



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

RODRIGO ARAÚJO PEREIRA

**SÍNTESE DO PÓ DE $ZrTiO_4$ PELO MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS E SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

MANAUS - AM

2020

RODRIGO ARAÚJO PEREIRA

**SÍNTESE DO PÓ DE $ZrTiO_4$ PELO MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS E SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Orientadora: Profa. Dra. IÇAMIRA COSTA NOGUEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como parte requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

MANAUS - AM

2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436s Pereira, Rodrigo Araújo
 Síntese do pó de $ZrTiO_4$ pelo método dos precursores
 poliméricos e sua atividade fotocatalítica / Rodrigo Araújo Pereira.
 2020
 57 f.: il.; 31 cm.

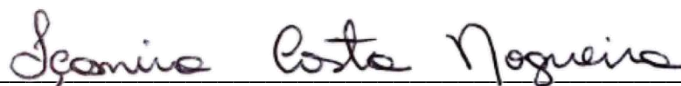
 Orientadora: Içamira Costa Nogueira
 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
 Universidade Federal do Amazonas.

 1. Titanato de zircônio. 2. Precursores poliméricos. 3. Calcinações.
 4. Fotocatálise. I. Nogueira, Içamira Costa. II. Universidade Federal
 do Amazonas III. Título

RODRIGO ARAÚJO PEREIRA

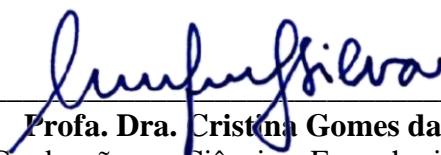
**SÍNTESE DO PÓ DE $ZrTiO_4$ PELO MÉTODO DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS E SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

BANCA EXAMINADORA



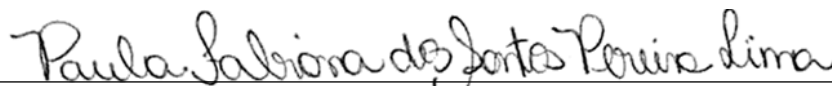
Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira (Orientadora e Presidente)

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Profa. Dra. Cristina Gomes da Silva

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Profa. Dra. Paula Fabiana dos Santos Pereira Lima

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Agradecer, primeiramente, a Deus, por tudo que tens feito!

Agradeço a minha família, por ter suportado os momentos de distanciamento (e até de “*loucuras*”).

A minha admirável orientadora, Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira, por ter suportado as minhas ausências e ter acreditado em mim, mesmo sabendo das adversidades enfrentadas para cursar o mestrado. Aos integrantes do grupo de pesquisas da UFAM, professores (as), amigos do Mestrado e de laboratórios, em especial, Ananias, Eliezer, Vinicius e Antônio.

Agradeço imensamente a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) que custeou essa pesquisa.

Dizer obrigado, às vezes, não é suficiente para agradecer as tão amáveis pessoas que nos momentos de nossas vidas, aqueles mais difíceis, nos estendem as mãos e nos oferece amparo.

A todos o meu sincero e profundo **Muito Obrigado!**

“Descanse no Senhor e aguarde por ele com paciência; não se aborreça com o sucesso dos outros nem com aqueles que maquinam o mal”. (Salmos 37:07)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da Rodamina B (RhB).	18
Figura 2 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.	19
Figura 3 – Mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura do semicondutor.	21
Figura 4 – Representação esquemática da polimerização no método de Pechini.	24
Figura 5 – Estrutura cristalina do $ZrTiO_4$	26
Figura 6 – Fluxograma de obtenção dos pós de $ZrTiO_4$	28
Figura 7 – Padrão de DRX do pó precursor calcinado a 300 °C/3h.	33
Figura 8 – Curva TG (a) e DSC (b) do pó precursor calcinado a 300 °C/3h.	34
Figura 9 – Padrões de DRX do $ZrTiO_4$ calcinado em diferentes temperaturas.	35
Figura 10 – Ampliação da região de 2 θ de 24 a 35 ° dos padrões de DRX do $ZrTiO_4$ calcinado em diferentes temperaturas.	36
Figura 11 – Refinamento pelo Método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinado a (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c); (d) 900 °C; (e) 1000 °C; (f) 1200°C e (g) 1400 °C.	37
Figura 12 – Representação da célula unitária do $ZrTiO_4$ calcinado a 1400 °C.	40
Figura 13 – Espectros Raman do $ZrTiO_4$ calcinado a diferentes temperaturas.	41
Figura 14 – Imagens de FEG-SEM de $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) e (d) 800 °C; (e) e (f) 900 °C; (g) e (h) 1400 °C.	43
Figura 15 – Espectros de UV-Vis do $ZrTiO_4$ calcinado a diferentes temperaturas (a) 600 °C, (b) 700°C, (c) 800 °C, (d) 900 °C, (e) 1000 °C, (f) 1200 °C e (g) 1400 °C.	46
Figura 16 – Fotólise direta dos corantes a) Rodamina B e b) Azul de metileno.	47
Figura 17 – Ensaio fotocatalítico na degradação/descoloração do corante a) Rodamina B - 800 °C, b) Rodamina B - 1400 °C, c) Azul de Metileno - 800 °C e d) Azul de Metileno - 1400 °C	48
Figura 18 – a) Degradação/descoloração aparente do corante Rodamina B e Azul de Metileno no processo de fotólise e fotocatalise e b) Linearização da degradação/descoloração dos corantes aparente no processo de fotólise e fotocatalise	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na obtenção do $ZrTiO_4$	27
Tabela 2 – Equipamentos utilizados na obtenção dos pós $ZrTiO_4$	27
Tabela 3 – Tamanho médio cristalitos de $ZrTiO_4$ em função da temperatura de calcinação. ...	35
Tabela 4 – Parâmetros rede, volume da célula unitária e os índices de qualidade do refinamento pelo método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas.....	38
Tabela 5 – Ocupação e coordenadas atômicas obtidas do refinamento pelo método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas.....	39
Tabela 6 – Ocupação e coordenadas atômicas obtidas do refinamento pelo método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas.....	42
Tabela 7 – Dados da atividade de fotólise e fotocatalise dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno.....	49

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

θ – Ângulo de difração

Å – Angstrom

e^- – Elétron

h^+ – Buraco

h – Constante de Planck

λ – Comprimento de onda

AM – Azul de Metileno

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CIF – Crystallographic Information File

DRX – Difração de Raios X

E_{gap} – Energia do *band gap*

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Y_{obs} – Intensidade observada

Y_{calc} – Intensidade calculada

$Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ – Resíduo

MR – Método de Rietveld

nm – Nanômetro

mW – Miliwatt

pH – Potencial de Hidrogênio

POA's – Processos Oxidativos Avançados

UV-Vis – Ultravioleta Visível

ν – Frequência

T – Temperatura

t – Tempo

TGA – Termogravimetria

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

TiO₂ – Óxido de Titânio

u. a. – Unidade Arbitrária

UVc – Radiação Ultravioleta Curta

ZrO₂ – Óxido de Zircônia

ZrTiO₄ – Titanato de Zircônio

SUMÁRIO

RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. Geral	15
2.2. Específicos	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1. Manufatura têxtil e seus impactos socioambientais	16
3.2. Corantes têxteis	16
3.2.1. Rodamina B (RhB)	18
3.2.2 Azul de Metileno (AM)	19
3.3. Panorama geral da fotocatalise heterogênea	20
3.4. Titanato de Zircônio ($ZrTiO_4$)	22
3.5. Método dos precursores poliméricos	23
3.6. Estrutura do $ZrTiO_4$	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Reagentes e equipamentos utilizados na síntese	27
4.2. Síntese de obtenção do $ZrTiO_4$	27
4.3. Caracterização do $ZrTiO_4$	28
4.3.1. Análises Térmicas (TGA e DSC)	28
4.3.2. Difração de raios X (DRX)	29
4.3.3. Refinamento pelo Método de Rietveld	30
4.3.4. Espectroscopia Raman (FT-Raman)	31
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.3.6. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)	31
4.3.7. Avaliação da atividade fotocatalítica	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1. Obtenção do $ZrTiO_4$ cristalino	33
5.2. Estudo estrutural por Refinamento de Rietveld	36
5.3. Estudo estrutural por Espectroscopia Raman	40
5.4. Evolução morfológica do $ZrTiO_4$	42
5.5. Cálculo da energia do band gap	44
5.6. Avaliação da atividade fotocatalítica	47
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
8. REFERÊNCIAS	52

RESUMO

A pesquisa teve como finalidade sintetizar o Titanato de Zircônia ($ZrTiO_4$), com base no método dos precursores poliméricos e investigar seu potencial fotocatalítico na degradação de corantes orgânicos relativos à produção têxteis. Para a obtenção do $ZrTiO_4$, soluções de citrato de titânio e citrato de zircônio foram preparados em uma razão molar de 3:1 de ácido cítrico/metálico. Após a síntese, a resina polimérica obtida foi submetida a uma calcinação de 300 °C por 3 horas e o pó resultante, denominado de “precursor”. Por difração de raios X foi possível observar que o pó precursor apresentou característica de material amorfo. O pó precursor, foi submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas de 600 a 1400 °C por 3h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Pela Calorimetria Exploratória Diferencial foi detectado um pico de cristalização a 700 °C, que foi confirmado por Difração de Raios X ser a temperatura de formação do $ZrTiO_4$ cristalino, no entanto apresentou uma pequena quantidade de fase secundária. A 800 °C foi possível obter o $ZrTiO_4$ monofásico. Com o aumento da temperatura observou-se por refinamento de Rietveld uma diminuição no parâmetro de rede b, indicativo de redução de defeitos na rede cristalina e, por cálculo de *Scherrer*, o tamanho médio de cristalino aumentou de 29,5 para 73,2 nm. A análise morfológica mostrou que em temperaturas menores houve formação de nanopartículas e com a elevação de temperatura, iniciou o processo de sinterização e densificação, com melhor definição de grãos e contornos de grãos, aumentando o tamanho de partículas. Ensaios fotocatalíticos foram realizados nas amostras calcinadas a 800 °C e 1400 °C com os corantes Rodamina B e Azul de Metileno. A amostra tratada a 800 °C apresentou 32 e 46% de degradação/descoloração dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno, enquanto a amostra tratada a 1400 °C apresentou 22 e 30% de degradação/descoloração, dos respectivos corantes, indicando que a temperatura de calcinação tem influência direta na atividade fotocatalítica do catalisador de $ZrTiO_4$.

Palavras-chave: Titanato de zircônio, precursores poliméricos, calcinação, fotocatalise.

ABSTRACT

The research had as a way to synthesize the Zirconia Titanate (ZrTiO_4), based on the method of polymeric precursors and investigate its photocatalytic potential in the degradation of dyes linked to textile production. To obtain ZrTiO_4 , solutions of titanium citrate and zirconium citrate were prepared in a 3:1 molar ratio of citric acid / metal. After synthesis, the polymeric resin obtained was subjected to calcination at 300 °C for 3 hours and the resulting powder, called “precursor”. By X-ray diffraction, it was possible to observe that the precursor powder is characteristic of amorphous material. The precursor powder was subjected to heat treatments at different prices from 600 to 1400 °C for 3 hours with a heating rate of 10 °C/min. Differential Scanning Calorimetry detected a peak of crystallization at 700 °C, which was confirmed by X-Ray Diffraction, the temperature of formation of crystalline ZrTiO_4 , however, it presents a small amount of secondary phase. At 800 °C it was possible to obtain the single-phase ZrTiO_4 . With the increase in temperature, a decrease in the lattice parameter b, indicative of defects in the crystalline lattice, was observed by Rietveld refinement and, by Scherrer calculation, the average crystalline size increased from 29.5 to 73.2 nm. A morphological analysis showed that at lower temperatures there was the formation of nanoparticles and with the rise in temperature, the process of sintering and densification begins, with better definition of grains and grain contours, increasing the size of particles. Photocatalytic tests were carried out on calcined at 800 °C and 1400 °C with the dyes Rhodamine B and Methylene Blue. The sample treated at 800 °C showed 32 and 46% degradation/discoloration of Rhodamine B and Methylene Blue dyes, while the sample treated at 1400 °C showed 22 and 30% degradation/discoloration of specific dyes, indicating that the calcination temperature has a direct influence on the photocatalytic activity of the ZrTiO_4 catalyst.

Keywords: Zirconium titanate, polymeric precursors, calcination, photocatalysis.

1. INTRODUÇÃO

A procura por produtos de bens e de consumo no Brasil, principalmente oriundos da manufatura têxtil, tem sido uma enorme fonte econômica para o país nos últimos anos (IEDI, 2019). A indústria têxtil brasileira tem fator positivo por conta da sua alta empregabilidade de 17% da mão de obra industrial e, ao mesmo tempo negativo, pois é de conhecimento que o processo industrial têxtil consome grande quantidade de fluidos, em geral, a água, no que se refere a questão ambiental, as etapas de tingimento são as mais preocupantes devido às variedades e complexidades dos produtos químicos empregados nos processos. No entanto o direcionamento atual busca utilizar processos que visem minimizar os impactos ambientais, dos quais são constantemente questionados no que se reporta ao tratamento de resíduos gerados nos processamentos têxteis.

Na indústria têxtil existem vários tipos de corantes que podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (grupos cromóforos) ou pelo método de fixação nas fibras dos tecidos, no qual, destacaremos os corantes Rodamina B e o Azul de Metileno que são os mais usados para fins de pesquisas por degradação.

Afim de buscar viabilizar processos, métodos e técnicas que auxiliem às indústrias têxteis no combate a deterioração do meio ambiente, grupos de pesquisas multidisciplinares, têm ampliado esforços e intensificado as pesquisas que proporcionem a purificação de efluentes contaminados. Nesse cenário, a catálise heterogênea, tornou-se uma das técnicas mais promissoras para purificação de água contaminada.

A catálise heterogênea é ativada por radiação eletromagnética, também denominada fotocatalise, que investiga o potencial catalítico de materiais, em totalidade, empregando semicondutores inorgânicos, sejam estes, suportados ou não em uma matriz, que possam ser aplicados na degradação de compostos orgânicos ou organometálicos em meio aquoso.

A eficiência da atividade fotocatalítica consiste de uma série de fatores tais como: área superficial; nível de organização do sistema cristalino; defeitos no cristal e *band gap*. Os óxidos metálicos são destaque na aplicação em sistemas fotocatalíticos, devido à larga faixa de comprimento de onda de absorção da radiação eletromagnética, inclusive no visível, como também, facilidade de obtenção por métodos convencionais de síntese, serem de baixo valor comercial relacionado com outros processos, possibilidade de reutilização e pequeno valor de *band gap*.

Perante o exposto, o trabalho de dissertação propõe a síntese do Titanato de Zircônio ($ZrTiO_4$) pelo método dos precursores poliméricos. A caracterização desse material

semicondutor consistiu de estudo estrutural por difração de raios X (DRX), refinamento *Rietveld* e Espectroscopia Raman análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cálculo de *band gap* por meio da Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-visível. Por fim, a performance fotocatalítica do semicondutor na degradação/descoloração de corantes têxteis (Rodamina B e Azul de Metileno) em solução aquosa, utilizando radiação artificial.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar $ZrTiO_4$ pelo método dos precursores poliméricos e avaliar o comportamento óptico, estrutural a curto e longo alcance, térmico, morfológico e fotocatalítico mediante degradação de corantes têxteis.

