



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**Materiais multifuncionais envolvendo ZrO_2 puro ou
em sistemas *core@shell* para remediação ambiental e
produção de biodiesel**

Alex de Meireles Neris

João Pessoa – PB

30 de setembro de 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Materiais multifuncionais envolvendo ZrO_2 puro ou em sistemas *core@shell* para remediação ambiental e produção de biodiesel

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, para fins de aprovação do exame de Qualificação de Tese de Doutorado.

Orientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos (DQ-UFPB)

Co-orientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca (DQ-UFPB)

*Bolsista Capes

João Pessoa – PB/Brasil

30 de setembro de 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N445m Neris, Alex de Meireles.

Materiais multifuncionais envolvendo ZrO₂ puro ou em sistemas core@shell para remediação ambiental e produção de biodiesel / Alex de Meireles Neris. - João Pessoa, 2019.

183 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.

Coorientação: Maria Gardênia Fonseca.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. ZrO₂. 2. Core@shell. 3. Magnetismo. 4. TiO₂.
5. Pechini. 6. Catálise. 7. Biodiesel. 8.
Fotocatálise. 9. Adsorção. I. Garcia dos Santos,
Iêda Maria. II. Fonseca, Maria Gardênia. III.
Título.

UFPB/BC

Materiais multifuncionais envolvendo ZrO_2 puro ou em sistemas core@shell para remediação ambiental e produção de biodiesel.

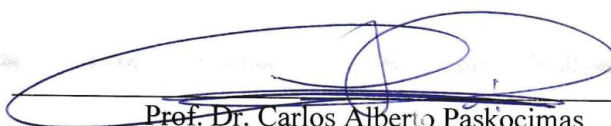
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Alex Meireles Neris e aprovada pela banca examinadora em 30 de setembro de 2019.



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



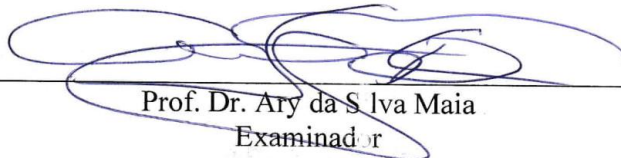
Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
2ª. Orientadora



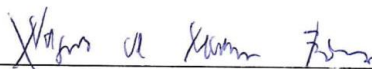
Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador



Dr. André Luiz Menezes de Oliveira
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Antonio e Miriam.*

Epígrafe

***“Confia no Senhor de todo o teu coração e
não te estribes no teu próprio entendimento.***

***Reconhece-o em todos os teus caminhos
e ele endireitará as tuas veredas.” Pv 3.5-6***

AGRADECIMENTOS

Sou grato a Deus por sua infinita graça que me alcançou, concedendo vida e direcionando os passos sempre na esperança de dias melhores.

Sou grato a minha família que sempre foi a minha fortaleza onde busco inspiração e abrigo, além de também ser um dos suportes que me impulsiona em cada novo desafio. Agradeço ao meu Pai Antônio, a minha mãe Miriam, a minha tia Rejane e minha irmã Alane que formam a base de inspiração e educação.

Agradeço ao programa de pós-graduação em química da UFPB, pelo conhecimento adquirido no compartilhamento de experiência com cada professor. Agradeço a UFPB e ao NPELacom pelo espaço e oportunidade de aprender com os possíveis erros, de acertar e de colaborar com a pesquisa desenvolvida.

Agradeço a professora Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos pelo apoio, incentivos, paciência, confiança e orientações desde a iniciação científica na graduação, na dissertação de mestrado e na tese de doutorado. Agradeço a professora Dra. Maria Gardênnia pela co-orientação no projeto da tese de doutorado.

Agradeço a todos os professores que colaboraram para o conhecimento adquirido com as disciplinas do curso, orientações e sugestões. Agradeço aos professores José Rodrigues e Ary Maia, pela oportunidade de participar das aulas e aprender de perto com as disciplinas de estágio à docência. Agradeço ao PostDoc André Meneses e aos professores Wagner, Ary Maia e Carlos Paskocimas pela participação na banca avaliadora e pelas colaborações com os ajustes finais para o trabalho.

Agradeço a Ana Rita, por todo apoio que encontrei também fora do laboratório.

Agradeço aos amigos que encontrei no Lacom, pelo apoio, incentivo e conversas que colaboraram de alguma forma para a execução desse trabalho, em especial as alunas Lais Chantelle, Juliana Kelly, Luzia e Suellen pelas análises de DRX, UV-Vis, PCZ, Colorimetria, FEG-ME e Raman.

Agradeço ao LAMAB/UFPB pelas análises de PCZ, ao LSR/UFPB pelas análises de FRX e MEV, ao professor Wido H. Schreiner do departamento de física da UFPR pelas análises de XPS, ao professor Dr Charli (DF/UFPB) e ao departamento de física da UFRN pelas análises das propriedades magnéticas, ao LIEC/CDMF/UESP e ao professor Dr. Elson Longo pelas análises de FEG-EM, ao Dr. João Jarllys e ao professor Dr. Jáilson/IFPB pelas análises de BET, ao LIMAV/UFPI pelas análises de FEG-EM, Mapeamento e EDS, a central analítica/CCEN/UFPB pelas análises de RMN, ao professor Dr. Donald E. MacPhee da University of Aberdeen pela análise de TG/DSC e ao Lacom pelo espaço para executar os experimentos e demais análises.

Agradeço a Capes pela bolsa concedida, fundamental para a maior dedicação no desenvolvimento do projeto de pesquisa científica.

Muito obrigado!

RESUMO

A ameaça da qualidade de vida no planeta, e os crescentes impactos ambientais tem motivado a busca por soluções energéticas limpas e renováveis, além da necessidade do controle e tratamento de resíduos poluentes gerados na obtenção de muitos produtos. Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades encontradas no ZrO_2 puro e nos sistemas *core@shell*, como alternativa para a produção de biodiesel, adsorção e fotodegradação de poluentes orgânicos, sendo aplicado como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação, como fotocatalisador para degradação de corantes orgânicos e como material adsorvente para o tratamento de resíduos e formação de pigmentos. Para a síntese da zircônia e dos sistemas *core@shell*, foi adotado o método Pechini modificado, seguindo com caracterizações estruturais, eletrônicas e aplicações sugeridas. As fases tetragonal e monoclinica do ZrO_2 obtidas a 600°C e 1000°C , respectivamente, foram testadas como catalisadores nas reações de transesterificação, em reator Parr utilizando rota etílica com óleo de soja, otimizando tempo e temperatura das reações. A zircônia não apresentou eficiência catalítica na reação de transesterificação para produção de biodiesel, no entanto, após a modificação ocasionada com o processo de sulfatação dessas amostras, foi observada a redução significativa da viscosidade dos produtos obtidos e conversões acima de 90%, do óleo de soja em ésteres etílicos. Com a finalidade de combinar as propriedades magnéticas do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ e fotocatalítica do ZrO_2 e TiO_2 , novos materiais multifuncionais com sistemas *core@shell* foram formados com nanopartículas de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ compondo o *core* e diferentes proporções de ZrO_2 e TiO_2 , compondo as camadas. Além de utilizar um método de síntese pouco utilizado para a formação desse sistema, a inovação do presente trabalho também foi baseada na formação da camada intermediária composta por ZrO_2 , com a finalidade de minimizar a interação eletrônica entre $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ e TiO_2 . Os testes de descoloração por adsorção ou fotodegradação foram realizados em batelada sob agitação em reator de quartzo, com retenção de luz ou com irradiação UVC, utilizando lâmpadas ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de baixa potência (9 W), avaliando o comportamento adsorptivo ou fotocatalítico variando tempo de reação e tipo de corante, utilizando soluções dos corantes aniônico amarelo ouro remazol (RNL) e catiônico azul de metileno (MB). O ZrO_2 calcinado a 600°C com predominância da fase tetragonal, apresentou maior capacidade adsorptiva com os testes utilizando o corante catiônico azul de metileno e irradiação UVC, atingindo capacidade adsorptiva de 15 mg.g^{-1} , após descolorir toda solução do corante (10 mg.L^{-1}) em 16h de teste, sendo obtido um pigmento estável em decorrência da adsorção do corante à superfície do material. Utilizando o mesmo corante catiônico, foi observada a maior atividade fotocatalítica para todos os sistemas *core@shell* com camada intermediária de ZrO_2 , se comparado aos sistemas com monocamada de TiO_2 ou ZrO_2 , atingindo percentuais de descoloração de até 96 % após 16 h de irradiação UVC, utilizando a amostra com 85% de TiO_2 .

Palavras-Chave: ZrO_2 , *Core@shell*, Magnetismo, TiO_2 , Pechini, Catálise, Biodiesel, Fotocatálise, Adsorção.

ABSTRACT

The growth of environmental problems has triggered the pursuit of clean and renewable energetic solutions as well as the development of methodologies for waste treatment. This work aims to apply pure and *core@shell* systems based ZrO_2 properties on biodiesel synthesis, adsorption and photodegradation of organic pollutants, the materials were employed as heterogeneous photocatalyst for transesterification reaction, as photocatalyst for organic dyes degradation and also as adsorptive material for waste treatment and pigments formation. Modified Pechini method was employed for zirconia and *core@shell* systems synthesis. Samples obtained were submitted to structural, electronic and catalytic properties characterization. Tetragonal and monoclinic phases of ZrO_2 were obtained at 600°C and 1000°C , respectively, and were evaluated as catalysts for transesterification reactions, in a Parr reactor employing ethylic route with soybean oil, optimizing time and temperature reaction. Zirconia is not catalytic effective, but sulfated samples reached 95% of soybean conversion into ethylic esters. On the other hand, aiming to combine magnetic and photocatalytic properties, *core@shell* systems with $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as *core* and different ratios of ZrO_2 and TiO_2 as shells were synthesized. Besides employing an unusual methodology for obtainment of *core@shell* systems, the novelty of this work is also the use of an intermediate shell of ZrO_2 in order to reduce electronic interaction between $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ and TiO_2 . Decolorization reaction, through photocatalysis or adsorption tests were performed under stirring in a quartz reactor with low power UVC lamps ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 9 W), and photocatalytic or adsorption efficiency were evaluated for different reaction times and different kinds of dyes, namely remazol golden yellow (RNL) and methylene blue (MB). Photocatalytic products were analysed with UV-Vis spectroscopy, used to monitor dye solution concentration after different times of irradiation. ZrO_2 synthesized and calcined at 600°C , with majority of tetragonal phase, reached the highest adsorptive ability with decolorization of MB solution (initial concentration 10 mg.L^{-1}) after 16 h of adsorption test, reaching 15 mg.g^{-1} of adsorptive ability. The formation of a stable pigment was identified, with the adsorption of the dye to the catalyst surface. Photocatalytic activity of *core@shell* systems were related to TiO_2 content, with the best results obtained for samples containing an intermediate shell of ZrO_2 , reaching 96% decolorization of MB solution with 85% TiO_2 sample.

Keywords: ZrO_2 , *Core@shell*, TiO_2 , Pechini, Catalysis, Photocatalysis, Biodiesel.

Sumário

| | |
|---|------|
| Lista de figuras | xiii |
| Lista de tabelas | xvii |
| Lista de símbolos, notações e abreviações. | xix |
| CAPÍTULO I: ASPECTOS GERAIS | 21 |
| 1.1 Introdução | 21 |
| 1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 25 |
| 1.2.1 Óxidos metálicos utilizados..... | 25 |
| 1.2.1.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)..... | 25 |
| 1.2.1.2 Dióxido de zircônio (ZrO ₂)..... | 27 |
| 1.2.2 Métodos de síntese | 31 |
| 1.2.2.1 Síntese do ZrO ₂ | 31 |
| 1.2.2.2 Método Pechini | 33 |
| 1.2.3 Sistema <i>core@shell</i> | 36 |
| 1.2.3.1 Propriedades magnéticas do <i>core</i> | 41 |
| 1.2.4 Aplicações avaliadas no presente trabalho | 45 |
| 1.2.4.1 Catalisadores para síntese de biodiesel..... | 45 |
| 1.2.4.2 Propriedades adsortivas dos materiais | 49 |
| 1.2.4.3 Fotocatálise | 51 |
| 1.3 OBJETIVO GERAL | 54 |
| Capítulo II: Síntese, caracterização e aplicação do ZrO ₂ e dos sistemas <i>core@shell</i> (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ | 56 |
| 2.1 Introdução | 56 |
| 2.1.1 Mecanismo ácido de síntese do biodiesel..... | 57 |
| 2.2 Objetivos..... | 58 |
| 2.2.1 Objetivos específicos..... | 58 |
| 2.3 METODOLOGIA | 59 |
| 2.3.1 Síntese e experimentos: | 59 |
| 2.3.2 Síntese do ZrO ₂ | 59 |
| 2.3.3 Síntese do sistema (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ | 61 |
| 2.3.4 Sulfatação (SO ₄ ²⁻) | 61 |
| 2.4 Caracterização dos materiais | 62 |
| 2.4.1 Difração de raios – X..... | 62 |

| | | |
|---|---|-----|
| 2.4.2 | Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) | 64 |
| 2.4.3 | Espectroscopia na região do infravermelho (IV)..... | 64 |
| 2.4.4 | Espectroscopia Raman..... | 65 |
| 2.4.5 | Fluorescência de Raios-X (FRX)..... | 65 |
| 2.4.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 65 |
| 2.4.7 | Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com mapeamento | 66 |
| 2.4.8 | Análise Magnética | 66 |
| 2.4.9 | Análise de área superficial com método de BET | 66 |
| 2.4.10 | Análise termogravimétrica (TG/DTA) | 67 |
| 2.4.11 | Ponto de carga zero (PCZ)..... | 67 |
| 2.5 | Reação de transesterificação | 68 |
| 2.6 | Caracterização dos produtos do teste catalítico | 69 |
| 2.6.1 | Viscosidade cinemática | 69 |
| 2.6.2 | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) | 70 |
| 2.6.3 | Cromatografia gasosa | 71 |
| 2.7 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 71 |
| 2.7.1 | Dióxido de zircônio (ZrO_2) | 71 |
| 2.7.2 | Zircônia sulfatada | 81 |
| 2.7.3 | Sistema core@shell | 83 |
| 2.7.3.1 | Ferrita..... | 83 |
| 2.7.3.2 | Sistemas <i>core@shell</i> $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_2@\text{ZrO}_2$ | 88 |
| 2.7.3.3 | Sistema <i>core@shell</i> $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ sulfatado..... | 98 |
| 2.7.4 | Teste catalítico..... | 100 |
| 2.8 | Conclusões | 107 |
| Capítulo III: aplicação do ZrO_2 e do sistema <i>core@shell</i> $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ na descoloração e adsorção de corantes | | 109 |
| 3.1 | Introdução | 109 |
| 3.2 | Objetivos..... | 110 |
| 3.3 | METODOLOGIA | 111 |
| 3.3.1 | Testes fotocatalíticos | 111 |
| 3.3.2 | Testes de adsorção | 112 |
| 3.3.3 | Teste de degradação..... | 112 |
| 3.4 | Caracterizações | 112 |

| | | |
|---|---|-----|
| 3.4.1 | Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis)..... | 112 |
| 3.4.2 | Espectroscopia na região do infravermelho médio..... | 113 |
| 3.4.3 | Análise colorimétrica..... | 113 |
| 3.5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 114 |
| 3.5.1 | Descoloração de soluções por adsorção do corante ao ZrO ₂ :..... | 114 |
| 3.5.1.1 | Teste de descoloração com irradiação UVC..... | 114 |
| 3.5.1.2 | Teste de Adsorção..... | 117 |
| 3.5.1.3 | Caracterização das amostras que adsorveram o corante MB..... | 119 |
| 3.5.2 | Teste de degradação e estabilidade..... | 122 |
| 3.5.3 | Aplicações fotocatalíticas do sistema <i>core@shell</i> (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ : 124 | |
| 3.5.3.1 | Teste Fotocatalítico..... | 124 |
| 3.5.3.2 | Testes de adsorção | 127 |
| 3.6 | Conclusões | 129 |
| Capítulo IV: Síntese dos sistemas <i>core@shell</i> (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ @TiO ₂ e aplicação em fotocatalise..... | | 131 |
| 4.1 | Introdução | 131 |
| 4.2 | Objetivos..... | 133 |
| 4.3 | METODOLOGIA | 133 |
| 4.3.1 | Síntese do sistema <i>core@shell</i> (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ @TiO ₂ :..... | 133 |
| 4.3.2 | Testes fotocatalíticos | 134 |
| 4.3.3 | Caracterizações..... | 134 |
| 4.3.3.1 | Espectroscopia fotoeletrônica de raios – X (XPS)..... | 135 |
| 4.3.3.2 | Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) 135 | |
| 4.4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 136 |
| 4.4.1 | Sistema <i>core@shell</i> | 136 |
| 4.4.2 | Fotocatálise..... | 147 |
| 4.4.2.1 | Corante remazol amarelo ouro (RNL) | 147 |
| 4.4.2.2 | Corante azul de metileno | 149 |
| 4.5 | Conclusões | 154 |
| Capítulo V: Conclusões Gerais e Perspectivas futuras..... | | 156 |
| CONCLUSÕES GERAIS | | 156 |
| PERSPECTIVAS FUTURAS:..... | | 157 |

| | |
|-------------------|-----|
| Referências | 159 |
| Anexos | 180 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estruturas para o TiO_2 nas fases Anatase (a), Rutilo (b) e Brookita (c), destacando os cátions na cor verde e ânions em vermelho..... | 26 |
| Figura 2. Estruturas do ZrO_2 Monoclínico (a), Tetragonal (b) e Cúbico (c), com Zr em azul e O em vermelho..... | 28 |
| Figura 3. Estimativa realizada na ferramenta de busca Web of Science sobre o número de artigos publicados envolvendo o ZrO_2 no período de 2008-2019. | 30 |
| Figura 4. Esquema da reação de polimerização empregada no método Pechini..... | 34 |
| Figura 5. Diferentes tipos de sistemas <i>core@shell</i> : (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistemas com múltiplas partículas de mesmo material compondo o núcleo; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) núcleo pequeno e móvel envolvido por camada parcialmente oca (vazia). | 38 |
| Figura 6. Possíveis arranjos eletrônicos dos sistemas <i>core@shell</i> compostos por materiais semicondutores. | 40 |
| Figura 7. Representação atômica da orientação dos dipolos magnéticos..... | 42 |
| Figura 8. Célula unitária da Fe_3O_4 com destaque para sítios de coordenação octaédricos e tetraédricos..... | 43 |
| Figura 9. Reação de transesterificação do triglicerídeo em éster etílico. | 46 |
| Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise heterogênea ácida. “ L^+ ” representando os sítios ácidos de Lewis, “ R_1 ” e “ R_2 ” representando os radicais dos ácidos graxos. | 48 |
| Figura 11. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise heterogênea básica. “ L^- ” representando os sítios básicos de Lewis, “ R_1 ” e “ R_2 ” representando os radicais dos ácidos graxos. | 49 |
| Figura 12. Mecanismos de formação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis com a sulfatação da zircônia. | 57 |
| Figura 13. Fluxograma da síntese do ZrO_2 pelo método Pechini modificado..... | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 14. DRX das amostras de ZrO_2 em diferentes temperaturas de calcinação. | 72 |
| Figura 15. Cristalinidade relativa das amostras de ZrO_2 submetidas a tratamento térmico. | 73 |
| Figura 16. Espectro Raman das amostras de ZrO_2 obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas. T: tetragonal e *: monoclinico. | 74 |
| Figura 17. DRX <i>in situ</i> durante o aquecimento (a) e durante o resfriamento (b). | 75 |
| Figura 18. Curvas de TG/DTA da amostra de ZrO_2 calcinado a 600°C | 76 |
| Figura 19. Espectros de infravermelho das amostras de ZrO_2 obtidas em diferentes temperaturas. | 77 |
| Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-Visível das amostras de ZrO_2 | 79 |
| Figura 21. Potencial de carga zero das amostras de ZrO_2 | 80 |
| Figura 22. Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura do ZrO_2 calcinado a 600°C (a,b) e 1000°C (c,d) com ampliações de 5 KX e 20 KX. | 81 |
| Figura 23. Difrátogramas de raios-X das amostras de zircônia tetragonal (t- ZrO_2 600°C) e monoclinica (m- ZrO_2 1000°C) sulfatadas. | 82 |
| Figura 24. Espectros de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio das amostras de ZrO_2 sulfatadas. | 83 |
| Figura 25. Curvas de TG/DTA (a) e espectros de absorção na região do infravermelho (b) do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 84 |
| Figura 26. Difrátograma da ferrita comparado às cartas cristalográficas ICDD 22-1086 e 74-2403 para o CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , respectivamente. | 85 |
| Figura 27. Espectro Raman da ferrita de cobalto e manganês $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 86 |
| Figura 28. Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ com ampliações de 30 kX (a) e 100 KX (b). | 86 |
| Figura 29. Curva de variação de pH para determinação do ponto isoelétrico do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 87 |
| Figura 30. Histerese magnética do $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400°C | 88 |
| Figura 31. Comparação entre os difratogramas do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ e das amostras do sistema <i>core@shell</i> $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação. * = Fase tetragonal do ZrO_2 | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 32. Espectro Raman das amostras com sistema <i>core@shell</i> (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ | 92 |
| Figura 33. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras com sistemas <i>core@shell</i> (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ obtidas em diferentes temperaturas. | 93 |
| Figura 34. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos sistemas <i>core@shell</i> obtidos com diferentes temperaturas de síntese. | 94 |
| Figura 35. Curva de Pontencial Zeta com variação de pH para determinação do PCZ da amostra calcinada a 600°C..... | 95 |
| Figura 36. Histerese magnética da amostra (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ calcinada a 600 °C. . | 95 |
| Figura 37. Micrografias da amostra calcinada a 600 °C com ampliações de (a) 50 KX, (b) 100 KX, (c) 200 KX e (d) 300 KX. | 96 |
| Figura 38. Micrografias da amostra calcinada a 1000 °C com ampliações de 50 KV (a,c), 100 KX (b,d), 200 KV (e) e 400 KV (f). | 97 |
| Figura 39. Espectros EDS das amostras calcinadas a 600 (a) e 1000 °C (b). | 98 |
| Figura 40. Difratoogramas dos sistemas <i>core@shell</i> sulfatados. | 99 |
| Figura 41. Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas <i>core@shell</i> sulfatados. | 100 |
| Figura 42. Espectro de RMN ¹³ C dos produtos do teste catalítico com 1 e 2 h de reação a 100 °C utilizando a zircônia sulfatada como catalisador. | 103 |
| Figura 43. Espectros de RMN ¹ H do óleo de soja e dos produtos do teste catalítico após 1 e 2 h a 100 °C utilizando a zircônia sulfatada como catalisador, representando a região de 0 a 7.1 ppm (a) e a região entre 4.0 e 4.4 ppm (b). | 104 |
| Figura 44. Cromatograma de um dos produtos do teste catalítico que apresentou elevada taxa de conversão e baixa viscosidade. | 105 |
| Figura 45. Estrutura molecular do amarelo ouro remazol (a) e do azul de metileno (b). | 110 |
| Figura 46. Representação do sistema de reação para os testes fotocatalíticos. | 111 |
| Figura 47. Curvas de absorção UV-Vis (a) e percentual de descoloração (b) dos produtos dos testes fotocatalíticos utilizando ZrO ₂ e RNL, após 4 h de irradiação. | 115 |
| Figura 48. Espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções obtidas com os testes fotocatalíticos utilizando o corante MB (a) e as amostras de zircônia calcinada a 600 °C (b), 800 °C (c) e 1000 °C (d). | 116 |

| | |
|--|-----|
| Figura 49. Percentual de descoloração após teste fotocatalítico utilizando amostras de ZrO_2 e o corante MB. | 116 |
| Figura 50. Espectros de absorção UV-Vis das soluções após teste de adsorção com o corante MB (a) e as amostras calcinadas a 600 °C (b), 800 °C (c) e 1000 °C (d). | 118 |
| Figura 51. Percentuais de descoloração por adsorção com luz (a) e no escuro (b), utilizando o ZrO_2 como adsorvente. | 118 |
| Figura 52. Espectro de IV da amostra ZrO_2 600 °C após adsorção do MB. | 120 |
| Figura 53. Espectro UV-Vis da zircônia pura comparado aos espectros da zircônia com o corante MB adsorvido. | 121 |
| Figura 54. Imagens extraídas das análises colorimétricas das amostras antes e após adsorção do corante MB. | 122 |
| Figura 55. Cor das amostras antes e após teste de degradação. | 123 |
| Figura 56. Espectro de absorção UV-Vis das soluções após testes fotocatalíticos utilizando os sistemas <i>core@shell</i> como fotocatalisadores. | 125 |
| Figura 57. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB (a) após teste fotocatalítico utilizando as amostras com sistemas $(CoMn)Fe_2O_4@ZrO_2$ a 600 °C (b), 800 °C (c) e 1000 °C (d) como fotocatalisadores. | 126 |
| Figura 58. Percentual de descoloração das soluções de MB após teste fotocatalítico. | 126 |
| Figura 59. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB (a) após testes de adsorção utilizando as amostras dos sistemas <i>core@shell</i> , calcinadas a 600°C (b), 800°C (c) e 1000°C (d) como materiais adsorventes. | 127 |
| Figura 60. Percentual de descoloração da solução após testes de adsorção com os sistemas $(CoMn)Fe_2O_4@ZrO_2$ | 128 |
| Figura 61. Representação da formação do sistema <i>core@shell</i> de partículas esféricas. | 131 |
| Figura 62. Difratogramas dos sistemas <i>core@shell</i> com diferentes proporções de TiO_2 . A: TiO_2 Anatase; R: TiO_2 Rutilo; C: core $(CoMn)Fe_2O_4$; T: ZrO_2 Tetragonal. | 137 |
| Figura 63. Percentual das fases cristalinas anatase (a- TiO_2), rutilo (r- TiO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e monoclinica (m- ZrO_2) observadas nos difratogramas. | 138 |
| Figura 64. Espectro Raman das amostras com diferentes concentrações de TiO_2 | 140 |
| Figura 65. Espectro de IV das amostras com diferentes concentrações de TiO_2 | 141 |

| | |
|--|-----|
| Figura 66. Espectro de absorção UV-Vis e valores de energia de gap das amostras com diferentes concentrações de TiO ₂ | 142 |
| Figura 67. Curvas de potencial zeta em função do pH para determinação do ponto de carga zero das amostras. | 142 |
| Figura 68. Histerese magnética das amostras com diferentes concentrações de TiO ₂ | 144 |
| Figura 69. Espectro de XPS do sistema <i>core@shell</i> com monocamada de TiO ₂ (a) com varredura na região do Ti 2p (b), O 1s (c) e Fe 2p (d). | 145 |
| Figura 70. Micrografias da amostra com monocamada de TiO ₂ (TiO ₂ 90%) no sistema (CoMn)Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ com diferentes ampliações. | 146 |
| Figura 71. Mapeamento da composição das partículas da amostra com 90% de TiO ₂ , em micrografia ampliada em 15 KX (a), destacando oxigênio (b), titânio (c) e ferro (d). | 146 |
| Figura 72. Espectros UV-Vis das soluções do corante RNL após teste fotocatalítico com irradiação UVC por 4h, com destaque para o percentual de descoloração das soluções. | 147 |
| Figura 73. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante RNL após 4h de irradiação UVC utilizando as amostras TiO ₂ 85% (a) e TiO ₂ 90% (b) como fotocatalisadores. | 148 |
| Figura 74. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB após testes de adsorção no escuro. | 150 |
| Figura 75. Percentual de descoloração das soluções de MB após testes de adsorção. | 150 |
| Figura 76. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB após testes fotocatalíticos utilizando as amostras ZrO ₂ 90% (a), TiO ₂ 30% (b), TiO ₂ 50% (c), TiO ₂ 70% (d), TiO ₂ 85% (e) e TiO ₂ 90% (f) como fotocatalisadores. | 151 |
| Figura 77. Percentuais de descoloração das soluções do corante MB após testes fotocatalíticos. | 152 |
| Figura 78. Espectros de absorção UV-Vis das soluções após testes fotocatalíticos com o primeiro (I) e segundo (II) uso da amostra com 90 % de TiO ₂ como fotocatalisador. | 153 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Número de artigos encontrados no Web of Science relacionado a algumas aplicações do ZrO ₂ | 30 |
|---|----|

| | |
|--|-----|
| Tabela 2. Número de artigos encontrados no Web of Science relacionados aos métodos de síntese e fases do ZrO_2 | 31 |
| Tabela 3. Métodos e condições de síntese de diferentes estruturas da zircônia. | 32 |
| Tabela 4. Distribuição de momentos magnéticos de spin para íons Fe^{2+} e Fe^{3+} da célula unitária de Fe_3O_4 | 44 |
| Tabela 5. Potencial de oxidação padrão de alguns agentes oxidantes. ^[170] | 52 |
| Tabela 6. Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação dos materiais. | 59 |
| Tabela 7. Dados das análises de BET e DRX com área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_p), largura a meia altura (FWHM), tamanho do cristalito da fase tetragonal (D_{CT}) e da fase monoclinica (D_{CM})..... | 78 |
| Tabela 8. Dados da análise de FRX da ferrita. | 85 |
| Tabela 9. Dados da análise de FRX da amostra de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ | 89 |
| Tabela 10. Tamanho do cristalito (D_c) das amostras com sistema <i>core@shell</i> | 91 |
| Tabela 11. Resultados da análise de viscosidade do óleo de soja e dos produtos com os testes catalíticos. | 101 |
| Tabela 12. Resultados da análise de viscosidade cinemática dos produtos obtidos com os catalisadores sulfatados. | 102 |
| Tabela 13. Dados das análises do produto do teste catalítico. Tempo de reação, temperatura do teste catalítico, viscosidade cinemática e conversão em ésteres etílicos obtida a partir dos dados de RMN ^1H | 105 |
| Tabela 14. Classificação dos sinais majoritários referentes aos ésteres de etila identificados por GC-MS. | 106 |
| Tabela 15. Parâmetros colorimétricos das amostras de zircônia (ZrO_2 600 °C) antes e após adsorção do corante MB..... | 122 |
| Tabela 16. Parâmetros colorimétricos das amostras antes e após o teste de degradação. | 123 |
| Tabela 17. Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação dos materiais. . | 133 |
| Tabela 18. Tamanho do cristalito nas fases anatase (a- TiO_2), rutilo (r- TiO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e monoclinica (m- ZrO_2). | 139 |

Lista de símbolos, notações e abreviações.

| | |
|-----------------------------|---|
| CONAMA | Conselho Nacional de Meio Ambiente |
| POAs | Processos Oxidativos Avançados |
| •OH | Radicais Hidroxila |
| eV | Elétron-voltz |
| W | Watts |
| MB | Methylene Blue = Azul de Metileno |
| RNL | Remazol Yellow Gold (RNL) = Remazol Amarelo Ouro (RNL) |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Ultravioleta-visível |
| m-ZrO₂ | Zircônia monoclínica |
| t-ZrO₂ | Zircônia tetragonal |
| c-ZrO₂ | Zircônia cúbica |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| E_g | Energia de <i>band gap</i> |
| U_v | Energia da banda de valência |
| U_c | Energia da banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| BC | Banda de condução |
| h | $h/2\pi$, sendo h a Constante de Planck |
| ω | Frequência angular |
| h^+ | Buraco |
| e^- | Elétron |
| FWHM | Largura a meia altura, do inglês Full Width at Half Maximum |
| DRX | Difração de raios – X |
| FRX | Fluorescência de raios – X |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MEV-EC | Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| emu | Unidade de Mobilidade Extraveicular |
| HOe | Campo magnético em Oersted (Oe = G (Gauss)) |
| D_p | Tamanho de partícula |
| D_c | Tamanho do cristalito |
| DTA | Análise térmica diferencial |
| PCZ | Potencial de Carga Zero |
| RPM | Rotações por minuto |
| RMN ¹H | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio |
| RMN ¹³C | Ressonância magnética nuclear de carbono 13 |
| CGMS | Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| pIE | Potencial Isoelétrico |
| KX | 1000 vezes |
| IV | Infravermelho |
| XPS | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios - X |
| KN | Quilonewton |
| λ | Comprimento de onda |
| ads | Adsorção |
| abs | Absorbância |

CAPÍTULO I

ASPECTOS GERAIS

CAPÍTULO I: ASPECTOS GERAIS

1.1 Introdução

A estabilidade térmica e química do ZrO_2 tem motivado inúmeras pesquisas com esse óxido, sendo inclusive considerado uma alternativa de substituição do TiO_2 em algumas aplicações, como em implantes ósseos.^[1,2] Nos métodos convencionais de síntese do ZrO_2 puro, normalmente são obtidos materiais com baixa acidez, baixa condutividade, pequena área superficial e pequena porosidade.^[3] Com finalidade catalítica, o dióxido de zircônio é utilizado principalmente como suporte para outros materiais ou em diversas possibilidades de dopagem.^[3-5] No presente trabalho, o ZrO_2 foi utilizado em diferentes aplicações, tais como a síntese de biodiesel e processos adsorptivos ou fotocatalíticos para remoção de corantes de meios aquosos.

