



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MATERIAIS A BASE DE TiO_2 DOPADOS COM Zr e Si

Jusinei Meireles Stropa

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

Campo Grande – 2018

Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n Fone xx067 3345-7011
Av. Senador Filinto Müller nº 1555 - CEP: 79070-900 - Campo Grande (MS)
<http://www.ufms.br> - e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MATERIAIS A BASE DE TiO_2 DOPADOS COM Zr e Si

Jusinei Meireles Stropa

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

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

Campo Grande - 2018



FICHA CATALOGRÁFICA

Stropa, Jusinei Meireles

Investigação da estrutura e propriedade de materiais a base de TiO_2 dopados com Zr e Si - Campo Grande, 2018.
122f.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

1. fotocatalise heterogênea; 2. sol-gel; 3. silício; 4. zircônio; 5. dióxido de titânio; 6. estabilidade térmica.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO E DOUTORADO

TERMO DE DEFESA

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

ALUNO
Jusinei Meireles Stropa

TÍTULO DO TRABALHO
Investigação da Estrutura e Propriedades de Materiais a Base de TiO_2 Dopados com Zr e Si

Defesa de Tese de Doutorado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (Resolução nº 16/2018) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Lincoln Carlos Silva de Oliveira	UFMS	
Amílcar Machulek Junior	UFMS	
Silvio César de Oliveira	UFMS	
Daniela Cristina Manfro Rodrigues	UEMS	
Ederson Carlos de Aguiar	UEMS	

Campo Grande, 16 de fevereiro de 2018.

*À minha família, em especial aos meus pais Maria e Jamil, à minha esposa Eliana e meus
filhos Gabriel e Sofia.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar a capacidade de realizar este trabalho.

Agradeço também à minha família, principalmente minha esposa Eliana e meus filhos Gabriel e Sofia, pelo amor, carinho e compreensão durante os momentos em que estive ausente ao me dedicar a este e aos demais trabalhos.

Aos meus pais Jamil e Maria pelo apoio e amor incondicional dedicados a mim durante todas as etapas da minha vida.

Agradeço ao professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira pela orientação, amizade e por confiar em mim durante a realização deste trabalho e de outros que realizamos.

Ao prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro, pela coorientação, compartilhando seu conhecimento, experiências, equipamentos, materiais, refinamentos (Rietveld) dos DRX, além de várias outras parcerias.

Ao prof. Dr. Amilcar Machulek Junior, pela grande ajuda com o reator fotocatalítico.

Ao prof. Dr. Alexandre Urbano da UEL, por me auxiliar com a obtenção das análises de DRX.

Ao professor Dr. Gleison Casagrande e a amiga Lis, pelas medidas de ERD, ao técnico Luiz por me auxiliar com as medidas de MEV/EDS.

Ao amigo Fernando Henrique (IC) da UEMS por me auxiliar de forma brilhante com a montagem dos reatores e os experimentos de fotocatalise, tarefas de extrema importancia neste projeto.

Aos meus amigos do LP3 e agregados: Aline Herrero, Danilo Tófoli, Silvanice, Silvana Pontes, Gemima e Joice, que além de contribuírem de outras formas para a realização deste trabalho, proporcionaram momentos de descontração no laboratório.

À UFMS que adotei como "casa" durante todos estes anos, à UEMS onde me graduei e realizei grande parte dos meus trabalhos, à CAPES pela bolsa e à FUNDECT pelo apoio financeiro ao projeto.

Enfim, a todos que me apoiaram e contribuíram de alguma forma para a realização deste projeto, Obrigado!

"A grandeza das ações humanas é proporcional à inspiração que as produz. Feliz é aquele que traz dentro de si um Deus, um ideal de beleza a que obedece: ideal de arte, ideal de ciência, ideal de pátria, ideal de virtudes evangélicas. São essas as fontes vivas dos grandes pensamentos e das grandes ações. Todas elas refletem a luz do infinito".

Louis Pasteur (1822 a 1895)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. A água e seus poluentes	18
2.2. Processos oxidativos avançados (POA)	19
2.3. Princípios e propriedades da radiação ultravioleta (UV)	21
2.4. Semicondutores e band gap	22
2.5. O dióxido de titânio e sua ação fotocatalítica	23
2.6. Tipos gerais de defeitos e efeitos da dopagem sobre os materiais	27
2.7. Fundamentos do método sol-gel	30
2.8. Hipótese motivadora do trabalho	33
3. OBJETIVOS	36
3.1. Objetivo Geral	36
3.2. Objetivos Específicos	36
4. PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1. Síntese dos Materiais	37
4.1.1. Reagentes utilizados	37
4.1.2. Metodologia de síntese	37
4.2. Caracterização dos Materiais	40
4.2.1. Obtenção das curvas de TG/DTG e DSC	40
4.2.2. Obtenção dos difratogramas de DRX e refinamento Rietveld	40
4.2.3. Obtenção das curvas de ERD	41
4.2.4. Obtenção das análises de MEV e EDS	41
4.2.5. Obtenção dos espectros de espalhamento Raman	42
4.2.6. Testes fotocatalíticos para os materiais	42
4.2.6.a Análise da degradação do AM com os materiais	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Resultados e observações referentes à síntese dos materiais	46
5.2. Análise das curvas de TG/DTG e DSC para os materiais	47
5.3. Resultados da análise de DRX	53
5.3.1. Resultados do refinamento pelo método Rietveld	56
5.3.1.a Análise quantitativa de fase (QPA) e Índices de qualidade do refinamento	57
5.3.1.b Parâmetros de rede das fases anatase e rutilo presentes nos materiais	59

5.3.1.c Dados dos picos, volume de cela e densidade, calculados para as fases anatase e rutilo presentes nos materiais.....	62
5.3.1.d Tamanho de cristalito e microdeformação de rede para as fases anatase e rutilo presentes nos materiais.....	69
5.4. Análise dos espectros de espalhamento Raman.....	72
5.5. Análise das curvas de ERD e obtenção das energias de band gap (E_g).....	75
5.6. Análise das imagens de MEV e espectros de EDS.....	80
5.7. Resultados obtidos para os testes fotocatalíticos.....	88
6. CONCLUSÕES.....	98
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
8. ANEXO.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Localização da faixa da radiação UV no espectro eletromagnético.....	22
Figura 2 –	Esquema representando as diferenças entre as bandas de valência e de condução para: (a) condutor; (b) semicondutor e; (c) isolante.....	23
Figura 3 –	Formas estruturais do TiO_2 : (A) Rutilo, (B) Anatase e (C) Bruquita.....	24
Figura 4 –	Representação esquemática do processo de excitação eletrônica e transferência de cargas entre a superfície do TiO_2 e o meio reacional.....	25
Figura 5 –	Representação esquemática de alguns defeitos pontuais que ocorrem em sólidos.....	28
Figura 6 –	Formação de: (a) cadeias e, (b) anéis por monômero bifuncional ($f=2$).....	32
Figura 7 –	Esquema representando o crescimento de uma rede polimérica a partir de um monômero polifuncional ($f>2$).....	33
Figura 8 –	Fluxograma representando a sequência das adições dos reagentes precursores da síntese e sequência de etapas seguidas até a obtenção dos materiais cerâmicos na forma de pó.....	39
Figura 9 –	Espectro de emissão típico de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão sem o bulbo protetor.....	43
Figura 10 –	A) Imagem real do reator utilizado; B) Esquema representando os componentes e a montagem do reator.....	44
Figura 11 –	(A) Diminuição da absorbância do AM devido à diminuição da coloração. (B) Curva de calibração mostrando a relação linear entre a concentração e a absorbância para o corante AM.....	45
Figura 12 –	Aspectos dos materiais em cada uma das etapas de síntese pelo método Sol-Gel: A) Fase Sol; B) Fase Gel; C) Fase Xerogel; D) Fase óxido (pó).....	46
Figura 13 –	Curvas TG/DTG para a fase xerogel dos catalisadores: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S	47
Figura 14 –	Curvas TG/DTG para os materiais: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S , previamente tratador a 400 °C por 4 h.....	49
Figura 15 –	Curvas TG ampliadas, revelando o ganho de massa referente à incorporação de oxigênio para os catalisadores: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S	50
Figura 16 –	Curvas de DSC obtidas para os catalisadores: A) TiO_2 , B) TZS, C) TZS_3 e D) TZ_3S ; previamente tratados a 400 °C por 4h.....	51
Figura 17 –	Provável processo envolvido na perda de massa durante a transição de fase do TiO_2	53
Figura 18 –	Difratogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TiO_2 calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.....	54
Figura 19 –	Difratogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TZS calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.....	55

Figura 20 –	Difratogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TZS ₃ calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.....	55
Figura 21 –	Difratogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TZ ₃ S calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.....	56
Figura 22 –	Influência da razão Zr/Si no aumento da fase rutilo nos materiais TZS, TZS ₃ e TZ ₃ S tratados a 1000 °C.....	59
Figura 23 –	Esquema mostrando os eixos cristalográficos a, b e c, para simetria tetragonal das fases anatase e rutilo (A); Variação dos parâmetros a (B), c (C) e Tetragonalidade (D) para as amostras TiO ₂ , TZS, TZS ₃ e TZ ₃ S, em função da temperatura de calcinação para a fase anatase.....	61
Figura 24 –	Variação de FWHM com a temperatura de tratamento térmico para os materiais: (a) TiO ₂ (anatase); (b) TiO ₂ (rutilo); (c) TZS (anatase); (d) TZS (rutilo); (e) TZS ₃ (anatase); (f) TZS ₃ (rutilo); (g) TZ ₃ S (anatase); (h) TZ ₃ S (rutilo).....	64
Figura 25 –	Influência da razão Zr/Si nos valores de FWHM da fase anatase dos materiais dopados calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.....	65
Figura 26 –	Influência da temperatura de tratamento térmico no volume de célula da fase anatase para todos os materiais.....	65
Figura 27 –	(A) Volume de célula da fase anatase em função da razão Zr/Si para os materiais dopados calcinados nas temperaturas: a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C; d) 700 °C; e) 800 °C; f) 900 °C; g) 1000 °C. (B) tamanho do raio iônico médio dos dopantes em função da razão Zr/Si.....	66
Figura 28 –	Influência da temperatura de tratamento térmico na densidade da fase anatase de todos os materiais.....	67
Figura 29 –	Influência da massa molar média dos dopantes na densidade da fase anatase de todos os materiais calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.....	69
Figura 30 –	Gráfico do método de Williamson-Hall mostrando a obtenção do o tamanho de cristalito D _w e da micro-deformação de rede ε através do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta respectivamente.....	70
Figura 31 –	Tamanhos de cristalito da fase anatase em função da temperatura de calcinação medidos pelos métodos de: (a) Williamson-Hall e (b) Scherrer.....	72
Figura 32 –	Espectros Raman para os materiais: (A) TiO ₂ , (B) TZS, (C) TZS ₃ e, (D) TZ ₃ S. Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.....	74
Figura 33 –	Deslocamento do pico referente ao modo vibracional E _g (v6) da fase anatase, em função da temperatura de tratamento térmico para os materiais: (A) TiO ₂ ; (B) TZS; (C) TZS ₃ e; (D) TZ ₃ S.....	75
Figura 34 –	Curvas ERD para os materiais: (A) TiO ₂ , (B) TZS, (C) TZS ₃ e (D) TZ ₃ S; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.....	76
Figura 35 –	Comparativo da reflectância máximas variando com a temperatura de calcinação para os materiais: (a) TiO ₂ , (b) TZS, (c) TZS ₃ e (d) TZ ₃ S.....	77
Figura 36 –	Extrapolação da reta tangente à borda de absorção indicando os valores das energias de bandgap (E _g) para os materiais: (A) TiO ₂ , (B) TZS, (C) TZS ₃ e (D) TZ ₃ S; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.....	79

Figura 37 –	Influência da temperatura de calcinação nos valores de band gap dos materiais.....	80
Figura 38 –	Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TiO_2 calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.....	84
Figura 39 –	Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TZS calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.....	85
Figura 40 –	Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TZS_3 calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.....	86
Figura 41 –	Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TZ_3S calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.....	87
Figura 42 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotólise: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t.....	89
Figura 43 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 400 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	91
Figura 44 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 500 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	91
Figura 45 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 600 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	92
Figura 46 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 700 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	92
Figura 47 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 800 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	93
Figura 48 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 900 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	93
Figura 49 –	Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 1000 °C: A) Gráfico de (A/A_0) x t; B) Gráfico de $\ln(A_0/A)$ x t..	94
Figura 50 –	Gráfico em barras mostrando a tendência de mudança dos valores de k com o aumento da temperatura de tratamento térmico, para todos os materiais.....	94
Figura 51 –	Influência da temperatura de tratamento térmico no valor de descoloração final do AM, para os materiais que ainda apresentam fase anatase.....	95
Figura 52 –	Variação do pH em função do tempo para os experimentos de fotólise e fotocatalise.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação dos potenciais-padrão de redução para algumas espécies oxidantes.....	19
Tabela 2 –	Principais processos oxidativos avançados.....	20
Tabela 3 –	Siglas representando os catalisadores de acordo com a composição e razão entre os dopantes.....	38
Tabela 4 –	Valores de resíduo, intervalos de temperatura e valores de perda de massa observados para as etapas envolvidas na decomposição dos precursores de síntese da fase xerogel dos catalisadores: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S	48
Tabela 5 –	Parâmetros de entrada para os modelos estruturais das fases Anatase e Rutilo para o refinamento.....	57
Tabela 6 –	Análise Quantitativa de Fases (anatase e rutilo) e Índices de Refinamento para as amostras TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S , tratados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.....	58
Tabela 7 –	Parâmetros de rede das fases anatase e rutilo nas amostras TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S , tratados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.....	60
Tabela 8 –	Dados dos picos, volume de cela e densidade das fases anatase e rutilo, calculados para a amostra TiO_2 em função da temperatura de calcinação.....	63
Tabela 9 –	Tamanho de cristalito (D_w) e micro-deformação de rede (ϵ) calculado por Williamson-Hall e tamanhos de cristalito (D_s) calculado por Scherrer para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.....	71
Tabela 10 –	Valores de números de onda referência para espalhamento Raman referentes às simetrias apresentadas pelas fases anatase e rutilo do TiO_2	73
Tabela 11 –	Valores de reflectância máxima (em %) para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S ; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.....	77
Tabela 12 –	Valores de E_g (eV) e os respectivos valores de λ (nm) para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S ; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C	80
Tabela 13 –	Valores de descoloração final (%), constante cinética (k) coeficiente de regressão linear (R^2) e tempo de meia vida $t_{1/2}$ para o experimento de fotocatalise de todos os materiais, além da fotólise.....	88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

TiO_2	Dióxido de titânio
POA	Processos Oxidativos Avançados
$HO^\bullet$	Radical Hidroxila
OH^-	Íon Hidroxila
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
UV	Ultravioleta
$UV-Vis$	Ultravioleta e Visível
E	Energia
E_g	Energia de band gap
ΔE	Diferença de Energia
h	Constante de Planck
J	Joule
eV	elétron Volt
c	Velocidade da luz no vácuo
ν	Frequência da radiação
λ	Comprimento de onda da luz
ϕ	Função trabalho
$h\nu$	Energia do fóton
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
pH	Potencial hidrogeniônico
e^-	Elétron
h^+	Lacuna
f	Funcionalidade
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difratometria de Raios X
$ICDD$	International Centre for Diffraction Data®
$JCPDS$	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
θ	Ângulo
A	Absorbância
A_0	Absorbância inicial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
ERD	Espectroscopia por Reflectância Difusa
E_g	Energia de bandgap do semicondutor
TZS	Sigla representando o material $Ti_{0,940}Zr_{0,030}Si_{0,030}O_2$
TZS_3	Sigla representando o material $Ti_{0,940}Zr_{0,015}Si_{0,045}O_2$
TZ_3S	Sigla representando o material $Ti_{0,940}Zr_{0,045}Si_{0,015}O_2$
$\text{\AA}$	Angstrom
k	Constante cinética
$^\circ C$	Graus Celsius
AM	Azul de metileno

RESUMO

O TiO_2 é um material que apresenta vasta aplicação como em pigmentos, protetores solares, células solares, material adsorvente, fotocatalise, entre outras. Estas aplicações são decorrentes de suas propriedades ópticas, fotônicas, de adsorção e semicondutora. No caso das aplicações em fotocatalise, a área superficial, a absorção de luz (principalmente UV) são de extrema importância para o processo. Pesquisas apontam que o TiO_2 na fase anatase é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise por apresentar alta absorção de radiação UV e alta área superficial. As propriedades do TiO_2 podem ser melhoradas por processos de modificação com outros óxidos ou metais de transição, como é o caso dos processos de dopagem. Esse trabalho objetiva verificar a influência da dopagem com Zr e Si na estrutura e propriedades do TiO_2 , além de avaliar a possibilidade de aplicação, principalmente no âmbito da fotocatalise. Foram sintetizados materiais com 0,0 e 6,0 % de dopantes, variando-se a razão Zr:Si em 1:3, 1:1 e 3:1. Cada material foi submetido a tratamentos térmicos nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia por reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Além disso, testes fotocatalíticos foram realizados com os materiais, com o intuito de verificar a capacidade destes em degradar o corante azul de metileno. A síntese, pelo método Sol-Gel, resultou em materiais dopados com alta estabilidade térmica, mantendo a fase cristalina anatase em 100 % até a temperatura de calcinação de 900 °C. Também verificou-se que nos materiais dopados, a estabilidade térmica tende a ser maior quanto menor for a razão Zr:Si. As energias de bandgap (E_g) para a fase anatase permaneceram próximos aos valores apresentados pela literatura (em torno de 3,2 eV), favoráveis à aplicação em fotocatalise. Os materiais modificados apresentaram maior eficiência que o TiO_2 , frente à fotodegradação do corante azul de metileno. Os resultados mostram que a dopagem com Si e Zr se mostra favorável para estabilizar a fase anatase do TiO_2 até altas temperaturas, permitindo a obtenção de materiais com boa eficiência fotocatalítica, mesmo quando calcinados a 900 °C.

Palavras chave: fotocatalise heterogênea; sol-gel; silício; zircônio; dióxido de titânio; estabilidade térmica.

ABSTRACT

TiO₂ is a material that has several applications such as pigments, sunscreens, solar cells, adsorbent material, photocatalysis, among others. These applications are due to its optical, adsorption and semiconductor properties. In the photocatalysis-applications case, surface area, light absorption (mainly UV), are extremely important for the process. Researches indicate that anatase phase of TiO₂ is the most used semiconductor in photocatalysis because it presents high absorption of UV radiation and high surface area. The properties of TiO₂ can be improved by modification-processes such as doping process using other oxides or transition metals. This work aims to verify the influence of doping with Zr and Si on the structure and properties of TiO₂, besides evaluating the possibility of application, mainly in the field of photocatalysis. Materials with 0.0 and 6.0 % of dopants were synthesized, the Zr:Si ratio being varied in 1:3, 1:1 and 3:1. Each material was subjected to heat treatments at temperatures of 400, 500, 600, 700, 800, 900 and 1000 °C. The obtained materials were characterized by thermogravimetry/derivative thermogravimetry (TG/DTG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffractometry (XRD), Raman scattering spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy (DRE), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). In addition, the materials were subjected to photocatalytic tests to verify their ability to degrade the methylene blue dye. Synthesis by the Sol-Gel method resulted in doped materials with high thermal stability, maintaining the crystalline phase anatase at 100 % up to the calcination temperature of 900 °C. It has also been found that in the doped materials, the thermal stability is decreased by increasing the Zr:Si ratio. The bandgap energies (E_g) for the anatase phase are close to the values presented in the literature (around 3.2 eV), favorable to the application in photocatalysis. The modified materials showed higher efficiency than the pure TiO₂ to photodegrade the methylene blue dye. The results show that the doping with Si and Zr is favorable to stabilize the anatase phase of TiO₂ up to high temperatures, allowing to obtain materials with good photocatalytic efficiency, even when calcined at 900 °C.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; sol-gel; silicon; zirconium; titanium dioxide; thermal stability.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a busca pela comodidade e conforto em um mundo globalizado levam a uma maior produção de alimentos, moradias, bens de consumo e combustíveis. Toda essa atividade é acompanhada por um aumento na produção de resíduos poluentes, incluindo os rejeitos industriais e domésticos, com grande potencial de contaminação do solo, da água e do ar.

A quantidade de substâncias químicas disponíveis no mercado aumenta a cada ano, sendo que nem toda essa produção é submetida a testes toxicológicos e tanto na produção, no ato do consumo, quanto no descarte, uma parte acaba por atingir efluentes aquáticos. Além disso, os processos de tratamento atuais, nas estações de tratamento de água e esgoto, são muitas vezes ineficientes em eliminar substâncias tóxicas persistentes e permitem que estes atinjam o meio natural prejudicando o ecossistema local.

Dentre as tecnologias que visam minimizar os impactos causados por estes poluentes, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA). Estes processos são conhecidos por gerar o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), com alto poder de oxidação, capaz de mineralizar os compostos orgânicos, gerando como principais produtos CO_2 e H_2O .

No âmbito dos POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, que faz uso de semicondutores que atuam como fotocatalisadores capazes de gerar o radical $\text{HO}^\bullet$ através da radiação eletromagnética, especialmente a radiação UV.

A ativação de um fotocatalisador ocorre devido ao efeito fotoelétrico, onde um elétron (e^-) excitado por um fóton sai da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás uma lacuna (h^+). O par elétron/lacuna formado pode desencadear uma série de reações do tipo redox que finalizam com a eliminação de inúmeros compostos orgânicos tóxicos. O semicondutor mais estudado neste tipo de processo é o dióxido de titânio TiO_2 , por apresentar maior eficiência fotocatalítica.

O TiO_2 pode se apresentar em três fases, bruquita, anatase e rutilo. Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse, e somente as outras duas fases apresentam interesse comercial. Destas fases, a que apresenta melhor capacidade fotocatalítica é a anatase. Esta fase do TiO_2 pode ser obtida por várias rotas de síntese, geralmente objetivando um material com boa área superficial e boa cristalinidade. Materiais cerâmicos como o TiO_2 podem adquirir uma boa cristalinidade quando tratados termicamente a altas temperaturas. Entretanto, a fase anatase é metaestável e se converte em fase rutilo em temperaturas

próximas a 600°C. Controlar as propriedades de cristalização, área superficial e eficiência fotônica de materiais deste tipo, é o objetivo de uma gama de pesquisas atualmente. Tais propriedades podem ser influenciadas por fatores como métodos de síntese, temperatura e tempo de tratamento térmico, além da inserção de modificadores, como metais ou metalóides, por exemplo.

A dopagem do TiO_2 com cátions tetravalentes de zircônio (Zr^{4+}) e silício (Si^{4+}) pode retardar a transição de fase anatase-rutilo para temperaturas mais altas, além de favorecer um aumento da área superficial. Porém, há uma diminuição acentuada no grau de cristalinidade devido às diferenças de tamanhos entre os cátions dopantes Zr^{4+} e Si^{4+} e o cátion da matriz Ti^{4+} , o que leva a distorções na rede cristalina.

O cátion Si^{4+} possui um raio bem menor que o do cátion Ti^{4+} , o que desloca os íons óxidos vicinais em sua direção e tende a provocar a contração do cristal. Já o cátion Zr^{4+} desloca os íons óxidos em direção contrária, levando a expansão do cristal, pois possui um raio maior que o do cátion Ti^{4+} .

Realizar o processo de dopagem com os cátions Zr^{4+} e Si^{4+} simultaneamente pode ser uma forma de estabilizar a fase anatase sem provocar grandes deformações na rede cristalina. Assim, as propriedades estruturais e fotocatalítica do TiO_2 poderiam ser mantidas, mesmo quando tratados termicamente acima de 600°C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A água e seus poluentes

A água é uma fonte de vida, embora milhões de pessoas no mundo sofram com a escassez de água potável. A expansão populacional e a urbanização mal planejada, associadas ao aumento da industrialização e das atividades agrícolas têm contribuído grandemente para poluição severa da água. Isto se deve ao aumento da descarga de resíduos sanitários, despejo de efluentes industriais e escoamento de campos agrícolas. Entre 70 e 80% de todas as doenças dos países em desenvolvimento, principalmente aquelas que atingem mulheres e crianças, estão relacionadas com a contaminação veiculada pela água (BHATNAGAR e SILLNPÄÄ, 2010).

Os poluentes orgânicos presentes na água são uma preocupação crescente, pois podem conter substâncias com potencial mutagênico, carcinogênico, teratogênico e elevada bioacumulação. Os efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente causados pelos denominados micropoluentes orgânicos, como os compostos fenólicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas e herbicidas orgânicos, têm sido considerados como problemas críticos de grande importância (TRAN, et al., 2015).

Cerca de 2.000 novas substâncias são colocadas no mercado a cada ano, aumentando a produção anual de cerca de 400 milhões de toneladas, com a possibilidade de dobrar até 2020, conforme dados do Programa Internacional de Segurança Química da organização mundial de saúde no ano de 2000 (WEINBERG, 2009). Segundo SODRÉ (2012), existem mais de 11 milhões de substâncias químicas registradas no CAS (Chemical Abstracts Service). Cerca de 100.000 compostos são produzidos deliberadamente e utilizados para diversos fins no planeta, sendo que aproximadamente 3.000 destes compostos são produzidos em larga escala e atingem a quantidade de 500.000 kg por ano. Porém, menos de 45 % são geralmente submetidos a algum tipo de teste toxicológico básico, e menos de 10 % foram testados quanto aos efeitos tóxicos sobre organismos em desenvolvimento (OYAMA, 2013).

Muitas substâncias tóxicas não são degradadas ou completamente removidas pelos métodos convencionais empregados em estação de tratamento de água e esgoto. Dessa forma, se faz necessária um avanço nos procedimentos e tecnologias capazes de eliminar tais impurezas, permitindo uma melhoria na qualidade do tratamento de água. Neste contexto, os POA têm sido apontados como tecnologias eficientes para o tratamento de efluentes contendo inúmeras substâncias orgânicas nocivas (RODRIGUES-SILVA et al., 2014).

2.2. Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA são processos não seletivos, eficientes na degradação ou mineralização de inúmeros compostos orgânicos recalcitrantes ou refratários em água, solo ou no ar, independentemente da presença de outros. A eliminação dos poluentes ocorre através de uma série de reações químicas que produzem principalmente dióxido de carbono e água, além de promover os compostos inorgânicos ao seu estado mais estável, com menor potencial tóxico (ARAÚJO et al., 2016). Estes processos são conhecidos por gerar como principal espécie, o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) com alto poder oxidante, para efetuar a degradação dos poluentes orgânicos refratários em uma série de reações em cadeia (AUGUGLIARO et al., 2006; LUCILHA e TAKASHIMA, 2009).

A Tabela 1 apresenta algumas espécies oxidantes em água e seus respectivos potenciais padrão (medidos contra o eletrodo padrão de hidrogênio EPH), onde se pode observar que o $\text{HO}^\bullet$ é superado apenas pelo flúor em poder de oxidação (MORAVIA, 2010; WOOD, 1998).

Tabela 1 – Comparação dos potenciais-padrão de redução para algumas espécies oxidantes.

Espécies	E° (V), 25 °C (EPH)
Flúor (F_2)	+2,87
Radical Hidroxila ($\text{HO}^\bullet$)	+2,80
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,78
Radical Hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$)	+1,70
Permanganato (MnO_4^-)	+1,49
Cloro (Cl_2)	+1,36
Oxigênio (O_2)	+1,23
Radical Superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$)	+0,89

Fonte: (STROPA, 2013).

Além do $\text{HO}^\bullet$, várias outras espécies podem ser geradas nos POA, resultando em inúmeras reações em cadeia, cujo mecanismo é de difícil elucidação devido à alta complexidade das etapas envolvidas. Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, que faz uso de sólidos semicondutores ativados pela luz, principalmente a radiação UV, para desencadear processos de mineralização de substâncias orgânicas (NAPOLEÃO et al., 2015; GUIMARÃES et al., 2015; SILVA et al., 2015).

A Tabela 2 apresenta os principais POA's, com seus reagentes e mecanismos simplificados (STROPA, 2013).

Tabela 2 – Principais processos oxidativos avançados.

Reagentes	Mecanismo	Método
H_2O_2/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	<i>Fenton</i>
H_2O_2/Fe^{3+}	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + FeOOH^{2+}$ $FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^\bullet + Fe^{2+}$	<i>Fenton – Like</i>
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^2 + HO^\bullet$	<i>Fotofenton</i>
$H_2O_2/Fe^{3+} - Oxalato$	$2[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + O_2 \xrightarrow{h\nu}$ $2[Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{2-} + 4CO_2 + O_2^{\bullet-}$	<i>UV-Vis</i> <i>/Ferrioxalato/</i> H_2O_2
$Mn^{2+}/\acute{a}c. Ox\acute{a}lico/Oz\acute{o}nio$	$Mn^{3+} + (Ac. O^{2-})_n + O_3 + H^+ \rightarrow$ $Mn^{2+} + (n - 1) + (Ac. O^{2-}) + 2CO_2 + O_2 + HO^\bullet$	<i>Ozonizaç\~{a}o catal\~{i}tica</i>
$TiO_2/h\nu/O_2$	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ $TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^- + H^+$ $TiO_2(h^+) + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$	<i>Fotocat\~{a}lise</i>
O_3/H_2O_2	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$ $OH^- + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2^-$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^{\bullet-}$ $HO_2^- \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$ $O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-}$ $O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$ $HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$ $OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	<i>Oz\~{o}nio/per\~{o}xido de hidrog\~{e}nio</i>
O_3/UV	$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_l(D) + O_2$ $O_l(D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$	<i>Ozon\~{o}lise</i>
H_2O_2/UV	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$	<i>Fot\~{o}lise</i>

Fonte: Adaptado de (STROPA, 2013).

2.3. Princípios e propriedades da radiação ultravioleta (UV)

A luz é um tipo de radiação conhecida como eletromagnética, pois é constituída pela junção de um campo elétrico e um campo magnético oscilando perpendicularmente entre si. Este tipo de radiação se propaga na forma de ondas, assim apresenta propriedades ondulatórias como velocidade (c), comprimento (λ) e frequência (ν), que se relacionam de acordo com a Equação 1 (ATKINS e PAULA, 2006).

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

Albert Einstein descobriu através do "Efeito fotoelétrico" (1905) que além do comportamento ondulatório, a luz apresenta um caráter corpuscular, comportando-se como partícula em algumas situações. Tais partículas de luz são hoje conhecidas como fótons, cuja energia pode ser representada por uma expressão (Equação 2) proposta no ano de 1900 por Max Planck (ATKINS e PAULA, 2006).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Em que E é a energia do fóton e h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s);

O conjunto dos comprimentos de onda da radiação eletromagnética é denominado espectro eletromagnético. O olho humano é sensível a uma pequena fração de comprimentos de onda desse espectro, compreendendo a faixa aproximada entre 400 (cor violeta) a 750 nm (cor vermelha) conhecida como luz visível (BROWN et al., 2005).

Acima desta faixa de comprimentos de onda encontra-se a região do infravermelho (IV) e abaixo, encontra-se a faixa do ultravioleta (UV). A radiação ultravioleta (UV) compreende a faixa de comprimentos de onda entre 40 e 400 nm, situada entre os raios X e a luz visível (Figura 1) (DANIEL et al., 2001).

A faixa da radiação UV pode ainda ser subdividida em quatro partes, UV – vácuo (40 – 200 nm), UVC (200 – 280 nm), UVB (280 – 320 nm) e UVA (320 – 400 nm). Por ser uma radiação de alta energia, a luz UV pode clivar muitas espécies químicas, em um processo denominado "fotólise", que refere-se à interação da luz com as moléculas, provocando uma ruptura nas suas ligações químicas.

Figura 1 – Localização da faixa da radiação UV no espectro eletromagnético

Raios cósmicos	Raios gama	Raios X	Radiação UV	Luz visível	Infravermelho IV	Microondas	Ondas de rádio
			40 nm	400 nm	750 nm		

Fonte: Adaptado de (DANIEL et al., 2001).

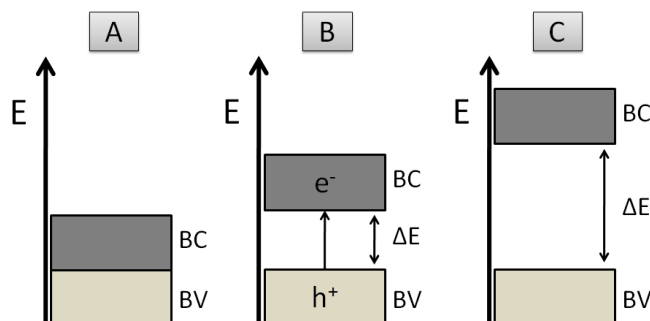
No processo de fotólise a radiação eletromagnética é absorvida pelas moléculas na forma de fótons, os quais contêm a energia suficiente para excitar elétrons específicos, formando radicais livres que dão início a reações em cadeia, oxidando as moléculas constituintes da matéria orgânica a sua volta, o que pode ser interessante na eliminação de muitos poluentes (RUBIO, 2000). A fotólise é mais efetiva quanto maior for a energia proveniente da radiação, porém a maior parte da radiação UV é absorvida ou espalhada pela atmosfera, principalmente pela camada de ozônio (BAIRD, 2002). Sendo assim, muitos poluentes refratários não são eliminados pela fotólise, persistindo no ambiente por um período de tempo considerável. Dessa forma, o uso de um catalisador aliado à luz pode auxiliar na eficiência e velocidade das reações de oxidação de tais poluentes.

2.4. Semicondutores e band gap

Os elétrons (e^-) localizados na órbita mais externa dos átomos (elétrons de valência) são os responsáveis pelas ligações químicas entre os mesmos, para formarem os incontáveis compostos existentes. Quando ocorrem as ligações químicas são formados novos níveis de energia, ou seja, de um modo geral, além da camada ou banda de valência (BV) podem surgir níveis de maior energia (mais externos) que compõem a banda de condução (BC). Para que um material possa conduzir eletricidade é necessário que haja elétrons na banda de condução, pois os elétrons nesta banda são considerados "livres", como nos metais. Neste contexto, uma outra classificação importante para um material se refere à sua capacidade de conduzir eletricidade, ou seja, um material pode ser geralmente classificado como condutor, semicondutor ou isolante (BUTH, 2009). Os materiais condutores são constituídos de substâncias que não apresentam diferença de energia entre BV e BC (Figura 2 A), assim, os elétrons encontram-se livres, de forma que qualquer pequena força externa (campo elétrico) pode orientá-los em uma direção e sentido, resultando em uma corrente elétrica. Os semicondutores apresentam uma média diferença de energia (ΔE) entre BV e BC (Figura 2 B), conhecida como "gap" ou "band gap". Sendo assim, quando um elétron recebe uma quantidade de energia suficiente para sair da BV e chegar à BC, vencendo a barreira de

ΔE o material poderá conduzir eletricidade e o elétron deixa uma lacuna (h^+) positiva na BV (BUTH, 2009). Já quando ΔE entre a BV e BC é relativamente grande (Figura 2 C), um elétron de valência dificilmente se tornará livre para conduzir eletricidade, então os materiais com essa propriedade são conhecidos como isolantes (ou não condutores).

Figura 2 – Esquema representando as diferenças entre as bandas de valência e de condução para: (A) condutor; (B) semiconductor e; (C) isolante.



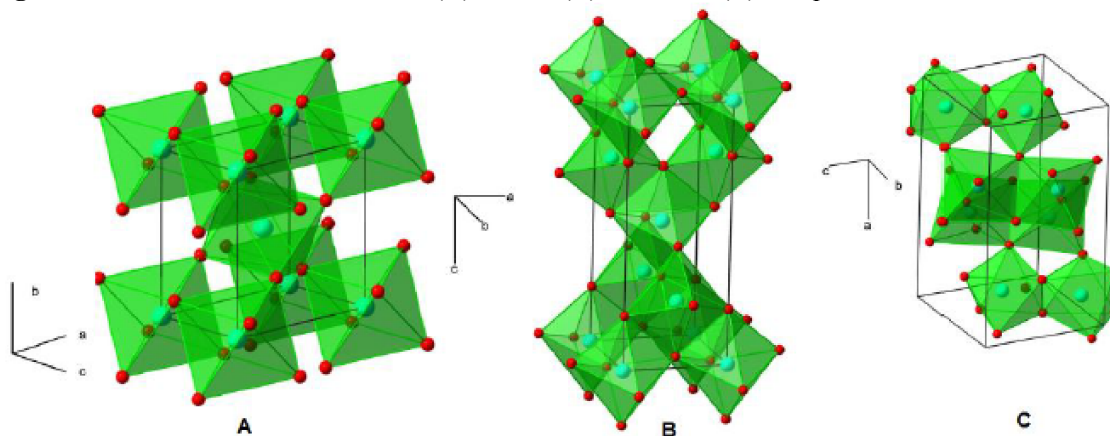
Fonte: Adaptado de (BUTH, 2009).

2.5. O dióxido de titânio e sua ação fotocatalítica

O TiO_2 é um sólido semiconductor extremamente resistente, com alta área superficial, que apresenta ponto de fusão em aproximadamente 1800°C , insolúvel em água, quimicamente estável em uma faixa ampla de pH, absorve efetivamente a radiação UV, mas não absorve a luz visível. Por esta versatilidade, dióxido de titânio tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica. Nas últimas décadas uma série de pesquisas foram desenvolvidas visando aplicar o TiO_2 como células solares (VITORETI, et al., 2017), sensores de gás (KARUNAGARAN et al., 2007), dispositivos optoeletrônicos (WANG et al., 2017), materiais anti reflexivos (TIAN et al., 2017), protetor solar (POPOV et al., 2005), pigmento, além da utilização como fotocatalisador na purificação de água e também do ar em determinados ambientes (SCLAFANI et al., 1998; CHAO et al., 2003; SUMITA et al., 2002; SUNG-SUH et al., 2004; LI et al., 2009). Esse semiconductor pode ser encontrado em três fases cristalinas distintas, rutilo, anatase e bruquita (Figura 3), podendo ser de ocorrências naturais ou preparadas sinteticamente, sendo apenas as duas primeiras produzidas comercialmente.

Em qualquer fase do TiO_2 , o átomo de titânio encontra-se hexa-coordenado por átomos de oxigênio equidistantes, e, cada oxigênio é coordenado por três átomos de titânio. Quanto à geometria, as fases rutilo e anatase se apresentam na forma tetragonal, enquanto que a fase bruquita é ortorrômbica (LANDMANN et al., 2012; CARDARELLI, 2008; YANG et al., 2009).

Figura 3 - Formas estruturais do TiO_2 : (A) Rutilo, (B) Anatase e (C) Bruquita.



Fonte: Adaptado de (YANG et al., 2009).

As aplicações do TiO_2 são determinadas primariamente pelas suas propriedades físico-químicas, tais como a estrutura dos cristalitos, tamanho de partícula, área superficial específica, porosidade e estabilidade térmica. Controlar tais propriedades durante o processo de síntese representa alguns dos pontos chave em suas aplicações (LI et al., 2009).

A ação fotocatalítica sobre o TiO_2 tem seu início baseado no efeito fotoelétrico descoberto por Heinrich Rudolph Hertz no final do século IX, mas explicado por Albert Einstein em 1905, onde um elétron é excitado pela absorção de energia proveniente de um fóton (ATKINS e PAULA, 2006; MANGILI, 2012). A energia desse fóton deve ser suficiente para excitar o elétron do semiconductor, deixando-o livre para conduzir eletricidade. O elétron livre pode adquirir energia cinética que será diretamente proporcional à frequência do fóton absorvido, como mostra a Equação 3.

$$h\nu = \varphi + \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (3)$$

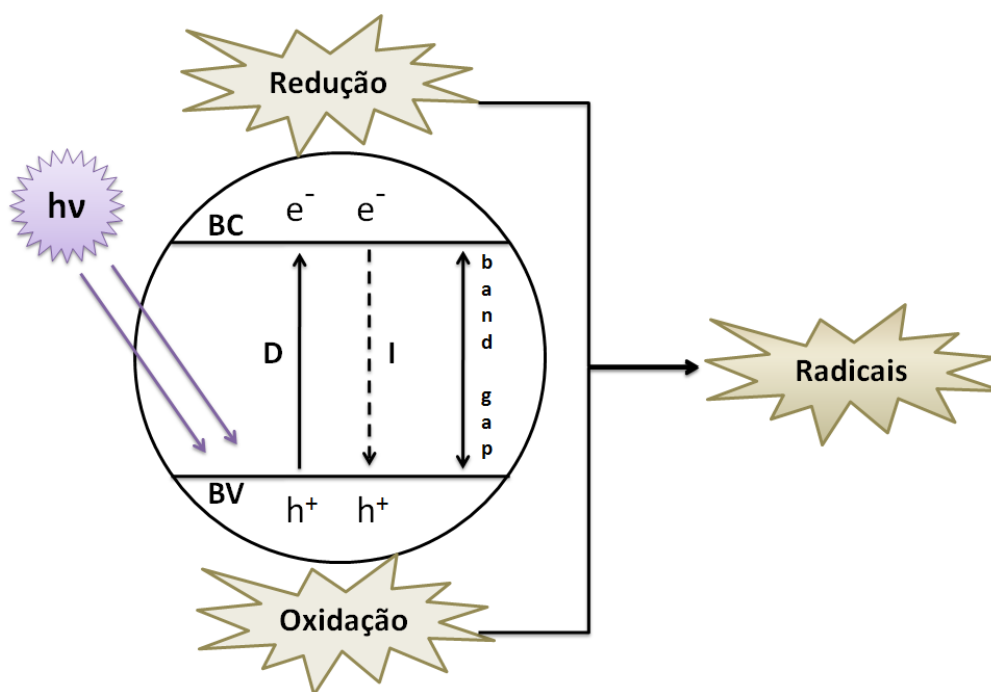
Em que h é a constante de Planck (J s), ν é a frequência da radiação (s^{-1}), φ é a função trabalho (J), m_e é a massa do elétron (kg) e v é a velocidade do elétron (m s^{-1}).

