com os valores de *Band Gap* calculados por reflectância difusa. Essa característica salienta muito bem o efeito sinérgico causado pela mistura dos SiO_2 com ZrO_2 .

10.0 Refências

- [1] SEVERO, W. K. G. Aplicação do Rejeito Industrial Vítreo como Adsorvente do Corante Reativo Vermelho 4B. **Congresso Nacional De pesquisas e Ensino de ciências**, 2016.
- [2] FISPQ/VETEC – Rodamina B.
- [3] KATAOKA, F. P. Estudo da Eficiência Fotocatalítica em Função da Morfologia de Nanoestruturas de TiO₂ Sintetizadas pelo Método Hidrotérmico. **Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)**. Universidade Estadual Paulista- Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2011.
- [4] WERMUTH, T.B. Descolorimento de Efluente Associado ao Tingimento de Ágatas Contendo Rodamina B com Diferentes Combinações Fotocatalíticas via Processos Oxidativos Avançados (POA's). **Tecno-Lógica**, vol: 17, p. 117-123, 2013.
- [5] NOVA, C.V; Síntese, Caracterização e Avaliação Antimicrobiana de Nanopartículas de ZrO₂ e ZrO₂:Ag por Método Hidrotermal. **Tese (Doutorado em Química de Materiais)** Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2016.
- [6] KADI, M. W. Enhanced Photocatalytic Activity of ZrO₂-SiO₂ Nanoparticles by Platinum Doping, Hindawi. **Journal of Photoenergy**, 2013.
- [7] CHANDRADASS, J. Solution Phase Synthesis of t-ZrO₂ nanoparticles in ZrO₂-SiO₂ Mixed Oxide. **Journal of Experimental Nanoscience**, vol: 6, p:38-48, 2011.
- [8] PASCHOALINO, M. P. Os Nanomateriais e a Questão Ambiental. **Química Nova**, vol:33, p:421-430, 2010.

- [9] MARCONE G. P. S. Nanotecnologia e Nanociência: Aspectos Gerais, Aplicações e Perspectiva no Contexto do Brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, vol:7, 2015.
- [10] SILVA, F. N. Análise Comparativa da Estrutura e Morfologia de uma Zircônia Sintetizada por Reação de Combustão com uma Zircônia Comercial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol:8, p:51-54, (2013).
- [11] RODRIGUES, L. A. Adsorção de íons sulfato em $ZrO_2 \cdot nH_2O$ preparado pelo método da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea. **Cerâmica**, vol:55, p: 40-45, 2009.
- [12] VAIZOGULLAR, A. Synthesis of ZrO_2 and ZrO_2/SiO_2 Particles and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **Indian Journal of Chemistry**, Vol. 54, p:1434-1439, 2015
- [13] MUKAEDA, L. E. Degradação de Componentes Cerâmicos a Base de ZrO_2 Tetragonal Estabilizada com Y_2O_3 em Saliva Artificial. **Monografia (Graduação em Engenharia Química)** Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
- [14] MATERIAL, D. Temperature-Dependent Phase Transitions of ZrO_2 . Revista Materials Design Application Note, USA. 2009
- [15] HANNINK, R. H. J; Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of Ceramic Society**, Vol: 83, p: 461-487, 2000.
- [16] SU, Y. Strong Adsorption of Phosphate by Amorphous Zirconium Oxide Nanoparticles, **Water Research**, 2013.

