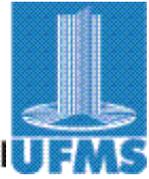




Serviço Público Federal  
Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR $ZnO/ TiO_2$ SUPPORTADO EM BORRACHA NATURAL (*Hevea brasiliensis*)**

**Joice Ferreira de Queiroz**

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

**Campo Grande - 2016**



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR ZnO/ TiO<sub>2</sub> SUPPORTADO EM BORRACHA NATURAL (*Hevea brasiliensis*)**

**Joice Ferreira de Queiroz**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

**Campo Grande - 2016**



**TERMO DE DEFESA**

( X ) – Dissertação ( ) – Tese ( ) – Qualificação

|                                  |
|----------------------------------|
| <b>ALUNA</b>                     |
| <b>JOICE FERREIRA DE QUEIROZ</b> |

|   |
|---|
| <b>TÍTULO DO TRABALHO</b>   |
| <b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR ZnO/TiO<sub>2</sub> SUPORTADO EM BORRACHA NATURAL (<i>Hevea brasiliensis</i>).</b> |

Defesa de Dissertação de Mestrado em Química/UFMS, submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Cursos de Mestrado e Doutorado, do Instituto de Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (Resolução nº 121/2016), como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

| <b>COMISSÃO EXAMINADORA</b>      |                              |                   |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------|
| <b>NOME</b>                      | <b>INSTITUIÇÃO DE ENSINO</b> | <b>ASSINATURA</b> |
| Lincoln Carlos Silva de Oliveira | UFMS                         |                   |
| Alberto Adriano Cavalheiro       | UEMS                         |                   |
| Felipe André dos Santos          | Unesp                        |                   |

Campo Grande, 02 de setembro de 2016

**Instituto de Química – UFMS**

*A minha família e amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

*A minha família pelo amor, amizade, apoio e por sempre acreditarem em mim.*

*Ao meu orientador professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira, pela amizade, orientação, paciência e por compartilhar seu conhecimento comigo.*

*Ao Professor Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pela imensa contribuição na presente pesquisa.*

*Ao Professor Dr. Felipe André dos Santos pelo apoio e contribuição na presente pesquisa.*

*A todos os colegas do laboratório de pesquisa LP3 da UFMS, que dividiram momentos de trabalho, dificuldades e por terem tornado os dias de trabalho mais felizes.*

*E um agradecimento muito especial a Deus, porque sem ele nada disso seria possível.*

## RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores do tipo semicondutores com propriedades melhoradas impulsiona o número de pesquisa sobre a síntese e a caracterização de novos materiais. O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor, com energia de *band-gap* médio de 3,2 eV e absorção no UV. Trabalhos da literatura mostram que a eficiência deste material pode ser melhorada pela incorporação de metais e/ou materiais semicondutores. Deste modo, o objetivo da pesquisa foi sintetizar catalisadores de  $\text{TiO}_2$  puro e modificados com diferentes teores de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) na forma de pó e impregná-los em membranas de borracha natural. Os pós dos catalisadores foram obtidos pelo método Sol-Gel e as membranas pelo método *Casting*. Os catalisadores foram caracterizados por Análises Térmicas (TG e DSC), Difratomia de raios-X (DRX), Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD), Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As membranas foram caracterizadas por Análises Térmicas (TG e DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os catalisadores apresentaram estabilidade térmica, sendo a calcinação a  $500^\circ\text{C}$  eficiente para eliminação dos resíduos orgânicos oriundos da síntese pelo método Sol-Gel. As curvas de DSC mostraram a mudança na linha base entre  $680$  e  $800^\circ\text{C}$  referente a transição da fase anatase para a fase rutilo. De acordo com os difratogramas de raios X e o refinamento Rietveld os catalisadores são constituídos por  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina anatase, observou-se também a dopagem mínima de  $\text{Zn(II)}$ . A presença de  $\text{ZnO}$  como óxido segregado e em maior quantidade foi evidenciado pelas análises de ICP-OES. As análises morfológicas mostraram que o  $\text{ZnO}$  influencia a fragmentação dos catalisadores. As membranas de borracha natural impregnadas com os catalisadores, na proporção de 15% (m/m), apresentaram distribuição homogênea, permitindo que a fase cerâmica permaneça sobre uma das faces do polímero. As propriedades térmicas das membranas não foram alteradas após a impregnação dos catalisadores. Os métodos Sol-Gel e *Casting* demonstram ser eficientes na obtenção dos catalisadores e das membranas puras e impregnadas.

**Palavras-chaves:** Dióxido de Titânio. Óxido de Zinco. Semicondutor. Borracha Natural.

## ABSTRACT

The development of semiconductor catalysts with improved properties increases the research about synthesis and characterization of new materials.  $\text{TiO}_2$  is a semiconductor, with medium band-gap energy of 3.2 eV and UV absorption. Literature studies show that the efficiency of this material can be improved by incorporating metal and / or semiconductor materials. Thus, the objective of this research was to synthesize catalysts pure  $\text{TiO}_2$  and modified with various levels of zinc oxide (ZnO) in powder form and impregnate them in natural rubber membranes. The powders of catalyst were obtained by sol-gel method and membranes by Casting method. The catalysts were characterized by Thermal Analysis (TG and DSC), X-ray diffraction (XRD), spectroscopy Diffuse Reflectance in UV-Vis (ERD-UV-Vis), Optical Emission Spectrometry with source Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The membranes were characterized by Thermal Analysis (TG and DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The catalysts show great thermal stability, it demonstrated calcination at  $500^\circ\text{C}$  was efficient removal of organic waste derived from the Sol-Gel synthesis method. DSC curves showed a shift the baseline between  $680$  and  $800^\circ\text{C}$  relating to anatase to rutile phase transition. According to the X-ray diffraction and Rietveld refinement catalyst consist of anatase  $\text{TiO}_2$  in the crystalline phase, where were observed the minimum doping of Zn (II). The presence of ZnO as secreted oxide and a greater amount was shown by ICP-OES analysis. The morphological analysis showed that ZnO influenced in fragmentation of the catalysts. The natural rubber membranes impregnated with the catalyst in the proportion of 15% (m / m) were homogeneously distributed, allowing the ceramic phase remains like layers on one of the polymer faces. The thermal properties of the membranes were not changed after impregnation of the catalysts. The Sol-Gel and Casting methods showed to be effective in obtaining the catalyst and pure and impregnated membranes.

**Keywords:** Titanium Dioxide. Zinc Oxide. Semiconductor. Natural Rubber.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : A) Anatase, B) Rutilo e C) Brookita. .... 17
- Figura 2** - Estruturas cristalinas do  $\text{ZnO}$ : A) Wurtzita, B) Blenda de zinco, e C) Sal de rocha. .... 20
- Figura 3** - Representação esquemática: (A) rede cristalina ideal; (B) átomos em posição intersticial; (C) deformação da rede devido a tensões superficiais; e (D) substituição de um átomo da estrutura cristalina. .... 21
- Figura 4** - Representação esquemática dos materiais de acordo com a largura da banda de energia: A) Isolante; B) Semicondutor; e C) Condutor. .... 22
- Figura 5** - Representação esquemática das bandas de energia formadas em materiais: A) semicondutores intrínsecos; B) semicondutores extrínsecos do tipo  $n$ ; C) semicondutores extrínsecos do tipo  $p$ . .... 24
- Figura 6** - Estrutura química da cadeia polimérica da borracha natural composta pelo monômero cis-1,4-isopreno. .... 25
- Figura 7** - Representação de Curva TG da decomposição térmica do acetato de zinco. 27
- Figura 8** - Representação da difração de raios-X entre dois planos cristalinos. .... 28
- Figura 9** - Síntese do catalisador obtido pelo processo Sol-Gel em pH 6,5. .... 39
- Figura 10** - Síntese do catalisador obtido pelo processo Sol-Gel após o controle do pH: A) Sol-gel obtido na síntese; B) Sol-gel após o período de 24 horas em temperatura ambiente; C) Xerogel formato após a secagem em estufa a 100 °C. .... 40
- Figura 11** - Pós dos catalisadores obtidos após trituração dos xerogeis e tratamento térmico a 500 °C: A)  $\text{TiO}_2$  ; B)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e C)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % . .... 41
- Figura 12** - Micrografias dos pós dos catalisadores com 20000 e 50000 mil vezes de aumento: A)  $\text{TiO}_2$ ; B)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 %; C)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % . .... 42
- Figura 13** - Difrátogramas de Rietveld dos catalisadores obtidos pelo processo Sol-Gel e calcinadas a 500 °C por 4 horas: A)  $\text{TiO}_2$  ; B)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e C)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % . 45
- Figura 14** - Curva TG/TDG do precursor acetato de zinco em atmosfera de Ar e temperatura ambiente até 900 °C. .... 48
- Figura 15** - Espectro de Reflectância Difusa na região do UV-Vis dos catalisadores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % . .... 49
- Figura 16** - Espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa e as energias de band-gap ( $E_g$ ) calculado pela expressão de Kubelka e Munk para todos os catalisadores; A)  $\text{TiO}_2$  B)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e C)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % . .... 50

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 17</b> - Curvas TG dos catalisadores $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO/TiO}_2$ 3,5 % e $\text{ZnO/TiO}_2$ 4,0 % em atmosfera Ar. ....                                | 52 |
| <b>Figura 18</b> - Curvas de DSC dos catalisadores de $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO/TiO}_2$ 3,5 % e $\text{ZnO/TiO}_2$ 4,0 % em atmosfera Ar. ....                         | 53 |
| <b>Figura 19</b> - Membranas de borracha natural obtida pelo método Casting: A) MBN; B) MBNI-1; C) MBNI-2; D) MBNI-3 .....   | 54 |
| Figura 20 - Micrografias da seção transversal das membranas de borracha natural: A) MBN B) MBNI.....   | 55 |
| <b>Figura 21</b> - Micrografias da superfície e da seção transversal das membranas de borracha natural: A) MBN; B) MBNI-1; C) MBN-2; D) MBNI-3 .....                     | 56 |
| <b>Figura 22</b> - Curvas TG das membranas de borracha natural pura e impregnadas com os catalisadores em atmosfera Ar.....  | 57 |
| <b>Figura 23</b> - Curvas de DSC das membranas de borracha natural pura e impregnadas com os catalisadores em atmosfera Ar, em temperatura de ambiente até 1000 °C ..... | 58 |
| <b>Figura 24</b> - Curvas de DSC das membranas de borracha natural pura e impregnadas com os catalisadores em atmosfera Ar, em temperatura de -80 a 20 °C. ....          | 59 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Quantidades de reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores pelo processo Sol-Gel.....                    | 34 |
| <b>Tabela 2</b> - Nomenclatura das membranas sintetizadas pelo método Casting e os respectivos catalisadores empregados .....      | 35 |
| <b>Tabela 3</b> - Modelo Estrutural da Fase Anatase, de acordo com o banco de dados ICDD .....                                     | 43 |
| <b>Tabela 4</b> - Parâmetros de rede refinados pelo Método Rietveld para os pós dos Catalisadores.....                             | 46 |
| <b>Tabela 5</b> - Quantidade total de óxido de zinco incorporado nos catalisadores: quantificada por ICP-OES e DRX em (%) mol..... | 47 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                    |   |
|--------------------|---|
| BV                 | Banda de Valência   |
| BC                 | Banda de condução   |
| DRX                | Difratometria de Raios-X  |
| DSC                | Calorimetria Exploratória Diferencial                                       |
| DTG                | Termogravimetria Derivada   |
| $E_{BC}$           | Nível de Energia Formado Abaixo da Banda de Condução                        |
| $E_{BV}$           | Nível de Energia Formado Acima da Banda de Valência                         |
| $E_f$              | Energia de Fermi  |
| ERD/UV-Vis         | Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa    |
| ICP/OES            | Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado |
| MBN                | Membrana de Borracha Natural  |
| MBNI-1             | Membrana de Borracha Natural Impregnada com $TiO_2$                         |
| MBNI-2             | Membrana de Borracha Natural Impregnada com $ZnO/ TiO_2$ 3,5 %              |
| MBNI-3             | Membrana de Borracha Natural Impregnada com $ZnO/ TiO_2$ 4,0 %              |
| MEV                | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| TGA                | Análise Termogravimétrica   |
| $T_g$              | Transição Vítrea  |
| $TiO_2$            | Dióxido de Titânio  |
| $ZnO$              | Óxido de Zinco  |
| $ZnO/ TiO_2$ 3,5 % | Dióxido de Titânio Modificado com Óxido de Zinco 3,5 % (m/m)                |
| $ZnO/ TiO_2$ 4,0 % | Dióxido de Titânio Modificado com Óxido de Zinco 4,0 % (m/m)                |

# SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>15</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>17</b> |
| 2.1      | <b>Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....  | <b>17</b> |
| 2.2      | <b>Óxido de Zinco (ZnO)</b> .....  | <b>19</b> |
| 2.3      | <b>Catalisadores Semicondutores</b> .....  | <b>21</b> |
| 2.4      | <b>Látex de Borracha Natural</b> .....   | <b>24</b> |
| 2.5      | <b>Técnicas de Caracterização</b> .....  | <b>26</b> |
| 2.5.1    | <i>Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)</i> .....  | 26        |
| 2.5.2    | <i>Difratometria de Raio-X (DRX)</i> .....   | 28        |
| 2.5.3    | <i>Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i> .....   | 29        |
| 2.5.4    | <i>Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (ERD/UV-Vis)</i> .....   | 30        |
| 2.5.5    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....   | 31        |
| <b>3</b> | <b>OBJETIVOS</b> .....   | <b>32</b> |
| 3.1      | <b>Objetivo Geral</b> .....  | <b>32</b> |
| 3.2      | <b>Objetivos Específicos</b> .....   | <b>32</b> |
| <b>4</b> | <b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>33</b> |
| 4.1      | <b>Equipamentos Utilizados</b> .....   | <b>33</b> |
| 4.2      | <b>Reagentes</b> .....   | <b>33</b> |
| 4.3      | <b>Síntese dos Catalisadores Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) e Dióxido de Titânio Modificado com Óxido de Zinco (ZnO/TiO<sub>2</sub>) Pelo Processo Sol-Gel</b> ..... | <b>33</b> |
| 4.3.1    | <i>Procedimento Experimental do Processo Sol-Gel</i> .....   | 34        |
| 4.4      | <b>Síntese das Membranas de Borracha Natural Pelo Método <i>Casting</i></b> .....  | <b>35</b> |
| 4.4.1    | <i>Procedimento Experimental do Método <i>Casting</i></i> .....  | 35        |
| 4.5      | <b>Técnicas de Caracterização Empregadas nas Análises dos Catalisadores e das Membranas de Borracha Natural</b> .....  | <b>36</b> |
| 4.5.1    | <i>Análises Térmicas</i> .....   | 36        |
| 4.5.2    | <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i> .....  | 36        |
| 4.5.3    | <i>Espectrometria Óptica de Emissão com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i> .....   | 37        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 4.5.4      | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....   | 37        |
| 4.5.5      | <i>Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa</i><br>.....   | 38        |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>39</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Resultados Obtidos na Síntese dos Catalisadores Puro (TiO<sub>2</sub>) e Modificado com Óxido de Zinco ( ZnO/TiO<sub>2</sub>) Pelo Processo Sol-Gel.....</b>                      | <b>39</b> |
| 5.1.1      | <i>Avaliação dos Aspectos Morfológicos dos Catalisadores em função do Modificador ZnO.....</i>   | 42        |
| 5.1.2      | <i>Caracterização Estrutural e Composição Química dos Catalisadores Puro (TiO<sub>2</sub>) e modificados com óxido de zinco (ZnO/TiO<sub>2</sub>) .....</i>                          | 43        |
| 5.1.3      | <i>Quantificação do Zinco (II) como Óxido de Zinco Segregado nos Catalisadores Modificados .....</i>   | 47        |
| 5.1.4      | <i>Determinação da Energia do Band-gap dos Catalisadores puro (TiO<sub>2</sub>) e modificados com óxido de zinco (ZnO/ TiO<sub>2</sub>) Através da Função de Kubelka – Munk.....</i> | 49        |
| 5.1.5      | <i>Comportamento Térmico dos Catalisadores Puro (TiO<sub>2</sub>) e modificados com óxido de zinco (ZnO/ TiO<sub>2</sub>).....</i>   | 52        |
| <b>5.2</b> | <b>Resultados Obtidos na Síntese das Membranas de Borracha Natural Pura e Impregnadas com os Catalisadores Pelo Método Casting .....</b>   | <b>53</b> |
| 5.2.1      | <i>Aspectos Morfológicos das Membranas de Borracha Natural pura e Impregnadas com os catalisadores .....</i>   | 54        |
| 5.2.2      | <i>Comportamento Térmico das Membranas de Borracha Natural Pura e Impregnadas.....</i>   | 57        |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | <b>60</b> |
| <b>7</b>   | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....  | <b>61</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

A síntese de novos materiais é um dos campos tecnológicos em grande desenvolvimento na atualidade. Os óxidos semicondutores tem despertado grande interesse na comunidade científica, em virtude das propriedades intrínsecas e da flexibilidade de alterações da mesma pela incorporação de impurezas ou por dopagem. Dentre os óxidos semicondutores temos o óxido de zinco (ZnO), o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cujas as propriedades semicondutoras devem-se a pequenas variações na estequiometria e a um pequeno déficit de átomos de oxigênio (COSTA, 2014).

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor com energia de *band-gap* na região do UV, com propriedades elétricas e óticas. Em decorrência dessas características é um material com potencial de aplicação em diferentes áreas (BRANDÃO, 2008). Esferas de TiO<sub>2</sub> microestruturados com elevada área superficial, volume e tamanho de poro são empregadas em processos catalíticos. Fibras unidimensionais de TiO<sub>2</sub> possuem uma ampla gama de aplicações incluindo detecção de gás e baterias. Nanofolhas de TiO<sub>2</sub> com espessura de 1-10 nm, dimensão lateral e superfície lisa tem grande aplicação em películas de auto-limpeza (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Múltiplas oportunidades ainda existem para a aplicação prática do TiO<sub>2</sub> em diferentes campos, especialmente nos domínios do ambiente e da energia. Silva (2014) destaca que o TiO<sub>2</sub> pode ser empregado como dispositivo em celas solares uma vez que apresenta comportamento de um material fotosensor que pode converter em energia a luminosidade absorvida em forma de tensão. Compósitos a base de hidroxiapatita e TiO<sub>2</sub> demonstraram eficiência como material terapêutico não apresentando efeitos citotóxicos, devido sua natureza atóxica e estabilidade física e química (JUNIOR et al., 2014). Muitas pesquisas destacam a aplicabilidade do TiO<sub>2</sub> em processos oxidativos avançados, na degradação de compostos orgânicos, devido a sua atividade fotocatalítica.

Contudo, dois grandes inconvenientes afetam as aplicabilidades do TiO<sub>2</sub> e outros semicondutores como fotocatalisador: 1) O *band-gap* relativamente alto que impede um melhor aproveitamento da luz solar e 2) A alta taxa de recombinação dos portadores de cargas. Por isso, algumas estratégias como, por exemplo, a obtenção de materiais com fase cristalina específica, heteroestruturas interfacial e modificação por dopagem dos catalisadores semicondutores têm sido desenvolvidas, na tentativa de melhorar os processos que envolvem a absorção de luz e excitação dos portadores de cargas foto gerados (DOZZI; SELLI, 2013).