2.2. Específicos

- ✓ Avaliação do comportamento térmico do pó precursor de $ZrTiO_4$, com estimativa da temperatura de cristalização;
- ✓ Acompanhar por difração de raios X, Refinamento de *Rietveld* e Espectroscopia Raman, o processo de cristalização do titanato de zircônio em diferentes temperaturas;
- ✓ Verificar a influência da temperatura de calcinação na evolução morfológica das partículas de $ZrTiO_4$;
- ✓ Calcular o *band gap* óptico do $ZrTiO_4$ calcinado a diferentes temperaturas, por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
- ✓ Investigar o potencial fotocatalítico dos pós semicondutores de titanato de zircônio mediante a degradação de soluções aquosas dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno sob radiação UVc.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Manufatura têxtil e seus impactos socioambientais

A manufatura têxtil no Brasil tem um enorme valor socioeconômico, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de colaboradores diretos (CNI, 2017). Entretanto, o processo industrial têxtil consome grande quantidade de água, principalmente, nas etapas de tinturaria e acabamento, gerando em torno de 50 a 100 litros de efluente por quilograma de tecido produzido. No que diz respeito a questão ambiental, a etapa de tingimento é a mais preocupante devido à variedade e complexidade dos produtos químicos empregados no processo (ARSLAN-ALATON; GURSOY; SCHMIDT, 2008).

O descarte indevido dos efluentes têxteis sem tratamento nos ambientes aquáticos podem levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio de ecossistemas. A presença de corantes nessas águas, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

De Almeida, Dallari e Corso (2014) acreditam que as empresas investem apenas o básico no tratamento de seus resíduos, com o intuito de evitar multas, sem pensar na preocupação socioambiental. Outra problemática é a falta de fiscalização e monitoramento dos resíduos descartados por essas indústrias, podendo ocorrer farsas ou alterações nos supostos tratamentos dos efluentes.

3.2. Corantes têxteis

Os pigmentos ou corantes, como conhecidos, são compostos de origens variadas (inorgânicos ou orgânicos, sintéticos ou naturais), utilizados, segundo alguns cientistas, pela humanidade há mais de 5.000 anos. No final do século XIX, apareceu as primeiras unidades de produção de corantes sintéticos nos países da Europa como Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, e que, no século seguinte, grandes corporações migraram, instalando enormes fábricas no continente asiático como, especificamente, na China, Índia e Indonésia (ABIQUIM, 2016).

Os corantes têxteis são compostos que possuem na cadeia carbônica, um ou mais grupos cromóforos, sendo estes, responsáveis pela coloração característica, tidos como resposta, às transições eletrônicas quando absorvem radiação eletromagnética. A outra parte da cadeia carbônica é geralmente atribuída a função de fixação do corante nas fibras a serem

tingidas, para tal finalidade, verifica-se a presença de diversos grupos, tais como, hidroxilas, sulfonados, azo, antraquinonas, dentre outros (KUNZ *et al.*, 2002).

A estrutura química dos corantes têxteis confere-lhes alta estabilidade química no processo natural de degradação destas moléculas, o que os tornam um problema ambiental quando despejados de forma incorreta em ambientes aquáticos, alterando assim, a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), índice de transmitância da luz, pH e conferindo riscos toxicológicos, como também, cancerígenos (BRUNELLI *et al.*, 2009).

Existem vários tipos de corantes têxteis, que podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (grupos cromóforos) ou pelo método de fixação nas fibras dos tecidos. Conforme Guaratini e Zanoni (2000), a classificação dos corantes têxteis quanto ao método de fixação às fibras, de forma resumida são:

- *Corantes Ácidos (aniônicos)*: São corantes solúveis, possuem pelo menos um grupo sulfônico em sua estrutura química, e apresentam forte afinidade com a fibra celulósica do tecido.

- *Corantes básicos (catiônicos)*: Esses corantes apresentam baixa solubilidade em água, e a ligação iônica é formada entre os cátions das moléculas do corante e os sítios aniônicos das fibras.

- *Corantes Branqueadores*: As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos ligados à anéis aromáticos em suas estruturas químicas.

- *Corantes a Cuba*: São insolúveis em água, são aplicados com ditonito em solução alcalina para se fixar à fibra de tecido. Apresentam mais de um anel aromático em sua estrutura química.

- *Corantes Diretos*: São corantes solúveis em água que possuem mais de uma cadeia química azo, que interagem com a fibra do tecido por forças de Van der Waals.

- *Corantes Dispersivos*: Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão.

- *Corantes de Enxofre*: São insolúveis em água e apresentam em sua estrutura química polissulfetos. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar.

- *Corantes Pré-Metalizados*: Apresentam íons metálicos ligados em suas estruturas químicas. São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida

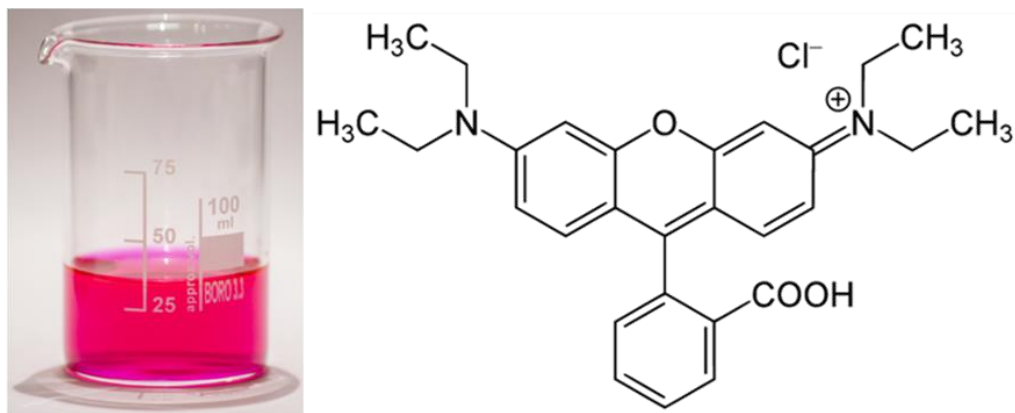
- *Corantes Reativos*: Possuem grupos químicos eletrofilicos reativos, que formam ligações covalentes com os principais sítios de ligação da fibra do tecido.

Estima-se que existam aproximadamente 100.000 (cem mil) tipos de corantes e pigmentos sendo utilizados no setor industrial, representando consumo anual de 7×10^5 toneladas no mundo e uma estimativa de faturamento de 27,5 bilhões de dólares para as indústrias nos dias de hoje. Dentre os principais corantes têxteis utilizados em estudo de atividade fotocatalítica destacam-se a Rodamina B e o Azul de Metileno.

3.2.1. Rodamina B (RhB)

O corante têxtil Rodamina B (RhB), Figura 1, é um corante de natureza catiônica, em solução aquosa exibe coloração rosa intenso e absorção máxima no espectro eletromagnético no comprimento de onda entre 542 a 544 nm. Este corante apresenta grupos cromóforos do tipo benzênicos, sendo estes, os responsáveis pelas transições eletrônicas que resultam na colocação característica do composto.

Figura 1 – Estrutura química da Rodamina B (RhB).



Fonte: Ilustração própria, 2020.

O corante Rodamina B tem sido amplamente adotado como padrão em ensaios catalíticos (SILVA; LANSARINI; MORO, 2013), marcadores de células tronco (MIYAKI; ASAHARA, 2012), padrão analítico em ensaios espectrofotométricos na determinação de hipoclorito (PASHA; NARAYANA, 2007), obtenção de células eletroquímicas (YAHIA; RAMMAH; KHALED, 2013) e na indústria têxtil.

As múltiplas implicações ecológicas causadas pelo descarte inadequado da RhB, ocasionado por sua manipulação inapropriada, motivou grupos de pesquisas a buscarem

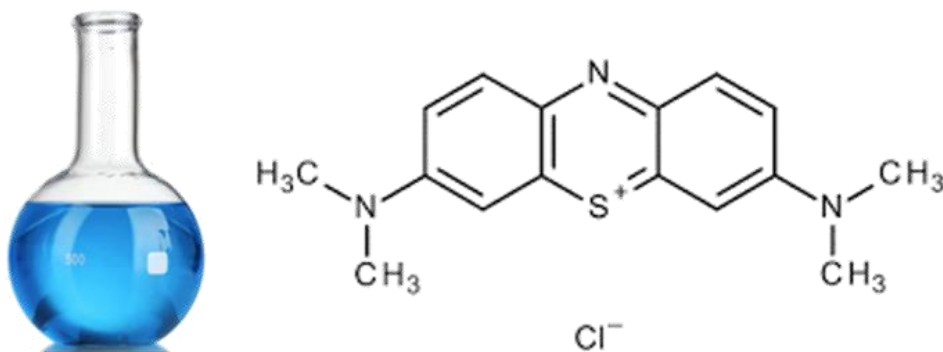
métodos e técnicas que viabilizem a adsorção e/ou degradação destes corantes por métodos químicos ou físicos, como a fotocatalise.

Machado *et al.* (2012) relatam a toxicidade do corante RhB, e de outros corantes usualmente utilizados pela indústria têxtil, ressaltando o risco aos seres humanos e outros animais passíveis de contaminação por fluentes deste composto. Dentre os riscos aos seres humanos destacam-se: irritação aos olhos, náuseas, complicações respiratórias e potencial carcinogênico e neurotoxicidade.

3.2.2 Azul de Metileno (AM)

O Azul de Metileno (ou cloreto de metiltionínio), Figura 2, também é um corante básico (catiônico). Possui fórmula molecular $[C_{16}H_{18}N_3SCl]$, massa molar 319.85 g/mol, com absorção máxima no espectro eletromagnético aproximadamente no comprimento de onda de 664 nm e é um composto aromático sólido de cor verde escuro e quando solubilizado em água produz uma solução azul e inodora.

Figura 2 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.



Fonte: Ilustração própria, 2020.

O corante azul de metileno é muito utilizado em aplicações como tingimento de fibras, tinturas temporárias para cabelos, corante bacteriológicos e como indicador. Também é utilizado na medicina, mostrando boa eficiência fotodinâmica na morte de células cancerígenas, sendo excitado por luz mono e policromática dentro da janela terapêutica, possuindo ainda viabilidade em aplicações farmacológicas (STOCHE *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2012).

Liu *et al* (2012) afirmam que o corante (azul de metileno) não é tão tóxico como os metais pesados, porém exposição prolongada ao corante pode causar efeitos à saúde tais como arritmia cardíaca, náusea, cefaleia e vômito.

3.3. Panorama geral da fotocatalise heterogênea

Por motivos de consequências no ecossistema, a extração de contaminantes de efluentes industriais por procedimentos e técnicas limpas e de baixo custo, possibilitam e permitem o desenvolvimento de pesquisas em novas tecnologias. As técnicas de extração de poluentes em meio líquido sistematizados em processos físicos e químicos, como: adsorção, ultrafiltração, floculação/coagulação e decantação, embora eficientes em alguns casos, somente transferem os poluentes de uma fase para outra, sem que haja a redução dos mesmos. Desse modo a fotocatalise colabora como método primordial para os processos de degradação de contaminantes em efluentes aquáticos.

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Fujishima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

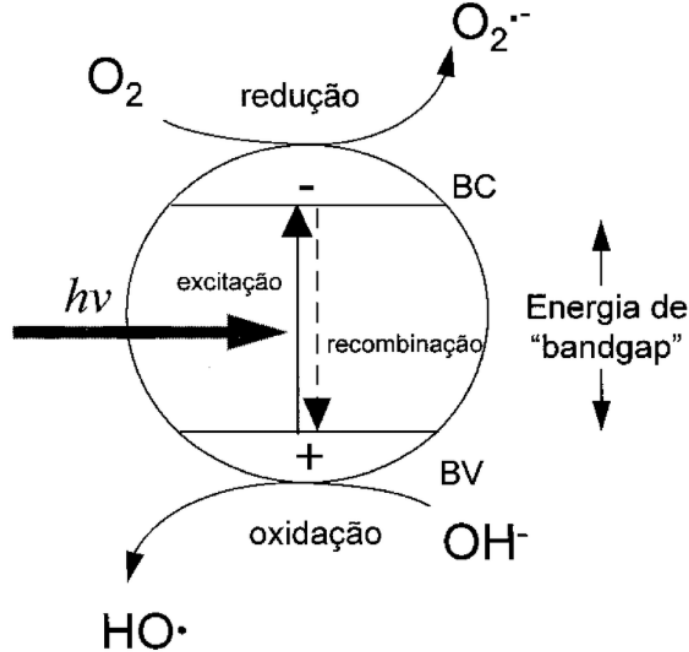
Em relação aos processos oxidativos, houve um grande avanço até que, melhorassem e, surgissem os Processos Oxidativos Avançados (POA's) que, atualmente, é uma eficiente alternativa para degradar e/ou descolorir contaminantes em efluentes. Os processos oxidativos avançados transformam matérias de difícil eliminação em substâncias ecologicamente inócuo, biodegradável, e em algumas circunstâncias, essas substâncias passam a ser eliminadas por processos convencionais como, por exemplo, físicos ou químicos (FIGAWA, 1997; PIGNATELLO *et al*, 2006).

Em geral, a alta efetividade dos POA's deve-se a produção de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), radical altamente reativo, não seletivo, capaz de oxidar e decompor substâncias tóxicas, além de iniciar reações em cadeia (FIGAWA, 1997; VALLEJO *et al*, 2015).

Para que a produção de radicais reativos em POA's sejam geradas, é necessário a utilização de energias, no qual destacam-se: química – onde utilizam-se íons para oxidar moléculas como o H_2O_2 , gerando hidroxila; mecânica – em que o emprego de energia ultrassônica gera cavitação de bolhas que colapsam gerando radicais livres e pontos de turbulência e calor; elétrica – pela passagem de ar ou oxigênio entre dois eletrodos gera-se ozônio, este é instável em água decompondo-se em radicais hidroxilas; e fotocatalítico – em que a radiação UV é utilizada para fotoativar um semicondutor gerando radicais reativos (VALLEJO *et al*, 2015).

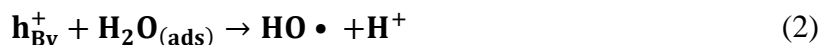
A Figura 3, apresenta o princípio de funcionamento do processo fotocatalítico na superfície de um semicondutor.

Figura 3 – Mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura do semicondutor.



Fonte: Adaptado de Vilar e Bonaventura (2008).

Quando um fóton de energia igual ou superior a banda proibida é absorvida pelo semicondutor, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, originando um par elétron(e^-)/buraco(h^+). O buraco gerado apresenta valores positivos capazes de gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor (eq. 1-3), que oxidam as substâncias contaminantes. A eficiência fotocatalítica do semicondutor é avaliada mediante a competição entre a retirada de elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron(e^-)/buraco(h^+), o que resulta na liberação de calor (eq. 4).



O mecanismo de degradação de contaminantes utilizando fotocatalise heterogênea também ocorrem por outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , etc.) oriundas da captura de elétrons da banda de valência, como é demonstrando nas equações 5 e 6 (LU *et al*, 1995; WONG *et al*, 1995).

A fotocatalise abrange um amplo campo de aplicações de semicondutores, como: geração de combustível através da redução do dióxido de carbônico (CO_2) (ZOU *et al*, 2001; KUDO; MISEKI, 2009), produção de oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) a partir da água (INOVE, 1979; HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, 2013), e degradação de poluentes orgânicos de efluentes (PRUDEN; OLLIS, 1983).

3.4. Titanato de Zircônio ($ZrTiO_4$)

O Titanato de Zircônio ($ZrTiO_4$), é um material semicondutor muito utilizado para aplicações biomédicas, eletrônicas, fotônicas, químicas, catalíticas e em sensores de humidade. É um material utilizado como dispositivo óptico interessante devido ao seu elevado índice de refração e a transparência sobre uma ampla gama de comprimentos de onda, do visível ao ultravioleta (DWIVEDI *et al*, 2012). É um material bem conhecido no campo da cerâmica elétrica, pois tem um grande potencial, como materiais estruturais, para aplicações de resistência ao choque térmico, uma vez que apresenta anisotropia cristalográfica em expansão térmica (LOPEZ-LOPEZ *et al*, 2011). Apresenta ainda elevada constante dielétrica, baixa dissipação dielétrica e um baixo coeficiente de temperatura na região das micro-ondas, sendo muito usado para construção de ressonadores dielétricos em sistemas de telecomunicações e circuito integrado de micro-ondas (MA *et al*, 1998; BARTASYTE *et al*, 2009; LIN *et al*, 2013).