- [17] KARUNAKARAN, C. Photocatalysis with ZrO_2 : Oxidation of Aniline. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol: 233, p:1-8, 2005.
- [18] SILVA, T. P. Desenvolvimento e Caracterização de Partículas Nanorecobertas à Base de Nanoargilas de Halóisita. **Cerâmica**, Vol: 57, p:115-121, 2011.
- [19] NERI, A. M. Atividade Fotocatalítica do TiO_2 e do Sistema Core-Shell $CoFe_2O_4@TiO_2$ Obtidas pelo Método Pechini Modificado. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- [20] CHAE, H.S; Core-Shell Structured $Fe_3O_4@SiO_2$ Nanoparticles Fabricated by Sol-Gel Method and Their Magnetorheology. **Colloid and Polymer Science**, 2016.
- [21] YANG, X. Precise Preparation of Highly Monodisperse $ZrO_2@SiO_2$ Core-Shell Nanoparticles With Adjustable Refractive Indices. **Journal of Materials Chemistry**, Vol:1, p: 3359 – 3366, 2013.
- [22] DUAS, J. Recent advances of critical materials in quantum dot-sensitized solar cells. A review. **Journal of Materials Chemistry**, 2015
- [23] BYRAPPA, K; Hadbook of hydrothermal technology. **Noyes Publications**, New York, 2001.
- [24] SILVA, A. T. Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Azul de Metileno Utilizando Serragem de Pinus Elliottii Como Um Adsorvente Alternativo: Um Modelo Para O Tratamento de Efluentes Têxteis. **Monografia (Graduação em Química)**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

- [25] SÁ, F. P. Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brillhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias. **Tese (Doutorado em Química)**. Programa Multiinstitucional da UFG/UFMS/UFU, 2013.
- [26] DOTTO, G. L. Remoção dos Corantes Azul Brillhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartarazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina e Quitosana: Estudo de Equilíbrio e Termodinâmica. **Química Nova**, vol:34, p:1193-1199, 2011.
- [27] GUELFY, L. R. Estudos de Adsorção para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. **Monografia (Graduação em Engenharia Química)**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [28] PANDOLIA, O. Prototipagem de Microrreatores Fotocatalíticos e Testes de Fotodegradação de Corantes Orgânicos. **Química Nova**. vol. 38, p: 859-863, 2015.
- [29] CALLISTER, W. D; **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 7^a ed. Ed: LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- [30] SKOOG, D. A; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R; **Fundamentos de Química Analítica**. Pioneira São Paulo. 2006.
- [31] MENDONÇA, V. Nanocristais de TiO₂: Relação entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatálise. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, 2010.
- [32] MATOS, J.M.E.Reflux Synthesis and Hydrothermal Processing of ZrO₂ Nanopowders at Low Temperature. **Materials Chemistry and Physics**, Vol: 117, p: 455-459, 2009.

- [33] GALLETI, S.R. Introdução a Microscopia Eletrônica. **Biológico**, vol:65, p.33-35, 2003
- [34] PERPÉTUO, G; Estudo Termoanalítico e Caracterização no Estado Sólido de Alguns Anti-Histamínicos. **Dissertação (Mestrado Ciências dos Materiais)**. Universidade Estadual Paulista- Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2011.
- [35] HARRIS, D.C. **Explorando a Química Analítica**. 4ª ed. Ed: LTC, Rio de Janeiro, 2011.
- [36] SABBAH, E. Insight into Zeta Potential Measurements in Biopolymer Film Preparation. **Jornal of Biotechnology and Biomaterials**. Vol:6, 2016.
- [37] CALVARUSO, M. Electrophoresis techniques to investigate defects in oxidative phosphorylation. **Methods**. Vol:46, P:281–287, 2008.
- [38] WOOD, D. L; TAUC, J. W; Absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Reviews**. B, 5:3144, 1972.
- [39] YAN, Z.F; Phase transformation of Nanosized Zirconia. **Chinese Journal Of Structural Chemistry**. Vol.25, 2006.
- [40] SHI, J. L. Effect of Agglomerates in ZrO₂ Powder Compacts on Microstructural Development. **Journal of Materials Science**. Vol:28, p:342-348, 1993.
- [41] NISHIZAWA, H; Crystallization and Transformation of Zircônia Under Hydrothermal Conditions. **Journal American Ceramic Society**. Vol: 65, p: 343-346, 1982.
- [42] ZHANG, P. Luminescent Enhancement in ZrO₂:Tb³⁺,Gd³⁺ Nanoparticles by Active-Shell Modification. **Cryst Eng Comm**, 2014.