A irresponsabilidade no descarte dos resíduos sólidos e líquidos, além dos elevados níveis de emissão de gases poluentes por inúmeras atividades, são alguns dos maus exemplos que têm causado sérios danos ao meio ambiente. Efluentes originados principalmente de residências e indústrias, lançados no meio ambiente sem nenhum tratamento, geralmente com elevada quantidade de matéria orgânica, ocasionam um desequilíbrio com a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido provocada pela multiplicação dos micro-organismos que consomem esse tipo de resíduo.^[6,7] Outros efluentes, característicos da indústria têxtil, trazem determinados tipos de corantes em solução. Além de muitos serem tóxicos e causarem contaminação do solo, ao chegarem aos rios e lagos, por exemplo, formam uma “barreira” colorida nessas águas, dificultando o acesso da luz solar até as plantas aquáticas submersas, prejudicando o processo de fotossíntese e, conseqüentemente, reduzindo a concentração de oxigênio dissolvido nessas águas, por conseguinte, atingindo também a fauna existente nesses locais.^[8,9] Tendo em vista todo o problema gerado, se faz necessário o tratamento desses efluentes. Com esse objetivo, órgãos legisladores como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) têm estabelecido algumas normas a serem cumpridas pelos responsáveis por esses contaminantes.^[10]

Inúmeros métodos têm sido sugeridos para o tratamento desses resíduos visando à remoção da cor e evitar a contaminação dos efluentes. Entre esses processos se destacam a biodegradação, coagulação, adsorção, processos oxidativos avançados (POAs) e os processos de membrana.^[11,12] Em determinadas condições, alguns métodos são mais apropriados para esse tratamento. De acordo com HAN *et al.*, devido à

natureza dos corantes sintéticos e a alta salinidade dos resíduos em solução aquosa contendo corantes, os processos de tratamento biológicos convencionais não são efetivos, e também sob condições anaeróbias os corantes que apresentam grupo azo ($-N=N-$) são reduzidos a aminas aromáticas potencialmente perigosas. As práticas de adsorção e coagulação podem resultar em poluição secundária.^[11] Dessa forma, os processos oxidativos avançados (POAs) são vistos como campo de estudo promissor devido à possibilidade de tratamento dos efluentes contaminados pela degradação das moléculas do corante, com a possibilidade de formar espécies mais estáveis.^[6,13]

A fotocatalise heterogênea é um dos POAs que tem sido amplamente avaliada para a degradação de corantes e fármacos. Nesse processo, são empregados materiais semicondutores como fotocatalisadores, que apresentam algumas vantagens como a facilidade na remoção do meio reacional e a possibilidade de serem reutilizados, diminuindo os custos com esse tratamento.^[14,15] Os materiais semicondutores são excitados a partir da incidência de radiação eletromagnética, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução.^[15,16] Ao entrarem em contato com as soluções contendo resíduos orgânicos, e serem induzidos eletronicamente (luz solar, por exemplo), os materiais semicondutores desencadeiam a formação de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet OH$), capazes de degradar as moléculas orgânicas de corantes, o que pode proporcionar a descoloração do meio contaminado por esses compostos.^[15,17]

Além de outras linhas de aplicação, o TiO_2 é o óxido semicondutor mais estudado em fotocatalise, com inúmeros estudos destacando a sua eficiência fotocatalítica, servindo inclusive de parâmetro para estudos com outros materiais.^[15,18] O dióxido de titânio se destaca por apresentar algumas propriedades como alta reatividade fotoquímica, estabilidade em sistemas aquosos e baixa toxicidade.^[19] As formas de cristalização mais estudadas desse óxido são as fases anatase e rutilo. Ambas as fases possuem conformação tetragonal, porém a anatase dispõe de maior atividade catalítica que está relacionada com sua alta mobilidade eletrônica, maior volume de célula unitária causada por menor empacotamento dos átomos e valor de *gap* na região do ultravioleta.^[20]

Os óxidos podem apresentar propriedades distintas, porém a combinação dessas propriedades tem sido amplamente estudada com a formação de materiais mistos, como os dopados,^[21] suportados^[22] e sistemas *core@shell*.^[23] Este último consiste na formação de um composto envolvendo dois ou mais materiais, sendo uma espécie

completamente coberta ou encapsulada por outra, dando origem ao sistema “núcleo@casca ou núcleo@camada”.^[24,25] O tamanho, a estrutura e composição dessas partículas *core@shell* podem ser modificadas de maneira controlável para se adequar a uma ampla faixa de propriedades óticas, elétricas, térmicas, mecânicas, magnéticas e catalíticas.^[25] Uma das combinações possíveis com esse sistema é a união entre materiais que apresentam atividade catalítica com outros que possuem considerável área superficial e/ou propriedade magnética, por exemplo, aperfeiçoando a atividade catalítica aumentando a superfície ativa do material e/ou facilitando a remoção do catalisador do meio reacional com magnetismo.^[26,27]

Todos esses benefícios encontrados nos catalisadores heterogêneos têm multiplicado as possibilidades de aplicações com esses materiais. Reações orgânicas como a hidrogenação, esterificação e transesterificação usam muitos desses materiais em seus processos catalíticos. A produção de biodiesel por reações de transesterificação homogênea usando principalmente NaOH ou KOH como catalisador, embora sejam os métodos mais utilizados, apresentam dificuldade na purificação do produto, além de maior custo com processos de lavagem do biodiesel e riscos de contaminação com esses resíduos gerados.^[28,29] Com isso, diversos estudos avaliam o uso de sólidos inorgânicos principalmente de óxidos puros e mistos (dopados e suportados), sinteticamente modificados ou em estruturas naturais encontradas em argilas, por exemplo, como catalisadores heterogêneos para substituição dos métodos homogêneos convencionais.^[30–32] Como alternativa promissora para produção de biodiesel, muitos materiais apresentam elevada eficiência na conversão de espécies oleaginosas em mono ésteres (etílicos ou metílicos). Entre os óxidos metálicos, os óxidos de cério (CeO_2), cobre (CuO) e zinco (ZnO) recebem grande destaque na literatura com ênfase na catálise da reação de transesterificação.^[33–35] O CeO_2 , por exemplo, tem sido usado como suporte ou misturado com outros óxidos para a transesterificação metálica de diferentes óleos com conversões de até 95 %.^[36,37] O CuO tem sido utilizado em misturas ou suportado em outros óxidos e aplicado como catalisador para obtenção de biodiesel alcançando conversão de até 92%.^[34,35] O óxido de zinco, em sua forma pura ou como suporte, vem apresentando resultados promissores, levando a conversões de até 96%, dependendo do método de síntese e das condições de reação durante a transesterificação.^[38,39]

Em relação ao ZrO_2 , Senso *et al.* (2011), estudaram diferentes formas de calcinação da zircônia impregnada com tungstênio (W/ZrO_2), com a finalidade de melhorar a atividade catalítica da reação de transesterificação da triacetina.^[40] Fan *et al.* (2019), reportaram a conversão em até 98,6% do óleo palmítico em biodiesel, utilizando nanobastões de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ácido como catalisador na reação de esterificação.^[41] Em sua forma pura ou agregada à outros materiais, a zircônia também tem sido muito utilizada na produção de catalisadores ácidos, recebendo grande destaque para a zircônia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ou $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$), geralmente considerada um catalisador superácido que exibe predominantemente caráter de ácido de Brønsted e alta atividade em diversas reações na fase líquida como a esterificação e transesterificação, muitas vezes destinadas à produção de biodiesel.^[42-44] Em outros estudos, Nguyen *et al.* (2016) avaliaram a atividade catalítica da zircônia mesoporosa sulfatada na reação de transesterificação de óleo vegetal, apresentando conversão de 97,8% em ésteres metílicos.^[45] Além da facilidade de remoção do meio catalítico com magnetismo, Tai *et al.* (2018) relatam alta atividade catalítica na esterificação do ácido propanóico, utilizando como catalisador o sistema *core@shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@SO}_4\text{-ZrO}_2$, inclusive excedendo os resultados de conversão alcançado com nanopartículas convencionais de zircônia sulfatada.^[46]

Este trabalho visa estudar a forma de obtenção e a eficiência catalítica, fotocatalítica e adsorptiva de materiais puros e mistos compostos basicamente por TiO_2 ou ZrO_2 , sendo avaliadas as respectivas fases cristalinas dos óxidos puros, a influência da mistura de fases e a mistura dos óxidos na eficiência fotocatalítica e adsorptiva na degradação/adsorção de corantes têxteis e na catálise da reação de transesterificação. Com o objetivo de facilitar a remoção desses materiais do meio reacional, também foi avaliada a formação e o desempenho catalítico de sistemas *core@shell* magnéticos, com núcleo composto por nanopartículas de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ envolvidas por camadas de ZrO_2 e/ou TiO_2 , obtendo além dos óxidos puros, os sistemas $\text{CoMnFe}_2\text{O}_4\text{@ZrO}_2$, $\text{CoMnFe}_2\text{O}_4\text{@TiO}_2$ e $\text{CoMnFe}_2\text{O}_4\text{@ZrO}_2\text{@TiO}_2$ utilizando o método Pechini modificado para a formação dessas estruturas. A formação de uma camada intermediária de ZrO_2 (alta energia de gap e consequente inércia química para os sistemas fotocatalíticos adotados na aplicação desses sistemas) para compor os sistemas *core@shell@shell*, foi proposta com o objetivo de impedir os possíveis efeitos de dissolução causados pela interação entre o material magnético e o dióxido de titânio,

que dificultam os processos eletrônicos como a excitação de elétrons, imprescindível para a fotocatalise.^[47] Além de materiais com atividades eletrônicas, destacando o TiO_2 como fase ativa, o caráter ácido desses materiais foi avaliado, observando a capacidade na adsorção de corantes e formação de pigmentos. Também foram obtidos materiais considerados superácidos com a sulfatação da zircônia, destinados à catálise heterogênea na reação de transesterificação etílica do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

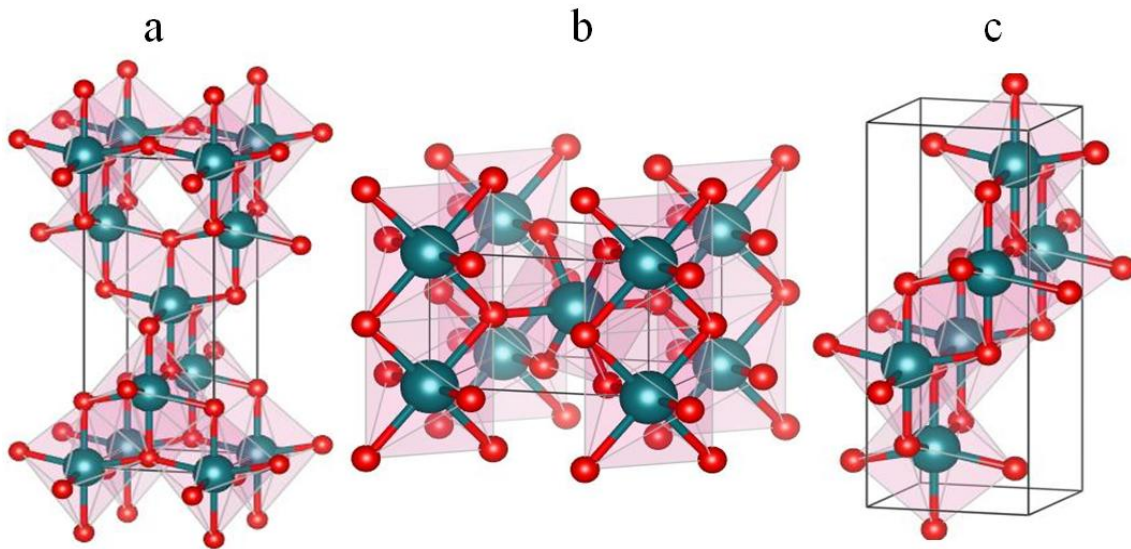
O presente trabalho envolveu o uso dos materiais ZrO_2 e TiO_2 . Enquanto o primeiro foi avaliado na síntese de biodiesel, como adsorvente e como camada apassivadora em sistemas *core@shell*, o TiO_2 foi utilizado como fase ativa na fotodegradação de corantes têxteis. Os diferentes aspectos teóricos desse trabalho são discutidos nas seções a seguir.

1.2.1 Óxidos metálicos utilizados

1.2.1.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

As três principais formas de cristalização do TiO_2 são as fases anatase, rutilo e brokita (Figura 1), correspondendo aos grupos espaciais $I4_1/amd$, $P4/mnm$ e $Pbca$, respectivamente.^[48] No rutilo, a simetria O_h de um octaedro ideal é reduzida a simetria D_{2h} devido a diferentes comprimentos de ligação Ti-O no plano (equatorial) e fora do plano (axial), além de dois tipos de ligação Ti-O-Ti no plano que se desviam do ângulo de 90° . Na fase anatase, deslocamentos adicionais dos íons O^{2-} das posições equatoriais geram uma simetria local D_{2d} vista pelos íons Ti^{4+} . Devido a distorções mais fortes no TiO_2 brokita, todos os comprimentos de ligação e ângulos de ligação diferem ligeiramente entre si, levando à perda de simetria e a estrutura ortorrômbica.^[48,49] Ambas as formas cristalinas anatase e rutilo possuem simetria tetragonal, no entanto, a célula unitária da anatase contém quatro *clusters* de TiO_6 com maiores espaços entre os octaedros, enquanto no rutilo existem dois *clusters* por célula unitária. Com isso, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume se comparada a célula unitária mais densa e compacta do rutilo.^[50,51]

Figura 1. Estruturas para o TiO_2 nas fases Anatase (a), Rutilo (b) e Brokita (c), destacando os cátions na cor verde e ânions em vermelho.



Imagens obtidas com o programa Vesta,^[52] a partir dos arquivos CIF: a) 1526931,^[53] (b) 1532819,^[54] (c) 7206075.^[55]

O TiO_2 rutilo possui a forma termodinamicamente mais estável, sendo a fase mais facilmente encontrada na natureza.^[56] A fase anatase é normalmente obtida em condições menos energéticas, cristalizando após tratamento térmico em temperatura mais baixa se comparado ao rutilo.^[57] A brokita exige condições específicas de pressão ou métodos de dopagem para sua formação.^[58] A fase anatase é a mais estável em escala nanométrica, mas a transição irreversível para a fase rutilo pode ocorrer com a estabilização da estrutura por meio de dopagem ou com a elevação da temperatura de síntese.^[59,60]

O TiO_2 é um semicondutor com energia de *band gap* na região do ultravioleta, em aproximadamente 2,95, 3,17 e 3,29 eV para as fases brokita, rutilo e anatase, respectivamente.^[61] As inúmeras aplicações com o dióxido de titânio geralmente são baseadas nas propriedades elétricas e óticas existente nesse material.^[62] Os defeitos intrínsecos existentes nessas estruturas, relacionados às vacâncias de oxigênio, contribuem para as propriedades fotoelétricas e fotoquímicas presentes.^[63] A boa resistência mecânica e baixa toxicidade em seres humanos são outros benefícios desse material tornando possível a sua utilização em uma diversidade de aplicações como próteses ósseas, pigmentos, células solares para a produção de hidrogênio e fotocatalisadores.^[64–66]

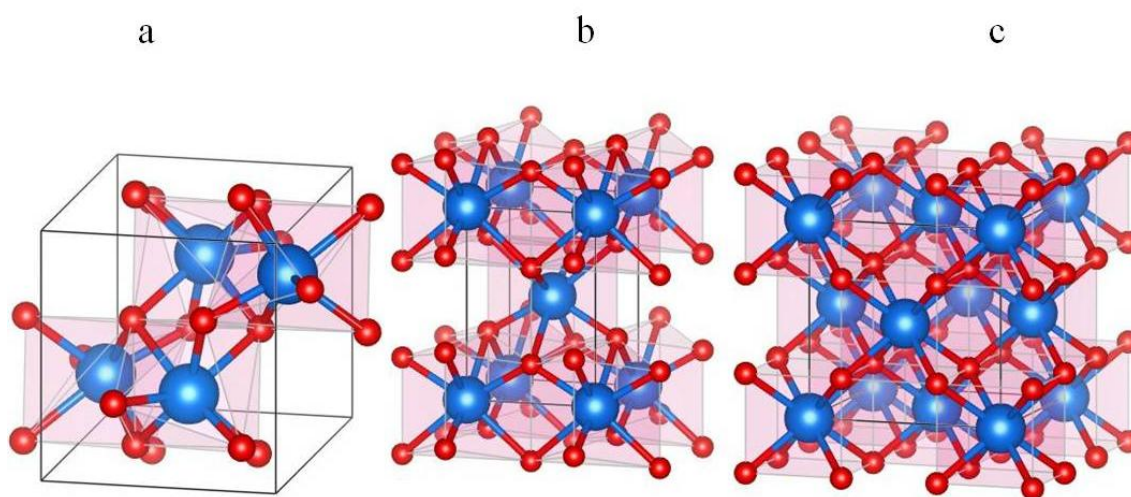
A atividade bactericida de nanomateriais a base TiO_2 também tem sido avaliada com a destruição de materiais biológicos em meio de cultura com bactérias.^[67] Grande quantidade de artigos científicos tem relatado a utilização do TiO_2 para a degradação fotocatalítica de moléculas orgânicos, incluindo os corantes do tipo azo e fármacos.^[68–73] Entre esses estudos, Velmurugan *et al.* (2013), sintetizaram nanopartículas de clorinitrofenol- TiO_2 com um método sonoquímico, o qual apresentou cerca de 97,2% de degradação do corante Reactive Red 120, em ensaio fotocatalítico com irradiação de luz solar por 50 minutos.^[68] Leong *et al.* (2014) utilizaram o método sol-gel para sintetizar nanocristais de TiO_2 com tamanho de partícula entre 3 e 6 nm, e elevada área superficial ($147,34 \text{ m}^2/\text{g}$), apresentando também elevada atividade fotocatalítica para a degradação do 2,4-diclorofenol com irradiação de luz solar, sendo observada a degradação de até 99% em 2 h de exposição.^[70] Em estudos recentes, Escobar *et al.* (2018) avaliaram a degradação do fármaco diclofenaco utilizando TiO_2 comercial (P25 Degussa) como fotocatalisador e irradiação com lâmpada ultravioleta (366 nm e 8W) alcançando rendimento acima de 50%.^[71] Nars *et al.* (2019) avaliaram a influência da dopagem do TiO_2 na degradação fotocatalítica do fármaco acetaminofeno (paracetamol). Após 180 min de irradiação simulando luz solar e em suspensão aquosa, apresentaram resultado de degradação de até 99%, com destaque para o TiO_2 dopado com 1% de Pt (1%Pt/ TiO_2).^[72] Jose *et al.* (2019) sintetizaram TiO_2 nanocristalino pelo método sol-gel e aplicaram como fotocatalisador para degradação da mistura dos corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) em solução aquosa com irradiação UV. Além de demonstrar melhor desempenho se comparado ao dióxido de titânio comercial P25, o material sintetizado apresentou seletividade na fotodegradação do corante azul de metileno.^[73]

1.2.1.2 Dióxido de zircônio (ZrO_2)

O termo zircônio se origina da palavra árabe *Zargon* (ouro em cor), com etimologia das palavras persas *Zar* (ouro) e *Gun* (cor). Embora não tenha sido encontrado na sua forma pura, o dióxido de zircônio (ZrO_2) foi identificado pelo farmacêutico francês Martin Heinrich Klaproth, em 1789.^[74] Também conhecido como zircônia, possui três formas estáveis de cristalização: monoclínica (m- ZrO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e cúbica (c- ZrO_2), com os respectivos grupos espaciais $\text{P}2_1/\text{c}$, $\text{P}4_2/\text{mnc}$ e $\text{Fm}3\text{m}$.^[75] As estruturas dessas fases, ilustradas na Figura 2, apresentam simetria teórica pontual do Zr $\text{C}_{2\text{h}}$ (m- ZrO_2), $\text{D}_{4\text{h}}$ (t- ZrO_2) e O_h (c- ZrO_2), respectivamente.^[76] Em

condição ambiente de temperatura e pressão, o ZrO_2 cristaliza na fase monoclínica, permanecendo estável até atingir temperaturas de 1170 °C. Acima dessa temperatura, é reportada a transição para as fases tetragonal (entre 1170 e 2370 °C) e cúbica (acima de 2370 °C).^[77,78] Metodologias para a estabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente, começaram a ser relatadas a partir de 1972, sugerindo heterojunções com outros óxidos, como CaO , Y_2O_3 e CeO_2 .^[74]

Figura 2. Estruturas do ZrO_2 Monoclínico (a), Tetragonal (b) e Cúbico (c), com Zr em azul e O em vermelho.



Imagens obtidas com o programa Vesta,^[52] a partir dos arquivos CIF: a) 2300544,^[79] b) 1526427,^[80] c) 5000038.^[81]

O ZrO_2 é um óxido metálico com caráter anfótero, e dependendo do método de obtenção e do meio reacional aplicado pode se comportar com ácido ou base de Lewis de acordo com os sítios positiva ou negativamente carregados, podendo atuar também como agente redutor ou oxidante.^[82,83] De acordo com a literatura, o ponto isoelétrico da zircônia pode variar de acordo com cada condição específica de síntese, sendo encontrados valores entre 3,2 a 6,7, permitindo o comportamento distinto em cada caso e a adsorção de cátions ou ânions.^[84,85]

Materiais a base de ZrO_2 apresentam elevada resistência química e refratariedade. Por resistir a grande variação de temperatura, a zircônia é utilizada na composição de reatores com a finalidade de suportar a deposição de outros metais fundidos na indústria metalúrgica e mecânica.^[86] As técnicas de síntese e modelagem

da estrutura são determinantes para as propriedades eletrônicas desse material, sendo possível alterar a condutividade de acordo com a aplicação desejada. Assim como ocorre para o ponto isoelétrico, são reportados valores de energia de *band gap* (E_g) distintos para a zircônia de acordo com a manipulação da estrutura ocasionada por métodos de síntese específicos ou adicionando modificador da rede cristalina, encontrando energia de *band gap* em aproximadamente 5 eV para o ZrO_2 . Valores de *band gap* mais baixo ($\approx 3,5$ eV) são encontrados na zircônia estruturalmente modificada, em sistemas dopado ou suportados, por exemplo.^[87,88] A zircônia é considerada um semicondutor do tipo n com vacâncias de oxigênio em sua estrutura, favorecendo as reações eletrônicas, muito exploradas em fotocatalise.^[87,89] Com os elétrons disponíveis e atuando como precursores para inúmeras possibilidades de reações, alguns sistemas fotoquímicos têm sido avaliados aplicando este material como fotocatalisador heterogêneo.^[89,90] Jiang *et al.* avaliaram a eficiência fotocatalítica de nanotubos de ZrO_2 na degradação do corante alaranjado de metila, obtendo aproximadamente 94% de degradação após 4 h de irradiação UV.^[82] Reddy *et al.* sintetizaram a fase tetragonal ZrO_2 com método hidrotermal, relatando eficiência fotocatalítica de 99% alcançada com esse material na degradação do corante alaranjado de metila em 50 min de irradiação UV.^[89] A maior parte dos estudos publicados envolvendo a zircônia em aplicações fotocatalíticas utilizam o ZrO_2 com alguma modificação estrutural. Sistemas de dopagem utilizando o ZrO_2 tem recebido destaque pela estabilização de estruturas e também por melhorar a eficiência fotocatalítica de materiais já consagrados nesse tipo de aplicação como o TiO_2 .^[90,91] Koci *et al.* (2013), utilizaram o método sol-gel para a dopagem do TiO_2 com o ZrO_2 (*band gap* 3,42 eV) e relataram o aumento da área superficial e do rendimento fotocatalítico na redução do CO_2 , comparado aos resultados obtidos com o TiO_2 puro ou dopado com paládio.^[90] Mbiri *et al* (2019) avaliaram a influência de dopagem com Zr em filmes finos de TiO_2 na degradação fotocatalítica de herbicidas orgânicos, obtendo filmes mesoporosos e aumentando a eficiência fotocatalítica.^[91]

De acordo com pesquisa realizada em uma das ferramentas de busca por trabalhos científicos, a plataforma on-line Web of Science, o número de artigos publicados envolvendo o ZrO_2 é crescente nos últimos anos, atingindo um número total de 38914 artigos, aproximadamente, utilizando a palavra-chave “Zirconium” na estimativa realizada no dia 21 maio de 2019. Esse crescimento é ilustrado na Figura 3,

destacando o número de artigos publicados entre 2008 e 2019. Utilizando essa mesma ferramenta de busca, foram realizadas novas estimativas relacionando o ZrO_2 a algumas aplicações (Tabela 1) e aos métodos de síntese e fases cristalinas obtidas (Tabela 2).

Figura 3. Estimativa realizada na ferramenta de busca Web of Science sobre o número de artigos publicados envolvendo o ZrO_2 no período de 2008-2019.

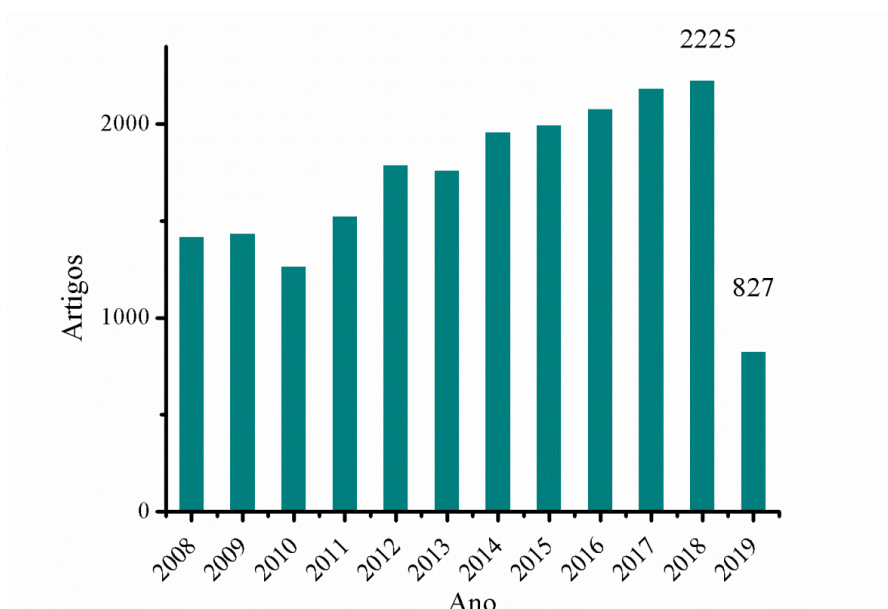


Tabela 1. Número de artigos encontrados no Web of Science relacionado a algumas aplicações do ZrO_2 .

| Palavras-chave | Publicações (Total) | Publicações recentes (2008-2019) |
|-------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| ZrO_2 | 38914 | 20465 |
| Zirconia | 49771 | 27187 |
| ZrO_2 semiconductor | 1023 | 631 |
| Zirconia semiconductor | 482 | 291 |
| ZrO_2 Photocatalysis | 246 | 183 |
| Zirconia Photocatalysis | 95 | 69 |
| ZrO_2 Adsorption | 3546 | 2129 |
| Zirconia Adsorption | 3762 | 2100 |
| ZrO_2 Prosthesis | 143 | 92 |
| Zirconia Prosthesis | 1424 | 1273 |

Tabela 2. Número de artigos encontrados no Web of Science relacionados aos métodos de síntese e fases do ZrO₂.

| Palavras-chave | Publicações (Total) | Publicações recentes (2008-2019) |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| ZrO₂ sol-gel | 3144 | 1824 |
| Zirconia sol-gel | 3334 | 1840 |
| ZrO₂ hydrothermal | 1574 | 939 |
| Zirconia hydrothermal | 1290 | 847 |
| ZrO₂ Pechini | 77 | 50 |
| Zirconia Pechini | 127 | 89 |
| ZrO₂ support | 5606 | 3452 |
| Zirconia support | 7004 | 4446 |
| ZrO₂ doped | 4856 | 2820 |
| Zirconia doped | 7134 | 3972 |
| ZrO₂ core@shell | 339 | 282 |
| Zirconia core@shell | 284 | 229 |
| ZrO₂ tetragonal | 5454 | 2599 |
| Zirconia tetragonal | 7387 | 3588 |
| ZrO₂ monoclinic | 3595 | 1823 |
| Zirconia monoclinic | 4096 | 2108 |
| ZrO₂ cubic | 2843 | 1314 |
| Zirconia cubic | 3765 | 1836 |
| ZrO₂ orthorhombic | 357 | 212 |
| Zirconia orthorhombic | 345 | 190 |

1.2.2 Métodos de síntese

1.2.2.1 Síntese do ZrO₂

Possivelmente associado à grande quantidade de trabalhos com sistemas de dopagem envolvendo ZrO₂, o método sol-gel é considerado o mais utilizado na síntese

da zircônia, sendo uma das técnicas mais utilizadas na formação de materiais dopados. Na Tabela 3, são descritos diferentes trabalhos acerca da síntese da zircônia.

Tabela 3. Métodos e condições de síntese de diferentes estruturas da zircônia.

| Material | Método | Precursor | T (°C) | Fase | Ref |
|--|--------------------------|--|--------------|--|-------|
| W/ZrO ₂ | Solvothermal | Butóxido de zircônio | 500°C/2h | t-ZrO ₂ e m-ZrO ₂ | [40] |
| ZrO ₂ -TiO ₂ @SO ₄ ²⁻ | Precipitação | ZrOCl ₂ .8H ₂ O | 500°C/5h | - | [41] |
| ZrO ₂ | Estado sólido | ZrO ₂ | 1200°C/1h | m-ZrO ₂ | [77] |
| ZrO ₂ | sol-gel | ZrOCl ₂ .8H ₂ O e Zr(SO ₄).2H ₂ O | 600°C/5h | mistura m-ZrO ₂ e t-ZrO ₂ | [78] |
| La ₂ O ₃ -ZrO ₂ | sol-gel | Butóxido de zircônio | 600°C/6h | mistura t-ZrO ₂ e m-ZrO ₂ | [84] |
| ZrO ₂ | polyol | ZrOCl ₂ .8H ₂ O | 550°C/5h | mistura t-ZrO ₂ e m-ZrO ₂ | [87] |
| ZrO ₂ | Hidrotermal | ZrOCl ₂ .8H ₂ O | 450°C/1h | t-ZrO ₂ | [89] |
| TiO ₂ -ZrO ₂ | sol-gel | Propóxido de zircônio | 400°C/4h | amorfo | [90] |
| ZrO ₂ | sol-gel | ZrOCl | 750°C/2h | m-ZrO ₂ | [92] |
| Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -ZrO ₂ | sol-gel | isopropóxido de zircônio | 500°C/1h | t-ZrO ₂ | [93] |
| ZrO ₂ | sol-gel | Butóxido de zircônio | 30-80°C/24h | mistura t-ZrO ₂ , m-ZrO ₂ e o-ZrO ₂ | [94] |
| ZrO ₂ | sol-gel | ZrOCl ₂ .8H ₂ O | 500°C/3h | m-ZrO ₂ e c-ZrO ₂ | [95] |
| ZrO ₂ | Pechini | ZrOCl ₂ .8H ₂ O | 380-550°C/2h | t-ZrO ₂ | [96] |
| ZrO ₂ | sol-gel | Zr(acac) ₄ | 490°C/2h | c-ZrO ₂ e m-ZrO ₂ | [97] |
| ZrO ₂ | Estado sólido | ZrO ₂ comercial | 1350°C | m-ZrO ₂ | [98] |
| ZrO ₂ | Estado sólido | ZrO ₂ comercial | 1400°C/5h | t-ZrO ₂ e m-ZrO ₂ | [99] |
| ZrO ₂ | Precipitação | Zr(NO ₃) ₄ | 500°C/4h | t-ZrO ₂ e m-ZrO ₂ | [100] |
| TiO ₂ /ZrO ₂ | Solvothermal micro-ondas | Butóxido de zircônio | 600°C/3h | t-ZrO ₂ | [101] |
| ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ | sol-gel | Propóxido de zircônio | 800°C/2h | c-ZrO ₂ | [102] |

Diferente dos métodos síntese tradicionais que utilizam altas temperaturas, como o método do estado sólido, algumas técnicas de síntese por via úmida tornam possível a cristalização das fases tetragonal e cúbica em condições mais brandas, com baixas temperaturas. Utilizando o método hidrotermal, Reddy *et al.* sintetizaram a zircônia em sua fase tetragonal pura, solubilizando o ZrOCl₂.8H₂O em meio básico, mantendo a solução em sistema de autoclave a 200 °C por 24 h, secagem do precipitado a 90 °C e posterior calcinação a 450 °C por 60 min.^[89] Ao reduzir a temperatura de calcinação do produto intermediário obtido com o método sol-gel, Davar *et al.*

conseguiram cristalizar a fase cúbica pura do ZrO_2 após calcinação a $490\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, utilizando o acetilacetato de zircônio $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ como precursor.^[97] Em alguns estudos relatando a cristalização da fase tetragonal em temperaturas mais baixas, é observada a transição para a fase monoclinica ao submeter o mesmo material a temperaturas de calcinação mais elevadas.^[94,96,97] A formação de partículas menores pode contribuir para a cristalização da fase tetragonal, mantida também por uma energia livre de superfície mais baixa.^[103] A transição de fases tetragonal – monoclinica pode ocorrer ao atingir um tamanho de partícula crítico atribuído termodinamicamente, acompanhado pela redução da energia livre da superfície após atingir temperaturas acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento abaixo de $250\text{ }^\circ\text{C}$.^[104]

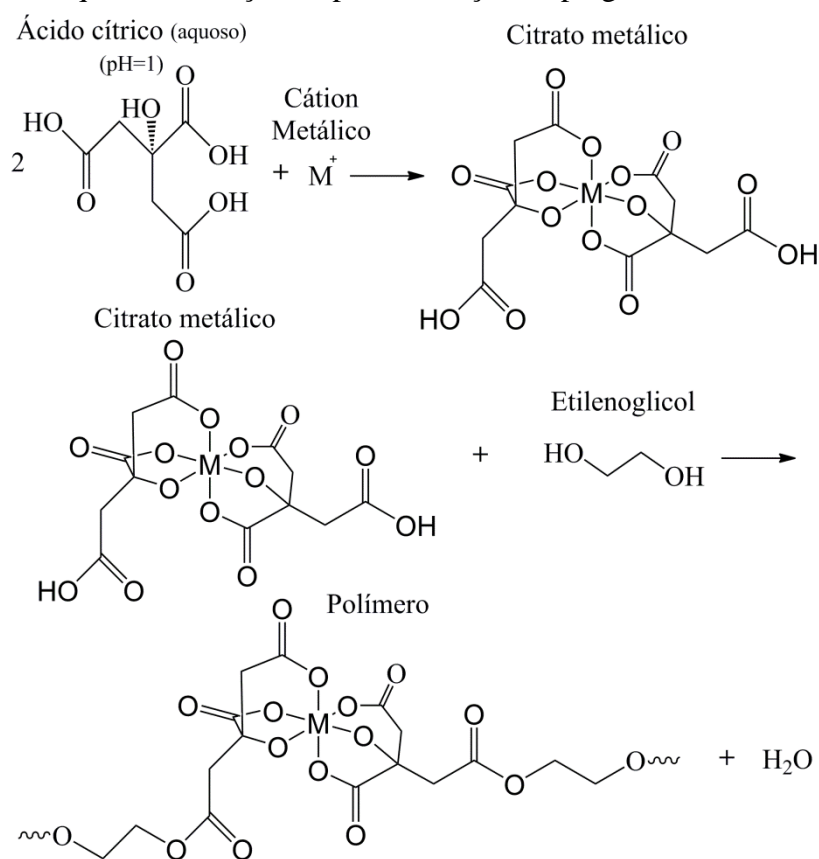
Com metodologias de síntese adequada, o ZrO_2 e muitos outros óxidos, também podem ser projetados com maiores área superficial e tamanho de poro, além da possibilidade de manipulação das cargas na superfície desses óxidos, alterando o comportamento físico-químico e direcionando para aplicações específicas.^[105] Com essas propriedades e modificações relevantes, a zircônia também tem sido empregada como material adsorvente com inúmeras utilidades, como no controle de poluentes,^[106,107] formação de pigmentos cerâmicos,^[108] separação química por mudança de pH^[109] ou na captura de compostos para reações subsequentes.^[110]

1.2.2.2 Método Pechini

A modificação do método sol-gel, utilizando resinas poliméricas de cátions metálicos para a síntese dos materiais correspondentes, constitui o método dos precursores poliméricos, ou método Pechini, desenvolvido por Magio Paul Pechini inicialmente para a obtenção de niobatos, titanatos e zirconatos, sendo muito utilizado nos últimos anos para a síntese de óxidos e óxidos mistos.^[111] De acordo com a patente de 1967,^[111] o método emprega soluções de sais dos cátions metálicos e um α -ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) para formação de complexos metálicos solúveis, seguindo com uma reação de poliesterificação, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol), como ilustrado na Figura 4. Zampieri *et al.* monitoraram as etapas de síntese da resina polimérica de Ti com RMN ^{13}C e espectroscopia FT-Raman, destacando a mudança na densidade eletrônica em dois carbonos carbonílicos e no carbono quiral da molécula de ácido cítrico após complexação do Ti^{4+} , de modo que os autores propõem que o complexo metálico é formado com duas moléculas de ácido

cítrico. Observaram também o alargamento da banda no espectro entre 1750 e 1650 cm^{-1} (atribuída a ligações C=O), além da formação de uma banda na região de 600 cm^{-1} (atribuída a ligação Ti-O), após a adição do cátion metálico ao ácido cítrico, atribuindo à complexação do metal pelo ácido cítrico. Após complexação e adição do poliálcool etilenoglicol, foi destacada nova alteração da largura da banda na região de 1750 cm^{-1} (C=O), possivelmente relacionada com a reestruturação de densidade eletrônica do carbono carboxílico para formação de uma carbonila de éster (similar às demais carbonilas do complexo, tendendo à formação de um sinal semelhante no espectro, possivelmente responsável pela diminuição da largura da banda em 1750 cm^{-1}), ligada ao etilenoglicol desprotonado para a polimerização.^[112] Com a eliminação de água, é formada a resina polimérica precursora que solidifica quando calcinada em temperatura adequada, formando o óxido desejado após eliminação da matéria orgânica.

Figura 4. Esquema da reação de polimerização empregada no método Pechini.