Tanto a titânia pura quanto a zircônia têm sido amplamente investigadas como catalisador ou suporte de catalisador para reações catalíticas heterogêneas (ARATA, 1990; AL-DAOUS; STEIN, 2003; NAGAVENI *et al*, 2004; HONG *et al*, 2005). Recentemente, o óxido misto, ZrO_2/TiO_2 , vem recebendo muita atenção como um potencial catalisador devido sua alta área superficial, propriedade ácido-base, bem como, alta estabilidade térmica (ARATA; AKUTAGAWA; TANABE, 1976; WANG *et al*, 1983; DAS *et al*, 2002; REDDY; KHAN, 2005). Pesquisas têm revelado que o $ZrTiO_4$ é um catalisador eficaz para a desidrociclicização de n-parafinas em compostos aromáticos (FLING; WANG, 1991), hidrogenação de ácidos carboxílicos em álcoois (REDDY *et al*, 2000) e oxidação fotocatalítica da acetona (ZORN *et al*, 1999) e também é um suporte eficaz para catalisadores baseados em MoO_3 para aplicações de hidrocessamento (MICIUKIEWICZ; MANG; KNOZINGER, 1995).

Outros estudos mostram a aplicação em potencial de $ZrTiO_4$ como material fotocatalisador. Liu *et al* (2007) estudaram a atividade fotocatalítica do $ZrTiO_4$ sintetizado pelo método sol-gel, para foto-descoloração do corante alaranjado de metila. A atividade fotocatalítica mostrou-se mais eficiente para as amostras calcinadas a menores temperaturas e atribuíram este efeito à forte força de adsorção dos cristais devido às suas altas áreas de superfície. Badli *et al* (2017) afirmaram, através de análises experimentais, a importância da heterojunção do $ZrTiO_4$ no sistema de fotocatalisadores. Os pesquisadores fizeram uso de vários parâmetros para comprovar que há um aumento considerável da fotodegradação aplicado ao dicloreto de paraquate, objeto de estudo. A condição, considerável, foi obtida usando ZrO_2 - TiO_2 (20:80), calcinado a 750 °C e com dosagem de 0,3 g de catalisador, que proporcionou 84,41% de degradação após 240 minutos sob irradiação UV, $\lambda_{UV} = 365$ nm. Oanh *et al* (2016) utilizaram pós de $ZrTiO_4$, calcinados a diferentes temperaturas, como catalisador heterogêneo na degradação de Rodamina B. Perceberam que com a cristalinidade adequada, tamanho pequeno de partícula e uniformidade da morfologia, há uma maior eficiência do desempenho fotocatalítico.

Mu, Herrmann e Pichat (1989) relataram que essas aplicações exigem materiais de alta qualidade com alta pureza e homogeneidade, e, que, mistura de fases ou impurezas, produzem efeitos inibitórios na fotocatalise. Esses problemas podem ser resolvidos aplicando métodos avançados de solução química por via úmida (KAKIHANA, 1996; BHATTACHARYA; RAO; GLYNN, 1995). O método dos precursores poliméricos como o método de Pechini (1967), parece ser o mais adequado entre vários processos de soluções químicas, pois é um método que permite alto controle estequiométrico e homogeneidade química.

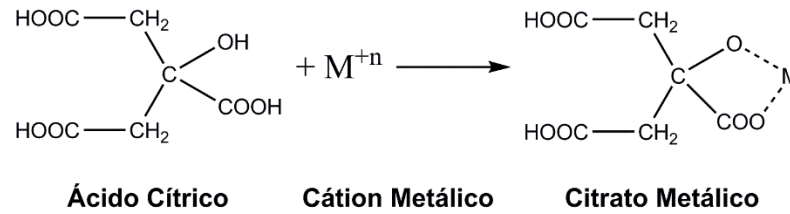
3.5. Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (PP) consiste na formação de um complexo metálico (quelato) entre os cátions metálicos e um ácido hidrocarboxílico. Posteriormente, este quelato é polimerizado utilizando um álcool poli-hidroxi, o qual leva à formação de um poliéster, que contém na sua estrutura complexos de íons metálicos homogeneamente distribuídos.

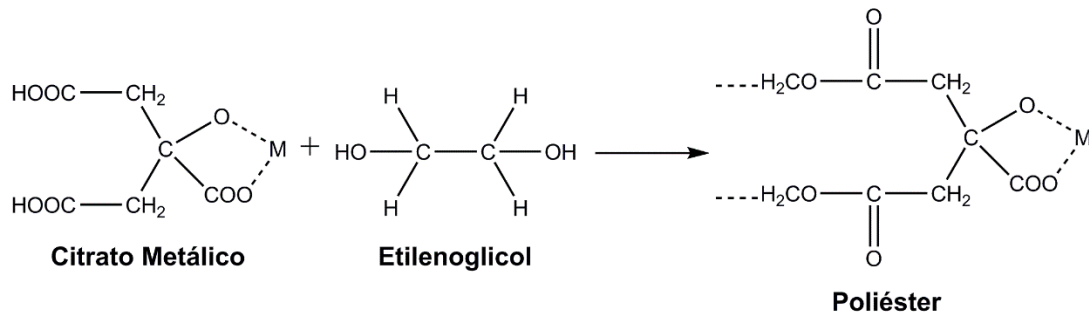
Geralmente, o ácido cítrico é usado como agente quelante e o etilenoglicol como agente polimerizante (KAKIHANA, 1996). A reação de condensação, representada na Figura 4, entre o citrato metálico e o etilenoglicol, ocorre por volta de 100 °C. A estrutura do polímero ou resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido.

Figura 4 – Representação esquemática da polimerização no método de Pechini.

Formação do Citrato Metálico



Esterificação



Fonte: Adaptado de Kakihana (1996).

A ideia básica por trás do método dos precursores poliméricos é evitar a segregação dos diferentes íons metálicos imobilizados em uma rede rígida de poliéster. Dentro dessa reação, deve-se garantir a estequiometria da razão de cátions inicial e a homogeneidade química da mistura no nível molecular. Essas duas conjecturas explicam a formação em baixa temperatura (70 a 80 °C) dos complexos óxidos multicomponentes.

Na finalização do processo, a resina é calcinada à temperatura de aproximadamente 300 °C para a pirólise do polímero, durante a qual ocorre a eliminação de material orgânico residual. Em seguida, o pó é mais uma vez calcinado à temperatura adequada para obtenção da fase e da cristalinidade desejada.

O método Pechini apresenta como vantagens:

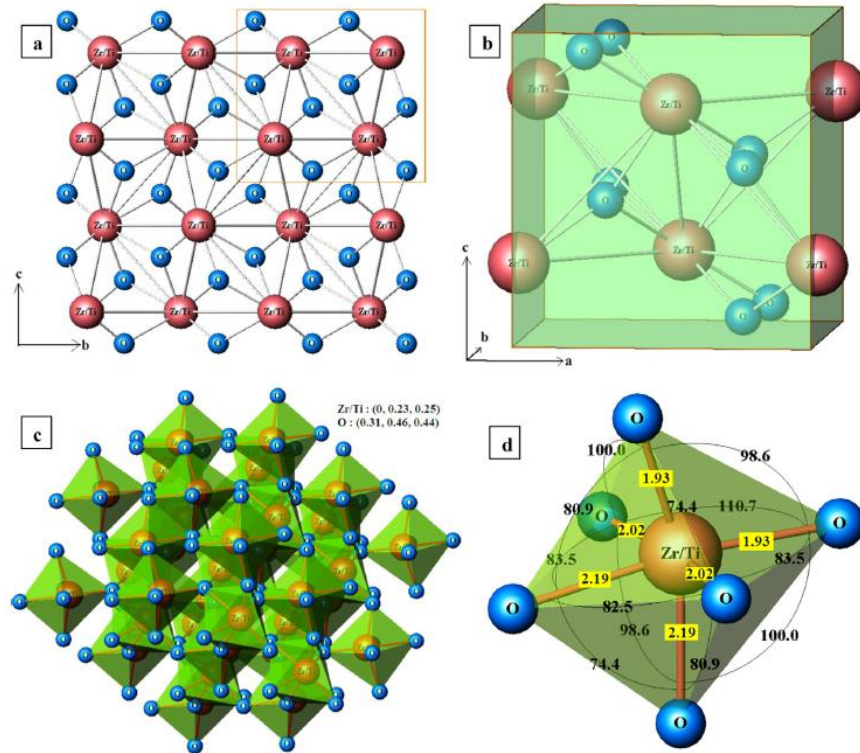
- ✓ Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- ✓ Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- ✓ Baixo custo, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos.

Além disso, este método possui uma característica muito peculiar como a flexibilidade, pois, a mesma pode ser empregada na obtenção de diversos óxidos multicomponentes complexos, com diferentes estruturas, como BaTiO_3 , SrTiO_3 , KTiNbO_5 , $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, dentre outros (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1992; TAKAHASHI *et al*, 1999; ZANETTI *et al*, 1999; ARIMA *et al*, 1996; SHEN *et al*, 2013).

3.6. Estrutura do ZrTiO_4

O ZrTiO_4 cristaliza em uma estrutura do tipo $\beta\text{-PbO}_2$ com sistema cristalino ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial $Pbcn$ (n° 60) com duas unidades de fórmulas por célula unitária ($Z = 2$) (SIGGEL; JANSEN, 1990). Os cátions Zr e Ti ocupam as posições 4c de maneira desordenada e os ânions oxigênio, ocupam as posições 8d, formando octaedros de coordenação que são consideravelmente distorcidos. Esses octaedros compartilham arestas ao longo da direção do eixo c e formam cadeias com uma configuração típica em zigue-zague ao longo desse eixo. A distância média do cátion-ânion é de aproximadamente 2,05 Å, ou seja, está entre as distâncias calculadas a partir dos valores dos raios iônicos de Ti^{4+} , Zr^{4+} e O^{2-} (DUTTA; NANDY; PRADHAM, 2016). Assim, o octaedro de coordenação no ZrTiO_4 é muito distorcido e o cátion é consideravelmente deslocado em relação ao centro. A distorção observada é obviamente devida ao fato de que o octaedro deve acomodar cátions com raios iônicos muito diferentes (BORDET *et al*, 1986; LAVRENTYEV, *et al*, 2011).

Figura 5 – Estrutura cristalina do ZrTiO_4 .



Fonte: Dutta, Nandy e Pradhan (2016).

Na Figura 5, a imagem (a) ilustra um modelo atômico da estrutura do ZrTiO_4 e uma porção ampliada representando sua célula unitária na imagem (b). Na célula unitária ortorrômbica, o átomo de Ti pode substituir qualquer átomo de Zr e assim formar uma solução sólida substitucional de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ em larga escala. A formação da estrutura poliédrica de Zr/Ti-O com vários octaedros $(\text{Zr/Ti})\text{O}_6$ é mostrada na imagem (c) e um octaedro isolado com diferentes comprimentos e ângulos de ligação $(\text{Zr/Ti})\text{-O}$ é mostrado na imagem (d).

Pode-se notar que os comprimentos de ligação, bem como os ângulos de ligação não são idênticos em todas as direções e como resultado, tem-se, octaedros distorcidos na rede do ZrTiO_4 (DUTTA; NANDY; PRADHAN, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa os pós de $ZrTiO_4$ foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Neste tópico será detalhado o método de síntese, os reagentes, equipamentos utilizados e as técnicas de caracterização, empregados na investigação deste composto.

4.1. Reagentes e equipamentos utilizados na síntese

Os reagentes utilizados para a síntese do $ZrTiO_4$ foram de grau analítico. As empresas fornecedoras e os graus de pureza são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na obtenção do $ZrTiO_4$.

Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio	$C_{12}H_8O_4Ti$	Sigma-Aldrich	99,99
N-propóxido de zircônio	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	Sigma-Aldrich	70,00 em 1-propanol
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Isofar	99,50
Etileno glicol	$C_2H_6O_2$	-	99,50

Fonte: Ilustração própria, 2020.

Os equipamentos utilizados para síntese dos pós em estudo estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Equipamentos utilizados na obtenção dos pós $ZrTiO_4$.

Equipamentos	Marca	Modelo
Balança de precisão	-	KY220
Agitador magnético c/ aquecimento	ION	MS400
Forno	INTI	FT-1200

Fonte: Ilustração própria, 2020.

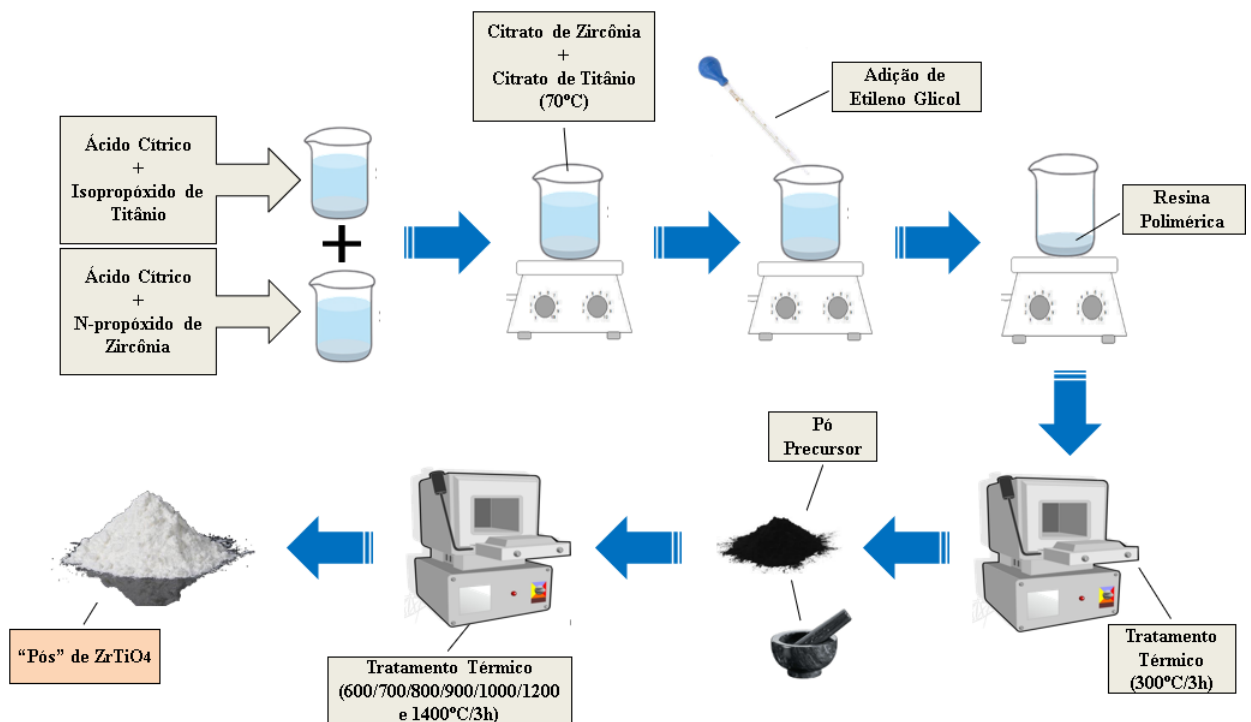
4.2. Síntese de obtenção do $ZrTiO_4$

Foi utilizado o método dos precursores poliméricos para obtenção do material em estudo. Soluções de citrato de titânio e citrato de zircônio foram preparadas a partir de isopropóxido de titânio e n-propóxido de zircônio em uma razão molar de 3:1 de ácido cítrico/metálico. As soluções de citratos foram adicionadas considerando a estequiometria desejada (1:1) sob agitação magnética e temperatura de 70 °C. Após homogeneização da solução, etileno glicol foi adicionado à solução, na razão em massa de 40:60 em relação ao ácido cítrico. As soluções foram mantidas sob agitação constante na faixa de temperatura de 80 a 90 °C para que ocorresse a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de água, obtendo-se soluções límpidas e homogêneas com os cátions metálicos distribuídos na matriz polimérica.