A energia para promover esse elétron é dada por uma função trabalho φ e o excedente será proporcional à velocidade desse elétron (energia cinética). Dessa forma, a energia do fóton ($h\nu$) é a soma da função trabalho com a energia cinética do elétron (ATKINS e PAULA, 2006).

Quando o TiO_2 é exposto a uma fonte de radiação UV, seus elétrons (e^-) podem ser excitados por fótons com energia adequada, e passam então da banda de valência (BV) para a

banda de condução (BC), onde podem promover reações de redução (Figura 4). Cada elétron que sofre excitação gera uma lacuna (h^+) com carga positiva na BV, onde podem promover reações de oxidação. Ou seja, o elétron excitado representado pelo caminho direto (D) e a lacuna deixada na banda de valência podem migrar sobre a superfície do semiconductor, onde irão reagir com espécies adsorvidas, dando origem a uma sequência de reações do tipo redox que resultam na formação de espécies radicalares. Essas espécies radicalares dão início a uma série de reações em cadeia, cujo desfecho é a mineralização de substâncias orgânicas presentes no meio. A energia necessária, para transferir um elétron do patamar máximo da BV para o patamar mínimo da BC é denominada energia de band gap ou banda proibida, que corresponde à função trabalho do material.

Figura 4 – Representação esquemática do processo de excitação eletrônica e transferência de cargas entre a superfície do TiO_2 e o meio reacional.



Fonte: Adaptado de (STROPA, 2013).

Outra probabilidade é o retorno do elétron à banda de valência e consequente recombinação com a lacuna pelo caminho inverso (I), o que impossibilitaria as reações redox necessárias para o consumo dos poluentes (TAUCHERT e PERALTA-ZAMORA, 2004). Segundo Feltrin e seus colaboradores (2013) a banda de valência do TiO_2 é composta por

orbitais 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução é composta por orbitais 3d do titânio (FELTRIN, 2013).

A provável sequência de reações que ocorre na superfície do TiO_2 , desencadeadas inicialmente pelo par e^-/h^+ podem ser representadas da seguinte forma (ZIOILLI e JARDIM, 1998; STROPA, 2013):

- (1) $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$
- (2) $\text{O}_2 + e_{BC}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$
- (3) $\text{Ti}^{IV} + e_{BC}^- \rightarrow \text{Ti}^{III}$
- (4) $\text{Ti}^{III} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}^{IV} - \text{O}_2^{\bullet-}$
- (5) $\text{Ti}^{IV} - \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{IV} - \text{HO}_2^{\bullet}$
- (6) $\text{Ti}^{IV} - \text{HO}_2^{\bullet} + \text{Ti}^{IV} - \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{Ti}^{IV} - \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- (7) $\text{H}_2\text{O}_2 + e_{BC}^- \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{OH}^-$
- (8) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{OH}^- + \text{O}_2$
- (9) $\text{Ti}^{IV} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}^{IV} - \text{H}_2\text{O}$
- (10) $\text{Ti}^{IV} - \text{H}_2\text{O} + h_{BV}^+ \rightarrow \text{Ti}^{IV}(\text{HO}^{\bullet}) + \text{H}^+$
- (11) $\text{Ti}^{IV} - \text{OH}^- + h_{BV}^+ \rightarrow \text{Ti}^{IV}(\text{HO}^{\bullet})$

A energia de band gap do TiO_2 apresenta um valor de aproximadamente 3,2 eV, e as lacunas geradas possuem energia suficiente para oxidar tanto a molécula de H_2O como o íon (OH^-), podendo formar o $\text{HO}^{\bullet}$ (YASSUMOTO et al., 2007).

A eficiência fotocatalítica da fase anatase em relação às outras fases do TiO_2 é atribuída ao seu maior band gap de energia, levando a um aumento do potencial redox da superfície e também, no tempo de vida das cargas formadas (CHAO et al., 2003; SUMITA et al., 2002; SUNG-SUH et al., 2004; PFEIFER et al., 2013).

Balasubramanian e seus colaboradores (2004) afirmam que a explicação para a atividade fotocatalítica da fase anatase, é que esta possui um maior número de sítios reduzidos Ti^{+3} , devido à redução dos sítios Ti^{+4} pela captura dos elétrons promovidos. Em consequência deste fenômeno, a velocidade de recombinação do par e^-/h^+ é diminuída, aumentando a probabilidade de formação do radical $\text{HO}^{\bullet}$ (BALASUBRAMANIAN et al., 2004).

De acordo com Luo e colaboradores (2009), quanto maior for o valor do band gap do TiO_2 , maior será o potencial de oxidação das lacunas (h_{BV}^+) e maior será o potencial de redução dos elétrons (e_{BC}^-), conduzindo a uma maior atividade fotocatalítica de TiO_2 (LUO et al., 2009). Por outro lado, valores de band gap muito altos requerem altos valores de energia, para a ocorrência do efeito fotoelétrico, o que pode inviabilizar o processo, do ponto

de vista energético. Assim, com o propósito de aumentar o tempo de vida do par elétron/lacuna, melhorar a estabilidade, além de manter o intervalo de absorção do TiO_2 em níveis aceitáveis, são realizados estudos da inserção de impurezas capazes de modificar as propriedades do material (ZALESKA, 2008; GAO et al., 2013; KHAIRY et al., 2014).

2.6. Tipos gerais de defeitos e efeitos da dopagem sobre os materiais

A definição mais usual acerca do termo "materiais" foi feita por Morris Cohen, conceituado cientista de materiais do Massachusetts Institute of Technology (MIT) apud Padilha (2000):

materiais são substâncias com propriedades que as tornam úteis na construção de máquinas, estruturas, dispositivos e produtos. Em outras palavras, os materiais do universo que o homem utiliza para “fazer coisas” (PADILHA, 2000).

Materiais sólidos são geralmente classificados em três principais grupos, conhecidos como: materiais metálicos, materiais cerâmicos e materiais poliméricos ou plásticos. Além destes, nas últimas décadas um quarto grupo foi incorporado nesta classificação, que seria o dos materiais compósitos (PADILHA, 2000).

O dióxido de titânio é classificado como material cerâmico, que são normalmente combinações de metais com elementos não metálicos, formando geralmente compostos cristalinos.

Os materiais cristalinos apresentam defeitos de rede, mesmo quando os cristais são crescidos cuidadosamente no laboratório. A microestrutura de um material cristalino é geralmente determinada pela sua composição química, além do tipo de processamento, envolvendo a solidificação, conformação mecânica, tratamento térmico, entre outros.

O TiO_2 é um tipo de material conhecido como óxido não-estequiométrico, que suporta uma grande quantidade de defeitos intrínsecos, dentre os quais, podemos citar as vacâncias de oxigênio, V_{O} , vacâncias de titânio, V_{Ti} e titânio intersticial, Ti_i . Este material pode apresentar grande deficiência de oxigênio, e por este motivo, sua fórmula correta pode ser expressa como TiO_{2-x} , onde x é determinado pela quantidade de defeitos na rede cristalina (PAGANINI, 2012).

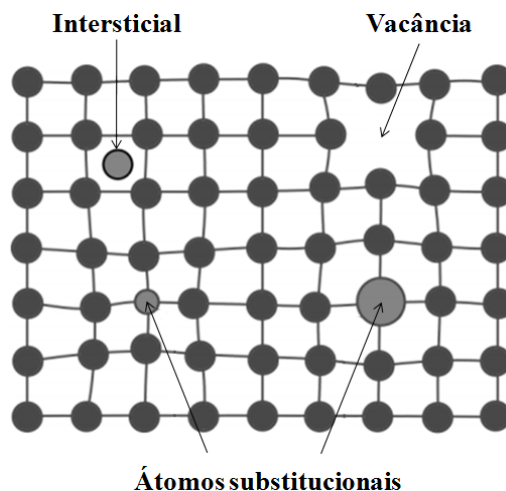
Defeitos dos tipos vacâncias e intersticiais (Figura 5) nos materiais podem ser criados por deformação plástica, irradiação com partículas de alta energia e por meio de resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Isso reforça a importância de se proceder com um tratamento térmico adequado durante o processo de síntese de certos materiais, pois as

propriedades elétricas e óticas do dióxido de titânio são altamente dependentes da concentração destes defeitos (PAGANINI, 2012).

Materiais como o TiO_2 podem também adquirir defeitos extrínsecos através da adição de impurezas como metais de transição e terras raras, geralmente inseridos como átomos substitucionais (Figura 5), gerando uma solução sólida (BRANDÃO, 2008).

A presença de átomos substituintes gera defeitos que podem alterar consideravelmente as propriedades e características dos materiais, como absorção de luz, área superficial, condutividade, além de desempenhar um papel importante na deformação plástica, dificultando-a e causando o chamado endurecimento por solução sólida. As impurezas nos sólidos cristalinos iônicos podem formar tanto soluções sólidas intersticiais como soluções sólidas substitucionais. Para que haja solubilidade apreciável, o átomo estranho, presente ou adicionado intencionalmente, deve ser similar em tamanho e em valência ao átomo que está sendo substituído (PAGANINI, 2012).

Figura 5 – Representação esquemática de alguns defeitos pontuais que ocorrem em sólidos.



Fonte: Adaptado de (PAGANINI, 2012).

Se os átomos do soluto apresentam tamanho aproximadamente igual aos do solvente e não havendo grande preferência por determinadas posições da rede, ocorrerá a formação de soluções sólidas substitucionais. Caso os átomos de soluto sejam muito menores que os do solvente, eles geralmente ocupam posições intersticiais (PAGANINI, 2012).

Todos estes defeitos puntiformes causam distorções na rede cristalina influenciando as propriedades do material, de forma que quanto menor for a concentração de defeitos na rede, maior será a cristalinidade. No caso dos estudos fotocatalíticos utilizando o TiO_2 , como a fase

anatase é naturalmente a mais ativa, a obtenção desta fase com maior cristalinidade é o preferido para fotocatalise, uma vez que isso significa uma menor quantidade de defeitos de recombinação do par elétron/lacuna (LI et al., 2009). Esses pares podem se recombinar, direta ou indiretamente, por meio de defeitos na superfície (induzidos ou não por processos radiativos), sem promover as reações químicas necessárias para o processo fotocatalítico, de forma que a supressão desses defeitos pode constituir um ponto importante na síntese de materiais para este fim (NERIS, 2014).

A cristalinidade dos materiais cerâmicos é um parâmetro de ordenamento cristalino, geralmente influenciada por um tratamento térmico adequado, de forma que temperaturas de calcinação mais elevadas frequentemente resultam em um aumento na cristalinidade. Entretanto, a fase anatase do TiO_2 é metaestável e, estando pura, transforma-se irreversivelmente em rutilo a aproximadamente 600 °C. No entanto, as temperaturas de transição relatadas variam entre 400-1200 °C devido à utilização de diferentes métodos de obtenção, das matérias-primas utilizadas na síntese, como é o caso de algumas impurezas, além dos métodos de processamento (DABLIET et al., 1988).

Alguns materiais que atuam como catalisadores, podem ser aplicados em temperaturas relativamente altas, sendo de grande importância, pois muitas reações químicas são mais economicamente viáveis nestas condições (SILVA et al., 2013; KUMAR, 1994). Este é particularmente o caso dos processos de aplicações tais como sensores de gás e membranas porosas de separação de gases, onde pode ocorrer a transformação de fase devido às altas temperaturas desses processos, alterando assim as propriedades e o desempenho destes dispositivos (HANAOR e SORRELL, 2011).

A transformação de anatase para rutilo no TiO_2 não é instantânea mas sim dependente do tempo, tratando-se de um processo reconstutivo, de forma que controlar as condições que afetam a cinética dessa transformação é de considerável interesse, pois pode refletir em um aumento na sua aplicabilidade (HANAOR e SORRELL, 2011). A cinética de transformação de fase do TiO_2 pode ser alterada pela inserção de impurezas (modificadores), mesmo que em pequenas concentrações, em sua estrutura cristalina. Isso pode ser realizado através de processos conhecidos como dopagem, geralmente conduzidos durante o procedimento de síntese desses materiais (FELTRIN et al., 2013).

Tecnicamente, a dopagem consiste na introdução de elementos estranhos no material primário sem dar origem a novas formas, fases ou estruturas cristalográficas. Embora descoberta como uma técnica de modificação no início dos anos 80, a dopagem tornou-se um método padrão e rotineiro na concepção de uma grande variedade de materiais. No caso de

um fotocatalisador, estudos apontam que alguns processos de dopagem podem criar defeitos estruturais capazes de atuar como fontes de recombinação de carga, e neste sentido seus efeitos seriam potencialmente negativos (IBHADON e FITZPATRICK, 2013). No entanto, isso não é uma regra, tendo em vista que existem trabalhos que comprovam a melhoria no desempenho de fotocatalisadores através da dopagem com diferentes modificadores (ZALESKA, 2008; MORO et al., 2012; SILVA et al., 2013; GAO et al., 2013; KHAIRY et al., 2014). Estes trabalhos geralmente objetivam aumentar a área de superfície específica, promover uma maior separação entre as cargas fotogeradas, aumentando a eficiência fotônica dos materiais.

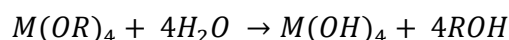
Tendo em vista a importância de se manter a fase anatase mesmo em condições extremas de temperatura, a dopagem do TiO_2 com elementos modificadores que atuam como estabilizadores de fase cristalina é de extrema importância. Um material do tipo AO_2 como o TiO_2 , por exemplo, apresenta um só tipo de cátion, o Ti^{4+} , porém, a substituição de parte dos cátions A^{4+} por cátions B^{4+} , pode gerar um material do tipo $\text{A}_{(1-x)}\text{B}_x\text{O}_2$ (WANG et al., 2004). Este tipo de material tende a apresentar maior estabilidade de fase, mesmo em altas temperaturas, pois a reorganização dos cátions em outras fases se torna mais difícil pela diferença de tamanho. No entanto, isso pode conferir defeitos estruturais, devido às diferenças entre os raios catiônicos do dopante e do material hospedeiro (¹RIBEIRO et al., 2012).

2.7. Fundamentos do método sol-gel

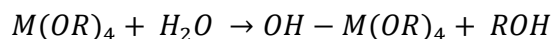
Os primeiros relatos da aparição do método sol-gel na produção de materiais datam do final do século XIX, quando em 1846, partindo de SiCl_4 e álcool, Ebelmen preparou os primeiros alcóxidos metálicos, e verificou que estas misturas formavam um gel após exposição atmosférica (BRINKER e SCHERER, 1990; JERÓNIMO, 2005). Neste contexto, a palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais com tamanhos que variam de 1 a 100 nm, em um fluido. Já a palavra gel designa uma estrutura mais rígida adotada pelas partículas coloidais (também definida como gel coloidal) (JACINTO, 2004).

Por partir de uma dispersão coloidal estável, o método sol-gel permite preparar materiais com alta dispersão, o que favorece uma melhor distribuição de possíveis modificadores (dopantes). Além disso, o controle das condições do meio, como temperatura e pH, por exemplo, permite controlar a cinética da reação, bem como as propriedades de estrutura, textura e morfologia (VALENTE et al., 2005).

A síntese de materiais pelo método sol-gel, pode seguir vários procedimentos distintos, porém, as rotas que envolvem o uso de precursores do tipo alcóxidos metálicos (como é o caso do isopropóxido de titânio) aparece como a mais versátil atualmente, por possibilitar a obtenção de materiais de composição uniforme e estrutura controlada (COLPINI, 2005). Além disso, alcóxidos metálicos reagem facilmente com água, dando origem a uma reação de hidrólise, na qual, grupos hidroxila (-OH) ligam-se ao átomo de metal (*M*) substituindo os grupos tipo alcóxido (-OR), de acordo com a reação a seguir (BRINKER e SCHERER, 1990):



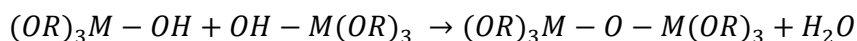
Dependendo da quantidade de água ou do catalisador presente, a reação de hidrólise pode se dar de forma completa ou parar quando o íon metálico encontra-se parcialmente hidrolisado $[(OH)_n - M(OR)_{4-n}]$, como mostra a reação (BRINKER e SCHERER, 1990):



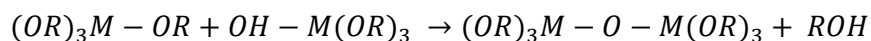
No caso da hidrólise, a velocidade da reação pode ser influenciada ainda pelo tamanho do grupo alcóxi, eletronegatividade e fator estérico.

Mesmo antes de finalizada a reação de hidrólise, moléculas parcialmente hidrolisadas podem se ligar, iniciando-se uma etapa de condensação, que pode ocorrer por dois mecanismos (BRINKER e SCHERER, 1990):

Hidrólise aquosa - liberando água

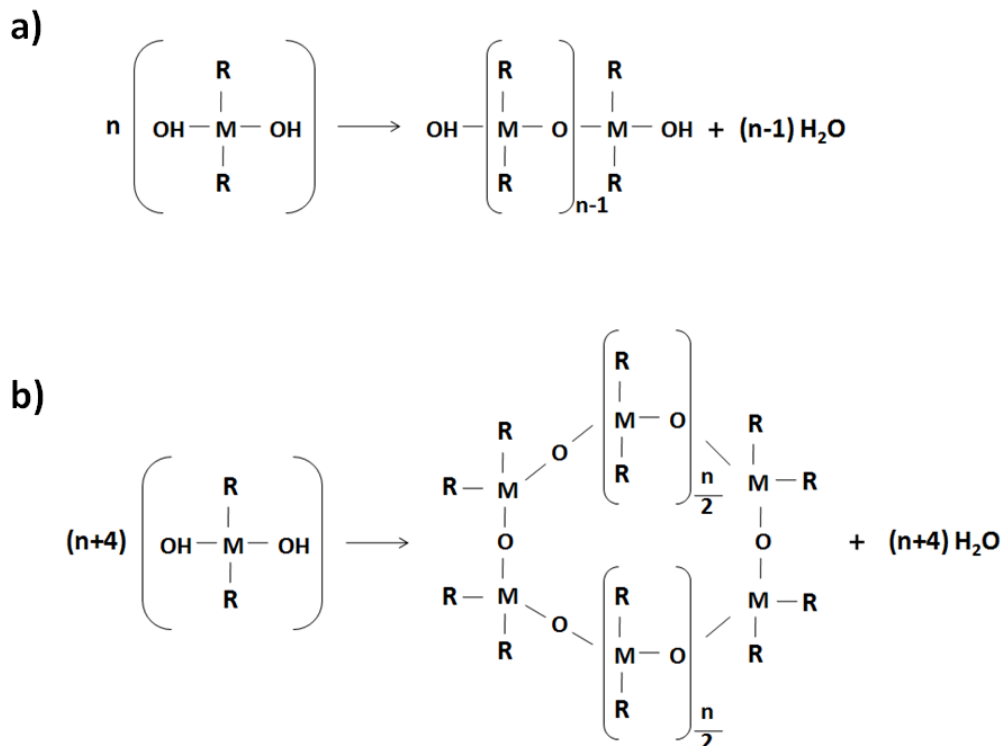


Hidrólise alcoólica - liberando álcool



Este tipo de reação pode continuar pela junção dos monômeros de forma a construir grandes cadeias e/ou anéis (Figura 6). O número de ligações que um monômero pode formar é chamado de funcionalidade (*f*), geralmente um monômero óxido (como o TiO₂) apresenta *f*= 2, *f*= 3 ou *f*= 4.

Figura 6 – Formação de: (a) cadeias e, (b) anéis por monômero bifuncional ($f=2$).



Fonte: Adaptado de (BRINKER e SCHERER, 1990).

Caso a unidade monomérica presente seja polifuncional ($f > 2$), as cadeias podem se juntar pela formação de ligações cruzadas, para formar uma grande estrutura (rede) tridimensional (Figura 7), através de um processo de polimerização (policondensação) (BRINKER e SCHERER, 1990).

As reações de hidrólise e condensação formam núcleos de partículas primárias na fase sol que irão se desenvolver em agregados de partículas na fase gel. Assim, a estrutura tridimensional apresenta propriedades determinadas pelo tamanho das partículas e extensão das ligações cruzadas formadas entre as partículas, durante o processo de gelificação. Deste modo, se as reações de hidrólise e policondensação forem alteradas, pode-se originar variações significativas na morfologia do gel hidratado e consequentemente nas características do material final (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006).

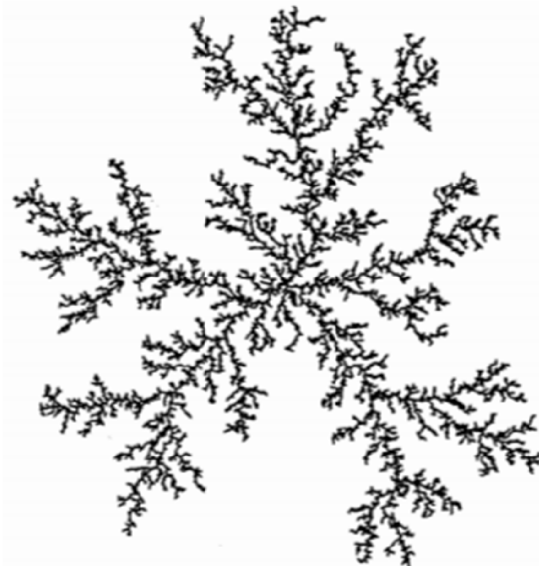
Após completa formação, o gel adquire uma estrutura porosa e tridimensional, de forma que muitos subprodutos das reações anteriores são adsorvidos nos poros internos. Assim, é comum submeter a fase gel a um processo de secagem, no qual os subprodutos mais voláteis são removidos resultando em um óxido ainda hidratado e contendo impurezas, denominado "xerogel". Esta etapa requer um controle minucioso para que não haja a

cristalização prematura do material e consequente perda da porosidade, o que pode comprometer a morfologia.

Após o processo de secagem se faz necessária a realização de um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas (calcinação), para que a água e os resíduos orgânicos não voláteis sejam removidos da estrutura do xerogel, dando origem ao óxido cristalino.

No caso do TiO_2 , a cristalização deve ter início após a completa remoção dos subprodutos, e para isso, se faz necessário um controle de temperatura em rampas de aquecimento adequadas. A remoção dos subprodutos do xerogel ocorre geralmente entre 200 e 250°C, provocando a formação de um óxido amorfo que será posteriormente cristalizado a temperaturas mais elevadas. A temperatura e a atmosfera durante o processo de calcinação influenciam significativamente na morfologia final do material e na relação entre as fases componentes (CAMARGO, 2005; ARAÚJO, 2006; SANTOS, 2010).

Figura 7 – Esquema representando o crescimento de uma rede polimérica a partir de um monômero polifuncional ($f > 2$).



Fonte: Adaptado de (BRINKER e SCHERER, 1990).

2.8. Hipótese motivadora do trabalho

Pelo fato de o TiO_2 apresentar mudança de fase anatase $\rightarrow$ rutilo em temperaturas próximas a 600 °C, alguns processos de modificação ou até mesmo aplicação, ficam restritos a temperaturas abaixo desta. Além disso, tratamentos térmicos em altas temperaturas geralmente diminuem consideravelmente a área específica de superfície deste tipo de material (YASIR et al., 2001).

A obtenção de um material com boa estabilidade de fase pelo método sol-gel pode ser interessante até mesmo para outros processos de obtenção do TiO_2 , como é o caso do método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini.

Quando o TiO_2 é obtido pelo método Pechini mesmo em temperaturas consideravelmente baixas, como até 500 °C, por exemplo, ocorre o aparecimento da fase rutilo (RIBEIRO et al., 2010; ^bRIBEIRO et al., 2012; RONCONI e PEREIRA, 2001). Esse fato pode estar diretamente ligado à grande quantidade de matéria orgânica proveniente da síntese, que sofre combustão durante o tratamento térmico. A estabilização da fase anatase do TiO_2 pode ser de grande importância para este método.

Alguns trabalhos conseguiram boa estabilidade térmica da fase anatase do TiO_2 dopado com Si, enquanto outros trabalhos conseguiram esse efeito utilizando o Zr como dopante (WANG et al., 2004; HE et al., 2010; ESTRUGA et al., 2010; ZHANG et al., 2010; ^aRIBEIRO et al., 2012). Entretanto, o raio iônico do Si^{4+} apresenta um valor de 0,400 Å, menor que o raio iônico do Ti^{4+} , que é de 0,605 Å (SHANNON, 1976). Essa diferença provoca distorções na rede cristalina, no sentido da contração e gera materiais com menor cristalinidade que o TiO_2 puro. Já o raio iônico do Zr^{4+} apresenta um valor de 0,720 Å, maior que o raio iônico do Ti^{4+} , provocando distorções no sentido da expansão da rede cristalina, gerando também materiais com menor cristalinidade que o TiO_2 puro. Todos esses valores de raio iônico são referentes aos cátions hexacoordenados, como ocorre com o Ti^{4+} na rede cristalina do TiO_2 (SHANNON, 1976; SANTOS, 2010; NEPPOLIAN et al., 2007; ^aRIBEIRO et al., 2012).

Diante do exposto aqui, surge a seguinte questão: *Como os dois efeitos são inversos, seria possível juntar os dopantes, Zr e Si, para estabilizar a fase anatase do TiO_2 em altas temperaturas, sem causar grandes distorções na rede cristalina?*

A resposta para essa questão pode estar no fato de que o problema da distorção cristalina pode ser minimizado através da mistura desses dois dopantes, em uma razão cujo raio iônico médio ponderado seja mais próximo ao raio iônico do Ti^{4+} . Ou seja, 3 íons Zr^{4+} para cada Si^{4+} proporciona um raio iônico médio ponderado de 0,640 Å, que é mais próximo ao raio do Ti^{4+} que os raios dos íons Zr^{4+} e Si^{4+} sozinhos.

Outro ponto importante, é saber como esses dopantes podem influenciar nas propriedades ópticas e fotônicas, além da área superficial do TiO_2 . Pois, por menores que sejam as distorções na rede cristalina, o crescimento dos cristais geralmente é afetado, gerando um maior número de pequenos cristais, o que resulta em uma maior área superficial.

Além disso, a dopagem com diferentes cátions ocasiona o surgimento de defeitos pontuais, podendo com isso, afetar a coloração ou até mesmo os valores de band gap dos materiais.

Vale destacar ainda que vários trabalhos revelam também que ao modificar o TiO_2 com alguns elementos, a atividade fotocatalítica melhora, porém ocorre a desestabilização da fase anatase. Dentre esses modificadores encontram-se o cobalto (BARAKAT et al., 2005), cromo (PENG et al., 2012; PAWAR et al., 2012; KOH et al., 2015), estanho (LI e ZENG, 2007; CAO et al., 2009; FUG et al., 2014), ferro (LUU et al., 2010; QAMARA et al., 2014), manganês (ARROYO et al., 2002), rutênio (ELSALAMONY e MAHMOUD, 2017), vanádio (ZHOU et al., 2010; KHATUN et al., 2017) e ítrio (CHANDIRAN et al., 2011). Dessa forma, a estabilização da fase anatase do TiO_2 pode ir além do âmbito da temperatura, ou seja, pode-se utilizar a estabilização desta fase com Zr e Si para se obter uma matriz que possa ser usada para a inserção desses modificadores conhecidos por desestabilizar a fase anatase.

É neste contexto que este trabalho se insere, visando obter um material versátil, que possa ser aplicado mesmo em condições adversas, nas quais geralmente a transição de anatase a rutilo seja favorecida.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos materiais particulados a base de dióxido de titânio modificado com silício e zircônio e verificar a influência desses dopantes na estabilização de fase, propriedades térmicas, propriedades estruturais e fotocatalíticas do TiO_2 .

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar materiais particulados de TiO_2 puro e modificados com 6 % (mol/mol) de Si e Zr pelo método Sol-Gel com diferentes razões molares de Zr:Si (1:1, 1:3 e 3:1);
- Calcinar os materiais obtidos nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C;
- Caracterizar os materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV; Espectroscopia de Energia Dispersiva, EDS; Termogravimetria e Termogravimetria Derivada, TG/DTG; Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC; Difratometria de Raios X, DRX; Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis, ERD/UV-Vis e Espectroscopia de Espalhamento Raman;
- Realizar ensaios fotocatalíticos com os materiais obtidos utilizando a espectroscopia UV-Vis como ferramenta de verificação da velocidade de descoloração do corante azul de metileno;
- Verificar a influência da dopagem com Si e Zr na estabilidade térmica, nas propriedades estruturais e fotocatalíticas do TiO_2 .
- Verificar a influência da razão Si:Zr e da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais (cristalização) e fotocatalíticas do TiO_2 .

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos materiais

Os catalisadores foram preparados pelo método Sol-Gel em multi-etapa segundo a metodologia adaptada do trabalho de GAO e seus colaboradores (2010), a partir de reagentes químicos metalo-orgânicos, tanto para a matriz como para os dopantes (GAO et al., 2010).

4.1.1. Reagentes utilizados na síntese

- Isopropóxido de titânio (IV) (97%) – Sigma Aldrich;
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (98%) – Sigma Aldrich;
- Tetrapropóxido de zircônio (70%) – Sigma Aldrich;
- Álcool etílico absoluto PA (99,8%) – Vetec;
- Ácido acético glacial (99,7%) – F. Maia;
- Ácido nítrico (65%) – Sigma Aldrich;
- Água destilada ultra-pura

4.1.2. Metodologia de síntese

Em um béquer de 150 mL, foi adicionado o ácido acético glacial (99,7%) em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) sob agitação branda. Em seguida o isopropóxido de titânio IV foi adicionado ao meio em fluxo contínuo. Nesta etapa, o ácido acético age como agente complexante, controlando o processo de hidrólise do íon Ti(IV), sendo utilizada a razão molar ácido acético/isopropóxido de titânio 4:1. Por se tratar de uma reação exotérmica, ocorre o aquecimento do meio, sendo necessário aguardar um intervalo de tempo (aproximadamente 5 min) para o sistema retornar à temperatura ambiente e completar a homogeneização da mistura antes de proceder com a adição do solvente. O álcool etílico (PA), que atua como solvente, foi então adicionado (sendo o volume deste igual ao somatório dos volumes de todos os outros componentes líquidos da mistura), permanecendo sob agitação por 1 h. Após este intervalo de tempo, foi realizada a adição dos precursores dos dopantes TEOS e Tetrapropóxido de zircônio (IV) (somente para os materiais modificados), de forma a se obter materiais contendo uma razão Ti:(Zr + Si) de 94:6. Ou seja, os óxidos modificados são do tipo $\text{Ti}_{0,94}(\text{Zr}+\text{Si})_{0,06}\text{O}_2$. Porém, a razão entre os elementos Zr e Si foi variada da seguinte forma: Zr:Si = 1:1, Zr:Si = 1:3 e Zr:Si = 3:1. Foram então preparados os catalisadores: TiO_2 , $\text{Ti}_{0,940}\text{Zr}_{0,030}\text{Si}_{0,030}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0,940}\text{Zr}_{0,015}\text{Si}_{0,045}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0,940}\text{Zr}_{0,045}\text{Si}_{0,015}\text{O}_2$.

Após a homogeneização dos dopantes por um período de 10 minutos, foi realizada a adição de 1 mL de ácido nítrico concentrado (65%) ao sistema, seguido de homogeneização por 50 minutos e adição da água destilada em razão molar de 5:1 água/metá, permanecendo então sob agitação por mais 1 h. Neste ponto obtém-se o Sol, que é deixado em descanso por 24 h para a ocorrência do processo de gelificação, obtendo-se a fase Gel. O Gel foi então seco em estufa a 100 °C por 24 h, obtendo-se o xerogel, que foi triturado em almofariz e calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. O fluxograma da Figura 8 mostra os passos seguidos na síntese para uma melhor visualização. Para uma melhor comodidade os materiais obtidos foram nomeados de acordo com sua composição e razão entre os dopantes, como mostra a Tabela 3.

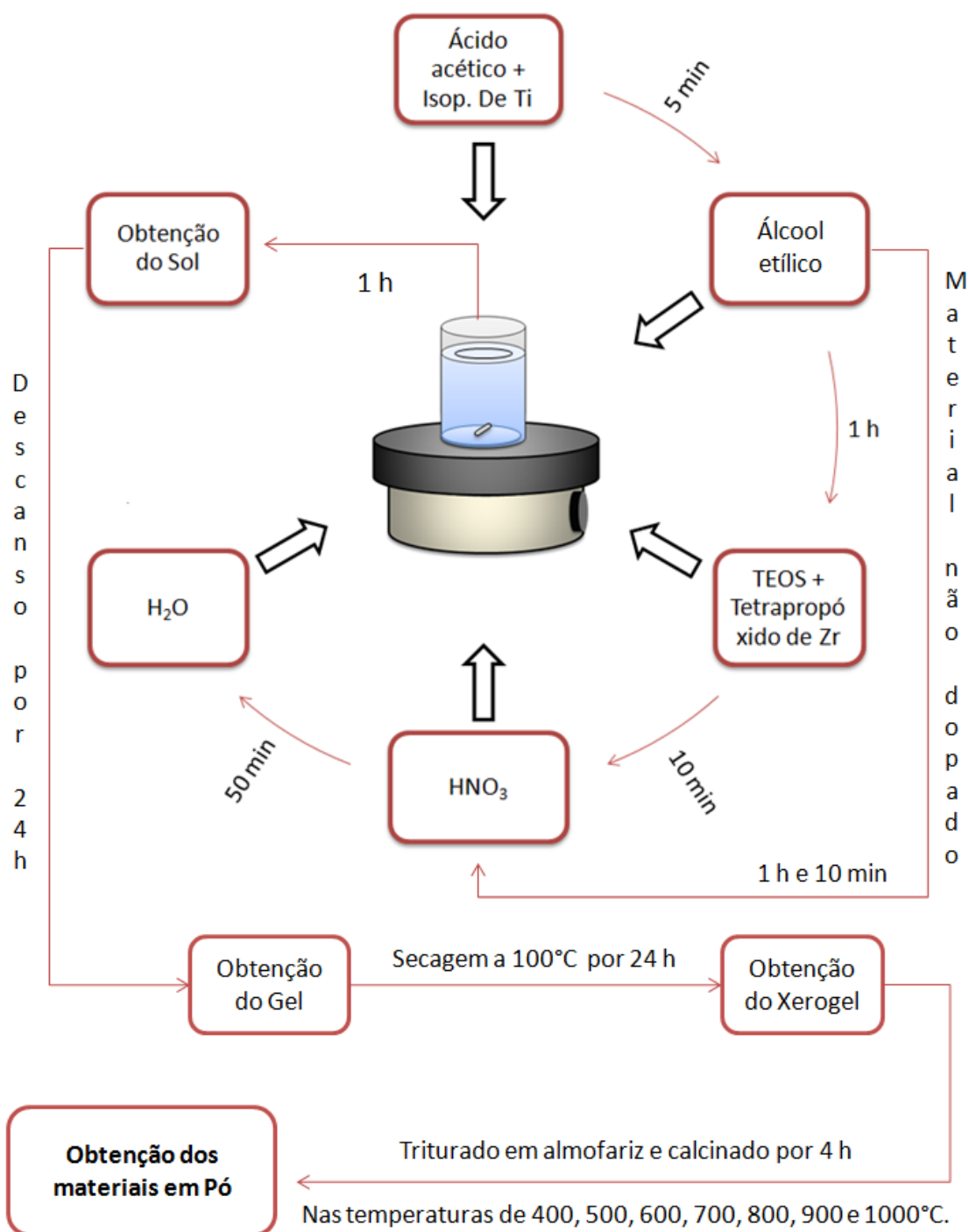
Tabela 3 – Siglas representando os catalisadores de acordo com a composição e razão entre os dopantes.

Razão Zr:Si	Catalisadores	Siglas
Puro	TiO ₂	TiO ₂
1:1	Ti _{0,940} Zr _{0,030} Si _{0,030} O ₂	TZS
1:3	Ti _{0,940} Zr _{0,015} Si _{0,045} O ₂	TZS ₃
3:1	Ti _{0,940} Zr _{0,045} Si _{0,015} O ₂	TZ ₃ S

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 – Fluxograma representando a sequência das adições dos reagentes precursores da síntese e sequência de etapas seguidas até a obtenção dos materiais cerâmicos na forma de pó.

Obtenção dos Materiais via Sol-Gel



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Caracterização dos materiais

Para a verificação da estrutura e propriedades, os materiais obtidos foram submetidos às caracterizações por TG/DTG, DSC, DRX, ERD/UV-Vis, MEV-EDS, Espectroscopia de Espalhamento Raman, além de teste fotocatalítico.

4.2.1. Obtenção das curvas de DSC e TG/DTG

As análises de DSC foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores, através da ocorrência de possíveis eventos ligados à transição de fase anatase → rutilo e à oxidação dos catalisadores sintetizados.

As análises de TG/DTG foram realizadas para avaliar a oxidação térmica dos precursores de síntese dos materiais na fase xerogel, confirmar se a calcinação a partir de 400 °C já seria efetiva na eliminação dos orgânicos provenientes desses precursores, além de confirmar a estabilidade térmica.

As curvas TG/DTG para a fase xerogel dos materiais foram obtidas em um equipamento TGA - Q50, da TA Instruments, pertencente ao laboratório LP3 do INQUI - UFMS, Campo Grande - MS. Para estas análises foram utilizados cadinhos de platina, em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 60 mL min⁻¹. O aquecimento foi realizado em razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 900 °C.

As curvas de DSC e TG/DTG para os materiais pré calcinados a 400 °C, foram obtidas em um equipamento simultâneo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch do Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais – MULTILAM do INFI - UFMS, Campo Grande - MS. Para estas análises, as amostras foram acondicionadas em cadinhos de platina, em atmosfera oxidante de ar sintético com uma vazão de 100 mL min⁻¹. O aquecimento foi realizado em uma razão de 5 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente (por volta de 25 °C) até 1300 °C.

4.2.2. Obtenção dos difratogramas de DRX e refinamento Rietveld

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento X'Pert PRO MPD da PAN analytical, com radiação K α do Cu, filtro de Ni, suporte de amostra tipo spinning com 0,5 rotações por segundo e detector PIXCEL Cellerator. Foi utilizado intervalo de coleta de 10 a 90° (2 θ) com varredura a 1° (2 θ) min⁻¹. Este equipamento pertence ao LARX - Laboratórios de Análises por Técnicas de Raios X da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP), unidade da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da Universidade Estadual de Londrina, sob coordenação do professor Alexandre Urbano. Essas análises foram

refinadas pelo método de Rietveld, utilizando o programa DBWS-9807 e os dados disponíveis no banco de padrões de difração ICDD para as fases identificadas nas amostras de TiO₂ (STROPA et al., 2015).

4.2.3. Obtenção das curvas de ERD

Essa técnica permite avaliar como o tratamento térmico, a presença dos dopantes e as diferentes razões entre eles, podem ou não, influenciar nas propriedades ópticas do material.

Os dados de reflectância difusa R foram obtidos em um espectrômetro UV-Vis Lambda 650 S da Perkin Elmer, com sistema acoplado para sólidos, de responsabilidade do professor Gleison Casagrande e pertencente ao laboratório de pesquisa LP6 do INQUI - UFMS. A faixa de comprimentos de onda analisada foi de 250 a 800 nm.

Para calcular os valores de energia de band gap dos materiais semicondutores obtidos na forma de pó (particulados), os dados de espectroscopia de reflectância difusa foram convertidos em valores de absorbância através da função $F(R)$ de Kubelka-Munk (Equação 4) (LI et al., 2007; GEORGE et al., 2011; SUBASH et al., 2013).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

Um gráfico obtido de $[F(R) h\nu]^{\frac{1}{2}}$ contra $h\nu$ fornece o valor da energia de band gap E_g , para o semicondutor pela extrapolação da regressão linear da tangente à borda de absorbância, tomando-se o valor da interseção desta com o eixo X, para o valor de Y = 0.

Os valores de $h\nu$ foram obtidos pela conversão dos valores de comprimentos de onda em valores de energia, através da Equação 2, adotando-se a constante de Planck (h) em eV s, a velocidade da luz (c) em nm s⁻¹ e o comprimento de onda (λ) em nm.

4.2.4. Obtenção das análises de MEV e EDS

As amostras dos materiais foram submetidas à técnica de MEV para verificar possíveis influências da adição dos dopantes, bem como das diferentes razões entre os mesmos na morfologia da superfície dos materiais obtidos, bem como na distribuição dos tamanhos de partículas. A técnica de EDS foi realizada nos catalisadores para verificar sua composição química, além de confirmar a presença dos dopantes na matriz de TiO₂.