Durante o processo de síntese, após a dissolução do sal com o cátion metálico de interesse e do ácido cítrico, ocorre a formação do citrato metálico. Normalmente é utilizado excesso de ácido cítrico para garantir a quelação de todos os cátions em solução e evitar a formação posterior de precipitados; embora a quantidade adicional de

ácido cítrico possa intensificar a formação de agregados durante a etapa de calcinação com a eliminação de matéria orgânica, geralmente é empregada a razão molar 3:1 de ácido cítrico: cátion metálico. Posteriormente, com a adição de etilenoglicol, promove-se o aquecimento da solução (80-110 °C) formando a resina polimérica com o aumento da viscosidade. Outras duas etapas envolvem calcinação e desaglomeração do material sólido obtido.

Esse método de síntese apresenta como vantagens o controle de estequiometria em baixas temperaturas, boa reprodutibilidade e homogeneidade, bem como a possibilidade de obtenção de diversos óxidos. Como principal desvantagem observa-se a formação de agregados devido ao calor adicional com a combustão de matéria orgânica durante a calcinação da resina precursora.^[113] Para alguns cátions, um problema adicional relacionado é a formação de carbonatos como fases secundárias.^[114]

Em pesquisa no site de busca Web of Science em 3 de junho de 2019, utilizando as palavras-chave “ZrO₂” e “Pechini”, apareceram 247 resultados de estudos envolvendo principalmente zircônia dopada ou suportada. Entre os poucos artigos que utilizam esse método de síntese para a obtenção da zircônica pura, Majedi *et al.*, reportam a obtenção de nanopartículas de zircônia (≈ 21 nm) com fase cúbica, destacando as propriedades fotoluminescentes do material obtido. Relatam ainda o uso do acetato de zircônio (IV), o qual foi dissolvido em etilenoglicol e diferentes volumes de suco de limão, mantendo em agitação constante a 90 °C/3 h, formando uma resina de cor marrom, seguindo com calcinação a 750 °C/2 h.^[115] Em outro estudo, Lin *et al.*, inicialmente dissolveram o ZrOCl₂•8H₂O em solução aquosa de ácido cítrico, com razão molar Zr⁴⁺: Ácido cítrico de 1:2, respectivamente, e adicionando em sequência o polietilenoglicol para a formação da resina polimérica, mantendo em agitação constante por 1 h e seguindo com pré-calcinação a 400 °C/3h. O processo de síntese foi finalizado com a moagem do sólido obtido e a realização de novas calcinações em diferentes temperaturas (500 a 1000 °C). Os autores ainda descrevem a obtenção da zircônia nanocristalina fotoluminescente nas fases tetragonal (500 °C), monoclinica (1000 °C) e mistura dessas fases após tratamento térmico em temperaturas intermediais.^[116] Utilizando o mesmo método de síntese, dessa vez para a formação de nanofolhas de ZrO₂, Aflaki *et al* inicialmente dissolveram o precursor de Zr⁴⁺, oxicloreto de zircônio octahidratado (ZrOCl₂•8H₂O), em solução aquosa de ácido cítrico, com a finalidade de quelar o íon metálico Zr⁴⁺. Para polimerizar os íons quelados, utilizaram uma solução da

mistura entre o trietanolamina e etileno glicol, seguindo com aquecimento (80 °C) e agitação constante por 1 h, em seguida aumentando a temperatura (120 °C) para formação da solução viscosa (gel). Um pó marrom foi obtido após pré-calcinação a 250°C/1h e moagem, sendo novamente calcinado em temperaturas entre 380 e 550°C/2h, obtendo amostras com a fase tetragonal pura.^[96]

1.2.3 Sistema *core@shell*

Inicialmente, as nanopartículas individuais se destacavam por apresentarem melhores propriedades quando comparadas às macropartículas. Com o aprofundamento nas pesquisas, foi observado que semicondutores heterogêneos dispostos em multicamadas podem apresentar melhor eficiência que suas partículas individuais correspondentes, apresentando em alguns casos novas propriedades.^[117] Mais recentemente, durante o início da década de 90, pesquisadores sintetizaram nanopartículas concêntricas de semicondutores em multicamadas. Para esses materiais foi adotado posteriormente a nomenclatura “*core@shell*”.^[25,117]

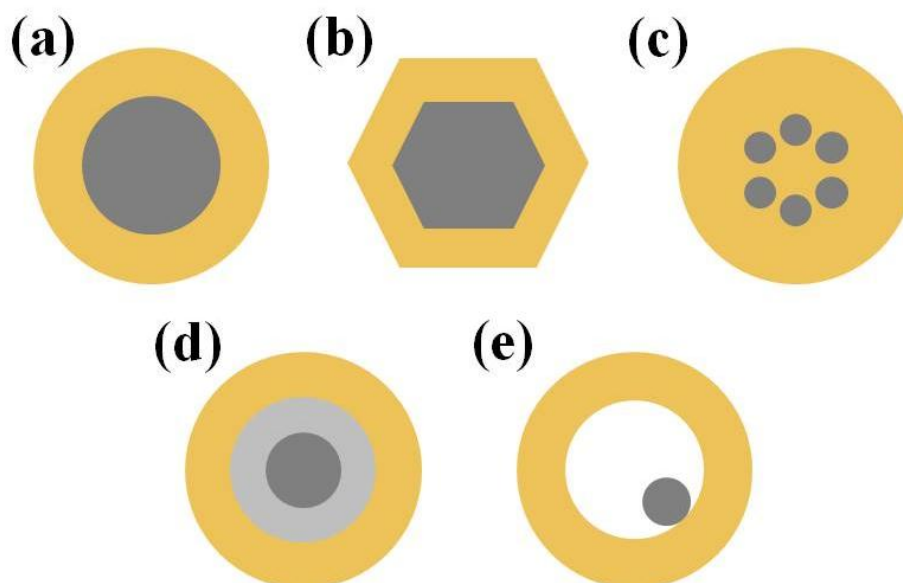
O sistema *core@shell* consiste em uma partícula composta por dois ou mais materiais, formando uma estrutura interna (núcleo ou “core”) envolvida por uma ou mais camadas de outros materiais ou estruturas (casca ou “shell”), proporcionando uma diversidade de combinações incluindo compostos inorgânicos e orgânicos. O posicionamento dos materiais nesse sistema (núcleo ou casca) pode ser projetado de acordo com a aplicação desejada.^[23,24] A interação das cargas na interface entre o núcleo e cada camada existente, é fundamental para a formação desse sistema.^[117] A abreviação especial *core@shell* é utilizada identificando inicialmente o material que compõe o núcleo, utilizando em seguida o símbolo “@” (indicando o encapsulamento pela estrutura seguinte), sucedido pela descrição dos materiais que compõem a(s) camada(s) desse sistema.^[118] Como exemplo, a magnetita recoberta por uma camada intermediária de dióxido de silício e uma segunda camada de dióxido de titânio é identificada pela abreviação $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.^[119]

A combinação de dois ou mais materiais pode promover a união de múltiplas funções contidas em uma mesma estrutura, tornando esse sistema mais versátil com inúmeras possibilidades em extenso campo de aplicações.^[93] Por exemplo, um core magnético coberto por sílica porosa (shell), além de proporcionar biocompatibilidade,

pode ser carregada de medicamento, com a adsorção de fármaco aos poros da sílica, enquanto simultaneamente por impulso magnético o núcleo é utilizado para direcionar a partícula a um órgão ou célula específica, contribuindo para a liberação seletiva de fármacos.^[120] Com a formação de multicamadas, também é possível aumentar as funções desse sistema. Como exemplo, um core nanométrico de Fe_3O_4 coberto por uma camada contendo sílica mesoporosa dopada com corante envolvida por uma segunda camada de polietilenoglicol possui pelo menos três propriedades funcionais: pode ser usada em análises de ressonância magnética, imageologia por fluorescência e direcionamento seletivo de medicamento, sendo capaz de participar no diagnóstico do câncer e direcionar medicamentos para uma região específica do corpo.^[121,122]

O sistema *core@shell* pode ser classificado de acordo com as formas incorporadas pelas partículas. De acordo com Chaudhuri *et al.*, ao menos cinco formas diferentes são descritas na literatura, como ilustra a Figura 5. As formas mais comuns são as nanopartículas concêntricas (Figura 5a), em que o núcleo, formado por uma partícula esférica simples, é completa e uniformemente revestido por outro material. A Figura 5b representa os sistemas que possuem formas não esféricas. A Figura 5c representa sistemas com mais de uma partícula compondo o núcleo, sendo todas revestidas com a mesma camada, sendo esse o tipo proposto para os sistemas *core@shell* formados no presente trabalho, com nano partículas de ferrita cobertas por camadas de ZrO_2 e/ou TiO_2 . Sistemas com multicamadas, também denominados nanoconchas concêntricas, são ilustrados na Figura 5d. Partículas compostas por camada(s) oca(s) contendo um core móvel são representadas pela Figura 5e. Esse tipo de estrutura pode ser obtida após formação de um sistema com multicamadas (conforme sistema da Figura 5d) e remoção da camada intermediária, utilizando técnicas adequadas (calcinação, por exemplo).^[117] Mesmo não sendo considerado propriamente um sistema *core@shell*, as estruturas compostas apenas por uma camada oca, também utilizam esse sistema para sua formação, sendo confeccionadas a partir da remoção do núcleo empregando técnicas semelhantes às aplicadas para a formação do sistema ilustrado na Figura 5e.

Figura 5. Diferentes tipos de sistemas *core@shell*: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistemas com múltiplas partículas de mesmo material compondo o núcleo; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) núcleo pequeno e móvel envolvido por camada parcialmente oca (vazia).



As propriedades dos sistemas *core@shell* estão diretamente ligadas ao tamanho, às formas e à composição química dessas estruturas. Com avanço das técnicas de síntese e caracterização, os sistemas *core@shell* estão sendo cada vez mais bem investigados. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma das técnicas que comprovam a formação desse sistema, ao identificar a acomodação/dispersão dos materiais por diferença de densidade eletrônica.^[117]

Além da identificação com as formas, como observado na Figura 5, esses sistemas também são identificados de acordo com as fases presentes na estrutura, podendo ser classificados nas categorias inorgânico@inorgânico, inorgânico@orgânico, orgânico@inorgânico e orgânico@orgânico. A primeira categoria mencionada, inorgânico@inorgânico, tem sido a mais estudada. Essas combinações e a composição do shell estão relacionadas diretamente com a aplicação desejada para o material.

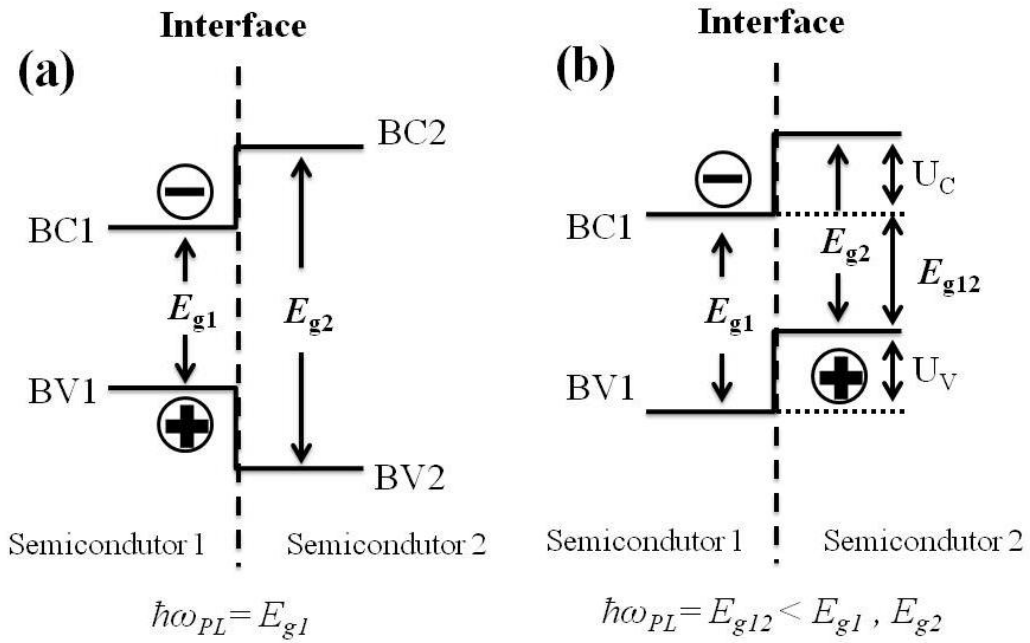
Com custo acessível e propriedades relevantes, a sílica é muito utilizada em sistemas compostos por ambos core e shell inorgânicos, sendo possível classificar esses grupos de materiais entre: nanopartículas *core@shell* contendo sílica e nanopartículas *core@shell* sem sílica.^[123] Nessa mesma classificação de fases inorgânico@inorgânico, outra linha de pesquisa amplamente estudada inclui materiais semicondutores

compondo *core* e/ou *shell*, evidenciando a otimização dos efeitos eletrônicos quanto ao valor do *band gap* dos sistemas obtidos se comparado aos dos materiais puros. Por essa razão esses sistemas têm sido utilizados em aplicações como catálise,^[124] células solares,^[125] marcação biológica,^[126] otimização de propriedades óticas,^[127,128] dispositivos eletrônicos de armazenamento de informação,^[129] área médica e de bioimagem,^[130,131] entre outros.

Sistemas com *core* e *shell* formados por materiais semicondutores podem ser classificados em três diferentes grupos, dependendo de seus níveis de energia relativa da banda de valência e de condução e do valor de *band gap* dos materiais que compõem o *core* e o *shell*. (I) Um desses grupos envolve os sistemas em que o *shell* possui faixa de energia de *band gap* maior, se comparado ao material que compõe o *core*. Nesse caso, os elétrons e buracos são confinados na região do *core*, devido às bandas de valência e de condução serem localizadas dentro da faixa de energia de *gap* do *shell* (Figura 6a). Nesse arranjo de níveis de energia, o *shell* é usado para conter e pacificar as cargas na superfície do *core* com o objetivo de melhorar as propriedades óticas gerais e proteger esse núcleo ativo do ambiente circundante. A maior faixa de *band gap* do *shell* aumenta a estabilidade contra o fotobranqueamento do *core* semicondutor. No entanto, o aumento na espessura da camada do *shell* reduz essa atividade na superfície do *core*.^[132] (II) Uma segunda possibilidade de arranjo de semicondutores é o inverso do modelo mencionado anteriormente, se referindo aos sistemas em que o *shell* possui faixa de energia de *band gap* menor do que a encontrada no material que compõe o *core*. Nesse caso ambas as cargas referentes a elétron e buraco são parcialmente deslocalizadas sobre os materiais do *shell* e o comprimento de onda de emissão pode ser ajustado alterando a espessura da camada do *shell*. (III) O terceiro modelo se distingue dos demais por possuir formas escalonadas de *band gap*, devido às bandas de valência e de condução do *core* estarem posicionadas em energia mais baixa ou mais alta do que as bandas de valência e condução do *shell* (Figura 6b). Como resultado dessa organização, uma das cargas é confinada principalmente no *core*, enquanto a outra carga é localizada principalmente no *shell*. Por isso haverá uma separação de carga mais eficiente tornando esses materiais mais adequados para aplicações fotovoltaicas e de fotocondução. Esse sistema proporciona maior tempo de decaimento fotoluminescente se comparado a outros materiais. O menor *gap* efetivo (E_{g12}) para esse tipo de sistema, se comparado aos dos materiais puros, possibilita a manipulação das propriedades óticas pelo simples

controle da espessura do *shell*.^[132] Como ilustrado na Figura 6b, o *gap* para esse tipo de material é determinado pela separação de energia entre o limite da banda de condução de um semiconductor e o limite da banda de valência do outro semiconductor, o qual pode ser obtido com a subtração da variação de energia da banda de valência (U_V) ou de condução (U_C) pela energia de *gap* do semiconductor 1 (E_{g1}) ou do semiconductor 2 (E_{g2}), respectivamente.

Figura 6. Possíveis arranjos eletrônicos dos sistemas *core@shell* compostos por materiais semicondutores.



Nanopartículas com multicamadas podem promover mudanças nas propriedades óticas de acordo com o tamanho da partícula, composição e espessura da nova camada. As propriedades óticas de nanopartículas metálicas são determinadas pela interação da entrada de luz com os elétrons livres da camada de condução. Quando há acoplamento entre a frequência do campo elétrico da radiação eletromagnética e a oscilação dos elétrons de condução, ocorrendo a polarização da partícula, a condição de ressonância plasmônica é satisfeita e ocorre absorção. Como exemplo, em nanopartículas de ouro e prata, essa ressonância ocorre na região do visível, podendo ser deslocada para o infravermelho próximo com algumas geometrias como nanoshell. Dessa forma a deposição de camadas pode alterar as condições de ressonância e alterar a cor de nanopartículas dispersas.^[133] González *et al.* relataram a mudança de coloração

de nanopartículas de ouro recobertas por prata e por novas camadas intercaladas desses materiais, formando nanopartículas com multishell concêntricas. Partindo de nanopartículas de ouro (vermelho), formação de monocamada de Au@Ag (amarelo), formação da segunda camada intercalada Au@Ag@Au (azul) e finalmente a formação da terceira camada Au@Ag@Au@Ag (laranja), em suspensões coloidais.^[133] Sistemas de multicamadas podem melhorar a intensidade de fluorescência^[134] e, no caso de core orgânico, podem aumentar a resistência a solventes e a capacidade de dispersão em água.^[135]

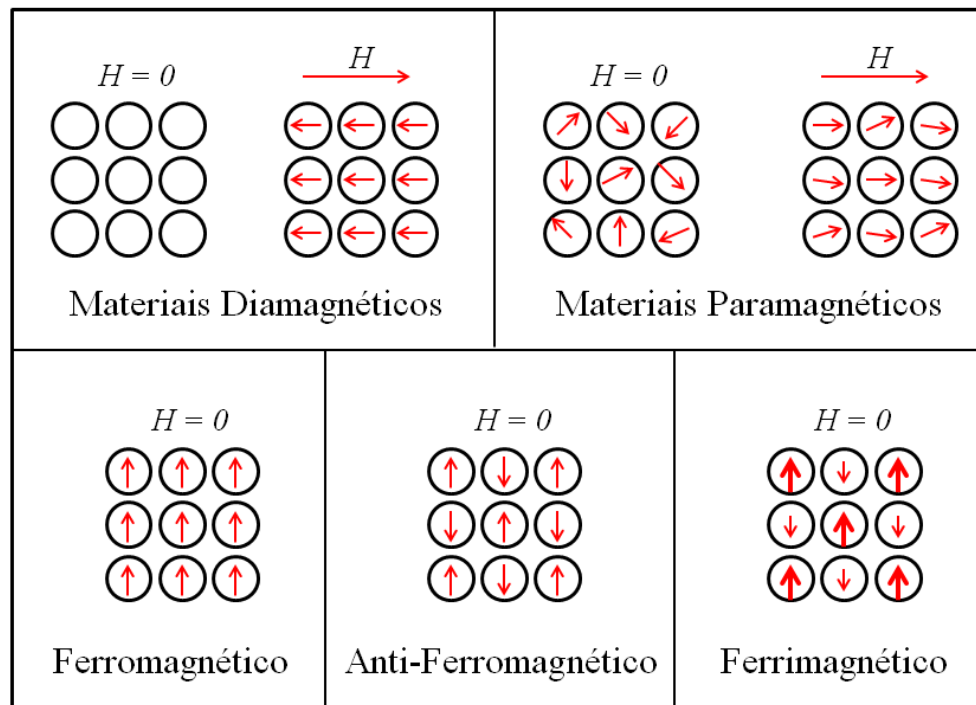
Entre as possibilidades de combinação de propriedades envolvendo semicondutores, se destaca a formação de sistemas com core magnéticos encapsulado por materiais semicondutores.^[93] Essa modelagem de estrutura tem sido utilizada inclusive no tratamento do câncer com o direcionamento seletivo de campo magnético e ou de fármacos à regiões do corpo afetadas por tumores,^[136,137] além de facilitar a remoção das partículas do meio reacional.

1.2.3.1 Propriedades magnéticas do *core*

O magnetismo é um fenômeno observado e utilizado há milhares de anos pela humanidade. A mais recente compreensão dos princípios que originam esse fenômeno pelos cientistas possibilitou um grande avanço tecnológico e sua aplicação em dispositivos como geradores elétricos, rádio, televisão, telefones e computadores.^[138] As propriedades magnéticas dos materiais tem sua origem na estrutura eletrônica dos átomos, de acordo com o direcionamento do spin eletrônico e o somatório de dipolos magnéticos intrínsecos, criando um dipolo magnético próprio de cada átomo. Sabe-se que dois dipolos próximos e de igual intensidade anulam ou somam seus efeitos de acordo com a forma de alinhamento, antiparalelo ou paralelo, respectivamente. Quando o campo magnético (H) externo tende a alinhar os momentos magnéticos dipolares dentro do material, o material é dito magnetizado. A resposta do material ao campo magnético (H) aplicado é representada pela susceptibilidade magnética (χ), definida pela relação entre a magnetização da amostra (M) e o campo magnético externo aplicado (H), $\chi = M/H$. Os principais tipos de comportamento magnético são ilustrados na

Figura 7, representando os materiais diamagnéticos ($\chi < 0$), paramagnéticos ($\chi > 0$), ferromagnético ($\chi \gg 0$), antiferromagnético ($\chi > 0$) e ferrimagnético ($\chi \gg 0$).

Figura 7. Representação atômica da orientação dos dipolos magnéticos.



Materiais diamagnéticos são caracterizados pelo fato dos átomos não produzirem momento magnético permanente. Nessas condições, ao ser aplicado um campo magnético, as correntes induzidas se opõem ao crescimento do fluxo aplicado. Dessa forma, os momentos magnéticos induzidos nos átomos terão sentido oposto ao campo externo aplicado, apresentando valores baixos e negativos de susceptibilidade magnética. Os materiais paramagnéticos possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes devido ao não cancelamento de momentos magnéticos de spin e/ou orbital. Na ausência de campo externo aplicado, os momentos de dipolo estão inicialmente orientados aleatoriamente no espaço, com magnetização resultante nula. Ao ser aplicado um campo magnético externo, os dipolos do material tendem a alinhar-se com o campo, de forma que o vetor resultante dos momentos de dipolos individuais se torna diferente de zero. Por só exibir magnetização na presença de um campo externo, esses materiais são considerados não magnéticos.

Por outro lado, materiais ferromagnéticos exibem magnetização permanente e forte mesmo na ausência de um campo externo. Os momentos magnéticos atômicos

permanentes nesses materiais são devido ao spin eletrônico – ou seja, são relacionados com a estrutura eletrônica – e também a uma pequena contribuição do momento magnético orbital. Nesses materiais também pode ocorrer interações de acoplamento permitindo o alinhamento de spins adjacentes, mesmo na ausência de um campo externo. No entanto, o alinhamento dos spins a partir do acoplamento de momento magnético não é exclusivo de materiais ferromagnéticos. Quando esse acoplamento resulta num alinhamento antiparalelo ocorre o antiferromagnetismo; como o alinhamento dos spins ocorre em direções opostas, o sólido como um todo não apresenta comportamento magnético.

Outro importante fenômeno relacionado é o ferrimagnetismo, que ocorre em materiais cerâmicos com magnetização permanente e tem um efeito macroscópico semelhante ao ferromagnetismo. Um exemplo de material ferrimagnético são os óxidos com fórmula geral MFe_2O_4 , como exemplo a ferrita Fe_3O_4 ou mineral magnetita (Figura 8), em que os íons ferro estão nos estados de valência $2+$ e $3+$, na razão $1:2$, que por sua vez exibem diferentes momentos magnéticos de spin, que se acoplam de maneira antiparalela (semelhante ao antiferromagnetismo), mas que não se cancelam totalmente e originam o ferrimagnetismo da rede.^[138]

Figura 8. Célula unitária da Fe_3O_4 com destaque para sítios de coordenação octaédricos e tetraédricos.

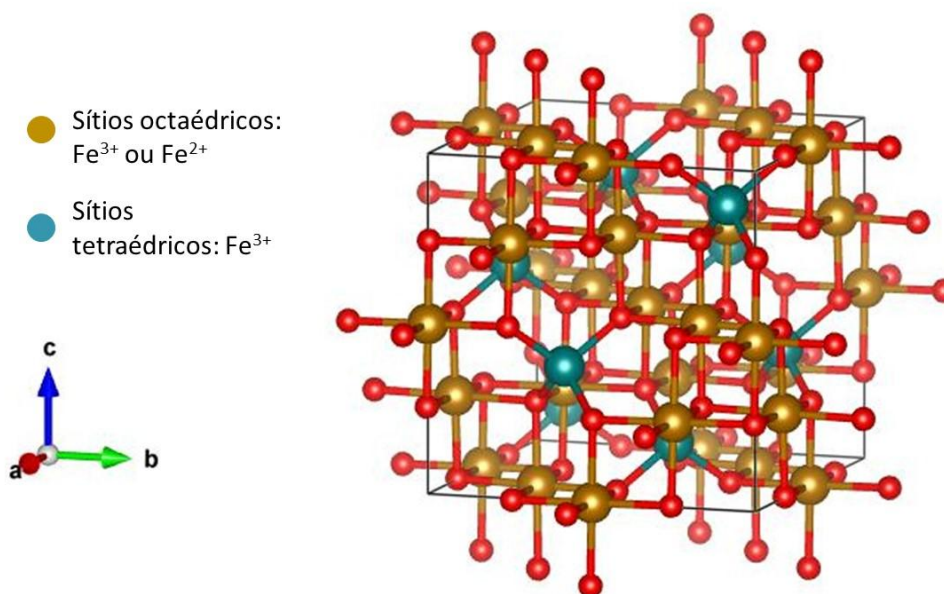


Imagem obtida com o programa Vesta^[52] a partir do arquivo CIF 9005812.^[139]

Na estrutura cúbica tipo espinélio invertido da ferrita (Figura 8), os sítios tetraédricos são todos ocupados por cátions Fe^{3+} enquanto metade dos sítios octaédricos é ocupada por cátions Fe^{3+} e metade por cátions Fe^{2+} .^[140] Como resultado do acoplamento antiparalelo de spins de átomos adjacentes os spins dos cátions Fe^{3+} octaédricos estão todos alinhados, mas em direção oposta aos cátions Fe^{3+} em sítios tetraédricos e se cancelam (Tabela 4). Mas todos os cátions Fe^{2+} também tem seus spins alinhados na mesma direção e contribuem para o momento magnético total e para o ferrimagnetismo da rede, que corresponde à multiplicação do momento magnético de spin de cada íon 2+ pelo número de íons Fe^{2+} no sólido. De maneira análoga, em ferritas contendo outros cátions divalentes em sítios octaédricos, como Mn^{2+} e Co^{2+} , o ferrimagnetismo do material será resultado do momento magnético de spin do cátion (que varia de acordo com o elemento químico) multiplicado pelo número de cátions presentes. Assim, através de um ajuste de composição, diferentes ferritas podem apresentar uma variação na magnitude de sua propriedade magnética. Considerando essa possibilidade de substituição do Fe^{2+} por outros cátions divalentes, o que ocorre naturalmente em alguns minerais, o Co^{2+} pode contribuir para diminuir e o Mn^{2+} para aumentar a saturação de magnetização da ferrita.^[140]

Tabela 4. Distribuição de momentos magnéticos de spin para íons Fe^{2+} e Fe^{3+} da célula unitária de Fe_3O_4 .

| Cátion | Sítio Octaédrico | Sítio Tetraédrico | Momento Magnético Da Rede |
|------------------|------------------|-------------------|---------------------------|
| Fe^{3+} | ↑↑↑↑ | ↓↓↓↓ | Cancelamento |
| | ↑↑↑↑ | ↓↓↓↓ | |
| Fe^{2+} | ↑↑↑↑ | | ↑↑↑↑ |
| | ↑↑↑↑ | | ↑↑↑↑ |

Legenda: cada seta representa a orientação do momento magnético de cada um dos cátions.

É interessante notar que apesar de apresentar saturação de magnetização inferior à dos materiais ferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos, por serem cerâmicos, se adequam melhor a aplicações em que uma baixa condutividade elétrica é necessária.

1.2.4 Aplicações avaliadas no presente trabalho

1.2.4.1 Catalisadores para síntese de biodiesel

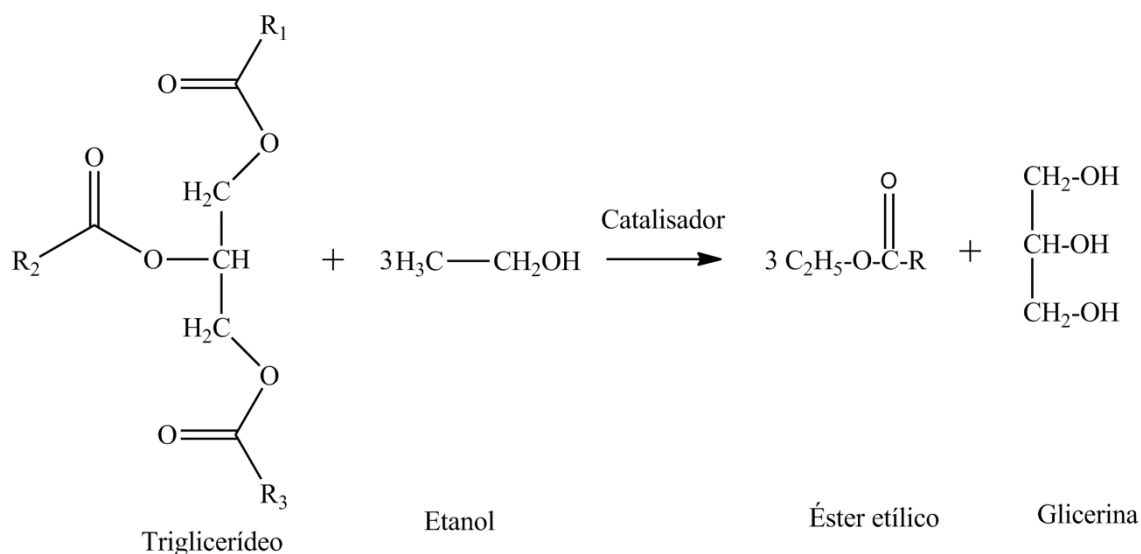
O Biodiesel é um combustível obtido principalmente dos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. É considerada uma fonte de energia renovável pelo ciclo produzido com as fontes vegetais que recuperam o CO₂ emitido. Além de ser biodegradável, o biodiesel se destaca como alternativa para substituição total ou parcial do diesel, já implementada em alguns países como o Brasil. Segundo a proposta do Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), o Brasil caminha para se tornar o maior produtor de biodiesel do mundo (ocupando hoje o segundo lugar nesse ranking atrás apenas dos Estados Unidos), com a proposta de aumento no percentual de biodiesel adicionado ao diesel em 1 % ao ano, passando de 10 % em 2018 até atingir 15% em março de 2023. Somado a outros incentivos, estima-se que a produção do biodiesel no Brasil passe de 5,4 bilhões de litros anuais para mais de 10 bilhões de litros entre os anos de 2018 e 2023.^[141] O biodiesel pode ser produzido pela reação de transesterificação de triacilglicerídeos ou pela esterificação de ácidos graxos livres, utilizando alcoóis de baixo peso molecular (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, com a função de acelerar a reação. O biodiesel comercial é sintetizado pela reação de transesterificação dos triacilglicerídeos utilizando catálise básica homogênea.^[142,143]

Os triacilglicerídeos são triésteres formados pela combinação de três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos possuem comprimento das cadeias de carbono variável (C₁₂-C₁₄) e também podem apresentar insaturações.^[36,142] A composição química dos triacilglicerídeos interfere diretamente nas propriedades físico-químicas essenciais do óleo (viscosidade, ponto de fusão, estabilidade térmica e oxidativa e índice de cetano) e, consequentemente, do biodiesel.^[142,144]

Na reação de transesterificação, os triacilglicerídeos reagem com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (Figura 9). Para que a transesterificação seja completa, na estequiometria dessa reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de

triacilglicerídeo para produzir três mols de alquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e um mol de glicerol. No entanto, devido ao caráter reversível da reação, é necessário excesso de álcool para forçar o equilíbrio da reação em direção aos produtos, promovendo o aumento do rendimento na produção dos ésteres. A proporção molar álcool:óleo igual a 6:1, é normalmente utilizada em processos industriais visando alcançar maior conversão em alquil ésteres.^[144,145]

Figura 9. Reação de transesterificação do triglicerídeo em éster etílico.