Logo após a eliminação de parte do solvente, uma resina viscosa (resina polimérica) foi obtida. A resina polimérica foi pré-calcinada a 300 °C por 3 horas, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera ambiente. Nesta etapa ocorreu a decomposição parcial do polímero e a consequente liberação de gases, obtendo-se assim o precursor com estrutura porosa e com grande quantidade de material orgânico. Este material foi macerado em almofariz de ágata para obtenção de um pó fino. Este pó precursor, foi novamente calcinado, porém em diferentes temperaturas (600 a 1400 °C), sob atmosfera ambiente até a obtenção da fase cristalina do $ZrTiO_4$ e em seguida, devidamente caracterizados.

A Figura 6 exibe, resumidamente, o procedimento para a obtenção dos pós de titanato de zircônio.

Figura 6 – Fluxograma de obtenção dos pós de $ZrTiO_4$.



Fonte: Ilustração própria, 2020.

4.3. Caracterização do $ZrTiO_4$

4.3.1. Análises Térmicas (TGA e DSC)

As análises de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são técnicas utilizadas na avaliação do comportamento térmico de materiais. Neste trabalho, estas técnicas de caracterização foram realizadas para obtenção de parâmetros importantes para o pó precursor como, a determinação da temperatura de cristalização, as

temperaturas de eliminação de material orgânico e formação de fases e estabilidade térmica, visando obter informações acerca das alterações provocadas pelo aquecimento do sistema.

A termogravimetria foi obtida em um analisador térmico NETZSCH TG 209, com razão de aquecimento e resfriamento 10°C/min na faixa de temperatura ambiente a 800°C, em cadinho de alumina. As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento NETZSCH DSC 404, com razão de aquecimento e resfriamento 10°C/min na faixa de temperatura ambiente a 800°C, em cadinho de alumina. A atmosfera utilizada foi de ar sintético com fluxo de 30 cm³/min, para ambas as amostras. Tais equipamentos se encontram no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.

4.3.2. Difração de raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos pós de ZrTiO₄, como identificação de fases cristalinas, tamanho médio de cristalito e refinamento estrutural, foram realizadas por meio da técnica de difração de raios X, em um Difractômetro de Raios X modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), com radiação CuK α_1 de 1,5406 Å. O equipamento foi operado sob as condições de 30 kV e 10 mA, velocidade de escaneamento de 0,02°/s, intervalo de 2 θ de 10° a 100°. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do Centro de Tecnologia Prof. Harla Zulu Guerra Marcelice, localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM), campus Manaus Distrito Industrial.

As identificações de fases foram realizadas por meio dos padrões de difração indexados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e PDF (*Powder Diffraction File*). O tamanho médio de cristalito (D) foi calculado através da equação (7) de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios X, que vale 1,5406 Å, θ é ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e a superfície do cristal, ou ângulo de incidência e β é o alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima, que é medida em radianos. Os cálculos foram realizados, levando em consideração os dois picos mais intensos, (110) e (111), dos padrões de difração das amostras cristalinas.

4.3.3. Refinamento pelo Método de Rietveld

A análise do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural (RIETVELD, 1969). Nesta pesquisa, o método de Rietveld foi aplicado para determinação de fases cristalográficas, parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupações atômicas.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados (equação 9). A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (9)$$

Onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculadas no i -ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

O programa utilizado neste trabalho para aplicação do Método Rietveld foi desenvolvido por Larson e Von Dreele (1988) e denomina-se GSAS (*General Structure Analysis System*) com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por (TOBY, 2001). Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson, Cox, Hastings (1987) (pV-TCH) com a função de assimetria descrita por Finger, Cox, Jephcoat (1994), que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens (1999). Os padrões difratométricos. Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD nº 69619 (SIGGEL, JANSEN, 1990).

4.3.4. Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização baseada no espalhamento inelástico de fótons, que ao colidir com a amostra perde energia por vibrações excitantes. Como resultado desse fenômeno físico, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede; como cada composto possui vibrações características, então a espectroscopia Raman nos fornece a identidade do material permitindo identificá-lo. Esta técnica é complementar à técnica de DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um determinado material.

A medida de espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foi realizada em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo *XploRA PLUS* (*HORIBA Scientific*), equipado com um laser de comprimento de onda de 532 nm, operando em 100 mW. As medidas foram coletadas na região de 80 a 900 cm^{-1} , com 10 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A evolução morfológica das partículas ZrTiO_4 foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram coletadas por meio de um microscópio de varredura de alta resolução com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (*Carl Zeiss, Alemanha*), operado com um feixe de elétrons incidentes de 3kV. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar.

Também foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de modelo Tescan-Vega 3, operando sob sistema de resfriamento por nitrogênio líquido com um feixe de elétrons incidentes de 15kV, realizadas no Laboratório Temático de Microscopia Eletrônica (LTME) do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA).

4.3.6. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A determinação do *band gap* óptico dos cristais de ZrTiO_4 foram determinados através dos espectros de UV-Vis utilizando a equação proposta por Kubelka e Munk (1931). De acordo com estes autores, a energia do “*gap*” óptico está relacionada com a absorbância e com a energia do fóton. A análise por espectroscopia no UV-Vis dos nanocristais de ZrTiO_4 foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro modelo *Cary 5G* (*Varian, Estados Unidos*), programado em modo de reflectância difusa.

O espectro foi obtido na faixa de 200 a 800 nm. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras, onde o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, e o padrão preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%. A análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC da UFSCar.

4.3.7. Avaliação da atividade fotocatalítica

A análise da eficiência fotocatalítica dos “pós” de $ZrTiO_4$ foram estudados mediante ensaios de fotodegradação em solução aquosa. Para tanto, foi utilizado 50 mg do catalisador de $ZrTiO_4$ para 50 mL de solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno.

As suspensões primeiramente foram agitadas por ultrassom durante 10 min para garantir o equilíbrio de adsorção, depois disso levadas à câmara fotocatalítica. O ensaio fotocatalítico teve duração de 120 minutos, e nos tempos de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 min uma alíquota de 1 mL foi coletada. As alíquotas foram centrifugadas por 5 min a 8000 rpm. Posteriormente os máximos da banda de absorção das alíquotas foram analisados em um espectrômetro UV-vis.

O efeito de radiação artificial foi realizada em uma câmara de madeira com janela frontal de vidro revestido por película, dois mini ventiladores, seis lâmpadas fluorescentes germicidas de comprimento de onda de 253,7 nm, distribuídas no interior da caixa, refletidas por espelhos fixos direcionados ao reator fotocatalítico de quartzo produzindo 578 Lux de incidência luminosa, utilizando um agitador magnético para homogeneizar a solução e uma bomba de aquário para oxigenação da solução.

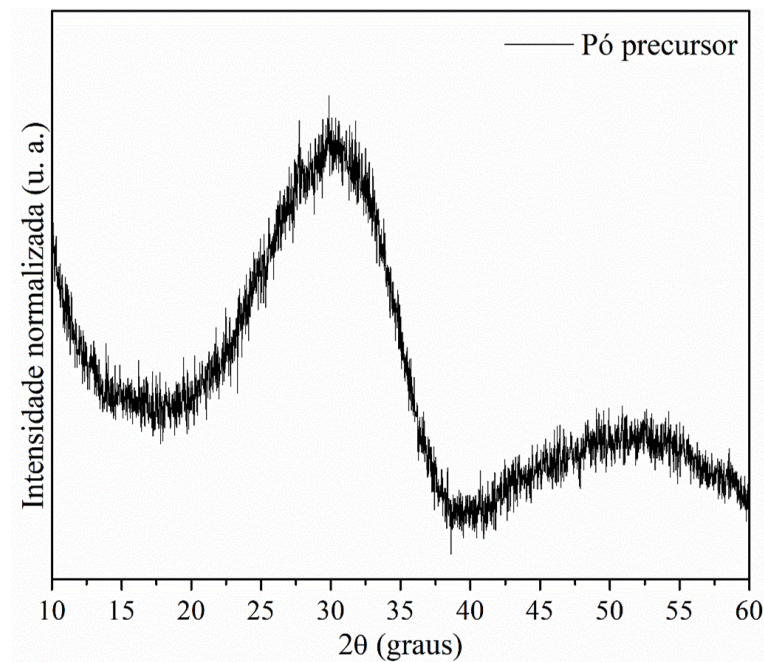
Os dados foram coletados em um espectrofotômetro UV-vis da marca *Thermo Scientific™*, GENESYS 10S, utilizando cubetas de quartzo no intervalo espectral de 200 a 800 nm, avaliando o valor máximo de absorção dos corantes RhB e AM, nos comprimentos de onda 542 e 545 nm, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção do $ZrTiO_4$ cristalino

O pó precursor obtido após o pré-tratamento térmico da resina polimérica à 300 °C por 3h, foi submetido à difração de raios X para identificação do material formado. O difratograma obtido está representado na Figura 7.

Figura 7 – Padrão de DRX do pó precursor de $ZrTiO_4$ calcinado a 300 °C/3h.



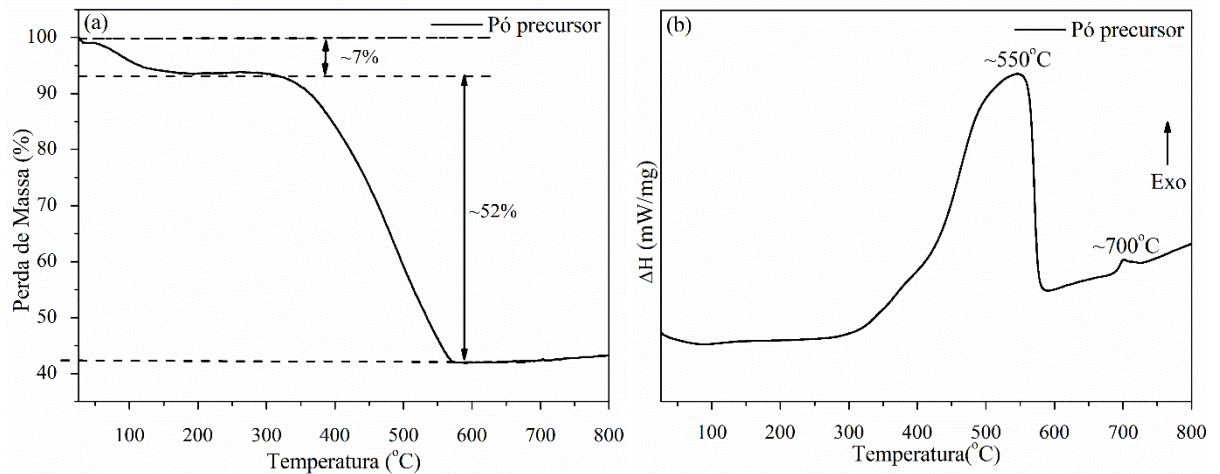
Fonte: Ilustração própria, 2020.

Por meio do difratograma (Fig. 7), pode-se observar que o pó precursor obtido apresentou característica de material amorfo (fase amorfo), ou seja, o material não apresentou ordenamento cristalino à longa distância.

O pó amorfo foi submetido a análises térmicas para identificação de possíveis eventos térmicos e estabilidade por meio de perda de massa e assim ser possível determinar as temperaturas de calcinação para obtenção da fase cristalina de $ZrTiO_4$.

A Figura 8, ilustra a curva TGA e DSC obtidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 8 – Curva TGA (a) e DSC (b) do pó precursor calcinado a 300 °C/3h.



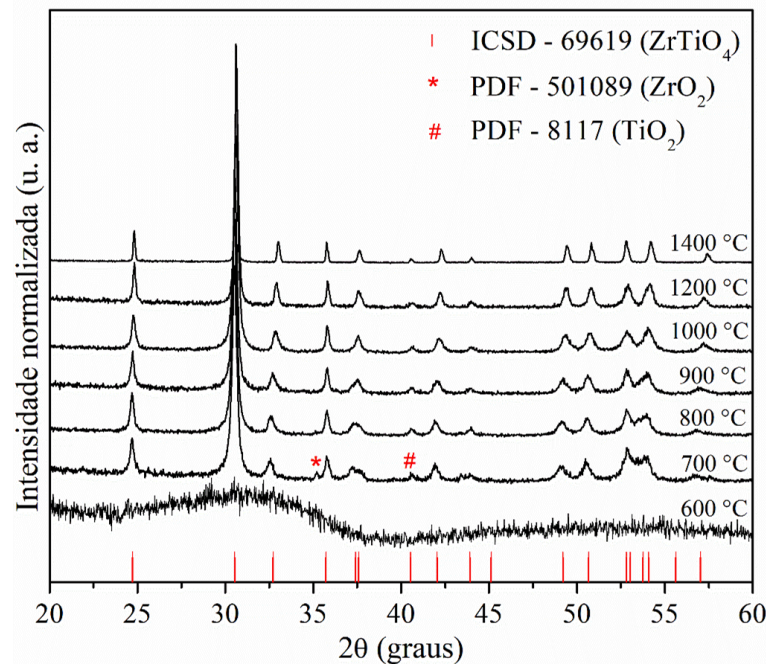
Fonte: Ilustração própria, 2020.

Uma pequena perda de cerca de 6 a 7 % em massa é observada na curva TGA (Figura 8a) na faixa da temperatura ambiente a 220 °C, sendo atribuído à evaporação da água residual e solventes. Uma segunda perda de massa de 52 % na faixa de temperatura de 290 a 575 °C na curva TG, correspondente a um amplo pico exotérmico na curva DSC, que pode ser atribuída ao processo de queima de material orgânico durante o aquecimento. Em aproximadamente 700 °C, na curva DSC, pode-se observar um pico exotérmico sem perda de massa se comparado ao TGA, o que pode ser atribuído à cristalização da fase ortorrômbica do ZrTiO_4 . Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores de Lucena *et al.*, (2006) e Le *et al.*, (2016).

Para a obtenção do ZrTiO_4 cristalino e sua evolução estrutural, o pó precursor foi calcinado a diferentes temperaturas de 600 a 1400 °C por 3 h, cada. Em seguida, as amostras obtidas a diferentes temperaturas foram submetidas à difração de raios X e seus difratogramas estão representados na Figura 9.

O padrão de difração de raios X para o pó calcinado a 600 °C não apresentou picos característicos de fase cristalina, exibindo um caráter amorfo. Com o aumento da temperatura para 700 °C a amostra cristaliza na fase ortorrômbica do ZrTiO_4 , sendo indexada ao *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nº 69619 (SIGGEL; JANSEN, 1990), grupo espacial Pbcn (nº 90). Este resultado corrobora com a temperatura de cristalização do ZrTiO_4 determinado pelo DSC, que indica uma temperatura de cristalização há cerca de 700 °C. Uma pequena quantidade de fase secundária de ZrO_2 (PDF, *Powder Diffraction File* nº 501089) (MALEK; BENES; MITSUHASHI, 1997) e de TiO_2 (PDF nº 8117) (PARETZKIN, 1956) referentes aos picos 2θ em 35,2° e 43,4° respectivamente, estão presentes na amostra tratada a 700 °C.

Figura 9 – Padrões de DRX do $ZrTiO_4$ calcinado em diferentes temperaturas (600 a 1400 °C).



Fonte: Ilustração própria, 2020.

Como podemos observar a 800 °C, todos os picos de difração foram indexados a fase cristalina $ZrTiO_4$, comprovando, de forma visual a efetividade do método dos precursores poliméricos na obtenção de um sistema monofásico e com uma estequiometria bem definida. Elevando a temperatura de calcinação (900 a 1400 °C), pode-se observar pelos padrões de difração que há uma combinação de aumento da intensidade e diminuição da largura a meia altura dos picos de difração. Isto indica uma melhor cristalização e aumento no tamanho de cristalito.

A Tabela 3 exhibe o tamanho médio de cristalito (D) estimado pela equação de *Scherrer* usando a largura à meia altura dos picos mais intenso (111) e (110) referentes as amostras calcinadas de 700 a 1400 °C. O tamanho de cristalito aumentou de 29,3 para 73,2 nm com o aumento de temperatura (700 a 1400 °C) de calcinação.