As análises de MEV e EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380LV, pertencente ao instituto de física INFI - UFMS. As amostras

foram colocadas sobre fitas de carbono e depois metalizadas com ouro por “*sputtering*” (evaporação de alto vácuo) e então submetidas à análise. A ampliação das imagens foi realizada com aumentos de 50.000 vezes.

4.2.5. Obtenção dos espectros de espalhamento Raman

Os dados obtidos por esta técnica geralmente são complementares à técnica de DRX na elucidação estrutural de materiais cerâmicos (NOGUEIRA, 2014).

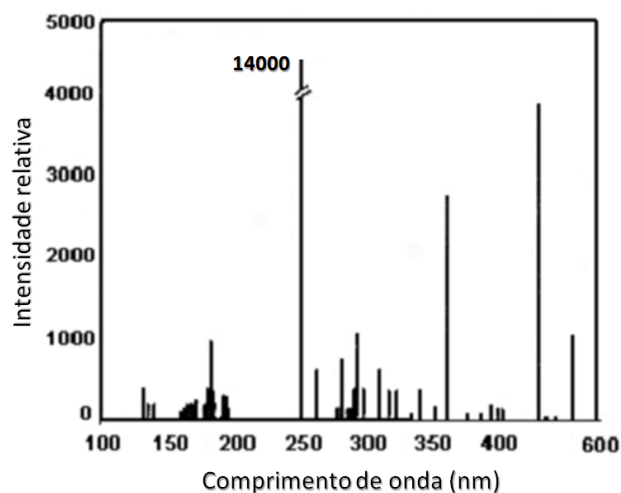
Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em equipamento de micro Raman composto por uma fonte de laser de estado sólido da marca B&W Tek Inc., modelo BWN-532-50E, operando em 532 nm e com potência máxima de 80 mW. Um microscópio de vídeo da marca B&W Tek Inc., modelo BAC151A, foi utilizado para focalizar o feixe nas amostras. O espalhamento Raman foi coletado por uma sonda (probe) de fibra óptica da marca B&W Tek Inc., modelo BAC100-532, e conduzida a um monocromador modelo Shamrock SR-500i-A-R, da marca Andor Technology Ltd. A detecção dos espectros foi feita através de uma câmera CCD modelo iDus DU420A BR-DD, da marca Andor Technology Ltd., refrigerada à -70°C. As amostras foram analisadas no intervalo de número de onda de 100 a 1000 cm^{-1} . Este equipamento pertence ao Laboratório de Pesquisa em Materiais da UEMS, unidade de Dourados, sob coordenação do professor Rony Gonçalves de Oliveira.

4.2.6. Testes fotocatalíticos para os materiais

Os materiais foram submetidos a testes fotocatalíticos para avaliar o potencial dos mesmos em degradar compostos orgânicos presentes em meio aquoso. Estes testes foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados de Naviraí - LIMAN localizado na UEMS de Naviraí, coordenado pelo professor Alberto Adriano Cavalheiro. Para tais testes foi adotado o corante azul de metileno (AM) como modelo de substância poluente a ser degradada (CHIN et al, 2010; ZHANG et al., 2012). O AM apresenta absorção óptica bem definida e intensa, o que permite um fácil monitoramento de sua concentração. Foram utilizados 250 mL de uma solução de AM com uma concentração de 40 mg L^{-1} ($1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). A solução de AM foi acondicionada em um frasco tipo béquer com capacidade de 500 mL. A concentração de catalisador utilizada nos ensaios foi de 0,5 g L^{-1} (STROPA, 2013; STROPA et al., 2015). Para os testes fotocatalíticos foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 125W (MT31212 da Empalux) sem o bulbo protetor, como fonte de radiação (SILVA, 2007). Lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão sem o bulbo protetor são conhecidas por emitir linhas espectrais de alta intensidade na região do

UV, principalmente na região do UVC (253,7 nm) e UVA (365 nm), mas também emite linhas de menor intensidade na região do UVB (Figura 9) (STÜLP e DE CARVALHO, 2015). A lâmpada foi acondicionada dentro de um tubo de quartzo com encamisamento, que permite a circulação de água a fim de controlar a temperatura (em aproximadamente 30 °C) através de um banho termostaticado da Marconi modelo MA – 184.

Figura 9 – Espectro de emissão típico de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão sem o bulbo protetor.



Fonte: Adaptado de (STÜLP e DE CARVALHO, 2015).

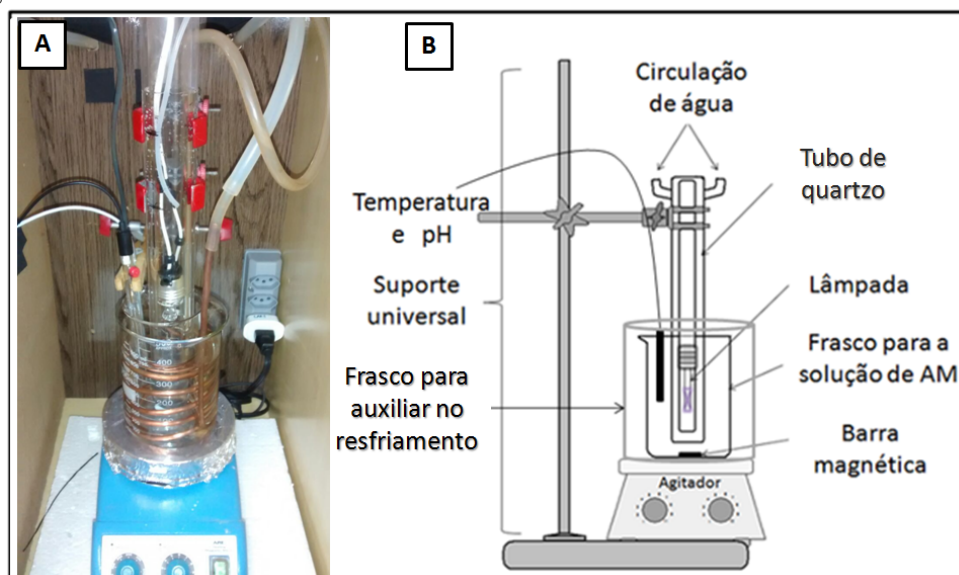
Durante todo o procedimento o pH e a temperatura da solução de AM foram monitorados através de um medidor de pH, acoplado ao reator. A intensidade da radiação também foi monitorada mediante um radiômetro modelo UV-400 da ICEL - Manaus, que monitora os raios UVA e UVB no intervalo de 290nm - 390 nm. As medidas de intensidade da radiação foram tomadas antes e depois de cada experimento. O reator foi montado em um ambiente fechado (caixa de madeira), de forma a evitar qualquer influência externa sobre os experimentos. A Figura 10 apresenta um esquema que representa os componentes e a montagem do reator utilizado.

A solução de AM foi adicionada ao reator mantendo-se sob agitação constante mediante agitador magnético em aproximadamente 300 rpm. Após atingido o equilíbrio térmico retirou-se uma alíquota de 2,0 mL, denominada Pré, então (para os experimentos de fotocatalise), o catalisador foi adicionado ao sistema, que permaneceu sob agitação sem a presença de luz durante 30 min, de modo a obter o equilíbrio de adsorção. Passado o período de adsorção (30 min), coletou-se a segunda alíquota denominada T₀ (no tempo 0), acendeu-se a lâmpada e iniciou-se as coletas das demais alíquotas nos tempos: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70,

80 e 90 min. Os ensaios de fotocatalise foram repetidos de forma rigorosamente idêntica para todos os materiais testados.

Para avaliar a influência da radiação UV sobre o AM na ausência dos catalisadores, foi realizado o experimento de fotólise. Esse ensaio foi conduzido respeitando-se os mesmos passos e intervalos de tempo dos ensaios de fotocatalise, com exceção da adição de qualquer material.

Figura 10 – A) Imagem real do reator utilizado; B) Esquema representando os componentes e a montagem do reator.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6.a Análise da degradação do AM com os materiais

O processo de descoloração do AM foi monitorado pela técnica de espectrometria na região do UV-Vis, em um espectrofotômetro Cary 50 da Varian, pertencente ao laboratório de pesquisa 3 da UEMS - Naviraí.

As análises foram conduzidas no modo varredura, em um intervalo de comprimentos de onda de 400 a 800 nm, utilizando células (cubetas) de vidro com caminho óptico de 1 cm.

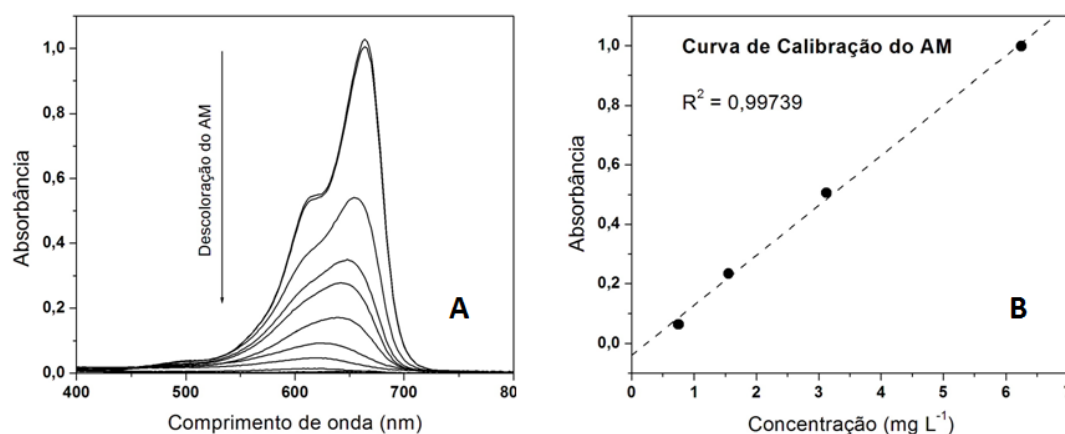
O corante AM apresenta excelente absorbância na região visível do espectro eletromagnético, com valor máximo em 664 nm de comprimento de onda (Figura 11 A). Essa característica permite o fácil monitoramento de sua concentração através da medida da absorbância pela técnica de espectrofotometria UV-Vis, pois essa relação obedece à lei de Lambert - Beer (Equação 5).

A Figura 11 B mostra a dependência linear entre a concentração e a absorbância apresentada pela curva de calibração obtida para o corante AM.

$$A = abc \quad (5)$$

Em que A é a absorbância, a é a absortividade, b é o comprimento do caminho óptico e C é a concentração da amostra.

Figura 11 – (A) Diminuição da absorbância do AM devido à diminuição da coloração. (B) Curva de calibração mostrando a relação linear entre a concentração e a absorbância para o corante AM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o monitoramento da descoloração do azul de metileno, devido à atividade fotocatalítica, os valores de absorbância foram normalizados na forma de descoloração relativa (A/A_0) e plotados contra os tempos de coleta, a partir da absorbância inicial (A_0).

A cinética de degradação do corante AM foi investigada através da lei de Langmuir - Hinshelwood integrada, para uma reação de primeira ordem, representada pela Equação 6 (AYOUB et al., 2017).

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt \quad (6)$$

Em que k é a constante cinética e t é o tempo.

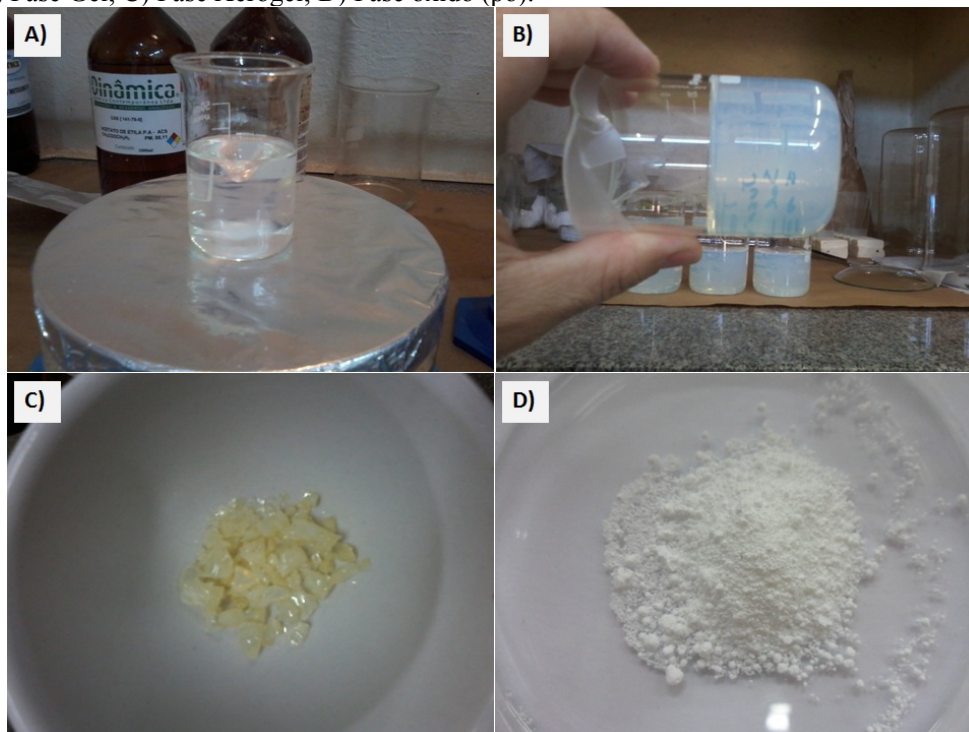
De acordo com esta lei, apenas para uma reação de primeira ordem é possível obter uma reta em um gráfico de $\ln(A_0/A)$ contra o tempo, cuja inclinação resulta no valor de k (LIBERATTI et al., 2014). Esta equação nos permite também obter o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada reação considerada de 1ª ordem, que é o tempo necessário para atingir 50% de descoloração do AM.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados e observações referentes à síntese dos materiais

Os materiais obtidos apresentaram aparência semelhante em cada uma das etapas seguidas durante a síntese pelo método Sol-Gel (Figura 12). Pode-se verificar que a fase Sol obtida apresentou um aspecto de fluido transparente (Figura 12 A). Após o processo de gelificação, os materiais perdem a transparência, adquirindo uma coloração esbranquiçada, além da alta viscosidade, cuja consistência impede o escoamento (Figura 12 B). Ao passar pelo processo de secagem o Gel perde volume, convertendo-se em xerogel, com aparência semelhante a fragmentos de material vítreo (Figura 12 C). Depois de triturado e calcinado, todos os materiais obtidos apresentaram aspecto visivelmente particulado (pó) e de coloração branca (Figura 12 D). Os materiais dopados apresentaram volume consideravelmente superior ao material TiO_2 puro, para uma mesma massa de substância, independentemente da temperatura de calcinação.

Figura 12 – Aspectos dos materiais em cada uma das etapas de síntese pelo método Sol-Gel: A) Fase Sol; B) Fase Gel; C) Fase Xerogel; D) Fase óxido (pó).

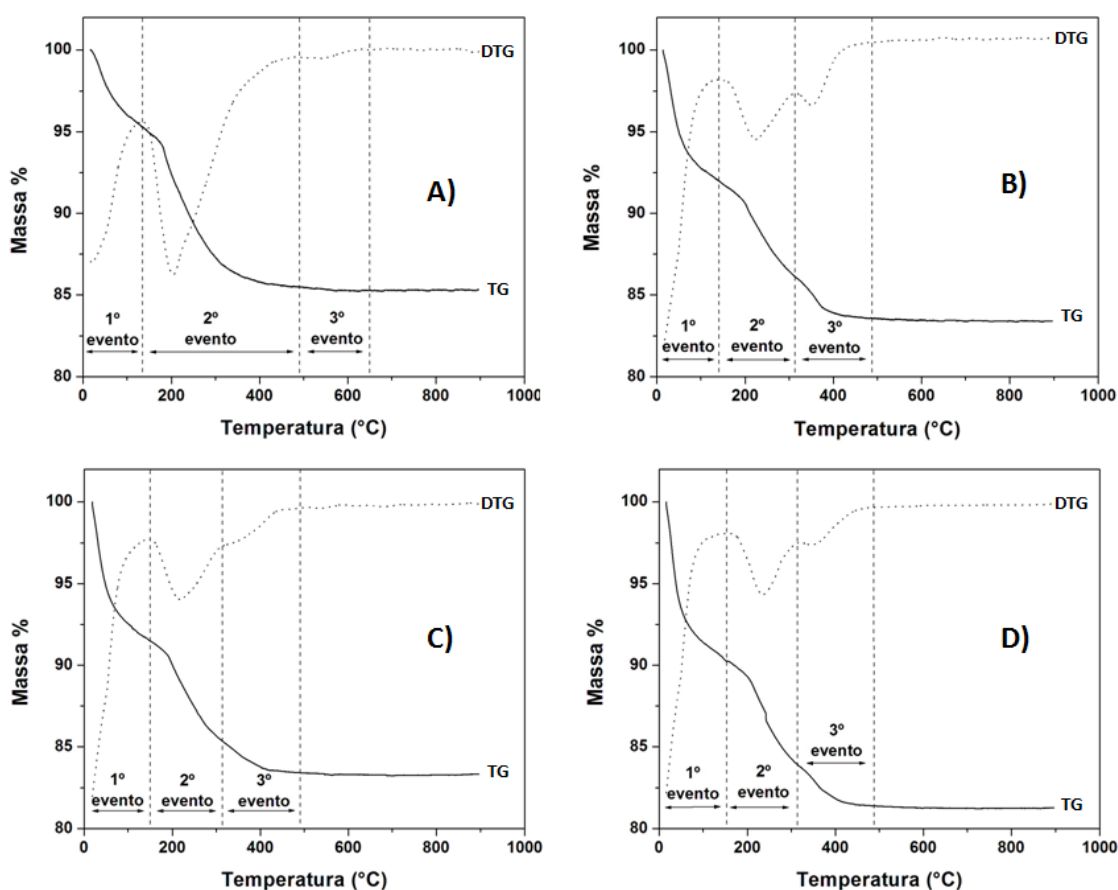


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. Análise das curvas de TG/DTG e DSC para os materiais

A Figura 13 apresenta as curvas TG/DTG para a fase xerogel dos materiais obtidos. A perda de massa observada para todos os materiais, refere-se à decomposição dos precursores de síntese. Após perder os constituintes dos precursores a curva assume um comportamento constante, indicando a obtenção dos óxidos cerâmicos limpos, livres de umidade e matéria orgânica.

Figura 13 – Curvas TG/DTG para a fase xerogel dos catalisadores: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A decomposição térmica dos precursores do material TiO_2 aparentemente ocorre em duas etapas, como mostra a curva DTG. A primeira etapa ocorre desde o início da curva até aproximadamente 135 °C, sendo referente à perda de moléculas de água. A segunda etapa que ocorre de 135 °C até aproximadamente 490 °C se refere à decomposição dos grupos nitrato e

também da matéria orgânica proveniente do ácido acético e do alcóxido precursor do Ti (LEONEL, 2010).

É possível observar ainda, pelas curvas TG, que há um terceiro evento ocorrendo discretamente entre aproximadamente 490 e 650 °C. Neste caso, a perda de massa envolvida é extremamente pequena (cerca de 0,20 %) em relação à massa total perdida durante a análise, impedindo uma melhor definição da curva obtida. Porém, esse evento discreto pode estar ligado a um eventual reordenamento cristalino referente a uma possível transição de fase.

Para os materiais dopados, a decomposição dos precursores de síntese ocorre em três etapas, sendo as duas primeiras referentes aos mesmos eventos apresentados no TiO₂ puro, e uma terceira etapa que ocorre aproximadamente entre 300 e 450 °C. Este último evento se refere provavelmente aos alcóxidos precursores dos dopantes Zr e Si. Na Tabela 4 encontram-se os intervalos de temperatura em que cada evento ocorre e os valores de perda de massa para a fase xerogel de todos os materiais, além do resíduo final.

O término do último evento para todas as curvas encontra-se próximo a 490 °C, indicando que mesmo quando calcinados a 400 °C, os materiais ainda apresentam uma quantidade de matéria orgânica, proveniente dos precursores de síntese. Porém, os valores encontrados são relativamente baixos, chegando a aproximadamente 0,47; 0,49; 0,44 e 0,56 % para os materiais TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S respectivamente. Pode-se considerar então, que a calcinação a 400 °C por 4 horas é suficiente para eliminar os precursores de síntese.

Tabela 4 – Valores de resíduo, intervalos de temperatura e valores de perda de massa observados para as etapas envolvidas na decomposição dos precursores de síntese da fase xerogel dos catalisadores: (A) TiO₂, (B) TZS, (C) TZS₃ e, (D) TZ₃S.

Material	Primeira etapa		Segunda etapa		Terceira etapa		Resíduo (%)
	Intervalo (°C)	Perda (%)	Intervalo (°C)	Perda (%)	Intervalo (°C)	Perda (%)	
TiO₂	17 - 135	4,68	135 - 490	10,03	490 - 650	0,20	85,30
TZS	15 - 140	8,19	140 - 312	5,64	311 - 490	2,76	83,40
TZS₃	19 - 149	8,49	149 - 313	6,16	313 - 490	2,03	83,33
TZ₃S	16 - 152	9,72	152 - 315	6,42	315 - 490	2,56	81,28

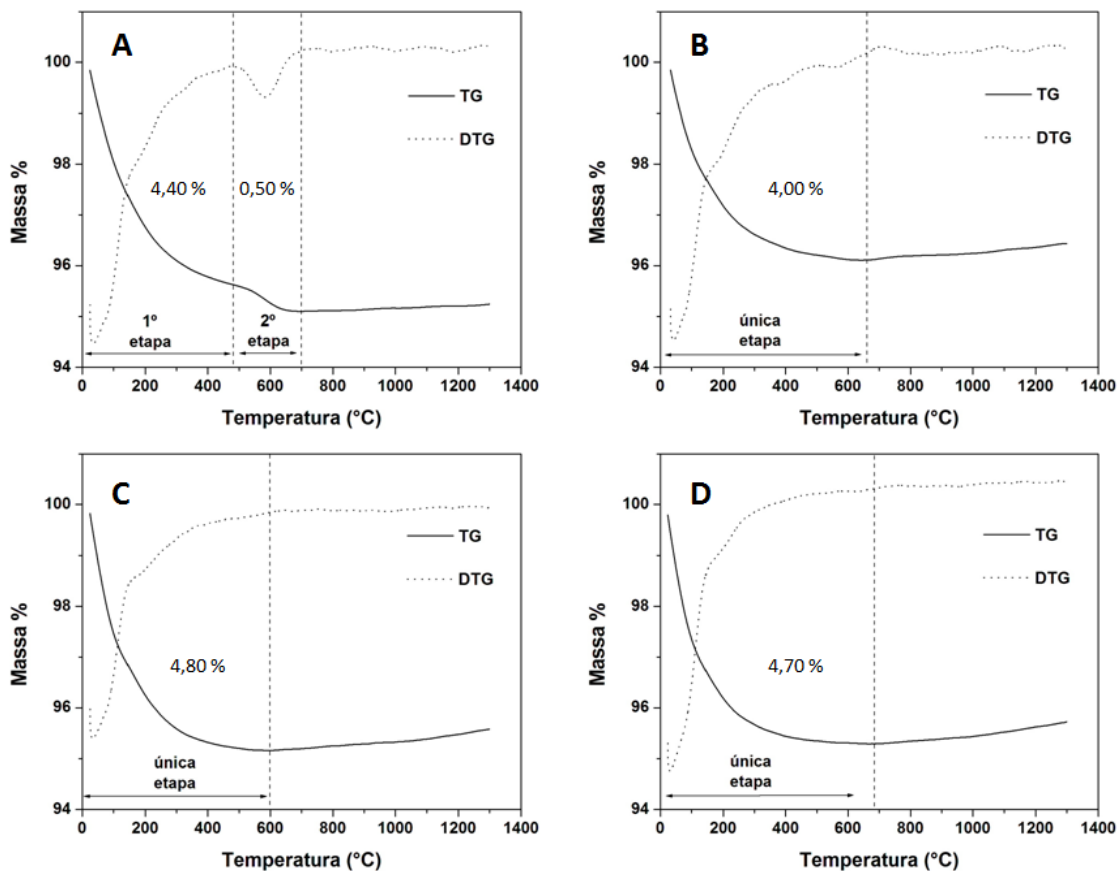
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 14 apresenta as curvas TG/DTG para todos os materiais obtidos, previamente tratados a 400 °C por 4 h. Note que todos os materiais apresentam diminuição da massa desde o início do aquecimento (por volta de 25 °C) até aproximadamente 600 - 700 °C, voltando a aumentar de forma bem discreta a partir deste intervalo até o final do aquecimento (1300 °C).

Tendo em vista que todos os materiais já haviam passado pelo processo de tratamento térmico a 400 °C por um período de 4h, essa perda de massa pode ser atribuída a gases atmosféricos e umidade, adsorvidos no período de estocagem dos materiais entre o momento da síntese e a realização das análises.

É possível verificar que as curvas para os catalisadores modificados apresentam perfil semelhante, com perda de massa uniforme em uma única etapa que se inicia próximo a 25 °C e estende até aproximadamente entre 600 e 700 °C. Essas perdas de massa são de aproximadamente 4,00; 4,80 e 4,70% para os materiais TZS, TZS₃ e TZ₃S, respectivamente.

Figura 14 – Curvas TG/DTG para os materiais: (A) TiO₂, (B) TZS, (C) TZS₃ e, (D) TZ₃S, previamente tratador a 400 °C por 4 h.



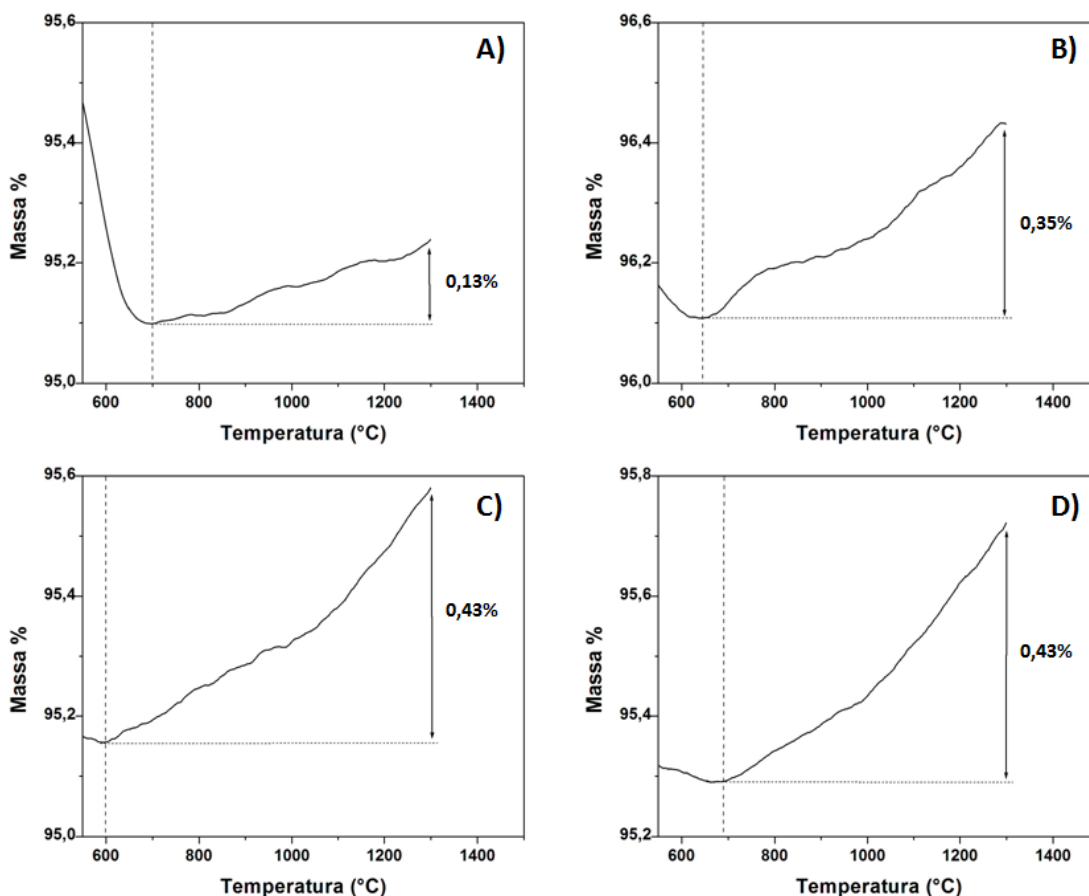
Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva TG para o material TiO₂ apresenta um perfil diferente das demais, ou seja, a perda de massa ocorre em duas etapas bem definidas. A primeira etapa acontece desde o início da curva, até a temperatura de aproximadamente 490 °C, referente a uma perda de

massa de aproximadamente 4,40 %. A segunda etapa ocorre aproximadamente entre 490 e 700 °C, com perda de massa de aproximadamente 0,50%. Note que este segundo evento confirma o terceiro evento mostrado na curva TG referente à decomposição térmica da fase xerogel do TiO_2 (Figura 13 A). Considerando que o TiO_2 submetido ao pré-tratamento térmico a 400 °C por 4h, encontra-se praticamente livre dos precursores de síntese, o evento neste caso, se torna mais evidente.

O ganho de massa que se inicia no intervalo aproximado de 600 - 700 °C e se estende até o final do aquecimento (1300 °C), assume os valores de 0,13; 0,35; 0,43 e 0,43% para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S , respectivamente (Figura 15).

Figura 15 – Curvas TG ampliadas, revelando o ganho de massa referente à incorporação de oxigênio para os catalisadores: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S .



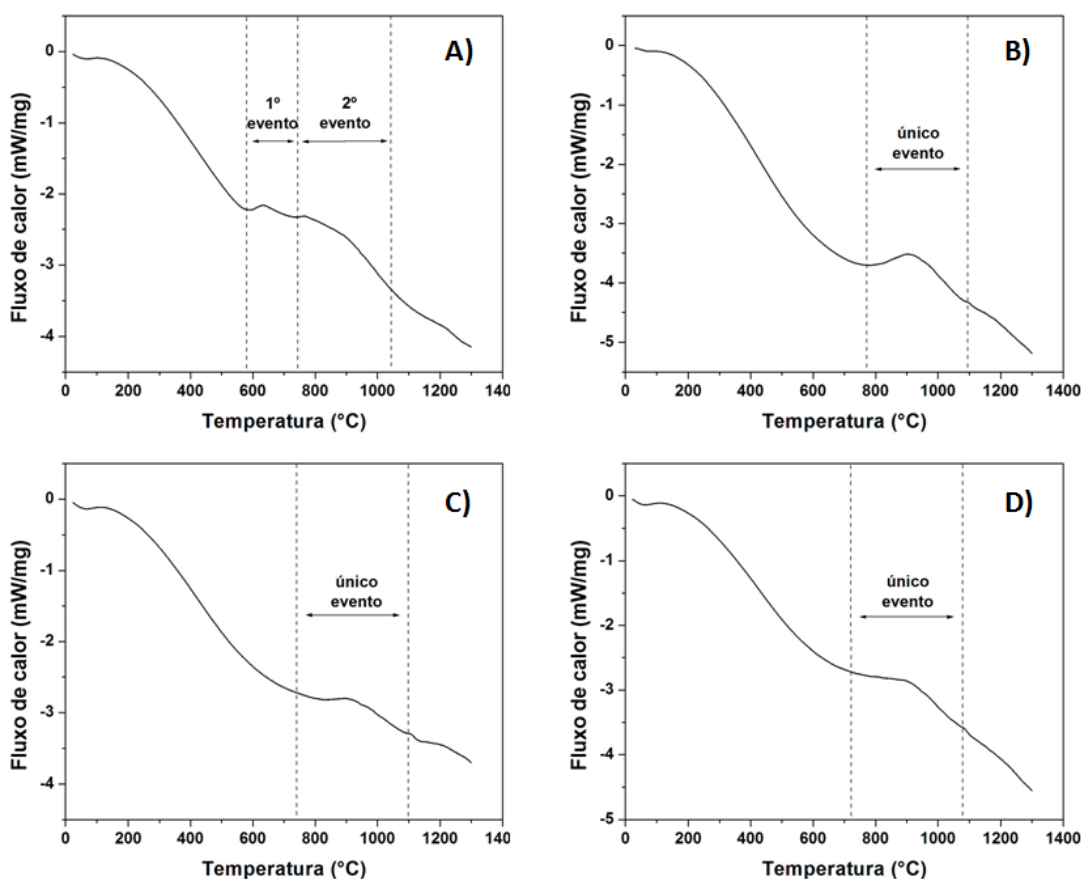
Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Oliveira (2013), quando calcinados em temperaturas baixas (por volta de 400 °C) os óxidos de Ti podem apresentar quantidade significativa de íons Ti^{3+} , associados às

vacâncias de oxigênio. Entretanto, quando submetidos a temperaturas mais elevadas, ocorre a adsorção de oxigênio na superfície, o que leva à oxidação de íons Ti^{3+} para Ti^{4+} . Esse fenômeno favorece a cristalização e consequentemente a eliminação de defeitos estruturais. Dessa forma, esse ganho de massa observado nas curvas TG, para todos os materiais, pode ser atribuído à oxidação do Ti^{3+} e consequente eliminação de vacâncias de oxigênio (OLIVEIRA, 2013).

A Figura 16 apresenta as curvas DSC para todos os materiais, previamente tratados a 400 °C por 4 h. É possível verificar que as curvas para os materiais modificados apresentam perfil semelhante, com um evento representado por uma banda larga compreendida aproximadamente entre 750 °C e 1100 °C. Este evento pode ser atribuído ao processo lento de organização dos cristais, incorporação de oxigênio por consequente eliminação das vacâncias ou até mesmo uma possível transição de fase anatase → rutilo, tendo em vista que se trata de um evento exotérmico que envolve baixa quantidade de energia.

Figura 16 – Curvas de DSC obtidas para os catalisadores: A) TiO_2 , B) TZS, C) TZS_3 e D) TZ_3S ; previamente tratados a 400 °C por 4h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Dablier e seus colaboradores (1988), a transição de fase anatase $\rightarrow$ rutilo para o TiO_2 pode ocorrer em uma extensa faixa de temperatura, que vai de 350 °C até 1175 °C, dependendo de vários fatores, dentre os quais destacam-se o processo de síntese e a modificação através da inserção de dopantes (DABLIER et al., 1988).

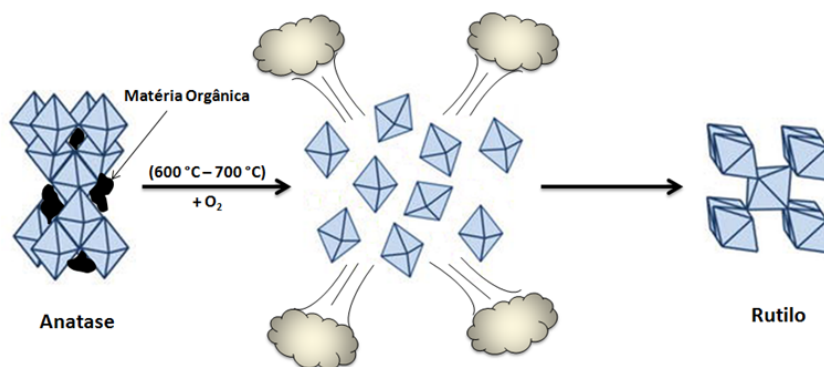
A curva referente ao catalisador TiO_2 apresenta um comportamento distinto das demais, pois mostra um evento exotérmico que se inicia próximo a 600 °C e se estende até aproximadamente 750 °C. Este evento pode ser consequência da transição de fase, como é relatado em alguns trabalhos (XIE et al., 2002; MARINESCU et al., 2011).

Após a temperatura de 750 °C, surge um novo evento que se estende de forma menos pronunciada até pouco acima de 1000 °C, o que pode evidenciar a continuidade da organização cristalina e incorporação de oxigênio, mesmo após o surgimento da fase rutilo. Note que esse evento exotérmico é condizente com a de perda de massa apresentada na curva TG do material TiO_2 (Figura 14 A). Porém, transições de fase não envolvem variação de massa, assim, não se pode atribuir a energia liberada neste evento exclusivamente à transição de fase do material não dopado (TiO_2). Ou seja, essa perda de massa pode ser atribuída à "expulsão" de impurezas durante a mudança de fase dos cristais de TiO_2 .

Durante o processo de síntese dos materiais e formação da fase cristalina anatase uma pequena quantidade de massa proveniente dos precursores pode ter permanecido oclusa em poros e espaços vazios entre os cristais, o que restringe o processo de oxidação (combustão). Assim, mesmo durante o processo de aquecimento até temperaturas suficientemente altas, não ocorre a combustão. Porém, segundo Hanaor e Sorrell (2011) a mudança da fase anatase para rutilo, se trata de um processo de "reconstrução", sendo a fase rutilo mais organizada e mais densa que a fase anatase. Dessa forma, é provável que durante o processo de reorganização dos cristais, ocorra a exposição da matéria orgânica oclusa, que sofre combustão em presença do oxigênio presente no gás de purga. Como consequência desse processo, se observa a liberação de energia, evidenciada pelo evento exotérmico na curva DSC, além da perda de massa referente à oxidação da matéria orgânica, gerando principalmente CO_2 . Este processo é ilustrado pela Figura 17.

A energia envolvida neste processo pode então ser atribuída ao somatório das energias de transição de fase anatase $\rightarrow$ rutilo do TiO_2 e oxidação da matéria orgânica durante a reconstrução cristalina. Ou seja, de qualquer forma essa energia é um indício da ocorrência da mudança de fase, pois se trata de uma consequência do reordenamento cristalino.

Figura 17 – Provável processo envolvido na perda de massa durante a transição de fase do TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3. Resultados da análise de DRX

As análises de DRX foram realizadas nos catalisadores com o intuito de verificar quais fases cristalinas encontram-se presentes nos materiais obtidos, tendo em vista que o objetivo principal é a obtenção da fase anatase. A análise dos difratogramas permite identificar as fases e estrutura cristalina presentes nas amostras, mediante a identificação dos picos característicos de cada fase através do padrão de difração.

Os dados de DRX podem passar por processo de refinamento para verificar os parâmetros de rede dos cristais, além da influência da dopagem e tratamento térmico na cristalinidade do material, através da largura do pico à meia altura (da sigla em inglês FWHM - Full Width at Half Maximum), que pode ser associada ao tamanho, amorficidade e defeitos das fases. Além disso, esse refinamento permite ainda realizar a Análise Quantitativa de Fase (da sigla em inglês QPA-Quantitative Phase Analysis), que mostra as fases alcançadas bem como a porcentagem de uma fase em outra (em % molar).

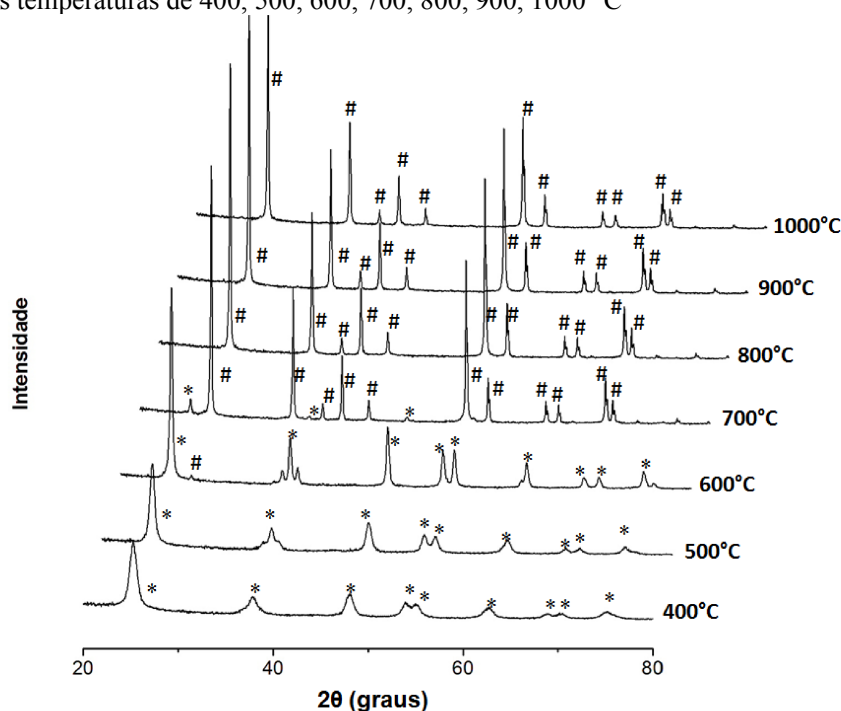
A Figura 18 mostra os difratogramas DRX para as amostras de TiO_2 calcinadas nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Note que as amostras de TiO_2 calcinadas a 400 e 500 °C apresentam apenas a fase anatase, que pode ser identificada pela presença dos picos (*), localizados nos valores aproximados de 25°, 38°, 48°, 54°, 55°, 63°, 69°, 70°, e 74° (2 θ), de acordo com a referência do JCPDS (STROPA et al., 2015).