Outro semicondutor extremamente estudado é o óxido de zinco (ZnO) que apresenta propriedades óticas, elétricas e estabilidade física e química (BÜRGER, 2011). Tanto o TiO<sub>2</sub> quanto o ZnO possuem amplas aplicações como diferentes dispositivos e fotocatalisador. O desenvolvimento de catalisadores constituídos pelos óxidos semicondutores como o TiO<sub>2</sub> e o ZnO é interessante, devido a possibilidade de obter materiais com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos materiais puros. Além disso, estes óxidos possuem natureza atóxica o que os tornam atraentes para aplicabilidades em testes catalíticos.

O nosso grupo de pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Química INQUI/UFMS, tem desenvolvido trabalhos visando a obtenção de catalisadores do tipo metal/TiO<sub>2</sub> e semicondutor/TiO<sub>2</sub> suportados em membranas de borracha natural. A incorporação de materiais com propriedades específicas como os semicondutores em suportes elásticos e moldáveis como a borracha natural torna-se favorável, uma vez que os suportes empregados como o vidro, silicone, ligas metálicas e aço inox são rígidos e muitas vezes limita sua aplicabilidade (STROPA, 2013).

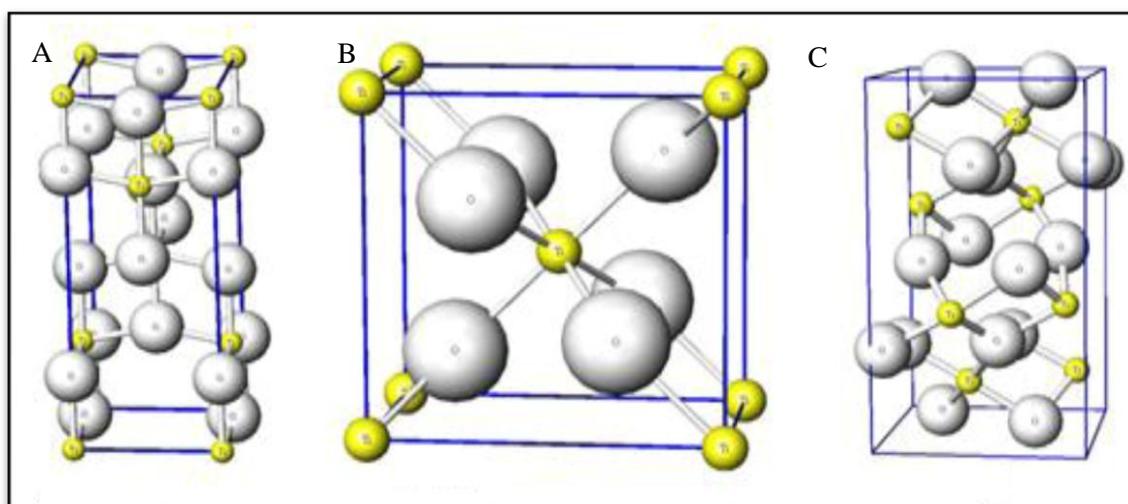
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de catalisadores do tipo semicondutores com propriedades melhoradas impulsiona a síntese e a caracterização de novos materiais. Nos últimos anos, foram desenvolvidos semicondutores combinados com metais de Ag, Fe, Cu e óxidos, como o ZnO, TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Esses materiais fornecem um amplo campo de estudo e aplicações devido às propriedades estruturais e permitem o desenvolvimento de inúmeros dispositivos eletrônicos, ópticos e sensores.

### 2.1 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O TiO<sub>2</sub> é um material cerâmico amplamente estudado entre os óxidos semicondutores devido às suas propriedades físicas e químicas superiores. O TiO<sub>2</sub> é encontrado em várias formas alotrópicas, sendo as mais conhecidas Brookita, Anatase, e Rutilo. Estas estruturas são apresentadas na Figura 1 (STROPA, 2013 e D’ALESIO, 2013).

**Figura 1** - Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>: A) Anatase, B) Rutilo e C) Brookita.



**Fonte:** Adaptado de PINHEIRO, 2015.

Todas as formas alotrópicas do TiO<sub>2</sub> são compostas por octaedros (TiO<sub>6</sub>) com um átomo de titânio central rodeado por seis átomos de oxigênio. Essas estruturas se diferem pelo comprimento da ligação, distorção dos octaedros e a organização da rede cristalográfica (ALMEIDA, 2011).

A temperatura ambiente o TiO<sub>2</sub> cristaliza na fase anatase com parâmetros de rede  $a = b = 3,7842$  e  $c = 9,5146$  Å, acima de 600 °C ocorre a transição para a fase rutilo que possui

maior estabilidade termodinâmica e parâmetros de rede  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 4,5941$  e  $\mathbf{c} = 2,9593$  Å. Estas fases cristalinas possuem arranjo tetragonal. Já a fase cristalina brookita possui um arranjo ortorrômbico, parâmetros de rede  $\mathbf{a} = 9,184$ ,  $\mathbf{b} = 5,447$  e  $\mathbf{c} = 5,154$  Å, sendo considerada metaestável e de difícil obtenção (SILVA, F., 2012). Os parâmetros de rede são usados para definir o tamanho e a forma da cela unitária a partir da qual pode se reproduzir a estrutura cristalina por deslocamentos translacionais (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor com energia de *band-gap* de 3,2 eV (387 nm) para a fase cristalina anatase e 3,0 eV (411nm) para a fase cristalina rutilo, possui propriedades fotoindutoras, absorção no UV e excelente transparência no visível. Esses fatores aliados a estabilidade química, térmica, ausência de toxicidade e possibilidade de ativação por luz solar torna o material versátil e atrativo (STROPA, 2013 e ZOCCAL, 2010).

As propriedades do  $\text{TiO}_2$  podem variar com sua forma cristalina, um exemplo disto é que o  $\text{TiO}_2$  na fase anatase possui melhor atividade fotocatalítica em comparação com a fase rutilo, devido a sua maior taxa de pares elétron-lacuna fotogerados (PAZ, 2012). Essa diferença entre as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  está associada as propriedades semicondutoras, especificamente com suas bandas de energia que contribuem para que a recombinação elétron-lacuna ocorra com maior frequência na fase rutilo. Outro fator importante é que o  $\text{TiO}_2$  na fase anatase é formado em temperaturas inferiores a 600 °C o que favorece a obtenção de um material com elevada densidade de sítios ativos na sua superfície (RESENDE, 2014).

A necessidade de materiais com propriedades diversas é de significativa importância, por isso o  $\text{TiO}_2$  torna-se versátil com diferentes aplicações, incluindo a atividade bactericida, auto-limpeza, tratamento do câncer e fotocatalise. Outras aplicações importantes do  $\text{TiO}_2$  é no campo da optoeletrônica, células solares e materiais super-hidrofílicos (ZHANG; YANG, 2012 e GONZÁLEZ et al., 2015).

Sendo o  $\text{TiO}_2$  um semicondutor de futuro promissor, muitas pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de melhorar suas propriedades. A dopagem com metais pode aumentar a absorção do UV para o Visível e reduzir a recombinação elétron-lacuna, o que torna o  $\text{TiO}_2$  mais viável para aplicação em processo fotocatalítico sob luz visível (NASIR et al., 2014). Compósitos preparados a partir de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  com propriedades biocompatíveis a determinados fármacos podem ser utilizados no tratamento de células tumorais (NASCIMENTO, 2013). A adição de ZnO em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  aumenta a porosidade

superficial o que lhe confere hidrofiliçidade maior ao material, mesmo sem a ativação de luz UV, para aplicações em superfície auto-limpante (CHEN et al., 2014).

Estratégias para melhorar as propriedades e ampliar as aplicações do  $\text{TiO}_2$  tornam-se relevante. A literatura revela que o desenvolvimento de materiais do tipo metal/ $\text{TiO}_2$  e semicondutor/ $\text{TiO}_2$  tem ganhado destaque, tendo em vista que modificações com semicondutores podem melhorar as propriedades óticas, catalíticas e a inserção do dopante pode influenciar a energia do *band-gap* (SILVA, W., 2012). Além disso, a combinação de dois ou mais óxidos contribui para obter um material mais seletivo (BONANCÊA, 2005).

Assim, o desenvolvimento de um catalisador constituído pela combinação  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  é relevante. Tanto o  $\text{TiO}_2$  quanto o  $\text{ZnO}$  são óxidos semicondutores com diversas aplicações tecnológicas em virtude das suas propriedades.

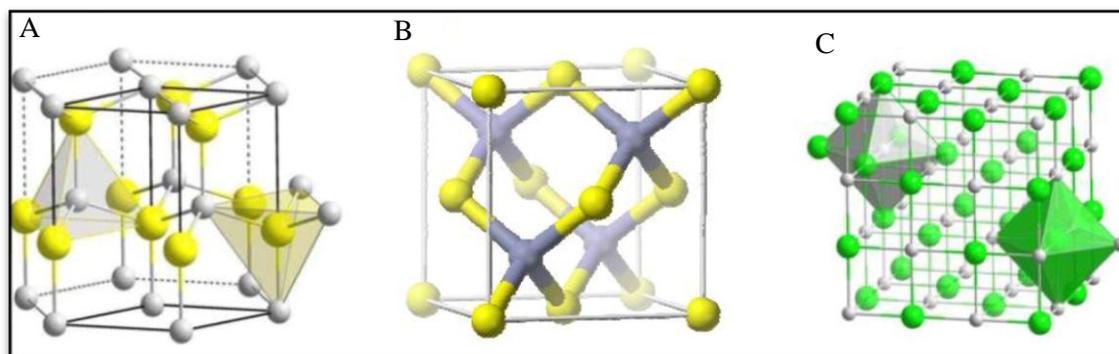
## 2.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) tem produção anual de aproximadamente um milhão e meio de toneladas. É um composto empregado em diversas aplicações e seu uso em pomadas medicinais é relatado a pelo menos 2000 anos a.C.. Hoje, a indústria da borracha consome grande parte do  $\text{ZnO}$  produzido em processos de vulcanização. O zinco é o quarto metal mais utilizado no mundo depois do ferro, alumínio e cobre. Sendo que o resíduo do metal zinco obtido no processo de galvanização é uma importante fonte de matéria prima para a produção de  $\text{ZnO}$  (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

As propriedades óticas, elétricas e piezoelétricas do  $\text{ZnO}$  permitem seu uso em aplicações tecnológicas, como dispositivos optoeletrônicos, emissores de campo, células solares, sensores de elétrodos transparentes (LIN; LI, 2009). Outros exemplos de aplicações do  $\text{ZnO}$  é como biosensor usado para detectar colesterol e em fotocatalise (MUNÕZ, 2013).

O  $\text{ZnO}$  possui coloração branca e alta estabilidade química. Cristaliza-se em três polimorfos sendo do tipo Wurtzita, Blenda de zinco e Sal de rocha (Figura 2), página 20. A estrutura wurtzita é termodinamicamente estável em temperatura ambiente, já a blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura do sal de rocha é obtida em altas pressões (MARINHO, 2013).

**Figura 2** - Estruturas cristalinas do ZnO: A) Wurtzita, B) Blenda de zinco, e C) Sal de rocha.



**Fonte:** Adaptado de ROSA, 2013.

Na estrutura cristalina do ZnO, o átomo de zinco está rodeado por quatro átomos de oxigênio nos vértices com coordenação tetraédrica típica de ligação covalente  $sp^3$ . Os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40 % do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions. O que confere ao ZnO uma estrutura pouco compacta e permite a inserção de outro metal, seja como impureza ou dopante (SILVA, 2011). A coordenação tetraédrica nos cristais de ZnO resulta numa estrutura simétrica polar o que lhe confere propriedades de piezoelétricas e piroelétricas (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

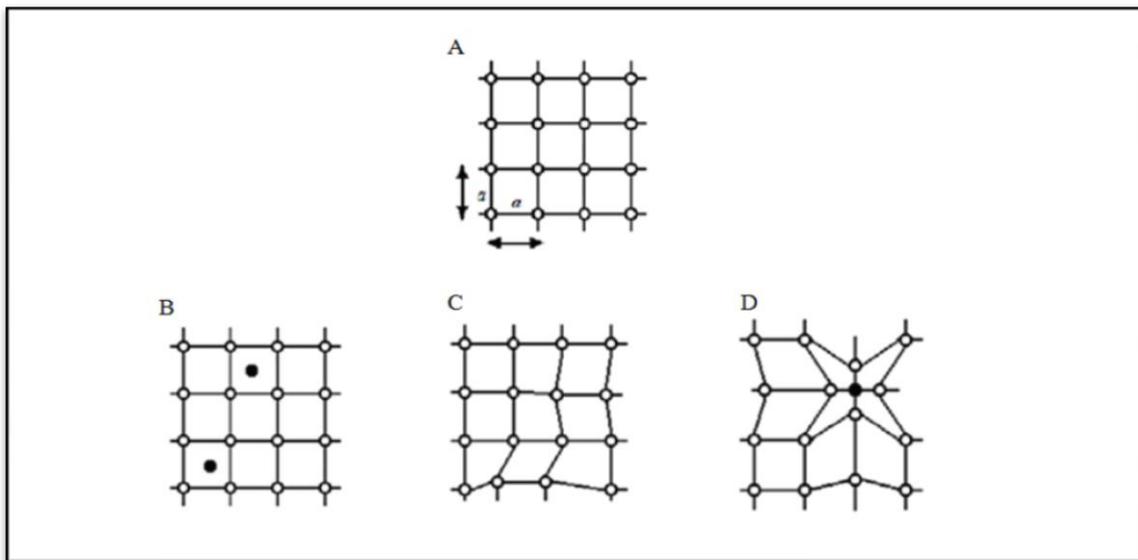
O ZnO é um semiconductor do tipo n, com energia de *band-gap* igual a 3,57 eV e absorção em 367nm. Suas propriedades semicondutoras estão relacionadas com as imperfeições da rede cristalina (TOKUMOTO, 2000). A condutividade elétrica do ZnO depende significativamente do seu teor de portadores de carga, o que por sua vez é altamente influenciado pela não estequiometria do óxido. Essa característica está associada pelo excesso de zinco ou deficiência de oxigênio no cristal. Segundo Oliveira (2009, p.21):

Quando a estequiometria apresenta metal em excesso ( $Zn_{1+x}O$ ), o metal incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais ( $Zn_i$ ) e a deficiência de oxigênio é traduzida em vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ) que pode favorecer a redução dos íons  $Zn^{2+}$  para  $Zn^+$  ou  $Zn^0$  com finalidade de manter a neutralidade elétrica do material e, fazendo com que este zinco reduzido migre para uma posição intersticial deixando no lugar a sua vacância. Com a ionização destes defeitos, os elétrons são doados para a banda de condução, tornando o material um semiconductor intrínseco do tipo n.

As propriedades luminescentes do ZnO também estão relacionados com suas imperfeições na rede cristalina, sendo que a presença de vacâncias de oxigênio cria um nível

eletrônico em torno de 1,5 a 2,0 eV que esta associado a um centro de recombinação para a emissão no visível (MARINHO, 2013). Dentre as imperfeições citamos as seguintes: átomos em posição intersticial; deformação da rede devido a tensões superficiais; substituição de um átomo da estrutura cristalina por outro átomo (TOKUMOTO, 2000), conforme apresentado na Figura 3.

**Figura 3** - Representação esquemática: (A) rede cristalina ideal; (B) átomos em posição intersticial; (C) deformação da rede devido a tensões superficiais; e (D) substituição de um átomo da estrutura cristalina.



**Fonte:** Adaptado de SILVA; T., 2010.

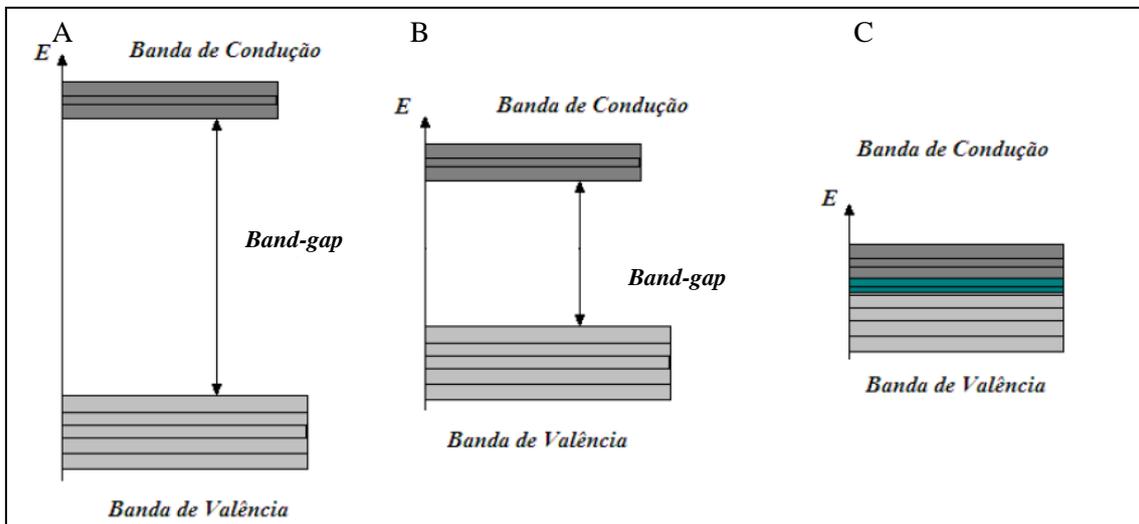
Desta forma, entender o comportamento e a influencia das imperfeições na rede cristalina dos materiais semicondutores é de fundamental importância para que sua aplicação seja bem sucedida.

### 2.3 Catalisadores Semicondutores

A compreensão do comportamento de um semicondutor está associada com as interações atômicas e a formação das bandas de energia. O acoplamento de dois átomos resulta na formação de novos níveis de energia devido à interação dos campos elétricos. Agora, quando temos um grande número de átomos constituindo uma rede cristalina a interação dos elétrons presente na camada de valência contribui para a formação de níveis de energia contínuos e próximos, resultando nas chamadas Bandas de Energia (SILVA, F., 2010).

As propriedades elétricas dos materiais são decorrentes das estruturas das bandas de energia, precisamente da largura entre a banda de valência (*BV*) e a banda de condução (*BC*). Sendo essas bandas responsáveis pela classificação dos materiais em condutores, semicondutores e isolantes. Nos materiais condutores as bandas (*BV* e *BC*) apresentam níveis de energia contínuos. Já a distinção entre os materiais isolante e semicondutor se baseia na diferença entre a largura da banda *BV* e a *BC*, conhecida na literatura como energia do *band-gap* (BUTH, 2009). A Figura 4 representa esquematicamente a diferença entre os materiais classificados como isolante, semicondutor e condutor.

**Figura 4** - Representação esquemática dos materiais de acordo com a largura da banda de energia: A) Isolante; B) Semicondutor; e C) Condutor.



**Fonte:** Adaptado de SILVA; T., 2010.

Em materiais semicondutores, a temperatura igual a 0 K, todos os níveis de energia da banda de valência estão preenchidos, enquanto na banda de condução os níveis de energia estão desocupados. A condutividade elétrica no semicondutor ocorre quando os elétrons absorvem energia equivalente a energia do seu *band-gap* e migram da *BV* para *BC* preenchendo os níveis desocupados, gerando o par elétron-lacuna (portadores de carga). Quando os elétrons decaem da *BC* para a *BV* após a emissão da energia absorvida, ocorre a recombinação do par elétron-lacuna (TRINDADE, 2015). Os elétrons são portadores de cargas negativas e as lacunas de cargas positivas.