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristalitos de $ZrTiO_4$ em função da temperatura de calcinação.

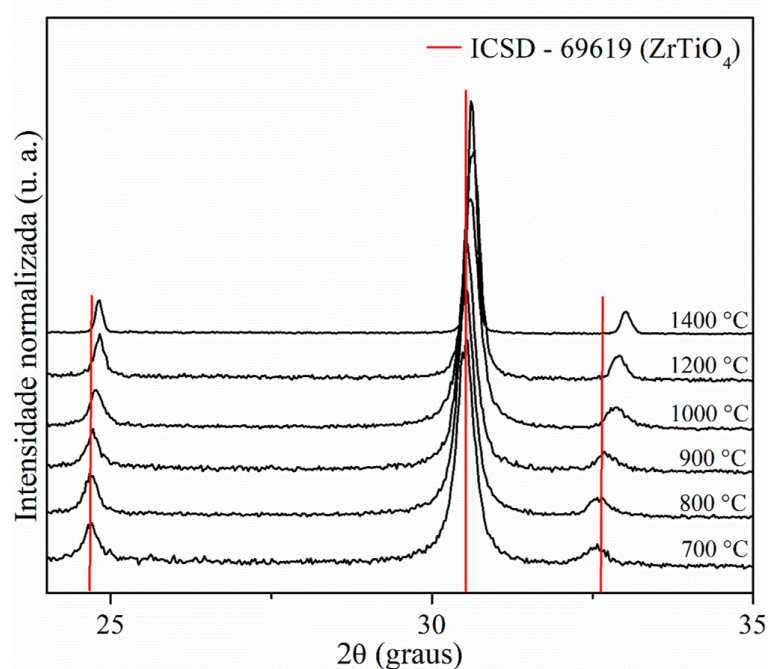
Temperatura de calcinação	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C
Tamanho médio de cristalito	29,5 nm	32,8 nm	27,5 nm	34,2 nm	44,6 nm	73,2 nm

Fonte: Ilustração própria, 2020.

Outro aspecto que chama a atenção nos padrões de difração é o deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores com a elevação de temperatura de calcinação, como ilustra a

Figura 10. De acordo com a Lei de Bragg, quando há um aumento em 2θ , é esperado uma redução nos parâmetros de rede (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 10 – Ampliação da região de 24 a 35 ° dos padrões de DRX do $ZrTiO_4$ calcinado em diferentes temperaturas.



Fonte: Ilustração própria, 2020.

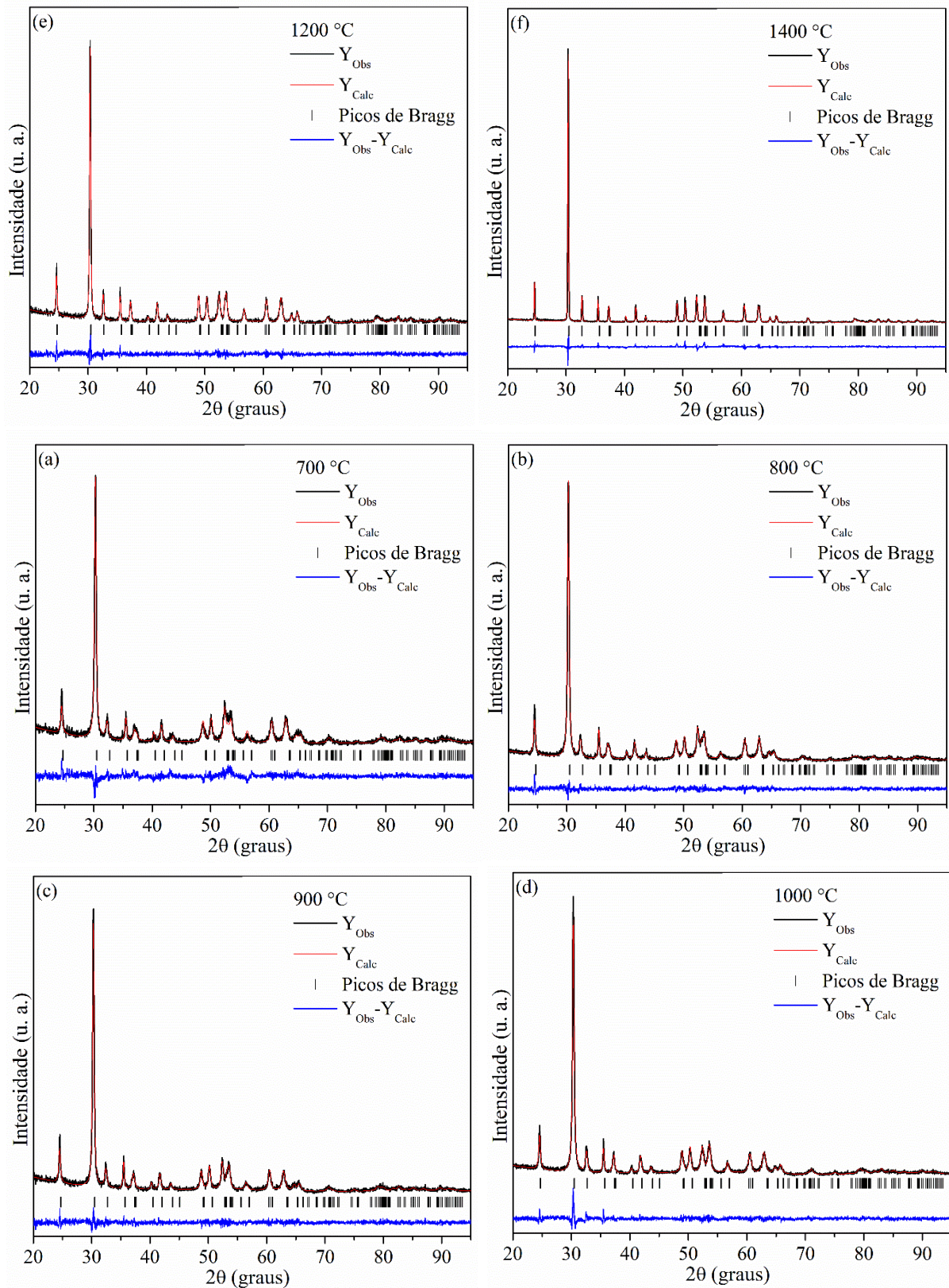
Assim, com o aumento da temperatura há indicação de contração da rede cristalina ou redução de defeitos na rede.

5.2. Estudo estrutural por Refinamento de Rietveld

Os parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas, comprimentos e ângulos de ligações dos cristais de $ZrTiO_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos em diferentes temperaturas foram calculados por refinamento estrutural utilizando o Método de Rietveld.

O MR se baseia em refinar os valores dos parâmetros estruturais do material com os resultados da difração, obtendo os parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração, onde os dados são calculados por meio do método dos mínimos quadrados.

Figura 11 – Refinamento pelo Método de Rietveld do ZrTiO_4 calcinado a (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c); (d) 900 °C; (e) 1000 °C; (f) 1200°C e (g) 1400 °C.



Fonte: Ilustração própria, 2020.

A Figura 11 mostra o resultado do refinamento, em que consiste na sobreposição do padrão observado (Y_{obs}) e calculado (Y_{calc}), as linhas verticais indicando as posições dos picos de Bragg e mais abaixo se observa a diferença entre a intensidade do difratograma observado e o calculado ($Y_{obs} - Y_{calc}$). A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD N° 69619 (SIGGEL; JANSEN, 1990), observando que houve uma pequena diferença entre o observado e calculado (Y_{obs} e Y_{calc}), obtendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg, confirmando a fase ortorrômbica do $ZrTiO_4$.

A qualidade do refinamento também foi avaliada através dos índices estatísticos de qualidade, χ^2 (chamado de “*goodness of fit*” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento), R_{wp} (índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil) e R_p (valor estatisticamente esperado para R_{wp}), como mostra a Tabela 4. Constata-se que eles estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural.

Tabela 4 – Parâmetros rede, volume da célula unitária e os índices de qualidade do refinamento pelo método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de Calcinação (°C)	Parâmetros de rede			Volume (Å ³)	χ^2 (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)				
700	4.8264(6)	5.5547(7)	5.0656(5)	135.803(20)	1,20	9,56	12,90
800	4.8283(4)	5.5469(5)	5.0675(5)	135.720(13)	1,15	8,06	11,04
900	4.8305(5)	5.5284(6)	5.0661(4)	135.291(16)	1,06	8,32	11,33
1000	4.8293(4)	5.4984(4)	5.0599(4)	134.357(13)	1,18	8,52	11,26
1200	4.8256(4)	5.5011(4)	5.0637(1)	134.423(12)	1,11	8,91	12,16
1400	4.8294(3)	5.4749(1)	5.0643(1)	133.904(5)	1,32	9,10	12,22
ICSD-69619	4.7855(1)	5.4755(1)	5.0277(1)	131.74	-	-	-

Fonte: Ilustração própria, 2020.

A Tabela 4 apresenta os resultados dos parâmetros de rede (a, b, c) e volume da célula unitária obtidos através do refinamento em função das temperaturas de calcinação. Os parâmetros de rede b diminuem com a temperatura de calcinação, enquanto os comprimentos a e c, mantêm constante, tendenciando a uma redução do volume da rede cristalina, corroborando com o observado pelos padrões de DRX da Figura 10. Isto pode ser atribuído a uma transição de ordem-desordem de fase, por eliminação de vacâncias de oxigênio (redução de defeitos na rede cristalina). Ainda pode-se concluir que esses valores também estão em concordância com a ficha cristalográfica (SIGGEL; JANSEN, 1990) utilizada para o cálculo estrutural e outros trabalhos da literatura (LUCENA *et al*, 2006; Oanh *et al*, 2016).

Ainda pelo cálculo estrutural pelo MR foi possível obter as ocupações e coordenadas atômicas para cada átomo presente na rede cristalina do $ZrTiO_4$ em função da temperatura de

calcinação, como mostra a Tabela 5. O átomo de Zr compartilha a ocupação com o átomo de Ti. Foi observado também ligeiras variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio, enquanto os átomos de zircônio e titânio permaneceram em posições fixas. Isto ocasiona diferentes comprimentos e ângulos de ligações entre os átomos gerando poliedros de coordenação, (MO_6 , $M = Zr/Ti$), distorcidos dentro da rede cristalina.

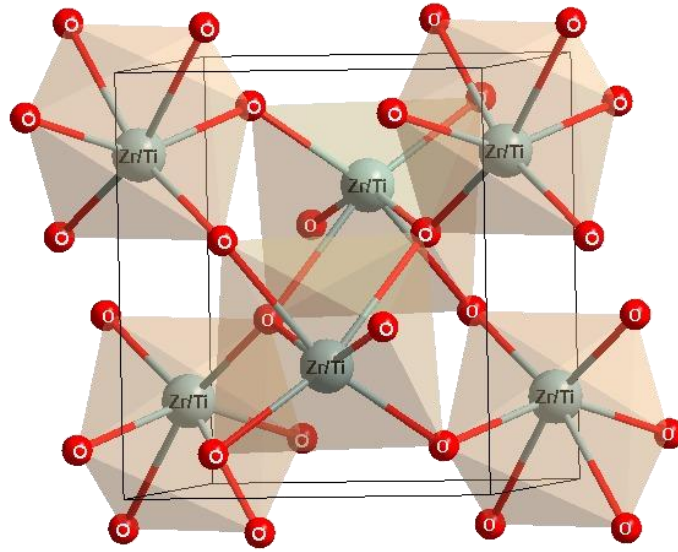
Tabela 5 – Ocupação e coordenadas atômicas obtidas do refinamento pelo método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	Átomo	Posições de Wyckoff	Ocupação Atômica	Coordenadas Atômicas (x,y,z)
700	Zr	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	Ti	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	O	8d	1	(0,269;0,402;0,434)
800	Zr	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	Ti	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	O	8d	1	(0,278;0,398;0,434)
900	Zr	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	Ti	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	O	8d	1	(0,276;0,400;0,434)
1000	Zr	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	Ti	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	O	8d	1	(0,274;0,401;0,436)
1200	Zr	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	Ti	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	O	8d	1	(0,276;0,398;0,435)
1400	Zr	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	Ti	4c	0,5	(0;0,2025;0,25)
	O	8d	1	(0,268;0,398;0,440)

Fonte: ilustração própria, 2020.

A partir do refinamento foi gerado um arquivo com as informações cristalográficas resultantes (parâmetros de rede, ocupações e coordenadas atômicas, comprimentos e ângulos de ligações) denominado de CIF (*Crystallographic Information File*). O arquivo CIF foi utilizado para modelar a célula unitária para a amostra calcinada a 1400 °C por intermédio do *software Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization* (Versão 3.2 para Windows) (BRANDENBURG; PUTZ, 1993) como mostra a Figura 12. Os átomos de Zr e Ti estão compartilhando o mesmo sítio e estão coordenados a 6 átomos de oxigênio formando 6 poliedros octaédricos (MO_6), com $M=Zr/Ti$. Esses poliedros de coordenação estão distorcidos na rede cristalina, podendo produzir diferentes níveis de ordem-desordem estrutural como constatado pelos dados de Rietveld na Tabela 5.

Figura 12 – Representação da célula unitária do ZrTiO₄ calcinado a 1400 °C.



Fonte: Ilustração própria, 2020.

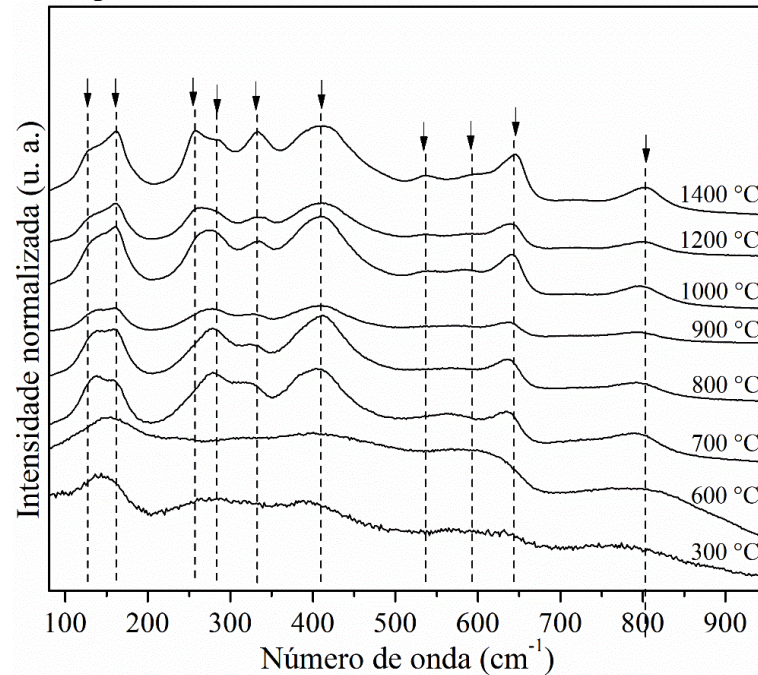
5.3. Estudo estrutural por Espectroscopia Raman

Os modos Raman estão associados com os deslocamentos atômicos nas direções paralela (modo longitudinal, LO) e perpendicular (modo transversal, TO) à direção da propagação de ondas em uma rede cristalina. De acordo com cálculos de teoria de grupo, ZrTiO₄ ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial Pbcn (n° 90) tem 18 modos fônons ópticos ativos Raman. A representação para os modos normais ativos Raman podem ser descritos de acordo com a seguinte representação (equação 10):

$$\Gamma_{RA} = 4A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 5B_{3g} \quad (10)$$

A classificação de cada modo ativo do espectro Raman do ZrTiO₄ é muito difícil de ser determinada devido à conformação estrutural desse óxido. A Figura 13, ilustra os espectros Raman do ZrTiO₄ calcinado a diferentes temperaturas no intervalo de 80 a 900 cm⁻¹.