O processo global de transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis, tendo os monoacilglicerídeos e os diacilglicerídeos como intermediários. Essas etapas de reação iniciam a partir de moléculas de triacilglicerídeos na presença de um álcool e catalisador formando as moléculas de diacilglicerídeos. Na etapa seguinte, nas mesmas condições da etapa anterior, os diacilglicerídeos são convertidos em monoacilglicerídeos e, finalmente, na terceira etapa, esses são convertidos em moléculas de glicerol completando assim a reação de transesterificação que normalmente resulta em uma mistura de ésteres de ácido graxos (biodiesel), glicerol, excesso de álcool, catalisador e uma pequena quantidade de mono-, di- e triacilglicerídeos não convertidos.^[146]

Na reação de transesterificação para síntese do biodiesel, os reagentes e produtos são líquidos. Assim, os sistemas catalíticos heterogêneos utilizam materiais sólidos como catalisador. Os sítios ativos na superfície do catalisador sólido desencadeiam a reação com a desprotonação do álcool, formando o alcóxido (catálise básica) ou reagindo diretamente com os triacilglicerídeos (catálise ácida). O

desempenho dos catalisadores está relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos.^[147]

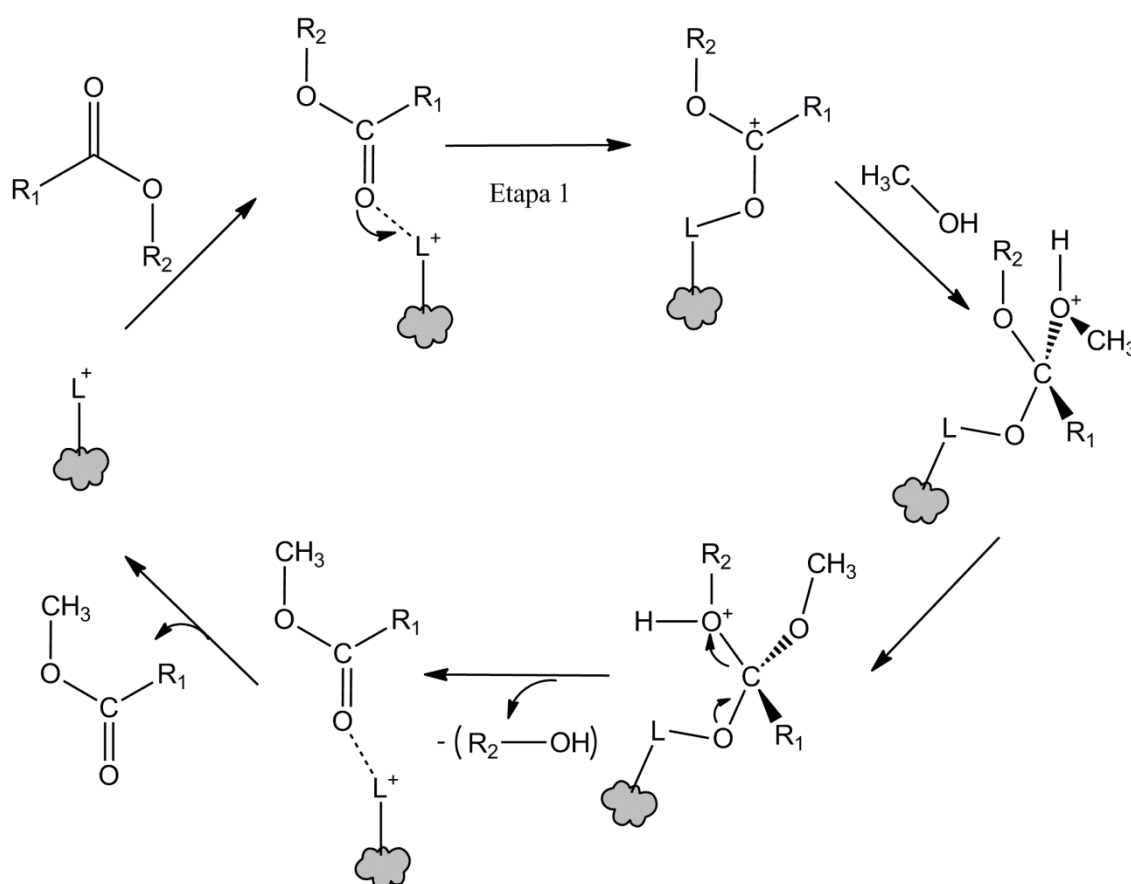
Os sistemas de catálise heterogênea são sugeridos para a substituição de catalisadores homogêneos na síntese do biodiesel, destacando a facilidade de purificação dos ésteres obtidos, a eliminação de processos de lavagem e a reutilização do catalisador. Os catalisadores sólidos podem ser removidos do meio catalítico por filtração, centrifugação ou por magnetismo, no caso específico de alguns catalisadores magnéticos. Além de contaminação da água com processo de lavagem para remoção do catalisador homogêneo, não permitir a reutilização do catalisador, elevando o custo e os danos causados com os sistemas homogêneos. No entanto, a catálise heterogênea necessita de aquecimento e/ou maior tempo de reação, causada pela menor interação sólido-líquido se comparado aos sistemas homogêneos.^[29,144]

A atividade catalítica de materiais sólidos que possuem sítios básicos de Brønsted – Lowry está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool (usado como agente de transesterificação) e a superfície do sólido catalítico. Desta forma, os alcóxidos são gerados na superfície através da troca de cátions. De forma distinta, os catalisadores ácidos de Brønsted – Lowry, da catálise homogênea ou heterogênea, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos componentes graxos, levando à formação de carbocátions.^[28]

Os sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Tais catalisadores foram divididos nas seguintes classes: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons e materiais lamelares, os hidróxidos duplos lamelares e seus óxidos estruturados oriundos da calcinação controlada.^[28] Para uma melhor compreensão da ação destes catalisadores, é apresentado o mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de transesterificação (Figura 10). Inicialmente, ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do catalisador heterogêneo e a interação ácido – base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador promovendo um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico e favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Após a dessorção do

monoéster graxo ligado à molécula de álcool, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos.^[148]

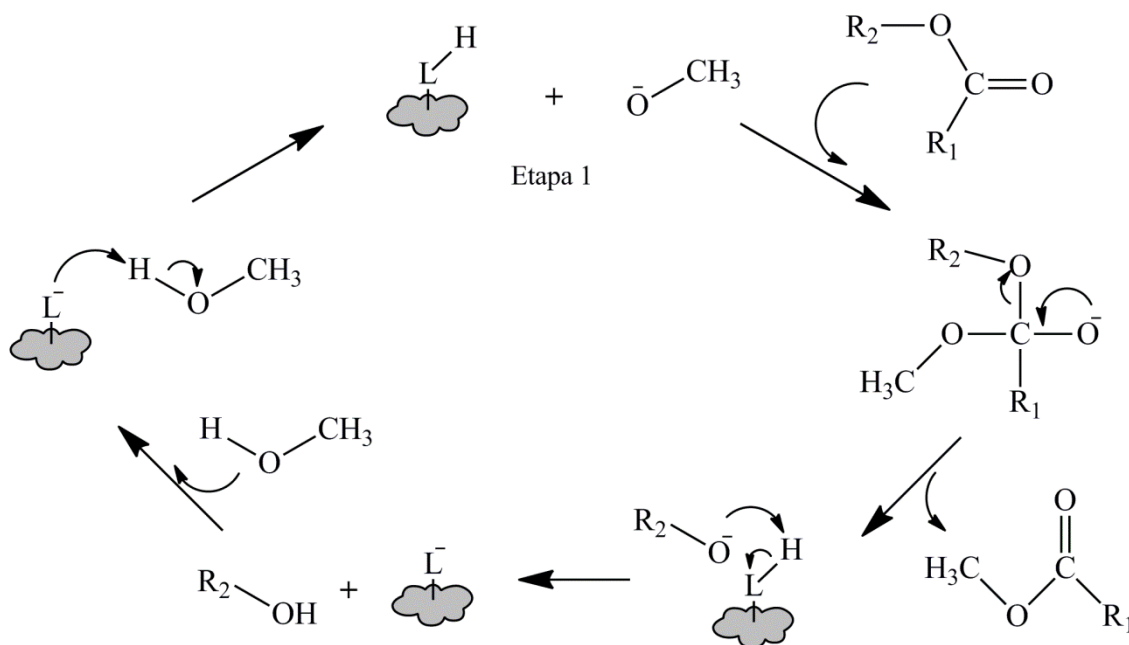
Figura 10. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise heterogênea ácida. “L⁺” representando os sítios ácidos de Lewis, “R₁” e “R₂” representando os radicais dos ácidos graxos.



No caso dos catalisadores tipo base de Lewis em reações de transesterificação (Figura 11), é formado inicialmente o alcóxido, a partir da interação entre a molécula de álcool e o sítio básico de Lewis na superfície do catalisador heterogêneo. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono da carbonila do éster do ácido graxo, formando um intermediário tetraédrico que dá origem a uma molécula de éster de cadeia curta e um íon alcóxido ligado ao glicerol, o qual remove o próton da superfície do catalisador sendo estabilizado, regenerando assim o sítio básico catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise.^[148] As zeólitas, zircônia sulfatada, materiais mesoporos com alta área superficial e muitos

óxidos inorgânicos são alguns dos materiais mais estudados como fotocatalisadores heterogêneos.^[149–153]

Figura 11. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise heterogênea básica. “L” representando os sítios básicos de Lewis, “R₁” e “R₂” representando os radicais dos ácidos graxos.



Devido ao custo relativamente baixo, aos métodos de síntese mais simples para obtenção do material superácido, além dos excelentes resultados de conversão obtidos, a zircônia sulfatada tem se destacado entre os catalisadores citados. Classificados como catalisadores superácidos, o uso desse material em reações de transesterificação tem acelerado o processo de catálise, se comparado a outros catalisadores heterogêneos, atingindo mais rapidamente o ponto máximo de conversão dos triacilglicerídes em ésteres menores, resultando em produtos menos viscosos e mais adequados à utilização como combustíveis no funcionamento de motores.^[46,154–156]

1.2.4.2 Propriedades adsorptivas dos materiais

Entre as inúmeras propriedades encontradas nos materiais, a capacidade adsorptiva é um dos atributos muito explorados. Reações que possuem a adsorção como importante meio de interação catalisador/reagente, estão entre as principais formas de aplicação desses materiais, como reportado por Nowicka *et al.* com a oxidação do álcool benzílico pelo Pd-Zn/TiO_2 produzindo benzaldeído e tolueno, destacando a

adsorção como etapa do mecanismo de reação proposto.^[157] Algumas propriedades físicas e químicas são determinantes para classificar os materiais como adsorventes, com destaque para o caráter ácido (ou básico) da superfície, área superficial e tamanho de poro. Materiais porosos normalmente apresentam essas características destacadas, mantendo os sítios ativos em sua estrutura porosa, beneficiando a adsorção de moléculas na superfície, muito explorado também na captura de moléculas orgânicas e gases, no controle de poluentes do ar ou em meio aquoso.^[158–160] Hamoud *et al.* estudaram a redução de gases NO_x em N₂ catalisada por zeólitas modificadas, destacando a porosidade do material favorecendo a reação desencadeada pela adsorção das moléculas do gás.^[158] Em artigo de revisão, Yagug *et al.* avaliaram diversos trabalhos que utilizam a adsorção como principal forma de remoção de corantes em solução aquosa com ênfase em estudos cinéticos comparando a capacidade adsorptiva em sistemas com diferentes materiais adsorventes e adsorvatos.^[159]

Além do uso como suporte em muitas aplicações, a elevada resistência físico-química do ZrO₂ meso e macroporoso também tem sido estudado como material adsorvente, com maior ênfase aos materiais dopados e suportados.^[107,161] Alguns trabalhos também investigam a capacidade adsorptiva do ZrO₂, como relatado por Deshpande *et al.*, avaliaram a adsorção do corante catiônico verde-metílico (50 mg.L⁻¹) pela zircônia tetragonal obtida pela técnica de combustão (5 mL.mg⁻¹), reduzindo em até 95% a concentração do corante em solução após 240 min em agitação.^[162] Outros estudos também avaliam a possibilidade do uso do ZrO₂ poroso para a remoção de poluentes orgânicos, como corantes e fármacos considerados possíveis contaminantes solúveis em água.^[107,163–165] Zhao *et al.*, destacam a alta capacidade de adsorção (97 g.mg⁻¹) do corante vermelho congo pelas esferas ocas de ZrO₂ obtidas pelo método solvotermal assistido por aquecimento de micro-ondas,^[164] Li *et al.*, associam a capacidade de adsorção das moléculas do corante aniônico preto de eriocromo T, à área superficial da zircônia porosa (157 m².g⁻¹) utilizada nos testes de adsorção.^[165] A capacidade adsorptiva da zircônia porosa também tem sido estudada para a liberação controlada de fármacos, como reportam Nagy *et al.*, ao avaliar a adsorção dos fármacos α -difluorometilornitina, ácido ursólico e duxorrubicina por partículas porosas de eZrO₂.^[166]

1.2.4.3 Fotocatálise

A fotocatalise é um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA) muito estudado no controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos em que o principal reagente envolvido é o elétron.^[167] Esse processo se divide em sistemas heterogêneos e homogêneos, ambos consistindo na formação de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Na fotocatalise heterogênea, pares elétron-buraco são fotogerados na superfície do catalisador. Esses defeitos eletrônicos gerados atraem moléculas de água levando à formação de radicais $\cdot\text{OH}$ e de H^+ , além de permitir a formação de H_2O_2 , que se decompõem em mais radicais $\cdot\text{OH}$ por meio de sua reação com o oxigênio fornecido no meio reacional. Finalmente, os radicais formados por este mecanismo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica ou membranas de micro-organismos.^[168] Um dos benefícios dos processos heterogêneos é a possibilidade da recuperação e reutilização dos semicondutores (fotocatalisadores heterogêneos).^[169] O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado nesses sistemas, devido a sua baixa toxicidade, alta atividade fotocatalítica, baixo custo, estabilidade em sistema aquosos e estabilidade química em ampla faixa de pH. A descoberta da fotólise da água sobre a sua superfície em 1972 promoveu a intensificação de pesquisas em relação aos processos físicos e químicos envolvidos nessas reações.^[170]

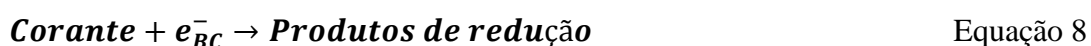
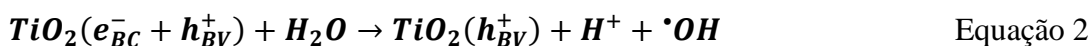
Apesar de algumas limitações e incertezas, os mecanismos de ação que envolvem os POAs na degradação de contaminantes em meio aquoso são bastante estudadas. A oxidação química pode ser definida como o processo no qual os elétrons são doados por uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Embora termodinamicamente favorável, a oxidação de compostos orgânicos possui velocidade de reação (cinética) lenta. Nesse sentido, os processos oxidativos avançados promovem uma aceleração dessa reação, apresentando uma cinética mais rápida devido à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possuem elevada capacidade de oxidação, como ilustrado na Tabela 5.^[170]

Tabela 5. Potencial de oxidação padrão de alguns agentes oxidantes.^[170]

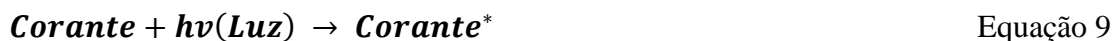
| Espécie | Potencial (eV) |
|-------------------------------|-----------------------|
| F ₂ | 3,0 |
| OH | 2,8 |
| O ₃ | 2,1 |
| H ₂ O ₂ | 1,8 |
| KMnO ₄ | 1,7 |
| HClO | 1,5 |
| ClO ₂ | 1,5 |
| Cl ₂ | 1,4 |
| O ₂ | 1,2 |

Dois mecanismos para reação fotocatalítica são descritos na literatura: os mecanismos direto e indireto. O mecanismo direto consiste na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, ocorrendo a oxidação da molécula do corante ou membrana após sua adsorção na superfície do semicondutor. No mecanismo indireto, também ocorre a produção de elétrons-buraco na superfície do catalisador. No entanto, as moléculas de O₂ e de água adsorvidas geram a formação de radicais O₂^{•-}, [•]OH e H⁺, que são responsáveis pelo ataque, oxidação e degradação das moléculas orgânicas.^[13]

Algumas das mais relevantes reações que ocorrem na superfície do semicondutor e que levam à degradação de corante orgânicos, são descritas abaixo, de acordo com o mecanismo descrito nas equações (1) a (15):^[167]



A oxidação fotossensibilizada também pode ocorrer, a qual consiste na excitação do corante e sua subsequente interação com o semicondutor:^[167]



Em que:

h^+ = buraco fotogerado;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

São considerados bons catalisadores para reações fotocatalíticas, os semicondutores que apresentam elevada área superficial, uniformidade no tamanho de partículas, mobilidade eletrônica satisfatória, com estrutura eletrônica que não favoreça a recombinação elétron-buraco e apropriado valor de *band gap*.^[13]

Devido à alta energia de *band gap* da zircônia pura, a maior parte dos estudos envolvendo esse óxido em aplicações fotocatalíticas buscam modificações estruturais como alternativa para alcançar níveis de excitação eletrônica mais acessíveis, sendo encontrado trabalhos utilizando o ZrO_2 em suporte com o TiO_2 ^[90,171] ou em dopagens,^[172,173] por exemplo. Utilizando a ferramenta de busca por trabalhos científicos Web of Science, em pesquisa realizada em junho de 2019, foram encontrados 247 resultados para a pesquisa envolvendo as palavras-chave “ ZrO_2 ” e “Photocatalysis”, no entanto, entre esses artigos poucos (< 9) utilizam o ZrO_2 puro como fotocatalisador (mesmo que em comparativos com outros óxidos). Karunakaran *et al.*, utilizaram lâmpadas de mercúrio de 6 w comprimento de onda de 365 e 254 nm (UV) em testes utilizando o ZrO_2 comercial como fotocatalisador para a fotooxidação da anilina (em etanol) e destaca a maior eficiência fotocatalítica da zircônia na formação de azobenzeno (722 μM) após irradiação (10 min) com lâmpada UV de 254 nm, comparado à outros óxidos avaliados como TiO_2 (72 μM).^[174] Jiang *et al.*, comparam a atividade fotocatalítica do ZrO_2 (obtido pelo método sol-gel com gap 4,1 eV), nanotubos de ZrO_2 (obtidos por

eletrólise do Zr, 4,1 eV) e nanotubos de TiO_2 (3,2 eV) na fotodegradação do corante metilorange (16 mg.L^{-1}) após irradiação UV (utilizando lâmpada germicida de 30 W) em até 240 min, relatando a baixa atividade das partículas de ZrO_2 obtidas por sol-gel e a elevada atividade dos nanotubos de ZrO_2 (ligeiramente maior que os nanotubos de TiO_2), atingindo 94,5% de degradação após 240 min de irradiação UV.^[82] Shinde *et al.*, relatam a atividade fotocatalítica de nanopartículas de ZrO_2 (4,9 eV) obtidas pelo método hidrotermal assistido por microondas, na fotodegradação dos corantes azul de metileno e metilorange com irradiação UV por até 240 min, atingindo 91 e 69% de degradação com os respectivos corantes.^[175]

1.3 OBJETIVO GERAL

Esta tese tem como objetivo sintetizar a zircônia com diferentes estruturas utilizando o método Pechini modificado e utilizá-la em diferentes aplicações, como na catálise da reação de transesterificação do óleo de soja (para obtenção de biodiesel) e na adsorção de corantes para o tratamento de águas e formação de pigmentos. Além disso, este trabalho também tem a finalidade de avaliar a influência da camada intermediária, composta por ZrO_2 , como camada apassivadora, para posterior avaliação da atividade fotocatalítica do sistema *core@shell* magnético $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2@\text{TiO}_2$ para a degradação corantes orgânicos.

CAPÍTULO II

Síntese, caracterização e aplicação do ZrO_2 e dos sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$

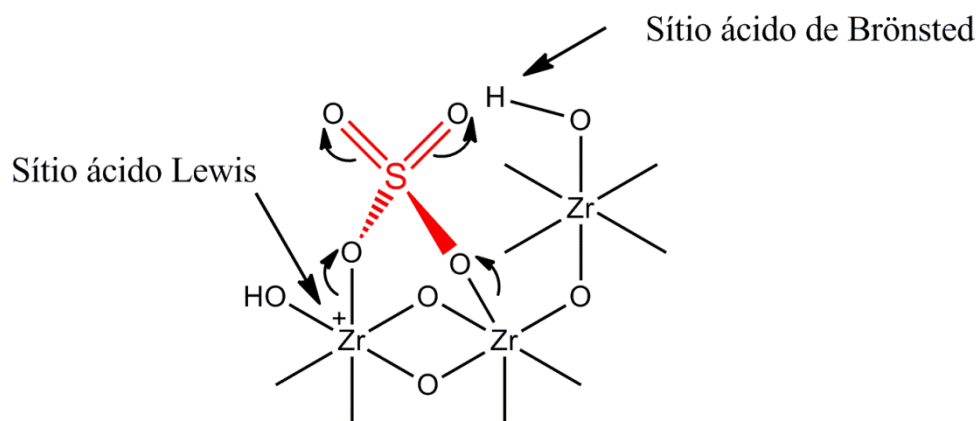
Capítulo II: Síntese, caracterização e aplicação do ZrO_2 e dos sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$

2.1 Introdução

A organização e estabilidade das estruturas da zircônia estão diretamente relacionadas com as condições e metodologias adotadas para a síntese desse óxido. Utilizando normalmente temperaturas elevadas, métodos convencionais de síntese, como o método do estado sólido, baseados principalmente no fornecimento de energia em forma de calor, tem mostrado a estabilidade e cristalização da fase monoclinica em temperaturas de até 1170°C , alcançando a transição das fases monoclinica-tetragonal e tetragonal-cúbica em temperaturas mais altas.^[83,84] No entanto, outras técnicas de síntese, com destaque para os processos em via úmida, se destacam com a cristalização de outras fases empregando temperaturas mais baixas.^[101–103] Alguns estudos relatam a cristalização da fase tetragonal aplicando menor temperatura de síntese, comparada às empregadas nos métodos convencionais, sendo atribuído à menor energia livre de superfície com formação de partículas menores (nano ou micrométricas). Também é relatada a transição das fases tetragonal-monoclinica com o aumento do tamanho de partícula, observado após calcinação com temperaturas mais elevadas.^[109,110]

As modificações estruturais com a finalidade de otimizar as propriedades da zircônia elevaram o potencial desse material em diversas aplicações. Um número crescente de estudos vem destacando a atividade catalítica da zircônia, alcançada principalmente em sistemas dopados ou suportados.^[96,97] O ZrO_2 sulfatado é considerado um sólido superácido, inicialmente utilizado no craqueamento e isomerização de hidrocarbonetos em fase gasosa.^[176] Atualmente, o forte caráter ácido desse material tem sido explorado em aplicações catalíticas de processos químicos na fase líquida, como a esterificação de ácidos graxos livres e transesterificação de triglicerídeos,^[42–46] alquilação de Friedel-Craft^[177,178] e isomerização de alcanos.^[179,180] O aumento da acidez ocorre devido à deposição de íons sulfato, promovendo a formação de sítios ácidos de Brønsted, sendo os cátions H^+ provenientes de moléculas de água adsorvida. O efeito indutor exercido pelo ânion sulfato torna o íon metálico deficiente em elétrons, formando também os sítios ácidos de Lewis na superfície do material.^[181] Os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis são ilustrado na Figura 12 com os mecanismos propostos por Lin *et al.* (2017)^[182] e Liu *et al.* (2016).^[183]

Figura 12. Mecanismos de formação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis com a sulfatação da zircônia.



Outra forma de ampliar a aplicação e aperfeiçoar as propriedades dos materiais é o uso de morfologias do tipo *core@shell*. A versatilidade é o principal benefício desses sistemas, que possuem normalmente a finalidade de unir as propriedades exclusivas de diferentes materiais e estruturas.^[123] A mobilidade proporcionada aos materiais semicondutores em sistemas *core@shell* magnéticos pode facilitar a remoção de catalisadores do meio reacional, facilitando a purificação dos produtos com maior eficiência na separação das fases.^[46,47,124,125] Nesse sentido, um dos aspectos abordados nesse capítulo foi a obtenção e o uso do sistema *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ sulfatado como catalisador magnético para a reação de transesterificação de triglicerídeo para obtenção de biodiesel.

2.1.1 Mecanismo ácido de síntese do biodiesel

Conforme descrito no capítulo I (Seção 1.1), a zircônia sulfatada é um catalisador conhecido na síntese do biodiesel.^[42-46] Entretanto, o uso de sistemas *core@shell* magnéticos nessa aplicação catalítica não é tão disseminado. Os poucos artigos encontrados em pesquisa no “Web of Science” (< 40), envolvendo sistemas *core@shell* magnéticos e a produção de biodiesel, continuam explorando as propriedades ácidas e básicas dos materiais,^[184,185] como reportado por Ghalandari *et al.*, destacando a alta conversão em ésteres etílicos com a transesterificação do óleo de canola catalisada pelo sistema *core@shell* com core mesoporoso composto por Al₂O₃ coberto por KOH suportado em Fe₂O₃ compondo o sistema descrito como KOH/Fe₂O₃@gamma-Al₂O₃.^[184] Destacando a catálise ácida, Teo *et al.*, utilizam o

sistema *core@shell* descrito como $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como catalisador na reação de transesterificação do óleo bruto do pinhão manso (*Jatropha curcas*), destacando a conversão de 94% em ésteres metílicos.^[185]

Durante a reação de obtenção do biodiesel, foi considerado o mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida, descrito a seguir, sendo os triglicerídeos ligados aos sítios ácidos os possíveis intermediários de reação.

Para melhor compreensão da ação desses catalisadores, geralmente é apresentado um mecanismo associado aos ácidos de Lewis em reações de transesterificação, conforme ilustrado na Figura 10. Inicialmente ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do catalisador e a interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, promovendo a diminuição da densidade eletrônica no carbono carbonílico e favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila da molécula do álcool utilizado, formando um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina ou regenera a molécula de álcool e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador se torna novamente livre para participar dos próximos ciclos catalíticos.^[29,149]

2.2 Objetivos

Sintetizar o ZrO_2 e os sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ pelo método Pechini modificado, estudar as estruturas e propriedades dos produtos obtidos, além de avaliar a influência da sulfatação desses materiais testados como catalisadores na reação de transesterificação etílica do óleo de soja para produção de biodiesel.

2.2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da temperatura de síntese na estrutura do ZrO_2 e dos sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$;
- Otimizar a metodologia de sulfatação desses materiais;

- Caracterizar as amostras de zircônia sintetizadas e identificar a formação dos sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ e dos materiais sulfatados;
- Comparar a eficiência catalítica dos materiais puros (ZrO₂ e (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂) e sulfatados (ZrO₂-SO₄ e (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂-SO₄);
- Otimizar as condições para a reação de transesterificação utilizando os materiais sintetizados como catalisadores.
- Quantificar a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos;

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Síntese e experimentos:

Na Tabela 6 são apresentados os reagentes utilizados na síntese do ZrO₂, dos sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂, dos materiais sulfatados e no teste catalítico para obtenção do biodiesel.

Tabela 6. Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação dos materiais.

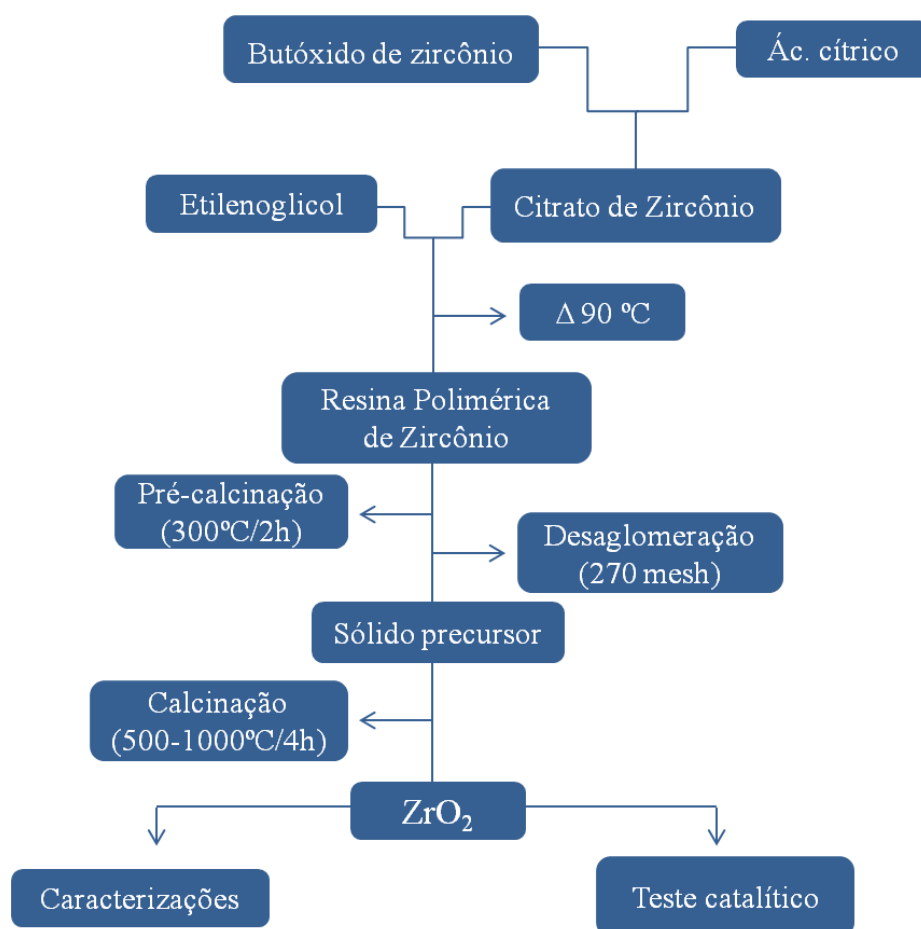
| Reagentes | Fórmula Química | Fabricante | Pureza (%) |
|------------------------|---|-----------------|------------|
| Butóxido de zircônio | C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Zr | Sigma Aldrich | 80 |
| Ácido cítrico | C ₆ H ₈ O ₇ | Cargill | 99,5 |
| Etileno glicol | C ₂ H ₆ O ₂ | Química Moderna | 99,5 |
| Ferrita de Co e Mn | (CoMn)Fe ₂ O ₄ | Nanum | 98,7 |
| Álcool etílico | C ₂ H ₆ O | Vetec | 99,8 |
| Óleo de soja comercial | | Liza | - |

2.3.2 Síntese do ZrO₂

Para a síntese do ZrO₂ foi utilizado o método Pechini, formando inicialmente o citrato de zircônio, utilizando o butóxido de zircônio (IV) como precursor e ácido cítrico anidro como agente quelante, com razão molar de 1:3 respectivamente (Figura 13). Após dissolver completamente o ácido cítrico em água destilada, o butóxido de zircônio foi adicionado à solução, sob agitação constante (500 RPM) e temperatura de 70 °C. Depois da completa adição e dissolução (\approx 6 h), algumas partículas hidrolisadas foram

separadas por centrifugação e removidas da suspensão. Em seguida foi realizada análise gravimétrica do citrato formado, para a determinação da concentração de zircônio (Zr). A partir do citrato de zircônio formado, foi adicionada quantidade estequiométrica do diálcool etileno glicol, elevando a temperatura a 90 °C para a polimerização do sistema e obtenção de uma resina polimérica. A relação entre as quantidades de ácido cítrico/etileno glicol corresponde a 60/40% em massa.

Figura 13. Fluxograma da síntese do ZrO_2 pelo método Pechini modificado.



A resina polimérica de zircônio foi submetida a um processo de solidificação, com o aquecimento a 300°C por 2 h em mufla (10°C/min), obtendo um material carbonizado. Em seguida, esse material sólido obtido foi desaglomerado e “peneirado” a 270 mesh. Com o objetivo de estudar a resistência térmica e observar a(s) fase(s) obtida(s) com variação da temperatura de síntese, algumas porções do pó obtido após desaglomeração foram submetidas a diferentes temperaturas de calcinação (500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C), com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 4 h, para eliminação do carbono e obtenção de óxidos puros, seguindo com a caracterização e aplicações das amostras.

2.3.3 Síntese do sistema (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂

Para esse material foi fixada a proporção de 90 % de dióxido de zircônio e 10 % de ferrita de cobalto e manganês, em massa, considerando otimização previamente realizada.^[186] Quantidade estequiométrica da ferrita ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂) nanoparticulada comercial (≈ 20 nm) foi adicionada à resina polimérica de zircônio, previamente sintetizada. Após a adição, a mistura foi submetida a um sistema de aquecimento com agitação (90 °C e 350 RPM), para a evaporação do solvente (água) e formação de uma resina homogênea e com maior viscosidade, com a finalidade de manter as partículas sólidas de ferrita em suspensão e dispersas em toda a resina. Posteriormente foi efetuado o processo de secagem/solidificação, com aquecimento a 350 °C/1 h, em mufla, e desaglomeração a 270 mesh (com almofariz e pistilo, não havendo moagem). O pó obtido desse processo foi calcinado em diferentes temperaturas (500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C) com a finalidade de avaliar a influência do sistema *core@shell* no comportamento térmico e estrutural da zircônia, comparado ao ZrO₂ obtido nas mesmas condições de temperatura, buscando também encontrar condições de síntese para obtenção de estrutura que contribua para melhores rendimentos nas aplicações. O método de síntese empregado foi denominado Pechini modificado devido à adição do pó nanométrico da ferrita de cobalto e manganês à resina polimérica de zircônio. Cada material sintetizado foi submetido às caracterizações e também avaliado como catalisador para reação de transesterificação na obtenção de biodiesel.

2.3.4 Sulfatação (SO₄²⁻)

Com o objetivo da formação de catalisadores superácidos, muitos estudos têm investido em métodos de sulfatação para o enriquecimento catalítico por essa propriedade.^[42-46] A sulfatação consiste basicamente na deposição de íons SO₄²⁻ na superfície do material em questão. Com metodologias consistindo basicamente na reação entre o material sólido e algum precursor de íons sulfato, como H₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄. Normalmente a suspensão envolvendo o sólido e a solução contendo o precursor de íons sulfato, é submetida a leve aquecimento (50-70°C) contribuindo para a deposição dos íons SO₄²⁻. No presente trabalho, foi utilizado o ácido sulfúrico como precursor para a sulfatação dos materiais compostos por zircônia (ZrO₂ pura e o sistema *core@shell* CoMnFe₂O₄@ZrO₂) obtidos em diferentes temperaturas de calcinação (600 e 1000 °C).

Foi utilizada a proporção de 30 mL/g para a suspensão composta pela solução ácida e o material sólido, avaliando a influência da concentração do H_2SO_4 em solução aquosa (1 e 0,5 mol.L⁻¹), devidamente padronizada, na eficiência da sulfatação. A suspensão foi mantida a 70 °C sob agitação (350 RPM) por 1 h, em seguida a amostra foi seca em mufla a 200 °C/4 h e desaglomerada a 270 mesh. Devido à obtenção de materiais muito higroscópicos (observado principalmente nos produtos das reações com maior concentração de H_2SO_4 e nos sistemas *core@shell* após sulfatação),^[154] apresentando dificuldade nos processos de secagem e desaglomeração, além de adotar preferencialmente concentrações mais baixas da solução de H_2SO_4 (0,5 M), foi avaliado o comportamento das amostras submetidas à segunda calcinação (dessa vez a 500 °C/4 h), após tentativa de secagem e desaglomeração, verificando a possível permanência dos íons sulfato nessas condições, além das propriedades magnéticas dos sistemas *core@shell*.

2.4 Caracterização dos materiais

As caracterizações empregadas no presente trabalho têm como objetivo identificar a formação dos materiais sintetizados em suas respectivas fases de acordo com as modificações provocadas pelas diferentes formas de preparo descritas acima. Cada tópico abaixo define as condições de análises utilizadas para cada amostra.

2.4.1 Difração de raios – X

As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X com o objetivo de avaliar a cristalização e organização estrutural a longo alcance dos materiais sintetizados. Para as análises dos materiais foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, operando com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm). Foram realizadas varreduras no intervalo de 10 – 80°, com passo de 0,02° e velocidade de 2° s⁻¹. Também foi realizada análise com aquecimento *in situ* da amostra livre de carbono (ZrO_2) com a finalidade de estudar o comportamento estrutural e possíveis transições de fase em altas temperatura, fixando temperaturas de análise (temperatura ambiente e a partir de 400 a 1200°C com intervalos de 200 °C) no aquecimento e resfriamento, utilizando o acessório de câmara quente acoplado.

Para as amostras de ZrO_2 puras sintetizadas foram realizados cálculos para obtenção do tamanho do cristalito e cristalinidade relativa a partir dos planos de difração da fase predominante. Os valores de largura a meia altura foram obtidos com o programa Peak Fit, a partir da análise dos picos em 2θ de $28,2^\circ$ e $29,8^\circ$ referentes aos planos $(-1\ 1\ 1)$ da fase monoclinica e $(1\ 0\ 1)$ da fase tetragonal, respectivamente, sendo estes os de maiores intensidades para ambas as fases. O tamanho do cristalito das amostras foi calculado empregando a Equação de Scherrer (Equação 16), considerando as aproximações para o formato de partículas esféricas.^[187]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

D = tamanho do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada ($1,5406\ \text{\AA}$);

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = valor de FWHM em radianos, do pico mais intenso encontrado com

Equação 17:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

B = FWHM em rad da amostra;

b = FWHM em rad do quartzo (padrão);

Para o cálculo de cristalinidade relativa foi utilizada a metodologia de Spurr e Myres,^[188] empregando a fração em massa para determinar as porcentagens das fases monoclinica e tetragonal existentes nas amostras. Foram utilizadas duas equações base, referentes à massa da amostra e à intensidade no difratograma:

$$X_M = \frac{W_M}{W_M + W_T} \quad \text{Equação 18}$$

e,

$$\frac{W_M}{W_T} = K \frac{I_M}{I_T} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

X_M – Fração de massa da fase monoclinica;

W_M – Massa de Monoclínico;

W_T – Massa de Tetragonal;

K – Constante de concentração (0,79);

I_M – Intensidade do pico (-1 1 1) no difratograma correspondente a fase monoclinica (considerando a área integrada);

I_T – Intensidade do pico (1 0 1) no difratograma da fase tetragonal (considerando a área integrada);

A partir desta, é obtida a Equação 20, proposta para a fase monoclinica:

$$X_M = \frac{1}{1 + \left(\frac{I_T}{K \times I_M} \right)} \quad \text{Equação 20}$$

Com base nessas equações foram obtidos os valores de porcentagem para cada fase observada nas amostras.

2.4.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Para as análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível dos catalisadores sintetizados, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2550. Nos ensaios foi empregando o sistema de reflectância difusa com o modo ISR (acessório de integração esférica) usando o córundum como padrão de referência e variação do comprimento de onda λ de 190 a 900 nm. Para o cálculo da energia de *band gap* dos materiais foi utilizado o método de Wood e Tauc,^[189] convertendo o comprimento de onda (λ) em energia (eV).