Os materiais semicondutores que possuem o mesmo número de elétrons e lacunas formados após absorção de energia denominam-se semicondutores intrínsecos. A não variação na concentração dos portadores de cargas ocorre em materiais puros ou elementares.

Agora, materiais modificados pela adição de impurezas na sua estrutura cristalina denominam-se semicondutores extrínsecos. Estes materiais apresentam uma diferença na concentração dos portadores de cargas (SHACKELFORD, 2008).

Nos semicondutores extrínsecos a classificação do tipo  $n$  ou  $p$  é explicada pela diferença na concentração dos portadores de cargas. Melo e Intrator (1980, p.18) exemplifica materiais semicondutores do tipo  $n$  utilizando o processo de dopagem substitucional:

Suponhamos que, por meio de um processo tecnológico qualquer, conseguimos substituir um átomo de germânio da rede cristalina por um átomo de fósforo. Ora, o fósforo tem 5 elétrons na sua camada de valência, enquanto que o germânio tem apenas 4. Isto significa que apenas 4 elétrons do fósforo tomarão parte nas ligações covalentes, enquanto o quinto elétron não participará das mesmas, ficando, portanto, fracamente ligado ao núcleo. Para dar uma ideia de como este elétron está fracamente ligado, podemos indicar que a energia necessária para arrancar este elétron e deixá-lo livre é de apenas 0,01 eV, valor este que deve ser comparado com a energia de 0,7 eV necessária para quebrar uma ligação covalente no germânio. Como vemos, a substituição de átomos de germânio por átomos de uma impureza pentavalente faz com que surjam elétrons fracamente ligados ao núcleo. Uma vez que estas impurezas fornecem (ou doam) elétrons, elas são chamadas de impurezas doadoras ou impurezas do tipo  $n$  (N de negativo, relacionando-se à carga do elétron).

Agora, para semicondutor do tipo  $p$  Melo e Intrator (1980, p.19) explica que:

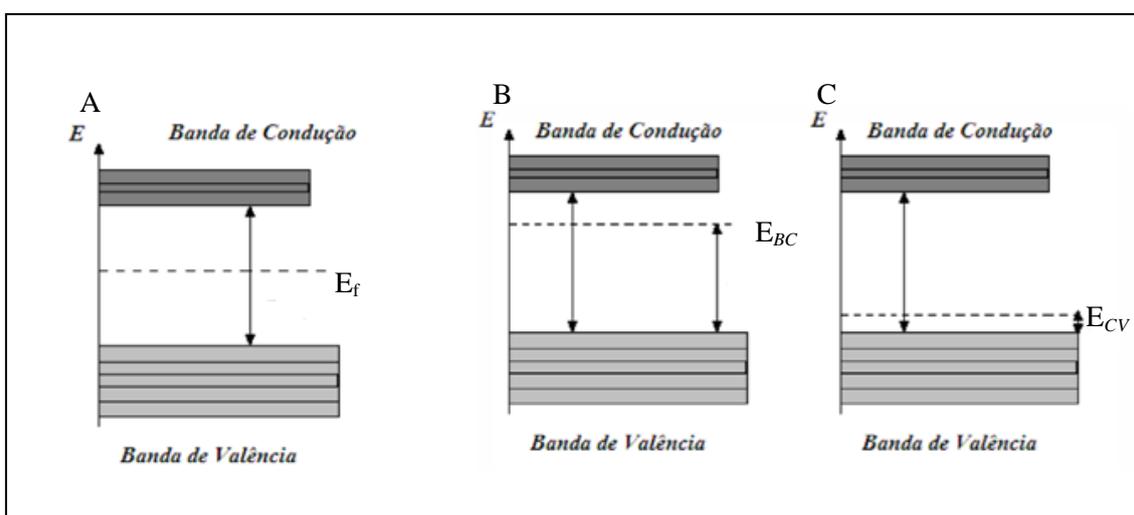
Se um átomo de índio tomar o lugar de um átomo de germânio na rede cristalina, uma ligação covalente ficará incompleta, uma vez que o germânio tem 4 elétrons e o índio, apenas 3 elétrons. Isto significa que, quando foi feita tal substituição, foi criado um buraco. Estas impurezas trivalentes, que dão origem a buracos na rede cristalina, são chamadas de impurezas aceitadoras ou do tipo  $p$ . O nome aceitadoras origina-se do fato de estas impurezas criarem buracos que podem aceitar elétrons, e o nome tipo  $p$  relaciona-se à carga positiva do buraco.

Assim, o semicondutor do tipo  $n$  apresenta alta concentração de portadores de cargas negativas (elétrons) e baixa concentração de portadores de cargas positivas (lacunas). Já o semicondutor do tipo  $p$  apresenta situação inversa. Essa diferença na concentração dos portadores de cargas depende da estrutura eletrônica dos átomos adicionados como impureza no material (SWART, 2008).

A adição de impurezas em materiais semicondutores podem causar algumas imperfeições na rede cristalina o que resulta na alteração de algumas propriedades. Para compreender melhor a influencia das impurezas nas propriedades dos materiais semicondutores é necessário entender que nos semicondutores intrínsecos, a energia inicial do

sólido, energia de Fermi ( $E_f$ ), possui um valor igual à metade do valor da energia do *band-gap*. Quando se adiciona um átomo diferente (impureza) na estrutura cristalina são formados níveis de energia intermediários dentro da região da energia do *band-gap* do semiconductor (Figura 5). Sendo o semiconductor do tipo *n*, o nível de energia formado ( $E_{BC}$ ) é próximo a *BC*, já para o semiconductor de tipo *p* o nível de energia formado ( $E_{BV}$ ) se encontra próxima a *BV* (SILVA, F., 2010; SILVA, T.,2010;).

**Figura 5** - Representação esquemática das bandas de energia formadas em materiais: A) semicondutores intrínsecos; B) semicondutores extrínsecos do tipo *n*; C) semicondutores extrínsecos do tipo *p*.



**Fonte:** Adaptado de SILVA; T., 2010.

A transição eletrônica nos semicondutores extrínsecos ocorre por intermédio dessas novas bandas de energia formadas próximas a *BC* e *BV*, o que torna o intervalo da energia do *band-gap* mais estreito e desloca a borda de absorção para regiões de maior comprimento de onda (SANTOS, R., 2011; SILVA, T.,2010; CAMARGO, 2005). Além disso, impurezas metálicas como a prata podem atuar como aprisionadores de elétrons o que aumenta o tempo de vida das lacunas, pois retarda a recombinação dos portadores de carga (STROPA, 2013).

## 2.4 Látex de Borracha Natural

A seringueira é uma planta de origem tropical da família Euphorbiaceae e espécie *Hevea brasiliensis*. É uma árvore característica da Amazônia com rápido crescimento em solos argilosos e férteis da beira de rios, pode atingir uma altura de 30 m. Aos 4 anos a

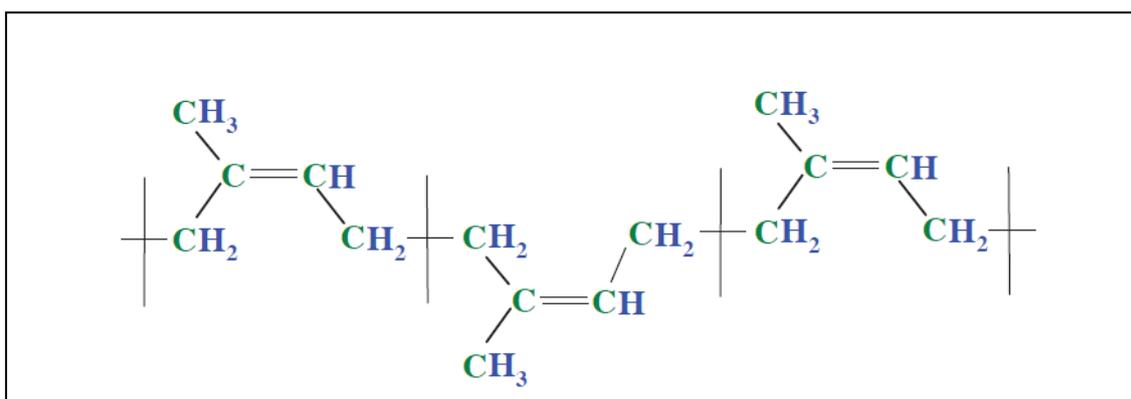
seringueira inicia a produção de sementes e por volta dos 6 a 7 anos a produção do látex (MARTO, 2007).

O látex de borracha natural recém extraído é uma dispersão coloidal com pH entre 6,0 e 7,2 a temperatura ambiente. Quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas inicia-se o processo de coagulação espontânea devido a ação de microorganismos e enzimas que reduzem o seu pH. Para a conservação do látex na forma de uma dispersão aquosa é necessário à adição de estabilizantes. Sua composição é de 30 a 45% em massa de hidrocarbonetos que constitui a parte borracha, 3 a 5% são proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios que constitui a parte não borracha e o restante de água (BELLUCI, 2013 e SIQUEIRA, 2011).

No processo de coagulação do látex um dos produtos obtidos é a borracha natural, composto constituído pelos monômeros trans-1,4-isopreno responsável pela parte cristalina, o cis-1,4-isopreno responsável pela parte amorfa da estrutura e dois grupos terminais de cadeia  $\alpha$  e  $\omega$  responsáveis pelo entrecruzamento natural das cadeias.

A borracha natural é um polímero de alta massa molar cerca de 1 milhão g/ mol, na qual as unidades repetitivas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda. Como o monômero cis-1,4-isopreno existe em proporção maior, a borracha natural apresenta características de material com organização de curto alcance, amorfo (SIMÕES, 2005 e DOGNANI, 2016). A Figura 6 apresenta a estrutura química da cadeia polimérica da borracha natural.

**Figura 6** - Estrutura química da cadeia polimérica da borracha natural composta pelo monômero cis-1,4-isopreno.



**Fonte:** Adaptado de BELLUCCI, 2013.

A borracha natural possui elasticidade, resistência à abrasão e impacto a corrosão. Além de impermeabilidade a líquidos e gases, propriedades isolantes, capacidade para dispersar calor, maleabilidade e flexibilidade em baixas temperaturas. Sendo essas propriedades superiores quando comparado à borracha sintética (MANOEL, 2011). Contudo, algumas propriedades da borracha natural são alteradas com a variação da temperatura e vulcanização (GALIANI, 2010).

No processo de vulcanização os aditivos como o enxofre favorecem a formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica, o que confere a borracha modificações nas propriedades plásticas, aumenta sua resistência ao calor e obtém características elásticas capaz de retomar as dimensões primitivas depois de uma deformação, mesmo em condições extremas de temperatura. Isso amplia seu uso em processos industriais (DALL'ANTONIA et al., 2009).

## **2.5 Técnicas de Caracterização**

### *2.5.1 Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)*

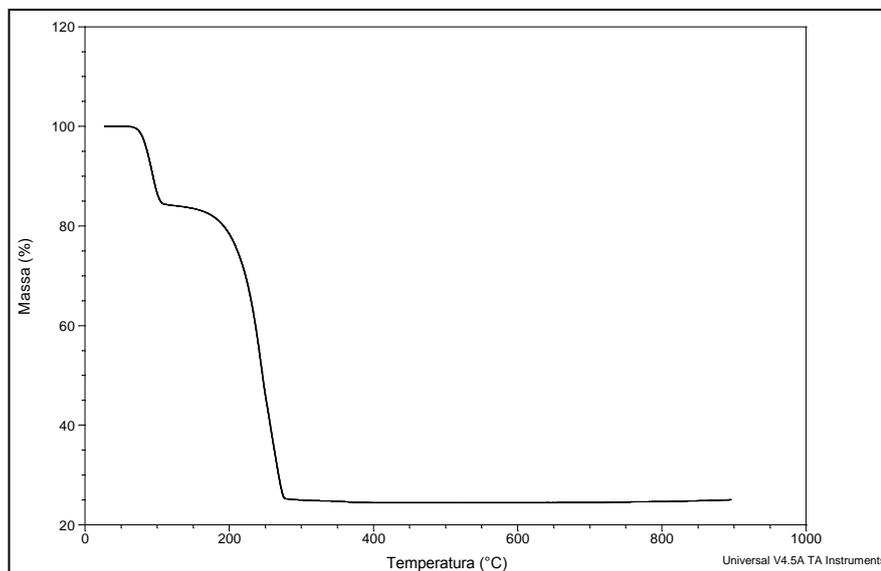
As análises térmicas compreende um conjunto de técnicas nas quais se medem as mudanças nas propriedades físicas e químicas de uma substância ou de seus produtos de reação, quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. Dentre as técnicas termoanalíticas mais difundidas e utilizadas, temos: Termogravimetria; Análise Térmica Diferencial; Calorimetria Exploratória Diferencial; Análise Termomecânica; Análise Dínamo-Mecânica (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Nesta pesquisa as técnicas termoanalíticas empregadas na caracterização dos pós dos catalisadores e das membranas foram Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Termogravimetria é uma técnica que permite medir a variação da massa da amostra durante o aquecimento a uma razão programada de temperatura. Os principais itens medidos nesta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução (OLIVEIRA; YOSHIDA; GOMES, 2011).

A variação de massa em função da temperatura é medida por uma termobalança, instrumentos constituídos pelos seguintes componentes: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (IONASHIRO, 2004). A curva obtida na análise

termogravimétrica, em geral, é mostrada sob a forma de um gráfico, cuja abscissa contém os registros de temperatura e na ordenada a variação de massa em %, representada por uma sequência de patamares e inflexões (Figura 7).

**Figura 7-** Representação de Curva TG da decomposição térmica do acetato de zinco.



**FONTE:** Autoria Própria

A Calorimetria Exploratória Diferencial “é uma técnica na qual mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura” (IONASHIRO, 2004, p. 44).

Nessa técnica a análise é realizada em painelinhas específicas do equipamento. Uma panelinha com a amostra conhecida e a outra vazia que serve como referência inerte. Ambas são transferidas para o forno que possui um sensor de temperatura, o equipamento promove aquecimentos e/ou resfriamentos controlados conforme programado. Quando ocorre uma mudança de estado físico ou transformação química na amostra, uma quantidade de calor (Q) é absorvida ou liberada, o que resulta em uma diferença de energia entre a amostra e a referência, efeitos endotérmicos ou exotérmicos (NICKEL, 2015).

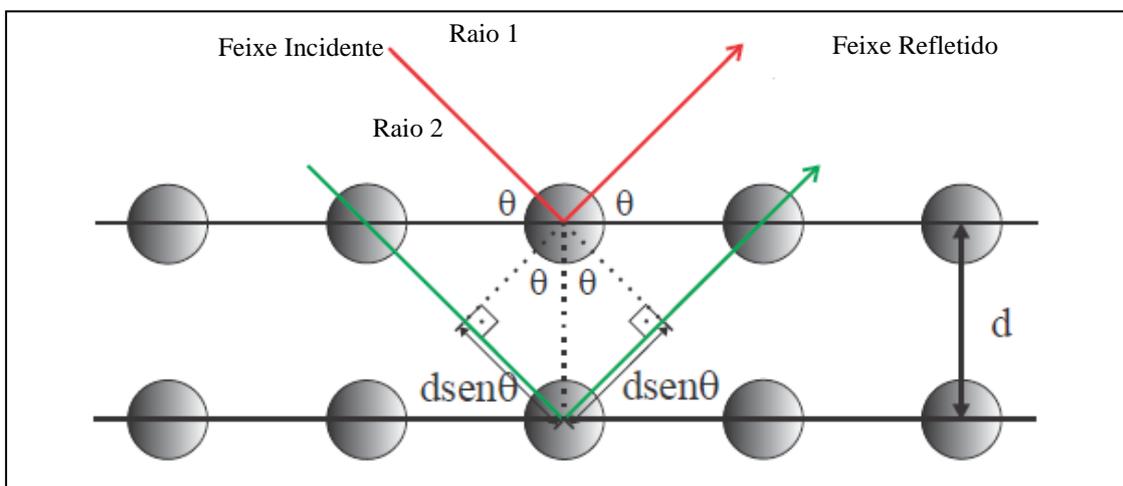
Através da técnica DSC pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, como transição vítrea, cristalização, fusão, reticulação. O registro da curva de DSC apresenta uma mudança na linha base, expresso em termos de fluxo de calor (W/g) por temperatura (°C).

## 2.5.2 Difractometria de Raio-X (DRX)

Grande parte do conhecimento adquirido sobre estruturas cristalinas é atribuído a utilização da difração de raios-X. Esta técnica permite obter informações detalhadas sobre a fase cristalina, composição, além da identificação da estrutura (DIAS, 2014). O emprego dos raios-X no estudo e caracterização de cristais deve-se ao fato de que esta radiação tem comprimento de onda próximo aos valores de distâncias entre os planos cristalinos, aproximadamente  $1\text{\AA}$  (D'ALESIO, 2013).

Quando um feixe de raios-x monocromático é incidido em um átomo isolado seus elétrons são excitados e vibram com a mesma frequência do feixe incidente. Os elétrons em vibração emitem raios-X em todas as direções. Em um sistema cristalino onde os átomos estão organizados de maneira sistemática, as emissões tornam-se periódicas e a difração de raios-X é observada em vários ângulos de incidência do feixe. Sendo o comprimento de onda com valor semelhante aos espaçamentos entre os átomos ocorrerá interferência construtiva (Figura 8) e/ou destrutiva (ANTONIASSI, 2010).

**Figura 8** - Representação da difração de raios-X entre dois planos cristalinos.



**FONTE:** Adaptado de BÜRGER, 2011.

Quando os raios-X incidem na superfície do cristal formando um ângulo  $\theta$ , a dispersão ocorre devido à interação da radiação com os átomos. Se a distância  $d \sin \theta + d \sin \theta = n \lambda$  ( $n$  é um número inteiro), a radiação dispersada estará em fase e o material difratará a radiação incidente com interferência construtiva (D'ALESIO, 2013). A medida precisa dos

espaçamentos entre os planos cristalinos através dos ângulos entre os feixes incidentes e difratados pelos planos satisfaz a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

Onde:

**n** é um número inteiro;

**λ** é o comprimento de onda dos raios-X;

**d** é a distância interplanar;

**θ** é o ângulo de incidência.

Os ângulos  $\theta$  dos raios-X refletidos relacionam as dimensões de celas unitárias e as orientações dos planos interatômicos do cristal, permitindo a identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados (ANTONIASSI, 2010).

### 2.5.3 *Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)*

A espectrometria ICP-OES é uma técnica multielementar, fundamentada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental (MATEUS, 2012).

Na espectrometria de emissão os átomos neutros ou íons emitem, quando ocorre a relaxação, radiações com comprimento de onda nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A radiação emitida em cada comprimento de onda permite identificar o átomo ou íon emissor e a medida da intensidade da radiação permite a determinação da concentração do elemento presente na amostra (PETRY, 2005).

Nas análises por ICP-OES as amostras, em geral, são apresentadas ao atomizador na forma de solução, sendo necessário converter as espécies do analito em solução para átomos ou íons elementares em fase gasosa. O processo mais comum para a introdução da amostra na ICP-OES baseia-se na formação de um aerossol de líquido, usando os nebulizadores que introduz a amostra no plasma (SKOOG et al., 2006).