Figura 13 – Espectros Raman do ZrTiO_4 calcinado a diferentes temperaturas



Fonte: Ilustração própria, 2020.

Por meio dos espectros (Fig. 13) foi observado que a intensidade dos modos Raman é fortemente dependente da temperatura de calcinação. As posições das bandas Raman exibidas, estão de acordo com estudos prévios (AZOUGH; FREER; PETZELT, 1993; KIM; JANG, 2001; REDDY *et al*, 2002; DE LUCENA *et al*, 2006; OANH *et al*, 2016). Em menores temperaturas de calcinação (300 e 600 °C) é observado algumas bandas largas de baixa intensidade (em 536 cm^{-1} , 593 cm^{-1} , 645 cm^{-1} e 803 cm^{-1}), caracterizando modos vibracionais suaves, relacionados a uma estrutura desordenada, fase amorfa, estando de acordo com a análise de DRX. Estas bandas estão relacionadas com interação a curta alcance das ligações Ti-O_n e Zr-O_n , modos vibracionais anteriores à organização da fase periódica. Em temperaturas de calcinação mais elevadas, acima de 700 °C, os espectros Raman exibem um maior número de modos ativos Raman e um aumento acentuado na intensidade, caracterizando uma estrutura ordenada cristalina. Como definido por outras técnicas de caracterização anteriores, o ZrTiO_4 apresenta-se na fase cristalina monofásica somente acima de 700 °C. Portanto, os modos ativos Raman no óxido tratado acima de 700 °C são característicos da estrutura ortorrômbica do ZrTiO_4 . Oanh *et al*, (2016) atribuíram os modos Raman (271 cm^{-1} , 406 cm^{-1} e 640 cm^{-1}) do ZrTiO_4 calcinados a 1200 °C, a formação dos octaedros $\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_6$, característicos da estrutura ortorrômbica do ZrTiO_4 .

O espectro Raman para amostra de ZrTiO_4 calcinada a 1400 °C, apresentou 10 modos vibracionais ativos, os quais, estão listados na Tabela 6. Nesta tabela também estão listadas as

posições de modos Raman de $ZrTiO_4$ da literatura. Pode-se observar por comparação, que a posição dos modos Raman apresentou um pequeno deslocamento em relação aos modos da literatura. Esta diferença, pode estar relacionada aos diferentes métodos de síntese e tratamentos térmicos.

Tabela 6 – Ocupação e coordenadas atômicas obtidas do refinamento pelo método de Rietveld do $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas.

$ZrTiO_4$, 600 °C (este estudo)	$ZrTiO_4$, 1400 °C (este estudo)	$ZrTiO_4$, 600 °C, (Oanh <i>et al.</i> , 2016)	$ZrTiO_4$, 1200 °C (Oanh <i>et al.</i> , 2016)	$ZrTiO_4$, 1200 °C (de Lucena, 2006)	$ZrTiO_4$, 1650 °C (Krebs e Condrate, 1988)
-	-	-	-	85	-
-	127	-	136	131	124
153	160	155	162	160	154
-	256	-	-	-	258
-	283	271	271	276	269
-	332	-	329	333	331
394	-	-	-	-	394
-	409	404	406	411	415
-	536	547	545	-	537
569	-	-	586	566	590
-	593	602	-	603	626
631	645	-	640	637	646
760	-	774	-	768	-
-	803	-	794	802	795

Fonte: Ilustração própria, 2020.

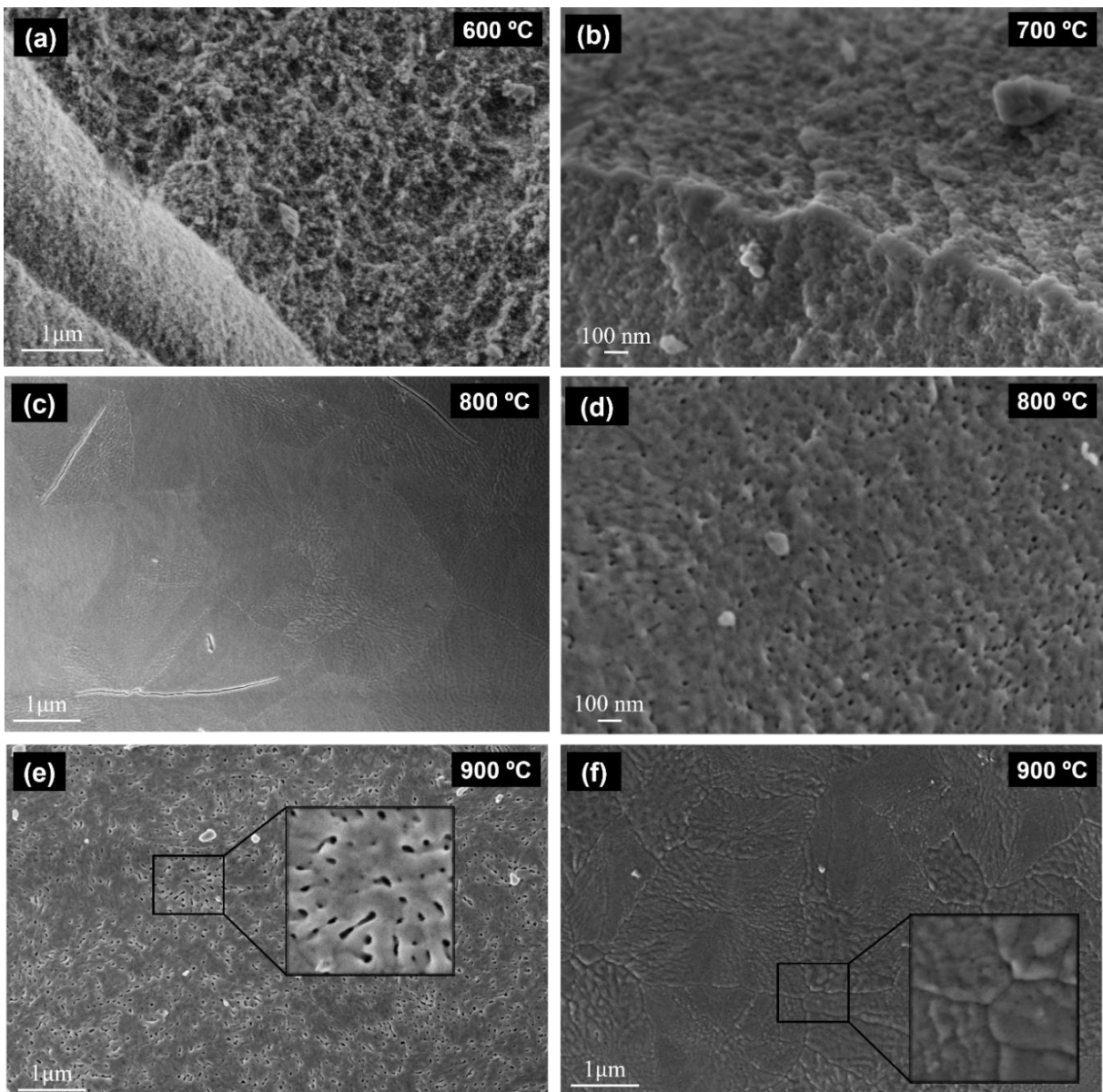
5.4. Evolução morfológica do $ZrTiO_4$

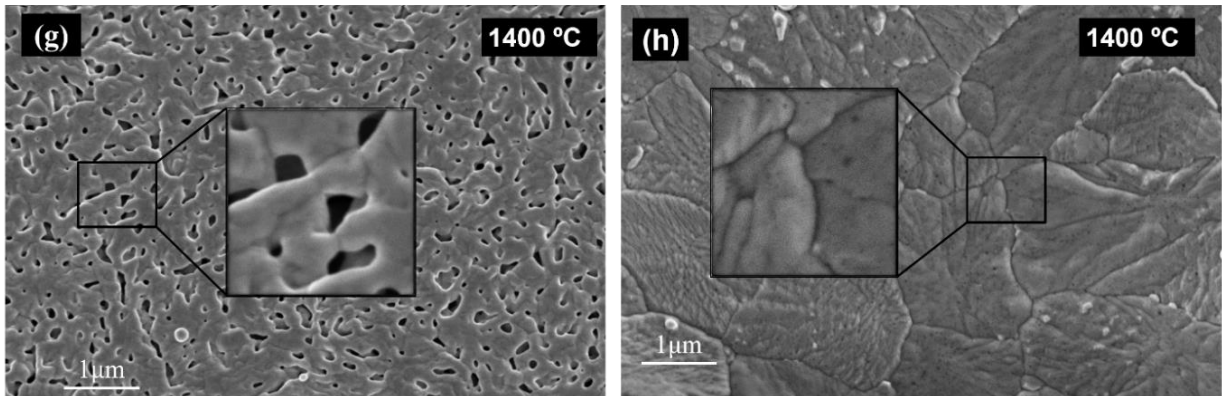
A evolução da morfologia do $ZrTiO_4$ tratado termicamente a diferentes temperaturas foi estudada por FE-SEM usando imagem eletrônica secundária, como mostra a Figura 14. Como podemos observar na Figura 14 (a), a amostra calcinada a 600 °C mostra uma morfologia de um pó fino, homogêneo e bem compactado. A amostra tratada a 700 °C, temperatura de formação de fase cristalina, apresentou uma microestrutura de um pó constituído por nanopartículas regulares e com forma relativamente esféricas, como pode ser observado pela Figura 14 (b). Acredita-se que este pequeno tamanho de partícula tenha uma grande área de superfície. As partículas apresentam-se também aglomeradas, o que reflete a alta energia superficial que as une. Aumentando a temperatura de calcinação para 800 °C, observamos

regiões que indica início do processo de sinterização, Figura 14 (c), e outras regiões que mostra o material já densificado, com grãos e contornos de grãos, Figura 14 (d).

Para as amostras tratadas a altas temperaturas, 900 °C, Figuras 14 (e) e 14 (f), e 1400 °C, Figura 14 (g) e 14 (h), houve formação de aglomerados fortes, estágios avançados de sinterização e de densificação com grãos e contornos de grãos bem definidos. Destaca-se ainda, pelas imagens de microscopia o aumento no tamanho das partículas, com o aumento de temperatura de calcinação, indicando uma diminuição da área de superfície relativa, como observado em outros trabalhos da literatura (LIU *et al*, 2007; Oanh *et al*, 2015; Oanh *et al*, 2016).

Figura 14 – Imagens de FEG-SEM de $ZrTiO_4$ calcinados em diferentes temperaturas: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) e (d) 800 °C; (e) e (f) 900 °C; (g) e (h) 1400°C.





Fonte: Ilustração própria, 2020.

5.5. Cálculo da energia do band gap

A compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um semicondutor é de fundamental importância para a reação fotocatalítica que depende da ativação do semicondutor com energia igual ou superior a sua energia de *band gap*. Para ter uma estimativa da energia do *band gap* das amostras sintetizadas de $ZrTiO_4$ foi realizada a análise espectroscópica no UV-vis. O valor do *band gap* foi determinado utilizando, primeiramente a equação de Kubelka e Munk (1931) para obter a reflectância absoluta da amostra, de acordo com a equação abaixo:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2 k}{2R_{\infty} s} \quad (7)$$

Onde $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk ou reflectância absoluta da amostra, $R_{\infty} = R_{\text{amostra}} / R_{\text{MgO}}$ (R_{∞} é a reflectância quando a amostra é infinitamente espessa). Neste experimento, utilizou-se o óxido de magnésio (MgO) como amostra padrão nas medidas de reflectância, k é o coeficiente de absorção molar, e s é o coeficiente de espalhamento.

Para calcular o coeficiente de absorção linear foi utilizada a equação (8) de Wood e Tauc (1972), equação usada para óxidos semicondutores, onde α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é a constante de proporcionalidade e n é uma variável que está associada com os diferentes tipos de transição eletrônica ($n = 0,5$ para permitida direta, $n = 2$, permitida indireta, $n = 1,5$, para proibida direta e $n = 3$ para proibida indireta).

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (8)$$

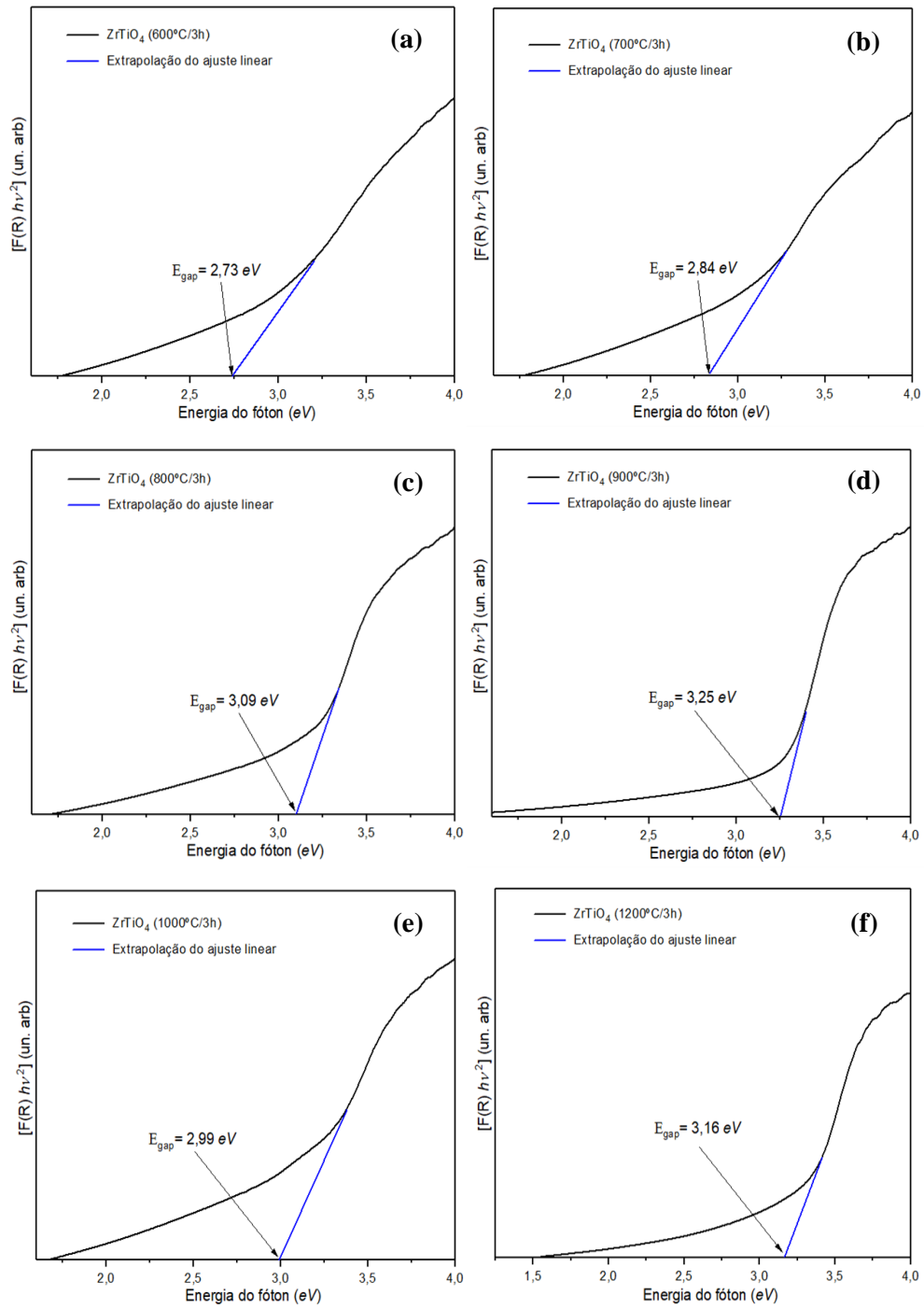
A transição eletrônica do $ZrTiO_4$ adotada foi permitida direta, dessa forma ($\alpha h\nu$) é linear, e a extrapolação do ajuste linear no eixo das abscissas (Energia do fóton) determina o valor da energia de *band gap* (E_{gap}), como ilustrado na Figura 15.