[43] BASABEL, N.S. Influence of Crystal Structure of Nanosized ZrO_2 on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. **Nanoscale Research Letters**, 2015.

[44] SANTOS, E. B. Sinergismo de Propriedades de Semicondutores com Estrutura Hierárquica. **Monografia (Exame de qualificação para Doutorado)**. Instituto de Química da Unicamp, 2008.

[45] RAJEEV J; Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management** Vol: 85, p: 956 – 964, 2007.

[46] VENKATRAMAN, B.R. Removal of Rhodamine B Dye From Aqueous Solution Using The Acid Activated Cynodon Dactylon Carbon. **Journal Der Chemica Sinica**, vol: 3, p:99-113, 2012.

[47] JORGE, J. Comparison Among Different pH Values of Rhodamine B Solution Impregnated into Mesoporous Silica. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. vol:5, 2013

[48] MOHAMMAD, W. **International Journal of Photoenergy**. Vol.I P:7, 2013.

[49] ASKELAND, D.R; **Ciência e Engenharia dos Materiais**. ed: Cengage, São Paulo, 2008.

[50] ARANTES, T.M; Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process. **Journal Nanoparticle Research**. vol:12, p: 3105–3110, 2010.

- [51] ATKINS, P.W; **Físico-Química**. 6ª ed, ed: LTC, vol:3, Rio de Janeiro, 1999.
- [52] BURDA, C; Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**. vol:105, p:1025-1102,2004.
- [53] CARL, C; Nanostructured Materials Processing, Properties and Potential Applications. **University Raleigh**, North Carolina State, 2002.
- [54] CUIYAN, L; Effect of reaction temperature on crystallization of nanocrystalline zirconia synthesized by microwave-hydrothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, vol: 56, p:23-27, 2013.
- [55] CHEN, I.W; Sintering Dense Nanocrystalline Ceramic With-out Final Stage Grain Growth. **Nature** 404, p:168-171, 2000.
- [56] DENKEWICZ, R.P; Hydrothermal Crystallization Kinetics of m-ZrO₂ and t- ZrO₂. **Journal Materials Research**. Vol:5, p:2698-2705, 1990.
- [57] FILHO, P. C. S. Metodologias de Síntese em Fase Líquida para Obtenção de Nanomateriais à Base de Terras Raras. **Química Nova**. vol:11, p:1-17, 2015.
- [58] FONSECA, S.T; Processamento e Caracterização de Pós e de Cerâmicas de Alumina Totalmente e Parcialmente Nanoestruturadas. **Dissertação (mestrado em Engenharia)**, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos,2008.
- [59] FREITAS, J. C. Nanopartículas Magnéticas Aplicadas na Liberação de Fármacos. **Dissertação Mestrado (Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2015.

[60] GUAZZELLI, M; **Nanotecnologia – A manipulação do invisível**. Centro Ecológico, 2009.

[61] GUTIERREZ, R.M.V; **Complexo Eletrônico Displays e Nanotecnologia**. BNDES Setorial, n. 23, p. 27-84, Rio de Janeiro, 2006.

[62] HANZL, E, R; Novas Rotas de Síntese de Óxidos Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade de São Paulo- USP. São Paulo, 2009.

[63] HIROMICHI, H; Hydrothermal synthesis of yttria stabilized ZrO₂ nanoparticles and supercritical water using a flow reaction system. **Journal of Solid State Chemistry**. Vol:182, p:2985-2990, 2009.

[64] INGEL, R.P; Lattice Parameters and Density for Y₂O₃ – Stabilized ZrO₂. **Journal of the American Ceramic Society**. Vol: 69, p:325-332, 1986.

[65] JIMMY C.; Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol: 260, p: 240-243, 2003.

[66] LAZARO, S; Energia de Superfície para Nanosuperfícies de TiO₂ na Direção (001). **Química Nova**, nº5, Vol. 35, p:920-923, 2012.