A amostra calcinada a 600 °C apresenta todos os picos da fase anatase, além de um pequeno pico (#) nitidamente visível próximo a 27 °(2 θ), referentes a fase rutilo. O difratograma da amostra calcinada a 700 °C apresenta todos os picos referentes à fase rutilo, que pode ser identificada pela presença dos picos (#), localizados nos ângulos aproximados de 27°, 36°, 39°, 41°, 43°, 54°, 56°, 63°, 64°, 68 e 70° (2 θ), de acordo com a referência do

JCPDS. Note que nesta temperatura de calcinação (700 °C) há um pequeno pico (*) próximo a 25° (2θ), referente a uma pequena quantidade de fase anatase remanescente.

Os difratogramas que representam o TiO₂ tratado nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C mostram apenas picos referentes à fase rutilo, não havendo mais indícios de picos referentes à fase anatase. Tais resultados evidenciam que o TiO₂ puro, sintetizado segundo a metodologia deste trabalho, apresenta fase anatase estável até uma temperatura compreendida entre 600 e 700 °C.

Figura 18 – Difratogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TiO₂ calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C

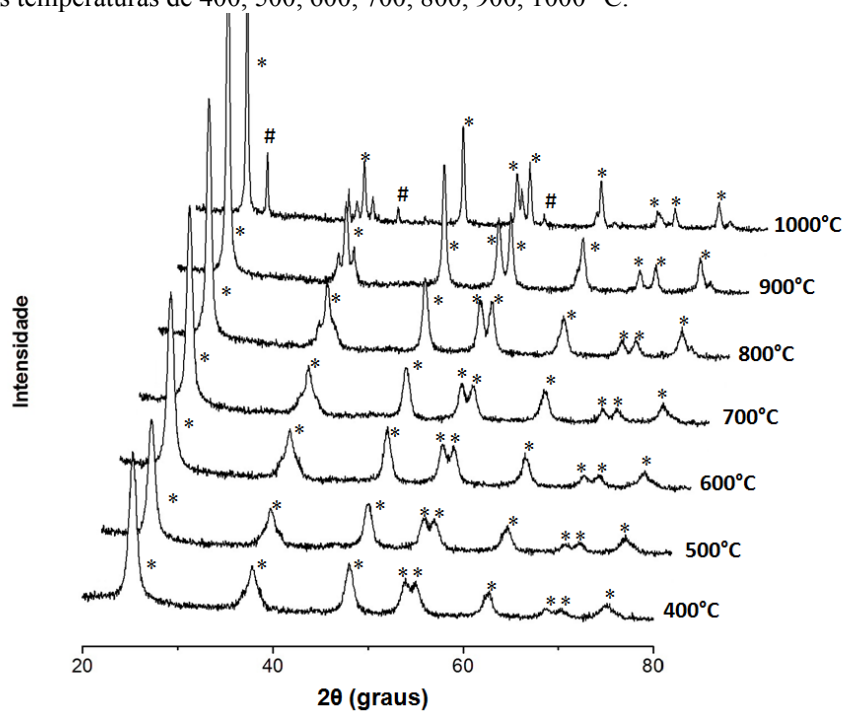


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas apresentados pelas Figuras 19, 20 e 21 representam os catalisadores TZS, TZS₃ e TZ₃S, respectivamente, calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Note que as amostras dopadas com Zr e Si apresentam fase anatase em todas as temperaturas de calcinação, comprovada pelos picos (*), porém, quando tratadas a 1000 °C ocorre o aparecimento da fase rutilo, comprovada pelos picos (#).

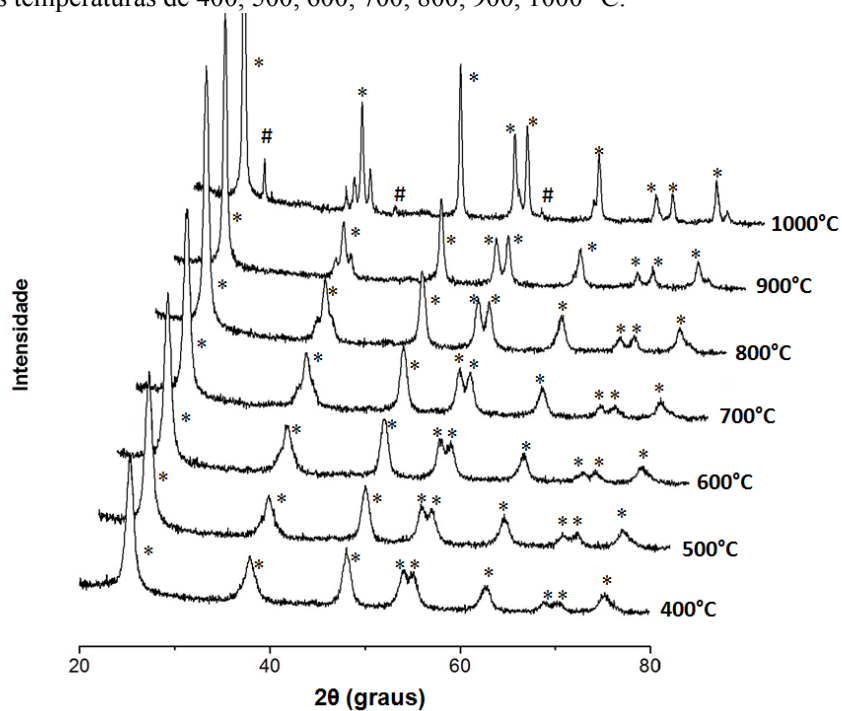
Por simples comparação dos difratogramas para os materiais TZS, TZS₃ e TZ₃S, tratados a 1000 °C, é possível notar pelas diferenças nas intensidades do pico em 27° (2θ) que a quantidade de rutilo tende a aumentar quando a razão entre os dopantes Zr:Si aumenta.

Figura 19 – Difrátogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TZS calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.



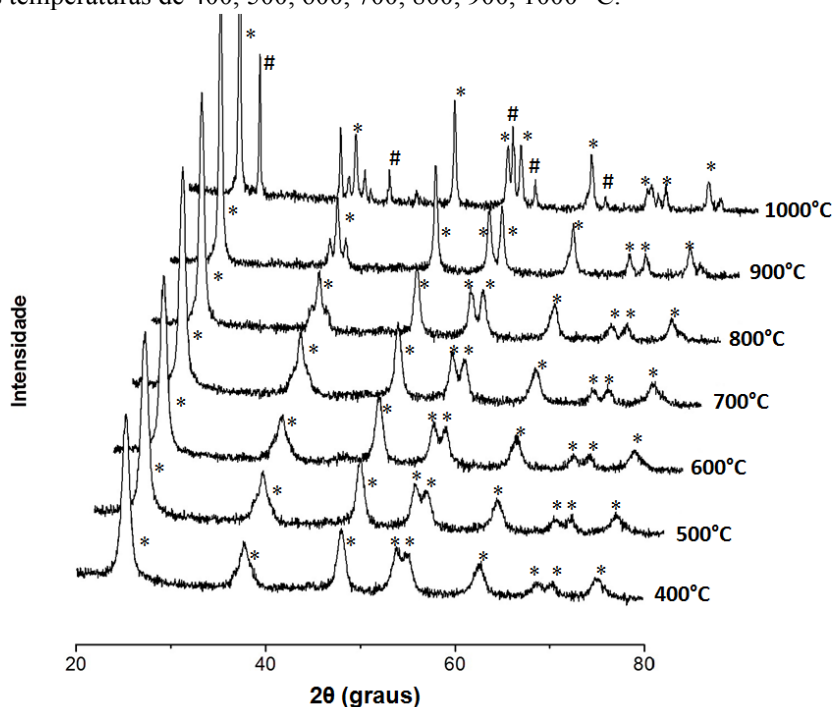
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Difrátogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TZS₃ calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 – Difratogramas de DRX mostrando as fases anatase (*) e rutilo (#) para o material TZ₃S calcinado nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.1. Resultados do refinamento pelo método Rietveld

Os difratogramas das amostras e do padrão foram refinados usando a função de perfil pseudo-Voight modificada por Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ). O padrão de silício cúbico Fd-3m foi utilizado para a determinação das funções de perfil U, V, W, X, Y, e Z de todo o conjunto de picos, possibilitando avaliar e determinar a contribuição instrumental para o alargamento dos picos. Os valores de tamanho de cristalito e micro-deformação de rede foram calculados pelo método Williamson-Hall. Os tamanhos de cristalito foram calculados também pela equação de Scherrer, um método menos acurado, mas que permite verificar e confirmar o perfil da variação no tamanho dos cristalitos em função da temperatura de calcinação e tipo de dopagem.

Os parâmetros de entrada e também refinados do padrão, além dos gráficos de Rietveld para o padrão e também para os materiais sintetizados, são mostrados no ANEXO I.

Na Tabela 5 são mostrados os parâmetros de entrada para os modelos estruturais das fases Anatase e Rutilo, com base no banco de dados de estruturas cristalinas ICDD.

Tabela 5 - Parâmetros de entrada para os modelos estruturais das fases Anatase e Rutilo para o refinamento.

Identificação de Fase	Parâmetro de Cella Unitária	Coordenadas Atômicas	
		* Átomo de titânio	Átomo de oxigênio
TiO₂ Anatase Ref. ICDD: 82084 Grupo Espacial I41AmdZ	$a = b = 3.78 \text{ \AA}$ $c = 9.50 \text{ \AA}$ $c/a = 2.513$ $V = 135.91 \text{ \AA}^3$ $D = 3.89 \text{ g.cm}^{-3}$	$x = 0$ $y = \frac{3}{4}$ $z = \frac{1}{8}$ Wickoff: 4	$x = 0$ $y = \frac{1}{4}$ $z = 0,080$ Wickoff: 8
TiO₂ Rutilo Ref. ICDD: 53997 Grupo Espacial P42/mnm	$a = b = 4.53 \text{ \AA}$ $c = 2.93 \text{ \AA}$ $c/a = 0.6468$ $V = 60.126 \text{ \AA}^3$ $D = 4.23 \text{ g.cm}^{-3}$	$x = 0$ $y = 0$ $z = 0$ Wickoff: 2	$x = 0,310$ $y = 0,310$ $z = 0$ Wickoff: 4

* O átomo de titânio não possui liberdade de posição atômica nestas estruturas. Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.1.a Análise quantitativa de fase (QPA) e índices de qualidade do refinamento

Na Tabela 6 são apresentados as Análises Quantitativas de Fases e os índices de qualidade do refinamento para as amostras TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, respectivamente, calcinadas nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Onde R_{WP} (R-factor Weight Pondered), que significa fator R (de Refinamento) de Bragg ponderado pela massa, é o índice de adequação entre os difratogramas calculado e observado; R_{EXP} (Expected Weighted Profile Factor), que é o fator do perfil ponderado esperado, é o valor médio estatisticamente provável para o valor de R_{WP}.

O fator S é a razão entre os índices R_{WP} e R_{EXP} (R_{WP}/R_{EXP}), sendo também denominado de "goodness of fit", que é adequação dos perfis observado e calculado (SANCHES, 2011).

Quando S assume valor igual a 1 significa que o difratograma calculado pelo refinamento se adequou 100 % ao difratograma observado, ou seja, Rwp atingiu o valor estatisticamente esperado (Rexp) para os dados observados. Note que para todos os materiais, em qualquer temperatura de calcinação, os valores de R_{WP} e R_{EXP} se encontram próximos ao mínimo permitido estatisticamente, o que leva a valores de S próximos à unidade, mostrando que todos os valores extraídos nos cálculos exibem precisão e exatidão.

Os valores de QPA mostram que a amostra de TiO₂ puro, apresenta 100 % de fase anatase somente nas temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, pois quando calcinado a 600 °C esse material apresenta 2,2 % de fase rutilo. Já quando tratado a 700 °C a quantidade de fase rutilo do TiO₂ aumenta abruptamente, chegando a 94,5 % e a partir de 800 °C esse material apresenta apenas fase rutilo.

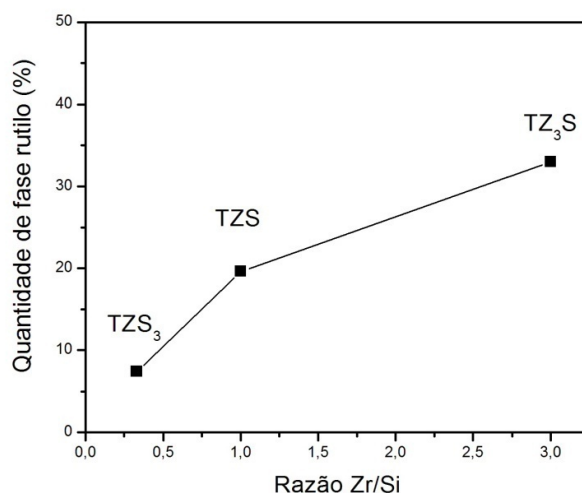
Os materiais dopados apresentam apenas fase anatase quando tratados termicamente até 900 °C, porém, quando tratados a 1000 °C, pode-se observar as quantidades de fase rutilo de 18,6, 7,4 e 33,0 % para os materiais TZS, TZS₃ e TZ₃S, respectivamente. Note que a quantidade de fase rutilo é maior quando a razão Zr/Si aumenta (Figura 22).

Tabela 6 - Análise Quantitativa de Fases (anatase e rutilo) e Índices de Refinamento para as amostras TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, tratados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Material	Temperatura (°C)	Anatase (mol%)	Rutilo (mol%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	S
TiO ₂	400	100	0	5,87	6,26	0,93
	500	100	0	7,06	6,64	1,06
	600	97,8	2,2	7,02	6,38	1,10
	700	5,5	94,5	7,87	6,45	1,22
	800	0	100	7,98	6,30	1,26
	900	0	100	7,80	6,38	1,22
	1000	0	100	7,56	6,85	1,10
TZS	400	100	0	3,79	4,54	0,83
	500	100	0	4,08	4,63	0,88
	600	100	0	3,80	4,50	0,84
	700	100	0	3,66	4,54	0,80
	800	100	0	4,16	4,44	0,94
	900	100	0	4,37	4,43	0,99
	1000	81,4	18,6	4,23	4,76	0,88
TZS ₃	400	100	0	4,78	5,28	0,90
	500	100	0	4,45	5,32	0,83
	600	100	0	4,71	5,37	0,87
	700	100	0	5,17	5,34	0,97
	800	100	0	4,39	5,23	0,84
	900	100	0	4,52	5,46	0,83
	1000	92,6	7,4	4,79	5,27	0,91
TZ ₃ S	400	100	0	3,40	4,04	0,84
	500	100	0	3,54	4,05	0,87
	600	100	0	3,62	4,14	0,87
	700	100	0	3,55	4,11	0,86
	800	100	0	3,46	4,19	0,82
	900	100	0	3,77	4,24	0,89
	1000	67,0	33,0	3,73	4,19	0,89

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Influência da razão Zr/Si no aumento da fase rutilo nos materiais TZS, TZS₃ e TZ₃S tratados a 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao que parece, um aumento na quantidade do elemento Zr em relação ao Si, favorece a desestabilização da fase anatase, pelo menos em altas temperaturas. Dessa forma, pode-se inferir que dentre os materiais sintetizados, o TZS₃ é termicamente o mais estável.

5.3.1.b Parâmetros de rede das fases anatase e rutilo presentes nos materiais

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de rede a , c e c/a das fases anatase e rutilo para as amostras TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, respectivamente, calcinadas nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Os cristais de rutilo e anatase têm simetria tetragonal e são descritos pelos eixos cristalográficos a , b e c , sendo que $a = b \neq c$ (Figura 22 A). Como $a = b$, comumente adotamos apenas os parâmetros a e c . De posse dos valores de a e c , pode ser calculado o valor da tetragonalidade (que é razão entre os parâmetros de rede c e a).

A Figura 23 B e C, mostra a tendência de mudança dos parâmetros a e c respectivamente, da fase anatase para as amostras de TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, calcinadas nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. É possível notar uma leve tendência de diminuição de a com o aumento da temperatura. Além disso, a amostra de TiO₂ puro, apresenta valores do parâmetro a próximos ao valor de referência (3,78 Å) presente no banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (Tabela 5). Todos os materiais dopados apresentam valores do parâmetro a maiores que os valores apresentados pelo TiO₂ puro.

Tabela 7 - Parâmetros de rede das fases anatase e rutilo nas amostras TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, tratados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Material	Temperatura (°C)	Fase Anatase			Fase Rutilo		
		<i>a,b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>a,b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>
TiO ₂	400	3,7855	9,5035	2,5105			
	500	3,7843	9,5057	2,5119			
	600	3,7829	9,5167	2,5157	4,5970	2,9603	0,6440
	700	3,7833	9,5242	2,5174	4,5925	2,9594	0,6444
	800				4,5924	2,9595	0,6444
	900				4,5922	2,9595	0,6445
	1000				4,5922	2,9595	0,6445
TZS	400	3,7893	9,5193	2,5122			
	500	3,7898	9,5206	2,5122			
	600	3,7884	9,5264	2,5146			
	700	3,7877	9,5252	2,5148			
	800	3,7866	9,5245	2,5153			
	900	3,7869	9,5378	2,5186			
	1000	3,7872	9,5586	2,5239	4,5996	2,9688	0,6454
TZS ₃	400	3,7891	9,5043	2,5083			
	500	3,7872	9,5038	2,5095			
	600	3,7860	9,5049	2,5105			
	700	3,7871	9,5082	2,5107			
	800	3,7859	9,5108	2,5122			
	900	3,7855	9,5227	2,5156			
	1000	3,7846	9,5395	2,5206	4,5982	2,9646	0,6447
TZ ₃ S	400	3,7938	9,5359	2,5135			
	500	3,7904	9,5386	2,5165			
	600	3,7929	9,5483	2,5174			
	700	3,7911	9,5460	2,5180			
	800	3,7897	9,5449	2,5186			
	900	3,7897	9,5610	2,5229			
	1000	3,7898	9,5768	2,5270	4,6036	2,9738	0,6460

Fonte: Elaborado pelo autor.

O material TZS₃ apresenta menores valores de *a* que os outros materiais dopados, em qualquer temperatura de calcinação. Além disso, pode-se observar que em uma dada temperatura o valor do parâmetro *a* tende a ser maior quando a razão Zr/Si aumenta.

Com relação ao parâmetro *c*, verifica-se que o material puro (TiO₂) quando calcinado a 400 e 500 °C apresenta valores bem aproximados do valor de referência (9,50 Å) presente no banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (Tabela 5).

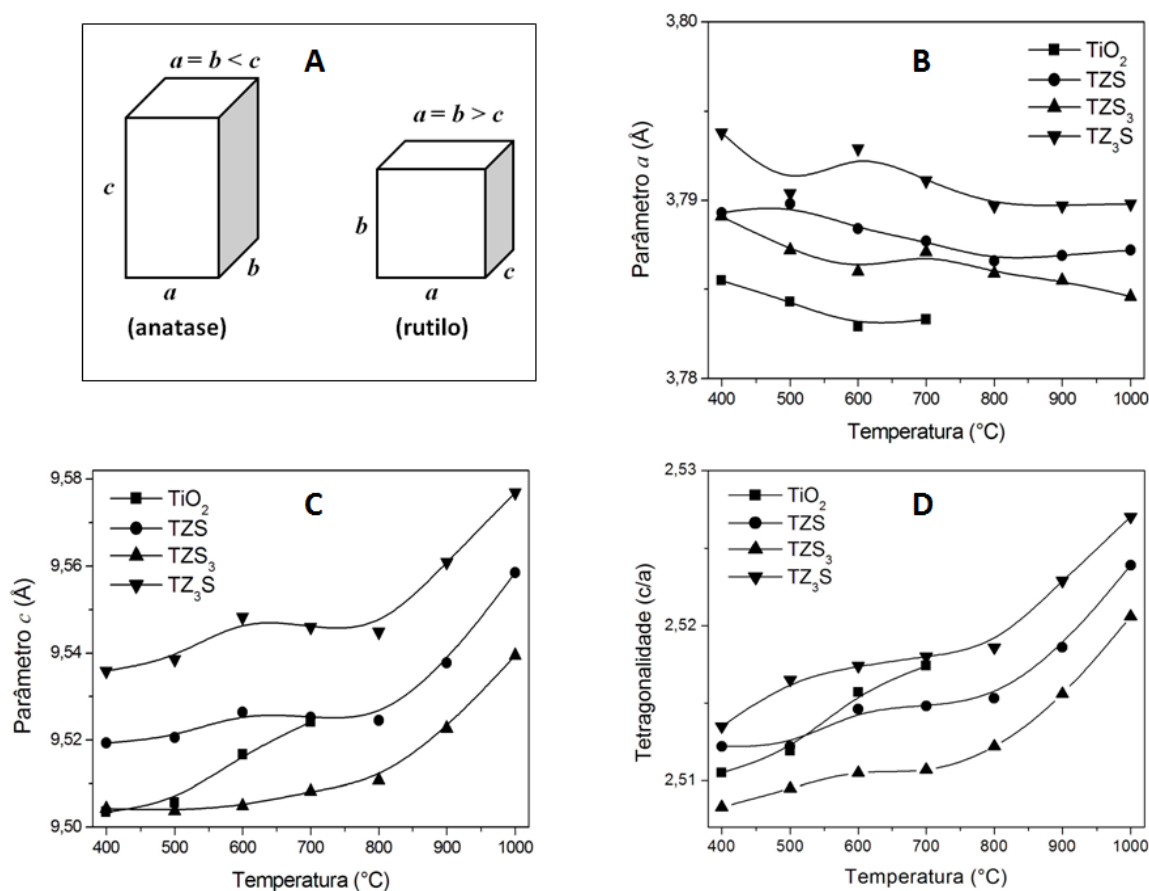
Quando calcinado a 700 e 800 °C, nota-se um pequeno aumento no parâmetro c , e, acima dessa temperatura não há mais fase anatase, e a constituição do material passa a 100 % de fase rutilo.

O material TZS₃ também apresenta valores de c bem próximos ao valor de referência, porém, nota-se um aumento em função da temperatura de calcinação, principalmente a partir de 800 °C.

Todos os materiais dopados apresentam aproximadamente o mesmo perfil de aumento de c em função da temperatura, porém, em qualquer temperatura de calcinação, o valor de c é maior quando se aumenta a razão Zr/Si.

A Figura 23 D mostra a variação da tetragonalidade (c/a) em função da temperatura de calcinação para todos os materiais sintetizados.

Figura 23 - Esquema mostrando os eixos cristalográficos a , b e c , para simetria tetragonal das fases anatase e rutilo (A); Variação dos parâmetros a (B), c (C) e Tetragonalidade (D) para as amostras TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, em função da temperatura de calcinação para a fase anatase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Note que na temperatura inicial de 400 °C, todos os materiais apresentam valores de tetragonalidade próximos do valor de referência (2,513 Å) presente no banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (Tabela 5).

A tetragonalidade tende a aumentar com a temperatura, na faixa de 400 °C a 600 °C, quando tende a permanecer praticamente constante até 700 °C, voltando a aumentar de forma mais efetiva até a temperatura de 1000 °C. Quando ocorre a transição da fase anatase para a fase rutilo a tetragonalidade diminui abruptamente para valores próximos do valor de referência (0,6468) presente no banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (Tabela 5).

Comparando-se os valores de tetragonalidade para os materiais dopados é possível verificar que a tetragonalidade aumenta quando a razão Zr/Si aumenta, seguindo logicamente a mesma tendência dos parâmetros a e c , em qualquer temperatura de tratamento térmico.

É possível verificar que tanto o aumento na temperatura de calcinação como o aumento da razão Zr/Si favorecem o crescimento da tetragonalidade, além de favorecerem a transição de fase anatase $\rightarrow$ rutilo. Ao que parece, para todos os materiais, a tetragonalidade tende a um máximo na fase anatase antes de sua conversão a rutilo, podendo assim ser considerada como um indicativo de desestabilização da fase anatase.

5.3.1.c Dados dos picos, volume de cela e densidade, calculados para as fases anatase e rutilo presentes nos materiais

A Tabela 8 apresenta a posição, a largura do pico à meia altura (FWHM), o volume de cela unitária (V) e a densidade (ρ) para fases anatase e rutilo presentes nas amostras TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S, respectivamente, calcinadas nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Os valores são calculados com base nos picos mais intensos de cada fase, sendo o pico 011 da fase anatase, localizado próximo a 25 °2 θ e o pico 110 da fase rutilo, localizado próximo a 27 °2 θ . Note que a posição dos picos referentes tanto à fase anatase quanto à fase rutilo não apresentam variação considerável, permanecendo próximos dos valores de 25,30 °2 θ e 27,40 °2 θ respectivamente.

A Figura 24 mostra a variação dos valores de FWHM das fases anatase e rutilo, em função da temperatura de calcinação para todos os materiais. Quando tratados na temperatura de 400 °C, todos os materiais apresentam valores de FWHM aproximadamente iguais. Entretanto, para a fase anatase do material de TiO₂ puro FWHM decresce abruptamente e, de forma praticamente linear no intervalo de 400 - 600 °C, tendendo a se manter constante entre 600 e 700 °C.

Tabela 8 - Dados dos picos, volume de cela e densidade das fases anatase e rutilo, calculados para a amostra TiO₂ em função da temperatura de calcinação.

Material	Temperatura (°C)	Pico (011) da fase Anatase				Pico (110) da fase Rutilo			
		Posição °(2θ)	FWHM °θ	V(Å ³)	ρ g cm ⁻³	Posição °(2θ)	FWHM °θ	V(Å ³)	ρ g cm ⁻³
TiO ₂	400	25,29	0,883	136,19	3,898				
	500	25,29	0,580	136,13	3,900				
	600	25,31	0,245	136,18	3,898	27,41	0,239	62,558	4,243
	700	25,33	0,266	136,32	3,894	27,46	0,135	62,417	4,253
	800					27,47	0,136	62,416	4,253
	900					27,46	0,134	62,411	4,253
	1000					27,46	0,143	62,410	4,253
TZS	400	25,28	0,923	136,69	3,918				
	500	25,28	0,868	136,74	3,917				
	600	25,29	0,809	136,72	3,917				
	700	25,28	0,714	136,65	3,919				
	800	25,25	0,578	136,57	3,922				
	900	25,28	0,390	136,78	3,916				
	1000	25,28	0,216	137,10	3,907	27,41	0,169	62,809	4,264
TZS ₃	400	25,33	0,935	136,46	3,879				
	500	25,30	0,894	136,31	3,883				
	600	25,28	0,831	136,24	3,885				
	700	25,30	0,744	136,37	3,881				
	800	25,29	0,613	136,32	3,883				
	900	25,28	0,428	136,46	3,879				
	1000	25,30	0,227	136,63	3,874	27,41	0,202	62,680	4,222
TZ ₃ S	400	25,27	0,939	137,25	3,948				
	500	25,26	0,886	137,04	3,954				
	600	25,28	0,833	137,36	3,945				
	700	25,28	0,741	137,20	3,950				
	800	25,23	0,592	137,08	3,953				
	900	25,25	0,358	137,31	3,946				
	1000	25,26	0,222	137,55	3,940	27,38	0,171	63,026	4,299

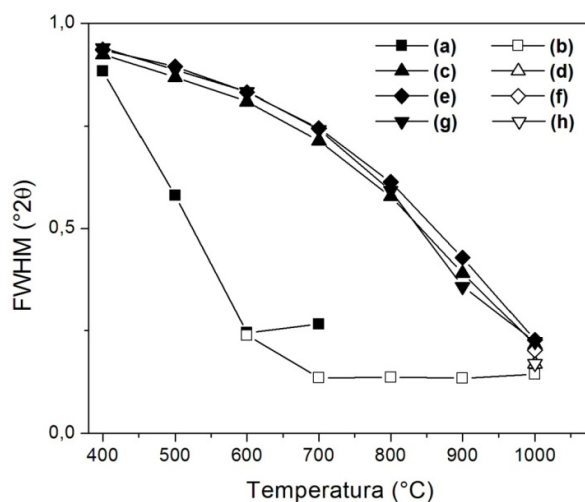
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a fase rutilo do TiO₂ que surge em 600 °C, o valor de FWHM tende a diminuir até a temperatura de 700 °C e assume um perfil praticamente constante até a temperatura de calcinação de 1000 °C (Figura 24 b). Para os materiais TZS, TZS₃ e TZ₃S os valores de FWHM da fase anatase tendem a diminuir (de forma não linear) com o aumento da temperatura de 400 a 1000 °C, quando ocorre o surgimento da fase rutilo para estes materiais.

Na temperatura de tratamento térmico de 1000 °C os valores de FWHM da fase anatase para todos os materiais dopados encontram-se bem próximos aos da fase rutilo de todos os materiais, incluindo o material de controle (TiO₂ puro). Este comportamento é um indicativo de que o tratamento térmico em temperaturas mais altas resulta em materiais com maior cristalinidade.

Cristais mais ordenados estruturalmente apresentam picos mais estreitos e de alta intensidade, geralmente devido à menor quantidade de defeitos e menor possibilidade de deslocamentos de posições dos átomos na rede cristalina.

Figura 24 - Variação de FWHM com a temperatura de tratamento térmico para os materiais: (a) TiO_2 (anatase); (b) TiO_2 (rutilo); (c) TZS (anatase); (d) TZS (rutilo); (e) TZS_3 (anatase); (f) TZS_3 (rutilo); (g) TZ_3S (anatase); (h) TZ_3S (rutilo).



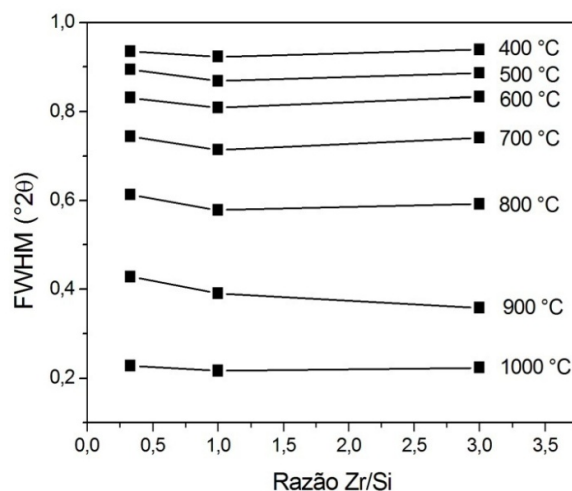
Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de estreitamento dos picos sugerem que a cristalinidade dos materiais tende a um máximo, dado pelo valor de FWHM da fase rutilo do material TiO_2 puro calcinado entre 700 e 1000 °C, pois todas as curvas convergem para valores próximos a este.

Os materiais dopados apresentam valores de FWHM da fase anatase muito próximos entre si a cada temperatura de tratamento térmico (Figura 25). Este resultado é extremamente importante, pois se trata de uma forte evidência de que a razão Zr/Si não exerce influência considerável na cristalinidade destes materiais.

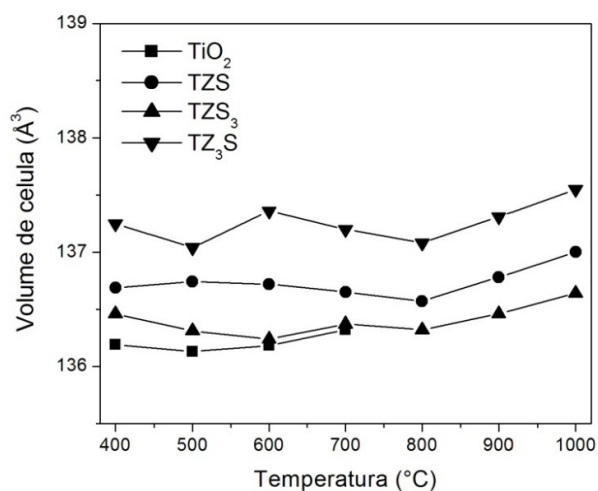
A Figura 26 mostra a influência da temperatura de tratamento térmico no volume de cela unitária para a fase anatase dos materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S . Note que para todos os materiais, a temperatura de calcinação parece não exercer influência sobre os valores de volume de cela, visto que tendem a permanecer praticamente constantes.

Figura 25 - Influência da razão Zr/Si nos valores de FWHM da fase anatase dos materiais dopados calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Influência da temperatura de tratamento térmico no volume de célula da fase anatase para todos os materiais.



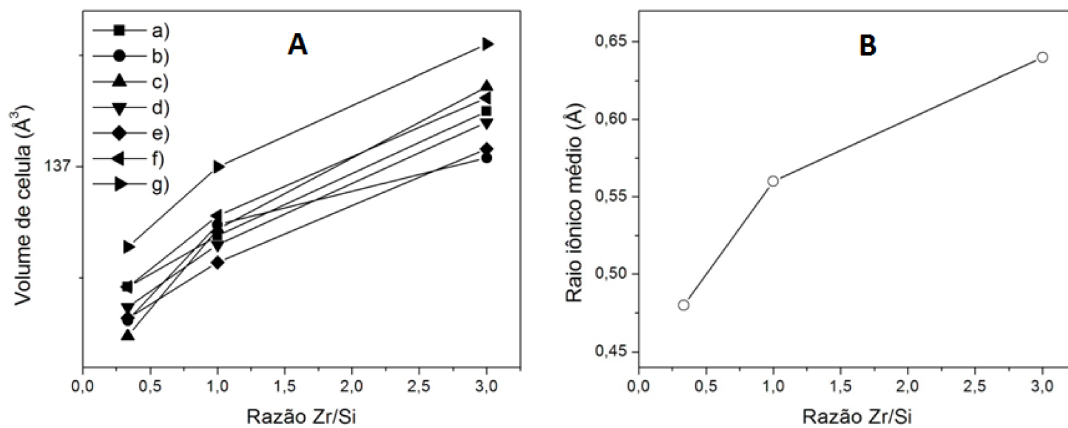
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os materiais dopados verifica-se uma tendência de expansão do volume em função da razão Zr/Si em qualquer temperatura de calcinação para a fase anatase (Figura 27 A). Esse efeito pode estar diretamente ligado ao tamanho do raio iônico médio entre os dopantes, ou seja, o raio do íon Zr^{4+} (0,720 Å) é maior que o raio do íon Si^{4+} (0,400 Å), ambos hexacoordenados, assim, quando a razão Zr/Si aumenta o raio (tamanho) médio

ponderado entre os dopantes também aumenta, fazendo com que haja uma expansão no volume da célula (SHANNON, 1976).

A Figura 27 B mostra a variação do raio médio dos dopantes em função da razão Zr/Si. Note a semelhança na tendência da variação do volume de célula e do raio médio dos dopantes em função da razão Zr/Si.

Figura 27 - (A) Volume de célula da fase anatase em função da razão Zr/Si para os materiais dopados calcinados nas temperaturas: a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C; d) 700 °C; e) 800 °C; f) 900 °C; g) 1000 °C. (B) tamanho do raio iônico médio dos dopantes em função da razão Zr/Si.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro fato importante a ser observado é que a desestabilização da rede cristalina com o aumento na razão Zr/Si, pode estar diretamente ligada ao fato de o cátion Zr^{4+} ser bem maior que os cátions Ti^{4+} e Si^{4+} .

Os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S , são sólidos iônicos, formados pela interação do tipo Coulomb entre o íon O^{2-} e os cátions Zr^{4+} , Ti^{4+} e Si^{4+} (BROWN et al., 2005). Assim, quando os íons de carga oposta se unem de distâncias infinitas para formar a rede cristalina, uma quantidade de energia (U_0) é liberada, e assim, uma energia proporcional a essa será necessária para separar novamente esses íons. Essa energia é denominada Energia de rede (E_c), que pode ser representada pela Equação (7) (ATKINS e PAULA, 2006).

$$E_c = -A \frac{N_A e^2 |Z^+ Z^-|}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7)$$

Em que Z^+ e Z^- são as cargas de cada íon envolvido; r é a distância entre os centros dos íons; ϵ_0 é a permissividade no vácuo; N_A é a constante de Avogadro; A é a constante de Madelung.

Note que a energia de rede é diretamente influenciada pelas cargas dos íons envolvidos na ligação e pela distância entre seus centros, que aumenta com seus tamanhos (raios iônicos). Ou seja, quanto maior forem as cargas dos íons e menor for a distância entre eles, maior será a energia de rede que mantém os íons de carga oposta unidos em um sólido.

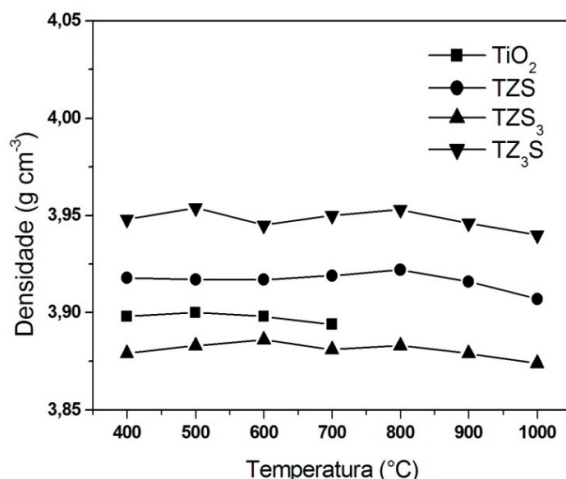
Todos os cátions (Ti^{4+} , Si^{4+} e Zr^{4+}) que compõem os materiais, apresentam a mesma carga, entretanto, o raio iônico do Zr^{4+} é o maior entre eles. Assim, é natural que a rede cristalina sofra uma desestabilização com o aumento da razão Zr/Si . Esse fato pode reforçar a discussão dos dados de QPA, que mostram a desestabilização de rede da fase anatase associada a um aumento na quantidade de fase rutilo para os materiais dopados (calcinaados a 1000 °C) quando se aumenta a razão Zr/Si .

Com relação à densidade, todos os materiais apresentam valores próximos ao valor presente no banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (Tabela 5), tanto para a fase anatase ($3,89 \text{ g cm}^{-3}$) quanto para a fase rutilo ($4,23 \text{ g cm}^{-3}$).

A Figura 28 mostra a variação nos valores de densidade para a fase anatase dos materiais em função da temperaturas de calcinação. Note que para todos os materiais a densidade da fase anatase tende a permanecer praticamente constante com o aumento da temperatura, tendo em vista que as flutuações de cada curva são pequenas.

Observando as curvas obtidas pode-se verificar que os diferentes materiais apresentam diferentes densidades, e que há uma tendência de aumento na densidade que obedece a seguinte ordem: $\text{TZS}_3 < \text{TiO}_2 < \text{TZS} < \text{TZ}_3\text{S}$. Isso ocorre devido à diferença na massa molar dos dopantes Zr ($91,224 \text{ g mol}^{-1}$) e Si ($28,086 \text{ g mol}^{-1}$) em relação ao Ti ($47,867 \text{ g mol}^{-1}$).

Figura 28 - Influência da temperatura de tratamento térmico na densidade da fase anatase de todos os materiais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os volumes de célula unitária para todos os materiais não apresentam variações significativas, assim, é natural que as diferenças de densidade sejam atribuídas às diferenças nas massas molares médias dos elementos presentes nestes volumes. Ou seja, calculando-se as médias ponderadas das massas molares de acordo com a razão entre os dopantes, obtêm-se os seguintes valores:

Para o TZS₃:

$$\text{Massa molar média} = \frac{(1 \times 91,224 \text{ g mol}^{-1}) + (3 \times 28,086 \text{ g mol}^{-1})}{4} = 43,871 \text{ g mol}^{-1}$$

Para o *TiO₂:

$$\text{Massa molar média} = 47,867 \text{ u. m. a}$$

Para o TZS:

$$\text{Massa molar média} = \frac{(1 \times 91,224 \text{ g mol}^{-1}) + (1 \times 28,086 \text{ g mol}^{-1})}{2} = 59,655 \text{ g mol}^{-1}$$

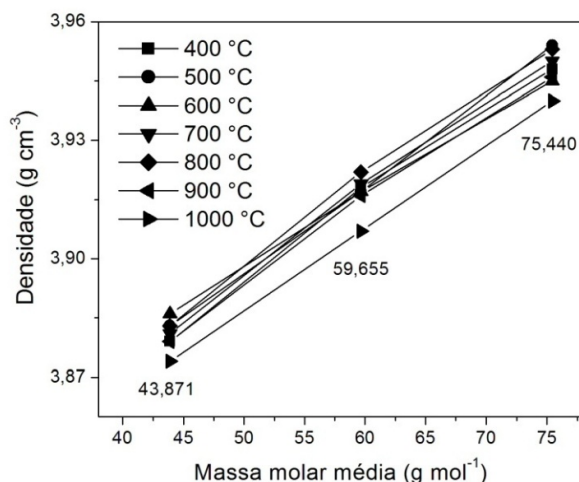
Para o TZ₃S:

$$\text{Massa molar média} = \frac{(3 \times 91,224 \text{ g mol}^{-1}) + (1 \times 28,086 \text{ g mol}^{-1})}{4} = 75,440 \text{ g mol}^{-1}$$

As densidades dos materiais dopados aumenta com a razão Zr/Si, assim como as massas molares médias ponderadas. A Figura 29 apresenta um gráfico obtido a partir dos valores de densidade dos materiais dopados, em função das massas atômicas médias ponderadas dos dopantes. Note que a dependência é praticamente linear em qualquer temperatura de calcinação.

* No caso do material TiO₂ puro, o próprio Ti⁴⁺ está ocupando os sítios que seriam dos dopantes, daí utilizamos seu valor de massa molar para ilustrar o fenômeno no aumento da densidade dos materiais.