2.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho modelo IRPrestige-21 da marca SHIMADZU utilizando Beam Splitter de KBr e detector Standard. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (grau espectroscópico) aplicando a razão KBr:Amostra de 100:1 mg, respectivamente, e

prensadas a 60 KN para formação de pastilha com 1 cm de diâmetro e 1 mm de espessura. As pastilhas confeccionadas foram submetidas à análise por transmitância do feixe de infravermelho, delimitando a região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 20 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . Apenas os catalisadores foram avaliados com esta técnica, com a finalidade de observar a eficiência das calcinações monitorando a eliminação do carbono, comprovar a sulfatação dos materiais observando a formação das bandas características das ligações do íon SO_4^{2-} entre 1300 e 900 cm^{-1} e verificar alterações do espectro com as possíveis transições de fases do ZrO_2 .

2.4.4 Espectroscopia Raman

As análises de Espectroscopia por emissão Raman foram realizadas com auxílio de um espectrômetro Raman confocal inViaTM Renishaw com microscópio acoplado, usando laser de íons argônio de 514 nm (verde). O uso dessa técnica para a análise dos catalisadores sintetizados tem o objetivo de avaliar o comportamento estrutural das amostras a curto alcance, identificar os modos vibracionais ativos, relacioná-los à fase cristalina correspondente e compará-las às fases identificadas com os planos preferenciais de orientação observados com a técnica de difração de raios-X.

2.4.5 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os ensaios de Fluorescência de raios-X foram realizados em espectrômetro Shimadzu modelo XRF – 1800. O preparo das amostras para essa análise consiste na confecção de pastilhas com dimensões aproximadas de 3 cm de diâmetro e 2 mm de espessura contendo cerca de 2 g da amostra devidamente seca. Com a técnica de FRX é possível identificar e quantificar a composição dos materiais, de grande relevância para a identificação de materiais mistos como os sistemas *core@shell*. Para essa técnica apenas o material $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ foi analisado, com o objetivo de avaliar a razão em massa fixa de 90 % para zircônia compondo o shell.

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da superfície e da morfologia das amostras da zircônia pura foi realizada com microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Leo 1430 na voltagem de 15 kV. Para a análise foram preparadas suspensões das amostras em álcool isopropílico, dispersadas em ultrassom por 5 min, seguindo com a coleta de

pequena alíquota e deposição de uma gota em substrato de vidro. Após secagem foi realizada a análise.

2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com mapeamento

Para a obtenção das imagens de microscopia do sistema *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂, inicialmente foram preparadas dispersões dos pós em acetona com ultrassom e uma pequena alíquota (gota) foi retirada e depositada sobre substrato de silício, fixado com fita adesiva dupla face de carbono sobre o porta-amostra e revestida com filme fino de ouro para melhorar a condutividade. Os espectros de EDS e as imagens de MEV-EC com mapeamento foram realizadas a 25 kV e tamanho de spot 5,5 para análises pontuais, utilizando microscópio Ametek, modelo HX-1001 (detector Apollo X-SDD).

2.4.8 Análise Magnética

As propriedades magnéticas dos sistemas *core@shell* foram medidas com magnetômetro de amostra vibrante (VMS), Lake Shore, modelo 7410, com todos os dados adquiridos em atmosfera padrão e temperatura ambiente. A magnetização ou desmagnetização (Memu) dos materiais pode ser avaliada em função do campo magnético aplicado (H) de 15000 Oersted (=15000 Gauss) com a variação do impulso magnético, observado com as histereses magnéticas (MxH), sendo possível comprovar a existência do magnetismo em cada amostra, relacionando o seu decréscimo com a diminuição da concentração de partícula magnetizada, ou possíveis interações da ferrita alterando o seu estado de oxidação. Os parâmetros magnéticos tais como campo coercitivo (Hc), campo remanescente (M_R) e saturação magnética (M_S) foram determinados a partir das curvas de histerese.

2.4.9 Análise de área superficial com método de BET

Após tratamento a 250 °C por 2 h em um BelprepII, da BEL, com fluxo de N_{2(g)}, as amostras sintetizadas foram analisadas em instrumento de adsorção volumétrica modelo BELSORPII, também da marca BEL JAPAN, realizando a sorção no equipamento com os gases N_{2(g)} e o padrão He, em Dewar contendo N_{2(g)}. Os cálculos para obtenção da área superficial dos fotocatalisadores foram realizados utilizando o

método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET),^[190] a partir dos dados de fisissorção de $N_{2(g)}$.

O tamanho de partícula foi calculado utilizando o método adotado por Kavan^[191] e Xie^[103] (Equação 21)^[103,191]

$$D_P = \frac{6}{S_{BET} \times \rho} \quad \text{Equação 21}$$

D_P : Tamanho de partícula;

S_{BET} : Área superficial

ρ : Densidade teórica t-ZrO₂: 6.1 g.cm⁻³ e m- ZrO₂: 5.83 g.cm⁻³.^[192]

2.4.10 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG) e térmicas diferenciais (DTA) da ferrita de cobalto pura (CoFe₂O₄) nanoparticulada foi realizada em analisador térmico modelo DTG-60H da SHIMADZU. Este teste foi aplicado com a finalidade de observar a estabilidade térmica desse material e também a temperatura para decomposição de algumas impurezas (material orgânico proveniente de resíduos agregados nas etapas de síntese) existentes em sua superfície. Para esta análise foram utilizados, aproximadamente, 10 mg da amostra. Essa massa foi transferida para um cadinho de platina, realizando o ensaio com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético com elevação da temperatura ambiente até 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A análise da zircônia pura calcinada a 600°C (praticamente livre de carbono) foi realizada com analisador térmico modelo Stanton-Redcroft STA-780 sob atmosfera de oxigênio. Nesse ensaio 20 mg da amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

2.4.11 Ponto de carga zero (PCZ)

A análise do ponto de carga zero foi realizada para a ferrita de cobalto e manganês nanoparticulada ((CoMn)Fe₂O₄) com a finalidade de estudar o comportamento desse material quando adicionado à resina polimérica de zircônio. Para essa análise, soluções salinas de NaCl (0,1 M) foram preparadas em diferentes valores de pH (2 a 12), ajustado com soluções de HCl (1 M) e NaOH (1 M). O pH de cada

solução foi analisado em um pHmetro modelo DM-22 da DIGIMED, devidamente aferido com soluções padrões de pH 4, 7 e 12. Alíquotas de 50 mL de cada solução foram transferidas para diferentes erlenmeyers, adicionando em seguida 50 mg da amostra sólida em cada recipiente. Todos os erlenmeyers, contendo a solução e a amostra, foram colocados em uma incubadora modelo TE-420 da TECNAL, com agitação controlada em 150 RPM e temperatura ambiente ($\approx 28\text{ }^{\circ}\text{C}$). Após 24 h de agitação o pH de cada solução foi verificado novamente, observando a variação do pH de cada solução.

O ponto de carga zero é encontrado à medida que se mantém inalterada, ou seja, pH final igual ao pH inicial. Outra maneira de representar o valor do PCZ é na forma gráfica, com a variação de pH (eixo Y) versus pH inicial (eixo X). O ponto onde a curva cruza o eixo X na posição zero é o valor de pH do PCZ. Esse experimento foi realizado em duplicata, sendo observada a proximidade entre os valores de pH inicial e final.

As análises do ponto de carga zero das amostras de ZrO_2 e do sistema $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ calcinado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram realizadas por potencial Zeta. Inicialmente foi preparada uma solução de NaNO_3 (0,1 mM), utilizada para a formação da suspensão composta pela solução de NaNO_3 e o material (pó) analisado, com concentração de $0,05\text{ g.L}^{-1}$. Após 5 min em ultrassom, alíquotas de 10 mL dessa suspensão foram separadas em diferentes recipientes, seguindo com o ajuste de diferentes pHs (1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13), utilizando soluções de HNO_3 e NaOH ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$). Após 5 min em ultrassom, para evitar possíveis variações, o potencial zeta das amostras foi novamente medido (pHmetro Digimed DM-22). Em seguida, o potencial zeta de cada alíquota (com pH aferido) foi medido no equipamento Malvern/Zetasizer Nano Series a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$).^[193]

2.5 Reação de transesterificação

Para os testes catalíticos foi utilizado um reator de 300 mL do tipo autoclave modelo 4561 da marca Parr Instrument Company, com sistema de agitação mecânica, aquecimento e possibilidade de controle de pressão interna (até 200 bar) para processos como a transformação isovolumétrica. Foram utilizados processos em batelada, utilizando álcool etílico e óleo de soja com razão em mol de 12:1, respectivamente. Foram utilizados os catalisadores sólidos sintetizados (fases tetragonal e monoclinica da

ZrO₂ pura e dos sistemas *core@shell* CoMnFe₂O₄@ZrO₂) com proporção de 3% em relação à massa de óleo empregada.

De acordo com a literatura, durante a reação de transesterificação por catálise ácida, inicialmente ocorre a adsorção do triacilglicerídeo na superfície do catalisador. Dessa forma, após ativação com aquecimento a 150 °C/1 h, uma quantidade estequiométrica do catalisador foi adicionada ao volume específico de óleo de soja, mantendo essa mistura sob agitação magnética (450 RPM) por 2 h. A adsorção do álcool (catálise básica) ou dos triacilglicerídeos (catálise ácida) na superfície carregada do catalisador pode ser favorecida com a redução da temperatura, contribuindo para a formação dos intermediários de reação. Desse modo, após reação entre o catalisador (ácido) e o óleo, a mistura catalisador/óleo e os possíveis intermediários de reação formados (triglicerídeos desestabilizados com o ataque ácido), foram armazenados a frio em geladeira (≈ 4 °C) por 16 h. Posteriormente, foi acrescentada a essa mistura a quantidade estequiométrica de etanol, transferindo todos esses componentes ao reator tipo autoclave mencionado. Condições reacionais como temperatura e tempo foram otimizadas, realizando testes ainda em batelada com 1, 2 e 4 h de reação a 100, 150 e 200 °C.

Após tempo de reação e resfriamento do reator tipo autoclave, os produtos foram purificados com a separação do catalisador, da glicerina e do excesso de álcool por centrifugação (5000 RPM/10 min). Para garantir a remoção da glicerina e do excesso de álcool, foi realizada uma etapa de lavagem utilizando água destilada aquecida (50 °C), seguindo finalmente para a secagem em estufa a 100 °C/1 h e análises de viscosidade cinemática, Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas e Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C.

2.6 Caracterização dos produtos do teste catalítico

2.6.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento do líquido. É medido em função do tempo de escoamento gravitacional interno a uma vidraria capilar, sob determinada temperatura. É o produto da multiplicação do tempo (segundos) por uma constante (fator do tubo), cuja análise foi realizada de acordo com

as normas ASTM D445, utilizando banho térmico Julabo, modelo V18, a temperatura de 40 °C e viscosímetro capilar de vidro Cannon Fanske tamanho 150 para viscosidades entre 5 e 35 mm²/s. A viscosidade cinemática é calculada pela Equação 22:

$$v = C \times t \quad \text{Equação 22}$$

Em que:

v = viscosidade cinemática (mm².s⁻¹);

C = constante capilar do viscosímetro (mm².s⁻²);

t = tempo (s);

2.6.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e ¹³C)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono (RMN ¹³C) foram obtidos com o espectrômetro Bruker modelo Ascend™ 400, operando em frequência de 400 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C, com 30 mg de amostra diluída em 3 mL de clorofórmio deuterado. Os espectros de RMN ¹³C foram obtidos pela técnica APT (*Attached Proton Test*) de simplificação espectral. A sequência de pulsos empregados na execução da técnica APT tem como base a modulação por eco de spin da constante de acoplamento C-H e envolve as etapas de preparação, evolução e detecção. Por meio da sequência de pulsos aplicados é possível separar os sinais dos carbonos de acordo com o número de hidrogênio ligados, de modo que os carbonos que possuem números ímpares de hidrogênio (CH₃ e CH) são detectados em anti-fase (abaixo da linha de base) e os que possuem números pares de hidrogênio ou os carbonos não hidrogenados (CH₂ e carbonilas, por exemplo) são detectados em fase, ou seja, apresentam os sinais de ressonância não invertidos no espectro (acima da linha de base). O cálculo realizado para avaliar a conversão do óleo de soja em ésteres etílicos foi baseado na Equação 23 utilizada por Ghesti *et al.* considerando os picos integrados do espectro de RMN ¹H.^[194]

$$\%C_{EE} = 100 \frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}} \quad \text{Equação 23}$$

Em que:

$\% C_{EE}$ = Conversão percentual em ésteres etílicos;

$I_{TAG + EE}$ = área integrada dos picos sobrepostos, entre 4,1 e 4,2 atribuídos aos hidrogênios metilênicos do gliceril e hidrogênios do grupo etoxi $-OCH_2$ sobrepostos;

I_{TAG} = área integrada dos picos entre 4,25 e 4,35 atribuídas a hidrogênios metílicos do glicerol, que indicam a presença de mono, di e triacilgliceróis na amostra;

$I_{\alpha-CH_2}$ = área integrada do hidrogênio metilênico de carbonila em torno de 2,2 e 2,4 ppm.

2.6.3 Cromatografia gasosa

A concentração dos ésteres etílicos foi determinada utilizando um cromatógrafo de gás Shimadzu modelo GCMS-QP2010, com detecção por espectrometria de massa e equipado com uma coluna Durabound DB-23 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). A temperatura do injetor e do detector foram fixadas em 230 °C e a temperatura da coluna em 90 °C. O gradiente de eluição na coluna foi de 90 a 150 °C (10 °C.min⁻¹), 150 a 200 °C (2 °C.min⁻¹), 200 a 230 °C (10 °C.min⁻¹) em um tempo total de corrida de 39 min com um split de 100, utilizando He como gás transportador. Para a quantificação foi realizada curva de calibração externa utilizando o cis-9,12-octadecanoato de etila (oleico C18:2) como padrão e estimativa dos outros componentes por comparação de área dos picos.

2.7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

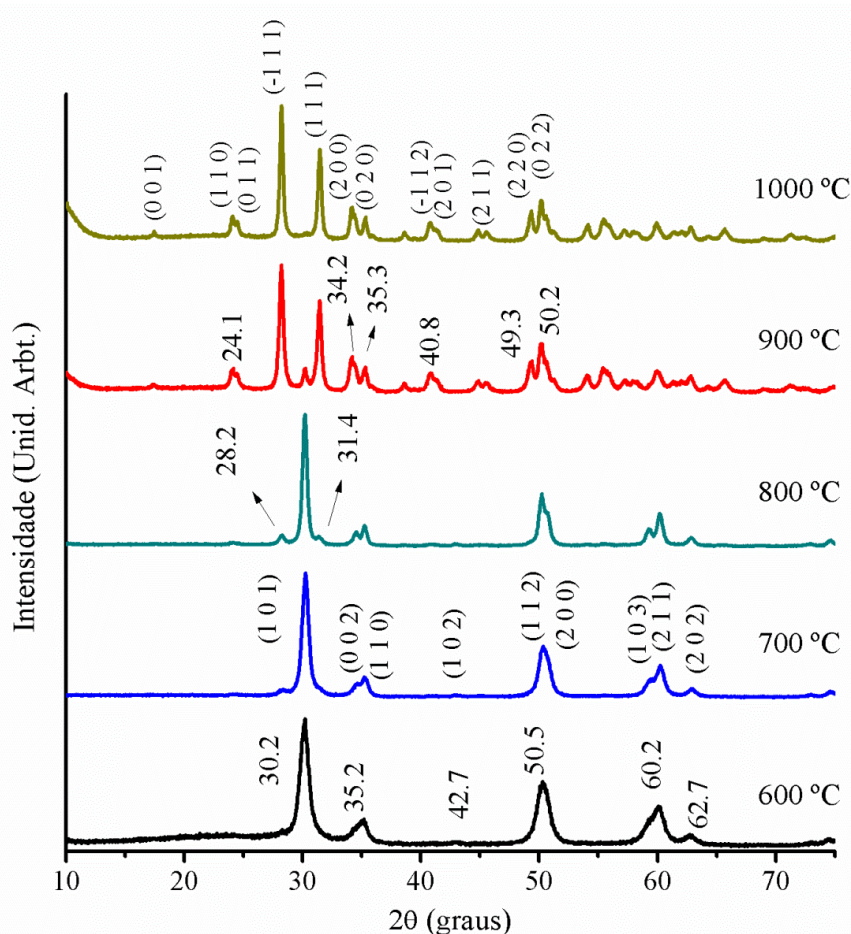
2.7.1 Dióxido de zircônio (ZrO₂)

Durante o processo de preparo das amostras, foi visualmente observada resistência na remoção do carbono proveniente do método de síntese adotado, o qual faz uso de componentes orgânicos como o ácido cítrico, usado para quelar o metal, e o etileno glicol, que tem a finalidade de polimerizar a rede de cátions quelados. Com a carbonização da resina polimérica de zircônio a 300 °C/2 h e desaglomeração do material sólido escurecido obtido, a completa remoção do carbono foi observada nas

amostras calcinadas a temperaturas acima de 600 °C. Dessa forma as amostras calcinadas a 600, 700, 800, 900 e 1000 °C receberam maior atenção neste trabalho.

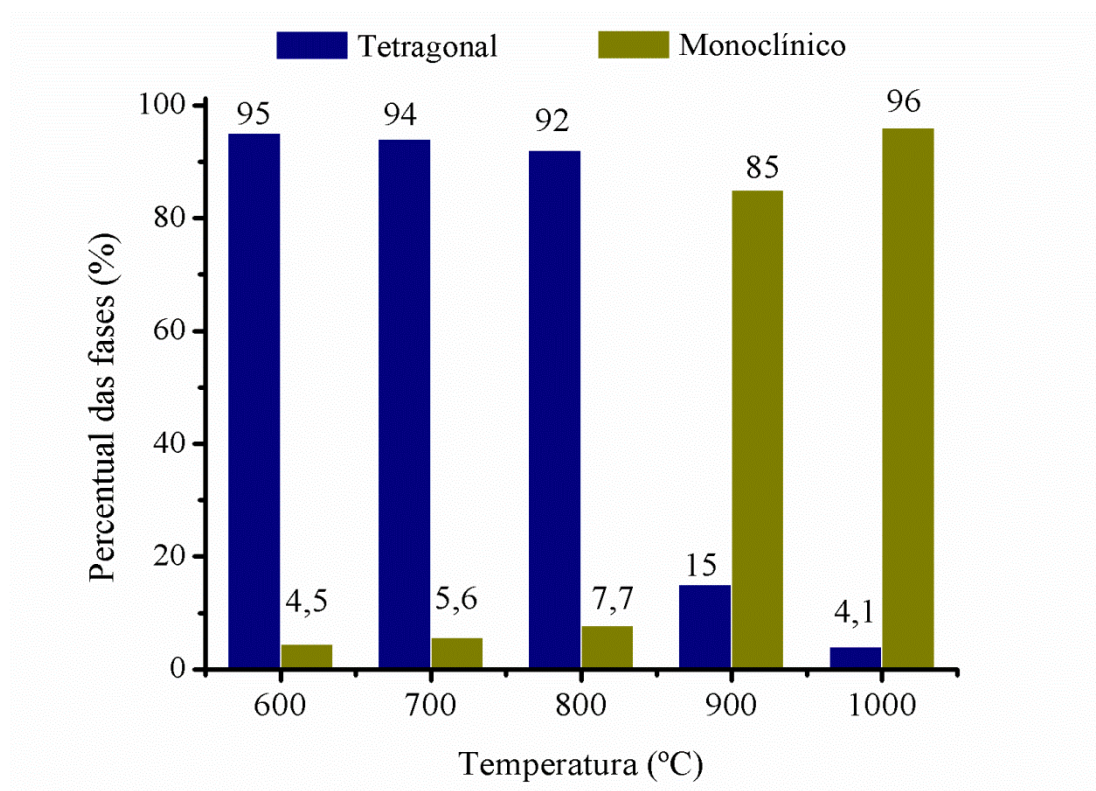
De acordo com os difratogramas de raios-X (Figura 14) foi observada a maior predominância da fase tetragonal nas amostras calcinadas a temperaturas de síntese mais baixas entre 600 e 800 °C, sendo destacados os principais picos dessa fase na região de 2θ em 30,2, 35,2, 50,5, 60,2 e 62,7 relacionados com os planos de orientação (1 0 1), (0 0 2), (1 1 0), (1 1 2) e (2 1 1) respectivamente, de acordo com a ficha ICDD 88-1007. Nas amostras calcinadas a 900 e 1000 °C ocorre a diminuição da intensidade desses sinais, surgindo como majoritário os picos em 28,2° e 31,4°, atribuídos aos principais planos de orientação da fase Monoclínica (-1 1 1) e (1 1 1), respectivamente (ICDD 88-2390). Esses sinais também são identificados como picos secundários nos difratogramas das amostras com predominância de fase tetragonal, sendo estes picos os de melhor identificação pelo fato de não haver sobreposição aos demais picos da fase Tetragonal.^[195–197]

Figura 14. DRX das amostras de ZrO_2 em diferentes temperaturas de calcinação.



A cristalinidade relativa foi calculada com base na intensidade dos picos observados nos difratogramas.^[188] A Figura 15 ilustra um gráfico com percentual das fases para cada tratamento térmico realizado resultando nas diferentes amostras. Com a quantificação das fases dos materiais é observada pequena quantidade da fase monoclinica nas amostras com temperatura de calcinação entre 600 e 800 °C, considerando essa fase como secundária para essas amostras. O aumento significativo do percentual da fase monoclinica foi observado nas amostras calcinadas com temperaturas acima de 900 °C, sendo obtido maior percentual da fase monoclinica com tratamento térmico a 1000 °C.

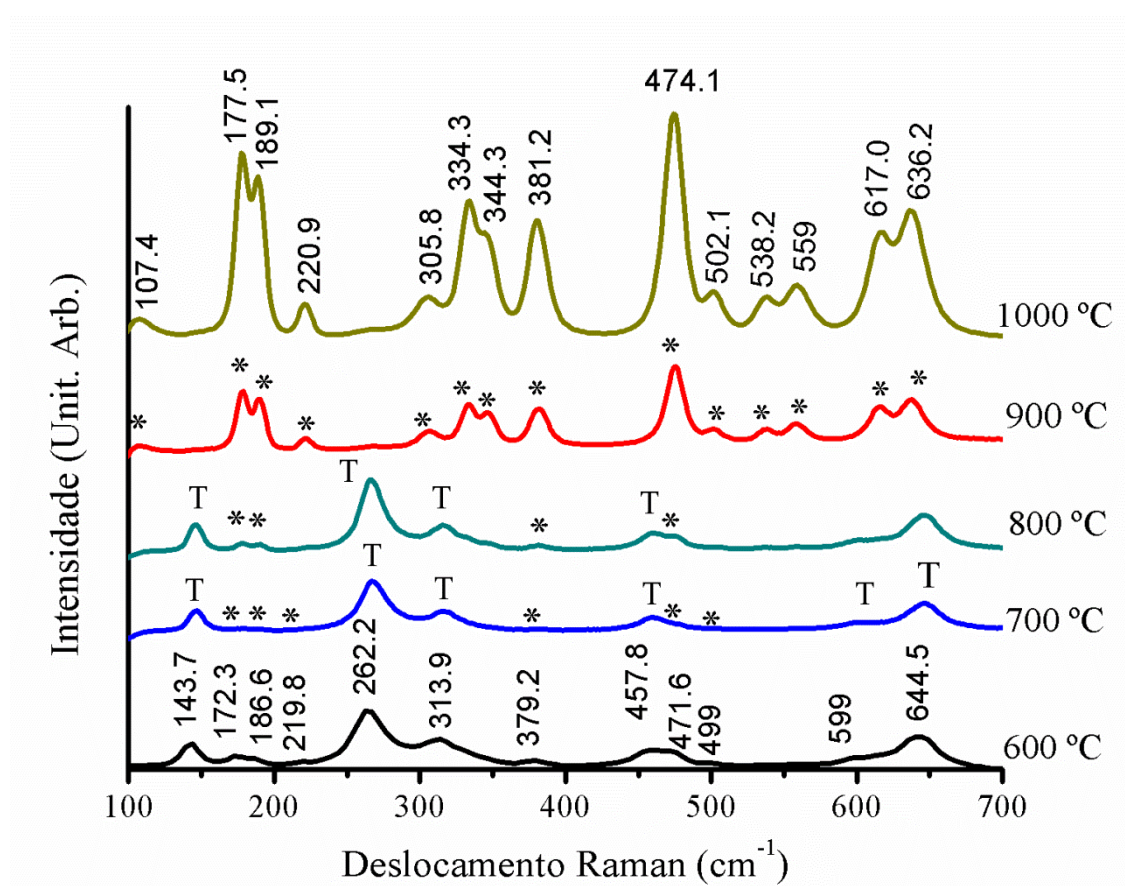
Figura 15. Cristalinidade relativa das amostras de ZrO_2 submetidas a tratamento térmico.



A espectroscopia Raman também foi utilizada para identificar a transição de fases das amostras de ZrO_2 obtidas, analisando os espectros e relacionando os picos com os modos vibracionais ativos. De acordo com o espectro Raman da Figura 16 as amostras calcinadas entre 600 e 800°C tem predominância da fase tetragonal de acordo com os picos em 144, 262, 314, 458, 599 e 644 cm^{-1} , característicos dessa fase, relacionados aos modos E_g , A_{1g} , B_{1g} , E_g , B_{1g} e E_g , respectivamente,^[198,199] o que corrobora com os resultados observados de DRX. Nos espectros dessas mesmas

amostras também são observados picos de baixa intensidade em regiões características da fase monoclinica. Esses picos são mais intensos nos espectros das amostras calcinadas a 900 e 1000 °C, confirmando a maior concentração da fase monoclinica nessas amostras. Os 18 modos vibracionais da rede monoclinica ($9A_g + 9B_g$) são ativos na espectroscopia Raman, entre eles são destacados no espectro os principais picos considerados de média e alta intensidade nas regiões de aproximadamente 107 (A_g), 177 (A_g+B_g), 189 (A_g), 221 (B_g), 306 (A_g), 334 (B_g), 344 (A_g), 381 (B_g), 474 (A_g), 502 (B_g), 538 (B_g), 559 (A_g), 617 (B_g) e 636 (A_g) respectivamente.^[198,200] Dessa forma, com as caracterizações estruturais realizadas com as amostras sintetizadas, foi observada a tendência de cristalização da fase monoclinica após tratamento térmico em temperaturas mais elevadas (acima de 900 °C).

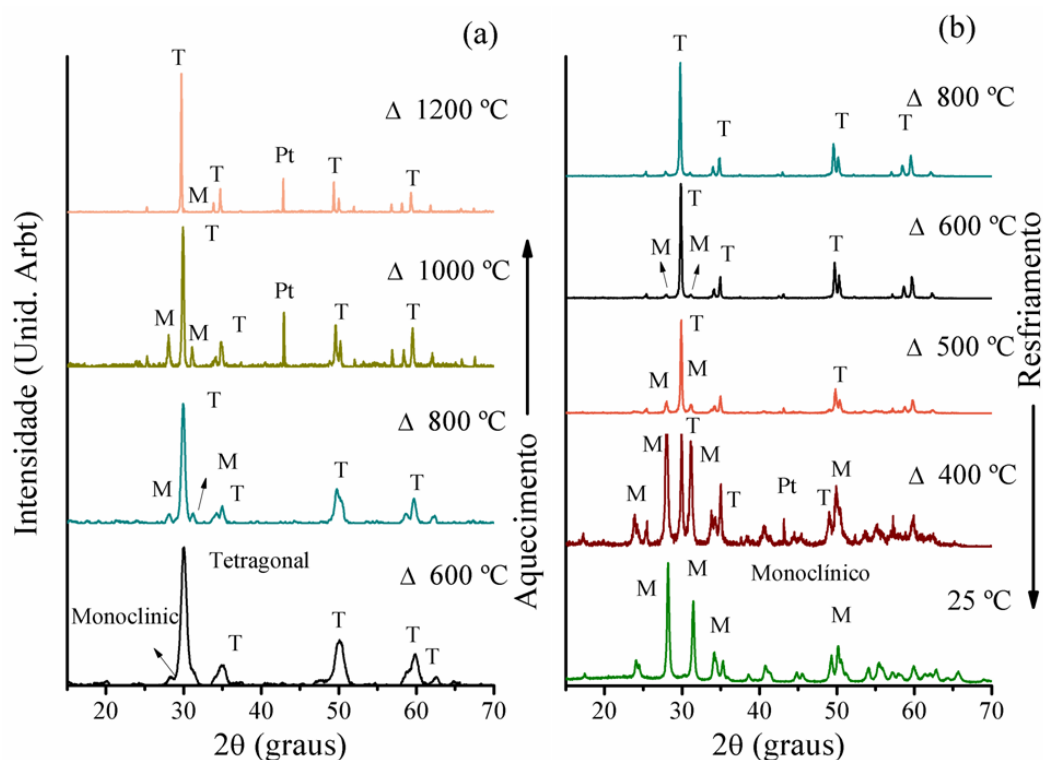
Figura 16. Espectro Raman das amostras de ZrO_2 obtidas com tratamento térmico em diferentes temperaturas. T: tetragonal e *: monoclinico.



Essa transição de fases pôde ser acompanhada pela técnica de difração de raios-X com aquecimento *in situ* (Figura 17), utilizando a amostra com menor temperatura de calcinação (havendo eliminado maior parte dos resíduos de carbono) entre as estudadas (ZrO_2 600 °C), sendo observada a permanência da fase tetragonal

como majoritária em todos os pontos de análise durante o aquecimento (600, 800, 1000 e 1200 °C). Observa-se ainda o aumento da cristalização da fase monoclinica a 1000 °C, que sofre transição para a fase tetragonal a 1170 °C, conforme indicado na literatura,^[77,78] de modo que a 1200 °C, apenas a fase tetragonal está presente no material. A significativa transição de fases tetragonal-monoclinica (T-M) é observada com o resfriamento da amostra, conforme análise no ponto a 400 °C e a temperatura ambiente durante o decréscimo da temperatura, com o ZrO₂ cristalizando na fase monoclinica. Devido o aquecimento e a movimentação do porta-amostra durante a análise, a amostra pode ter se deslocado ocasionando interferência em alguns espectros com a formação de um pico em 42 ° atribuído a platina (ICDD 00-004-082), que constitui a composição do porta-amostra.

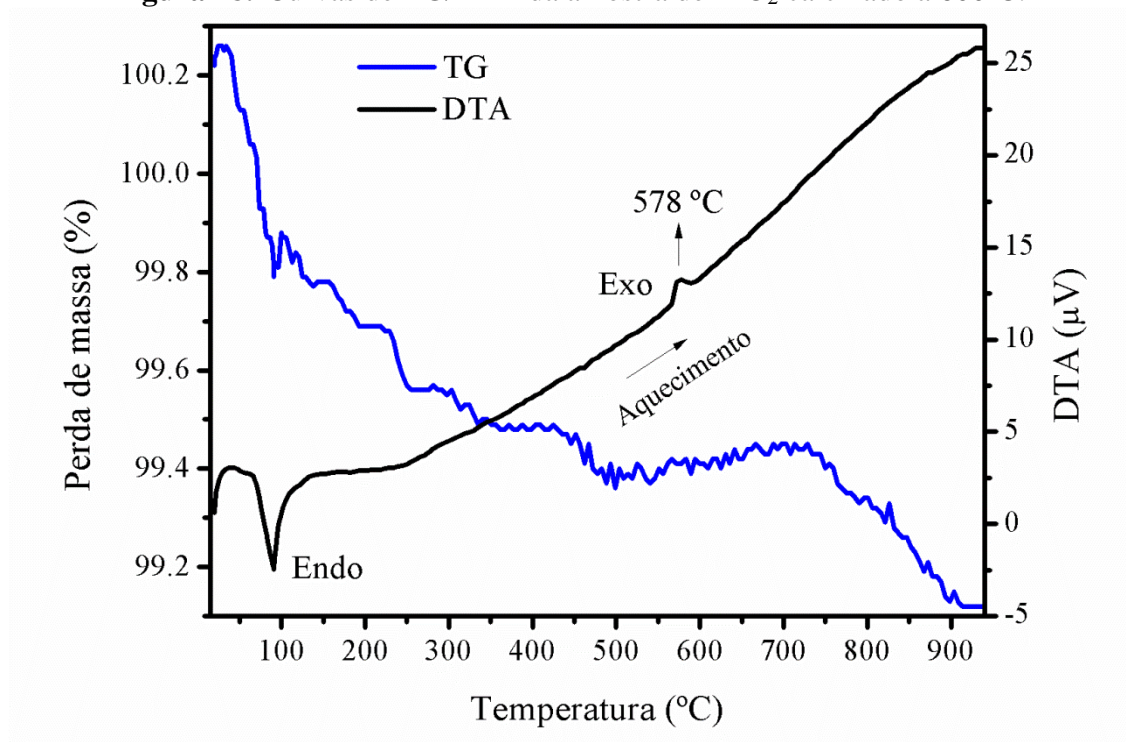
Figura 17. DRX *in situ* durante o aquecimento (a) e durante o resfriamento (b).



Com a análise termogravimétrica dessa mesma amostra livre de carbono (ZrO₂ 600 °C), ilustrada na Figura 18, são observados dois eventos na curva de análise térmica diferencial (DTA); o primeiro é classificado como endotérmico, em 100 °C, sendo associado à perda de massa e atribuído à eliminação da água e gases adsorvidos na superfície, como observado na curva de TG. Uma pequena e contínua perda de massa que se estende até aproximadamente 500 °C pode ser atribuída à eliminação de fragmentos de resíduos orgânicos que resistiram à calcinação, além de hidroxilas

adsorvidas na superfície do ZrO_2 obtido. O segundo pico na curva de DTA, observado em 578°C , é classificado como exotérmico. Por não ser acompanhado de perda de massa, é característico de deformações/distorções estruturais, que pode ser atribuída à transição das fases tetragonal-monoclínica ou à cristalização da fase monoclínica.^[201,202] A pequena perda de massa ($\approx 3\%$) observada entre 700 e 900°C , pode ser relacionada a formação de vacâncias de oxigênio ou à eliminação de carbonatos.

Figura 18. Curvas de TG/DTA da amostra de ZrO_2 calcinado a 600°C .

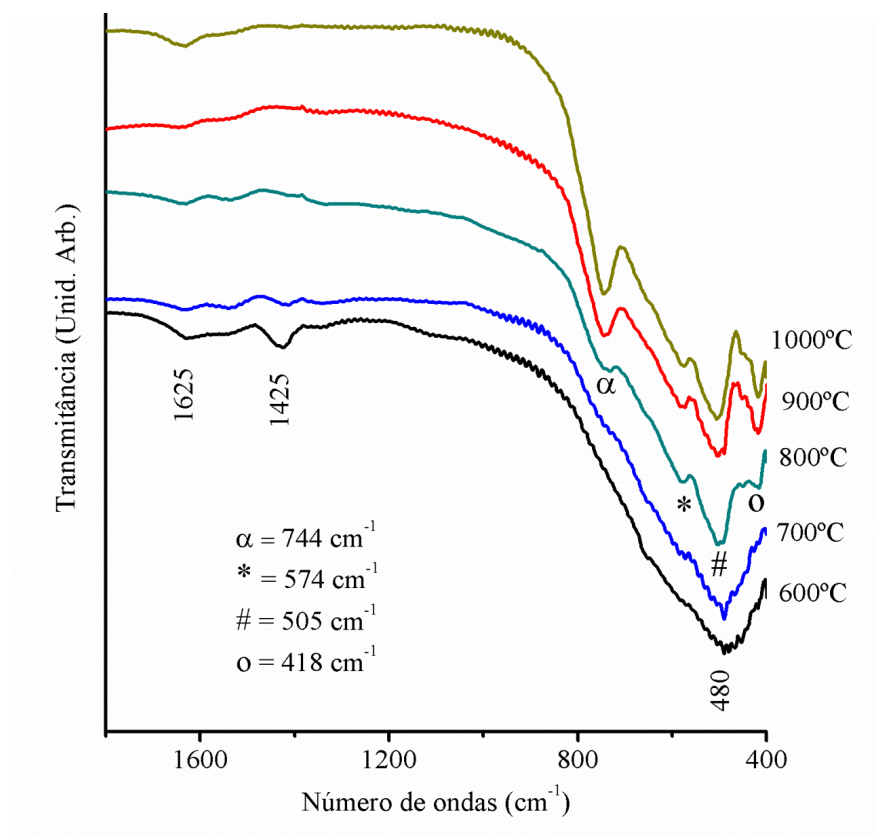


Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 19. A banda em 1625 cm^{-1} observada em diferentes amostras é atribuída à ligação O-H, indicando a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do material durante a análise. Após calcinação a 600°C , foram observadas bandas de pequena e média intensidade em 1425 cm^{-1} e em aproximadamente 1100 cm^{-1} , que podem indicar a presença de carbonato nessa amostra;^[203,204] a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} também é associada à presença de hidroxila na superfície do material.^[204] Essas duas bandas desaparecem após calcinação a 700°C por 4 h, que pode ser associada com a perda de massa ($0,3\%$) acima de 700°C observada na curva de TG. A perda de massa acima de 800°C pode estar relacionada à formação de vacâncias de oxigênio.