[67] LLAYARAJA, M. Adsorption of Rhodamine-B and Congo red dye from Aqueous Solution using Activated Carbon: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. **Journal of Environmental Science, Toxicology And Food Technology**. vol:5, p:79-89, 2013.

- [68] LEAL, M.L.C. M; **Revista Panorama da nanotecnologia**. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI). Brasília, 2010.
- [69] MACA, K; Sintering of Bulk Zirconia Nanoceramics. **Reviews on Advanced Materials Science**. Vol: 5, p: 183-186, 2003.
- [70] MAZEHERI, M; Two-step Sintering of Nanocrystalline $8 \text{ Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 Synthesized Nitrate Process. **Ceramics International**. Vol: 35, p:13-20, 2009.
- [71] MAZEHERI, M; Two-step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth. **Journal of American Ceramic Society**. Vol: 91, p: 56-63, 2008.
- [72] MIZUTANI, Y. From Rare Earth Doped Zirconia to 1 kw Solid Oxide Fuel Cell System. **Journal of Alloys and Compounds**. p:408-412, 2006.
- [73] MORAES, M. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias. **Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)**. Instituto Militar de Engenharia. Rio Janeiro, 2004.
- [74] NOUAILHAT, A; **An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. Ed. Lavoisier, London, 2006.
- [75] REDDY, B.M; Modified Zirconia Solid Acid Catalysts for Organic Synthesis and Transformations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Vol:225, p:71-78, 2005.

[76] SANTOS, H. Estudo de Orientações Cristalográficas de Aços ao Silício Utilizando Técnicas de Difração de Raio X, Difração de Elétrons e Método Etch Pit. **Dissertação (Mestrado em Ciências)**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1999.

[77] SAYAN, S. Structural, electronic, and dielectric properties of ultrathin zirconia films on silicon. **Applied Physics Letters**, Vol:86, 2005.

[78] SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª ed. São Paulo: Pearson, 2008.

[79] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

[80] SINGHAL, S.C; Recent Progress in Zirconia-Based Cells for Power Generation. **In Science and Technology of Zirconia**. Vol:5, p: 631-651, 1993.

[81] STEPHENSON, C. J. A Fluorescent Diastereo Selective Molecular Sensor for 1,2-Aminoalcohols Based on the Rhodamine B Lactone–Zwitterion equilibrium. **Org. Biomol. Chem.** vol: 8, p: 1027–1032, 2010.

[82] UCHIYAMA, H; Solvothermal Synthesis of Size-Controlled ZrO_2 Microspheres Via Hydrolysis of Alkoxides Modified with Acetylacetone. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Vol: 403, p:121-128, 2012.

[83] XIAOYUN, Ye. Preparation and Characterization of $SiO_2/ZrO_2/Ag$ multicoated microspheres. **Applied Surface Science**, Vol :254, p:1942–1946, 2008.

[84] XUE, J .J; Martensitic Transformation in Zirconia Containing Ceramics and its Applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. Vol:9, p: 313-318, 2005.

[85] YAN, L; Green Hydrothermal Synthesis and Characterization of CdO₂ Nanoparticles. **Materials Letters** Vol: 64, p:1779-1781, 2010.

[86] YOSHIMURA, M. Hydrothermal Synthesis of Crystallized Nano-Particles of Rare Earth-Doped Zirconia and Hafnia. **Materials Chemistry and Physics**. Vol:61, p:1-8, 1999.

[87] ZANETTI, B. G. O Desenvolvimento da Nanotecnologia: Cenário Mundial e Nacional de Investimentos. **Revista Brasileira de Farmácia**. Vol:89, p:95-101, 2008.

[88] ZHANG, C; Tunable Luminescence in Monodisperse Zirconia Spheres. **American Chemical Society**. Vol:25 p: 7078-7083, 2009.

[89] PADOVINI, D. S. S. Facile synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles prepared by the AOP/hydrothermal route **Royal Society of Chemistry Advanced**. Vol:4, P: 38484–38490, 2014.



Apêndice A

Curva de Calibração da Rodamina B