Figura 29 - Influência da massa molar média dos dopantes na densidade da fase anatase de todos os materiais calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.1.d Tamanho de cristalito e microdeformação de rede para as fases anatase e rutilo presentes nos materiais

Os tamanhos de cristalito para os materiais foram calculados com base em dois diferentes métodos, o método de Scherrer e o método de Williamson-Hall. Este último permite ainda a obtenção dos valores de micro-deformação de rede (GOLIBOVIĆ et al., 2015; CHENARIA et al., 2016).

Em 1918 Paul Scherrer introduziu a sua famosa equação em um artigo sobre o estudo da estrutura e o tamanho de partículas coloidais de prata e ouro (Equação 8).

$$D_s = \frac{K\lambda}{(\beta_a - \beta_p)\cos\theta} \quad (8)$$

Em que D_s é o tamanho de cristalito; K é uma constante com um valor típico de 0.9; λ é o comprimento de onda da radiação dos raios - X (Cu-K α = 0.15406 nm); β_a e β_p são as larguras dos picos à meia altura (FWHM) (em radianos) para a amostra e o padrão, respectivamente; e θ é o ângulo de Bragg para o pico mais intenso, geralmente o único considerado para o cálculo (STROPA et al., 2015).

Vale ressaltar que o método de Scherrer não considera a contribuição da micro-deformação de rede no alargamento dos picos. Assim, mesmo sendo muito utilizado, o método de Scherrer tende assumir valores menos precisos que o método de Williamson-Hall,

pois interpreta o alargamento dos picos como sendo exclusivamente resultado da redução do tamanho do cristalito, desconsiderando a contribuição de certo grau de microdeformação de rede que os cristalitos possam conter, e que refletem no alargamento de pico.

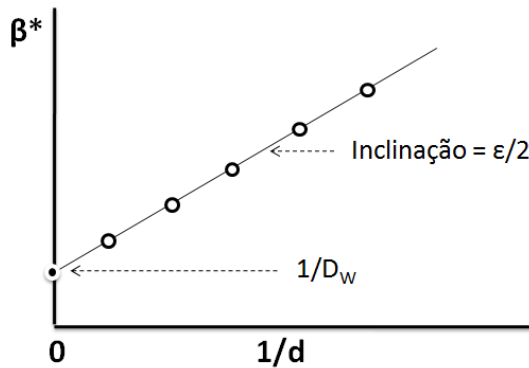
Em 1953 Williamson e Hall propuseram um método que permite a separação das contribuições relacionadas à micro-deformação e ao tamanho médio de cristalitos considerando as ordens de reflexão no perfil de difração. O método de Williamson-Hall baseia-se na construção de um gráfico dado pela Equação 9.

$$\beta^* = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D_w} + \frac{\varepsilon}{2d} \quad (9)$$

Em que β é a largura integrada do pico de difração analisado, λ é o comprimento de onda da radiação D_w é a estimativa do tamanho de cristalito aparente, ε é uma estimativa da micro-deformação aparente, e d é a distância interplanar. Assim, construindo-se um gráfico de β^* por $1/d$, o tamanho de cristalito D_w pode ser obtido do coeficiente linear de uma reta ajustada aos pontos, sendo que a inclinação fornece o valor da micro-deformação de rede ε (Figura 30) (WILLIAMSON e HALL, 1953).

A Tabela 9 apresentam os valores de tamanho de cristalito (D_w) e micro-deformação de rede (ε) calculados por Williamson-Hall, além do tamanho de cristalito calculado por Scherrer (D_s).

Figura 30 - Gráfico do método de Williamson-Hall mostrando a obtenção do o tamanho de cristalito D_w e da micro-deformação de rede ε através do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta respectivamente.



Fonte: Adaptado de WILLIAMSON e HALL (1953).

Tabela 9 - Tamanho de cristalito (D_W) e micro-deformação de rede (ϵ) calculado por Williamson-Hall e tamanhos de cristalito (D_S) calculado por Scherrer para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Material	Temperatura (°C)	Pico (011) da fase Anatase			Pico (110) da fase Rutilo		
		Williamson-Hall		Scherrer	Williamson-Hall		Scherrer
		D_W (nm)	ϵ (%) / 10^{-3}	D_S (nm)	D_W (nm)	ϵ (%) / 10^{-3}	D_S (nm)
TiO_2	400	11,6	4,57	8,9			
	500	18,9	3,81	13,6			
	600	82,8	2,75	35,7	86,9	2,55	105
	700	59,6	0,03	32,2	430	0,21	102
	800				399	0,18	107
	900				469	0,36	88,1
	1000				312	0,04	105
TZS	400	11,1	5,72	8,5			
	500	11,9	6,07	9,0			
	600	12,7	4,33	9,7			
	700	14,7	4,14	11,0			
	800	19,2	4,49	13,7			
	900	32,4	3,19	20,8			
	1000	114	2,66	42,1	231	1,83	61,5
TZS_3	400	10,9	5,37	8,4			
	500	11,3	3,74	8,7			
	600	12,3	4,24	9,4			
	700	14,0	3,77	10,5			
	800	17,7	4,41	12,9			
	900	28,3	3,21	18,8			
	1000	98,5	2,64	39,4	141	2,46	46,1
TZ_3S	400	10,8	4,98	8,3			
	500	11,6	5,95	8,8			
	600	12,4	5,74	9,4			
	700	14,1	4,61	10,6			
	800	18,3	4,24	13,3			
	900	37,7	3,84	22,8			
	1000	109	2,97	40,3	216	1,79	60,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

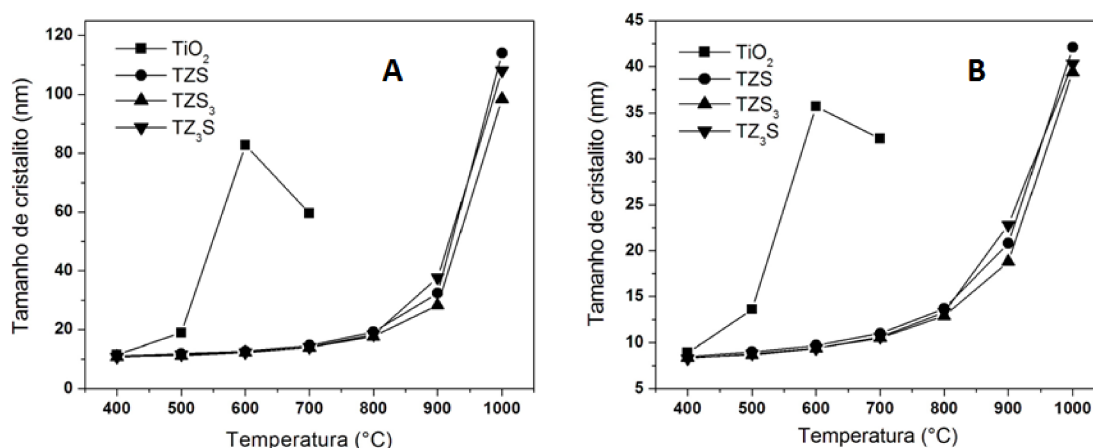
A Figura 31 apresenta as curvas que representam a variação no tamanho de cristalito da fase anatase em função da temperatura de calcinação, calculados pelos dois métodos de Williamson-Hall (A) e Scherrer (B), para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S .

Os valores de tamanho de cristalito obtidos pelo método de Scherrer são menores que os valores obtidos pelo método de Williamson-Hall, no entanto, as curvas para cada material apresentam perfil semelhante quando comparados os dois métodos de obtenção. A curva para o material puro TiO_2 mostra um pequeno crescimento entre as temperaturas de 400 e 500 °C, porém, o crescimento se mostra bem acentuado entre 500 e 600 °C. Entre 600 e 700 °C há uma diminuição no tamanho de cristalito, sendo que acima desta temperatura não há mais fase anatase.

O crescimento do cristalito em função da temperatura é o comportamento mais esperado, tendo em vista que o material perde impurezas e defeitos, adquirindo um maior ordenamento das células unitárias. Porém, a diminuição do cristalito após 600 °C para o TiO_2 se justifica devido à transição de fase, pois em 700 °C há apenas 5,5% de fase anatase e, como essa transição se trata de um processo de reconstrução, é provável que a quantidade de células unitárias de anatase remanescente seja insuficiente para sustentar o tamanho do cristalito. Ou seja, os cristalitos de anatase se rompem em partes menores para dar origem a cristalitos de rutilo.

Os materiais dopados apresentam curvas com o mesmo perfil, com um leve crescimento de cristalito até 800 °C, quando tendem a uma maior inclinação entre 900 e 1000 °C, indicando uma maior organização cristalina neste intervalo de temperatura.

Figura 31 - Tamanhos de cristalito da fase anatase em função da temperatura de calcinação medidos pelos métodos de: (a) Williamson-Hall e (b) Scherrer.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4. Análise dos espectros de espalhamento Raman

Vista como uma técnica complementar na identificação de materiais que podem apresentar diferentes fases, a espectroscopia Raman é capaz de identificar as diferentes fases do TiO_2 , anatase, rutilo e bruquita, visto que estas apresentam simetrias diferentes. Dependendo do tipo de simetria, a radiação espalhada apresenta diferentes frequências e intensidades que além de permitir identificar as fases, pode fornecer informações relacionadas ao crescimento e organização dos cristais, além de características de interfaces e superfícies (NOGUEIRA, 2014).

A Tabela 10 mostra os valores referência de número de onda resultantes dos modos vibracionais, que por sua vez, são dependentes das respectivas simetrias, características das fases anatase e rutilo, permitindo realizar a identificação dos materiais.

Tabela 10 – Valores de números de onda referência para espalhamento Raman referentes às simetrias apresentadas pelas fases anatase e rutilo do TiO_2 .

Tipo de Simetria	Anatase	Rutilo
$E_g(v6)$	143 cm^{-1} muito intenso	
$B_{1g}(\text{Ru})$		245 cm^{-1} pouco intenso
$B_{1g}(\text{An})$	395 cm^{-1} intenso	
E_{1g}		425 cm^{-1} intenso
$B_{1g} + A_{1g}$	515 cm^{-1} intenso	
A_{1g}		605 cm^{-1} intenso
$E_g(v1)$	635 cm^{-1} intenso	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 32 A, B, C e D mostram os espectros Raman para os materiais TiO_2 , TZS, TZS3 e TZ3S respectivamente, calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C. Note que o material TiO_2 apresenta somente os picos característicos da fase anatase quando calcinado nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.

Quando calcinado a 700°C o TiO_2 apresenta os três picos característicos da fase rutilo, porém, ainda é possível notar um ombro resultante da diminuição do pico referente à simetria $E_g(v6)$, característica da fase anatase. Já as curvas que representam o TiO_2 calcinado nas temperaturas de 800, 900 e 1000°C apresentam somente os três picos de fase rutilo.

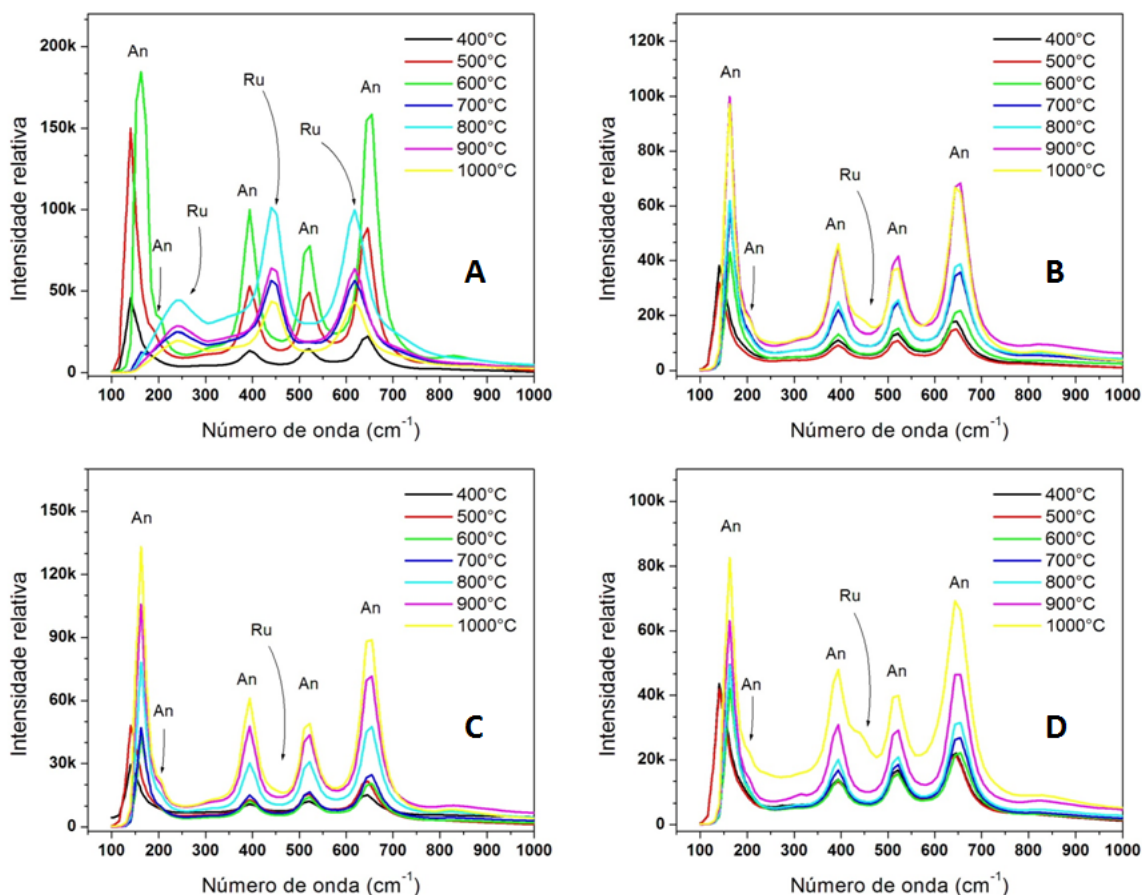
Os materiais dopados apresentam somente os picos de fase anatase quando tratados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C. Entretanto, as curvas que representam esses materiais calcinados a 1000°C mostram indícios do surgimento do pico referente à simetria E_{1g} , característica da fase rutilo. Note ainda, que esse evento referente à fase rutilo nos materiais dopados tratados a 1000°C se torna mais pronunciado quando a razão Zr/Si aumenta, indicando a desestabilização da fase anatase influenciada pelo Zr.

As diferenças relacionadas às intensidades dos picos estão diretamente ligadas com a organização dos cristais, ou seja, para uma determinada fase cristalina, quanto maior for a intensidade do pico, maior será a cristalinidade (organização) do material cerâmico. Note que quando se aumenta a temperatura de tratamento térmico, para todos os materiais, a intensidade dos picos para uma determinada fase aumenta.

Segundo Silva e seus colaboradores (2010), em adição aos modos fundamentais, um fraco sobretom (B_{1g}) próximo a 800 cm^{-1} , visualizado no espectro Raman, é usualmente

observado em nanomateriais (SILVA et al., 2010). Assim, vemos uma evidência da formação de materiais nanométricos em praticamente todos os espectros.

Figura 32 – Espectros Raman para os materiais: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e, (D) TZ_3S . Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

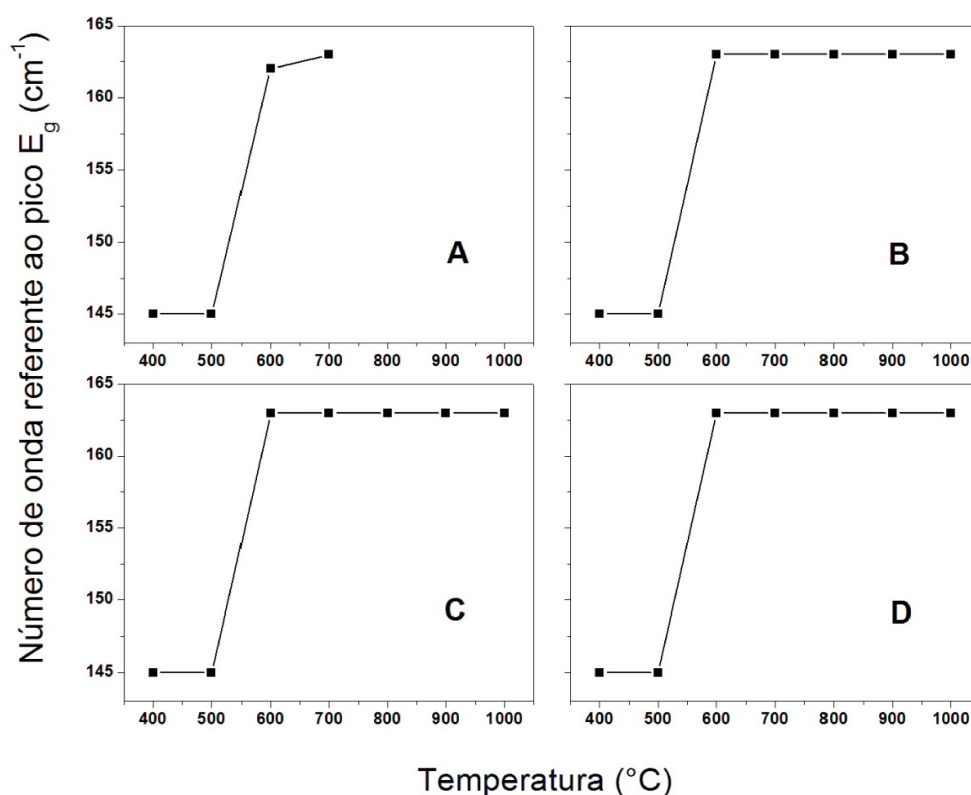
A Figura 33 mostra a tendência de deslocamento para o pico mais intenso referente à simetria E_g (ν_6) correspondente à fase anatase, em função da temperatura de tratamento térmico. Note que o material TiO_2 apresenta fase anatase somente até a temperatura de 700 °C, e nas temperaturas de 400 e 500 °C, o pico permanece em 145 cm^{-1} , mas nas temperaturas de 600 e 700 °C, os valores se deslocam para 162 e 163 cm^{-1} respectivamente.

Para os materiais dopados verifica-se o mesmo deslocamento em função da temperatura, ou seja, para todos estes materiais tratados nas temperaturas de 400 e 500 °C o valor se encontra em 145 cm^{-1} , nas temperaturas de 600 a 1000 °C o valor se desloca para 163 cm^{-1} .

Este deslocamento para maiores energias pode estar relacionado a um aumento na rigidez das ligações, que pode ser causada por uma leve contração e organização da célula do cristal nas direções referentes ao modo vibracional em questão (SATHASIVAM et al., 2015). Esse resultado é um indicativo da substituição do Ti^{4+} por Zr^{4+} ou Si^{4+} , conferindo alta estabilidade térmica ao TiO_2 .

Vale destacar que os dados obtidos pela espectroscopia Raman reforçam os dados obtidos pelos difratogramas de DRX.

Figura 33 – Deslocamento do pico referente ao modo vibracional E_g (v6) da fase anatase, em função da temperatura de tratamento térmico para os materiais: (A) TiO_2 ; (B) TZS; (C) TZS_3 e; (D) TZ_3S .



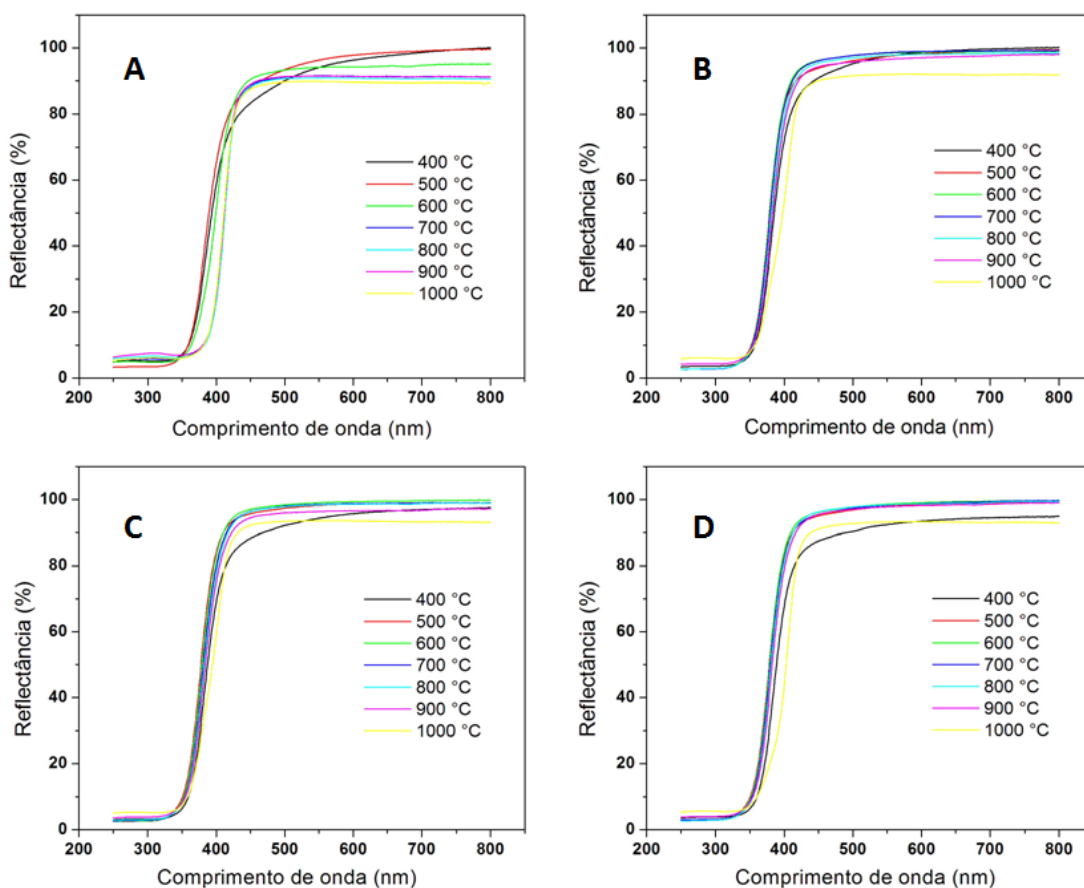
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5. Análise das curvas de ERD e obtenção das energias de band gap (E_g)

Os dados obtidos por espectroscopia de reflectância difusa podem fornecer informações extremamente importantes. A Figura 34 mostra as curvas de ERD para todos os materiais, calcinados nas várias temperaturas. Todas as curvas apresentam comportamento semelhante, com formato típico para materiais como o TiO_2 . Note que todos os materiais

refletem praticamente toda a radiação compreendida no espectro visível (400 - 750 nm), o que remete à coloração branca para os mesmos. A partir de comprimentos de onda de aproximadamente 400 nm, os materiais passam a não refletir praticamente a radiação incidente, o que indica o início da absorbância, como pode ser observado pela inclinação das curvas apresentadas.

Figura 34 – Curvas ERD para os materiais: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e (D) TZ_3S ; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro fato importante a ser notado é a diferença na linha de base (background) ou reflectância máxima para os materiais nas diferentes temperaturas. A Tabela 11 mostra os valores de reflectância máxima para todos os materiais em cada temperatura de calcinação. No caso do material TiO_2 , há uma notável diminuição na reflectância máxima com o aumento da temperatura de calcinação, partindo de 100 % em 400 °C para 89,3 % em 1000 °C. Para o material TZS, a reflectância máxima permanece praticamente constante de 400 a 900 °C

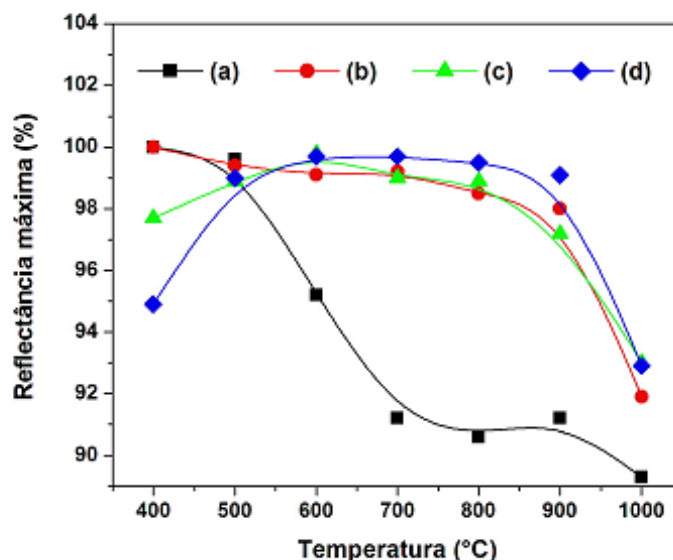
(próximo a 100 %), e diminui para 91,9 % em 1000 °C. Os materiais TZS₃ e TZ₃S apresentam um comportamento inicial diferente, ou seja, iniciam (em 400 °C) com reflectância máxima de 97,7 e 94,9 respectivamente, mas que aumenta até próximo de 100 % entre 500 e 900 °C, e volta a diminuir em 1000 °C. Estas tendências podem ser melhor visualizadas na Figura 35.

Tabela 11 - Valores de reflectância máxima (em %) para os materiais TiO₂, TZS, TZS₃ e TZ₃S; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.

Fotocatalisadores	Temperaturas de calcinação (°C)						
	400	500	600	700	800	900	1000
TiO ₂	100,0	99,6	95,2	91,2	90,6	91,2	89,3
TZS	100,0	99,4	99,1	99,2	98,5	98,0	91,9
TZS ₃	97,7	98,9	99,8	99,0	98,9	97,2	93,0
TZ ₃ S	94,9	99,0	99,7	99,7	99,5	99,1	92,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 – Comparativo da reflectância máximas variando com a temperatura de calcinação para os materiais: (a) TiO₂, (b) TZS, (c) TZS₃ e (d) TZ₃S.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Este efeito pode estar diretamente ligado ao tamanho das partículas presentes nos materiais em pó. Ou seja, a diferença no tamanho de partículas causa um deslocamento na linha de base, de forma que menores partículas resultam em maior reflexão difusa. Por exemplo, em duas amostras do mesmo material, com a mesma composição, mas, com granulometria diferente, haverá maior reflexão difusa pela amostra com partículas menores (CORDEIRO, 2006; OTSUKA, 2004; SUN et al., 2014).

A curva que representa o material TiO_2 mostra uma queda na reflectância desde o início, porém, há uma maior inflexão entre 500 e 700 °C. Este comportamento se deve ao aumento na organização estrutural do material, que se torna mais cristalino com o aumento da temperatura. A maior inflexão (entre 500 e 700 °C) está relacionada com a mudança de fase (anatase $\rightarrow$ rutilo), que eleva a organização, aumentando o tamanho dos cristalitos, que podem sofrer coalescência resultando em grãos maiores (SILVA et al., 2011).

Para o material TZS, a curva mostra uma pequena diminuição na reflectância até a temperatura de 900 °C, quando apresenta uma maior inflexão até 1000 °C, justamente o intervalo onde surge uma quantidade de fase rutilo.

Os materiais TZS_3 e TZ_3S apresentam um comportamento inicial inesperado, ou seja os valores de reflectância máxima são menores em 400 °C do que em 500 °C. Neste caso não se pode dizer que esses materiais apresentam-se mais organizados em 400 °C do que em 500 °C, uma vez que seria contraditório aos resultados de DRX refinados, tais como FWHM e tamanho de cristalito, que remete à cristalinidade dos mesmos. Este comportamento indica que estes materiais podem ser formados por grandes aglomerados de partículas pontuais, que com o aquecimento a 500 °C são desfeitos, resultando em partículas menores.

A partir da temperatura de 500 °C os comportamentos das curvas para os materiais TZS, TZS_3 e TZ_3S são semelhantes evidenciando que os tamanhos das partículas destes são semelhantes, indicando também uma maior estabilidade térmica em relação ao material puro.

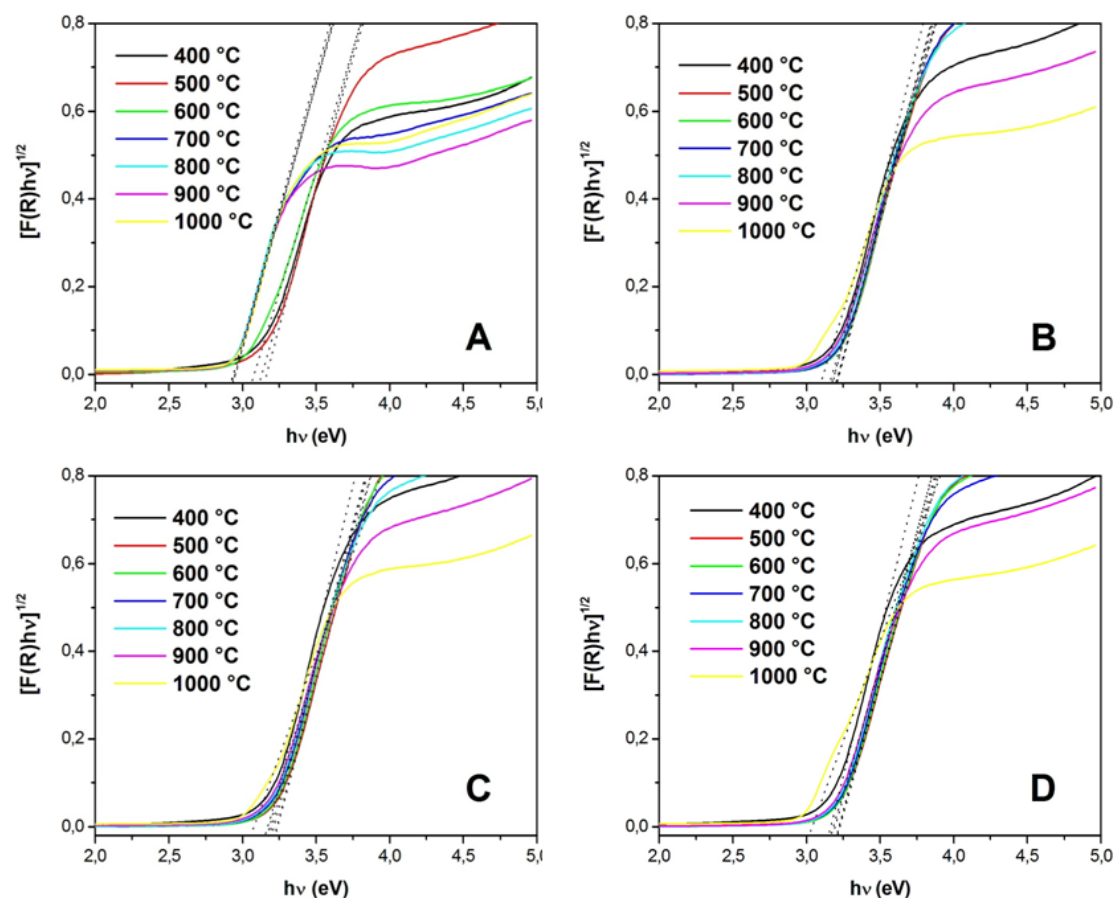
Os dados obtidos por espectroscopia de reflectância difusa podem fornecer informações extremamente importantes para a obtenção das energias de band gap (E_g) dos materiais fotoelétricos. A Figura 36 mostra a extrapolação da regressão linear da reta tangente à borda de absorção, obtida pela função de Kubelka Munk, para os catalisadores TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S ; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. Através destes dados foram calculados os valores de E_g que se encontram na Tabela 12, juntamente com seus respectivos valores de comprimento de onda (λ) correspondentes.

Comparando os valores de band gap, verifica-se que todos os materiais dopados apresentam valores maiores que o material não dopado (TiO_2) em qualquer temperatura de calcinação. Todos os materiais tendem a apresentar o maior valor de band gap para as amostras calcinadas a 500 °C. Há uma tendência de diminuição nos valores de band gap em temperaturas acima de 500 °C para todos os materiais, porém, esse fato é mais pronunciado no material não dopado, o que pode ser melhor evidenciado através do gráfico de E_g x Temperatura da Figura 37. Note que há uma diminuição mais acentuada do valor de E_g

para o TiO_2 entre 500 e 700 °C, sendo que após este intervalo a curva tende a permanecer constante.

Os materiais dopados apresentam uma variação mínima nos valores de E_g com o aumento da temperatura, mantendo-se praticamente constantes até 900 °C, quando ocorre uma diminuição dos valores de band gap. Esses resultados indicam que mesmo quando submetidos a altas temperaturas, os materiais dopados sofrem menor variação estrutural do que o material não dopado. Além disso, a diminuição mais acentuada no valor de E_g , chegando ao valor de 2,93 eV em 700 °C para o material não dopado pode estar diretamente ligado à transição de fase anatase $\rightarrow$ rutilo, o que ocorre somente acima de 900 °C para os materiais dopados. De acordo com a literatura, o TiO_2 apresenta valor de E_g de aproximadamente 3,2 eV para a fase anatase enquanto para a fase rutilo o valor é de aproximadamente 3,0 eV (HANAOR e SORRELL, 2011).

Figura 36 – Extrapolação da reta tangente à borda de absorção indicando os valores das energias de bandgap (E_g) para os materiais: (A) TiO_2 , (B) TZS, (C) TZS_3 e (D) TZ_3S ; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.



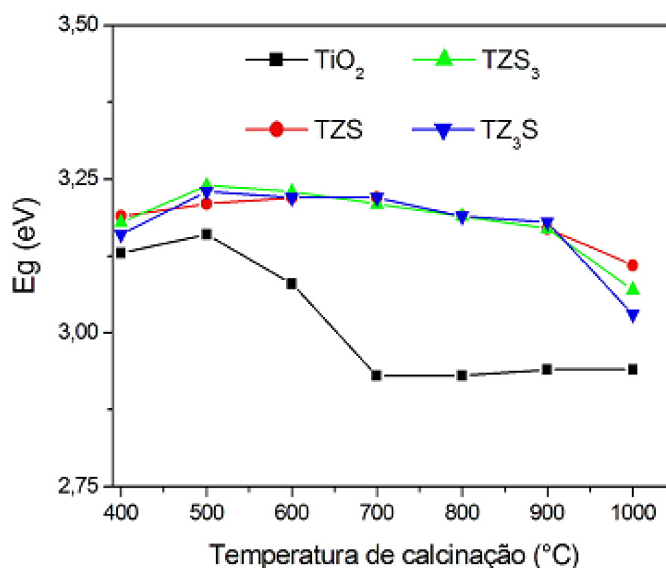
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 - Valores de E_g (eV) e λ (nm) para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S ; Calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Material	Temperatura de calcinação (°C)									
	400		500		600		700		800	
	E_g	λ	E_g	λ	E_g	λ	E_g	λ	E_g	λ
TiO_2	3,13	396	3,16	393	3,08	403	2,93	424	2,93	424
TZS	3,19	389	3,22	385	3,22	385	3,22	385	3,19	389
TZS_3	3,18	390	3,24	383	3,23	384	3,21	387	3,19	389
TZ_3S	3,16	393	3,23	384	3,22	385	3,22	385	3,19	389
									3,18	390
									3,17	391
									3,07	404
									3,03	410

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 – Influência da temperatura de calcinação nos valores de band gap dos materiais



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6. Análise das imagens de MEV e espectros de EDS

A morfologia das partículas dos materiais é um fator importante, pois pode influenciar na eficiência dos processos que ocorrem na superfície dos mesmos. Ou seja, em duas amostras do mesmo material (com a mesma composição), mas, com diferentes tamanhos de partículas, atuando como catalisador, haverá maior eficiência catalítica pela amostra com partículas menores. Esse fato se deve à maior área superficial apresentada por materiais com partículas menores, o que resulta em um maior contato entre o catalisador e o meio reacional.

As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresenta as micrografias com aumento de 50.000 vezes para os materiais TiO_2 , TZS, TZS_3 e TZ_3S respectivamente, calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, além do espectro de EDS. Para o TiO_2 , tratado nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C nota-se que a morfologia é composta de pequenas

partículas pontuais, alcançando a escala nanométrica, com formatos irregulares, e que se aglomeram em blocos maiores com tamanhos variados, atingindo a escala micrométrica.

Em 700 °C, nota-se uma maior aglomeração das pequenas partículas, indicando a ocorrência de um processo de coalescência, devido a um avanço na organização estrutural. Em temperaturas acima desta, é notável a tendência na organização estrutural do material, sendo que a partir de 800 °C, as partículas pontuais dão lugar a grandes partículas com formatos ainda irregulares, porém menos arredondados, cujos tamanhos tendem a ser maiores com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Estes resultados corroboram os dados de DRX, nos quais verifica-se o surgimento da fase rutilo em 600 °C para o TiO_2 , porém em pequena quantidade (2,2 %), não permitindo verificar influência na morfologia descrita por MEV. Em 700 °C a quantidade de rutilo já encontra-se em 94,5 %, permitindo então a verificação da coalescência pelas micrografias. Nas temperaturas posteriores o material apresenta somente fase rutilo, assim, a coalescência aumenta como resultado do acentuado crescimento dos cristalitos.

As imagens de MEV do TiO_2 também são coerentes com os dados de ERD, tendo em vista que a reflectância máxima diminui com o aumento da temperatura, indicando um aumento no tamanho das partículas, provocado pela coalescência.

O material TZS calcinado a 400 °C também apresenta morfologia composta de pequenas partículas pontuais em escala nanométrica, com formatos irregulares, e que se aglomeram em blocos maiores com tamanhos variados em escala micrométrica. Essa morfologia permanece praticamente inalterada até a temperatura de 800 °C, e a coalescência passa a ser notável em 900 °C, quando as pequenas partículas parecem se fundir, originando a morfologia observada na temperatura de 1000 °C.

Para o TZS as imagens de MEV também corroboram os dados de DRX, nos quais verifica-se a alta estabilidade deste material até a temperatura de 900 °C com 100 % de fase anatase. No entanto, o tamanho de cristalito nesta temperatura é praticamente 3 vezes maior que o tamanho inicial, permitindo a visualização da coalescência pelas micrografias. Na amostra calcinada a 1000 °C verifica-se que as partículas pontuais nanométricas desaparecem, surgindo as grandes partículas. Neste caso, a morfologia é uma consequência da organização do material em função da temperatura, mas não necessariamente da mudança de fase, tendo em vista que a quantidade de fase anatase ainda permanece em 81,4 % e o tamanho de cristalito é 10 vezes maior que o tamanho inicial.

As imagens de MEV do TZS também são coerentes com os dados de ERD, tendo em vista que a reflectância máxima apresenta uma leve diminuição com o aumento da

temperatura entre 400 e 900 °C. Entre 900 e 1000 °C a queda na reflectância máxima pode ser atribuída a um aumento no tamanho das partículas.

As micrografias do material TZS_3 calcinado nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900 °C, apresentam morfologia composta de pequenas partículas pontuais em escala nanométrica, com formatos irregulares, e que se aglomeram em blocos maiores com tamanhos variados em escala micrométrica.

A amostra calcinada a 400 °C apresenta morfologia composta de partículas que tendem a ser maiores que as visualizadas de 500 a 900 °C. Além disso, essas partículas se aglomeram em um grande bloco com superfície pouco "acidentada", quando comparado às amostras calcinadas de 500 a 900 °C. A impressão que se tem é que a amostra calcinada a 400 °C apresenta uma maior regularidade no tamanho das partículas, resultando em aglomerados mais organizados.

Na temperatura de 1000 °C é notável o aspecto de coalescência onde o número de pequenas partículas diminui consideravelmente, surgindo os grandes blocos em escala micrométrica com superfícies de aspecto liso (menos rugoso).

Os dados de MEV para o material TZS_3 são coerentes com os dados de DRX com relação à estabilidade do material até 900 °C, além da maior organização entre 900 e 1000 °C.