O espectro de infravermelho da amostra calcinada a 600°C também apresenta uma banda larga centrada em 480 cm^{-1} , que foi associada às ligações Zr-O. A maior

amplitude que essa banda abrange (900 a 400 cm^{-1}) indica a desordem a curto alcance presente nesse material. Quando a temperatura de calcinação aumenta, uma maior definição das bandas foi observada entre 800 e 400 cm^{-1} . O espectro da amostra calcinada a 700 °C apresenta uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 574 cm^{-1} , enquanto que bandas em 744 , 574 , 505 e 418 cm^{-1} foram observadas no espectro das amostras calcinadas a 800 , 900 e 1000 °C ; essas bandas foram associadas à ligação Zr-O da fase monoclinica.^[202,205,206] A banda centrada em 1625 cm^{-1} indica a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. As bandas de baixa e média intensidades em ≈ 1500 e 1425 cm^{-1} , respectivamente, observadas nas amostras calcinadas a temperaturas de até 800 °C , estão possivelmente associadas a presença de grupos acetatos de ésteres residuais, ligados ao metal pelos oxigênios, formando complexos unidentado (ligado a apenas um átomo metálico) e bidentado (ligado a um ou dois átomos de carbono pelos dois oxigênios da molécula).^[207]

Figura 19. Espectros de infravermelho das amostras de ZrO_2 obtidas em diferentes temperaturas.



As medidas de área superficial com o método de cálculo de BET aplicando as isotermas de adsorção de N_2 (Anexo 1) apresentaram redução da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação das amostras (Tabela 7). Os cálculos realizados indicaram o crescimento do tamanho do cristalito (D_c) e da partícula (D_p) com o aumento da temperatura de calcinação. Para todas as amostras, a relação D_p/D_c foi superior a 1,0, indicando que as partículas são formadas por 4 a 6 cristalitos.

Tabela 7. Dados das análises de BET e DRX com área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_p), largura a meia altura (FWHM), tamanho do cristalito da fase tetragonal (D_{CT}) e da fase monoclinica (D_{CM})

| Amostra | S_{BET} (m^2/g) | D_p (nm) | $D_{C(T)}$ (nm) | $D_{C(M)}$ (nm) | $\frac{D_p}{D_c}$ |
|-----------------------------|--------------------------|---------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| ZrO₂ 600 | 23,4 | 42 | 9 | 6 | 4,7 |
| ZrO₂ 700 | 14,2 | 69 | 12 | 11 | 5,8 |
| ZrO₂ 800 | 12,6 | 78 | 18 | 15 | 4,3 |
| ZrO₂ 900 | 10,8 | 95 | 20 | 21* | 4,5 |
| ZrO₂ 1000 | 6,5 | 159 | - | 28* | 5,7 |

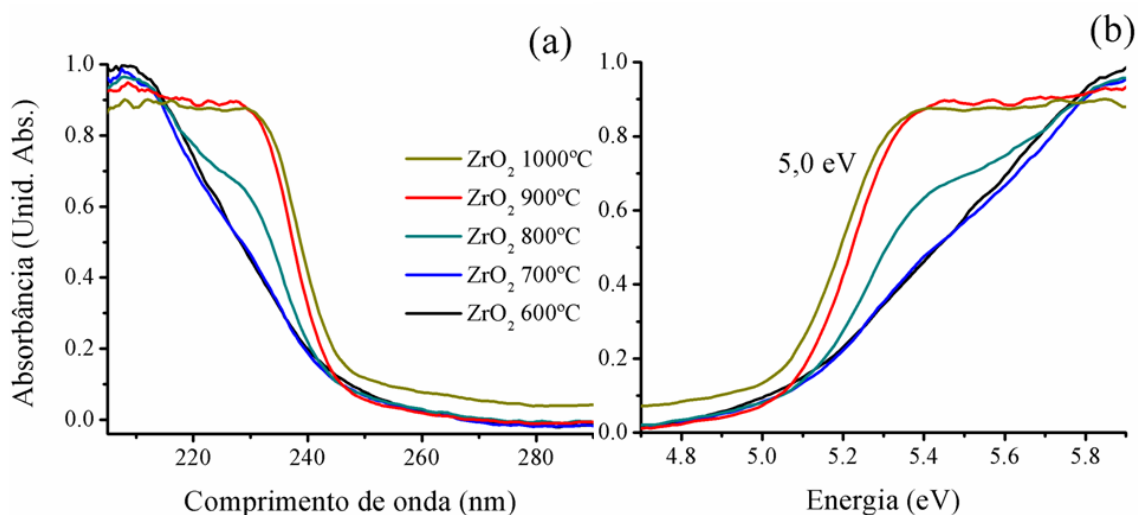
De acordo com a literatura, a cristalização da fase tetragonal em temperaturas mais baixas pode ser favorecida pela formação de partículas menores, associadas à maior energia livre de superfície.^[208] De acordo com a revisão publicada por Shukla e Seal,^[209] a transição de fases tetragonal – monoclinica ocorre quando o tamanho crítico de partícula é atingido, com a diminuição da energia livre de superfície, que também depende da temperatura de transição. De acordo com Dapiaggi *et al.*,^[210] a formação de vacâncias de oxigênio na zircônia nanocristalina é o fator responsável pela estabilização do ZrO₂ tetragonal a temperatura ambiente.

A existência de um tamanho de cristalização crítico para a estabilização da zircônia tetragonal é bastante conhecida, mas não há concordância sobre qual seria esse tamanho crítico.^[104] Diferentes valores podem ser obtidos dependendo do método de síntese, tendo em vista que diferentes graus de desordem a curto e longo alcance e diferentes quantidades de vacâncias de oxigênio podem ser obtidos. No presente trabalho, a fase tetragonal foi detectada apenas em amostras com tamanho de cristalito

abaixo de 20 nm, observando a pequena variação da quantidade de fase tetragonal até 800 °C quando o tamanho do cristalito atingiu 18 nm. A grande redução da fase tetragonal ocorreu entre 800 e 900 °C, quando o tamanho do cristalito obtido nos cálculos foi de 20 nm.

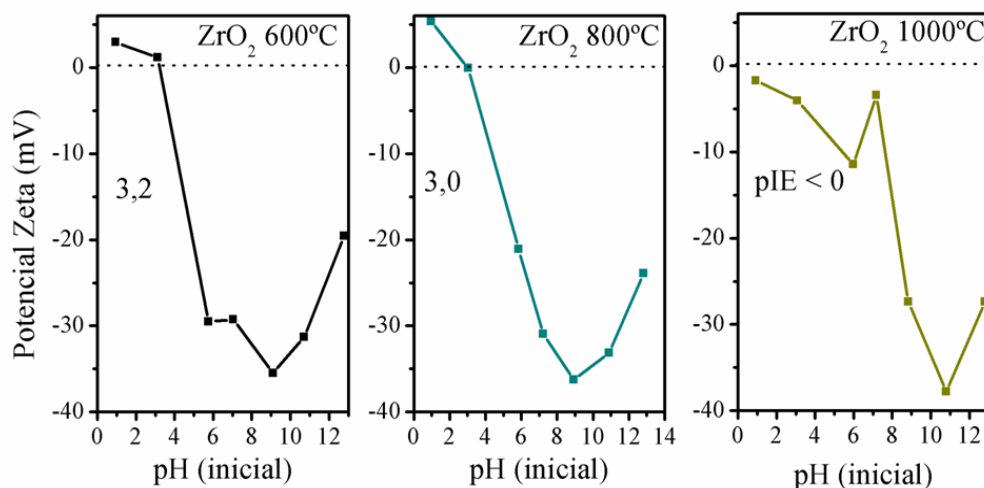
As amostras sintetizadas foram submetidas a análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com a finalidade de verificar os processos de transição eletrônica bem como determinar os valores de energia de *band gap*. Os espectros de absorção na região do UV-Visível são apresentados na Figura 20a, destacando a maior definição da curva de absorção para as amostras calcinadas a temperaturas mais altas e que apresentaram maior cristalinidade, sendo observada a diferença do comportamento entre as amostras de ZrO₂ tetragonal e monoclínico. As amostras calcinadas a 600, 700 e 800 °C ($T > M$) apresentaram absorção entre em aproximadamente 210 nm enquanto as amostras calcinadas a 900 e 1000°C ($T < M$) mantêm nível de absorção em até 230 nm e curva com perfil mais definido. Com base nas curvas dos espectros de absorção na região do UV-Visível e nos métodos de cálculo de Wood e Tauc,^[189] foram obtidos valores de energia de *band gap* em aproximadamente 5 eV para todas as amostras, destacando também o comportamento de *gap* indireto (Figura 20b). Com energia de *gap* na região do ultravioleta, as aplicações eletrônicas com as amostras sintetizadas exigem maior energia para excitação do elétron.

Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-Visível das amostras de ZrO₂



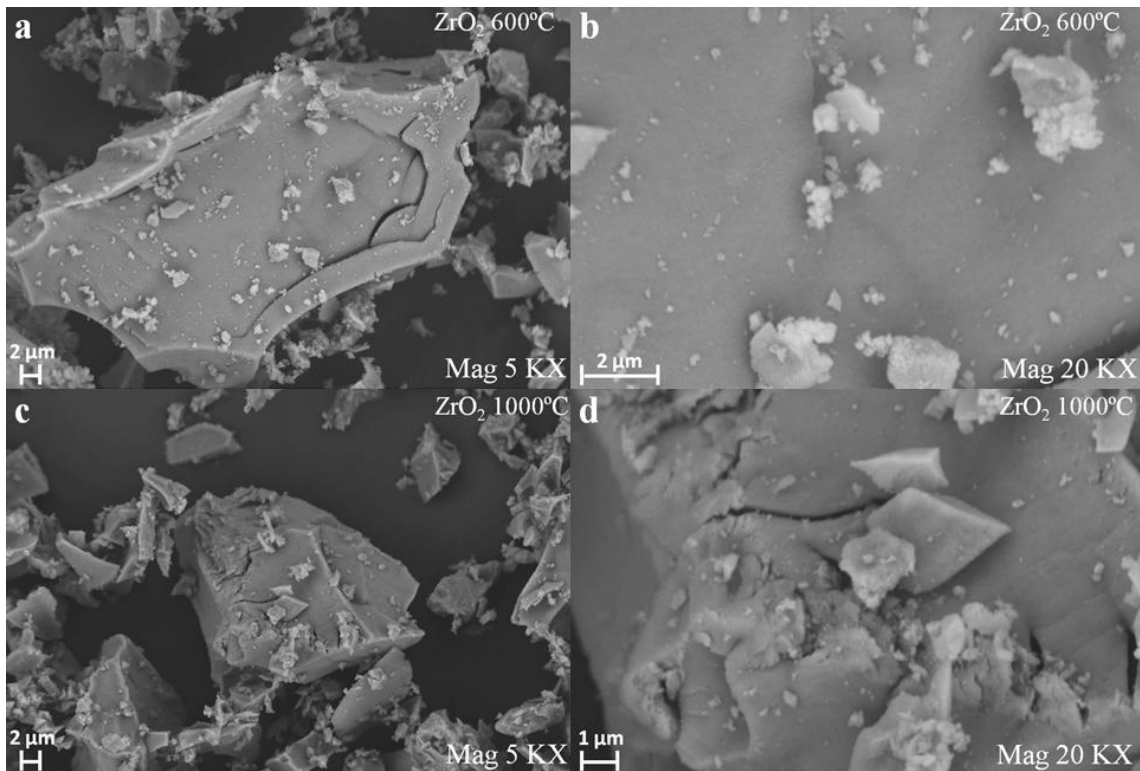
O ponto de carga zero (PCZ) medido para as amostras de ZrO_2 calcinadas a 600, 800 e 1000 °C é apresentado na Figura 21, destacando os valores de potencial isoelétrico (pIE) em 3,2, 3 e < 0, respectivamente. Em pH acima do PCZ, os materiais apresentam comportamento ácido de Lewis, adsorvendo e reduzindo a concentração de íons OH^- em solução. A deposição de íons OH^- sobre a superfície do material provoca a formação de uma camada com carga negativa. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do material assume caráter básico, adsorvendo e reduzindo a concentração de íons H^+ em solução.^[211]

Figura 21. Potencial de carga zero das amostras de ZrO_2 .



Apesar do tamanho do cristalito e da área superficial BET indicarem o aumento do tamanho de partícula, as micrografias das amostras calcinadas a 600 e 1000°C mostram perfil semelhante com ambas as morfologias heterogêneas, indicando formação desordenada não apresentando morfologia definida (Figura 22). Grandes agregados podem ser vistos, não sendo possível determinar o tamanho de partícula devido ao baixo aumento utilizado.

Figura 22. Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura do ZrO_2 calcinado a 600°C (a,b) e 1000°C (c,d) com ampliações de 5 KX e 20 KX.



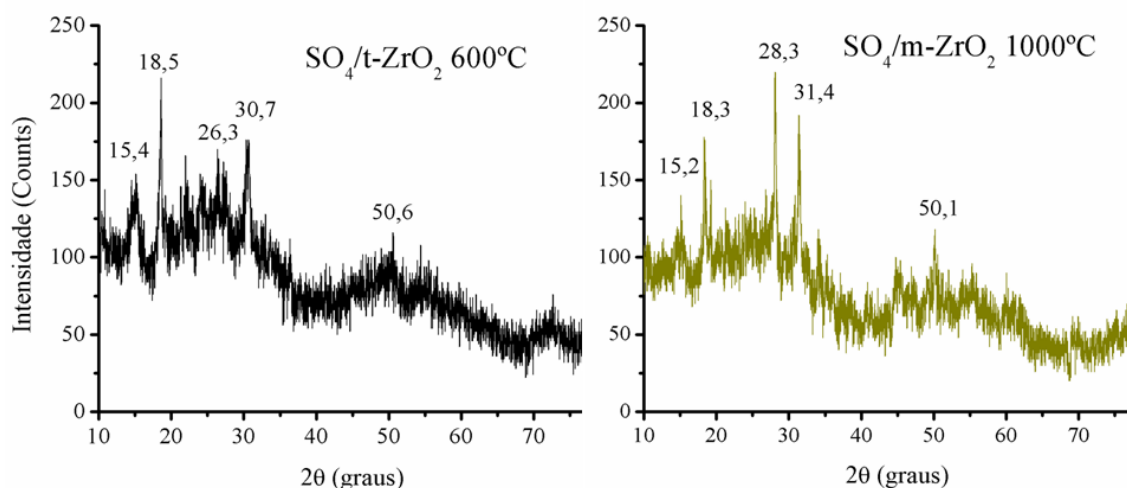
2.7.2 Zircônia sulfatada

A síntese dos materiais sulfatados ou a deposição de íons sulfatos sobre a superfície da zircônia aumenta o caráter ácido das amostras, possivelmente associado ao aumento do número de sítios ácidos, tornando a superfície positivamente carregada e elevando o caráter eletrofílico. De acordo com Noda *et al.*,^[212] a sulfatação fortalece os sítios ácidos de Lewis pelo efeito indutivo no cátion metálico, direcionando a densidade eletrônica para os átomos de oxigênio do íon sulfato. Além disso, o comportamento higroscópico do material provoca o aumento da adsorção de moléculas de água, formando sítios ácidos de Brönsted.^[212] A espectroscopia na região do infravermelho é a técnica mais utilizada para identificar a adsorção dos íons sulfato, pela formação de bandas entre 1300 e 900 cm^{-1} , que são associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação $\text{S}=\text{O}$ e simétricos da ligação $\text{S}-\text{O}$ coordenados ao Zr^{4+} .^[43,212,213]

Neste trabalho apenas duas das amostras de zircônia foram utilizadas para sulfatação, uma amostra com fase tetragonal ($\text{SO}_4/\text{t-ZrO}_2$ 600°C) e outra com fase monoclínica ($\text{SO}_4/\text{m-ZrO}_2$ 1000°C), com o objetivo de avaliar a influência das fases na

deposição dos íons sulfato. As amostras sintetizadas com a solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} apresentaram instabilidade, sendo mais higroscópicas comparadas às amostras obtidas utilizando solução com menor concentração ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Dessa forma, as análises e os testes catalíticos foram realizados com as amostras de zircônia sulfatadas em solução ácida menos concentrada. No entanto, mesmo com essa otimização da síntese, buscando a estabilidade do material obtido, os difratogramas indicaram uma amorfização das amostras sulfatadas, sendo observado muito ruído e baixa definição dos picos (Figura 23). A deformação causada na superfície da zircônia devido à desorganização dos cátions com a deposição dos íons sulfatos pode interferir na detecção dos planos de orientação, causando a redução do sinal no difratograma. Observa-se que, apesar da baixa intensidade, os picos da fase tetragonal e monoclinica são observados em $30,7^\circ$ e em $28,3^\circ$ e $31,4^\circ$, nos difratogramas das amostras calcinadas a 600°C e a 1000°C , respectivamente. Os picos em 15 e 18° , aproximadamente, são incomuns nos difratogramas das duas amostras e podem indicar a formação de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ na superfície.^[214]

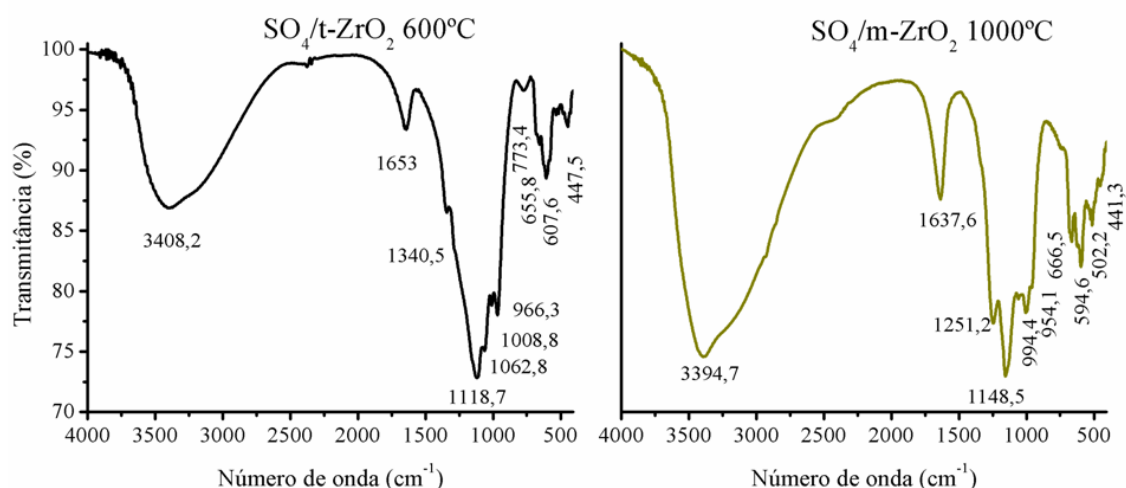
Figura 23. Difratogramas de raios-X das amostras de zircônia tetragonal (t-ZrO_2 600°C) e monoclinica (m-ZrO_2 1000°C) sulfatadas.



A presença dos íons sulfato foi confirmada pela espectroscopia na região do infravermelho das amostras após sulfatação, com a formação de bandas observadas em 1248 , 1155 , 1059 e 968 cm^{-1} , associadas às ligações entre S e O, confirmando a deposição dos ânions sulfato e, conseqüentemente, à formação da zircônia sulfatada (Figura 24). A banda em 1248 cm^{-1} foi associada ao estiramento vibracional assimétrico da ligação S=O , característica de dupla ligação covalente; a banda centrada em 1555

cm^{-1} foi associada ao estiramento simétrico da ligação S=O; e as bandas em 1059 e 1005 cm^{-1} foram associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação simples S-O, respectivamente. Quando comparado ao espectro da zircônia pura, antes da sulfatação (Figura 19), também é observada uma significativa mudança no perfil do espectro na região entre 700 e 500 cm^{-1} , que tornaram o espectro de ambas as amostras muito semelhantes, com bandas em 663, 598 e 524 cm^{-1} associadas as ligações Zr-O-Zr e Zr-OSO₃, respectivamente.^[213] Como relatado, após o processo de sulfatação, as amostras se tornaram mais higroscópicas, sendo necessário maior atenção na secagem e ativação dos materiais. O espectro de infravermelho apresenta esse comportamento com o aumento significativo das bandas em, aproximadamente 1637 e 3400 cm^{-1} , associadas à água adsorvida.

Figura 24. Espectros de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio das amostras de ZrO₂ sulfatadas.



2.7.3 Sistema core@shell

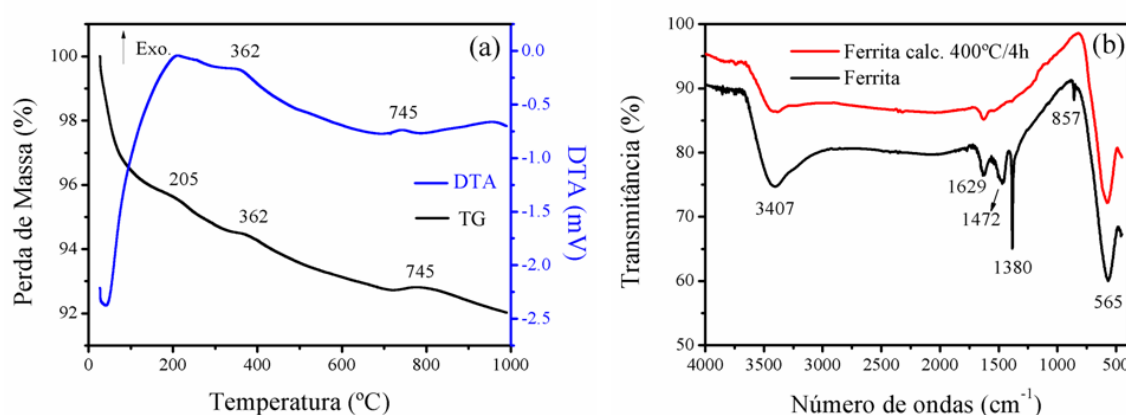
Os sistemas *core@shell* proporcionam maior versatilidade aos materiais devido às inúmeras possibilidades de combinações de composição e propriedades. Com a finalidade de obter materiais com propriedades magnéticas e com a zircônia em sua composição, foi feita a opção pelos sistemas *core@shell*, visando a formação do núcleo composto por material magnético e a(s) camada(s) composta(s) por ZrO₂.

2.7.3.1 Ferrita

A proposta de síntese do sistema *core@shell* magnético partiu da adição de nanopartículas ($\approx 20 \text{ nm}$) de ferrita (cedidas pela Nanum Nanotecnologia S/A, com

descrição OMF-01 e Lote: OMF 130424) sobre a resina polimérica de zircônio, posteriormente, realizando tratamento térmico obtendo diferentes amostras, com base nos estudos realizados para a zircônia pura. Inicialmente foi realizado um processo de purificação e caracterização da ferrita. Com a análise de termogravimétrica (TG/DTA) foi observada perda de massa equivalente a 4% entre 25 e 100 °C, associada principalmente a água adsorvida no material (Figura 25a). A curva de DTA destaca dois eventos exotérmicos em 205 e 362 °C acompanhado da contínua perda 2% de massa (100 a 400 °C), possivelmente relacionada a eliminação de resíduos da síntese. No terceiro pico destacado na curva de DTA, também exotérmico, não é observada a perda de massa, sendo associado às modificações estruturais da ferrita. Com o objetivo de eliminar os resíduos adsorvidos na ferrita, com base nos eventos observados nas curvas de TG/DTA, foi realizado tratamento térmico de 400 °C/4 h (10 °C/min) nesse material antes da aplicação na síntese do sistema *core@shell*. Os espectros de infravermelho das análises realizadas com a amostra antes e após o tratamento térmico (Figura 25b), destacam a eliminação das bandas em 1472, 1380 e 857 cm^{-1} após tratamento térmico, que são características de ligações C-O e C-C.^[192,194] É destacada também a redução das bandas centradas em 3407 e 1629 cm^{-1} , atribuídas às ligações O-H e água; além de não alterar o perfil da banda relacionada a ligação metal-oxigênio em 565 cm^{-1} , indicando a eficiência do processo de purificação com a eliminação dos resíduos agregados à ferrita.

Figura 25. Curvas de TG/DTA (a) e espectros de absorção na região do infravermelho (b) do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Tendo em vista que a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e da ferrita de manganês (MnFe_2O_4) apresentam planos de orientação idênticos, os difratogramas de ambos os materiais são semelhantes, com picos nas mesmas regiões em 2θ (Figura 26), impedindo a confirmação da composição da ferrita utilizada, apenas com os difratogramas. Para

avaliar a composição desse material, a ferrita foi submetida a análise de Fluorescência de Raios-X, com os dados descritos na Tabela 8 foi observada a presença de ambos os elementos Co e Mn na composição da ferrita, indicando a possibilidade da ferrita ser composta pela mistura dos materiais CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 ou por uma estrutura com os dois cátions $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Figura 26. Difratoograma da ferrita comparado às cartas cristalográficas ICDD 22-1086 e 74-2403 para o CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , respectivamente.

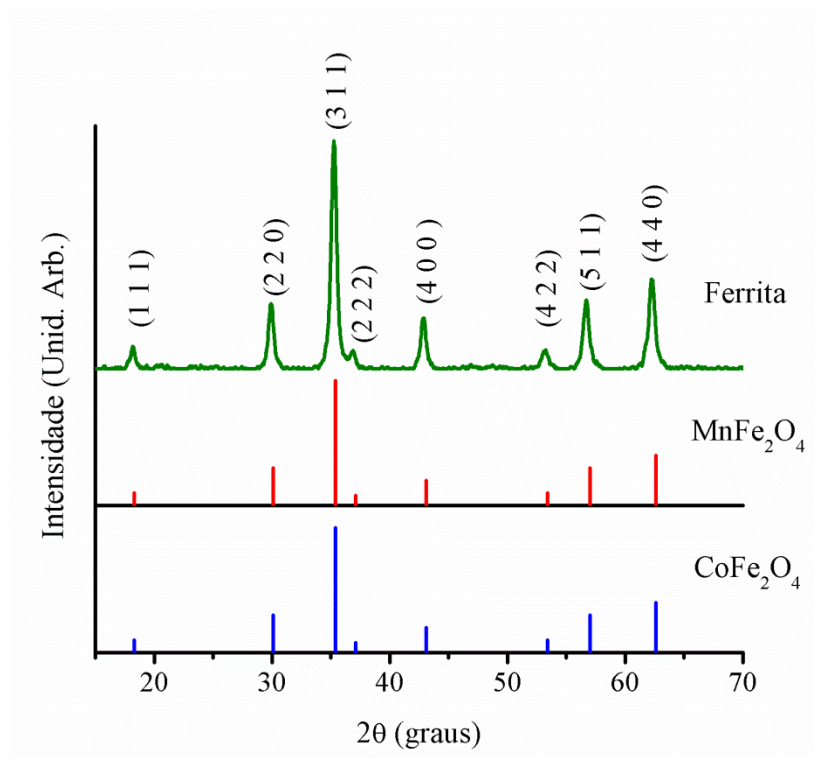
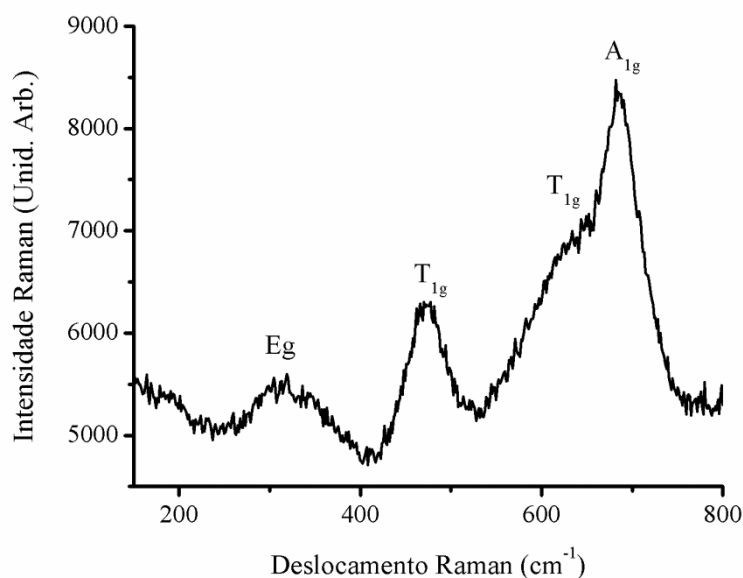


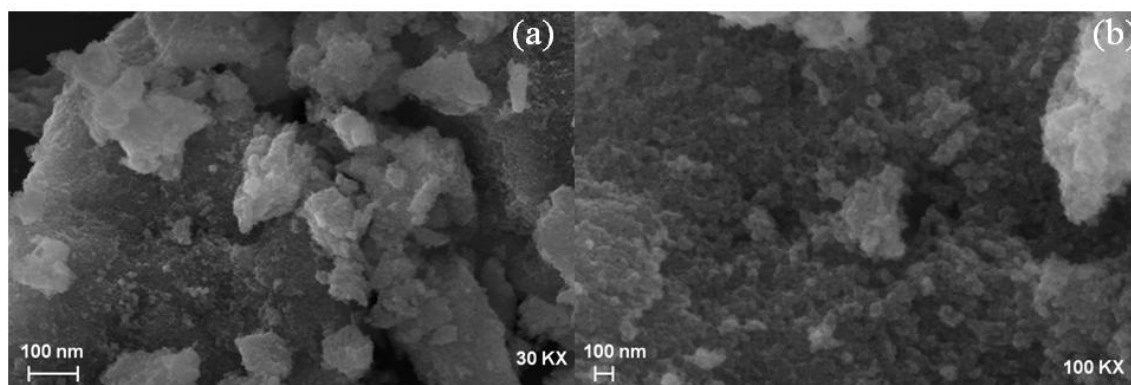
Tabela 8. Dados da análise de FRX da ferrita.

| Elementos | Fe | Co | Mn | Na | Si | Ni | Cr | Al |
|-----------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| % m/m | 71 | 18 | 10 | 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |

No espectro Raman do $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ são observadas bandas em aproximadamente 300, 472, 632 e 682 cm^{-1} que são atribuídos aos modos vibracionais E_g , T_{1g} , T_{1g} e A_{1g} , respectivamente, observados para a magnetita (Fe_3O_4),^[215] CoFe_2O_4 ^[216] ou MnFe_2O_4 .^[217] Devido a estrutura cúbica, as bandas no espectro Raman são de baixa intensidade (Figura 27).

Figura 27. Espectro Raman da ferrita de cobalto e manganês $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

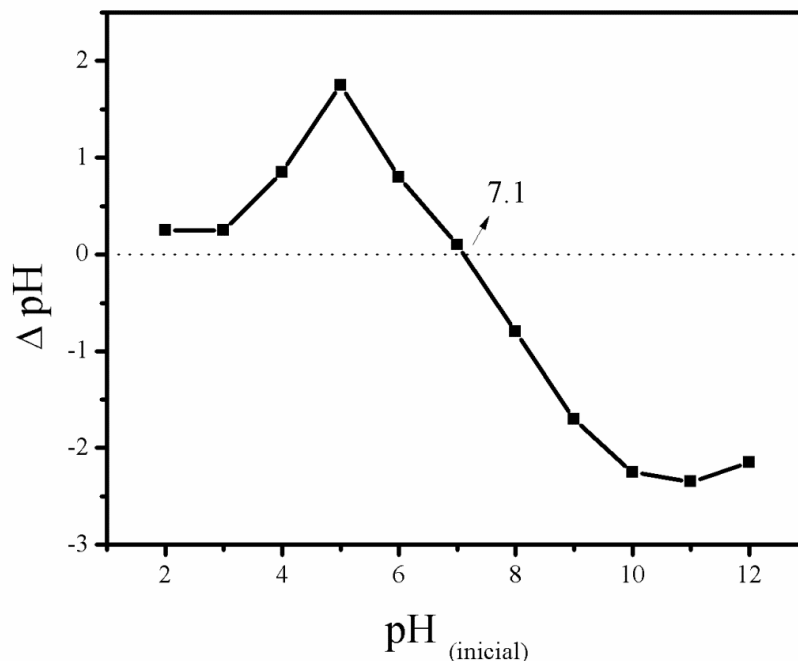
Dessa forma, foi adotada a nomenclatura $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ para classificar esse material, sugerindo uma estrutura composta por Co e Mn. De acordo com a análise de adsorção isotérmica de N_2 e método de BET (isoterma no Anexo 2), foi medida a área superficial do material, obtendo o valor de $71,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Além de observar a morfologia com tendência esférica, também foi medido o tamanho de partícula com as micrografias de MEV-EC (Figura 28), sendo observadas partículas com tamanho entre 16 e 22 nm.

Figura 28. Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ com ampliações de 30 kX (a) e 100 KX (b).

Com o objetivo de estudar o comportamento da amostra de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_2$ em diferentes pHs e a sua interação com a resina polimérica de zircônio (pH entre 3 e 4) para formação do sistema *core@shell*, foi realizada a medida de ponto de carga zero

(PCZ). A Figura 29 ilustra a curva da variação de pH para determinação do PCZ, destacando o ponto isoelétrico em 7.1.

Figura 29. Curva de variação de pH para determinação do ponto isoelétrico do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_2$.

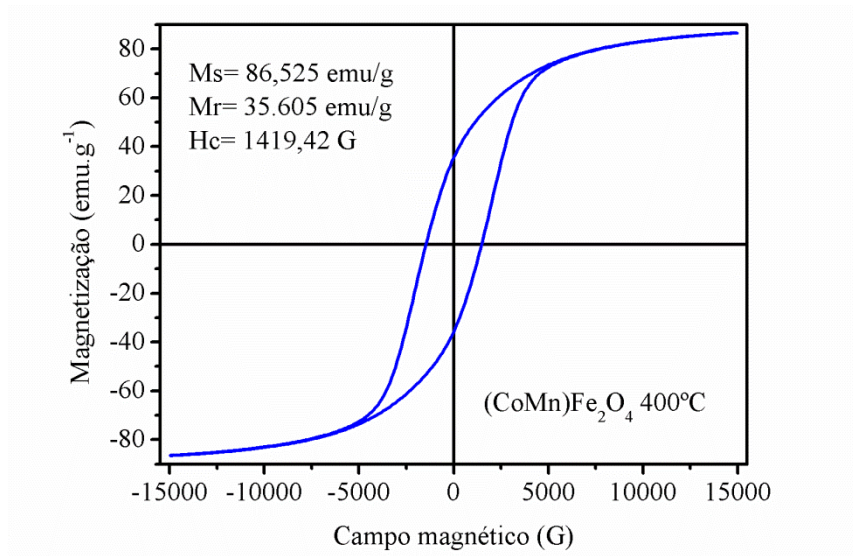


Em pH menor que o PCZ indica que cargas positivas são geradas na superfície do material devido à protonação de grupos ácidos e/ou básicos, enfraquecendo as interações com o substrato e aumentando a afinidade com o solvente. Em condições com pH maior que o PCZ, a superfície apresenta cargas negativas. Tendo em vista que as cargas opostas dos componentes favorecem o processo de impregnação/adsorção, o estudo dessa variável é importante para a compreensão da interação entre as partículas de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_2$ e a resina polimérica. Caso as cargas dos materiais sejam iguais, o processo de deposição da resina pode ser prejudicado, devido à repulsão eletrostática. Na região do potencial hidrogeniônico da resina polimérica de zircônio (pH entre 3 e 4), o $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_2$ se comporta elevando o pH da solução, indicando que a interação desse material com a solução ácida adsorve prótons tornando a solução menos ácida. Com essa observação, é esperado a satisfatória interação entre o $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_2$ e a resina polimérica de zircônio.