O plasma é a fonte de energia para a atomização e excitação de íons e moléculas. O processo de atomização ocorre em ambientes de temperaturas altas e o gás Argônio, meio quimicamente inerte, que é empregado para a geração do plasma. A radiação emitida é

separada em policromadores, chegando a detectores de resposta rápida e eficiente (LEITE, 2015).

#### 2.5.4 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (ERD/UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para sólidos transparentes e soluções homogêneas são usualmente obtidos através do monitoramento da intensidade da radiação incidente ( $I_0$ ) e transmitida ( $I$ ) (ALVES, 2010). Para materiais sólidos opacos, como os semicondutores  $TiO_2$  e  $ZnO$ , a relação de transmitância e absorbância não pode ser obtida através de coleta por transmitância devido às perturbações advindas do espalhamento da luz (SANTOS, 2014). Neste caso, a coleta por reflectância difusa é adequada.

Para a obtenção de medidas de reflectância em sólidos opacos é necessário acoplar ao espectrofotômetro um acessório denominado esfera integradora, que tem a função de multiplicar os feixes refletidos difusamente na superfície do material (BÜRGER, 2011) que é comparada aos feixes refletidos na superfície de uma referência não absorvedora (branco). Como exemplos de referências não absorvedoras citamos o Sulfato de Bário ( $BaSO_4$ ) e o Óxido de Magnésio ( $MgO$ ). A razão entre a luz espalhada pelo sólido opaco e a referência registrada em função do comprimento de onda constitui o espectro de reflectância difusa (ALVES, 2010).

As medidas de reflectância difusa permitem calcular a energia do *band-gap* em materiais opacos como os semicondutores, utilizando a expressão de Kubelka e Munk:

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \times R_\infty} \quad (2)$$

A reflectância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento na superfície do material. Assim, a obtenção do gráfico de absorbância ( $A$ ) em função da energia em eV permite encontrar a energia do *band-gap* por meio da regressão linear da borda de absorção. A extrapolação linear para  $A = 0$  marca a energia mínima de excitação para que o elétron da banda de valência ( $BV$ ) migre para a banda de condução ( $BC$ ), gerando uma lacuna com alto poder oxidação (SANTOS, 2014). Os valores encontrados permitem avaliar se o  $ZnO$  influencia nas propriedades intrínsecas do semicondutor  $TiO_2$ .

### 2.5.5 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que possibilita a análise e registro da topografia da superfície de uma amostra para uma resolução significativamente maior, cerca de 900000 vezes (PAREDES, 2014).

As micrografias por MEV consistem em utilizar um feixe de elétrons de modo a varrer a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. As micrografias são resultados da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID, 2007).

Os sinais de maior interesse para a formação das micrografias são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que os feixes dos elétrons realizam a varredura na amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem informações de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagens característica de variação de composição (MALISKA).

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar catalisadores semicondutores de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e dióxido de titânio modificado com óxido de zinco ( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ) na forma de pós e impregnar em membranas de borracha natural.

### 3.2 Objetivos Específicos

- Síntese de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e dióxido de titânio modificado com diferentes teores de óxido de zinco ( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % em massa) pelo processo Sol-Gel;
- Obtenção de membranas de látex puro e impregnadas com os pós dos diferentes catalisadores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 % pelo método *Casting*;
- Caracterização dos catalisadores pelas técnicas de Análises Térmicas (TG/DTG e DSC), Difractometria de Raio-X (DRX), Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (ERD/UV-Vis);
- Caracterização das membranas pelas técnicas de Análises Térmicas (TG/DTG e DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Equipamentos Utilizados**

- Analisador Térmico Simultâneo Modelo SDT 2960 da TA Instruments;
- Calorímetro DSC Modelo Q20 da TA Instruments;
- Centrifuga Modelo 4K15 da Sigma;
- Chapa de Aquecimento com Agitador Modelo TE-085 da Tecnal;
- Difratorômetro de Raios X Modelo D2 Phaser da Bruker;
- Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES) Modelo Optima 8000 da PerkinElmer;
- Espectrofotômetro de Alto Desempenho UV-VIS Modelo Lambda 650S PerkinElmer;
- Estufa à Vácuo Modelo TE-395 da Tecnal;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JSM - 6380LV da Jeol;
- Mufla Modelo N480D do Fornos Magnos.

### **4.2 Reagentes**

- Acetato de Zinco P.A (98 %) - Vetec
- Ácido Acético Glacial (99 %) - Dinâmica;
- Ácido Nítrico (65 %) - Sigma Aldrich;
- Álcool Isopropílico P.A (99 %) - Dinâmica;
- Hidróxido de Amônio 10 %;
- Isopropóxido de Titânio P.A (IV) (97 %) - Sigma Aldrich;
- Suspensão de Látex a (50 %) - Bassan.

### **4.3 Síntese dos Catalisadores Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) e Dióxido de Titânio Modificado com Óxido de Zinco (ZnO/TiO<sub>2</sub>) Pelo Processo Sol-Gel**

Os catalisadores foram obtidos pelo processo Sol-Gel conforme metodologia proposta por Stropa (2013) e Silva et al. (2010). Os cálculos prévios foram desenvolvidos para a obtenção de 5 g de cada catalisador, a modificação com óxido de zinco foi de 3,5 % e 4,0 %

em massa. Os precursores empregados na síntese e as quantidades correspondentes estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Quantidades de reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores pelo processo Sol-Gel

| Catalisador                   | Isopropóxido de Titânio (mL) | Ácido Acético (mL) | Álcool Isopropílico (mL) | Acetato de Zinco (g) | Água (mL) |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|-----------|
| TiO <sub>2</sub> <sup>1</sup> | 18,91                        | 16,65              | 18,91                    | —                    | 29,00     |
| ZnO/TiO <sub>2</sub> 3,5 %    | 18,25                        | 16,10              | 18,25                    | 0,47                 | 28,00     |
| ZnO/TiO <sub>2</sub> 4,0 %    | 18,15                        | 15,54              | 18,15                    | 0,54                 | 27,00     |

**Fonte:** Autoria Própria.

#### 4.3.1 Procedimento Experimental do Processo Sol-Gel

O Isopropóxido de Titânio (IV) foi utilizado como precursor do Titânio (Ti) juntamente com o ácido acético, na proporção molar 1:4 de Isopropóxido de Titânio/Ácido Acético, com excesso do último. Em capela de exaustão, transferiu-se o ácido acético para o béquer, em seguida adicionou o Isopropóxido de Titânio lentamente com fluxo contínuo, sob agitação constante até a complexação do titânio na forma de tetra acetato. Em seguida, adicionou-se o Álcool Isopropílico, para reduzir a concentração molar do titânio na solução, na proporção volumétrica 1:1 de Isopropóxido de Titânio/Álcool Isopropílico, mantendo a solução sob agitação por 1 hora. Após esse período adicionou-se solução aquosa de acetato de zinco, precursor do óxido de zinco, na proporção molar 1:25 de Isopropóxido de Titânio/Água. A esta solução foi adicionado ácido nítrico para exceder a capacidade tamponante do sal acetato de zinco e acidificar a solução até pH 2. O pH ácido favorece o controle da velocidade de hidrólise da reação e o crescimento dos núcleos de hidrato, permitindo a formação de ligações cruzadas entre estes núcleos, formando uma estrutura tridimensional que irá conferir a estrutura do gel formado. O tempo de agitação permite o aumento nas frequências dos núcleos de hidratos antes do início das ligações cruzadas, por isso o sistema é agitado durante 1 hora obtendo assim o gel. Posteriormente, o gel permaneceu em repouso a temperatura ambiente por um período de 24 horas. Em seguida, o gel foi para a estufa a 100 °C por mais 24 horas para a formação do xerogel. Esta temperatura favorece a eliminação da fase líquida

<sup>1</sup> Nomenclatura adotada para diferenciar os catalisadores de TiO<sub>2</sub> dos catalisadores TiO<sub>2</sub> modificados com ZnO (ZnO/TiO<sub>2</sub>).

remanescente das reações de hidrólise e condensação, além da formação do xerogel. Depois de seco o xerogel foi triturado e levado a mufla para tratamento térmico a 500 °C por 4 horas.

O catalisador de TiO<sub>2</sub> puro foi preparado seguindo o mesmo procedimento, porém sem a presença do sal acetato de zinco na solução aquosa.

#### 4.4 Síntese das Membranas de Borracha Natural Pelo Método *Casting*

As membranas de borracha natural pura e impregnadas com massa total de 3,0 g foram obtidas pelo método *Casting* conforme relatado por Siqueira (2011). A impregnação das membranas com o catalisador foi de 15 % em massa. Os catalisadores impregnados bem como a nomenclatura adotada para as membranas estão resumidas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Nomenclatura das membranas sintetizadas pelo método *Casting* e os respectivos catalisadores empregados

| Membrana         | Catalisador impregnado        | Porcentagem do catalisador (m/m) |
|------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| MBN <sup>2</sup> | —————                         | 00%                              |
| MBNI-1           | TiO <sub>2</sub>              | 15%                              |
| MBNI-2           | ZnO/ TiO <sub>2</sub> - 3,5 % | 15%                              |
| MBNI-3           | ZnO/ TiO <sub>2</sub> - 4,0 % | 15%                              |

**FONTE:** Autoria Própria

##### 4.4.1 Procedimento Experimental do Método *Casting*

As membranas de borracha natural impregnada (MBNI) foram obtidas pela dissolução de 0,45 g do catalisador em 5 mL de hidróxido de amônio 10 % (v/v), sob agitação por 10 minutos para ambientar as partículas do catalisador. O pH próximo a 12 foi adotado porque em pH ácido a suspensão de látex coagula (GALIANI, 2010). Em seguida, 5,1 mL de suspensão de látex foram adicionados a essa solução, o volume utilizado corresponde a 2,55 g

<sup>2</sup>Nomenclatura adotada para distinguir as membranas de borracha natural sintetizadas pelo método *casting* MBN (membrana de borracha natural); MBNI (membrana de borracha natural impregnada com catalisador; MBN-1 com TiO<sub>2</sub>; MBN-2 com ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % (m/m); MBN-3 com ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 % (m/m)).

de borracha natural, mantendo a agitação por mais 15 minutos para incorporação do látex a solução.

Para a formação das membranas depositou-se a solução em placas de Petri de vidro com 8 cm de diâmetro, a solução ficou em repouso a temperatura ambiente até que todo o hidróxido de amônio fosse evaporado (tempo de aproximadamente 24 h) e ocorre-se a coagulação do látex na placa de Petri. Após a evaporação do hidróxido de amônio as membranas foram levadas a estufa para secagem por 15 h a 50 °C. A membrana pura (MBN) segue o mesmo procedimento sem a adição do catalisador.

#### **4.5 Técnicas de Caracterização Empregadas nas Análises dos Catalisadores e das Membranas de Borracha Natural**

##### *4.5.1 Análises Térmicas*

As análises térmicas foram realizadas no equipamento simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments que pertence ao Instituto de Química da UNESP.

As condições otimizadas nas análises dos catalisadores e das membranas, no analisador térmico, consistiu em faixa de temperatura ambiente até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em cadinho de alumina. Ao longo do aquecimento foi utilizado fluxo 100 mL min<sup>-1</sup> e foram realizadas análises em atmosfera oxidante (ar sintético). Esta técnica permite verificar a estabilidade térmica dos catalisadores e das membranas.

A transição vítrea das membranas de borracha natural pura (MBN) e impregnadas (MBNI) foi investigada no equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Q20 da TA Instruments que pertence ao Instituto de Química da UFMS. As condições otimizadas para análises das membranas foram em atmosfera oxidante (ar sintético) com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e faixa de temperatura de -80 a 20 °C, utilizando como suporte cadinho de alumínio padrão (T zero) com tampa prensada.

##### *4.5.2 Difractometria de Raios-X (DRX)*

As caracterizações por Difractometria de raios-X foram realizadas em um Difrátômetro modelo D2 Phaser da Bruker que pertence ao Instituto de Química da UFMS.

Os difratogramas foram adquiridos com varredura  $2\theta$  e intervalo 7,99 a 64 °, com passo de 0,02 ° e tempo de integração de 15 segundos/ponto. Todas as amostras dos catalisadores

foram submetidas às análises de DRX para posterior refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa DBWS-9807 e os dados disponíveis no banco de padrões de difração ICDD para a identificação da fase cristalina do TiO<sub>2</sub> e verificação da inserção do óxido de zinco na estrutura dos catalisadores modificados.

#### 4.5.3 *Espectrometria Óptica de Emissão com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)*

Os teores de zinco, na forma de ZnO segregado, presente nos catalisadores modificados foram determinados no Espectrômetro Óptico (ICP/OES) Modelo Optima 8000 da Perkin Elmer que pertence ao laboratório de análises ambientais Venturo.

As amostras dos catalisadores foram preparadas pelo processo de digestão. As soluções foram obtidas pesando-se 0,25 g do catalisador em seguida adicionou-se 20 mL de solução de HNO<sub>3</sub> (1:1 v/v), deixou-se em repouso até a liberação do gás formado. Posteriormente, a solução foi aquecida no digestor a 100 °C até redução do volume a 2 mL. A solução obtida apresentou aspecto heterogêneo (sobrenadante e precipitado), indicando que o ZnO segregado foi ionizado e o TiO<sub>2</sub> manteve-se no estado sólido. A amostra foi centrifugada, o sobrenadante transferido para um balão volumétrico de 50 mL e completado com água ultra-pura. Após preparo da solução, a mesma foi analisada no espectrômetro.

#### 4.5.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As caracterizações por MEV foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM-6380LV da Jeol que pertence ao laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (MULTILAM) do Instituto de Física da UFMS.

As micrografias dos catalisadores e das membranas foram obtidas adsorvendo o material em análise sobre uma fita de carbono, a superfície do material foi pulverizada com uma camada muito fina de partículas condutoras, neste caso foi utilizado o ouro por evaporação de alto vácuo (“*sputtering*”) e então submetidas à análise. As caracterizações por MEV foram realizadas para o estudo da superfície, distribuição e morfologia das partículas dos catalisadores e das membranas.

#### 4.5.5 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa

As caracterizações dos catalisadores por espectroscopia de reflectância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Lambda 650S PerkinElmer pertencente ao Instituto de Química da UFMS.

Os espectros foram obtidos na região entre 200 a 800nm, o sal  $\text{BaSO}_4$  foi empregado como referência não absorvedora. A partir dos espectros de reflectância difusa dos catalisadores os valores do *band-gap* foram calculados utilizando a função de Kubelka-Munk.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Resultados Obtidos na Síntese dos Catalisadores Puro ( $\text{TiO}_2$ ) e Modificado com Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ) Pelo Processo Sol-Gel

Todos os catalisadores foram sintetizados via processo Sol-Gel e sob as mesmas condições reacionais. Nas sínteses dos catalisadores modificados com óxido de zinco ( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e 4,0 % (m/m)), problemas como geleificação acelerada, precipitação de óxido de titânio ou falta de reprodutibilidade contribuíram para a não obtenção do Sol-Gel homogêneo e translúcido (Figura 9). O acetato de zinco, precursor do óxido de zinco, em solução aquosa atua como um sistema tampão, impedindo que o Sol atinja as condições de pH favoráveis para a obtenção do Gel.

**Figura 9** - Síntese do catalisador obtido pelo processo Sol-Gel em pH 6,5.

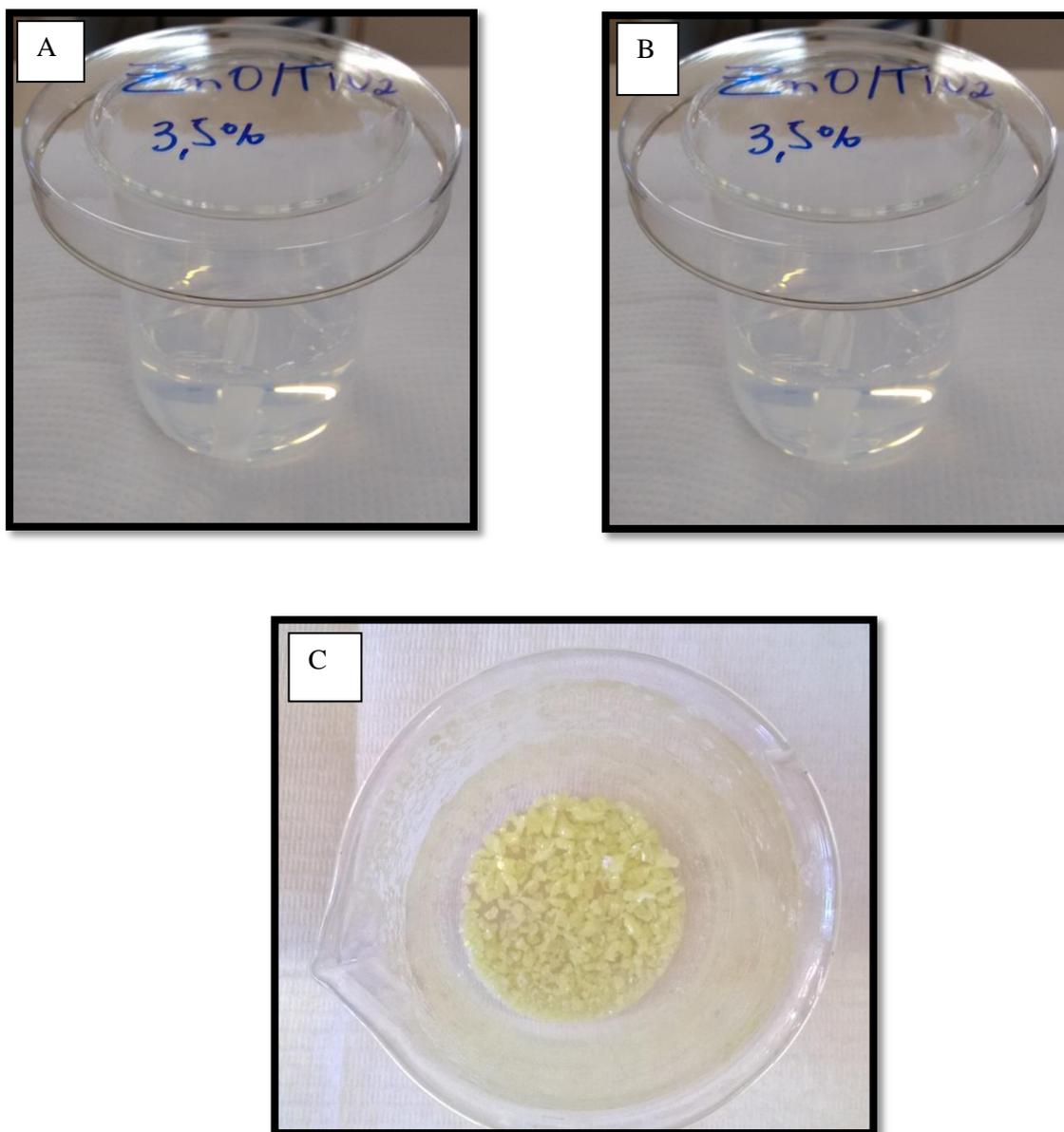


**Fonte:** Autoria Própria.

Considerando a cinética da reação e com o objetivo de obter o Gel homogêneo e translúcido, foi ajustada a metodologia com a introdução do sal acetato de zinco no meio reacional, de forma que as reações de hidrólise e condensação fossem controladas. Para isso os reagentes empregados na síntese (Tabela 1) foram testados como solvente do sal. O acetato

de zinco possui melhor solubilidade em água e esta foi a etapa escolhida para introdução do sal na síntese. No entanto a capacidade tamponante do sal e o pH da síntese também foram considerados, para isso adicionou-se ácido nítrico até exceder a capacidade tamponante do sal e obter o pH próximo a 2, medido com papel indicador universal. Na Figura 10 são apresentados os Geis homogêneos e translúcidos obtidos após as adequações dos parâmetros.