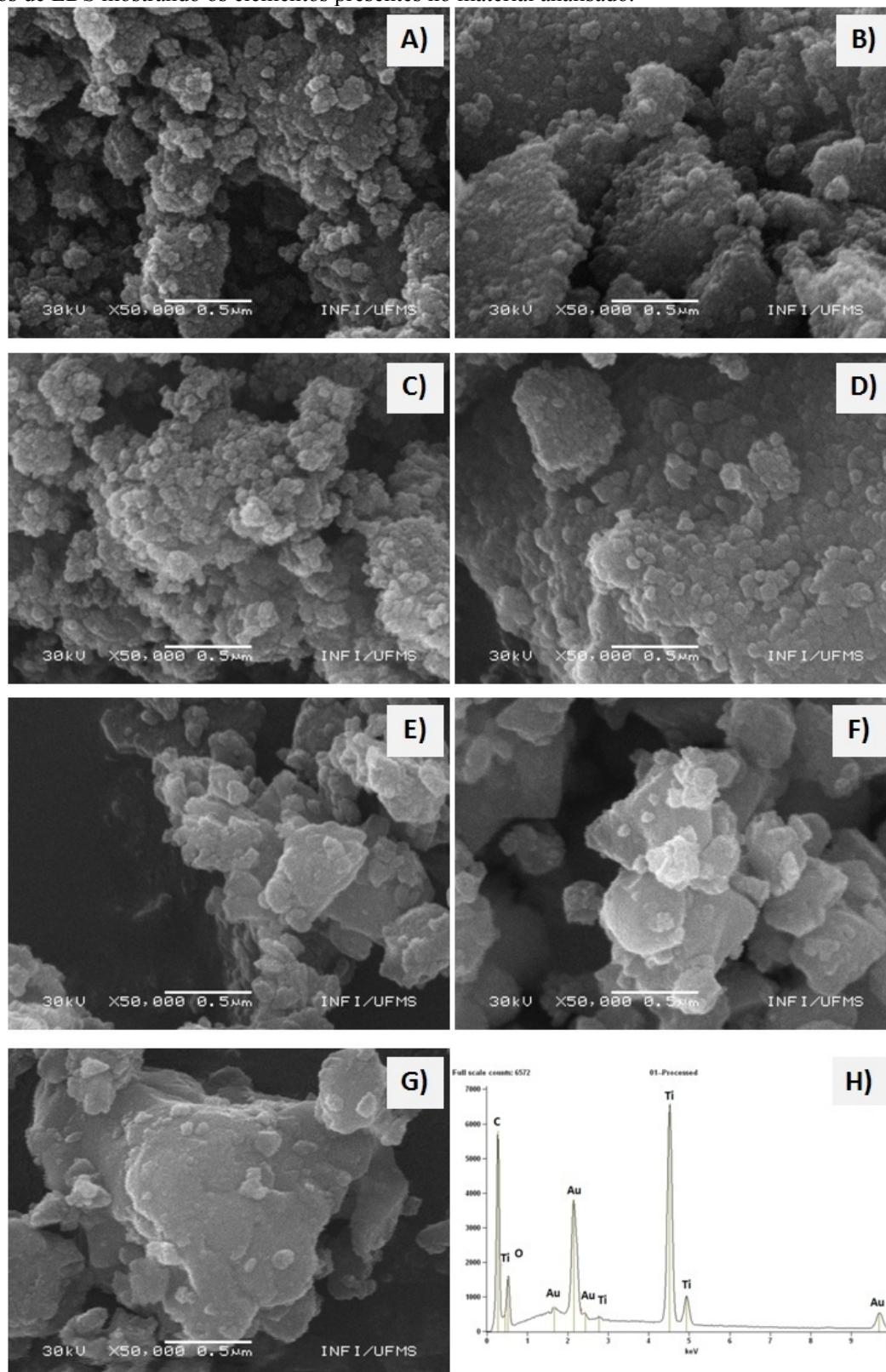
As imagens de MEV do TZS_3 também são coerentes com os dados de ERD, pois apresenta maior tamanho de grão em 400 °C que em 500 °C, mostrando leve variação de 500 a 900 °C. Entre 900 e 1000 °C a queda na reflectância máxima é acentuada, indicando um aumento no tamanho das partículas.

As micrografias para o material TZ_3S apresentam um comportamento semelhante ao do material TZS_3 , ou seja, na temperatura de 400 °C a organização parece ser maior que nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C. Em 900 °C o material apresenta um aspecto semelhante ao da amostra calcinada a 400 °C, com pequenas partículas pontuais que parecem estar se fundindo. Na amostra calcinada a 1000 °C verifica-se que as partículas pontuais nanométricas desaparecem, surgindo as grandes partículas em escala micrométrica com superfícies de aspecto liso (menos rugoso).

Assim como ocorre com o material TZS_3 , os dados de MEV para o material TZ_3S são coerentes com os dados de DRX com relação à estabilidade do material até 900 °C, além da maior organização entre 900 e 1000 °C. Além disso, as imagens de MEV do TZS_3 também são coerentes com os dados de ERD, pois apresenta maior tamanho de grão em 400 °C que em 500 °C, mostrando leve variação de 500 a 900 °C. Entre 900 e 1000 °C a queda na reflectância máxima é acentuada, indicando um aumento no tamanho das partículas.

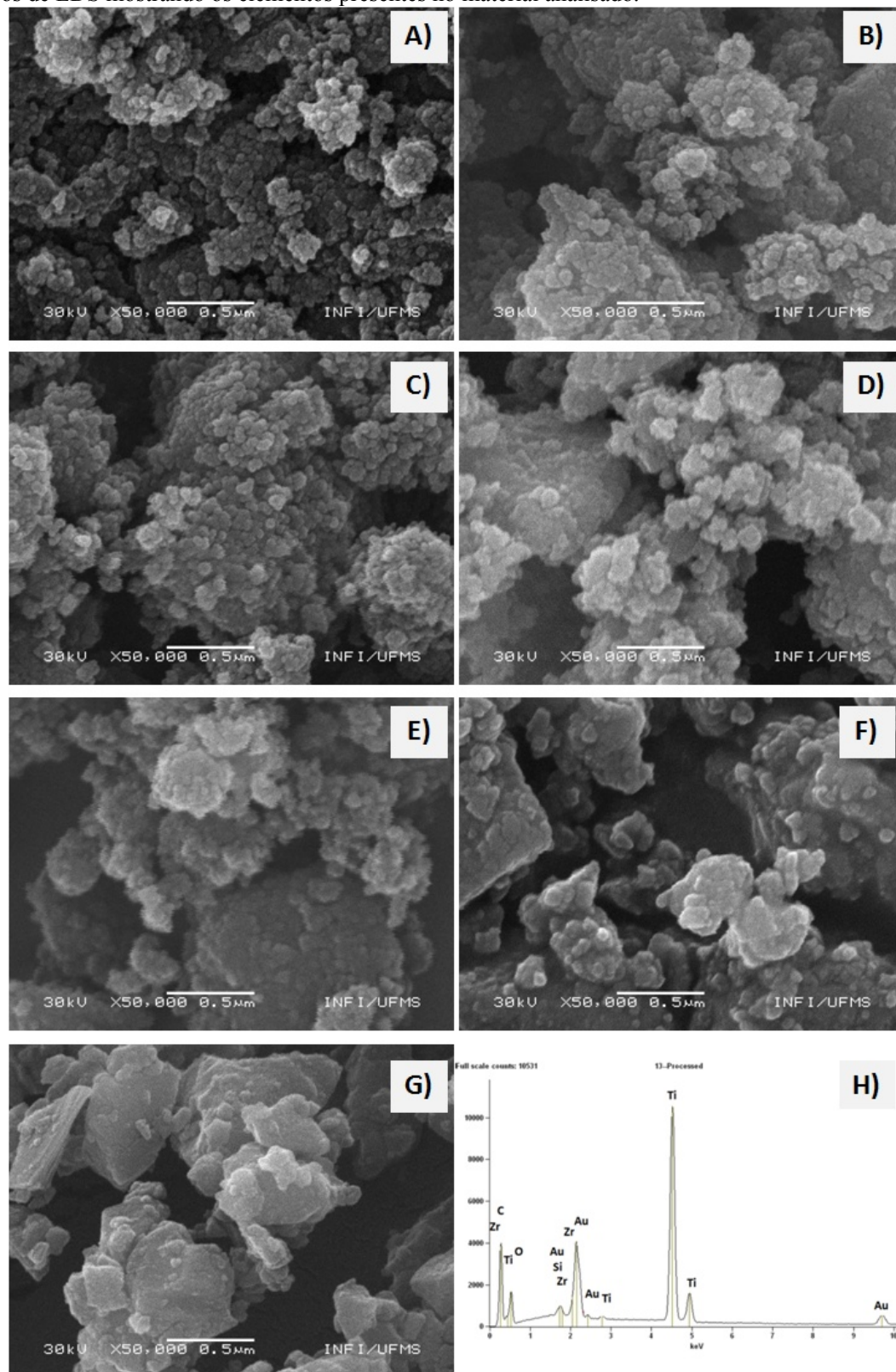
Os espectros de ERD para todos os materiais apresentam os picos que identificam os elementos C e Au, provenientes da fita (dupla face) de carbono e do recobrimento metálico, respectivamente. Com relação ao TiO_2 , o espectro apresenta os picos referentes aos elementos Ti e O, constituintes do material. Já os espectros para os materiais TZS, TZS_3 e TZ_3S , além dos picos referentes aos elementos Ti e O, constituintes da matriz, apresentam os picos que confirmam a presença dos elementos Zr e Si, incorporados como dopantes.

Figura 38 – Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TiO_2 calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.



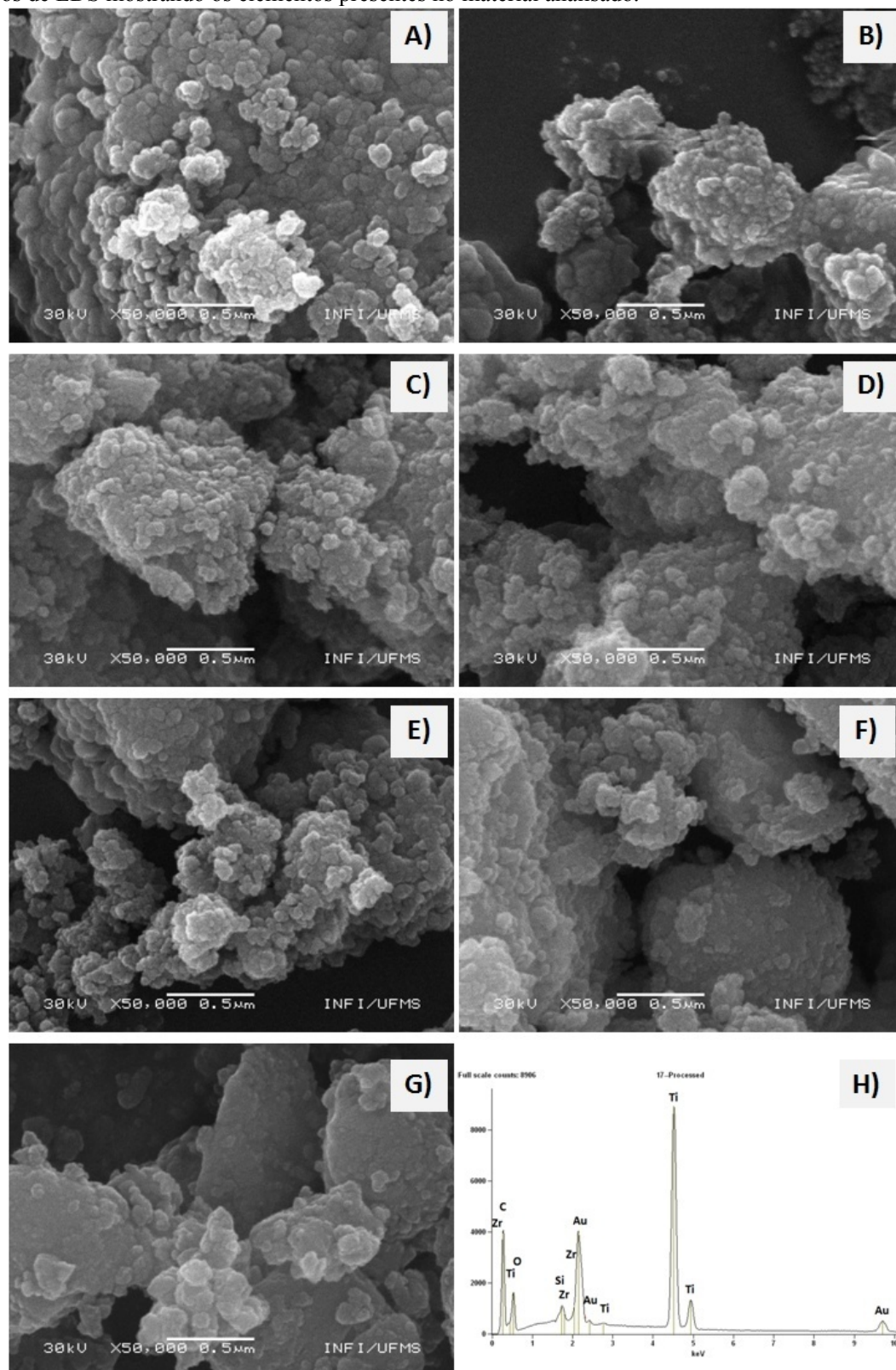
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 – Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TZS calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.



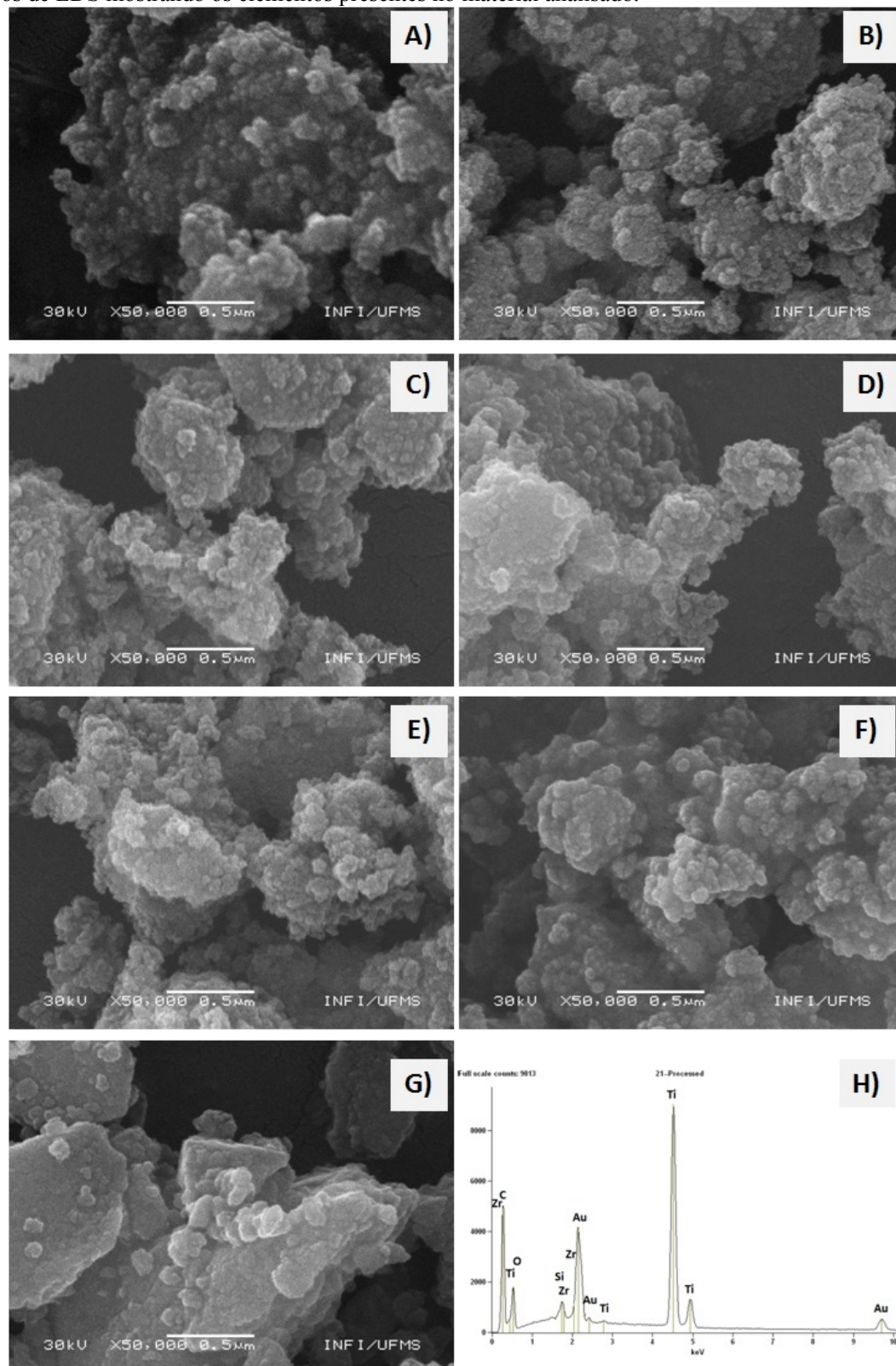
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TZS₃ calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 – Micrografias com aumento de 50.000 vezes para o Material TZ₃S calcinado nas temperaturas: A) 400 °C; B) 500 °C; C) 600 °C; D) 700 °C; E) 800 °C; F) 900 °C; G) 1000 °C e, H) Picos de EDS mostrando os elementos presentes no material analisado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.7. Resultados obtidos para os testes fotocatalíticos

A Tabela 13 apresenta os valores de descoloração final do AM (em %), valores da constante cinética (k), os tempos de meia vida ($t_{1/2}$), além do coeficiente de regressão linear R^2 , que representa a adequação dos pontos de $\ln(A_0/A)$ x t a uma reta.

Tabela 13 - Valores de descoloração final (%), constante cinética (k) coeficiente de regressão linear (R^2) e tempo de meia vida $t_{1/2}$ para o experimento de fotocatalise de todos os materiais, além da fotólise.

Amostras	Temperatura (°C)	Descoloração final (%)	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
Fotólise	-----	33	$4,67 \times 10^{-3}$	0,9936	148,4
TiO₂	400	99	$4,39 \times 10^{-2}$	0,9710	15,8
	500	100	$6,71 \times 10^{-2}$	0,9774	10,3
	600	98	$4,67 \times 10^{-2}$	0,9845	14,8
	700	46	$7,13 \times 10^{-3}$	0,9954	97,2
	800	58	$9,60 \times 10^{-3}$	0,9983	72,2
	900	68	$1,25 \times 10^{-2}$	0,9962	55,5
	1000	46	$6,80 \times 10^{-3}$	0,9963	101,9
TZS	400	100	$6,20 \times 10^{-2}$	0,9670	11,2
	500	100	$7,57 \times 10^{-2}$	0,9799	9,2
	600	100	$5,62 \times 10^{-2}$	0,9876	12,3
	700	96	$3,19 \times 10^{-2}$	0,9844	21,7
	800	78	$1,50 \times 10^{-2}$	0,9437	46,2
	900	77	$1,50 \times 10^{-2}$	0,9759	46,2
	1000	61	$9,90 \times 10^{-3}$	0,9942	70,0
TZS₃	400	100	$5,73 \times 10^{-2}$	0,9815	12,1
	500	100	$5,28 \times 10^{-2}$	0,9914	13,1
	600	98	$3,65 \times 10^{-2}$	0,9815	18,9
	700	96	$3,23 \times 10^{-2}$	0,9818	21,5
	800	90	$2,32 \times 10^{-2}$	0,9751	29,9
	900	86	$2,00 \times 10^{-2}$	0,9885	34,7
	1000	50	$7,40 \times 10^{-3}$	0,9974	93,7
TZ₃S	400	100	$4,73 \times 10^{-2}$	0,9830	14,7
	500	99	$4,60 \times 10^{-2}$	0,9880	15,1
	600	98	$4,20 \times 10^{-2}$	0,9942	16,5
	700	90	$2,20 \times 10^{-2}$	0,9496	31,5
	800	90	$2,30 \times 10^{-2}$	0,9677	30,1
	900	80	$1,70 \times 10^{-2}$	0,9900	40,8
	1000	58	$9,50 \times 10^{-3}$	0,9944	73,0

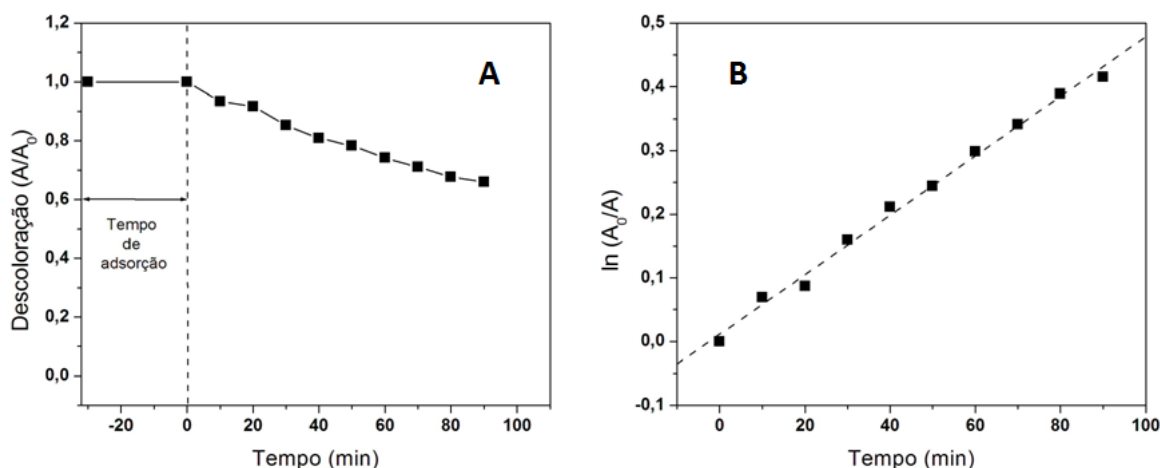
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando $R^2 = 1$, a adequação dos pontos a uma reta é de 100%. Os valores de R^2 obtidos para todos os materiais e também para a fotólise, encontram-se acima de 0,90, evidenciando que o mecanismo de descoloração do AM na superfície destes, se encaixa em um perfil de primeira ordem.

O monitoramento da radiação mostrou que a intensidade permaneceu praticamente inalterada durante todos os experimentos, apresentando pequenas variações dentro do intervalo de 14 a 15 mW cm^{-1} .

A radiação utilizada nos testes se mostrou capaz de descolorir o AM, mesmo na ausência de catalisador, chegando a uma descoloração final de aproximadamente 33%, como mostra a curva obtida para o experimento de fotólise (Figura 42 A). Note que o perfil cinético se encaixa bem em um mecanismo de primeira ordem, como pode ser evidenciado na Figura 42 B (PETIT et al., 2016). Isso se deve pelo fato de que a velocidade da reação depende tanto da quantidade de moléculas de corante no meio, como também da quantidade de fótons da radiação UV que chegam até essas moléculas. Com essa dependência mutua o mecanismo mais apropriado seria de segunda ordem, no entanto, o monitoramento da radiação UV mostrou que a intensidade desta permanece constante, o que nos remete a um número de fótons também constante. Dessa forma, considera-se que a velocidade da reação depende somente da concentração do corante, sendo o mecanismo "aproximado" ao de primeira ordem.

Figura 42 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotólise: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A reação de pseudo primeira ordem para o processo fotocatalítico na superfície dos materiais segue o mesmo princípio discutido para o processo de fotólise, no entanto, ocorre simultaneamente a reação entre o par redox (elétron/lacuna) formado e outras espécies do meio, como as moléculas do corante, por exemplo. Neste caso, vale destacar que a geração do par elétron/lacuna que desencadeia todo o processo fotocatalítico, depende da quantidade de fótons que chegam à superfície do fotocatalisador. Assim, como a quantidade de fótons que atinge a superfície das partículas do material é constante, considera-se também que a velocidade da reação depende somente da concentração do corante, e o mecanismo "aproxima-se" ao de primeira ordem.

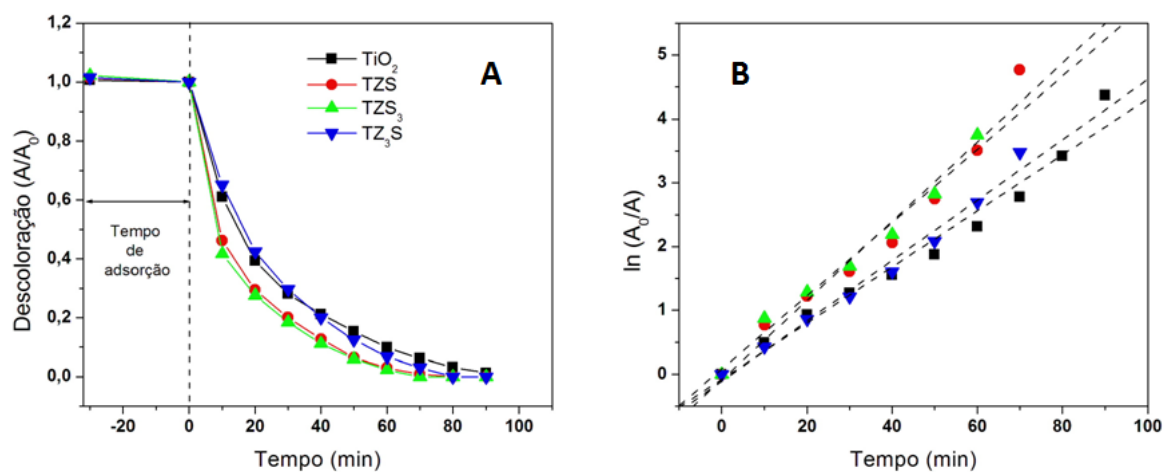
As Figuras 43, 44, 45, 46, 47, 48 e 49 mostram os resultados obtidos para os experimentos de fotocatalise com os materiais calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente. Em A, encontram-se as curvas de descoloração do AM em função do tempo, e em B encontram-se as retas de $\ln (A_0/A) \times t$, para a obtenção de k.

É possível verificar que durante o tempo reservado para a adsorção do corante na superfície dos materiais, se observa variações que chegam a aproximadamente 10% para alguns materiais. No entanto, a descoloração do AM não pode ser atribuída a qualquer processo adsorptivo na ausência de luz, tendo em vista que quando a irradiação é iniciada, no tempo 0, a velocidade de descoloração do AM aumenta drasticamente, como se comprova pela mudança na inclinação das curvas a partir deste ponto.

Note que todos os materiais apresentam resultados de descoloração do AM melhores que o resultado de fotólise. Note também que todos os materiais dopados tendem a apresentar maior eficiência na descoloração do AM que o TiO_2 quando tratados nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C.

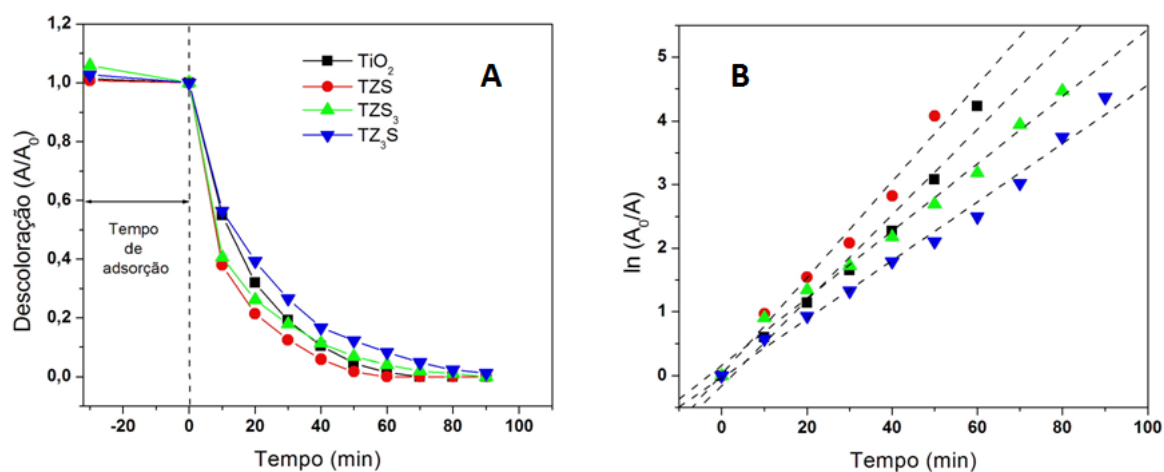
Outro fato importante é a tendência de diminuição da capacidade dos materiais na descoloração do AM, quando se aumenta a temperatura de calcinação. Isso pode ser avaliado tanto pela descoloração final quanto no valor da constante cinética, além do aumento nos tempos de meia vida.

Figura 43 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 400 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



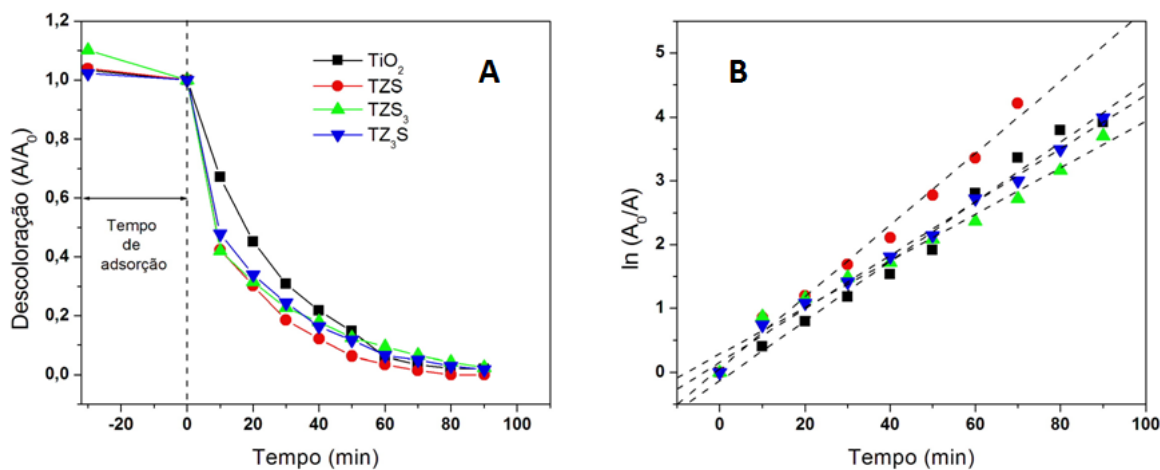
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 500 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



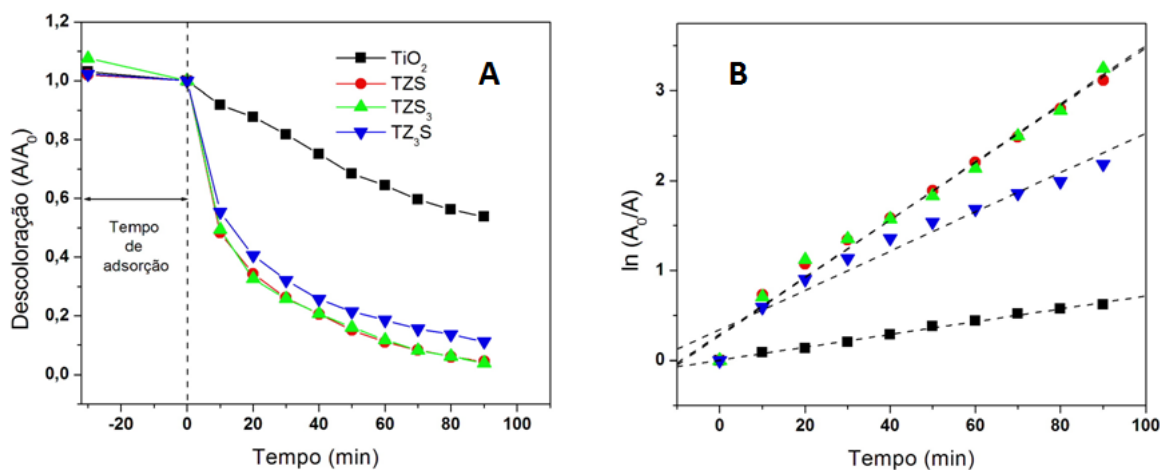
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 600 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



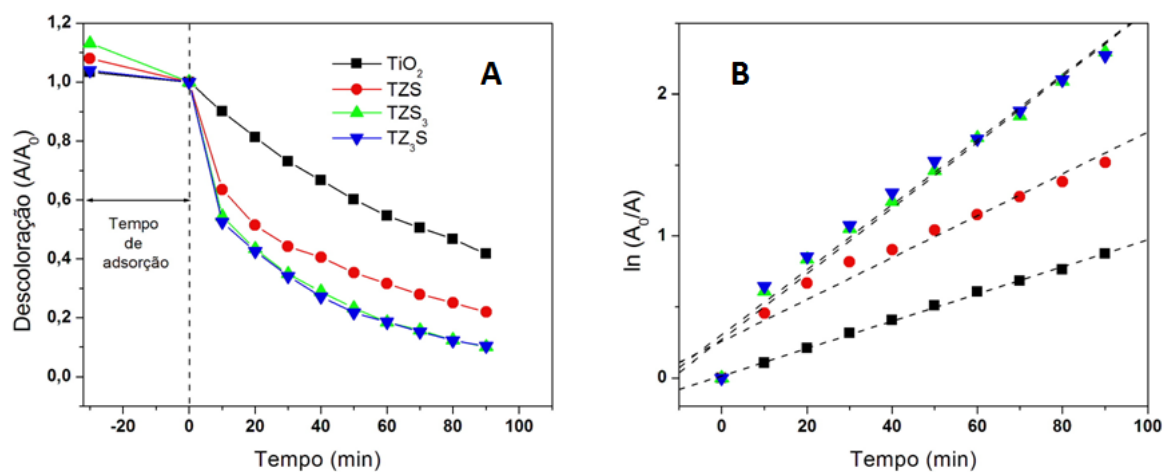
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 700 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



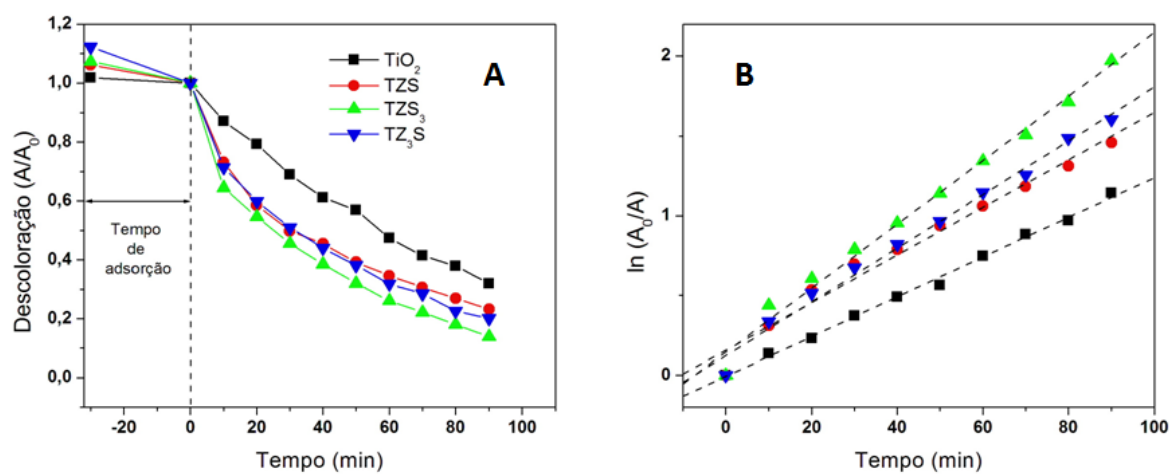
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 800 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



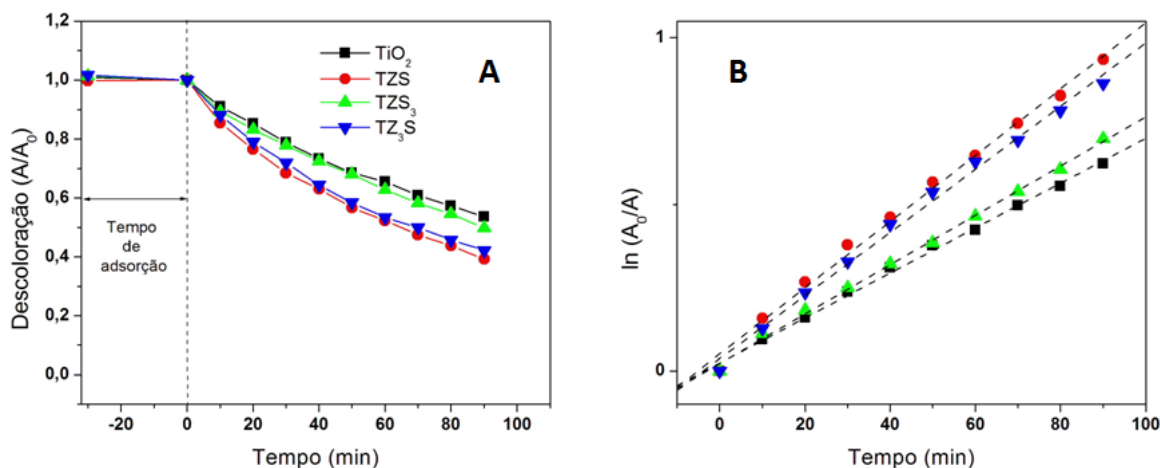
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 900 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

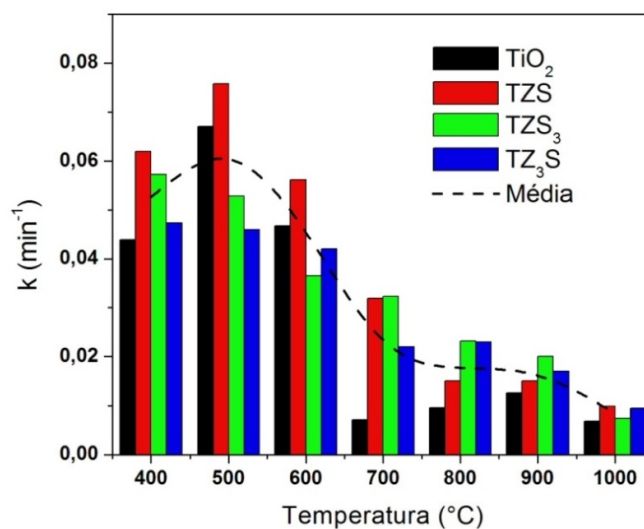
Figura 49 – Perfil de descoloração do AM para o experimento de fotocatalise realizado com os materiais calcinados a 1000 °C: A) Gráfico de $(A/A_0) \times t$; B) Gráfico de $\ln(A_0/A) \times t$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 50 traz um gráfico em barras que revela a tendência de diminuição dos valores de k conforme se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Esse efeito está ligado a uma diminuição na área superficial que geralmente ocorre em materiais cerâmicos quando submetidos ao aquecimento em temperaturas elevadas (YASIR et al.,2001).

Figura 50 – Gráfico em barras mostrando a tendência de mudança dos valores de k com o aumento da temperatura de tratamento térmico, para todos os materiais.



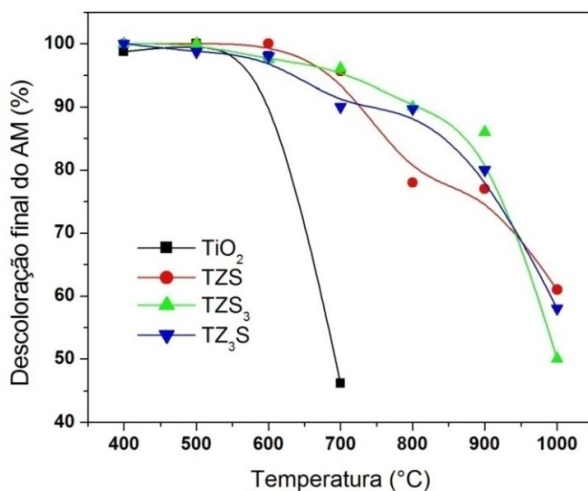
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através desses dados, nota-se que o material que apresenta o maior valor de k , ou seja, a maior velocidade na degradação do AM é o TZS, calcinado a 500 °C. Aliás, a julgar pela tendência do gráfico, dada pela curva que representa a média entre os pontos (linha tracejada), a temperatura de 500 °C é a melhor temperatura de tratamento térmico para os materiais, visto que o máximo do perfil da curva encontra-se nesta região. Outro ponto a ser notado é que acima de 600 °C a diminuição no valor de k é menos acentuada nos materiais dopados que no material controle. Isso se deve provavelmente à maior estabilidade térmica e estrutural proporcionada pelo processo de dopagem.

A fase rutilo também apresenta uma certa capacidade de ação fotocatalítica, como se pode notar pelas curvas que representam o material puro calcinado em temperaturas acima de 600 °C. No entanto, a eficiência decresce rapidamente quando há a ocorrência da transição de fase, como já era esperado. Esse resultado reforça o fato de que a fase rutilo do TiO_2 apresenta capacidade fotocatalítica bem menor que a fase anatase.

A Figura 51 mostra os valores de descoloração final do AM em função da temperatura de calcinação, para os materiais que ainda apresentam fase anatase.

Figura 51 – Influência da temperatura de tratamento térmico no valor de descoloração final do AM, para os materiais que ainda apresentam fase anatase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

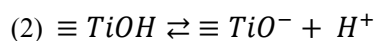
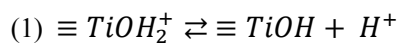
Note que todos os materiais apresentam praticamente o mesmo valor (próximo de 100 %) de descoloração final do AM quando calcinados nas temperaturas de 400, 500, e 600 °C. No entanto, acima desta faixa verifica-se uma diminuição extremamente acentuada na curva que representa o material controle, chegando a um valor de aproximadamente 46%

quando tratado na temperatura de 700 °C. Esse fato está ligado provavelmente à transição de fase, tendo em vista que nesta temperatura a presença de fase rutilo neste material chega a aproximadamente 94,5 %.

As curvas que representam os materiais dopados apresentam um comportamento distinto do material puro, mantendo-se com valores acima de 90 % de descoloração do corante mesmo quando tratados a 700 °C. Os valores diminuem de forma menos acentuada até 900 °C, chegando a praticamente 80 % de descoloração do AM no tempo de 90 minutos. Neste caso, como não há mudança de fase, essa diminuição pode ser atribuída somente à provável diminuição na área de superfície específica dos materiais. Quando tratados a 1000 °C os materiais dopados apresentam descoloração máxima do AM entre aproximadamente 50 e 60 %. Nesta temperatura ocorre o aparecimento da fase rutilo, que aliado à diminuição na área superficial resulta em uma piora no desempenho fotocatalítico dos materiais dopados. Levando em consideração as condições experimentais utilizadas neste trabalho, os resultados mostram claramente que mesmo quando calcinados em altas temperaturas, os materiais dopados apresentam propriedade fotocatalítica bem aproveitável, pelo menos quando tratados até 900 °C.