As propriedades magnéticas da ferrita foram avaliadas submetendo a amostra a um campo magnético externo, induzindo o alinhamento de todos os momentos

magnéticos resultantes da amostra na mesma direção do campo aplicado, determinando a saturação magnética (M_s). Ao remover o campo magnético externo ($H = 0$) é determinada a magnetização (ou campo) remanescente (M_r) da amostra. Nesse caso, a desmagnetização ocorre ao aplicar um campo magnético com direção invertida, determinando o campo coercitivo ($-H_c$) no ponto em que a magnetização é nula. A coercitividade está relacionada com a resistência à desmagnetização, classificando os materiais em “mole” ($H_c < 10$ G (Gauss)) ou “duro” ($H_c > 100$ G). Aumentando a intensidade do campo na direção invertida, é atingida a saturação magnética negativa. Ao oscilar novamente a direção do campo, é construída a curva ou *loop* de histerese magnética da amostra. A Figura 30 apresenta a histerese magnética do $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinado a 400°C , comprovando a atividade magnética da amostras mesmo após tratamento térmico, destacando a saturação magnética (M_s) de $86,5 \text{ emu.g}^{-1}$, campo remanescente de $35,6 \text{ emu.g}^{-1}$ e coercitividade de $1419,4$ G, caracterizando um material magnético duro.

Figura 30. Histerese magnética do $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400°C .



2.7.3.2 Sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$

Para o sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ foi adotada a proporção 10:90 entre $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ e ZrO_2 , respectivamente, em massa (%). Com os tratamentos térmicos realizados, foram obtidas amostras em diferentes temperaturas de calcinação (500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C). As primeiras mudanças observadas com a formação dessas amostras foram as alterações da cor da amostra e o magnetismo. As

amostras obtidas com a formação do sistema $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ apresentaram cor cinza, enquanto o pó da zircônia pura obtida pela mesma resina polimérica precursora e temperatura de calcinação, possuem cor branca. Essa mudança de cor indica a influência dos 10% em massa do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nas propriedades óticas desse material.

Com o objetivo de avaliar e quantificar a composição do sistema *core@shell* formado, as amostras sintetizadas foram submetidas à análise de FRX (Tabela 9), sendo observada a proporção entre a ferrita e a zircônia de aproximadamente 9 e 89%, considerada muito próxima à adotada na síntese do material (10:90%). O HfO_2 detectado na análise pode estar relacionado com a contaminação do precursor da zircônia, uma vez que o Hf é o principal contaminante encontrado em compostos a base de zircônio.

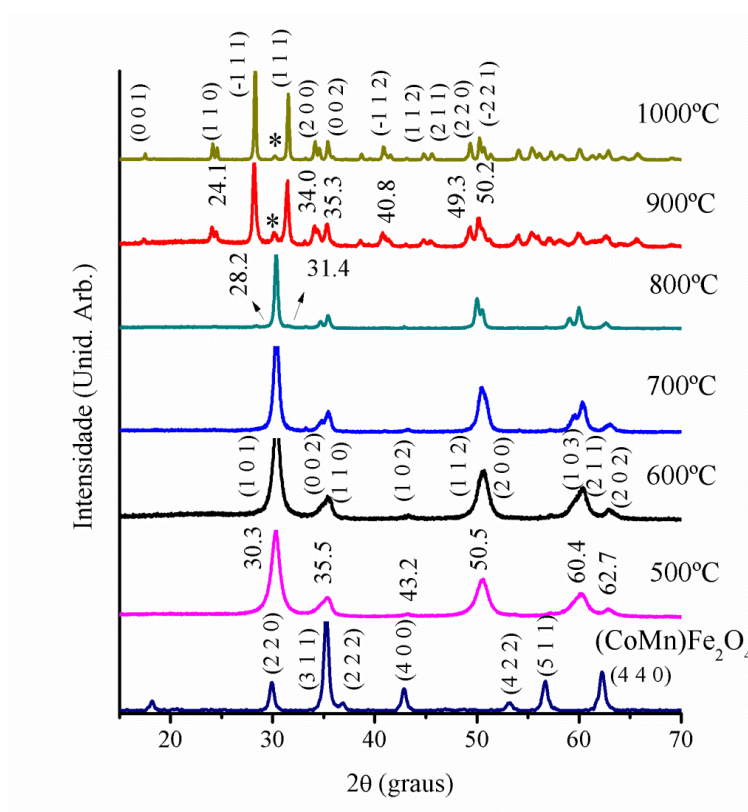
Tabela 9. Dados da análise de FRX da amostra de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$

| Composição | ZrO ₂ | Fe ₂ O ₃ | HfO ₂ | Co ₂ O ₃ | MnO | Al ₂ O ₃ |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|
| % massa | 89 | 6,5 | 2 | 1,5 | 1 | <1 |

Os difratogramas das amostras obtidas com diferentes temperaturas de calcinação são apresentados na Figura 31. A região dos picos relacionados aos planos de orientação do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ coincidem aos observados para a zircônia tetragonal e monoclinica, dificultando a identificação dos possíveis sinais característicos da ferrita nos difratogramas. É observada a tendência semelhante de organização e transição das fases identificada para a zircônia pura. No entanto, não ocorreu mistura das fases tetragonal e monoclinica nas amostras calcinadas a 600 e 700 °C, sendo obtida a fase tetragonal pura, de acordo com os difratogramas. Assim como destacado em outros tipos de modificações da zircônia, a formação do sistema *core@shell* pode contribuir para a estabilização da fase tetragonal em temperaturas mais baixas. Como destacado anteriormente, o tamanho de partícula também interfere na formação das fases da zircônia. Tendo em vista que a zircônia foi impregnada em partículas nanométricas, a forma do material resultante também pode colaborar para a estabilização dessa fase. Comparado aos picos dos difratogramas da zircônia pura (Figura 14), não foram observados deslocamentos em 2θ , que poderiam ser causados pela sobreposição com os

picos da ferrita ou por modificações na estrutura. O pico de baixa intensidade destacado em $30,2^\circ$ nos difratogramas das amostras calcinadas a 900 e 1000 °C, está relacionado ao plano (1 0 1) da zircônia tetragonal como fase secundária e, portanto, indica a mistura de fases nas amostras com essas condições de tratamento térmico. Pelo fato de não serem observadas interferências da ferrita nos difratogramas, é possível o sistema *core@shell* tenha sido formado, com a completa cobertura/encapsulamento das partículas de $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ pela deposição da zircônia.

Figura 31. Comparação entre os difratogramas do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ e das amostras do sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação. * = Fase tetragonal do ZrO_2 .



Com os dados dos difratogramas foram calculados o tamanho do cristalito (D_C) das amostras, conforme apresentado na Tabela 10. Foi observado o aumento do tamanho do cristalito proporcional à elevação da temperatura de calcinação. A tendência da cristalização da fase tetragonal com as amostras que apresentaram menor tamanho de partícula é replicada para os sistemas *core@shell*, sendo observada a predominância dessa fase com cristalito de até 24 nm. Como monitorado para a zircônia pura, o aumento do tamanho do cristalito favorece a cristalização da fase monoclinica, sendo também observado nesse sistema, observando a transição para a fase monoclinica com

as amostras calcinadas a 900 e 1000 °C, apresentando tamanho de cristalito de 26 e 49 nm.

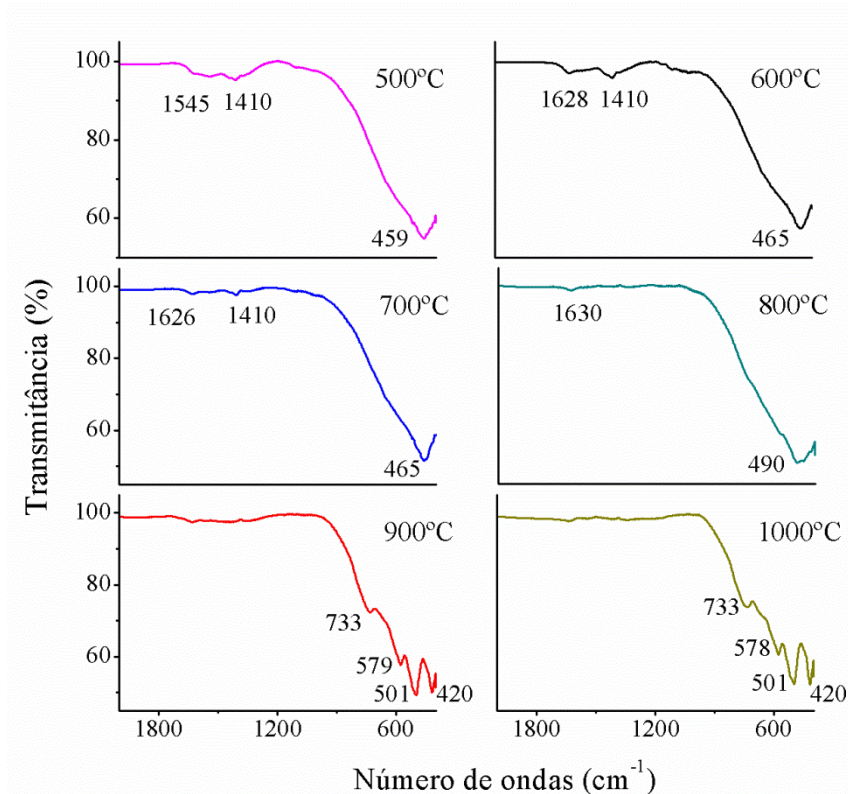
Tabela 10. Tamanho do cristalito (D_c) das amostras com sistema *core@shell*.

| Amostra | FWHM | | Cristalito (nm) | |
|---|--------|--------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 30° | 28° | D_c (t-ZrO ₂) | D_c (m-ZrO ₂) |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ 500°C | 1,0081 | - | 8 | - |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ 600°C | 0,8621 | - | 10 | - |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ 700°C | 0,6108 | - | 14 | - |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ 800°C | 0,3529 | | 24 | 21 |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ 900°C | 0,4545 | 0,3295 | 19 | 26 |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @ZrO ₂ 1000°C | 0,3151 | 0,1939 | 27 | 49 |

A tendência de cristalização das mesmas fases em condições correspondentes as empregadas para obtenção da zircônia pura, observada nos difratogramas das amostras dos sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂, é replicada na espectroscopia Raman, identificando os modos vibracionais da zircônia tetragonal para as amostras calcinadas em 600, 700 e 800 °C, destacando o mesmo comportamento de cristalização dessa fase a temperaturas mais baixas (Figura 32).^[198,199] Nas amostras calcinadas a 900 e 1000 °C se destacam as bandas referentes aos modos vibracionais da fase monoclinica.^[198,200] Comparado ao espectro Raman das amostras de zircônia pura, pequenos deslocamentos de, aproximadamente, 3 cm⁻¹ em direção à maior deslocamento Raman, são observados principalmente nas bandas dos espectros das amostras com fase tetragonal. Entendendo essa técnica como o espalhamento da luz pelas amostras após excitação com laser específico, é possível que modificações nas estruturas de maior desordem a curto alcance, associada às modificações na formação das partículas, altere a energia de excitação do material. Vale ressaltar que a estrutura cúbica da ferrita apresenta modos Raman de segunda ordem, consequentemente com

as bandas em 733, 578, 501 e 420 cm^{-1} , atribuídas à ligação Zr-O da fase monoclinica, aparecem apenas nos espectros das amostras calcinadas a 900 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.^[202,205,206]

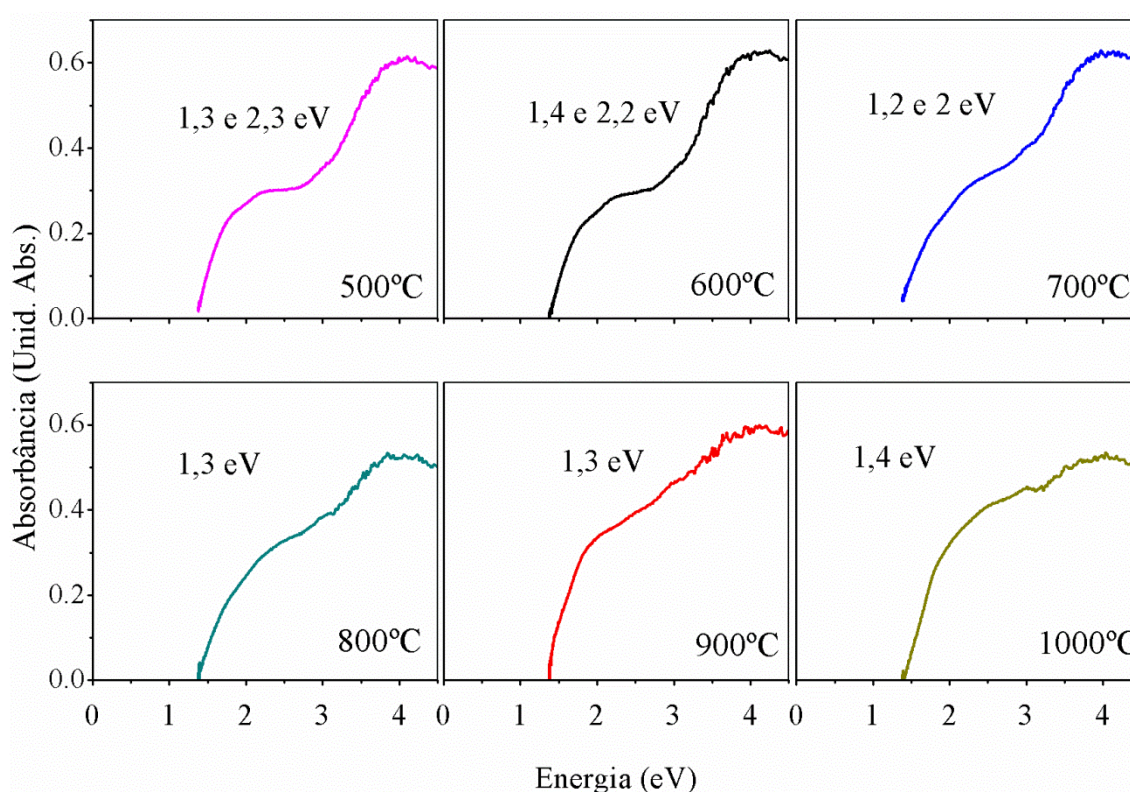
Figura 33. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras com sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ obtidas em diferentes temperaturas.



Com base nas análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível foi calculada a energia de *band gap* dos materiais com o sistema *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂, avaliando a influência dessa estrutura e do tratamento térmico nas propriedades das amostras obtidas. Comparado aos valores de energia de gap encontrados para a zircônia pura (5 eV), houve redução significativa do gap com a formação do sistema *core@shell*. Foram obtidos valores de gap entre 1,3 e 2,3 para as amostras com fase tetragonal e de 1,3 a 1,4 para as amostras cristalizadas na fase monoclinica (Figura 34). O perfil distinto das curvas, sendo obtido até dois valores de gap, está relacionado aos níveis de energia encontrados para os dois materiais que compõem esse sistema *core@shell*, sendo este comportamento observado principalmente nas amostras com predominância de fase tetragonal. O valor calculado para a energia de *band gap* da amostra de ferrita de cobalto e manganês ((CoMn)Fe₂O₄) foi de 1,2 eV. A mudança de cor observada com a formação das amostras com o sistema

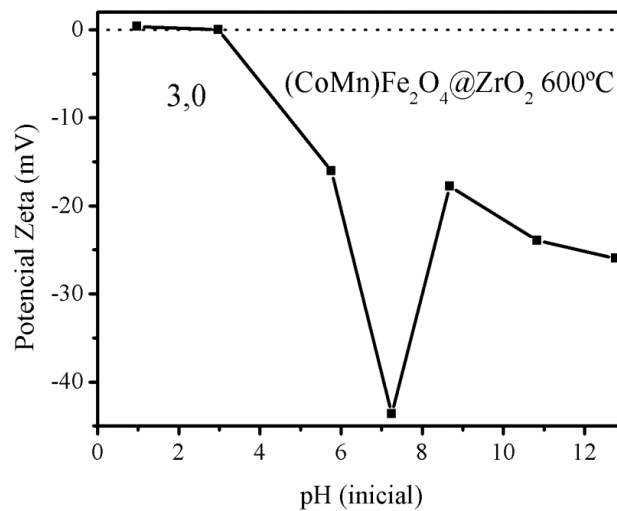
core@shell ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂, em relação ao pó da zircônia pura, podem estar associadas as alterações eletrônicas causadas pelas partículas de ferrita, observadas com a redução do *band gap* para valores próximos ao calculado para ferrita pura. Além disso, pode ter ocorrido a difusão de átomos de metal de transição para a região do shell, levando a uma dopagem na estrutura da zircônia.

Figura 34. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos sistemas *core@shell* obtidos com diferentes temperaturas de síntese.



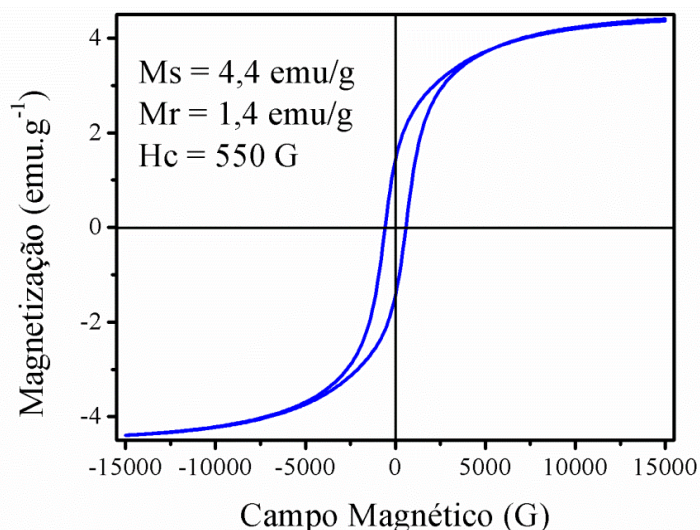
A amostra calcinada a 600 °C foi submetida a análise de ponto de carga zero (PCZ) por potencial Zeta, com a finalidade de avaliar o comportamento da superfície da amostra em diferentes condições de pH. A Figura 35 apresenta a curva plotada da variação do potencial Zeta com a mudança do pH da suspensão. O ponto de carga zero determinado para a amostra (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ foi em pH 3. O baixo valor de PCZ indica o caráter ácido do material, ao reduzir a concentração de íons OH⁻ em solução. Em pH < pH do PCZ (< 3), a amostra passa a adsorver H⁺ assumindo caráter básico com meio altamente ácido.

Figura 35. Curva de Pontencial Zeta com variação de pH para determinação do PCZ da amostra calcinada a 600°C.



A histerese magnética da amostra calcinada a 600 °C (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ é apresentada na Figura 36, a qual apresentou redução nos valores de saturação magnética (4,4 emu.g⁻¹), magnetização remanescente (1,4 emu.g⁻¹) e campo coercitivo (550 G), se comparado ao comportamento magnético da ferrita pura na Figura 30, (Ms = 86,5 emu.g⁻¹). Além do aumento na temperatura de calcinação (600 °C), essa redução da atividade magnética nesse sistema pode estar relacionada principalmente à baixa concentração de partículas de ferrita na amostra, correspondendo a apenas 10 % da massa. No entanto, mesmo com a redução das propriedades magnéticas, os procedimentos experimentais com imã mostraram que a resposta à magnetização é suficiente para manipulação no meio reacional, comprovando a utilidade magnética das amostras na aplicação sugerida.

Figura 36. Histerese magnética da amostra (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ calcinada a 600 °C.



Na Figura 37 e na Figura 38 são apresentadas as micrografias (MEV-EC) das amostras calcinadas a 600 e 1000 °C, respectivamente. Não é identificada forma definida para a morfologia desses materiais, destacando o comportamento heterogêneo dos agregados de partículas, característico do método Pechini. No entanto, é possível observar as partículas que compõem o agregado e, em ampliações maiores, os cristalitos, com destaque para as micrografias da amostra calcinada a 1000 °C (Figura 38). Na amostra calcinada a 600 °C, as partículas são mais evidentes na Figura 37d com maior ampliação, provavelmente devido ao menor tamanho dessas partículas (≈ 41 nm), tendo em vista que uma menor energia foi fornecida ao sistema para a síntese dessa amostra. A observação das partículas e cristalitos não foi possível na análise da zircônia pura devido ao aumento empregado, pelo fato de ter sido utilizado um microscópio com filamento de tungstênio. De acordo com a estimativa para a medida do tamanho de partícula baseada nas escalas das micrografias, para a amostra calcinada a 600 °C foram observadas partículas de 41 nm, aproximadamente, e para a amostra calcinada a 1000 °C foram encontradas partículas de 87 nm. Relacionando esses valores ao tamanho do cristalito calculado (Tabela 10), estima-se que até 4 cristalitos compõem as partículas da amostra calcinada a 600 °C e até 2 cristalitos por partícula da amostra tratada a 1000 °C.

Figura 37. Micrografias da amostra calcinada a 600 °C com ampliações de (a) 50 KX, (b) 100 KX, (c) 200 KX e (d) 300 KX.

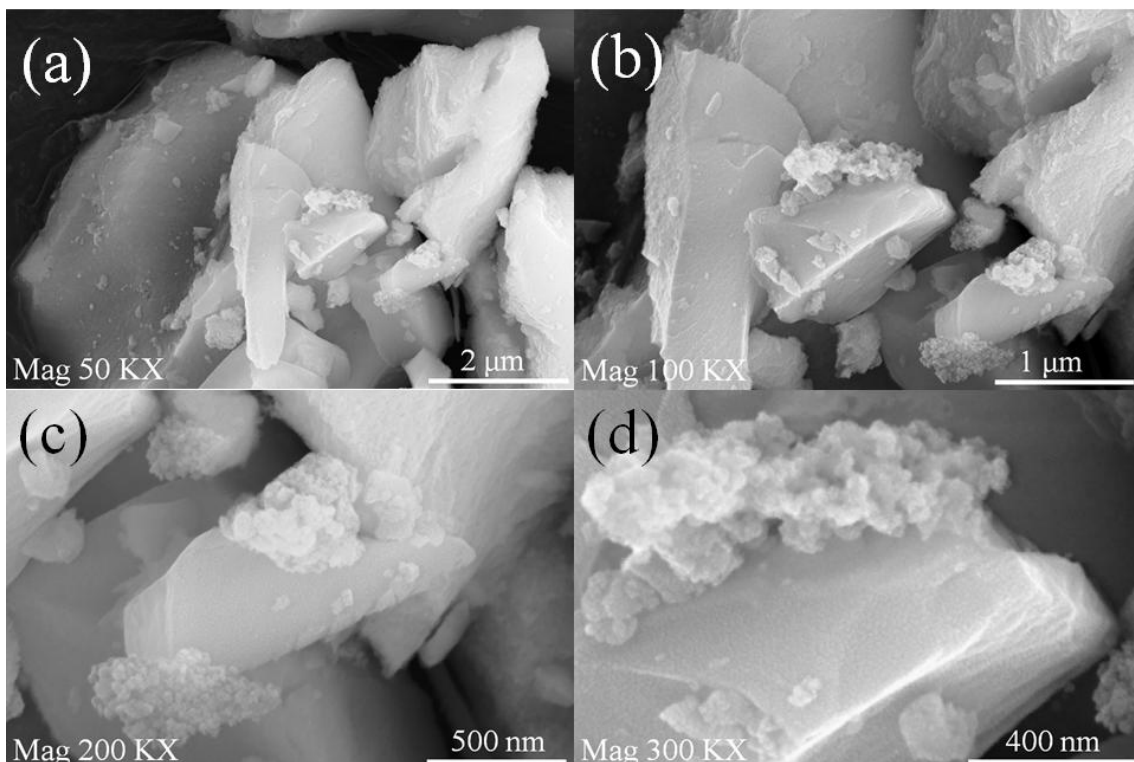
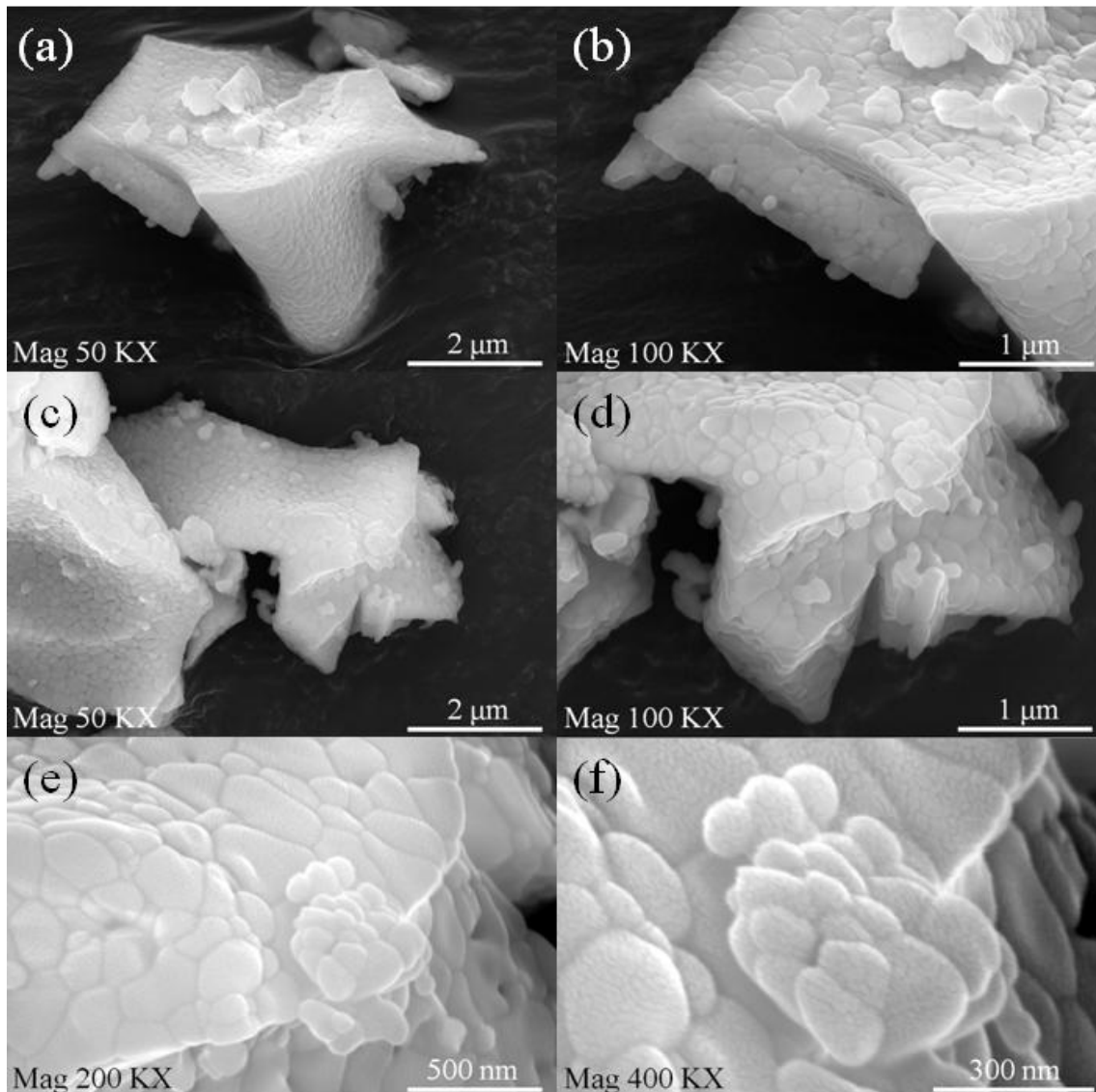


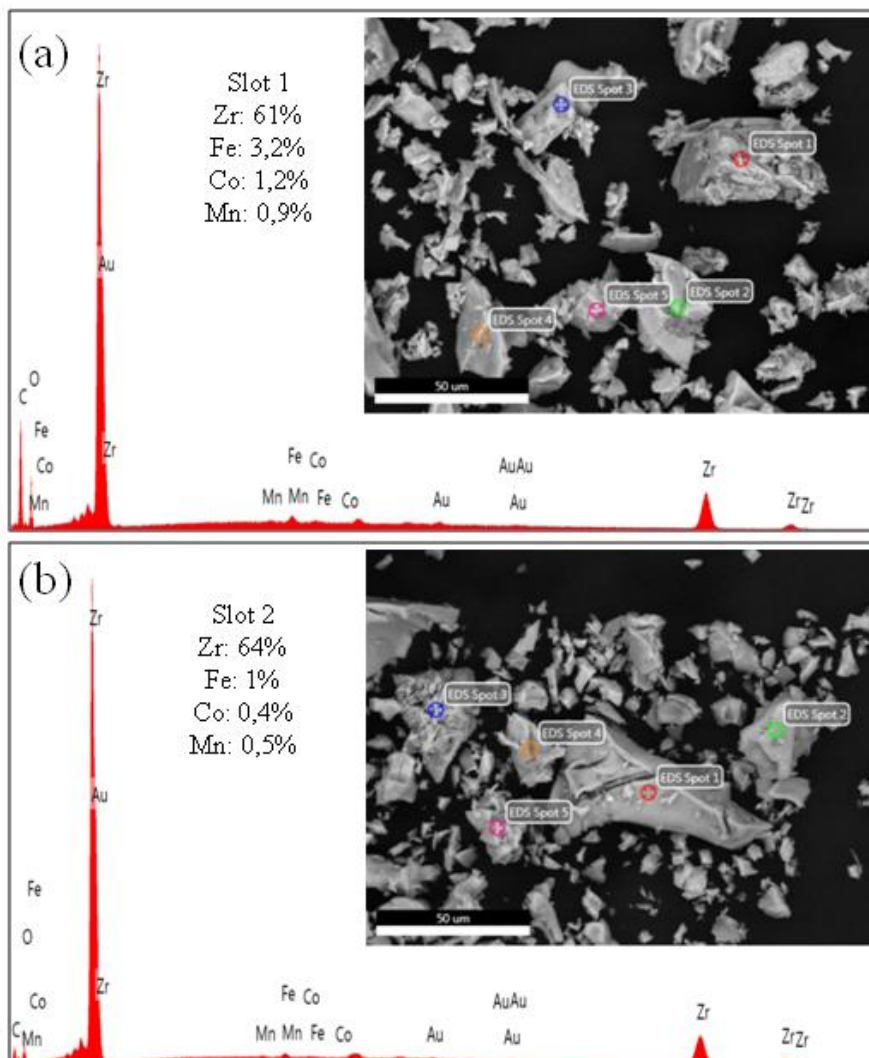
Figura 38. Micrografias da amostra calcinada a 1000 °C com ampliações de 50 KV (a,c), 100 KX (b,d), 200 KV (e) e 400 KV (f).



Para avaliar a composição das partículas observadas nas micrografias, foi realizada a análise de EDS a partir de 5 pontos em uma das micrografias de cada amostra (600 e 1000 °C). Na Figura 39 é apresentada a micrografia com os pontos de análise e um dos espectros destacando a composição identificada na região delimitada. Com os espectros de EDS, em todos os 5 pontos de análise foram identificados os elementos metálicos envolvidos (Zr, Fe, Co, Mn), destacando a maior concentração do zircônio observada em todos os pontos. Dessa forma, não foram observadas regiões nas micrografias contendo apenas uma das composições do sistema *core@shell* (ZrO_2 ou $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$). As identificações de todos os elementos nos pontos delimitados nas micrografias também podem indicar a deposição uniforme de camadas de zircônia sobre

a ferrita, causada possivelmente pela boa interação entre a ferrita e a resina, conforme indicado pela análise de PCZ.

Figura 39. Espectros EDS das amostras calcinadas a 600 (a) e 1000 °C (b).



2.7.3.3 Sistema *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ sulfatado

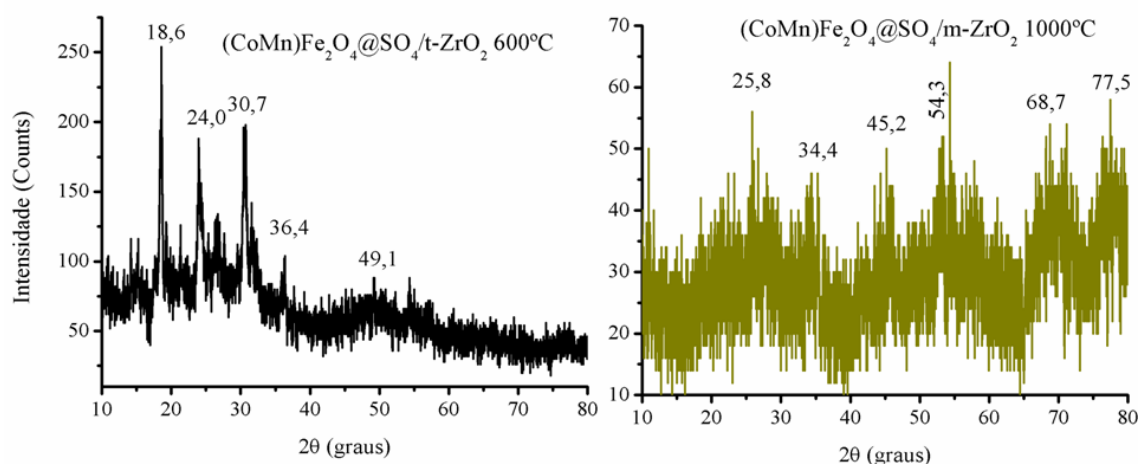
Para a sulfatação do sistema *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ foram utilizadas as amostras calcinadas a 600 e a 1000 °C, como representação das fases tetragonal ((CoMn)Fe₂O₄@SO₄/t-ZrO₂ 600 °C) e monoclinica ((CoMn)Fe₂O₄@SO₄/m-ZrO₂ 1000 °C), respectivamente.

As amostras sulfatadas com a solução de H₂SO₄ a 1 mol L⁻¹ apresentaram elevada instabilidade, apresentando alto caráter higroscópico. O material sulfatado mais estável foi obtido utilizando a solução de menor concentração (0,5 mol L⁻¹) e com

menor tempo de reação (30 min). Dessa forma, apenas as amostras sintetizadas nessas condições e, portanto, mais estáveis, foram caracterizadas e aplicadas em testes catalíticos. Mesmo com essas condições de síntese, foi observada a perda do magnetismo com a sulfatação dos materiais, o que pode estar relacionado ao ataque ácido da ferrita, com os processos de deposição dos íons SO_4^{2-} em meio ácido. No entanto, não foi observada a mudança da cor da solução/suspensão durante e após o processo de sulfatação, indicando que não houve lixiviação do ferro, possivelmente pela camada de ZrO_2 atuar como proteção do ataque ácido às partículas de ferrita do *core*.