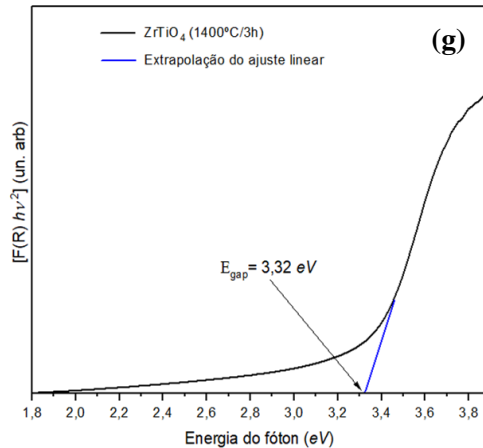
Um comportamento característico das curvas de absorção de UV-vis, na região de menor energia, é a existência de um decaimento exponencial conhecido por “cauda” de Urbach (1953). O perfil deste decaimento está associado a densidade de estados energéticos existentes na região proibida, dentro do *band gap*. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, mais desordenado está o material. Assim, esta desordem pode produzir níveis intermediários de energia na região proibida do material, associada com vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos.

As Figuras 15 (a-g), ilustram os espectros de UV-Vis do ZrTiO₄ calcinado a diferentes temperaturas.

Para avaliar a evolução da estrutura da banda de energia com o tratamento térmico, os espectros de absorção UV-Vis foram conduzidos tanto nas amostras amorfas quanto cristalinas, como apresentado na Fig. 15 (a-g). O espectro de absorção de todas as amostras apresentou uma calda de absorção na região de 2,0 a 4,0 eV, ao lado de uma borda óptica exponencial. A natureza desse comportamento foi atribuída à existência de estados energéticos entre a banda de valência e a banda de condução (LONGO *et al*, 2004; ORHAN *et al*, 2004). Os valores de *band gap* variaram de 2,7 a 3,3 eV com o aumento da temperatura de calcinação. Para a amostra tratada termicamente a 600 °C pode-se observar o menor valor de energia de *band gap*, promovido pela estrutura desordenada da fase amorfa presente nesta temperatura. A fase amorfa pode criar novos estados de energia que estão localizados no *gap* de energia, semelhante ao reportado por Longo *et al*, (2004) e de Lucena *et al*, (2006). Com o aumento da temperatura de calcinação até 1400 °C o *band gap* aumentou para 3,3 eV, indicando uma menor desordem em função da redução de defeitos na rede cristalina como identificado pelo refinamento de Rietveld e aumento da cristalização do ZrTiO₄. Estes valores de energia de *gap* estão em concordância com os reportados na literatura (ORHAN *et al*, 2004; LUCENA *et al*, 2006). Variações podem ser atribuídas ao grau de concentração de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos), onde estruturas mais ordenadas minimizam a presença de níveis intermediários de energia dentro da faixa de energia proibida, aumentando o valor de *band gap*.

Figura 15 – Espectros de UV-Vis do ZrTiO_4 calcinado a diferentes temperaturas (a) 600 °C, (b) 700°C, (c) 800 °C, (d) 900 °C, (e) 1000 °C, (f) 1200 °C e (g) 1400 °C.



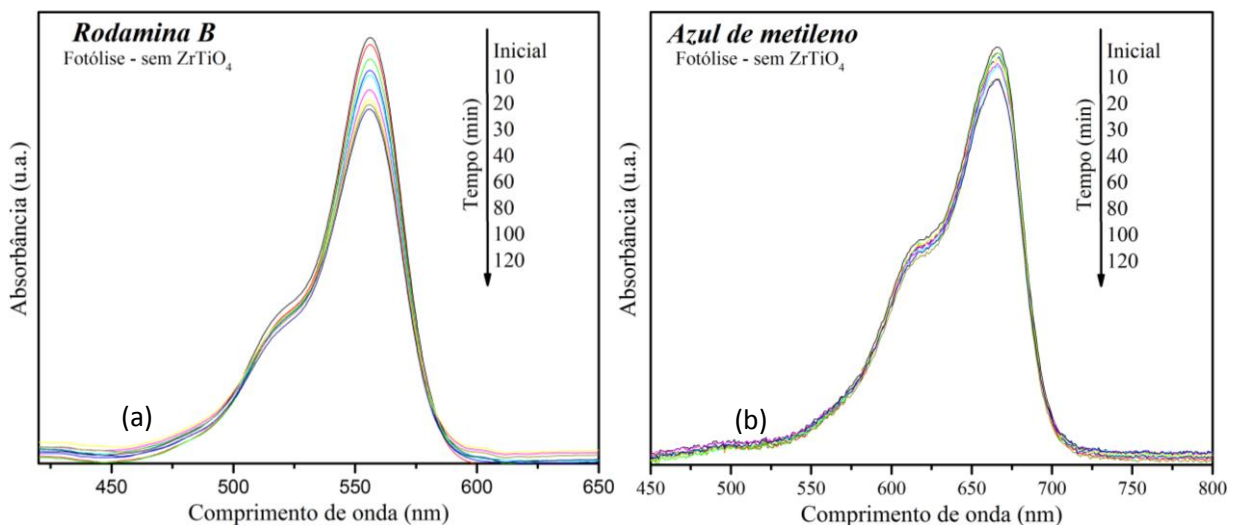


Fonte: Ilustração própria, 2020.

5.6. Avaliação da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do $ZrTiO_4$ foi avaliada pela fotodegradação/foto-descoloração dos corantes Rodamina B (RhB) e azul de metileno em função do tempo de exposição sob radiação UVc. Primeiramente, foi realizado os testes de fotólise direta dos corantes, ou seja, a degradação das moléculas orgânicas, pela radiação eletromagnética sem a presença dos catalisadores para avaliar o processo de fotocatalise dos corantes.

Figura 16 – Fotólise direta dos corantes a) Rodamina B e b) Azul de metileno.



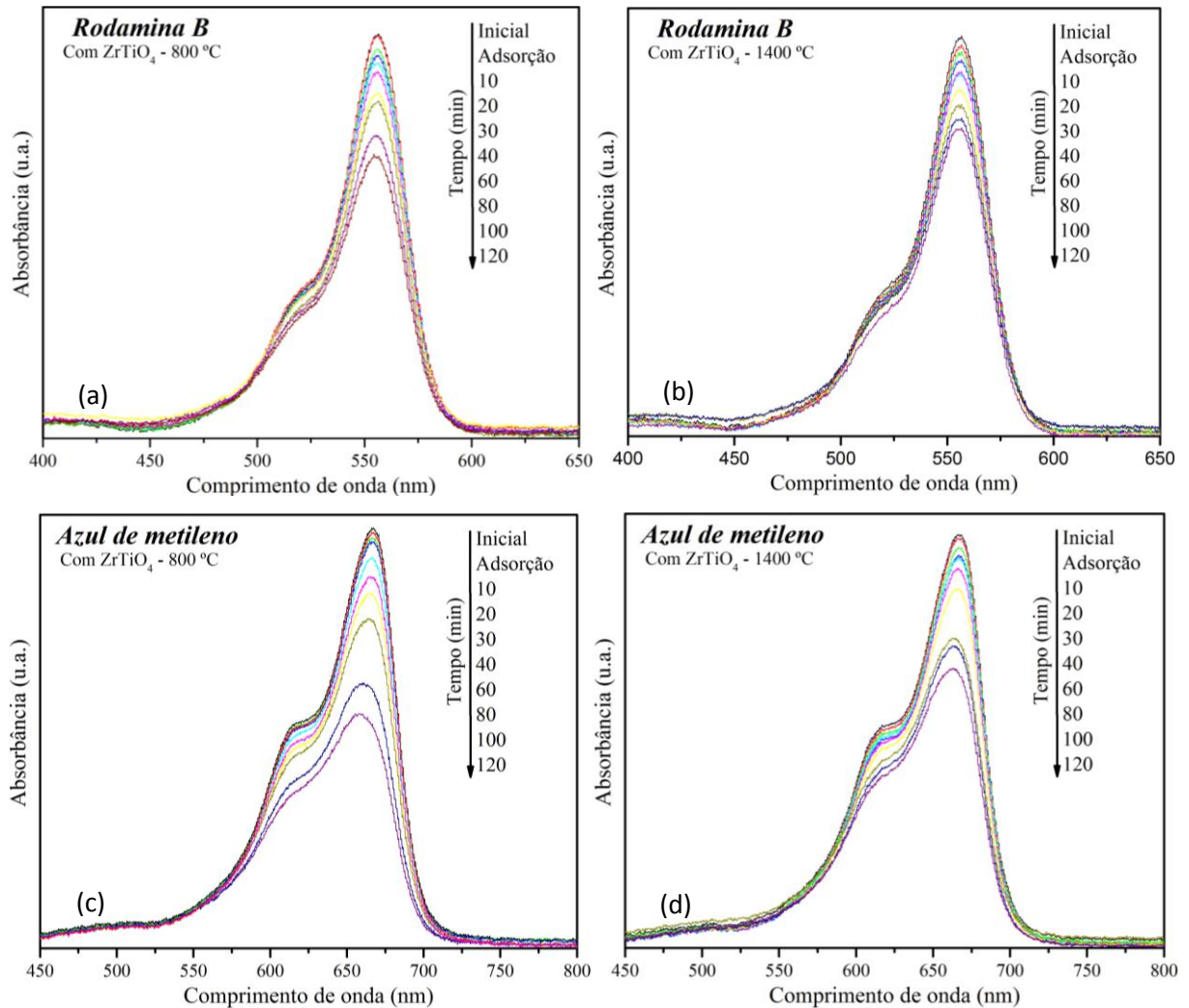
Fonte: Ilustração própria, 2020.

Após 120 min de reação, houve uma pequena descoloração de 15% e 12% da solução dos corantes Rodamina B (Figura 16a) e Azul de Metileno (Figura 16b), respectivamente. Estes corantes apresentaram alta estabilidade frente a radiação eletromagnética.

As amostras de $ZrTiO_4$ selecionadas para os testes fotocatalíticos foram as amostras calcinadas a 800 e 1400 °C. A Figura 17 apresenta os espectros da intensidade da banda

máxima de absorção dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno em função do tempo de exposição dessas soluções à luz UVc na presença dos catalisadores de ZrTiO₄.

Figura 17 – Ensaio fotocatalítico na degradação/descoloração do corante a) Rodamina B - 800 °C, b) Rodamina B - 1400 °C, c) Azul de Metileno - 800 °C e d) Azul de Metileno - 1400 °C.

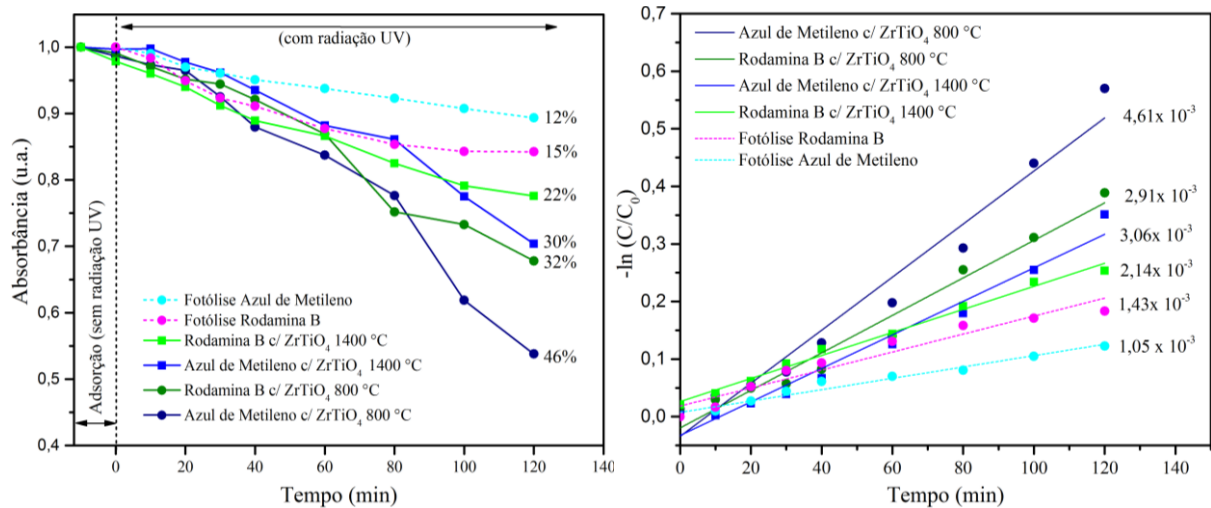


Fonte: Ilustração própria, 2020.

As descolorações aparentes das soluções de Rodamina B com o catalisador de ZrTiO₄ calcinado a 800 e 1400 °C apresentaram degradação aparente de 32 e 22%, enquanto as soluções de Azul de Metileno com o catalisador de ZrTiO₄ calcinado a 800 e 1400 °C exibiram degradação aparente de 46 e 30%. As amostras de ZrTiO₄ tratadas a 800 °C apresentaram maior eficiência da atividade fotocatalítica dos corantes Azul de Metileno e Rodamina B. Observou-se que a temperatura de calcinação afetou a atividade fotocatalítica dos materiais, no qual o material tratado a menor temperatura apresentou maior eficiência durante a degradação aparente dos corantes em estudo.

As taxas de degradação/descoloração aparente (Fig. 18a) foram utilizadas para obter informações das cinéticas das reações dos processos, para isso os dados foram linearizados (Fig. 18b), em reações de pseudo-primeira ordem, para obter as constantes de velocidade k .

Figura 18 – a) Degradação/descoloração aparente do corante Rodamina B e Azul de Metileno no processo de fotólise e fotocatalise e b) Linearização da degradação/descoloração aparente dos corantes no processo de fotólise e fotocatalise.



Fonte: Ilustração própria, 2020.

Os resultados da degradação/descoloração aparente e valores da constante de velocidade (k) e coeficiente de determinação linear (r^2) referente as atividades de fotólise e fotocatalítica estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados da atividade de fotólise e fotocatalise dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno.

Corante	$K \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Descoloração (%)	r^2
Rodamina B (Fotólise)	1,43	15	0,9335
Azul de Metileno (Fotólise)	1,05	12	0,9658
Rodamina - 800 °C	3,06	32	0,9604
Rodamina - 1400 °C	2,14	22	0,9687
Azul Metileno - 800 °C	4,61	46	0,9649
Azul Metileno - 1400 °C	2,91	30	0,9601

Fonte: Ilustração própria, 2020.

O aumento da atividade fotocatalítica do catalisador de ZrTiO₄ calcinado a 800 °C pode estar relacionado ao aumento da área superficial específica (quando tratado a menor temperatura, menor tamanho de partícula), que gera um aumento na quantidade de sítios ativos

na superfície do catalisador, e conseqüentemente um aumento na velocidade de reação do processo de catálise heterogênea. Liu *et al*, (2012) estudaram a eficiência da atividade fotocatalítica do $ZrTiO_4$ obtido pelo método sol-gel calcinado a diferentes temperaturas frente a degradação do corante alaranjado de metila e constataram que a eficiência diminuiu com o aumento da temperatura e atribuíram este efeito à diminuição da força de adsorção dos cristais devido à diminuição das áreas de superfície.