A variação do pH em função do tempo para os experimentos de fotólise e fotocátalise é mostrada na Figura 52. Note que em todos os casos o valor do pH diminui com o tempo de reação, sendo essa variação mais pronunciada a partir do momento em que a lâmpada é acesa. Essas variações não apresentam valores muito altos, sendo que as maiores encontram-se em um valor bruto de aproximadamente 2,5 pontos na escala de pH durante todo o intervalo de tempo do experimento.

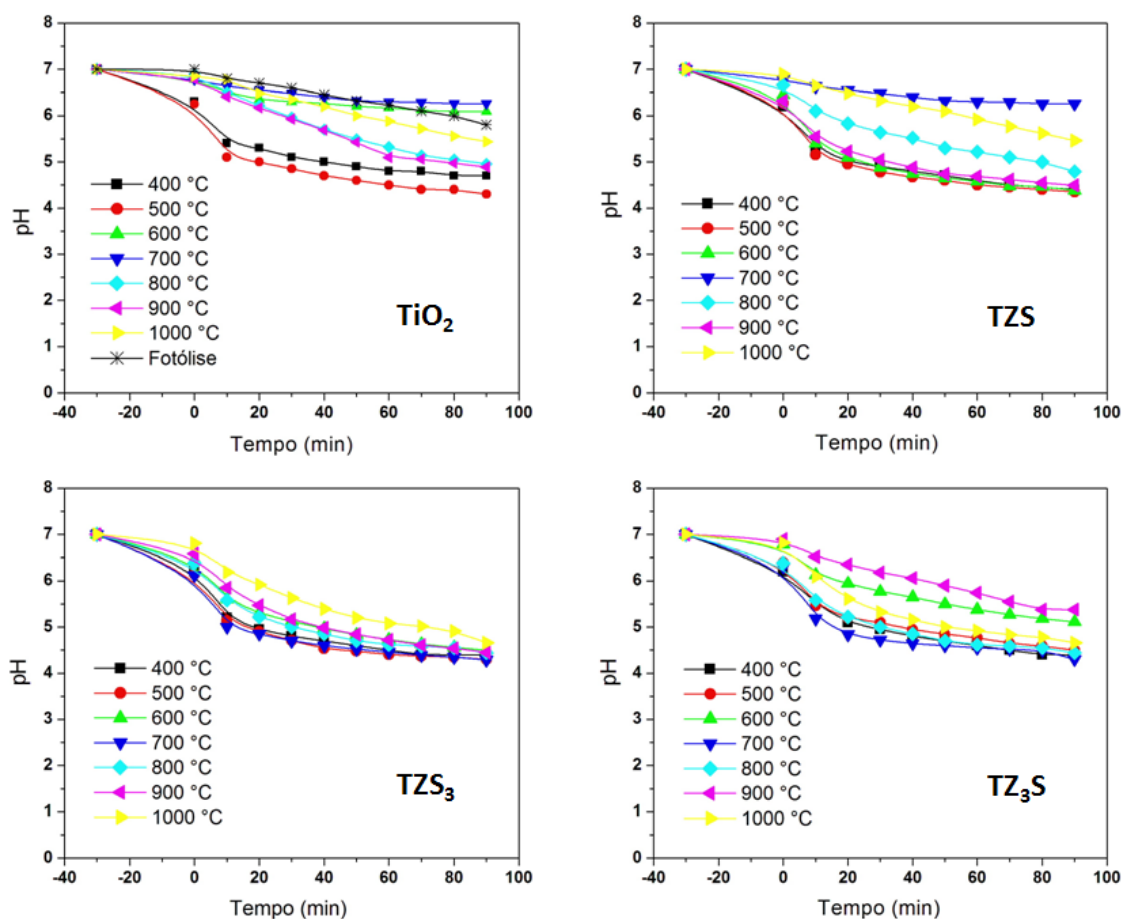
De acordo com AN e seus colaboradores (2016), a superfície do óxido metálico em uma solução de eletrólito é quase sempre carregada eletricamente. Após a exposição à água, há formação espontânea de uma camada de moléculas de água adsorvidas com dipolos orientados. Os átomos de oxigênio terminais na superfície reagem com a água para produzir sítios hidroxilados que estão envolvidos em reações de troca de prótons que conferem uma carga superficial. No caso do TiO₂, sabe-se que os grupos hidroxila na superfície sofrem as seguintes reações ácido-base (AN, et al., 2016).



Essas reações são as responsáveis pela acidificação do meio e consequente abaixamento do pH mesmo na ausência de luz. Já sob radiação, ocorre a formação do par redox que desencadeiam outras reações responsáveis por intensificar o efeito de acidificação do meio.

Com relação ao efeito observado nas curvas da Figura 52, não é possível verificar uma sequência lógica que defina uma ligação entre a grandeza na variação do pH com a grandeza na variação do consumo do corante AM. Entretanto, nota-se uma tendência de pelo menos os materiais com maior potencial de degradação, que são aqueles tratados nas temperaturas de 400 e 500 °C, apresentarem também uma maior variação nos valores de pH durante o tempo de reação. Isso ocorre devido à formação subprodutos de caráter ácido nas reações intermediárias, geralmente, ácidos orgânicos (acético, fórmico, oxálico, tartárico) (MELO et al., 2009).

Figura 52 – Variação do pH em função do tempo para os experimentos de fotólise e fotocatalise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÕES

A obtenção dos materiais pelo método Sol-Gel permitiu realizar o processo de dopagem de forma fácil e eficiente.

O teor de resíduos orgânicos revelado pelas análises de TG, é baixo, levando a uma baixa quantidade de defeitos cristalinos, mesmo nos materiais obtidos em temperaturas menores, o que pode ser evidenciado pela presença de fase anatase mesmo nas amostras calcinadas em 400 °C. No entanto, as curvas TG também revelam que os materiais dopados tendem a apresentar maior quantidade de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio, pois o ganho de massa referente à incorporação de oxigênio, que ocorre acima de 600 °C, é maior nestes materiais.

A energia envolvida no evento exotérmico apresentado na curva de DSC durante a transição de fase para o material TiO_2 , não pode ser atribuída apenas à mudança de fase, pois envolve perda de massa, como mostra a curva TG no intervalo de temperatura entre 490 e 700 °C, entretanto, tais eventos estão diretamente relacionados com a transição de fase.

Todos os materiais dopados apresentaram grande estabilidade de fase mesmo em altas temperaturas, tendo em vista que a fase rutilo aparece somente quando calcinados a 1000 °C, como mostram os dados de DRX e também de espectroscopia Raman.

Quando se aumenta a razão Zr/Si, a quantidade de rutilo a 1000 °C também aumenta, como mostram os dados de QPA obtidos dos difratogramas de DRX refinados e os espectros de Raman, o que indica que a estabilidade da fase anatase diminui. Dessa forma, o material que apresentou maior estabilidade de fase foi o TZS_3 , evidenciando que nestas condições, o Zr é menos efetivo que o Si em estabilizar a fase anatase, o que pode ser atribuído ao seu maior raio iônico, que contribui para diminuição da energia de rede.

A tetragonalidade pode ser um indicativo da desestabilização da fase anatase, pois tende a um máximo antes da transição para a fase rutilo. O processo de transição de fase ocorre através do mecanismo de rompimento e reconstrução das ligações, ou seja, o valor da tetragonalidade está relacionado ao alongamento da cela unitária como consequência do aumento nas distâncias das ligações até seu rompimento e consequente reconstrução.

Os valores de band gap para os materiais dopados são semelhantes entre si, e apresentam menor variação com a temperatura de calcinação, constituindo mais uma evidência da alta estabilidade estrutural proporcionada pela dopagem. Além disso, todos os materiais dopados apresentam maiores valores de band gap que o material puro.

Os resultados dos testes fotocatalíticos apontam a dopagem como positiva para a melhoria da estabilidade da fase anatase, permitindo que os materiais apresentem fotoatividade mesmo quando tratados termicamente em altas temperaturas. Dentre todos os materiais, o TZS calcinado a 500 °C é o que apresenta maior cinética de degradação do corante AM. Entretanto, não há uma sequência lógica que ligue a razão entre os dopantes às diferenças tanto na velocidade de descoloração quanto na descoloração final do corante AM. Porém, o aumento na temperatura de calcinação parece influenciar de forma negativa na capacidade fotocatalítica dos materiais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN T., ZHAO H., WONG P. K.; **Advances in Photocatalytic Disinfection**, *Springer*, 21 de nov de 2016 - 315 páginas.

ARAÚJO A. B.; **Degradação de Poluentes Orgânicos Utilizando Filmes de TiO₂ Modificados com Íons Prata**. *Tese de Doutorado - UNESP, Araraquara-SP*. 2006

ARAÚJO K. S., ANTONELLI R., GAYDECZKA B., GRANATO A. C., MALPASS G. R. P.; **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. *Rev. Ambient. Água* 11, 2 (2016) 337-401

ARROYO R., CÓRDOBA G., PADILLA J., LARA V. H.; **Influence of manganese ions on the anatase–rutile phase transition of TiO₂ prepared by the sol–gel process**. *Materials Letters*, 54 (2002) 397– 402

ATKINS P., PAULA J.; **Physical Chemistry**, 8^a Ed. *Oxford University Press*; Oxford, 2006

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. **The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance**. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 7, (2006) 127–144

BAIRD C., **Química ambiental**. 2^a Ed. *Editora Bookman*; São Paulo ,2002

BALASUBRAMANIAN G.; DIONYSIOU D. D.; SUIDAN M. T.; BAUDIN I.; LAINE J. M.; **Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 2 (2004) 73-84

BARAKAT M. A., HAYES G., ISMAT SHAH S.; **Effect of Cobalt Doping on the Phase Transformation of TiO₂ Nanoparticles**. *J. Nanosci. Nanotech*, 5, 5 (2005) 759-765

BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M.; **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review**. *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 277 – 296

BRANDÃO F. D.; **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. *Dissertação de Mestrado – Departamento de física, UFMG, Belo Horizonte*. 2008.

BRINKER C. J., SCHERER G.W.; **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**, *Academic Press, San Diego*, 1990, 912 páginas.

BROWN T., LEMAY H. E., BURSTEN B. E.; **Química: a ciência central**. 9^a Ed. *Prentice-Hall*, São Paulo, 2005.

BUTH, D. F.; **Degradação Fotocatalítica da Tetraciclina em Solução Aquosa Empregando TiO₂ Suportado**. *Dissertação de Mestrado – UFRS, Porto Alegre, RS*. 2009.

CAMARGO, P. H. C.; **Síntese, Caracterização e Aplicações de Alcóxidos Heteronucleares de Fe/V/Ti Como Precursores de Fonte Única para o Processo Sol – Gel**. *Dissertação de Mestrado - UFPR – Curitiba, PR*; 2005.

- CAO Y., HE T., ZHAO L., WANG E., YANG W., CAO Y.; **Structure and Phase Transition Behavior of Sn⁴⁺-Doped TiO₂ Nanoparticles.** *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18121–18124
- CARDARELLI F.; **Materials Handbook: A Concise Desktop Reference 2^a ed.** Springer Science & Business Media, (2008) 1339 páginas.
- CHANDIRAN A. K., SAUVAGE F., ETGAR L., GRAETZEL M.; **Ga³⁺ and Y³⁺ Cationic Substitution in Mesoporous TiO₂ Photoanodes for Photovoltaic Applications.** *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9232–9240
- CHAO, H.E.; YUN, Y.U.; XINGFANG, H.U.; LARBOT, A.; **Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder.** *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 9, (2003). 1457-1464
- CHENARIAN H. M., MOAFIB H. F., REZAEI O.; **A study on the microstructural parameters of Zn_(1-x)La_xZr_xO nanopowders by X-ray line broadening analysis.** *Materials Research*, 19, 3, (2016) 548-554
- COLPINI, L. M. S.; **Estudo e Aplicações dos Óxidos SiO₂, TiO₂ e Al₂O₃ e dos Óxidos Mistos V₂O₅/ SiO₂, V₂O₅/ TiO₂ e V₂O₅/Al₂O₃ Obtidos Pelo Método Sol-Gel.** *Dissertação Mestrado - UEM*, Maringá-PR. 2005.
- CORDEIRO G. A.; **Desenvolvimento de metodologias espectroscópicas multivariadas para quantificação de fármacos em formas farmacêuticas.** *Dissertação de Mestrado - UFPR*, Curitiba-PR, 2006.
- DABLIER A., FELTZ A., JUNG J., LUDWIG W., KAISERSBERGER E.; **Characterization of Rutile and Anatase Powders by Thermal Analysis.** *Journal of Thermal Analysis*, 33, (1988) 803-809
- DANIEL L. A.; BRANDÃO C. C. S.; GUIMARÃES J. R.; LIBÂNIO M.; DE LUCA S. J.; **Métodos Alternativos de Desinfecção da Água,** *PROSAB*; (2001) 1-149
- ELSALAMONY R. A., MAHMOUD S. A.; **Preparation of nanostructured ruthenium doped titania for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under visible light.** *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 2, (2017) 194-205
- ESTRUGA M., DOMINGO C., DOMÈNECH X., AYLLÓN J.; **Zirconium-doped and silicon-doped TiO₂ photocatalysts synthesis from ionic-liquid-like precursors.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, (2010) 327–333
- FELTRIN J., SARTOR M. N., NONI Jr. A., BERNARDIN A. M., HOTZA D., LABRINCHA J. A.; **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade.** *Cerâmica*, 59, (2013) 620-632
- FU G., YANG Y., WEI G., SHU X., QIAO N., DENG L.; **Influence of Sn Doping on Phase Transformation and Crystallite Growth of TiO₂ Nanocrystals.** *Journal of Nanomaterials* (2014) 1-5
- GAO B., LIM T. M., SUBAGIO D. P., LIM T. T.; **Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A.** *Applied Catalysis A: General*, 375, (2010) 107–115
- GAO Y., FANG P., CHEN F., LIU Y., WANG D., DAI Y.; **Enhancement of stability of N-doped TiO₂ photocatalysts with Ag loading.** *Applied Surface Science*, 265, 15, (2013), 796-801

GEORGE S., POKHREL S., JI Z., HENDERSON B. L., XIA T., LI L. J., ZINK J. I., NEL A. E., MÄDLER L.; **Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO₂ for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm.** *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (2011) 11270–11278

GOLIBOVIĆ A., SIMOVIĆ B., ŠĆEPANOVIĆ M., MIJIN D., MATCOVIĆ A., GRUJIĆ-BROJČIN M., BABIĆ B.; **Synthesis of Anatase Nanopowders by Sol-gel Method and Influence of Temperatures of Calcination to Their Photocatalytic Properties.** *Science of Sintering*, 47, (2015) 41-49

GUIMARÃES J. R., SANTOS L. U., FRANCO R. M. B., GUADAGNINI R. A.; **Inativação de cistos de *Giardia duodenalis* por peroxidação e peroxidação assistida por radiação ultravioleta.** *Eng Sanit Ambient*, 20, 2 (2015) 159-164

HANAOR D. A. H., SORRELL C. C.; **Review of the anatase to rutile phase transformation.** *Journal of Mater Science*, 46, (2011) 855–874

HE C., TIAN B., ZHANG J.; **Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, (2010) 382–389

IBHADON A. O., FITZPATRICK P.; **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications.** *Catalysts*, 3, (2013) 189-218

JACINTO M. J. **Síntese e Estudo Catalítico dos Óxidos TiO₂, CuO/TiO₂, Cu/TiO₂ Obtidos pelo Processo Sol-Gel Envolvendo Hidrólise Homogênea.** *Dissertação de Mestrado - UEM, Maringá-PR.* 2004.

JERÓNIMO P. C. A.; **Sensores ópticos de matriz Sol-Gel com interesse na análise farmacêutica e clínica.** *Tese de Doutorado - Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto; Porto - Portugal*, 2005.

KARUNAGARAN B., PERIYAYYA UTHIRAKUMAR, CHUNG S.J., VELUMANI S., SUH E.-K.; **TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia.** *Materials Characterization*, 58, (2007) 680–684

KHAIRY M., ZAKARIA W.; **Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes.** *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, (2014) 419–426

KHATUN N., ANITA, RAJPUT P., BHATTACHARYA D., JHA S. N., BIRING S., SEN S.; **Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: a structural, vibrational and optoelectronic study.** *Ceramics International*, 43, (2017) 14128-14134

KOH P. W., YULIATI L., LINTANG H. O., LEE S. L.; **Increasing Rutile Phase Amount in Chromium-Doped Titania by Simple Stirring Approach for Photodegradation of Methylene Blue under Visible Light.** *Aust. J. Chem.*, 68, (2015) 1129–1135

KUMAR K. N. P.; **Porous nanocomposites as catalyst supports Part I. 'Second phase stabilization', thermal stability and anatase-to-rutile transformation in titania-alumina nanocomposites.** *Appl Catal A: General*, 119, (1994) 163-183

LANDMANN M., RAULS, E., SCHMIDT, W. G.; **The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, (2012) 1-6

LEONEL L. V.; **Síntese e caracterização de um compósito titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de de método sol-gel.** *Tese de Doutorado - UFMG*, Belo Horizonte - MG, 2010.

LI J., ZENG H. C.; **Hollowing Sn-Doped TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening.** *J. Am. Chem. Soc.*, 129, (2007) 15839-15847

LI Q., XIE R., LI Y. W., MINTZ E. A., SHANG J. K.; **Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection of *E. coli* by Carbon-Sensitized Nitrogen-Doped Titanium Oxide.** *Environ. Sci. Technol.*, 41, (2007) 5050-5056

LI Y., SUN X., LI H., WANG S., WEI Y.; **Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method.** *Powder Technology*, 194, (2009) 149–152

LUCILHA A. C., TAKASHIMA K.; **Efeito de Agentes Oxidantes e Oxigênio Dissolvido na Descoloração do Azo Corante Acid Orange 7 por Fotólise e Fotocatálise.** *Quim. Nova*, 32, 6, (2009) 1399-1404

LUO L., COOPERA A. T., FAN M.; **Preparation and application of nanoglued binary titania–silica aerogel.** *Journal of Hazardous Materials*, 161, (2009) 175–182

LUU C. L., NGUYEN Q. T., HO S. T.; **Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol–gel method.** *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 1, (2010) 1-5

MANGILI A. I.; **Heinrich Rudolph Hertz e a “descoberta” do efeito fotoelétrico: Um exemplo dos cuidados que devemos ter ao utilizar a história da ciência na sala de aula.** *História da Ciência e Ensino: construindo interfaces*, 6, (2012) 32-48

MARINESCU C., SOFRONIA A., RUSTI C., PITICESCU R., BADILITA V., VASILE E., BAIES R., TANASESCU S.; **DSC investigation of nanocrystalline TiO₂ powder.** *J Therm Anal Calorim*, 103, (2011) 49–57.

MELO S. A. S., TROVÓ A. G., BAUTITZ I. R., NOGUEIRA R. F. P.; **Degradação de farmacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química nova*, 32, 1, (2009) 188-197

MORAVIA, W. G.; **Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Através de Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membranas.** *(Tese de Doutorado) UFMG*, Belo Horizonte - MG. 2010.

MORO C. C., LASARIN M. A., BAGNARA M.; **Nanotubos de TiO₂ Dopados com Nitrogênio: Comparação das Atividades Fotocatalíticas de Meteriais Obtidos Através de Diferentes Técnicas.** *Quim. Nova*, 35, 8, (2012) 1560-1565

NAPOLEÃO D. C., ZAIDAN L. E. M. C, SALGADO J. B. A, SALES R. V. L, SILVA V. L.; **Degradação do Contaminante Emergente Paracetamol Empregando Processos Oxidativos Avançados.** *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 19, 3, (2015) 725-734

NEPPOLIAN, B., WANG, Q., YAMASHITA, H., CHOI, H.; **Synthesis and characterization of ZrO₂–TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process.** *Applied Catalysis A: General*, 333, (2007) 264–271

NERIS A. M.; **Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado.** *Dissertação de Mestrado – UFPB/CCEN*, João Pessoa-PB, 2014.

NOGUEIRA M. V.; **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol.** *Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, UNESP*, Araraquara-SP 2014.

OLIVEIRA A. L. M.; **Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$** - *Tese de Doutorado - UFPB*, João Pessoa-PB, 2013.

OTSUKA M.; **Comparative particle size determination of phenacetin bulk powder by using Kubelka–Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy.** *Powder Technology*, 141, (2004) 244 – 250

OYAMA C.; **Nutrientes da urina humana como fertilizante agrícola: análise de viabilidade econômica sobre um modelo de produção baseado na Economia Solidária e na Agricultura Familiar.** *Dissertação de Mestrado, IPT*, São Paulo-SP, 2013

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.** Curitiba –PR: Hemus. (2000) 343 p.

PAGANINI P. P.; **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido Misto de Estanho/Titânio Dopadas com Lantanídeos para Marcação Biológica.** *Tese de Doutorado - IPEN*, São Paulo - SP, 2012

PAWAR M. J., NIMBALKAR V. B.; **Synthesis and phenol degradation activity of Zn and Cr doped TiO_2 Nanoparticles** *Research Journal of Chemical Sciences*, 2, (2012) 32-37

PENG Y. H., HUANG G. F., HUANG W. Q.; **Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO_2 nanocrystal films.** *Advanced Powder Technology*, 23, (2012) 8-12

PFEIFER V., ERHART P., Li S., RACHUT K., MORASCH J., BRÖTZ J., RECKERS P., MAYER T., RUÜHLE S., ZABAN A., SERO I. M., BISQUERT J., JAEGERMANN W., KLEIN A.; **Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO_2 .** *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, (2013) 4182-4187

POPOV A. P., PRIEZHEV A. V., LADEMANN J., MYLLYLÄ R.; **TiO_2 nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, (2005) 2564–2570

QAMARA M., MERZOUGUIA B., ANJUMB D., HAKEEMA A. S., YAMANIA Z. H., BAHNEMANN D.; **Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide.** *Catalysis Today*, 230, (2014) 158–165

^aRIBEIRO M. A., NEIVA L. S., MAIA D. F., OLIVEIRA J. B. L., GAMA L.; **Síntese do TiO_2 dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 7, 2, (2012) 111 – 116

RIBEIRO P. C., COSTA A. C. F. M., KIMINAMI R. H. G. A., SASAKI J. M., LIRA H. L.; **Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO_2 pelo método pechini.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 5, 3, (2010) 58-64

- ^bRIBEIRO P. C., LIRA H. L., SASAKI J. M., COSTA A. C. F. M.; **Photocatalysis methyl red dye with TiO₂ obtained by the Pechini method.** *Revista Matéria*, 17, 2, (2012) 988-996
- RODRIGUES-SILVA C., MANIERO M. G., PERES M. S., GUIMARÃES J. R.; **Ocorrência e Degradação de Quinolonas por Processos Oxidativos Avançados.** *Química Nova*, 37, 5, (2014) 868-885
- RONCONI C. M., PEREIRA E. C.; **Electrocatalytic properties of Ti/TiO₂ electrodes prepared by the Pechini method.** *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, (2001) 319-323
- RUBIO M. I. M.; **Descontaminación de Água de Lavado de Envases de Plaguicidas Mediante Fotocatálisis Solar.** *Tesis Doctoral en Ciência Química, Universidad de Almeria, Almeria – Espanha.* 2000.
- SANTOS, J. M.; **“Desenvolvimento de Biocidas Inorgânicos a Base de Óxidos de Titânio e Silício com Prata para Desinfecção de Águas Contaminadas com Microrganismos”.** *Tese em Ciência e Tecnologia de Materiais, UNESP, Botucatu – SP,* 2010.
- SASTRY S.V. A. R., SARVA RAO B., NAHATA K.; **Treatment and Study of Parameters from Municipal Waste Water from Urban Town.** *IJETAE*, 3, (2013) 946 – 950
- SATHASIVAM S., BHACHU D. S., LU Y., CHADWICK N., ALTHABAITI A., ALYOUBI A. O., BASAHEL S. N., CARMALT C. J., PARKIN I. P.; **Tungsten Doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Optoelectrical Properties via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition.** *Scientific Reports*, (2015) 1-10
- SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. J.; **Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media.** *Photochemistry and Photobiology A*, 113, 2, (1998) 181-188
- SHANNON R. D.; **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.** *Acta Crystallographica*, A32, (1976) 751-767
- SILVA F. V.; **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto.** *Dissertação de Mestrado - UFRGS, Porto Alegre,* 2007.
- SILVA M. F., PINEDAB E. A. G., BERGAMASCOA R.; **Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalisadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais.** *Quim. Nova*, 38, 3, (2015) 393-398
- SILVA S. S., MAGALHÃES F., SANSIVIERO M. T. C.; **Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos.** *Quim. Nova*, 33, 1, (2010) 85-89
- SILVA T. P., RAUBACH C. W., ULLMANN M. A., CARREÑO N. L. V., CAVA S., GONÇALVES M. R. F., NUNES M. R.; **Development and characterization of nanocoated particles based on halloysite nanoclay.** *Cerâmica*, 57, (2011) 115-121
- SILVA W. L.; LANSARIN M. A.; MORO C. C.; **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais.** *Quim. Nova*, 36, 3, (2013) 382-386
- SODRÉ, F. F.; **Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública.** *Artigos Temáticos do AQQUA*, 1, (2012) 1-8

STÜLP S., DE CARVALHO L. M.; **Aplicação de Fotólise em Alimentos.** *Rev. Virtual Quím.*, 7, 1, (2015) 278-291

STROPA J. M., HERRERO A. S., OLIVEIRA S. C., CAVALHEIRO A. A., DANTAS R. F., OLIVEIRA S. L., MACHULEK JR A., OLIVEIRA L. C. S.; **Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts.** *J. Braz. Chem. Soc.*, 27, 3, (2016) 575-583

STROPA, J. M.; **Síntese e Caracterização de um Nanocompósito Formado pelo Sistema Ag/TiO₂ Suportado em Filmes de Borracha Natural para Aplicação Fotocatalítica e Biocida.** *Tese de Mestrado - UFMS*, Campo Grande - MS, 2013.

SUBASH B., KRISHNAKUMAR B., SWAMINATHAN M., SHANTHI M.; **Highly Efficient, Solar Active, and Reusable Photocatalyst: Zr-Loaded Ag-ZnO for Reactive Red 120 Dye Degradation with Synergistic Effect and Dye-Sensitized Mechanism.** *Langmuir*, 29, (2013) 939-949

SUMITA, T.; YAMAKI, T.; YAMAMOTO, S.; MIYASHITA, A.; **Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films.** *Applied Surface Science*, 200, 1-4, (2002) 21-26

SUNG-SUH, H.M.; CHOI, J.R.; HAH, H.J.; KOO, S.M.; BAE, Y.C.; **Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 1-2, (2004) 37-44.

SUN Z., ZHANG J., TONG Z., ZHAO Y.; **Particle size effects on the reflectance and negative polarization of light backscattered from natural surface particulate medium: soil and sand.** *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133 (2014) 1-12

TAUCHERT E. ; PERALTA-ZAMORA P. **Avaliação de Processos Fotoeletroquímicos no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários.** *Eng. Sanit. Ambient.*, 9, 3, (2004) 197-201

TIAN L., LI L., WU M.; **Fabrication and characterisation of TiO₂ anti-reflection coatings with gradient index.** *Micro & Nano Letters*. 12, 11, (2017) 849-853

TRAN V. S., NGO H. H., GUO W., ZHANG J., LIANG S., TON-THAT C., ZHANG X.; **Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water.** *Bioresource Technology*, 182, (2015) 353-363

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio.** *Eclética Química*, 30, 4, (2005) 7-13

VITORETI A. B. F., VAZ R., PENNA A. L., RAPHAEL E., FERRARI J. L., SCHIAVON M. A.; **Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares.** *Rev. Virtual Quím.*, 9, 4, (2017) 1481-1510

WANG B., MA L., SUN C., CHENG Z., GUI W., CHENG C.; **Solid-state optoelectronic device based on TiO₂/SnSe₂ core-shell nanocable structure.** *Optical Materials Express*, 7, 10 (2017) 3691-3696

- WANG Y. M., LIU S. W., LÜ K. M., WANG S. F., GU F., GAI X. Z., CUI X. P. C., PAN J.; **Preparation and photocatalytic properties of Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanocrystals.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215, (2004) 137-142
- WEINBERG, J.; **Enfoque Estratégico para o Gerenciamento Internacional das Substâncias Químicas.** *Guia do SAICM para as ONGs-IPEN*, Curitiba-PR, 51 páginas (2009)
- WILLIAMSON G. K., HALL W.H.; **X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram Die verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium-und wolframspaenen.** *Acta Metallurgica*, 1, 1, (1953) 22-31
- WOOD, P. M.; **The potential diagram for oxygen at pH 7.** *Biochem. J.*, 253, (1998) 287-289
- XIE H., ZHANG Q., XI T., WANG J., LIU Y.; **Thermal analysis on nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis.** *Thermochimica Acta*, 381, (2002) 45-48
- YANG Z., CHOI D., KERISIT S., ROSSO K. M., WANG D., ZHANG J., GRAFF G., LIU J.; **Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review.** *Journal of Power Sources*, 192, 2, (2009) 588-598
- YASIR V. A., MOHANDAS P. N., YUSUFF K. K. M.; **Preparation of high surface area TiO₂ (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution.** *International Journal of Inorganic Materials*, 3, (2001) 593-596
- YASSUMOTO, L.; OSAJIMA, J. A.; TAKASHIMA, K.; **Efeitos de oxidantes e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio.** *Eclética Química*, 32, 1, (2007) 27-32
- ZALESKA A.; **Doped-TiO₂: A Review.** *Recent Patents on Engineering*, 2, (2008) 157-164
- ZHANG D., ZENG F.; **Structural, photochemical and photocatalytic properties of zirconium oxide doped TiO₂ nanocrystallites.** *Applied Surface Science*, 257, (2010) 867-871
- ZHANG Q., LI C., LI T.; **Rapid Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under High Photon Flux UV Irradiation: Characteristics and Comparison with Routine Low Photon Flux.** *International Journal of Photoenergy*, 1, (2012) 1-7
- ZHOU W., LIU Q., ZHU Z., ZHANG J.; **Preparation and properties of vanadium-doped TiO₂ photocatalysts.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, (2010) 1-7
- ZIOLLI R. L., JARDIM W. F.; **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** *Química Nova*, 21, 3, (1998) 319-325

8. ANEXO

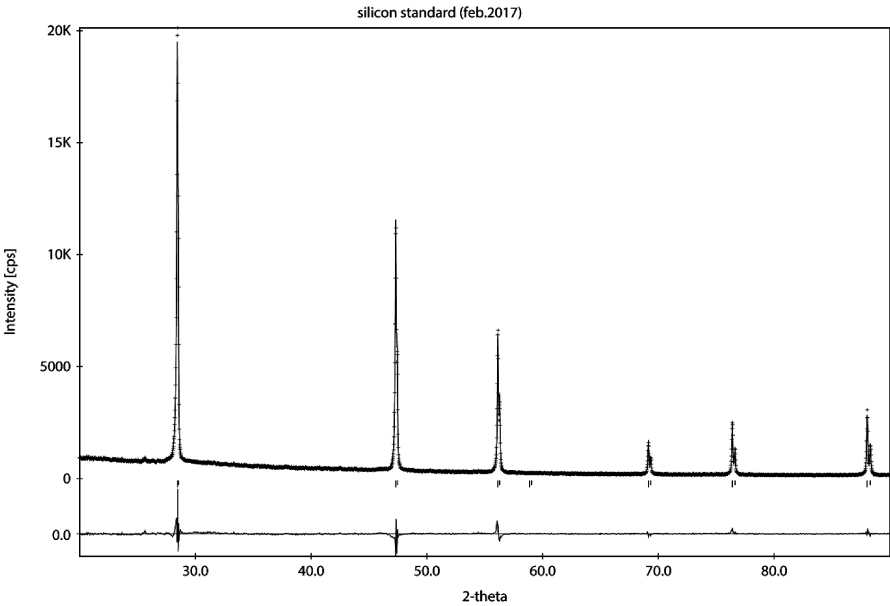
Os parâmetros de entrada e também refinados do padrão são mostrados na Tabela 1 e o Gráfico de Rietveld do padrão de silício refinado é mostrado na Figura 1. Os Gráficos de Rietveld são compostos pelos difratogramas: observado (curva em pontos) e calculado (curva contínua) superpostos, com a diferença entre ambos mostrada na base do gráfico.

Tabela 1 - Parâmetros de entrada para o modelo estrutural do silício utilizado como padrão externo para o refinamento.

Dados de Entrada da Fase do Silício Elementar	Índices de Refinamento e Adequação Estrutural	Dados do pico (111)
Grupo especial: Fd-3mS Coord.: $x = y = z = \frac{1}{8}$, Wickoff = 8 $a, b, c = 5.431 \text{ \AA}$ $MM_{Si} = 28,0855 \text{ g mol}^{-1}$	$R_{WP} = 6,39 \%$, $R_{EXP} = 4,42\%$ $S = 1,44$, $R-F = 2,88$ $a, b, c = 5.43119 \text{ \AA}$ $V = 160.21 \text{ \AA}^3$, $D = 2.329 \text{ g.cm}^{-3}$	Posição = $28,452^\circ(2\theta)$ $FWHM = 0,113^\circ(\theta)$

Fonte: Elaborado pelo autor.

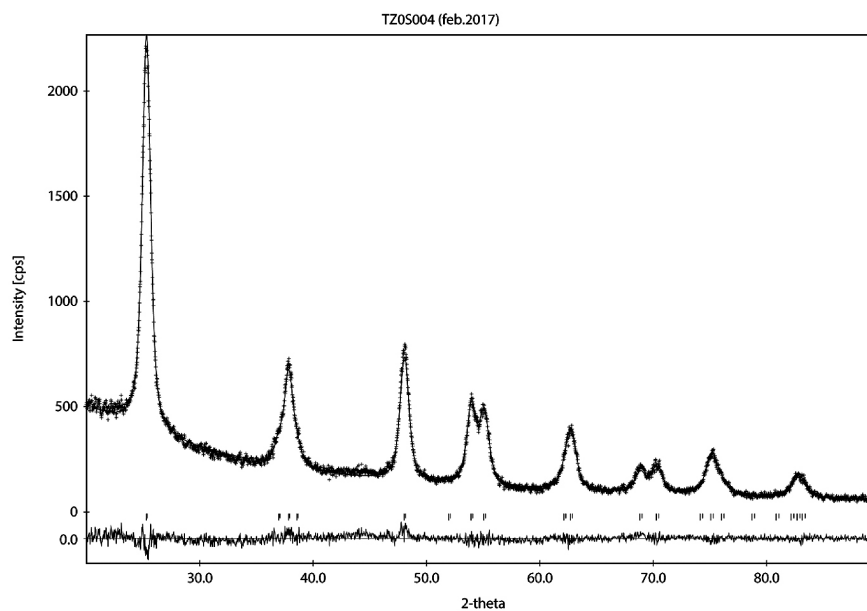
Figura 1 - Gráfico de Rietveld do padrão de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

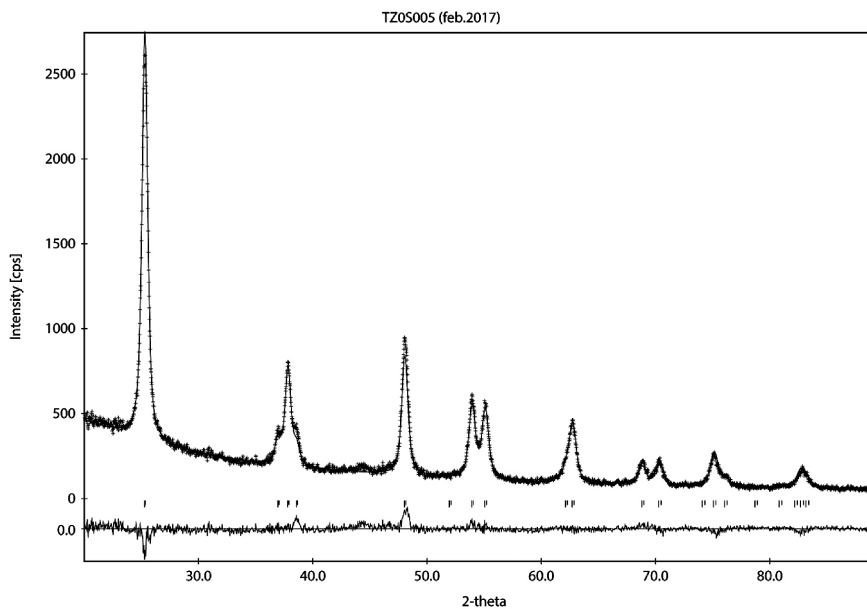
Nas Figuras 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 são mostrados os gráficos de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente.

Figura 2 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 400 °C por 4 horas.



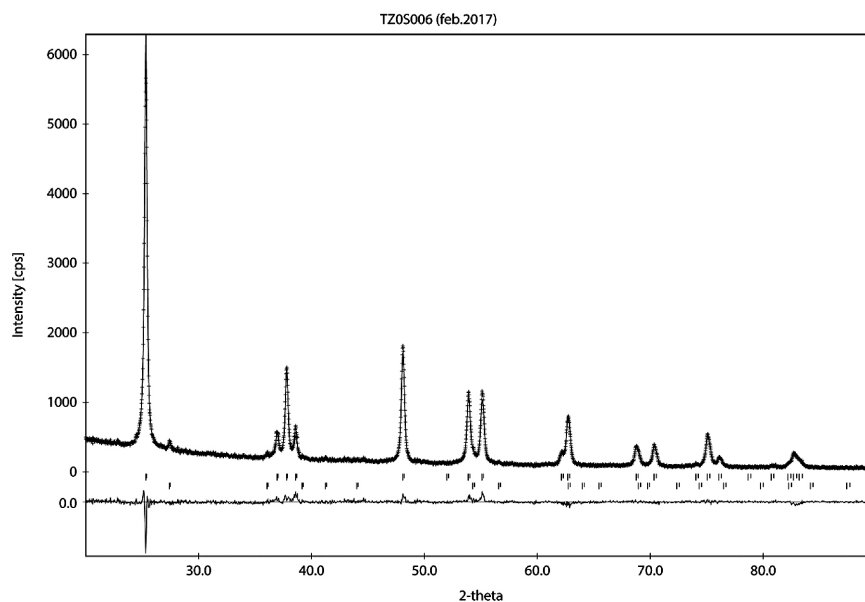
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 500 °C por 4 horas.



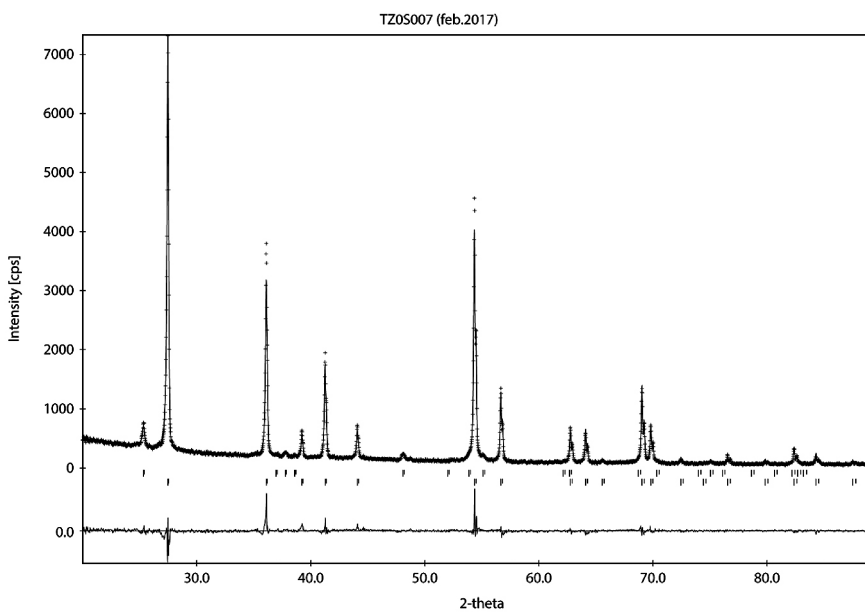
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 600 °C por 4 horas.



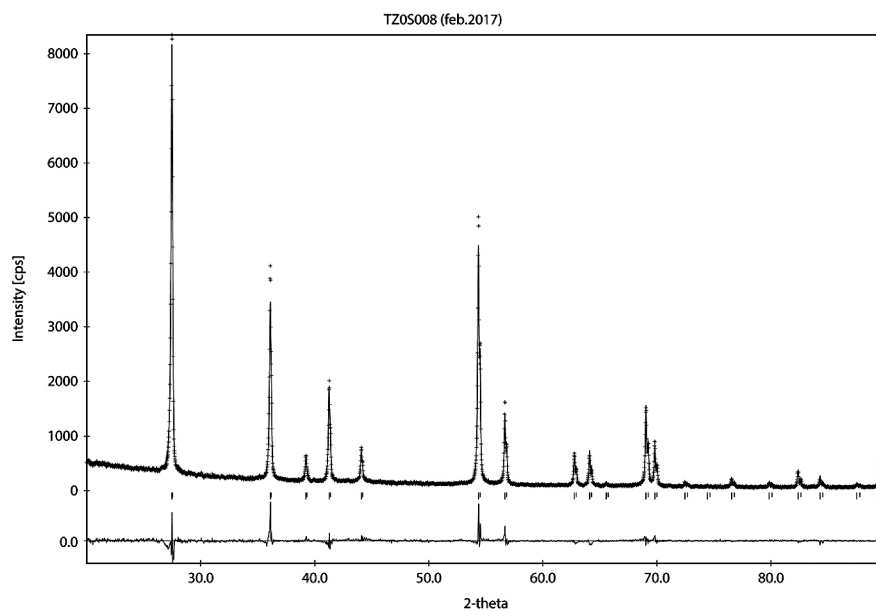
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 700 °C por 4 horas.