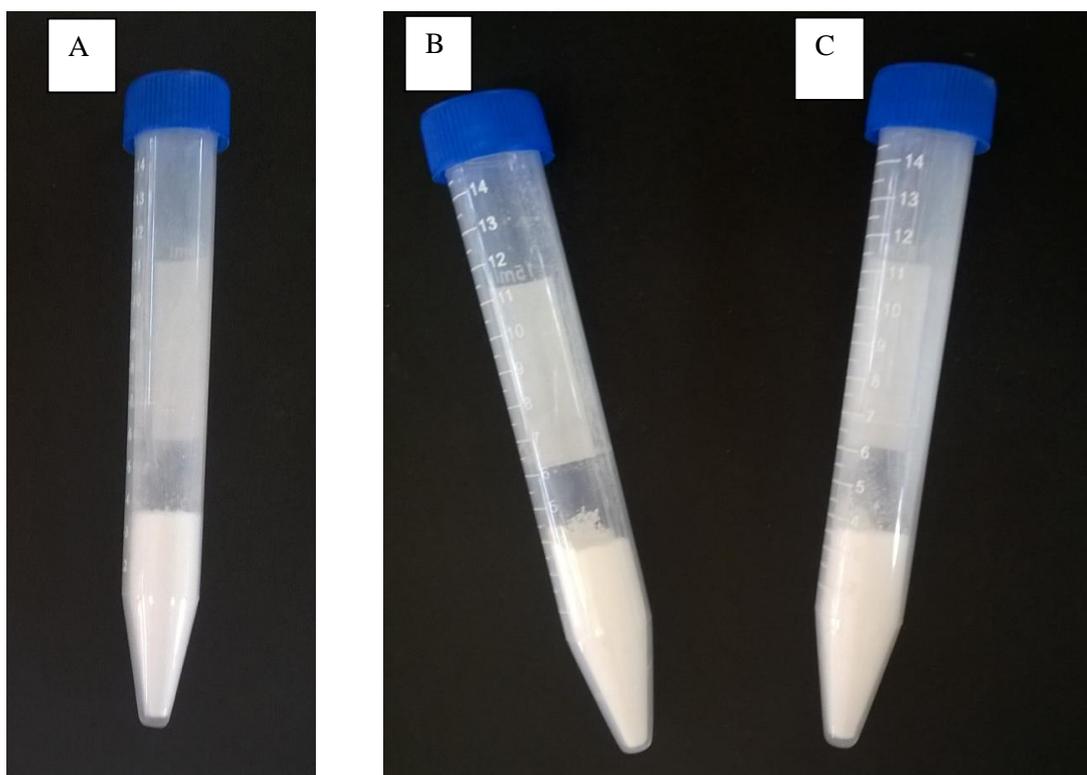
**Figura 10** - Síntese do catalisador obtido pelo processo Sol-Gel após o controle do pH: A) Sol-gel obtido na síntese; B) Sol-gel após o período de 24 horas em temperatura ambiente; C) Xerogel formado após a secagem em estufa a 100 °C.



**Fonte:** Autoria Própria

Na Figura 11 são apresentados os pós dos catalisadores obtidos pelo processo Sol-Gel e tratamento térmico a 500 °C. Esta temperatura favorece a formação do TiO<sub>2</sub> na fase cristalina anatase, além de permitir a eliminação dos resíduos orgânicos oriundos da síntese. A matéria orgânica contribui para uma desordem estrutural que afeta a cristalinidade do material e sua adequação ao modelo da fase. Somente depois de eliminada dos resíduos orgânicos, o material entra em processo de ordenamento estrutural acelerado da fase de óxido.

**Figura 11** - Pós dos catalisadores obtidos após trituração dos xerogeis e tratamento térmico a 500 °C: A) TiO<sub>2</sub>; B) ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e C) ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 %.



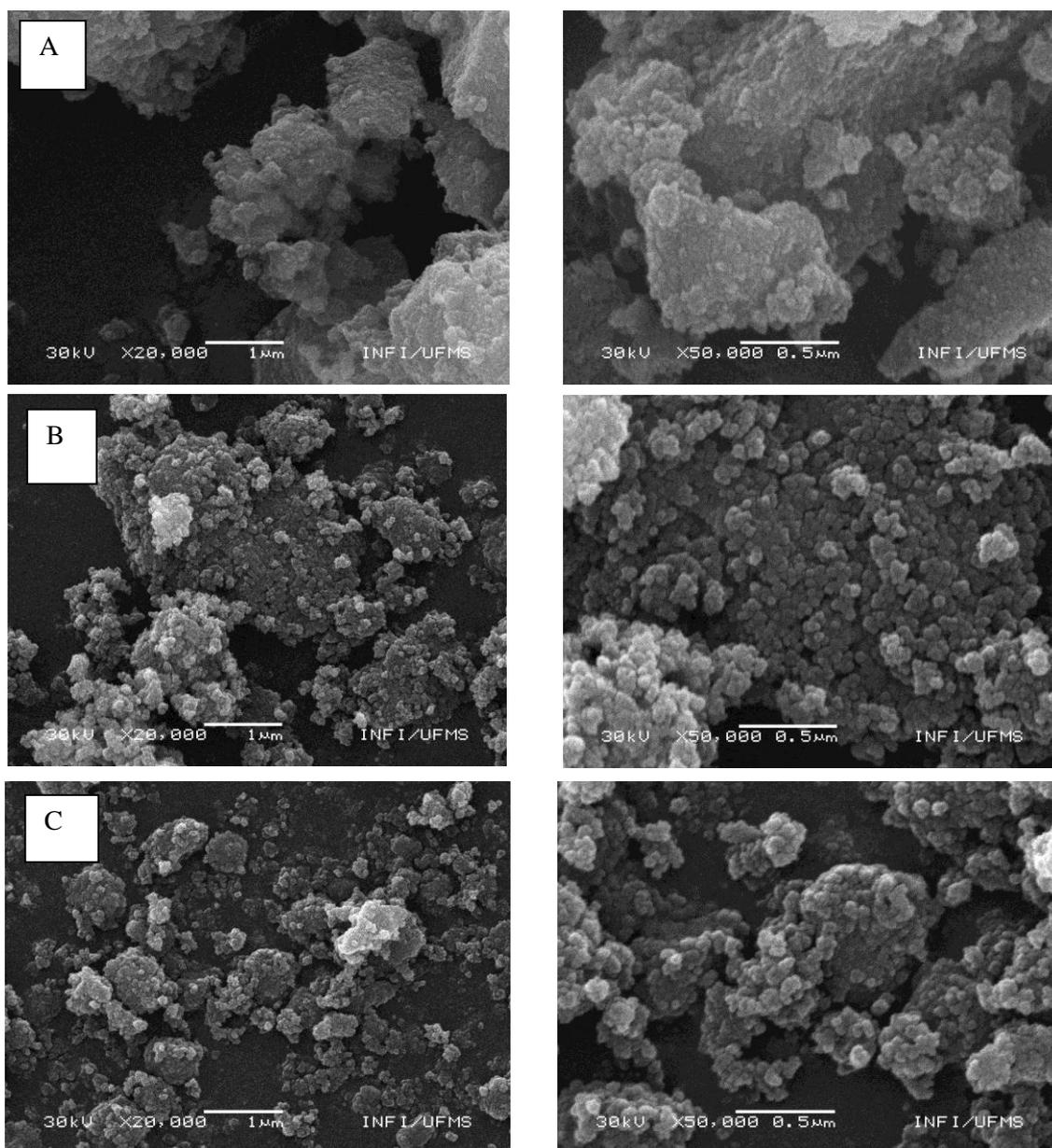
**Fonte:** Autoria Própria.

A literatura relata que dependendo do modificador empregado podem-se obter pós de catalisadores com diferentes colorações, por exemplo, a síntese de TiO<sub>2</sub> via Sol-Gel sintetizado com metais de prata (STROPA, 2013) e ferro (SANTOS, 2014) influenciaram na coloração dos pós. Contudo, os pós dos catalisadores modificados com ZnO apresentaram coloração branca, ou seja, o modificador ZnO não influenciou significativamente na coloração dos mesmos.

### 5.1.1 Avaliação dos Aspectos Morfológicos dos Catalisadores em função do Modificador ZnO

Na Figura 12 são apresentadas as micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura, obtidas com aumento de 20000 e 50000 vezes, para avaliação da morfologia e microestrutura dos pós dos catalisadores.

**Figura 12** - Micrografias dos pós dos catalisadores com 20000 e 50000 mil vezes de aumento: A)  $\text{TiO}_2$ ; B)  $\text{ZnO/TiO}_2$  3,5 %; C)  $\text{ZnO/TiO}_2$  4,0 %.



**Fonte:** Autoria Própria

As micrografias evidenciam que o modificador ZnO, influenciou na morfologia dos catalisadores. É possível observar que no catalisador de TiO<sub>2</sub> as partículas possuem forma irregular, não sendo possível estimar o tamanho das partículas por essa técnica. Contudo, os catalisadores modificados com ZnO apresentam morfologia semelhante com partículas esféricas e diâmetros entre 39 a 60nm.

As micrografias indicam que a inserção do óxido de zinco contribui para uma maior fragmentação do pó. Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que, a morfologia, o tamanho das partículas e a área superficial são parâmetros que contribuem para melhorar a eficiência dos catalisadores. Também foi possível verificar que em todos os catalisadores houve a formação de *clusters*, que são aglomerados constituídos por partículas menores, na ordem de 1 µm.

### 5.1.2 Caracterização Estrutural e Composição Química dos Catalisadores Puro (TiO<sub>2</sub>) e modificados com óxido de zinco (ZnO/TiO<sub>2</sub>)

A identificação do perfil de difração foi feita com base no banco de dados de difração JCPDS e todas as amostras apresentaram um conjunto de picos que se adequou ao perfil de difração da fase única anatase. Com base no banco de dados ICDD, o modelo estrutural da referência 82084 foi utilizado como arquivo de entrada estrutural, a partir do qual puderam ser refinados, através do Método de Rietveld, todos os parâmetros de cela unitária e posições atômicas variáveis, o que corresponde aos parâmetros a e c, e a coordenada z do oxigênio, já que as demais coordenadas não possuem liberdade. Na Tabela 3 são apresentados os dados do modelo estrutural da fase anatase.

**Tabela 3** - Modelo Estrutural da Fase Anatase, de acordo com o banco de dados ICDD

| Identificação de fase            | Parâmetro de<br>Cela Unitária | Coordenadas Atômicas |                   |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|
|                                  |                               | Átomo de titânio     | Átomo de oxigênio |
| Anatase                          | a = b = 3.78 Å                | x = 0                | x = 0             |
| <b>Ref. ICDD: 82084</b>          | c = 9.50 Å                    | y = ¾                | y = ¼             |
|                                  | c/a = 2.513                   | z = ⅛                | z = 0,08          |
| <b>Grupo Espacial</b><br>I41AmdZ | V = 135.91 Å <sup>3</sup>     | Wickoff: 4           | Wickoff: 8        |

**Fonte:** Autoria Própria.

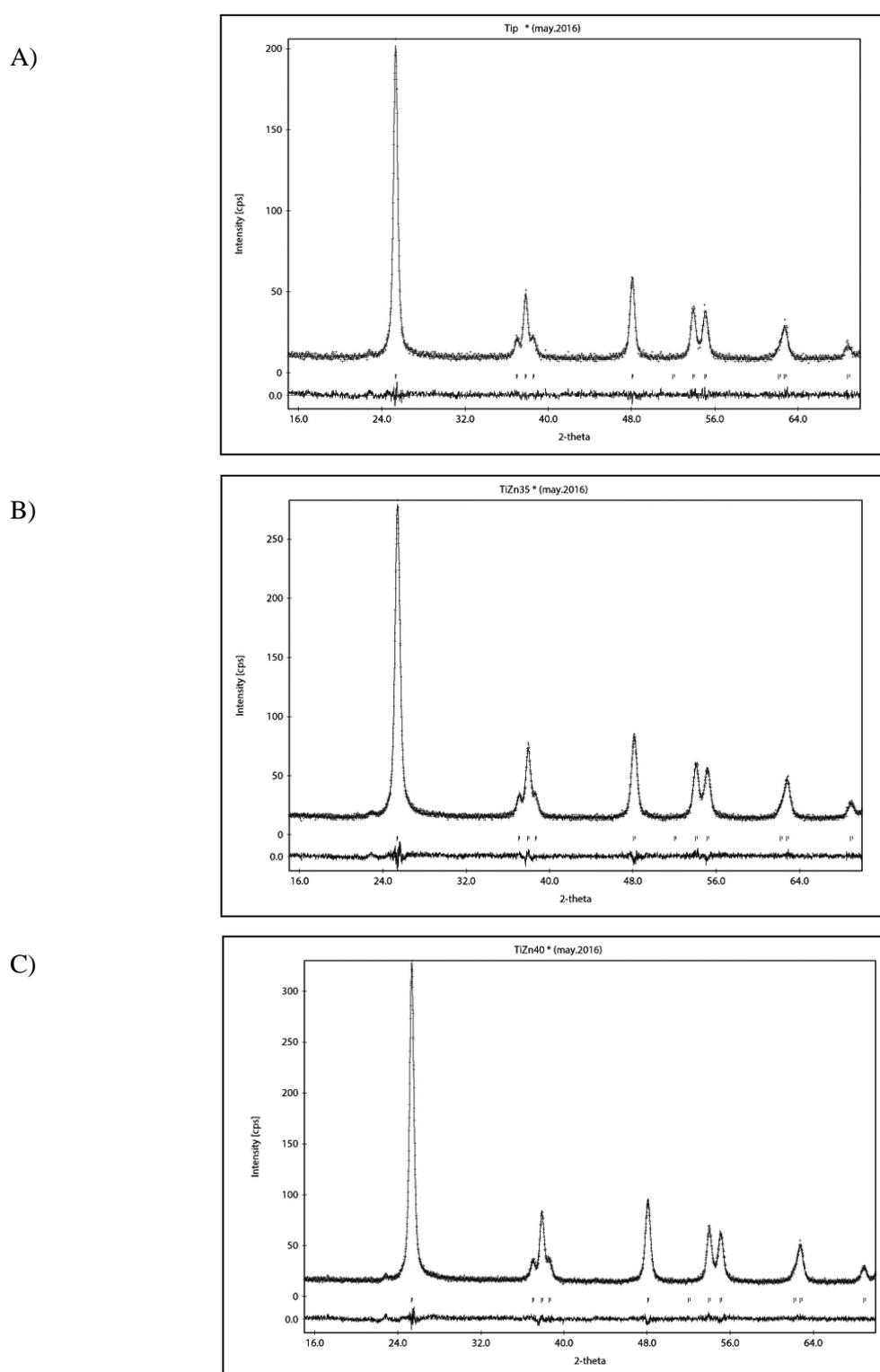
Além dos parâmetros de cela unitária, também foram refinados o fator de escala de intensidade de reflexão e a função polinomial de background, que são variáveis instrumentais, e o parâmetro térmico de deslocamento atômico isotrópico e as variáveis U, V e W de perfil de pico através da função pseudo-Voigt, que correlaciona as contribuições Gaussiana e Lorentziana do perfil. Ao final de mais de 500 ciclos de refinamentos, a diferença entre os difratogramas calculado e observado foi minimizada pelo Método dos Mínimos Quadrados, resultando em uma razão muito próxima de 1.

A inserção de zinco pode auxiliar na eliminação da matéria orgânica do gel durante a calcinação até a temperatura de 350 °C, devido à criação de vacâncias que auxiliam na difusividade iônica e quebra das paredes de poros, permitindo assim o desprendimento da matéria orgânica. Depois de iniciado o processo difusional no material livre de matéria orgânica, o átomo de zinco tende a ocupar o sítio cristalográfico do átomo de titânio ( $Zn_{Ti}$ ), criando duas vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) próximas a esta substituição devido a diferença de estado de oxidação do íon dopante Zn(II) para o Ti(IV). O pó de  $TiO_2$  quando modificado com 4,0 % (m/m) de Zn(II) gera uma fase de composição  $Zn_{0,04}Ti_{0,96}O_{1,992}$ . Os átomos de oxigênio liberados com a criação da vacância podem auxiliar no processo de decomposição da matéria orgânica, convertendo carbono orgânico em dióxido de carbono, que é liberado do material na forma de gás.

Na Figura 13, página 45, são apresentados os difratogramas de Rietveld dos catalisadores  $TiO_2$  puro e impregnados com ZnO. Todos os difratogramas apresentam os picos principais do  $TiO_2$  na fase anatase nos respectivos ângulos: 25, 38, 48, 54, 55 e 63° (2 $\theta$ ), sem qualquer ocorrência de picos de fases secundárias. Os picos de difração em torno de: 31, 34, 36, 47, 56, 62, 66, 68 e 69 (2 $\theta$ ) que são atribuídos a difração do óxido de zinco na fase wurkita não foram observados nos difratogramas. Segundo Chen et al. (2014) a ausência de difração do ZnO sugere que a incorporação na estrutura cristalina do  $TiO_2$  ocorre na forma de Zn (II) e que apenas amostras modificadas com quantidades superiores a 30 % em mol apresentam um pico largo em 34° (2 $\theta$ ).

Para o refinamento pelo método Rietveld dos catalisadores modificados com ZnO ( $ZnO/TiO_2$  3,5 % e  $ZnO/TiO_2$  4,0 % e massa), os valores em % de massa foram convertidos para % em mol, o que corresponde a  $ZnO/TiO_2$  3,3 % e  $ZnO/TiO_2$  3,9 % em mol, respectivamente.

**Figura 13** - Difratomogramas de Rietveld dos catalisadores obtidos pelo processo Sol-Gel e calcinadas a 500 °C por 4 horas: A) TiO<sub>2</sub> ; B) ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e C) ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 %.



Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de rede refinados pelo Método de Rietveld para os pós dos catalisadores. Os fatores de estrutura (R-F), que refletem a adequação estrutural entre o modelo teórico de fase anatase e aquela experimentalmente obtida após o refinamento apresentaram valores baixíssimos, mostrando que a estrutura das amostras experimentais foram adequadamente elucidadas.