Outra hipótese é a maior cristalização em altas temperaturas, reduzindo a quantidade de defeitos estruturais e eletrônicos, favorecendo a recombinação dos pares e^-/h^+ . A redução desses defeitos é constatada pela difração e Raios X (maior temperatura maior cristalinidade) e pelo gap de energia (3,09 eV para 800 °C e 3,32 eV para 1400 °C). Os defeitos na estrutura atuam como sítios aprisionadores de cargas que minimizam essas recombinações, aumentando o tempo de exposição das cargas para geração dos radicais para degradação. Oanh *et al*, (2015) atribuíram maior eficiência na degradação de Rodamina B frente ao catalisador $ZrTiO_4$, à cristalinidade adequada, tamanho pequeno de partícula e uniformidade da morfologia.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método dos precursores poliméricos foi eficiente para obtenção do titanato de zircônio ($ZrTiO_4$), ortorrômbico e monofásico após tratamento térmico a 800 °C por 3 horas. Com o aumento na temperatura de calcinação até 1400 °C foi observado um aumento no tamanho médio de cristalito do $ZrTiO_4$ de 29,5 a 73,2 nm. O refinamento realizado pelo método de Rietveld proporcionou a quantificação de parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e permitiu modelar a célula unitária do $ZrTiO_4$, com seus poliedros de coordenação.

A espectroscopia Raman confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica do $ZrTiO_4$ a curta alcance corroborando com a análise por difração de raios x a longa distância.

A evolução da morfologia do $ZrTiO_4$ foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. Elevando a temperatura de calcinação, houve aumento do tamanho das partículas, levando a sinterização e densificação do material, com grãos e contornos de grãos bem definidos.

Para avaliar a evolução da estrutura da banda de energia com o tratamento térmico, os espectros de absorção UV-Vis foram conduzidos tanto nas amostras amorfas quanto cristalinas. Os espectros de absorção de todas as amostras apresentaram um *band gap* de 2,7 a 3,3 eV, com

o aumento da temperatura, indicando uma menor desordem em função da redução de defeitos na rede cristalina do $ZrTiO_4$.

A degradação/descoloração da solução com o catalisador de $ZrTiO_4$ calcinado a 1400 °C apresentou baixa eficiência para ambos os corantes testados. No entanto, as amostras de $ZrTiO_4$ tratadas a 800 °C apresentaram um aumento na eficiência da atividade fotocatalítica. Esse aumento da atividade pode estar relacionado ao aumento da área superficial específica (quando tratado a menor temperatura), que gera aumento na quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador. Também deve-se considerar que em temperaturas maiores há maior cristalização, reduzindo a quantidade de defeitos estruturais e eletrônicos, favorecendo a recombinação dos pares e^-/h^- e diminuindo a eficiência fotocatalítica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O óxido, $ZrTiO_4$, apresentou grande eficiência para degradação dos corantes em estudo quando tratado termicamente em temperatura menor. Uma alternativa para melhorar ainda mais essa eficiência é moer em moinho de alta energia o pó precursor para obter este pó ainda mais fino e reativo e assim ter um maior controle na obtenção da fase cristalina a menores temperaturas e consequentemente maior área superficial.

Estudar quantitativamente a fotocatalise por meio da cinética de reação da degradação/descoloração e investigar um possível mecanismo fotocatalítico por meio de testes com diferentes tipos de sequestradores de espécies ativas (buracos, elétrons e/ou radicais, OH^\cdot , O_2^-).

8. REFERÊNCIAS

- AL-DAOUS, M. A.; STEIN, A. **Preparation and catalytic evaluation of macroporous crystalline sulfated zirconium dioxide templated with colloidal crystals**. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 13, p. 2638-2645, 2003.
- ARATA, K. **Solid Superacids**. *Advances in Catalysis*, v. 37, n. 1, p. 165-211, 1990.
- ARATA, K.; AKUTAGAWA, S.; TANABE, K. **Epoxide rearrangement III. Isomerization of 1-methylcyclohexene oxide over $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, NiSO_4 and FeSO_4** . *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 49, n. 2, p. 390-393, 1976.
- ARIMA, M. *et al.* **Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed- metal citric acid complex**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, n. 11, p. 2847-2856, 1996.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. **Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes**. *Dyes and Pigments*, v. 78, n. 2, p. 117-130, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – **ABQUIM**. Disponível em: <http://canais.abiquim.org.br/braz_new/>. Acesso em: 20 de abr. 2020.
- ASSOCIAÇÃO FEDERAL DAS EMPRESAS DO SETOR DE GÁS E ÁGUA DA ALEMANHA – **FIGAWA**. Grupo de Trabalho Oxidação por Via Úmida. Comunicado Técnico n. 19. 1997.
- AZOUGH, F.; FREER, R.; PETZELT, J. **A Raman spectral characterization of ceramics in the system $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$** . *Journal of Materials Science*, v. 28, n. 9, p. 2273-2276, 1993.
- BADLI, N. A. *et al.* **Role of heterojunction $\text{ZrTiO}_4/\text{ZrTi}_2\text{O}_6/\text{TiO}_2$ photocatalyst towards the degradation of paraquat dichloride and optimization study by Box–Behnken design**. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, n. 7, p. 935-943, 2017.
- BARTASYTE, A. *et al.* **Residual stress estimation in ferroelectric PbTiO_3 thin films by Raman spectroscopy**. *Physical Review B*, v. 79, n. 10, p. 1-9, 2009.
- BHATTACHARYA, C. B.; RAO, H.; GLYNN, M. A. **Understanding the bond of identification: An investigation of its correlates among art museum members**. *Journal of Marketing*, v. 59, n. 4, p. 46-57, 1995.
- BORDET, P. *et al.* **Powder neutron diffraction study of ZrTiO_4 , $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$, and FeNb_2O_6** . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 64, n. 1, p. 30-46, 1986.
- BRANDENBURG, K.; PUTZ, H. **Software for scientists: Crystal and Molecular Structure Visualization**. 1993. Disponível em: <https://www.crystalimpact.com/diamond/>. Acesso em: 20 de jul. 2020.
- BRUNELLI, T. F. T. *et al.* **Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO_2** . *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA – CNI. Disponível em: <https://bucket-gw-cni-static-cms-si.s3.amazonaws.com/media/filer_public/bb/6f/bb6fdd8d-8201-41ca-981d-deef4f58461f/abit.pdf/>. Acesso em: 20 de jul. 2020.

DAS, D. *et al.* **Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 189, n. 2, p. 271-282, 2002.

DE ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** Universidade Estadual Paulista – UNESP, p. 1-18, 2014.

DE LUCENA, P. R. *et al.* **Photoluminescence: A probe for short, medium and long-range self-organization order in ZrTiO₄ oxide.** Journal of Solid State Chemistry, v. 179, n. 12, p. 3997-4002, 2006.

DUTTA, H.; NANDY, A.; PRADHAN, S. K. **Microstructure and optical characterizations of mechanosynthesized nanocrystalline semiconducting ZrTiO₄ compound.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 95, p. 56-64, 2016.

DWIVEDI, S.; VERMA, S. J. **Comparison of the effects of periodontal rotary instruments and Gracey curettes on root surface characteristics: An in vivo SEM study.** Quintessence International, v. 43, n. 10, p. e135-40, 2012.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. **A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence.** Journal of Applied Crystallography, v. 27, n. 6, p. 892-900, 1994.

FLING, J.; WANG, I. **Dehydrocyclization of C₆-C₈ n-paraffins to aromatics over TiO₂-ZrO₂ catalysts.** Journal of Catalysis, v. 130, n. 2, p. 577-587, 1991.

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

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT- MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. **Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors.** Angewandte Chemie International Edition, v. 52, n. 29, p. 7372-7408, 2013.

HONG, X. *et al.* **Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide.** Chemistry of Materials, v. 17, n. 6, p. 1548-1552, 2005.

INSTITUTO DE ESTUDOS PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (IEDI). **A indústria do futuro no brasil e no mundo.** São Paulo, 2019. Disponível em: <https://iedi.org.br/media/site/artigos/20190311_industria_do_futuro_no_brasil_e_no_mundo.pdf>. Acesso em: 20 de jun. 2020.

KAKIHANA, M. **Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KAKIHANA, M; YOSHIMURA, M. **Polymerized complex synthesis and intergranular coupling of Bi- Pb- Sr- Ca- Cu- O superconductors characterized by complex magnetic susceptibility.** Journal Applied Physical, v. 71, n. 8, p. 3904-3910, 1992.

KIM, Y. K.; JANG, H. M. **Lattice contraction and cation ordering of ZrTiO₄ in the normal-to-incommensurate phase transition.** Journal of Applied Physics, v. 89, n. 11, p. 6349-6355, 2001.

KREBS, M. A.; CONDRATE, R. A. **A Raman spectral characterization of various crystalline mixtures in the ZrO₂-TiO₂ and HfO₂-TiO₂ systems.** Journal of Materials Science Letters, v. 7, n. 12, p. 1327-1330, 1988.

KUBELKA, P.; MUNK, F. **An article on optics of paint layers.** Applied Physics Letters, v. 12, n. 593-601, p. 259-274, 1931.

KUDO, A.; MISEKI, Y. **Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.** Chemical Society Reviews, v. 38, p. 253-278, 2009.

KUNZ, A. *et al.* **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. **Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium.** Brazilian Journal of Microbiology, v. 47, n. 1, p. 39-46, 2016.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **Generalized Structure Analysis System.** Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1988.

LAVRENTYEV, A. A. *et al.* **Electronic structure of ZrTiO₄ and HfTiO₄: Self-consistent cluster calculations and X-ray spectroscopy studies.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 72, n. 2, p. 83-89, 2011.

LIN, J-Y. *et al.* **Sol-gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries.** Electrochimica Acta, v. 87, p. 126-132, 2013.

LIU, S. *et al.* **Preparation and photocatalytic activities of ZrTiO₄ nanocrystals.** Journal of Alloys and Compounds, v. 437, n. 1-2, p. 1-3, 2007.

LIU, T. *et al.* **Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 90, p. 197-203, 2012.

LONGO, E. *et al.* **Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: photoluminescent properties and structural disorder.** Physical Review B, v. 69, n. 12, p. 125115(1-7), 2004.

LÓPEZ-LÓPEZ, P. *et al.* **Solving man-induced large-scale conservation problems: the Spanish imperial eagle and power lines.** Plos One, v. 6, n. 3, p.71-96, 2011.

LU, G. *et al.* **Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110): A mechanism not involving H₂O.** Journal of Physical Chemistry, v. 99, p. 7626-7631, 1995.

LUCENA, P. R. D. *et al.* **Photoluminescence: A probe for short, medium and long-range self-organization order in ZrTiO₄ oxide.** Journal of Solid State Chemistry, v. 179, n. 12, p. 3997-4002, 2006.

MA, W. H.; ZHANG, M. S.; YIN, Z. **Phonon characteristics of thin film and nanophase lead titanate.** Journal Korean Physical Society, v. 32, p. 1137-1139, 1998.

MACHADO, E. L. *et al.* **Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing Rhodamine B in the agate industry.** Water, Air, & Soil Pollution, v. 223, n. 4, p. 1753-1764, 2012.

MALEK, J.; BENEŠ, L.; MITSUHASHI, T. **Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO₂ at low temperature.** Powder Diffraction, v. 12, n. 2, p. 96-98, 1997.

MICIUKIEWICZ, J.; MANG, T.; KNÖZINGER, H. **Raman spectroscopy characterization of molybdena supported on titania-zirconia mixed oxide.** Applied Catalysis A: General, v. 122, n. 2, p. 151-159, 1995.

MIYAKI, S.; ASAHARA, H. **Macro view of microRNA function in osteoarthritis.** Nature Reviews Rheumatology, v. 8, n. 9, p. 543, 2012.

MU, W.; HERRMANN, J-M.; PICHAT, P. **Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂.** Catalysis Letters, v. 3, n. 1, p. 73-84, 1989.

NAGAVENI, K. *et al.* **Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂.** Environmental Science & Technology, v. 38, n. 5, p. 1600-1604, 2004.

OANH, L. T. M. *et al.* **Formation of crystal structure of zirconium titanate ZrTiO₄ powders prepared by sol-gel method.** Journal of Electronic Materials, v. 45, n. 5, p. 2553-2558, 2016.

OANH, L. T. M. *et al.* **Effects of Crystallinity and Particle Size on Photocatalytic Performance of ZrTiO₄ Nanostructured Powders.** Journal of Science: Mathematics - Physics, v. 31, n. 4, p. 49-55, 2015.

ORHAN, E. *et al.* **Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study.** Journal of Solid State Chemistry, v. 177, n. 11, p. 3879-3885, 2004.

PARETZKIN. **Specimen furnished by American Electrometal Company.** Institute of Brooklyn, Yonkers, New York, 1956.

PASHA, C.; NARAYANA, B. **A facile spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using Rhodamine B.** Journal Chemistry Society, v. 18, n. 1, p. 167-170, 2007.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** United States Patent Office, patented July 11, 1967.

PIGNATELLO, J. J. *et al.* **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** Journal of Catalysis, v. 82, p. 401-417, 1983.

REDDY, B. M. *et al.* **Surface characterization of sulfate, molybdate, and tungstate promoted TiO₂-ZrO₂ solid acid catalysts by XPS and other techniques.** Applied Catalysis A: General, v. 228, n. 1-2, p. 269-278, 2002.

REDDY, B. M.; KHAN, A. **Recent advances on TiO₂- ZrO₂ mixed oxides as catalysts and catalyst supports.** Catalysis Reviews, v. 47, n. 2, p. 257-296, 2005.

REDDY, E. P. *et al.* **Transmission Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Study of V₂O₅/TiO₂-ZrO₂ Catalyst.** Langmuir, v. 16, n. 9, p. 4217-4221, 2000.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** Journal Applied Crystallography, v. 2, p. 65-71, 1969.

SHEN *et al.* **Photocatalytic activity of hydrogen evolution over Rh doped SrTiO₃ prepared by polymerizable complex method.** Chemical Engineering Journal, v. 223, p. 200-208, 2013.

SIGGEL, A.; JANSEN, M. **ZrSn_{0.5}Ti_{0.5}O₄ als Wirtsstruktur für keramische Farbkörper Strukturuntersuchungen an ZrTiO₄ und ZrSn_{0.5}Ti_{0.5}O₄.** Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 582, n. 1, p. 93-102, 1990.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais.** Química Nova, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

STEPHENS, P. W. **Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction.** Journal of Applied Crystallography, 32, p. 281-289, 1999.

STOCCHÉ, R. M. *et al.* **Methylene blue to treat anaphylaxis during anesthesia: case report.** Revista Brasileira de Anestesiologia, v. 54, n. 6, p. 809-814, 2004.

TAKAHASHI, H. *et al.* **Synthesis of NiO-loaded KTiNbO₅ photocatalysts by a novel polymerizable complex method.** Journal of alloys and compounds, v. 285, n. 1-2, p. 77-81, 1999.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. **Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃.** Journal of Applied Crystallography, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987.

TOBY, B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS.** Journal of Applied Crystallography, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

VALLEJO, M. *et al.* **Overview of the PCD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment.** Chemosphere, v. 18, p. 44-56, 2015.

VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. **Fotocatálise solar acoplada a oxidação biológica para o tratamento de efluentes contaminados com compostos recalcitrantes.** XIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental-SILUBESA, p. 9-13, 2008.

WANG, I. *et al.* **Nonoxidative dehydrogenation of ethylbenzene over TiO₂-ZrO₂ catalysts: I. Effect of composition on surface properties and catalytic activities.** Journal of Catalysis, v. 83, n. 2, p. 428-436, 1983.

WONG, J. C. S. *et al.* **Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110) single crystal and powdered TiO₂ surfaces.** The Journal of Physical Chemistry, v. 99, n. 1, p. 335-344, 1995.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. **Weak absorption tails in amorphous semiconductors.** Physical Review B, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

YAHIA, I. S.; RAMMAH, Y. S.; KHALED, K. F. **Fabrication of an electrochemical cell based on Rhodamine B Dye for low power applications.** Journal of Materials and Environment Science, v. 4, n. 3, p. 442-447, 2013.

ZANETTI, S. M. *et al.* **Structural and electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films prepared by chemical aqueous solution at low temperature.** Materials Letters, v. 40, n. 1, p. 33-38, 1999.

ZORN, M. E. *et al.* **Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 23, n. 1, p. 1-8, 1999.

ZOU, Z. *et al.* **Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst.** Nature, v. 414, n.1, p 625-627, 2001.