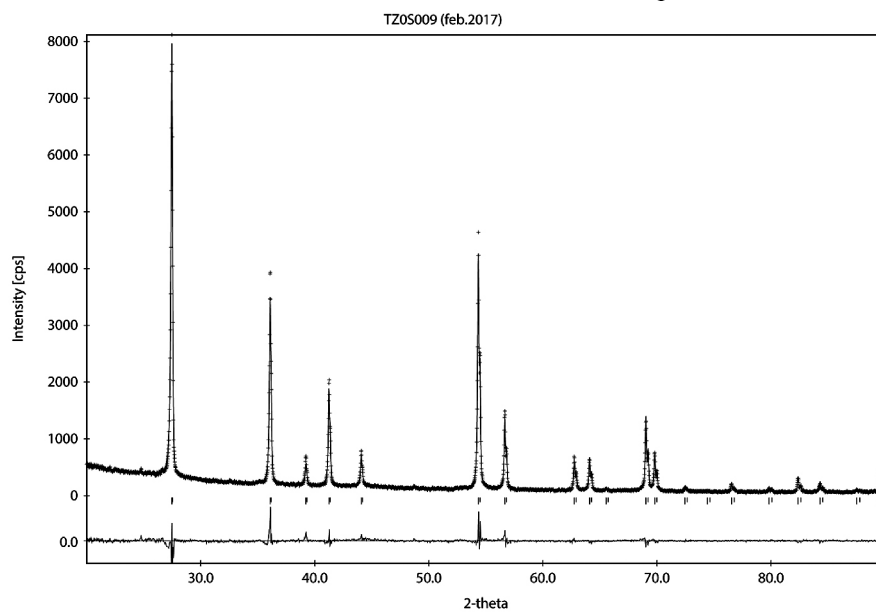
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 800 °C por 4 horas.



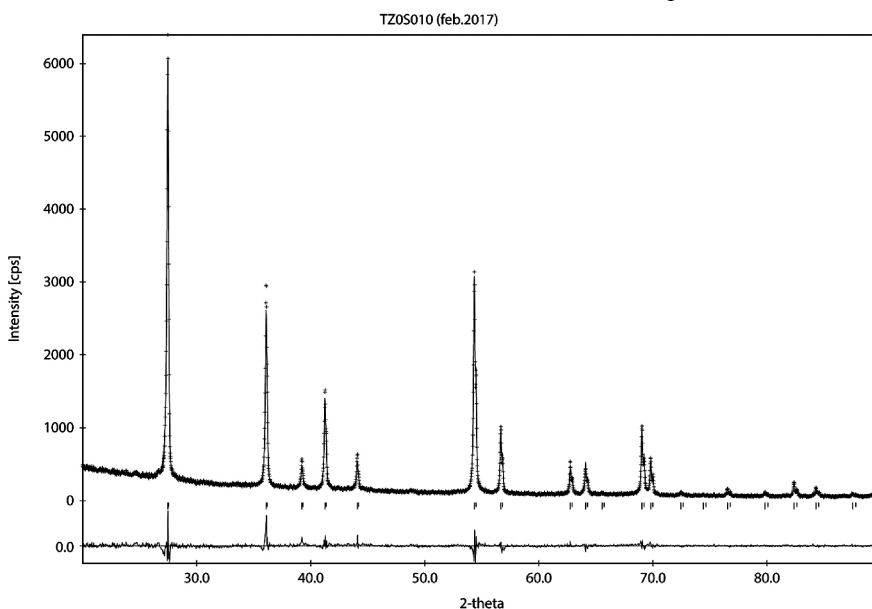
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 7 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 900 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

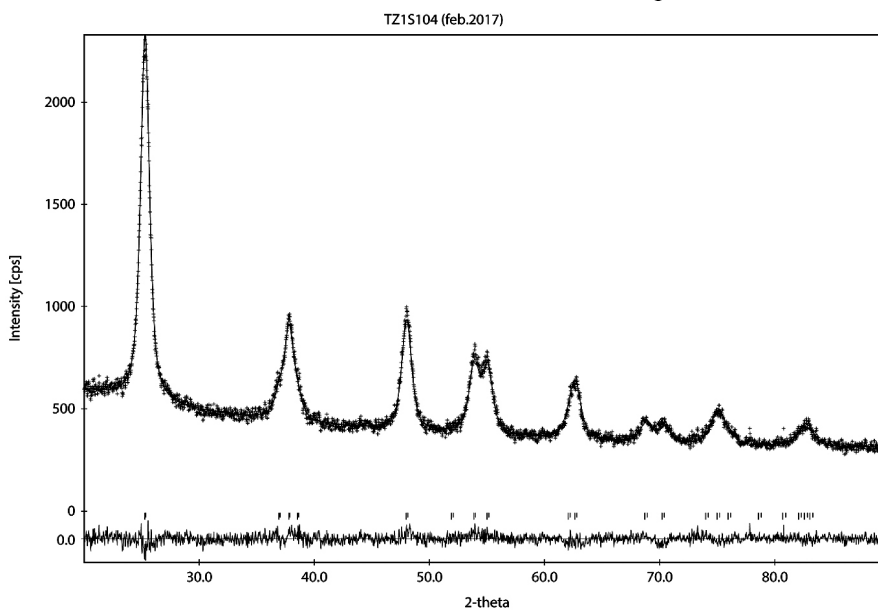
Figura 8 - Gráfico de Rietveld da amostra de TiO_2 calcinada a 1000 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

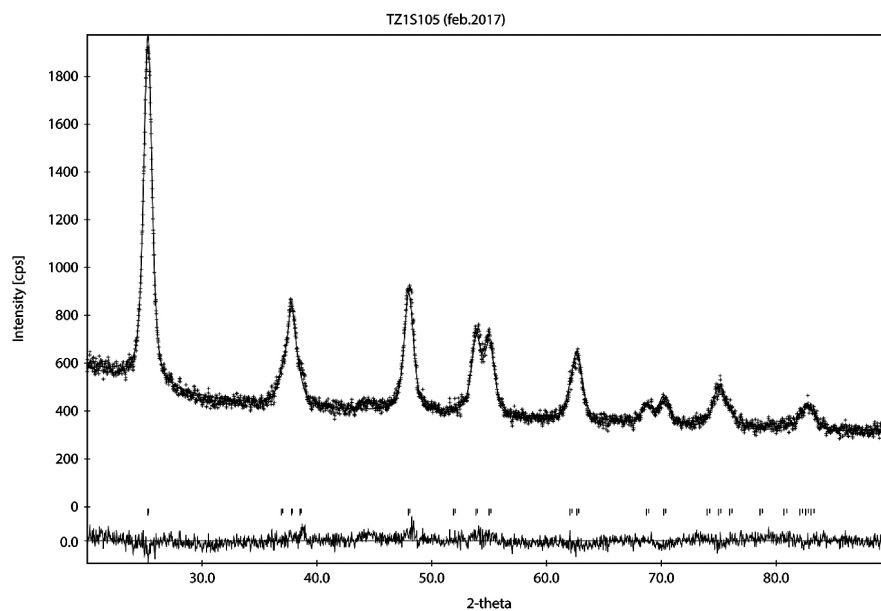
Nas Figuras 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15 são mostrados os gráficos de Rietveld da amostra TZS calcinada nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente.

Figura 9 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 400 °C por 4 horas.



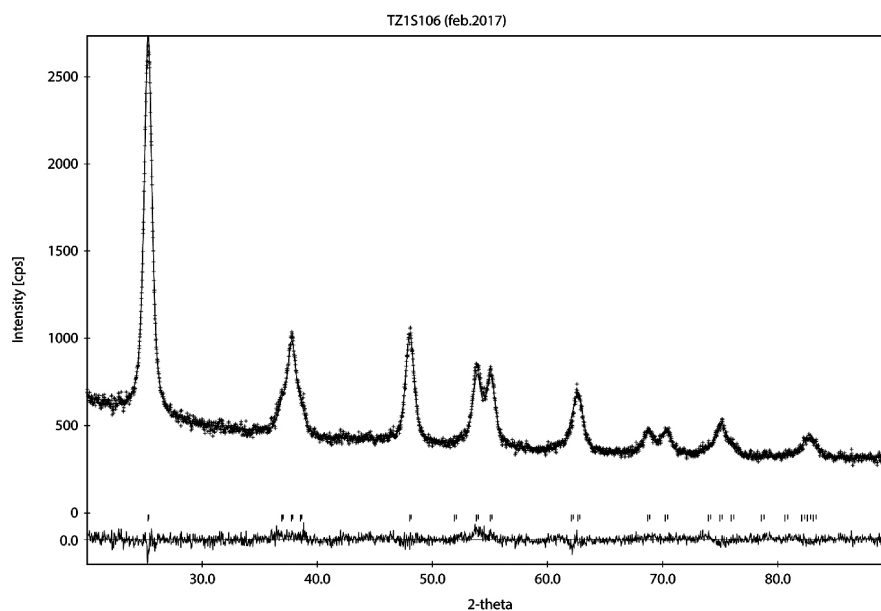
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 500 °C por 4 horas.



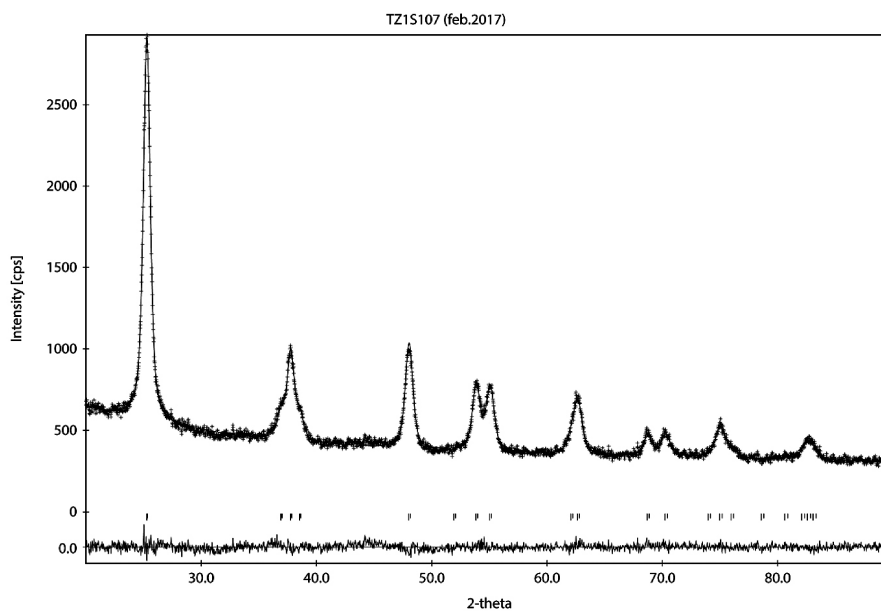
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 600 °C por 4 horas.



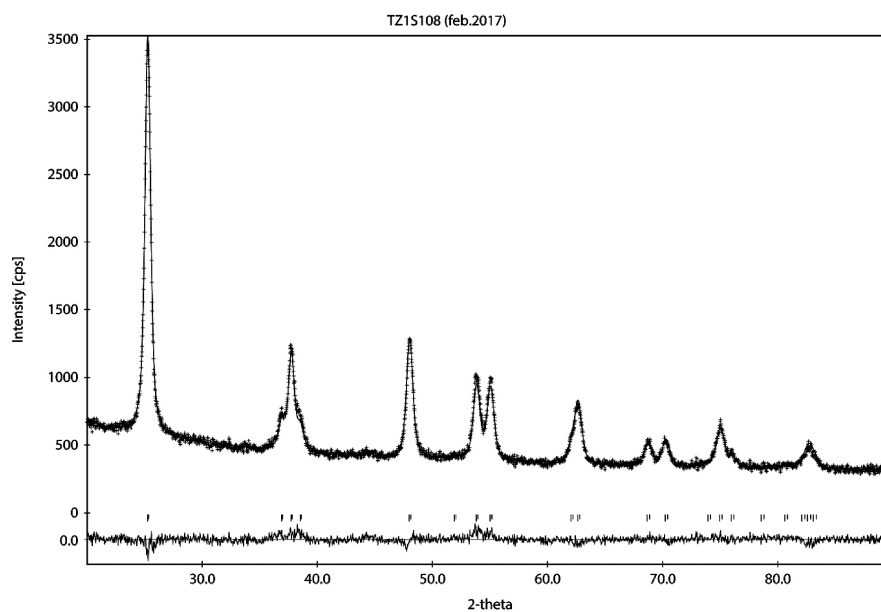
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 700 °C por 4 horas.



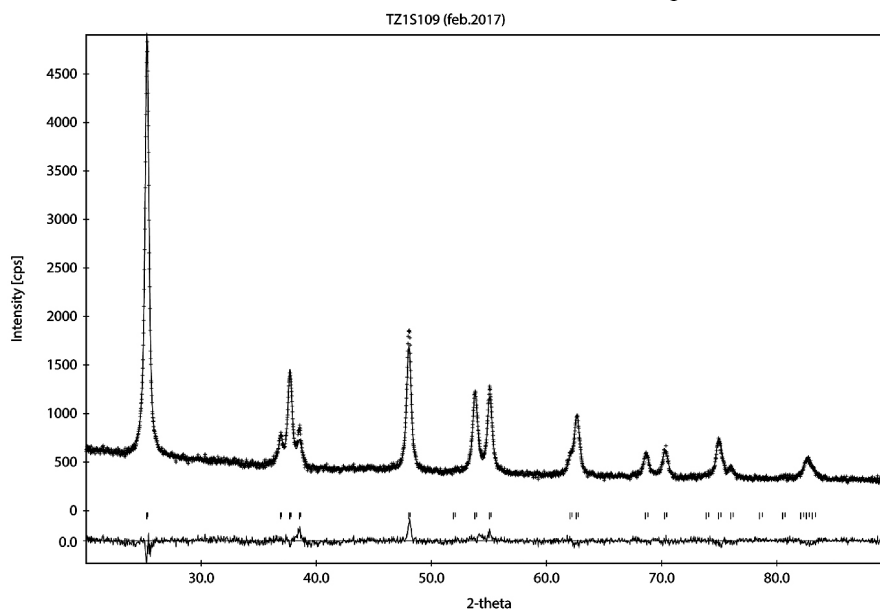
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 800 °C por 4 horas.



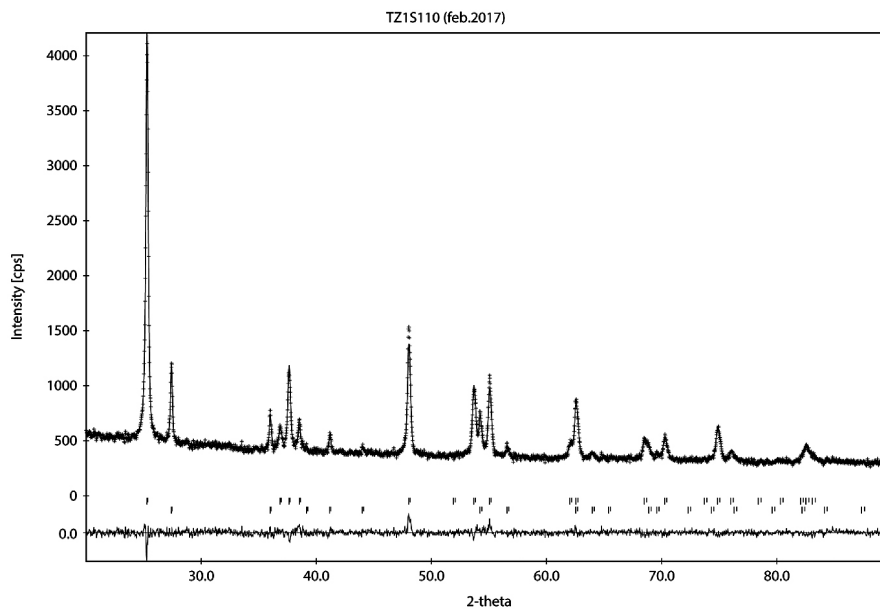
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 900 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

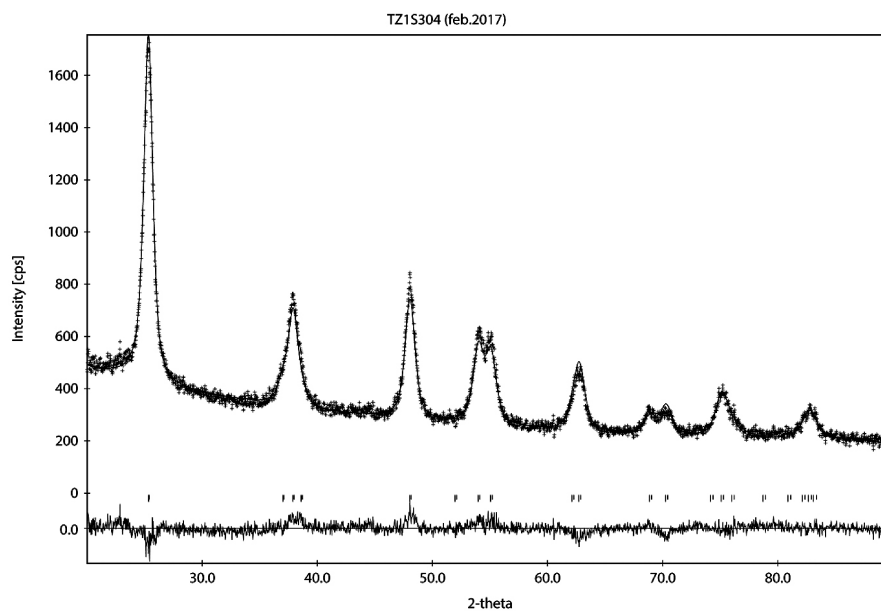
Figura 15 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS calcinada a 1000 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

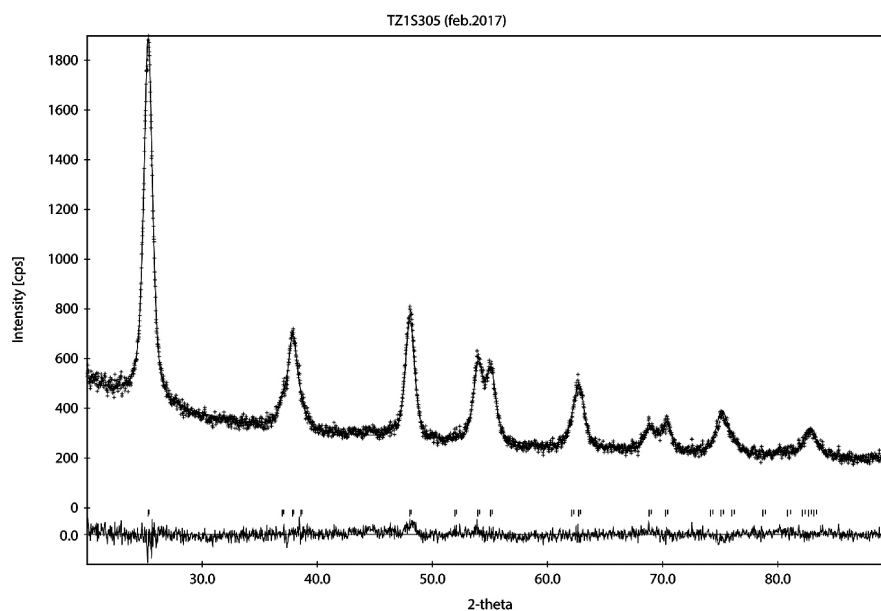
Nas Figuras 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22 são mostrados os gráficos de Rietveld da amostra TZS₃ calcinada nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente.

Figura 16 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 400 °C por 4 horas.



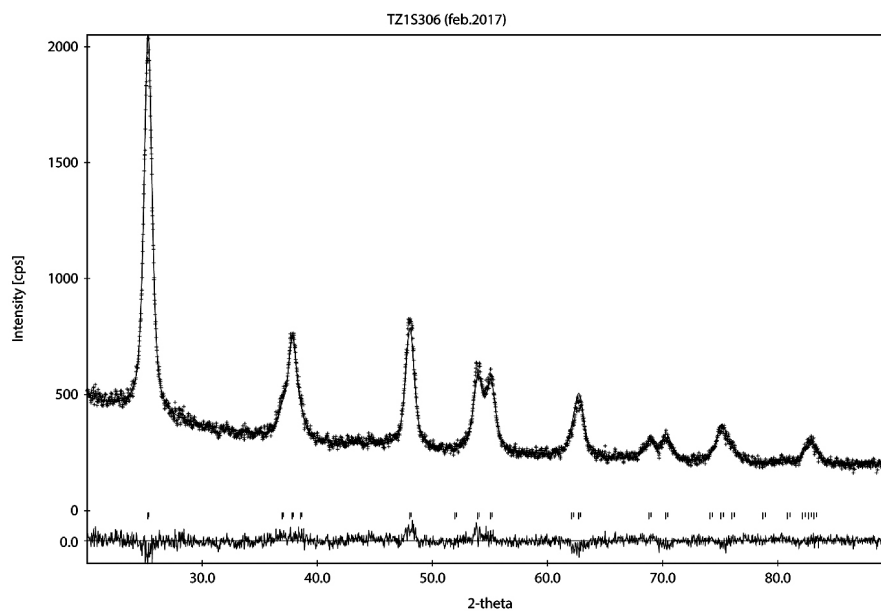
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 500 °C por 4 horas.



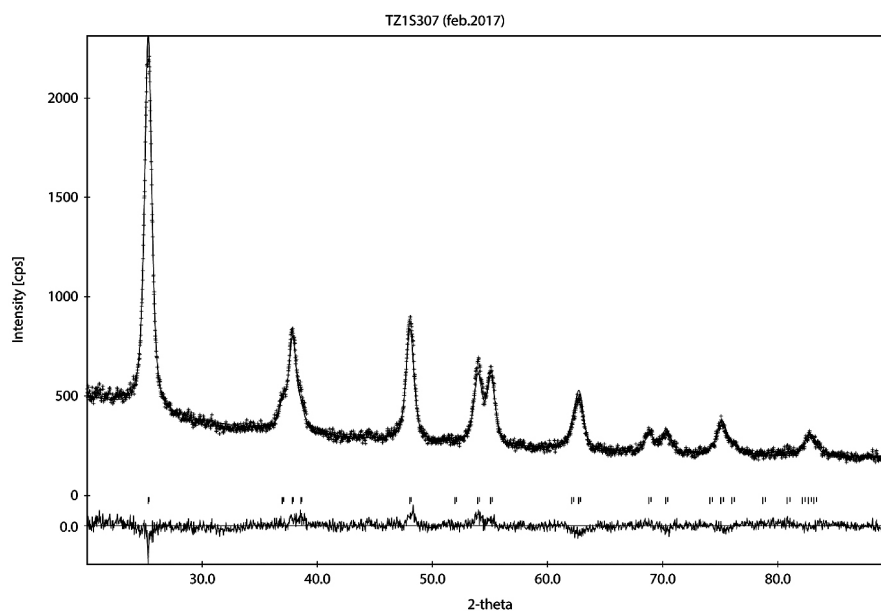
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 600 °C por 4 horas.



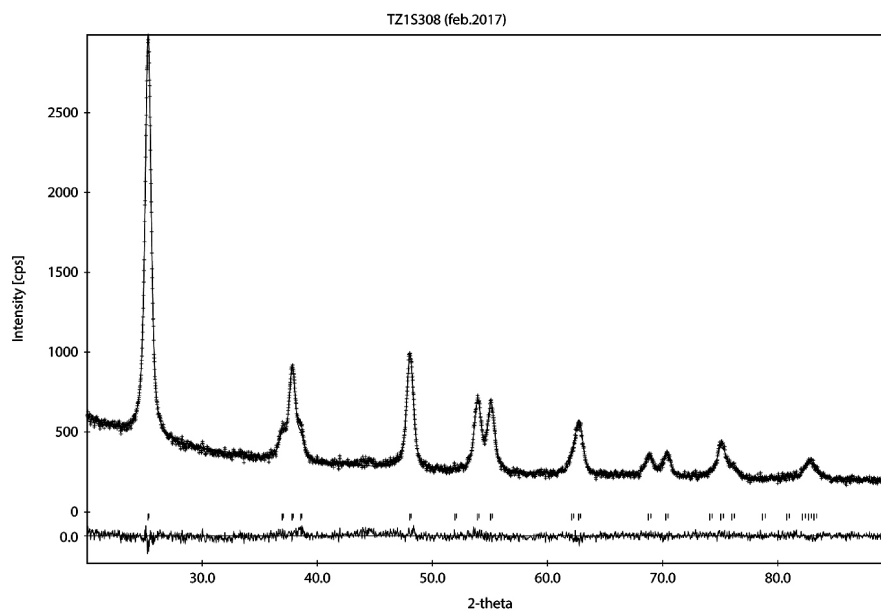
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 700 °C por 4 horas.



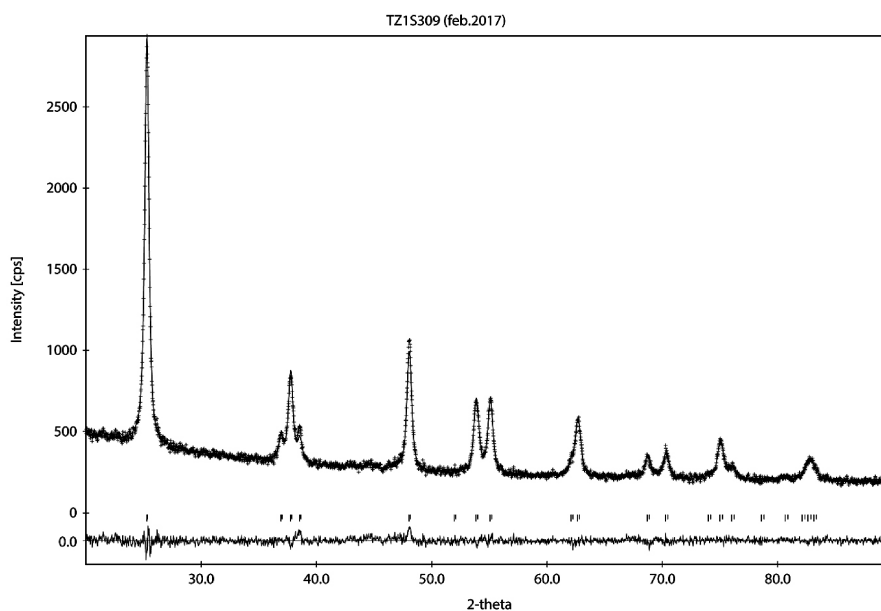
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 800 °C por 4 horas.



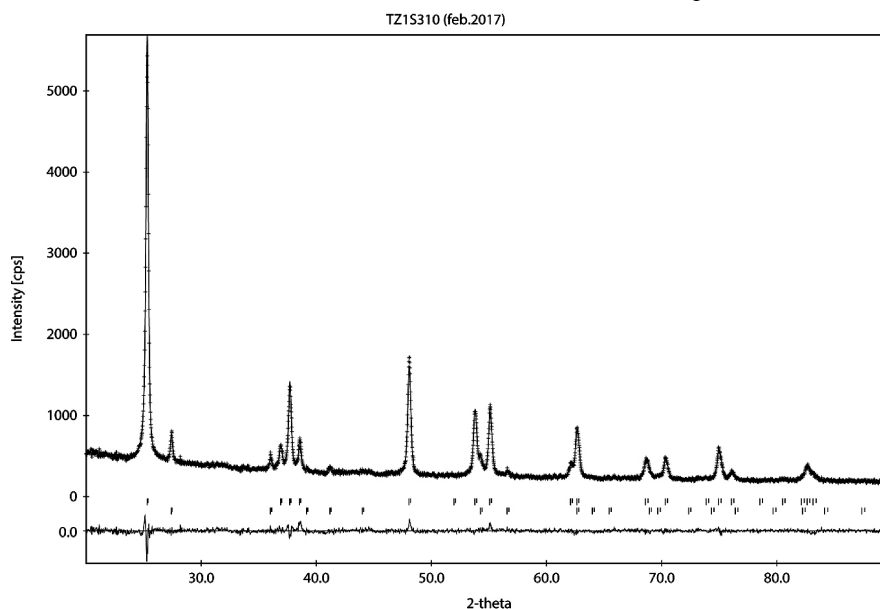
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 900 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

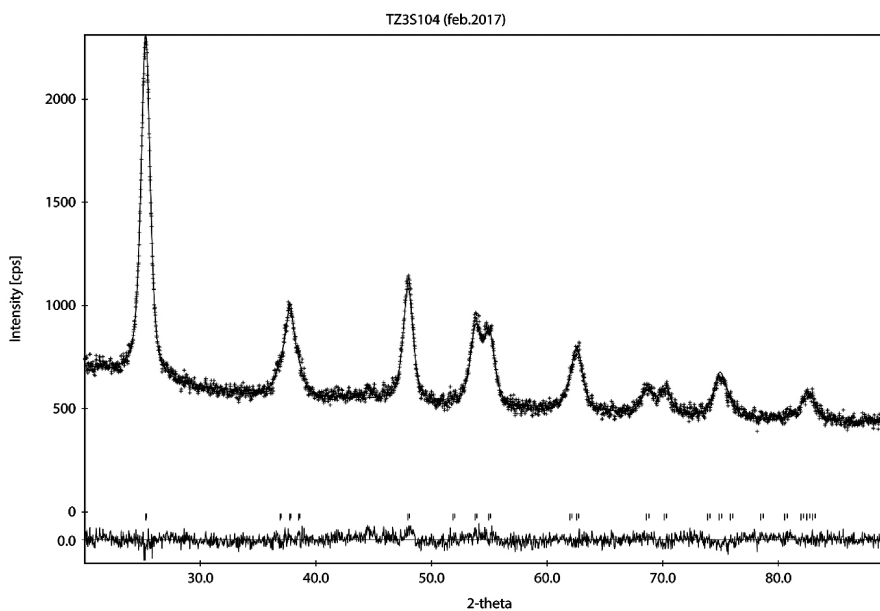
Figura 22 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZS_3 calcinada a 1000 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

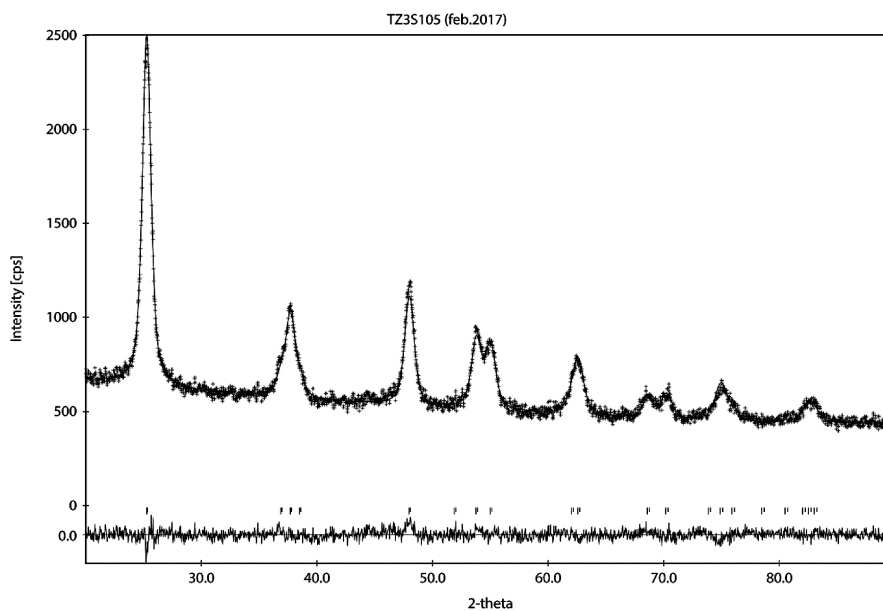
Nas Figuras 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29 são mostrados os gráficos de Rietveld da amostra TZ_3S calcinada nas temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente.

Figura 23 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ_3S calcinada a 400 °C por 4 horas.



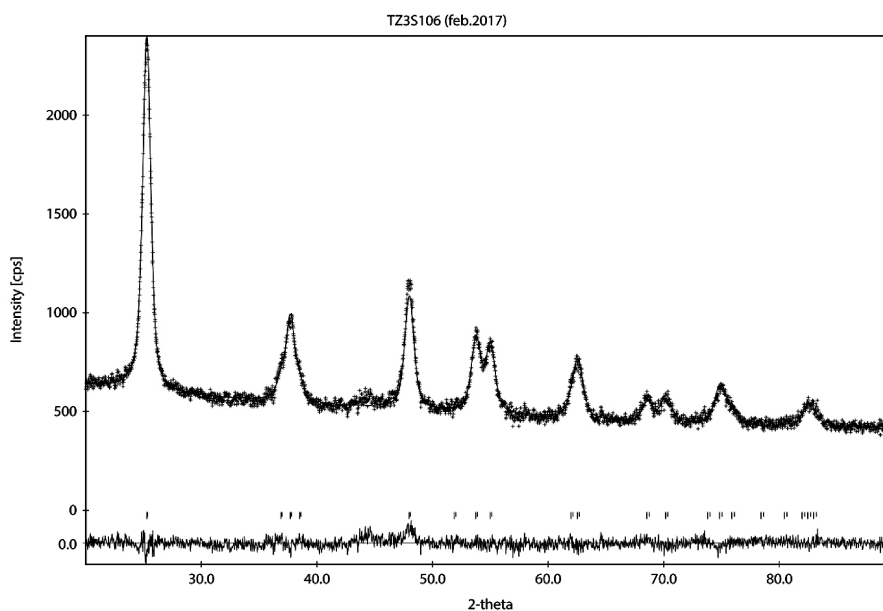
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ₃S calcinada a 500 °C por 4 horas.



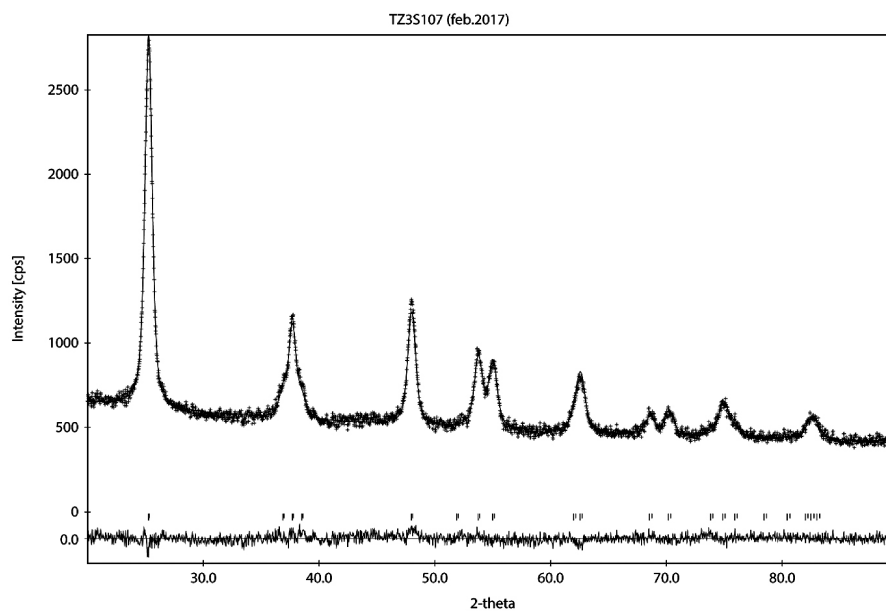
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ₃S calcinada a 600 °C por 4 horas.



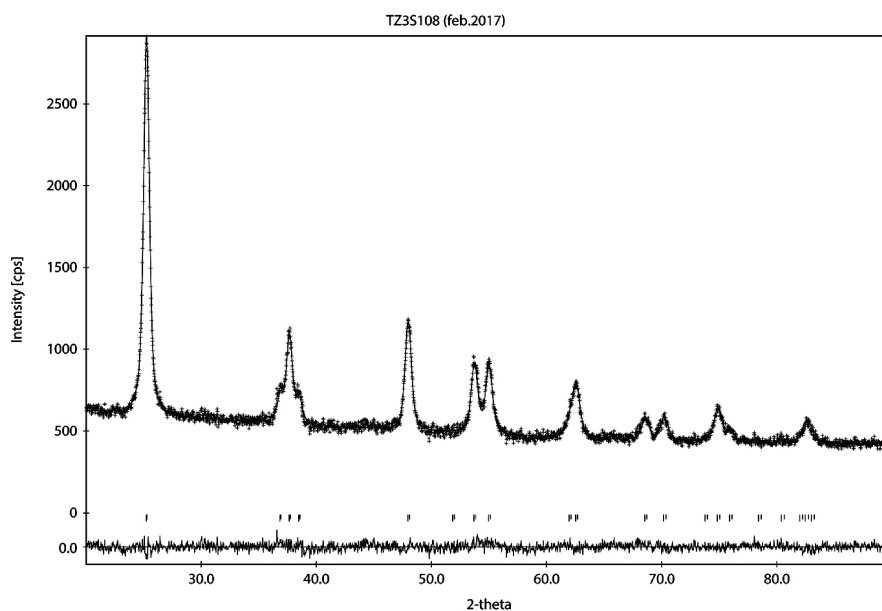
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ₃S calcinada a 700 °C por 4 horas.



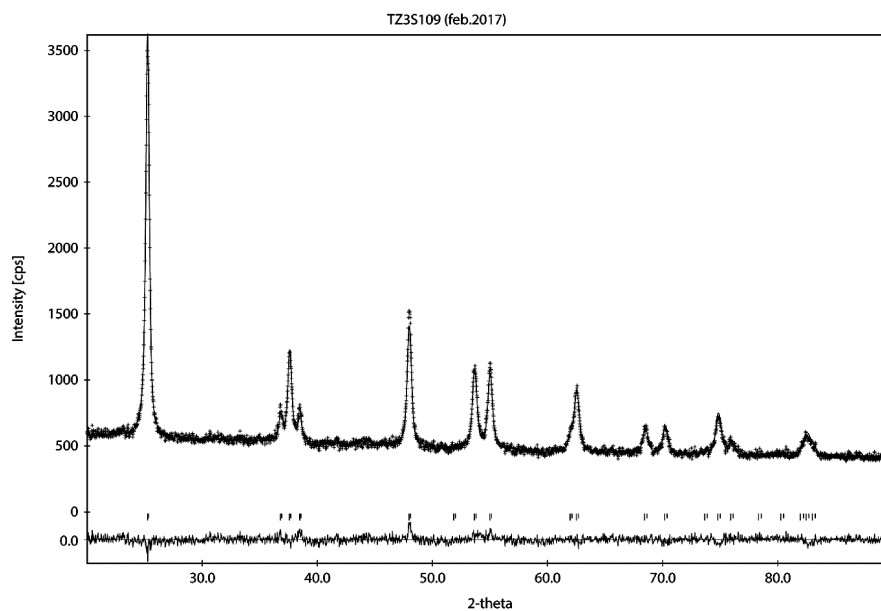
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ₃S calcinada a 800 °C por 4 horas.



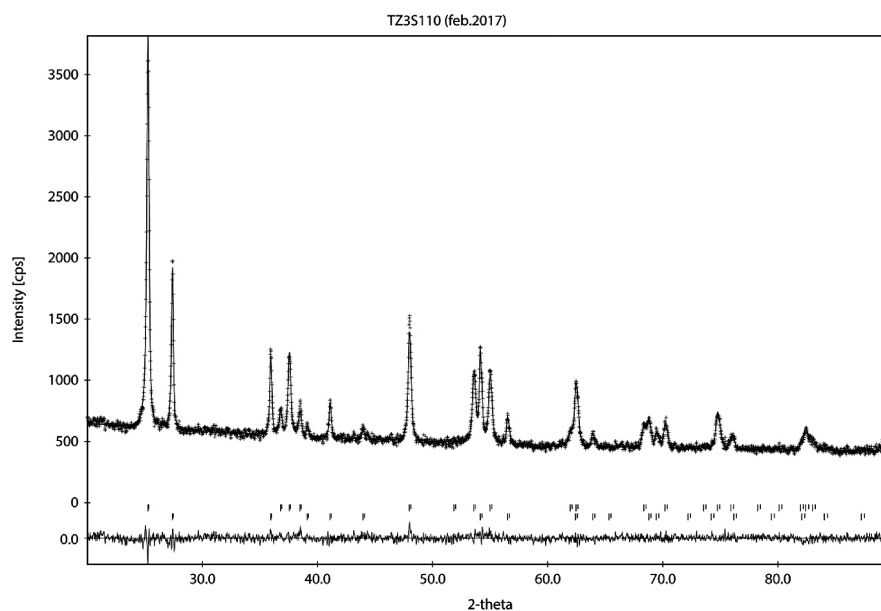
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ₃S calcinada a 900 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Gráfico de Rietveld da amostra de TZ₃S calcinada a 1000 °C por 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.