**Tabela 4** - Parâmetros de rede refinados pelo Método Rietveld para os pós dos Catalisadores

| Catalisador               | R-F  | a<br>(Å) | c<br>(Å) | c/a   | V<br>(Å <sup>3</sup> ) | FWHM<br>(°2θ) | B <sub>A</sub><br>(%) | B <sub>O</sub><br>(%) | Z <sub>O</sub> |
|---------------------------|------|----------|----------|-------|------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| TiO <sub>2</sub>          | 0,91 | 3,7838   | 9,5085   | 2,512 | 136,13                 | 0,472         | 0,93                  | 1,45                  | 0,0824         |
| ZnO/TiO <sub>2</sub> 3,5% | 1,09 | 3,7848   | 9,4982   | 2,510 | 136,06                 | 0,554         | 1,01                  | 1,37                  | 0,0842         |
| ZnO/TiO <sub>2</sub> 4,0% | 1,55 | 3,7849   | 9,5015   | 2,510 | 136,11                 | 0,489         | 1,06                  | 1,17                  | 0,0839         |

**Fonte:** Autoria Própria.

Considerando que  $a = b = 3,78 \text{ \AA}$  para a referência ICDD 82084 da Tabela 3, os valores de 3,7838, 3,7848 e 3,7849  $\text{\AA}$  estão de acordo com o banco de dados. O mesmo vale para os valores para o parâmetro  $c = 9,5085, 9,4982$  e  $9,5015$  da amostra, que estão de acordo com o valor  $c = 9,50 \text{ \AA}$  da referência ICDD 82084 (Tabela 3). A razão entre os dois valores ( $c/a$ ), também denominado tetragonalidade, em geral varia fortemente para dopagem tipo  $p$  (dopantes com estado de oxidação menores que o do Ti(IV)), como é o caso do Zn (II), mas neste caso, não há variação da tetragonalidade entre os dados do ICDD (Tabela 3) e os valores obtidos para catalisadores (Tabela 4), a variação entre as amostras pura e modificadas é mínima de 2,512 para 2,510 respectivamente.

O aumento significativo de volume de cela unitária esperado também não ocorreu, já que o TiO<sub>2</sub> possui um volume de cela unitária de  $135,91 \text{ \AA}^3$  enquanto as amostras apresentaram volumes de 136,13, 136,06 e  $136,11 \text{ \AA}^3$ . O cátion Zn(II) possui raio iônico de  $0,74 \text{ \AA}$ , enquanto o cátion Ti(IV) hexacoordenado possui raio iônico de  $0,61 \text{ \AA}$ . Além da diferença de raio iônico, as vacâncias de oxigênios permitem a repulsão catiônica e os dois efeitos juntos deveriam provocar uma expansão de cela unitária muito grande para estas concentrações estudadas. O valor de FWHM reflete a cristalinidade dos catalisadores, a amostra de TiO<sub>2</sub> parece ligeiramente mais cristalina do que ambas as amostras modificadas ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 %.

O parâmetro térmico isotrópico do átomo de titânio (B<sub>A</sub>) e do oxigênio (B<sub>O</sub>), próximos da unidade, demonstram não haver expansão do sítio A da estrutura, o que já era previsto pela

não variação dos parâmetros de rede. A coordenada z do oxigênio ( $z_O$ ) é similar ao da referência e indica não haver grandes distorções por ocasião da presença de dopante com raio maior e com estado de oxidação diferente. Apesar disso, alguma diferença entre as amostras modificadas indicam que há certa dopagem e são diferentes entre ela, apesar de ambas serem mínimas.

Estes dados mostram que alguma dopagem ocorreu, mas não na ordem de grandeza expressa para a dopagem nominal. Dos 3,5 % e 4,0 % em massa de óxido de zinco adicionados (o que corresponde a 3,3 % e 3,9 % em mol) apenas cerca de 1 % em mol foi incorporado de fato na fase anatase. Apesar disso, possivelmente a amostra denominada ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 % aparenta ter mais zinco incorporado do que a amostra denominada de ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 %. O fator de ocupação para o sítio de titânio (IV) foi então liberado, associando a vacância de oxigênio segundo a expressão Zn<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>O<sub>(2-x)</sub> e os valores de x situaram em 0,5 % em mol para a amostra ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e em 0,8 % em mol para a amostra ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 %.

### 5.1.3 *Quantificação do Zinco (II) como Óxido de Zinco Segregado nos Catalisadores Modificados*

Como citado anteriormente os resultados obtidos no refinamento Rietveld mostram que apenas uma pequena quantidade de Zn (II) foi dopado na rede cristalográfica do TiO<sub>2</sub>. Assim, há evidências de que os catalisadores modificados sejam constituídos de Zn (II) na forma de óxido segregado (ZnO). As análises realizadas por ICP-OES revelaram que a quantidade de Zn (II) corresponde a 70,71 mg L<sup>-1</sup> e 91,42 mg L<sup>-1</sup> para os catalisadores modificados ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 %, respectivamente. Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações Zn (II): dopado na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> e quantificado por DRX ; segregado na forma de ZnO e determinado por ICP-OES.

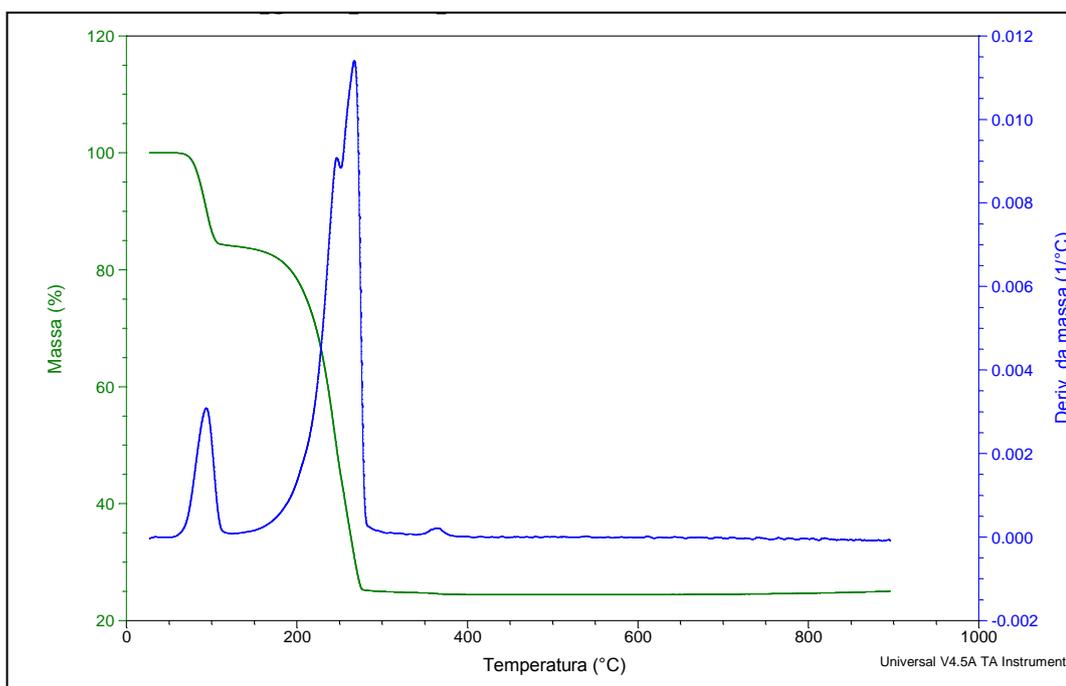
**Tabela 5** - Quantidade total de óxido de zinco incorporado nos catalisadores: quantificada por ICP-OES e DRX em (%) mol

| Catalisadores Modificados  | Quantidade ZnO Adicionado | Quantidade de ZnO analisado por ICP-OES | Quantidade de Zn ( II) analisado por DRX | Quantidade de Zn (II) incorporado |
|----------------------------|---------------------------|---|--|-----------------------------------|
| ZnO/TiO <sub>2</sub> 3,5 % | 3,3 % em mol              | 1,72 % em mol                           | 0,5 % em mol                             | 2,22 % em mol                     |
| ZnO/TiO <sub>2</sub> 4,0 % | 3,9 % em mol              | 2,23 % em mol                           | 0,8 % em mol                             | 3,03 % em mol                     |

Esses resultados indicam que a quantidade de Zn(II) na forma de óxido segregado é maior do que a quantidade dopada na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>. A quantidade total de Zn (II) no catalisador advém da soma do Zn (II) dopado na estrutura do Titânio e do ZnO segregado, existe boa concordância entre a quantidade nominal e a quantidade obtida por DRX e ICP-OES. Porém a quantidade total de Zn (II) incorporado nos catalisadores são inferiores ao adicionado no processo de síntese que corresponde a 3,3 e 3,9 % em mol.

Essa diferença na quantidade de zinco nominal em relação ao observado pode advir da decomposição térmica do acetato de zinco com rendimento teórico de 38 %, sendo superior ao rendimento observado na curva TG que é de 25 %. Se o ZnO constitui o único resíduo formado na decomposição térmica do acetato de zinco Lin e Li (2008) relaciona a diferença de 17,5 % em massa entre o valor teórico e o obtido nas análises termogravimétrica com a sublimação de espécies de acetato de zinco ou a formação de outros compostos orgânicos de zinco voláteis. Esses dados estão de acordo com as análises termogravimétricas obtidas para o acetato de zinco empregado nesta pesquisa Figura14.

**Figura 14** - Curva TG/TDG do precursor acetato de zinco em atmosfera de Ar e temperatura ambiente até 900 °C



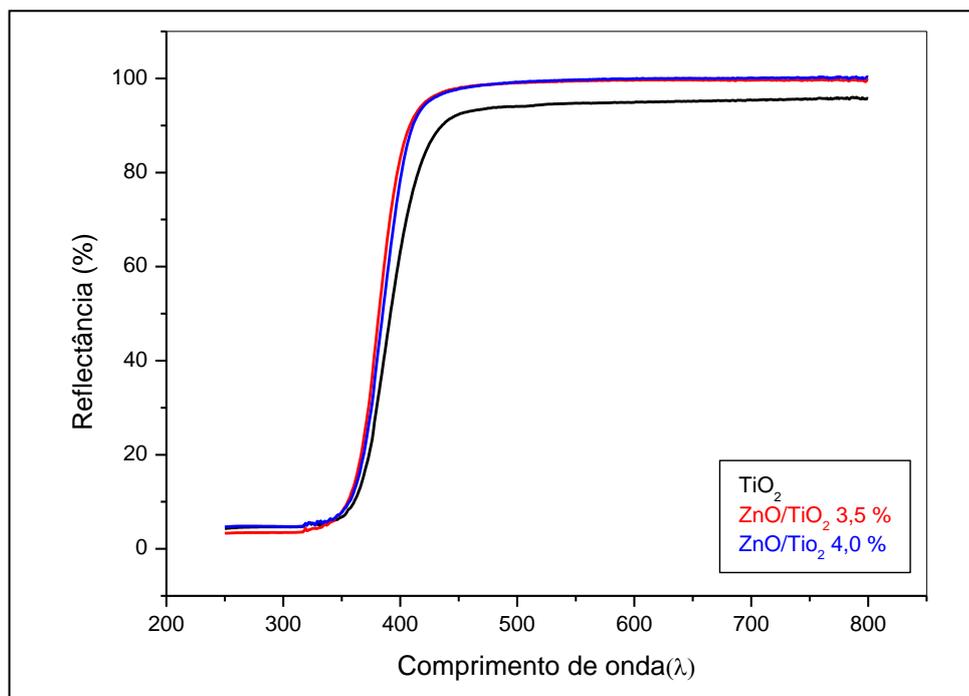
**Fonte:** Autoria Própria

A curva TG/DTG realizado em atmosfera de ar sintético mostra que o precursor, acetato de zinco, apresenta perda de massa em dois eventos. Sendo que o primeiro evento ocorre entre 64 a 116 °C e corresponde à perda de duas moléculas de água para cada mol de acetato de zinco, a variação de massa foi de 15,47%. O segundo evento com maior perda de massa 59 % é atribuído à decomposição do acetato de zinco em óxido de zinco (ZnO) e ocorre entre 137 a 278 °C. O resíduo formado na decomposição do acetato de zinco foi igual a 25 % em massa.

#### 5.1.4 Determinação da Energia do Band-gap dos Catalisadores puro ( $\text{TiO}_2$ ) e modificados com óxido de zinco ( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ) Através da Função de Kubelka - Munk

Os espectros de reflectância difusa apresentados na Figura 15, mostram que para todos os catalisadores na região abaixo de 400 nm tem-se a absorção da radiação incidente. Acima de 400 nm, os catalisadores deixam de absorver e a reflexão dos mesmos foi observada. Para os catalisadores modificados com ZnO a reflexão foi de 100 % e para o  $\text{TiO}_2$  puro a reflexão foi de 90 %, indicando que a luz penetra em menor profundidade nos catalisadores modificados.

**Figura 15** - Espectro de Reflectância Difusa na região do UV-Vis dos catalisadores de  $\text{TiO}_2$ , ZnO  $\text{TiO}_2$  3,5 % e ZnO  $\text{TiO}_2$  4,0 %

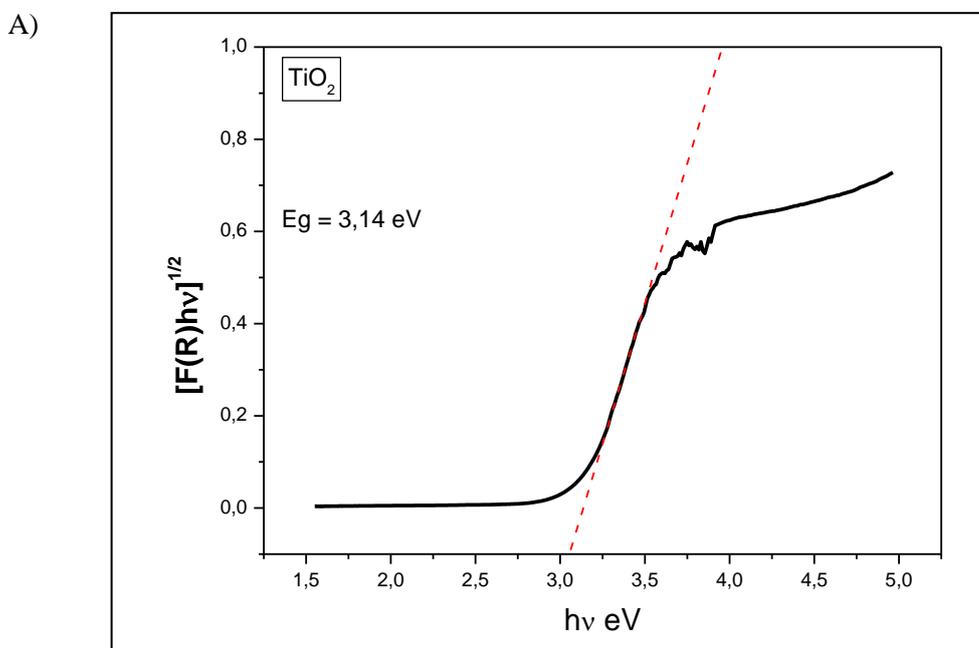


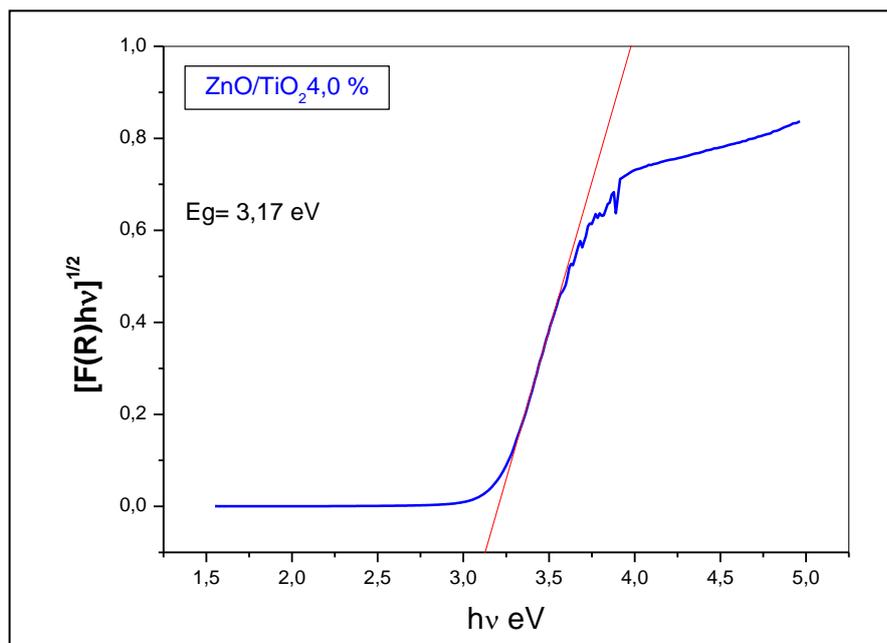
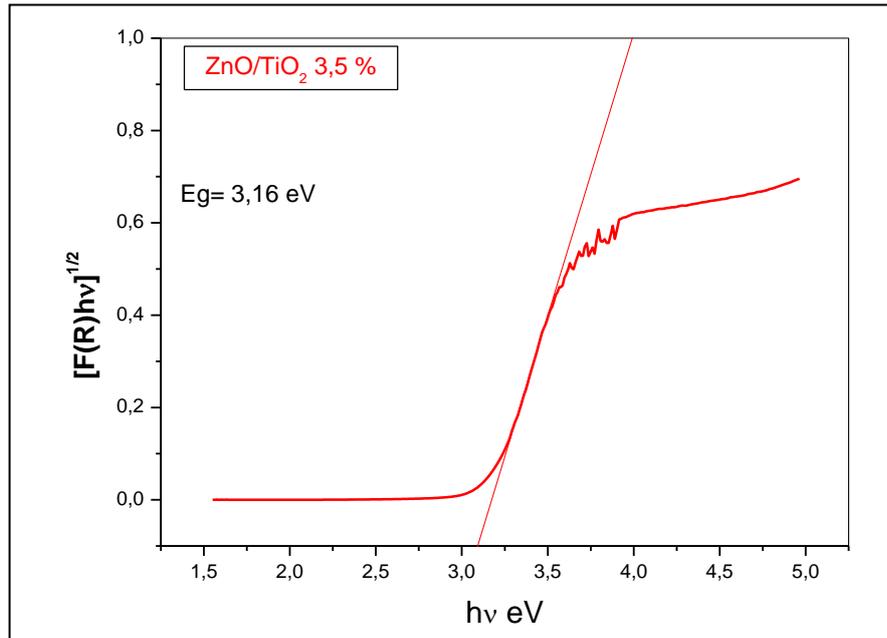
Fonte: Autoria Própria.

Esta diferença na reflexão dos catalisadores de  $\text{TiO}_2$  puro e os modificados com  $\text{ZnO}$  possivelmente esta relacionado com o índice de refração do material e o tamanho das partículas. Segundo Silva (2012) o  $\text{TiO}_2$  na fase anatase apresenta alto índice de refração, esta propriedade em conjunto com partículas medindo aproximadamente metade do tamanho do comprimento de onda a ser espalhado contribui para a reflexão da luz visível incidente no material. As micrografias dos pós demonstram que os catalisadores modificados com  $\text{ZnO}$  possuem partículas menores do que o catalisador de  $\text{TiO}_2$  puro. Os resultados obtidos nos espectros de reflectância difusa corroborados com as micrografias estão de acordo com a literatura, outro fator a ser considerados é que o  $\text{ZnO}$  também apresenta alta reflexão fato este que explica a sua aplicabilidade em protetores solares.

Na Figura 16 são apresentados os valores de energia do *band-gap* com dados de absorbância em função da energia em eV para todos os catalisadores. A conversão dos dados de reflectância para absorbância dos catalisadores foi realizada por meio da expressão de Kubelka e Munk, citado na página 30.

**Figura 16** - Espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa e as energias de band-gap ( $E_g$ ) calculado pela expressão de Kubelka e Munk para todos os catalisadores; A)  $\text{TiO}_2$  B)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  3,5 % e C)  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  4,0 %





**Fonte:** Autoria Própria.

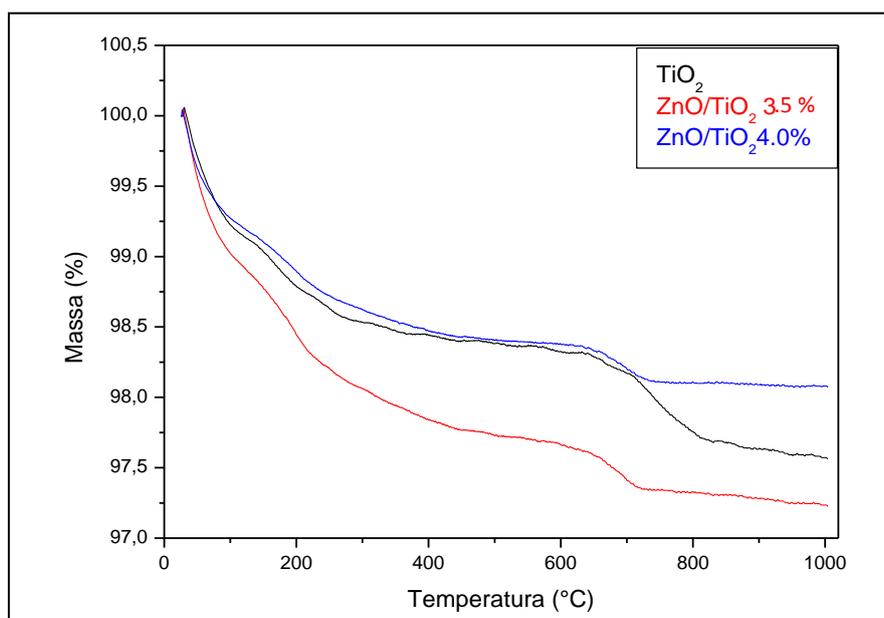
Os valores da energia de *band-gap* calculado para todos os catalisadores é em torno de 3,2 eV, o que está em concordância com os valores reportados na literatura para o semicondutor TiO<sub>2</sub> P25, que é uma composição de 80% TiO<sub>2</sub> na fase anatase e 20% na fase rutilo.

Segundo Gonzáles et al. (2015) o ZnO incorporado em compósitos a base ZnO/TiO<sub>2</sub> favorece o deslocamento na banda de absorção para comprimentos de onda maiores e consequentemente os compósitos apresentam energia de *band-gap* menores. Ao considerar que as absorções ou emissões do ZnO na região do visível são dependentes de defeitos superficiais, enquanto que a fase interna cristalina é responsável pelo mesmo fenômeno na região do UV (COSTA, 2014), esperava-se resultados semelhantes ao relatado na literatura. Contudo, a influencia do ZnO nos valores de energia de *band-gap* não ficou evidenciado nos catalisadores modificados, talvez fosse necessário incorporar quantidades maiores do que 3,5 % e 4,0 % em massa.

### 5.1.5 Comportamento Térmico dos Catalisadores Puro (TiO<sub>2</sub>) e modificados com óxido de zinco (ZnO/ TiO<sub>2</sub>)

Na Figura 17 são apresentadas as curvas TG dos catalisadores puro TiO<sub>2</sub> e modificados ZnO/ TiO<sub>2</sub> 3,5 % e 4,0 % obtidos em atmosfera de Ar e temperatura ambiente até 1000 °C. Todos os catalisadores apresentam estabilidade térmica, com variação de massa em torno de 2 %. Isso indica que o processo de calcinação a temperatura de 500 °C para todos os catalisadores foi eficiente na eliminação da matéria orgânica oriundo da síntese pelo processo Sol-Gel.

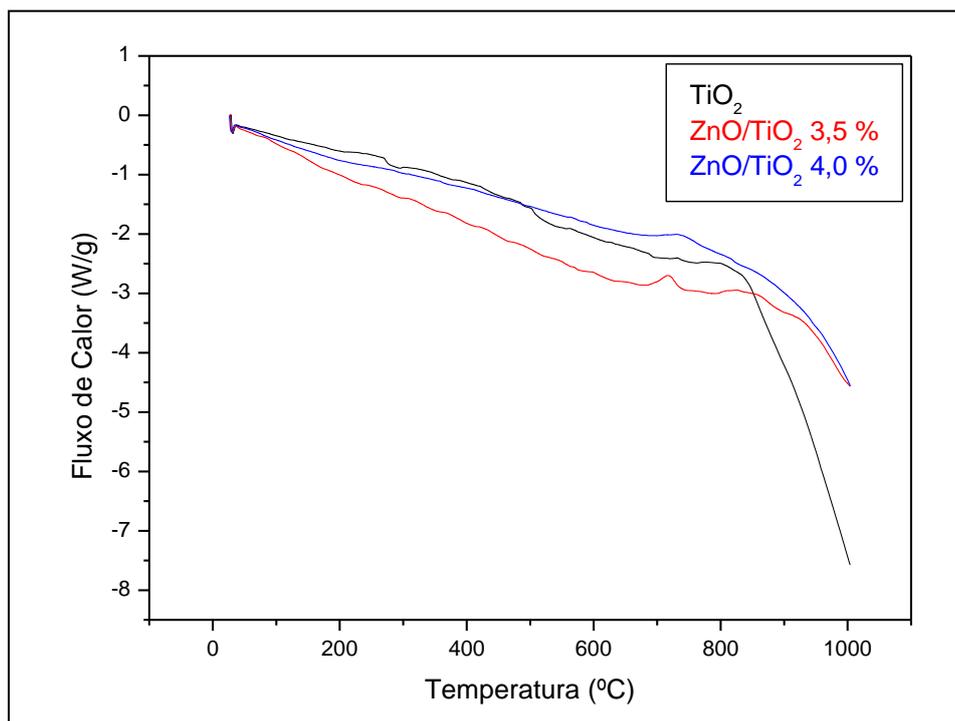
**Figura 17-** Curvas TG dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 % em atmosfera Ar.



**Fonte:** Autoria Própria

Nas curvas de DSC obtidas para os catalisadores, nota-se que não há nenhum evento pronunciado até a temperatura de 600 °C, este resultado mostra que os catalisadores são termicamente estáveis até a temperatura de calcinação. Entre a temperatura de 600 a 800 °C nota-se a mudança da linha base para todos os catalisadores, indicando a mudança da fase cristalina anatase para a fase cristalina rutilo do TiO<sub>2</sub> (Figura 18).

**Figura 18** - Curvas de DSC dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>, ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,5 % e ZnO/TiO<sub>2</sub> 4,0 % em atmosfera Ar.

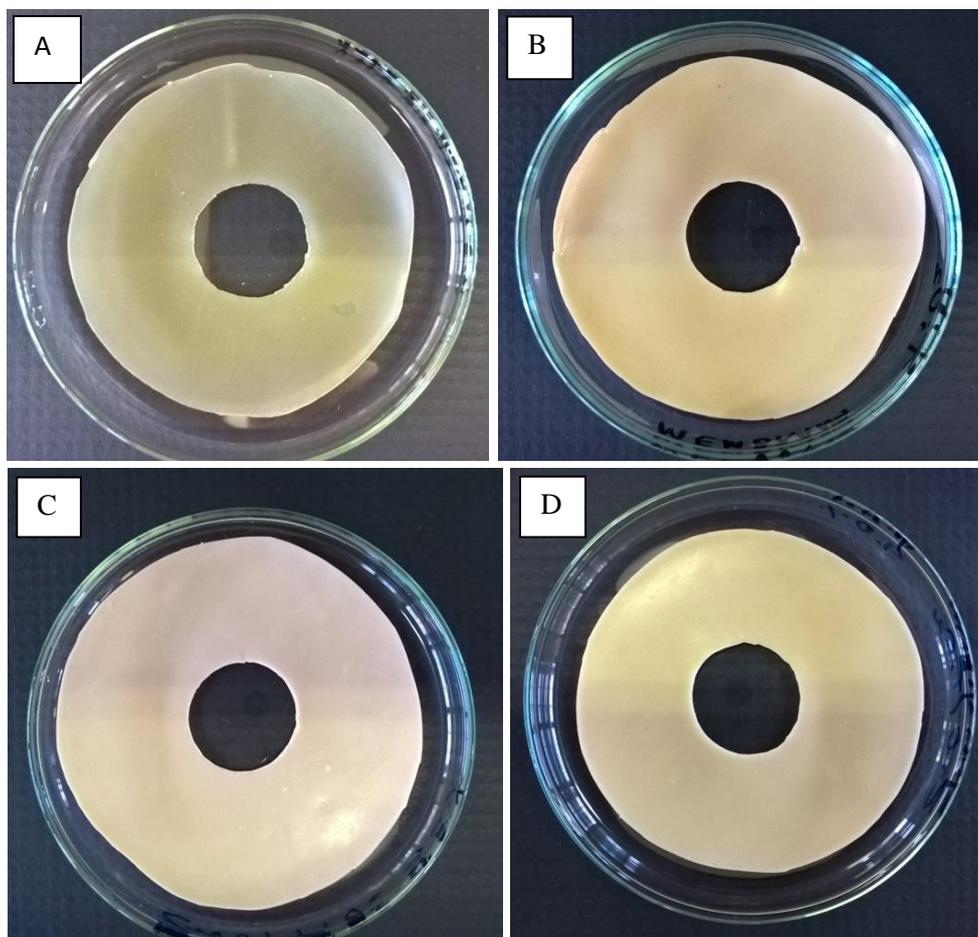


**Fonte:** Autoria Própria.

## 5.2 Resultados Obtidos na Síntese das Membranas de Borracha Natural Pura e Impregnadas com os Catalisadores Pelo Método Casting

O método *Casting* mostrou-se eficaz para a obtenção das membranas. Na Figura 19, pagina 54, são apresentadas as membranas de borracha natural pura (MBN) e impregnadas com os catalisadores (MBNI), após secagem em estufa a 50 °C por 15 h. É evidente a diferença na coloração da membrana MBN que possui alguma transparência e as MBNI que apresentaram coloração branca devido à incorporação dos catalisadores. Também foi possível observar em todas as membranas impregnadas a distribuição homogênea dos pós dos catalisadores cobrindo toda a superfície.

**Figura 19** - Membranas de borracha natural obtida pelo método Casting: A) MBN; B) MBNI-1; C) MBNI-2; D) MBNI-3

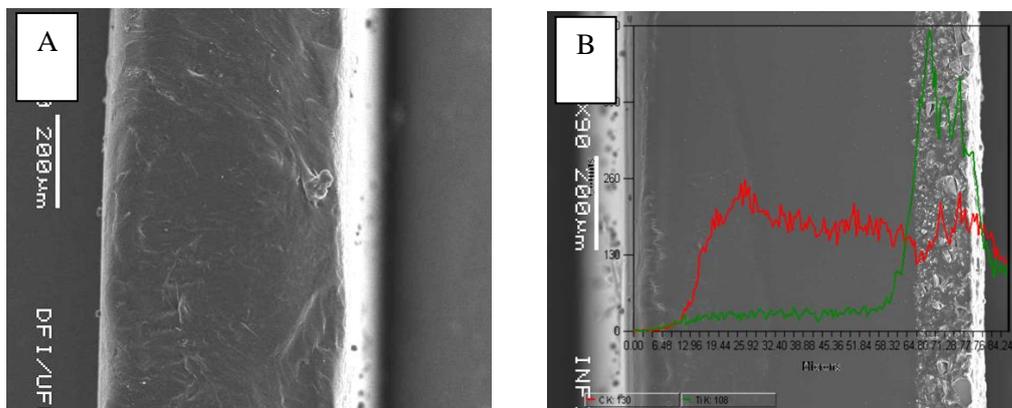


**Fonte:** Autoria Própria.

### 5.2.1 Aspectos Morfológicos das Membranas de Borracha Natural pura e Impregnadas com os catalisadores

As micrografias da seção transversal também revelaram as diferenças no aspecto físico das membranas, sendo que a MBN apresentou uma única fase e as MBNI apresentaram um sistema bifásico constituído por uma camada de catalisador e uma camada de borracha natural (polímero) conforme apresentado na Figura 20, página 55. Isso se deve o fato das partículas do catalisador sedimentaram no fundo da placa de Petri antes que todo o solvente, utilizado na obtenção das membranas, fosse evaporado.

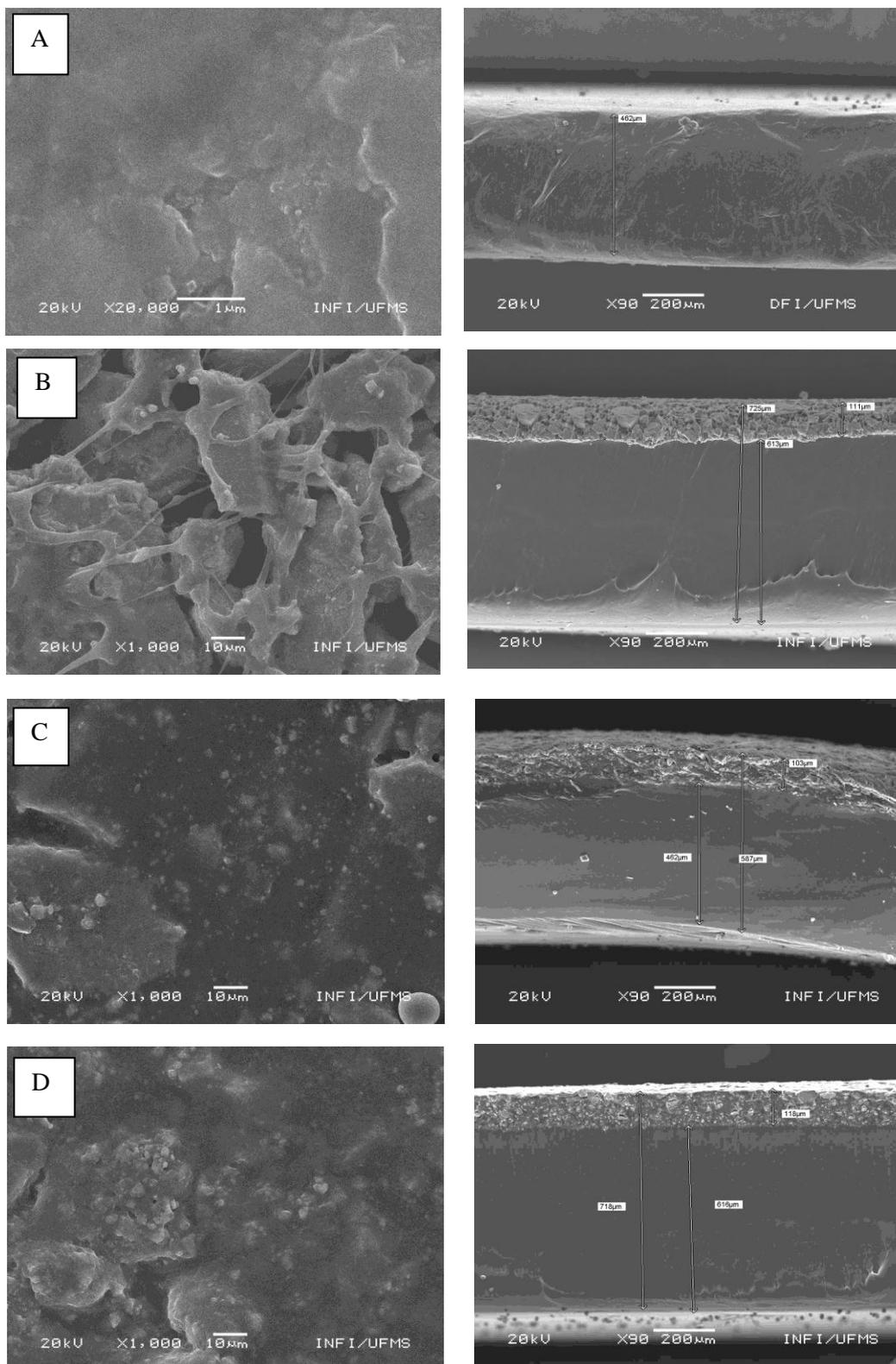
**Figura 20** - Micrografias da seção transversal das membranas de borracha natural: A) MBN B) MBNI



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 21, página 56, são apresentadas as micrografias da superfície e da seção transversal de todas as membranas de borracha natural pura (MBN) e impregnadas (MBNI-1, MBNI-2 e MBNI-3) com aumento de 20000 e 90 vezes, respectivamente. Essas micrografias mostram uma superfície bastante irregular para as membranas MBNI, com morfologia semelhante para as membranas MBNI-2 e MBNI-3. Comparando a superfície de todas as membranas nota-se uma diferença superficial e morfológica em relação à membrana MBN, isso se deve ao fato que a superfície das membranas impregnadas (MNBI) serem compostas por aglomerados do catalisador aderidos à membrana. As micrografias da seção transversal mostram que nas membranas com sistema bifásico a espessuras variaram entre 587 a 725 μm e que a fase composta pelo catalisador possui espessura média de 100 μm.

**Figura 21** - Micrografias da superfície e da seção transversal das membranas de borracha natural: A) MBN; B) MBNI-1; C) MBN-2; D) MBNI-3

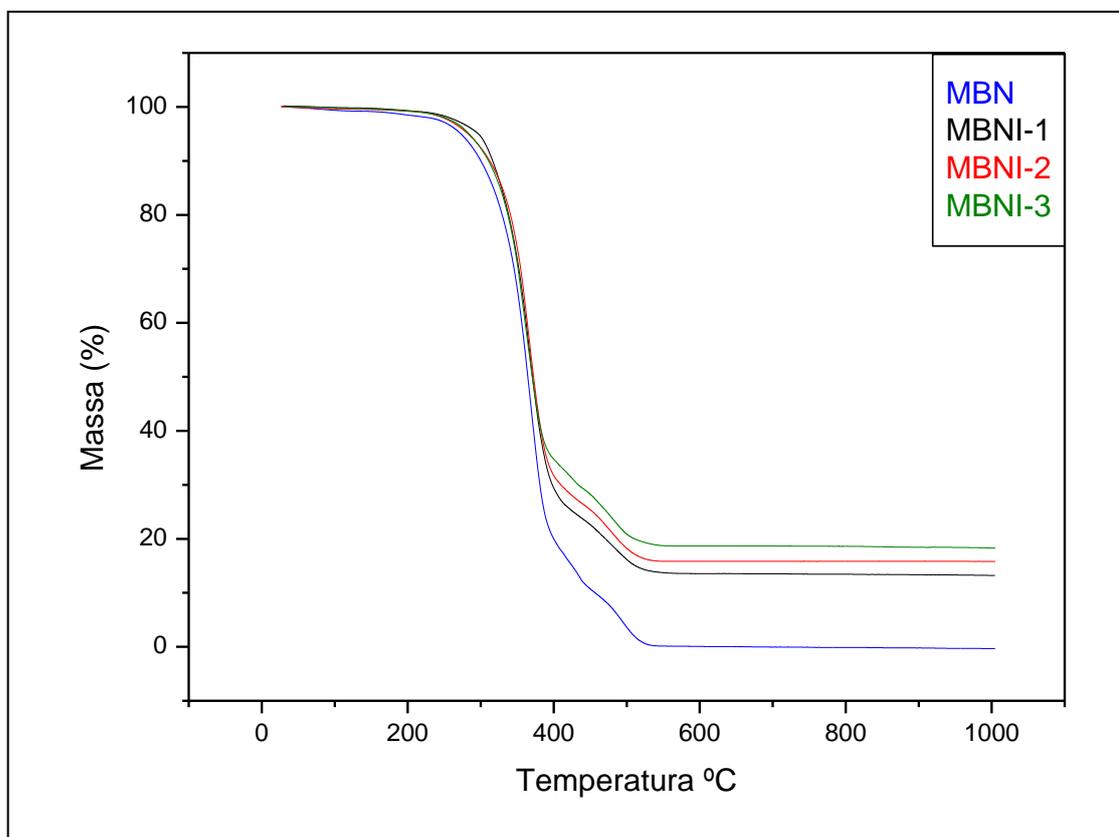


**Fonte:** Autoria Própria.

### 5.2.2 Comportamento Térmico das Membranas de Borracha Natural Pura e Impregnadas

Na Figura 22 são apresentadas as curvas TG das membranas de borracha natural pura e impregnadas. Todas as membranas apresentam variação de massa em dois eventos, o primeiro em torno de 280 °C a 400 °C e o segundo entre 400 °C a 530 °C. De acordo com Cabreira (2012) esses eventos são atribuídos ao processo de degradação da borracha natural, o polímero isopreno. Nota-se que resíduo final das membranas impregnadas é de aproximadamente 15 %, o mesmo não é observado para a membrana pura. Isto evidencia que os resíduos das membranas impregnadas são constituídos pelos catalisadores.

**Figura 22** - Curvas TG das membranas de borracha natural pura e impregnadas com os catalisadores em atmosfera Ar.

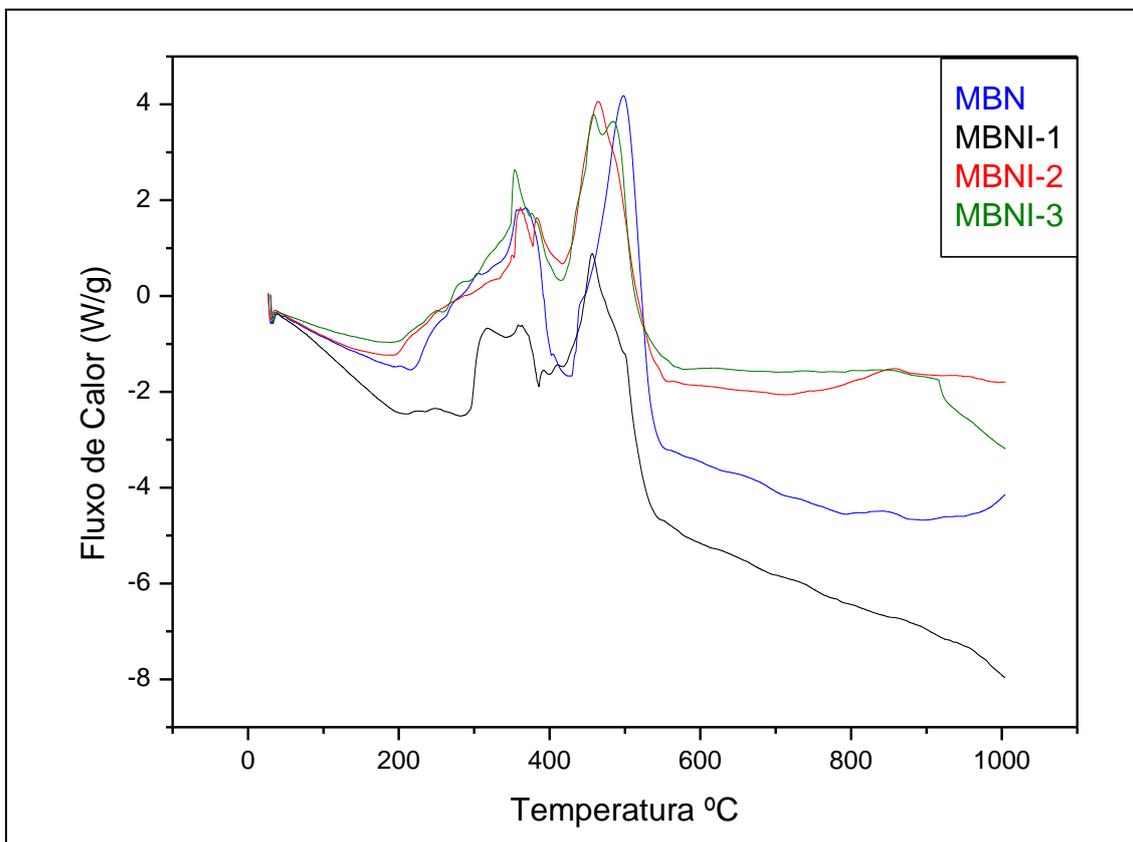


**Fonte:** Autoria Própria.

Na Figura 23, página 58, são apresentadas as curvas de DSC obtidas em atmosfera de Ar em faixa de temperatura ambiente até 1000 °C. Todas as membranas apresentam picos exotérmicos evidenciados entre 300 e 500 °C, referente à energia envolvida no início e término do processo de decomposição da borracha natural. A mudança na linha base, entre 600 e 800 °C referente à transição da fase anatase para a fase rutilo, presente nas curvas de

DSC dos catalisadores não foi evidenciado nestas curvas em virtude da quantidade de massa presente na membrana ser inferior à massa mínima para análise no equipamento.

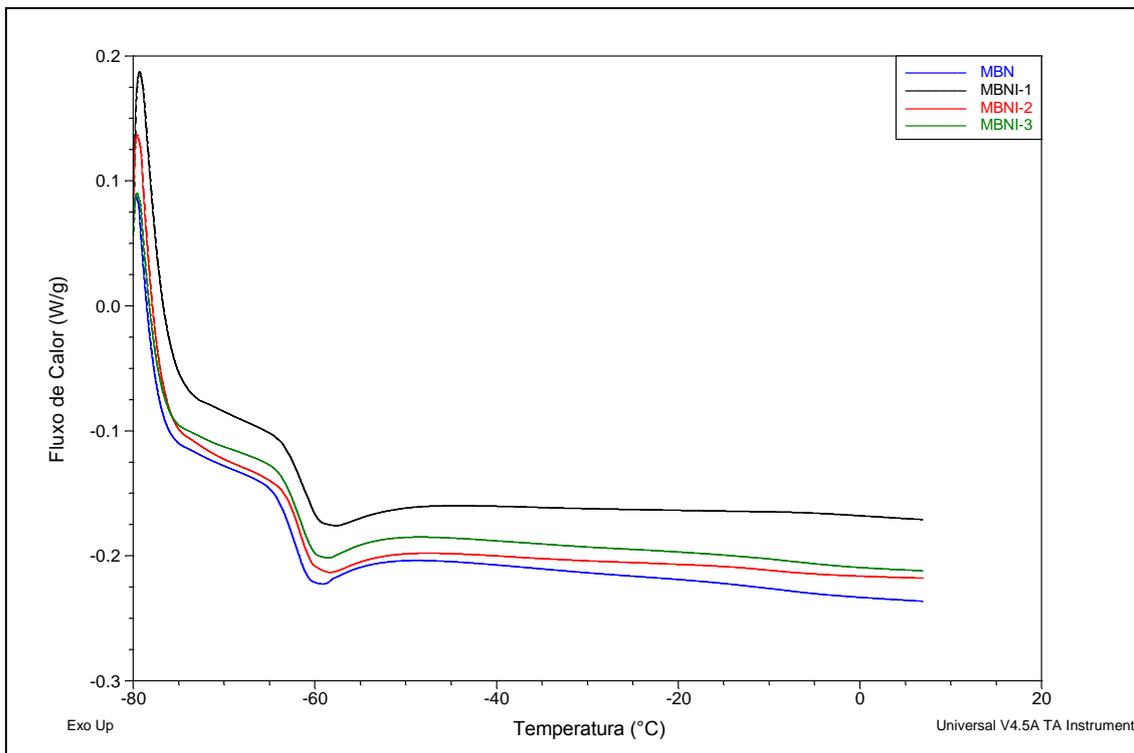
**Figura 23** - Curvas de DSC das membranas de borracha natural pura e impregnadas com os catalisadores em atmosfera Ar, em temperatura de ambiente até 1000 °C



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 24, página 59, são apresentadas as curvas de DSC em atmosfera de Ar em faixa de temperatura de -80 até 20 °C. Em todas as curvas são observadas o evento de mudança de linha base próximo à temperatura de - 60 °C, que corresponde a transição vítrea (Tg) da borracha natural. Esta temperatura esta de acordo com a literatura que reporta valores referência entre 63 a 57 °C, negativos. A temperatura de transição vítrea (Tg) refere-se ao intervalo de temperatura na qual o material polimérico muda de um estado vítreo (mais rígido) para um estado mais borrachoso (elastomérico) (DALL'ANTONIA et al., 2009).

**Figura 24** - Curvas de DSC das membranas de borracha natural pura e impregnadas com os catalisadores em atmosfera Ar, em temperatura de -80 a 20 °C.



**Fonte:** autoria Própria.

Nas curvas de DSC note-se que não houve modificações importantes na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da membrana pura (MBN) em relação as membranas impregnadas (MBNI) com os catalisadores. Segundo Bitinis et al. (2011) em misturas imiscível não são observadas variações na transição vítrea dos polímeros, esses dados estão de acordo com as micrografias que mostram a formação de sistema bifásico para as membranas MBNI. As micrografias das membranas em conjunto com os resultados obtidos nas curvas de DSC indicam que não houve interação entre os pós dos catalisadores e o polímero isopreno da borracha natural.

Os resultados obtidos nas análises térmicas TG e DSC indicam que a impregnação dos catalisadores nas membranas de borracha natural não influenciou na estabilidade térmica e composição da borracha natural.

## 6 CONCLUSÕES

O processo Sol-Gel demonstrou ser eficiente na obtenção dos catalisadores de  $\text{TiO}_2$ , bem como nos modificados com ZnO. Para os catalisadores modificados o controle do pH se faz necessário em virtude do precursor empregado formar um sistema tamponante e influenciar o processo de hidrólise na síntese.

As micrografias obtidas por MEV indicam que o ZnO influencia na fragmentação das partículas dos catalisadores modificados. De acordo com refinamento Rietvelt todos os catalisadores apresentaram fase cristalina anatase e dopagem mínima, a ausência de picos de difração do ZnO pode estar relacionado com as quantidades adicionadas.

As medidas DRX e ICP-OES corroboradas reforçam os resultados obtidos no refinamento Rietvelt. Sendo a maior parte do ZnO incorporado na forma de óxido segregado. Contudo a quantidade total de ZnO, dopado e segregado, é inferior a quantidade nominal.

Nas análises de reflectância difusa a energia de *band-gap* se mostrou maior para os catalisadores modificados com zinco em comparação com o valor obtido para o catalisador puro, mostrando que a inserção de zinco na estrutura anatase  $\text{TiO}_2$  leva a uma alteração intrínseca.

Os resultados das análises térmicas indicam que a temperatura de calcinação de 500 °C é eficiente para a degradação dos compostos oriundos da síntese e evidenciam à mudança de fase cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Esses resultados estão de acordo com os apresentados pelos difratogramas.

Os compósitos preparados pelo método *Casting* apresentaram distribuição uniforme e coloração branca. As micrografias indicam que não ocorreu interação entre as pós dos catalisadores e a borracha natural. Esses resultados estão de acordo com as análises térmicas, uma vez que propriedades como transição vítrea ( $T_g$ ) da borracha natural não foi alterada com a impregnação dos catalisadores.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Randamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 97f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011
- ALVES, O. L. Caracterização de catalisadores por UV-VIS DRS. Disponível em: <[V LQES - 2010 - lqes.iqm.unicamp.br](http://v.lqes-2010-lqes.iqm.unicamp.br)>. Acessado em: 23 setembro 2015.
- ANTONIASSI, J. L. **A difração de raio X com o método Rietveld aplicada a bauxita de porto trombetas, PA**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- BRANDÃO, F.D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. 2008. 122f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- BELLUCCI, F. S. **Preparação e caracterização de nanocompósitos multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e paramagnéticas em filmes de borracha natural**. 2013. 185f.. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2013.
- BINITIS, N. et al. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 823-831, 2011.
- BONANCÊA, C. E. **Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de Titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. 2005. 89f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- BÜRGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. 2011. 77f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- BUTH, D. F. **Degradação catalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO<sub>2</sub> suportado**. 2009. 84f.. Dissertação (Mestrado em Cinética, Reatores e Catálise) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- CABREIRA, F. C. **Membranas de borracha natural recobertas com nanopartículas de ouro: síntese e caracterização**. 2012. 92f. Dissertação (Mestrado em Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente, 2012.
- CAMARGO, F. **Fatores que influenciam a resolução em energia na espectrometria de partículas alfa com diodos de Si**. 2005. 124f.. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- CHEN, Y. et al. Synthesis of porous ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p.531–538, 2014.
- COSTA, B.C. **Processamento sonoquímico de materiais mesoestruturados de óxido de zinco dopados com terras-raras**. 2014. 106f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciência, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Bauru, 2014.

D'ALELIO, H. A. **Síntese de óxido de Titânio nanoestruturado**. 2013. 65f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013

DALL'ANTONIA, A. C. et al. Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, nº 1, p. 63-71, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1. Ed. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007. 60 p.

DENARI, B.G.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: 2012. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/.../ GabrielaBueno Denari\\_Revisado\\_Anexo.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/.../GabrielaBueno_Denari_Revisado_Anexo.pdf)>. Acessado em: 23 maio 2016.

DIAS, E. B. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO e TiO<sub>2</sub> dopados com Ag para aplicação em materiais dentários**. 2014. 147f.. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

DOGNANI, G. **Eletrofição de fibras de borracha natural com adição de poloanilina**. 2016. 185f.. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias de Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, 2016.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO<sub>2</sub> with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13-28, 2013.

GALIANI, P. D. **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados no estado de Mato Grosso Bahia**. 2010. 178f.. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2010.

GONSÁLEZ, M. P. et al. Optical, structural, and morphological properties of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-ZnO thin films synthesized by the sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 594, p. 304-309, 2015.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos de termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. 1ed. Araraquara: Giz, 2004. 96 p.

JUNIOR, J. S. et al. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA BIOMÉDICA. 24, 2014, Uberlândia. **Análise do potencial terapêutico e biológico da HÁ e do compósito HÁ/TiO<sub>2</sub>**. Disponível em: <[http://www.canal6.com.br/cbeb/2014/artigos/cbeb2014\\_submission\\_481.pdf](http://www.canal6.com.br/cbeb/2014/artigos/cbeb2014_submission_481.pdf)>. Acesso em: 19 junho 2016.

LEITE, D. P. **Estudo de método para determinação de As, Cd, Pb, Cr e Ce em fertilizantes base orgânica em AAS e ICP OES**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

LIN, C. C.; LI, Y.Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. **Materials Chemistry and Physics**, v.113, p. 334-337, 2009.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em: <[http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf)>. Acessado em: 25 maio 2016.

MANOEL, A. F. **Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural, montmorilonita e quitosana**. 2011. 109f.. Dissertação (Mestrado em Nanociência de Materiais) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2011.

MARINHO, J. Z. **Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico**. 2013. 80f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

MARTO, G. B. T. *Hevea brasiliensis* (seringueira). Disponível em: <<http://www.ipef.br/identificacao/hevea.brasiliensis.asp>>. Acessado em: 10 fevereiro de 2016.

MATEUS, V. L. **Caracterização inorgânica de material particulado (PTS e PM2.5) coletado próximo a um importante complexo industrial na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2012. 179f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MELO, H. A.; INSTRATOR, E. **Dispositivos Semicondutores**. 4.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S/A, 1980. 284 p.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, p. 1- 22, 2012.

MUNÔZ, M. M. **Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO**. 2013. 112f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

NASCIMENTO, U. M. **Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> na degradação do Poluente-Modelo: Acid-Blue 9**. 2013. 118f.. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

NASIR, M. et al. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO<sub>2</sub> prepared through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p.388-397, 2014.

NICKEL, C. D. M. **Determinação experimental do ponto de névoa de misturas dos constituintes do biodiesel e diesel por calorimetria exploratória diferencial**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) - Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2015.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método Hidrotérmico de microondas doméstico**. 2009. 124f.. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

OLIVEIRA, M. A.; YASHIDA, M. I.; GOMES, E. C. Análise térmica aplicada a fármacos e formulações na indústria farmacêutica. **Química Nova**, v.34, n. 7, p. 1224-1230, 2011.

PAREDES, A. M. Scanning Electron Microscopy. **Encyclopedia of Food Microbiology**, v.2, p. 1397-1406, 2014.

PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. 2012. 90f.. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Agroindustriais e Ambientais) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria 2012.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP-OES**. 2005. 73f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PINHEIRO, B. S. **Avaliação de nanomateriais (TiO<sub>2</sub>, ZnO) para a especiação de As empregando técnicas hífenadas(UV/PCVG-AAS)**. 2015, 84f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2015.

RESENDE, S. F. **Síntese de materiais compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> via Sol-Gel parra adsorção de água**. 2014. 115f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

ROSA, A. M. **Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco**. 2013, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2013.

SANTOS, R. S. **TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> dopado com ferro:efeito da inserção do dopante e da segregação da hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar**. 2011. 132f.. Tese (Doutorado em Físico-Química) -Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SANTOS, S. A. L. **Síntese e caracterização de compósitos TiO<sub>2</sub>/PVDF**. 2014. 94f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014.

SILVA, F. L. R. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de dióxido de Titânio**. 2012. 89f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SILVA, F. W. N. **Aspectos gerais da física dos semicondutores**. Fortaleza, 2010. Disponível em: <[www.uece.br/fisica/index.php/.../53-aspectos-gerais-da-fisica-dos-semicondutores](http://www.uece.br/fisica/index.php/.../53-aspectos-gerais-da-fisica-dos-semicondutores)> . Acesso em: 20 junho 2016.

SILVA, G.E. et al. Preparação de filmes finos de TiO<sub>2</sub> para aplicação como material fotosensor em celas solares. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28, 2014, Poços de Caldas. **Resumo**. Poços de Caldas: 2014.

SILVA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de óxido de Zinco**. 2011. 88f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2011.

SILVA, S. S. et al. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub> testes fotocatalíticos. **Quimica Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

SILVA, T. G. **Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico**. 2010. 118f.. Dissertação (Mestrado em Física da matéria Condensada) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SILVA, W. L. **Síntese e caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais**. 2012. 87f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: ABDR, 2008. 556 p.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.

SIMÕES, R. D. **Estudo das propriedades físicas de blendas de PVDF/Látex visando aplicação como biomaterial**. 2005. 91f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2005.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 6. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 1058p.

SIQUEIRA, A. F. **Estudo de imagens provenientes de membranas de borracha natural com aditivos metálicos utilizando técnicas de Fourier, Gabor e Wavelets**. 2011.110f.. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente, 2011.

STROPA, J. M. **Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO<sub>2</sub> suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida**.2013.115f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2013.

SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. 1. ed. Campinas: Unicamp, 2008. 376 p.

TOKUMOTO, M. S. **Estudo estrutural dos precursores intermediários e colóides derivados do acetato de zinco e propriedades elétricas, óticas e estruturais dos filmes de óxido de zinco dopados com índio**. 2000. 195f.. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2000.

TRINDADE, N. M. **Investigação das propriedades ópticas de ZnO e ZnO:Al**. 2015. 126F..Tese (Doutorado em Materiais Eletrônicos e Fotônicos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2015.

ZHANG, H.; YANG, L. Immobilization of nanoparticle titanium dioxide membrane on polyamide fabric by low temperature hydrothermal method. **Thin Solid Films**, v. 520, p.5922-5927, 2012.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo método de precursor polimérico**. 2010. 94f.. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2010.