Os difratogramas dos sistemas *core@shell* sulfatados apresentaram o mesmo comportamento observado para a zircônia sulfatada, com alto ruído. Para a amostra calcinada a 600 °C, é possível identificar o pico principal da zircônia tetragonal em 30,7°, confirmando que a fase continua presente no material. Entretanto, para o material calcinado a 1000 °C, picos largos e indefinidos são observados, demonstrando o caráter amorfo do material (Figura 40). A interferência na detecção dos planos de orientação desses materiais pode ser relacionada à deformação causada na superfície devido a desorganização dos cátions com a deposição dos íons sulfatos ou ainda, ao ataque ácido da zircônia.

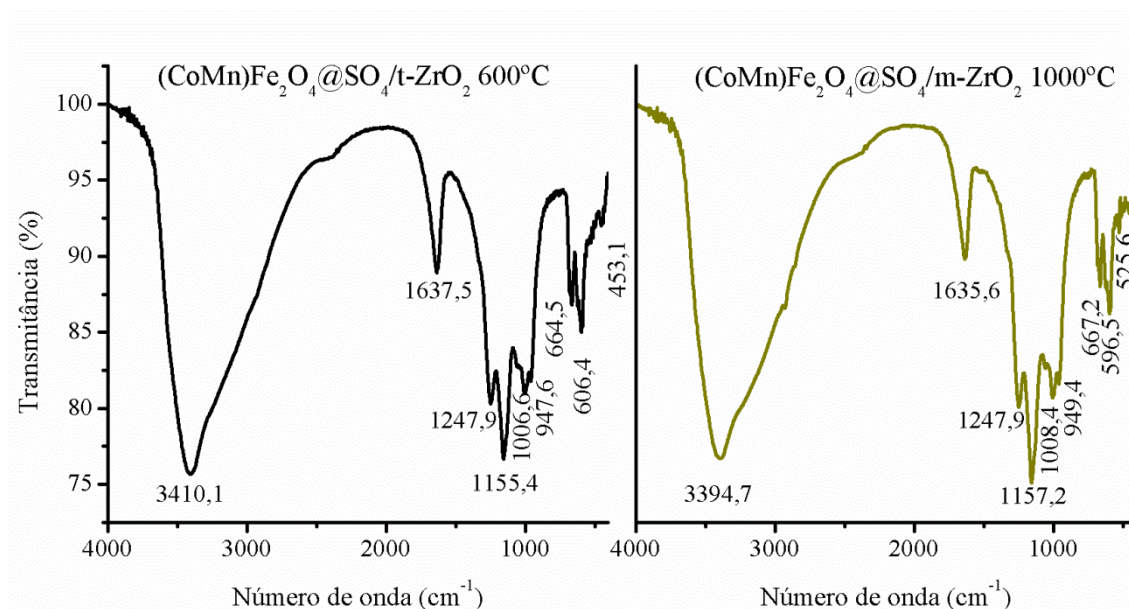
Figura 40. Difratogramas dos sistemas *core@shell* sulfatados.



Assim como no caso da zircônia pura, a sulfatação foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 41). Na região característica de dupla ligação covalente, as bandas em 1555 e 1247,9 cm^{-1} foram associadas aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação $\text{S}=\text{O}$, respectivamente; e as bandas em 1059 e 1005 cm^{-1} foram associadas aos estiramentos

assimétricos e simétricos da ligação simples S-O, respectivamente. Além dos sinais referentes ao sulfato, ocorreu uma mudança significativa no perfil do espectro na região entre 700 e 500 cm^{-1} , comparado aos espectros da zircônia. Nessa região, os espectros de ambas as amostras se tornaram idênticos, com as bandas em 663, 598 e 524 cm^{-1} associadas às ligações Zr-O-Zr e Zr-OSO₃, respectivamente.^[213] O fato de as amostras se tornarem mais higroscópicas após a sulfatação pode ser comprovado com o aumento da intensidade das bandas em, aproximadamente 3400 e 1637 cm^{-1} , associadas à água adsorvida no material.

Figura 41. Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas *core@shell* sulfatados.



2.7.4 Teste catalítico

Com o objetivo de estudar a atividade catalítica dos materiais sintetizados envolvendo a zircônia e os sistemas *core@shell* nas fases tetragonal e monoclinica, apenas os materiais calcinados a 600 e 1000 °C foram utilizados. Dessa forma, as amostras puras (classificadas como t-ZrO₂ 600 °C, m-ZrO₂ 1000 °C, (CoMn)Fe₂O₄@t-ZrO₂ 600 °C e (CoMn)Fe₂O₄@m-ZrO₂ 1000 °C) e sulfatadas (SO₄/t-ZrO₂ 600 °C, SO₄/m-ZrO₂ 1000°C, (CoMn)Fe₂O₄@SO₄/t-ZrO₂ 600 °C e (CoMn)Fe₂O₄@SO₄/m-ZrO₂ 1000 °C) foram utilizadas como catalisadores para a reação de transesterificação do óleo de soja a ésteres etílicos, na produção de biodiesel. Os testes catalíticos foram realizados separadamente (batelada), variando tempo e temperatura de reação, com a finalidade de encontrar as melhores condições de síntese e rendimentos na formação dos produtos.

Entre as condições avaliadas, os testes mais rigorosos envolveram temperatura de 200 °C, por até 4 h de reação.

A Tabela 11 descreve os resultados de viscosidade cinemática dos produtos obtidos com os testes catalíticos utilizando os materiais puros como catalisador. Comparando a viscosidade do óleo de soja utilizado nos testes (32,1 mm².s⁻¹) com a viscosidade dos produtos obtidos dos testes catalíticos, não houve redução significativa da viscosidade com os processos reacionais. Consequentemente, é possível concluir que não houve atividade catalítica significativa utilizando os materiais puros de zircônia como catalisador para a reação de transesterificação nas condições adotadas.

Tabela 11. Resultados da análise de viscosidade do óleo de soja e dos produtos com os testes catalíticos.

| Catalisador | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Viscosidade (mm².s⁻¹) | Redução (%) |
|--|----------------------|-----------------------------|--|------------------------|
| Óleo de soja | - | - | 32,1 | - |
| t-ZrO₂ 600 °C | 4 | 200 | 31,1 | 3 |
| m-ZrO₂ 1000 °C | 4 | 200 | 31,7 | 1,2 |
| t-ZrO₂ 600 °C | 4 | 150 | 33,6 | - |
| m-ZrO₂ 1000 °C | 4 | 150 | 34,2 | - |
| t-ZrO₂ 600 °C | 2 | 150 | 34,1 | - |
| m-ZrO₂ 1000 °C | 2 | 150 | 33,8 | - |
| (CoMn)Fe₂O₄ | 2 | 150 | 32,3 | - |
| (CoMn)Fe₂O₄@t-ZrO₂ | 4 | 150 | 34,2 | - |
| (CoMn)Fe₂O₄@m-ZrO₂ | 4 | 150 | 34,3 | - |
| (CoMn)Fe₂O₄@t-ZrO₂ | 2 | 150 | 34,4 | - |
| (CoMn)Fe₂O₄@m-ZrO₂ | 2 | 150 | 34,4 | - |

Na Tabela 12 são descritos os resultados das análises de viscosidade cinemática dos produtos obtidos utilizando as amostras sulfatadas como catalisadores. As amostras sulfatadas apresentaram alto desempenho catalítico, com redução da viscosidade de 32,1 para valores de até 5,7 mm².s⁻¹, representando redução de 82%. Modificações das condições de reação foram realizadas, avaliando a atividade catalítica

com variações do tempo e temperatura de reação. A menor temperatura de reação estudada foi a 70 °C, apresentando 58 % de redução da viscosidade. Em condições intermediárias, os testes catalíticos realizados com temperatura de 100 °C indicam a redução contínua da viscosidade conforme tempo de reação, sendo observados percentuais de redução da viscosidade entre 68 e 79 % com 1 e 2 h de reação, respectivamente.

Tabela 12. Resultados da análise de viscosidade cinemática dos produtos obtidos com os catalisadores sulfatados.

| Catalisador | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Viscosidade (mm ² .s ⁻¹) | Redução (%) |
|---|--------------|---------------------|--|----------------|
| SO ₄ /t-ZrO ₂ 600 °C | 4 | 200 | 5,8 | 82 |
| SO ₄ /m-ZrO ₂ 1000 °C | 4 | 200 | 5,7 | 82 |
| SO ₄ /t-ZrO ₂ 600 °C | 2 | 100 | 6,6 | 79 |
| SO ₄ /m-ZrO ₂ 1000 °C | 2 | 100 | 6,7 | 79 |
| SO ₄ /t-ZrO ₂ 600 °C | 1 | 100 | 10,1 | 68 |
| SO ₄ /m-ZrO ₂ 1000 °C | 1 | 100 | 10,7 | 66 |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @SO ₄ /t-ZrO ₂ | 4 | 200 | 5,7 | 82 |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @SO ₄ /m-ZrO ₂ | 4 | 200 | 5,8 | 82 |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @SO ₄ /t-ZrO ₂ | 4 | 70 | 18,6 | 58 |
| (CoMn)Fe ₂ O ₄ @SO ₄ /m-ZrO ₂ | 2 | 100 | 6,8 | 79 |

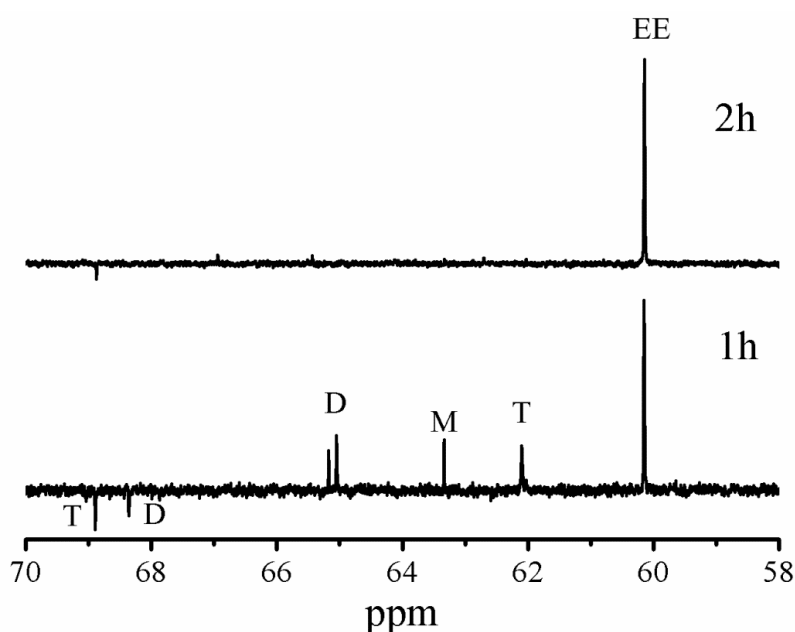
A atividade catalítica dos materiais sulfatados pode ser considerada equivalente, tendo em vista que, nas mesmas condições de reação (tempo e temperatura), os valores para a viscosidade dos produtos obtidos foram muito próximos ou iguais. Com os testes catalíticos foi observado que a sulfatação é o fator determinante para a eficiência catalítica dos materiais estudados, não sendo observada influência das fases ou das estruturas do catalisador na reação de transesterificação. Além disso, a presença do *core* contendo ferrita não alterou a atividade catalítica. No entanto, a perda da atividade magnética em decorrência do processo de sulfatação, inviabilizou o uso desses materiais ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂) como catalisador, tendo em vista que a principal finalidade seria a sua remoção do meio catalítico por magnetismo. Visando diminuir os custos com as caracterizações, apenas uma amostra representativa

foi selecionada para a análise de CG-MS, com base no produto reacional que apresentou maior taxa de conversão, de acordo com as análises de RMN, realizadas apenas para os produtos das reações que utilizaram a zircônia sulfatada como catalisador.

Uma grande vantagem da técnica de RMN é a relação proporcional entre as áreas dos picos e o número de núcleos que contribuem para o sinal, possibilitando a quantificação dos compostos. Dessa forma é possível quantificar a taxa de conversão do óleo de soja em biodiesel monitorando os picos relacionados aos grupos presentes na espécie gerada, mesmo no caso entre os ésteres etílicos e os triacilglicerídeos do óleo que apresentam sobreposição de picos em regiões em comum no espectro.

Os produtos das reações catalisadas pelas amostras $\text{SO}_4/\text{t-ZrO}_2$ 600 °C e $\text{SO}_4/\text{m-ZrO}_2$ 1000 °C por 1 e 2 h a 100 °C foram submetidos à espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C , com o objetivo de avaliar as taxas de conversões em ésteres etílicos. No espectro de RMN ^{13}C , o pico localizado em 60 ppm é atribuído ao grupo metileno da parte alcoólica do éster etílico (EE) formado (Figura 42). Além disso, é observada a diminuição dos picos relacionados aos grupos metilenos do glicerol, sendo atribuídos aos triacilglicerídeos (T) os picos em 62 e 69 ppm e também aos fragmentos diacilglicerídeo (D) em 65 e 68 ppm e monoacilglicerídeo (M) com picos em 63 e 70 ppm.^[219,220] A existência desses picos no espectro da amostra obtida com 1 h de reação indica uma transesterificação incompleta e menor taxa de conversão em ésteres etílicos.

Figura 42. Espectro de RMN ^{13}C dos produtos do teste catalítico com 1 e 2 h de reação a 100 °C utilizando a zircônia sulfatada como catalisador.



A comparação dos espectros de RMN ^1H do óleo de soja puro e os produtos de reação após 1 e 2 h de teste catalítico a 100 °C, é apresentada na Figura 43. Os picos na região entre 0 e 3,0 ppm estão relacionados aos hidrogênios ácidos dos triacilglicerídeos, que não apresentam mudanças significativas com a conversão em ésteres etílicos. Dessa forma, o estudo da transesterificação foi realizado monitorando os dois dubletos duplos entre 4,0 e 4,4 ppm e os sinais de multipletos em 5,2 ppm relacionados aos hidrogênios dos grupos H_2C e CH , respectivamente, presentes nos triacilglicerídeos. Com a formação de ésteres etílicos, ocorre a alteração nessa região do espectro com a formação de um quarteto entre 4,0 e 4,2 ppm, característicos de grupos etoxila. Na ampliação da região entre 4,0 e 4,4, é observada a diminuição e o desaparecimento de dois duplos dubletos entre 4,2 e 4,4 atribuídos aos hidrogênios glicerilmetilênicos do triacilglicerídeo. O aumento do sinal do quarteto entre 4,0 e 4,2 atribuído aos hidrogênios do grupo O-CH_2 etóxi indicam a conversão do óleo em éster etílico.^[194,220,221] De acordo com os cálculos para a determinação da conversão em ésteres etílicos (Seção 2.6.2, pag. 70) utilizando os dados extraídos dos espectros de H^1 RMN, foi alcançado rendimento acima de 90 % de conversão em biodiesel utilizando a zircônia sulfatada no teste catalítico a 100 °C/2 h (Tabela 13).

Figura 43. Espectros de RMN ^1H do óleo de soja e dos produtos do teste catalítico após 1 e 2 h a 100 °C utilizando a zircônia sulfatada como catalisador, representando a região de 0 a 7.1 ppm (a) e a região entre 4.0 e 4.4 ppm (b).

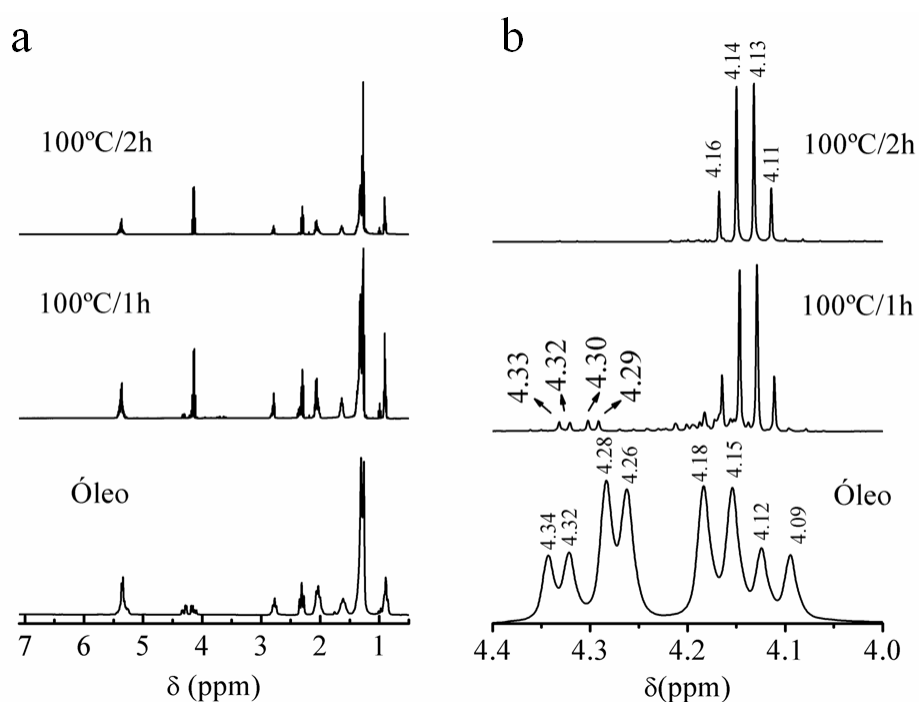


Tabela 13. Dados das análises do produto do teste catalítico. Tempo de reação, temperatura do teste catalítico, viscosidade cinemática e conversão em ésteres etílicos obtida a partir dos dados de RMN ^1H .

| Catalisador | Tempo reacional (h) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | Viscosidade ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) | Conversão (%) |
|--|---------------------|------------------------------------|---|---------------|
| $\text{SO}_4/\text{t-ZrO}_2$ 600 $^{\circ}\text{C}$ | 1 | 100 | 10 | 61.7 |
| $\text{SO}_4/\text{t-ZrO}_2$ 600 $^{\circ}\text{C}$ | 2 | 100 | 5.6 | 90.5 |
| $\text{SO}_4/\text{m-ZrO}_2$ 1000 $^{\circ}\text{C}$ | 1 | 100 | 10.7 | 61 |
| $\text{SO}_4/\text{m-ZrO}_2$ 1000 $^{\circ}\text{C}$ | 2 | 100 | 5.7 | 89 |

Com o objetivo de determinar a composição dos produtos de reação, uma das amostras menos viscosas e com maior taxa de conversão constatado por RMN foi submetidas à análise de cromatografia gasosa. De acordo com o cromatograma do produto da reação catalisada pela amostra $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ 600 $^{\circ}\text{C}$, apresentados na Figura 44, cerca de 46 % da concentração do biodiesel obtido é referente ao composto cis-9,12-octadecadienoato de etila com tempo de retenção em 19,17 min (Tabela 14). A segunda maior concentração detectada está relacionada ao hexadecanoato de etila, com tempo de retenção em 12.75 min. Os demais picos de média intensidade são atribuídos ao trans-9,12,15-octadecatrienoato de etila (20,56 min) e octadecanoato de etila (17,37 min).^[222,223] De forma geral, os dados cromatográficos indicam que o produto obtido do teste catalítico é constituído por 99,2 % de ésteres etílicos.

Figura 44. Cromatograma de um dos produtos do teste catalítico que apresentou elevada taxa de conversão e baixa viscosidade.

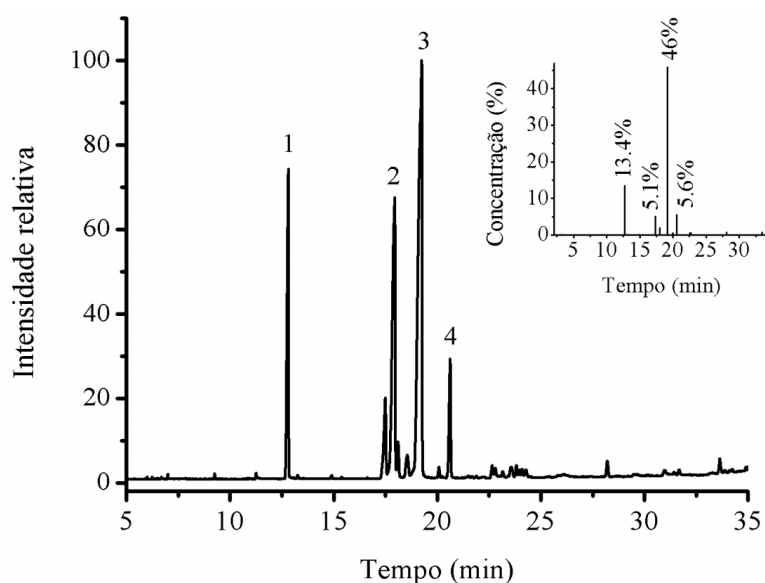


Tabela 14. Classificação dos sinais majoritários referentes aos ésteres de etila identificados por GC-MS.

| Pico N° | t. r.* (min) | Identificação do composto e de sua fórmula | Ácido correspondente |
|---------|--------------|--|----------------------|
| 1 | 12,75 | Hexadecanoato de etila $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ | C16:0 |
| 2 | 17,37 | Octadecanoato de etila $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ | C18:0 |
| 3 | 19,17 | cis-9,12-octadecadienoato de etila $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ | C18:2 |
| 4 | 20,56 | trans-9,12,15-octadecatrienoato de etila $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | C18:3 |

*t.r. tempo de retenção

Como observado, houve uma pequena diferença entre as estimativas de conversão utilizando cálculos a partir dos dados de RMN ^1H ou do cromatograma do produto obtido após teste catalítico, estando relacionado aos diferentes parâmetros utilizados em cada técnica, ocasionando níveis de precisão e margens de erro distintos para as estimativas. No entanto, em ambas as quantificações a zircônia sulfatada apresentou alta atividade catalítica. Em outros estudos, Garcia, *et al.* também utilizaram a zircônia sulfatada como catalisador para a produção de biodiesel, destacando conversões (estimadas a partir dos dados de RMN ^1H) de 98,6% em rota metílica e 92% em rota etílica, após 1 h de transesterificação a 120 °C, utilizando 5 % de catalisador e óleo de soja. Além disso também foi destacado a desativação desse catalisador observada em teste de reuso, atingindo conversões de 59, 30 e 14 % após segundo, terceiro e quarto ciclo, respectivamente, em rota metílica.^[224] Shi, *et al.* sintetizaram o ZrO_2 sulfatado com vapor controlado de persulfato de amônio, aplicando como catalisador para a transesterificação do óleo de soja, empregando rota metílica com proporção 20:1 metanol:óleo e 3% de catalisador, mantendo a reação em agitação constante por 6 h a 150 °C em sistema autoclave. Utilizando cálculos com base nos dados cromatográficos, foi destacada a conversão de até 100 % dos ácidos graxos em ésteres metílicos.^[225] Lou, *et al.*, utilizaram nanopartículas mesoporosas de zircônia sulfatada como catalisador para a transesterificação do óleo de soja, alcançando conversão estimada com dados cromatográficos de até 95 %, empregando rota metílica com razão molar metanol:óleo 12:1 e 4% de catalisador, mantendo a reação sob agitação constante a 120 °C por 4 h.^[226] Alhassan, *et al.*, utilizaram a zircônia sulfatada dopada com magnésio férrico como catalisador para a reação de transesterificação de

óleo de fritura usado, alcançando conversão de 97,2 % em ésteres metílicos, após 4 h em agitação constante a 160 °C, com razão molar metanol:óleo de 10:1 e 3 % de catalisador.^[227]

2.8 Conclusões

Diferentes fases cristalinas da zircônia foram obtidas nas amostras sintetizadas pelo método Pechini. A transição da fase tetragonal para monoclínica foi monitorada utilizando análise térmica, sendo observada no processo de resfriamento após atingir 1000 °C, como indicado pelas análises de DRX com aquecimento *in situ*, TG/DTA e confirmada por espectroscopia RAMAN. A formação da fase tetragonal após tratamento térmico de até 800 °C foi associada à formação de cristalito de até 20 nm, ocorrendo a transição para a fase monoclínica com cristalitos maiores. Os resultados obtidos indicam a formação do sistema *core@shell* devido à ausência de picos da ferrita nos difratogramas e pela uniformidade da deposição da zircônia observada nas micrografias. Não foi observada influência da fase cristalina na eficiência catalítica, sendo a sulfatação o fator determinante para o desempenho catalítico das amostras sintetizadas, alcançando elevados níveis de conversão em ésteres etílicos (>90%) com 2 h de reação a 100 °C, utilizando a amostra de zircônia sulfatada (SO₄/ZrO₂ 600°C).

CAPÍTULO III

Aplicação do ZrO_2 e do
sistema *core@shell*
 $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ na
descoloração e adsorção de
corantes

Capítulo III: aplicação do ZrO_2 e do sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ na descoloração e adsorção de corantes

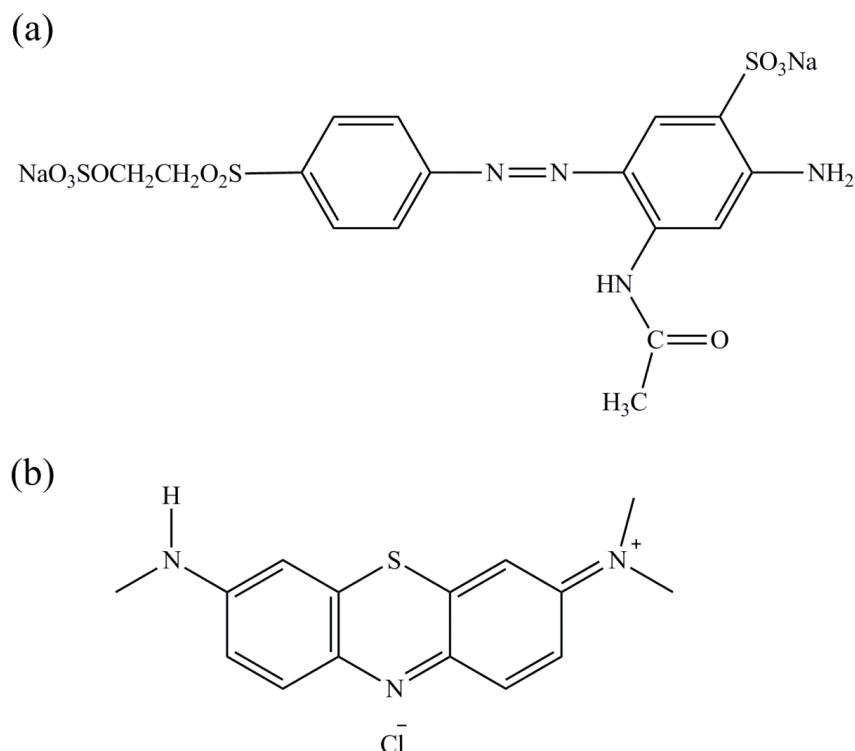
3.1 Introdução

As cores características dos corantes orgânicos são relacionadas à absorção seletiva de luz na região visível do espectro eletromagnético pelos grupos cromóforos presentes na estrutura molecular desses compostos, com destaque para os grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitro (NO_2) e nitrosos (NO).^[228,229] Os corantes também são classificados de acordo com a afinidade eletrônica, sendo divididos como catiônicos, aniônicos e não-iônicos.^[230] Os corantes que apresentam caráter ácido são denominados aniônicos, enquanto os que possuem caráter básico são catiônicos. Os não-iônicos compreendem a classe de corantes dispersos, que consistem em suspensões de compostos orgânicos insolúveis em água. As indústrias têxteis representam a maior parcela de aplicação desses corantes com grupos cromóforos.^[231] O descarte irregular desses corantes pode gerar grande impacto ao meio ambiente. Além da toxicidade, a contaminação de rios e lagos com grande quantidade desses corantes ocasionam a desoxigenação da água.^[231,232] O tratamento dos resíduos gerados por esses corantes buscam normalmente a descoloração com a degradação dos grupos cromóforos, consistindo na quebra das duplas ligações gerando produtos que geralmente não possuem as propriedades de absorção de luz na região visível, responsável por promover a cor.^[233] A fotocatalise heterogênea tem sido evidenciada como uma das alternativas viáveis para a descoloração desses resíduos.^[170,234,235] Nesse processo baseado na excitação eletrônica dos materiais semicondutores, são geradas espécies com alto poder de oxidação, responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas dos corantes.^[167,168] Outro processo muito estudado no tratamento de resíduos originados da manipulação dos corantes envolve as técnicas de adsorção controlada das moléculas orgânicas por determinados materiais.^[157-160]

O amarelo ouro remazol (RNL) e o Azul de Metileno (MB) são corantes muito utilizados em estudos que avaliam meios de tratamento dos resíduos corados. O RNL é um corante aniônico que contém o grupo cromóforo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) em sua composição, caracterizado por ligações duplas entre átomos de nitrogênio ligados aos anéis aromáticos (Figura 45a),^[236] possuindo três pK_a 's (3, 3,5 e 6) e absorbância máxima em 411 nm, relacionada ao grupo azo.^[236] Devido à complexidade da estrutura e a

estabilidade química, os azo-corantes são resistentes a processos químicos e fotoquímicos de degradação.^[228,237] Por sua vez, o azul de metileno (MB) é um corante catiônico com pKa 5,6 que apresenta o grupo cromóforo amina em sua estrutura aromática heterocíclica, caracterizado pelos ligantes metilamina e dimetilamina presentes na estrutura (Figura 45b).^[238,239]

Figura 45. Estrutura molecular do amarelo ouro remazol (a) e do azul de metileno (b).



Neste capítulo foram utilizados ambos os corantes RNL e MB em estudos fotocatalíticos empregando os materiais ZrO_2 e $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ como fotocatalisadores e em testes de adsorção avaliando a capacidade adsorptiva das fases tetragonal e monoclinica da zircônia.

3.2 Objetivos

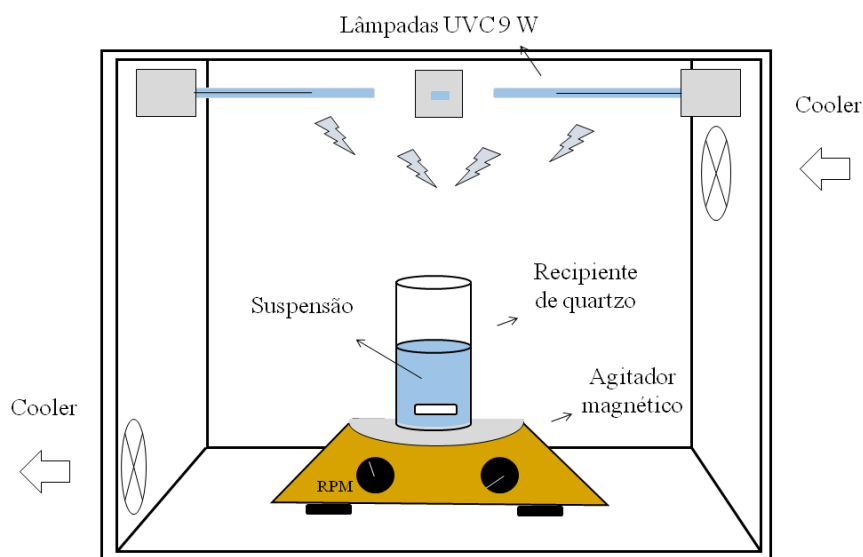
Avaliar o desempenho fotocatalítico e adsorptivo da zircônia e dos sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ na degradação e adsorção dos corantes aniônico e catiônico RNL e MB, respectivamente. Além de estudar a influência das fases tetragonal, monoclinica ou a mistura dessas fases da zircônia sintetizada nesses processos de aplicação fotocatalítica e adsorptiva.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados em batelada, utilizando a concentração de $0,67 \text{ g.L}^{-1}$ para a suspensão dos materiais (20 mg de ZrO_2 ou $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$) em 30 mL da solução do corante (10 mg.L^{-1}), adotando essas condições para todos os testes de fotocatalise. Foram realizados testes alterando o fotocatalisador, o corante (RNL ou MB) e o tempo de reação (4, 8 ou 16 h). Visando atingir o ponto de equilíbrio de adsorção-dessorção dos corantes, a suspensão preparada (fotocatalisador + solução do corante) permaneceu previamente em agitação magnética (500 RPM) durante 30 min no escuro, acionando as lâmpadas em seguida. Os testes fotocatalíticos foram realizados em ambiente fechado com dimensões 50 cm largura, 50 cm de altura e 50 cm de comprimento, contendo reator de quartzo cilíndrico de fundo redondo com aproximadamente 5 cm de diâmetro, agitador magnético, garra acoplada à suporte universal e 3 lâmpadas UVC com potência de 9 w (254 nm), posicionadas a aproximadamente 30 cm acima da amostra (Figura 46).

Figura 46. Representação do sistema de reação para os testes fotocatalíticos.



Após tempo estipulado para a reação, o fotocatalisador foi separado do produto reacional (solução do corante após teste fotocatalítico) por centrifugação (5000 RPM). As alterações na concentração foram monitoradas com a variação da intensidade das bandas em 411 para o RNL^[236] e 633 nm para o MB,^[240] correspondendo às bandas

de maior intensidade nos espectros. Os percentuais de descoloração após teste fotocatalítico foram calculados a partir da variação entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante (Equação 24), quantificada com a análise de espectroscopia UV-Vis.

$$D = (C_i - C) \times \frac{100}{C} \quad \text{Equação 24}$$

Sendo, C_i a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}) e C a concentração final (mg.L^{-1}).

3.3.2 Testes de adsorção

Para os procedimentos dos testes de adsorção no escuro foram adotadas as mesmas condições dos testes fotocatalíticos, utilizando a mesma concentração para as suspensões ($0,67 \text{ g.L}^{-1}$), adicionados aos 30 mL da solução do corante (10 mg.L^{-1}). A mistura foi mantida sob agitação constante (500 RPM) com retenção de luz (escuro). Após tempo determinado (4 ou 16 h), o material adsorvente foi separado da solução por centrifugação (5000 RPM). O percentual de adsorção foi relacionado com a diminuição da concentração do corante em solução, calculado a partir da variação entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante (Equação 24), monitorada com as curvas de absorção no espectro UV-Vis.

3.3.3 Teste de degradação

Foram realizados testes de degradação com as amostras que sofreram adsorção do corante. Pastilhas das amostras adsorvidas foram mantidas em câmara reacional com 4 lâmpadas UVA (5W) por 120 h, posicionada a 10 cm da amostra. A degradação foi relacionada à diminuição da intensidade e alteração dos parâmetros de cor obtidos das análises de colorimetria.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis)

As soluções dos corantes e dos produtos obtidos após os testes fotocatalíticos e de adsorção foram analisadas pela técnica de espectroscopia na região UV-Vis, com o objetivo de identificar as bandas de absorção dos corantes. Com a intensidade das bandas de absorção sendo proporcional à concentração da solução, curvas de calibração foram feitas para as soluções dos corantes, com o objetivo de quantificar a concentração

dos produtos obtidos com os testes. As análises de espectroscopia na região do UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2550, com comprimento de onda na região de 190 a 900 nm.

Os materiais após teste de adsorção também foram analisados pela técnica de espectroscopia UV-Vis. Com essa técnica, além das bandas referentes à absorção UV-Vis do material, também é possível analisar bandas referente ao corante adsorvido, sendo possível compará-las às observadas nas análises das soluções desses corantes. Para essa análise foi utilizando o mesmo espectrofotômetro de UV-Vis utilizado nas análises das soluções, Shimadzu modelo UV-2550, dessa vez utilizando acessório de reflectância para análise dos materiais sólidos.

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier dos materiais adsorventes, com a finalidade de observar a formação de bandas de ligações orgânicas proveniente da presença de corante adsorvido. Para isso, 1 mg do material foi diluído em 100 mg de KBr (relação 1:100 em massa), após homogeneização a mistura foi compactada a 60 KN utilizando prensa hidráulica. Com a pastilha obtida desse processo, foi realizada a análise de transmitância do feixe de infravermelho, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, estabelecendo como condições de análise a resolução de 4 cm^{-1} , região do espectro entre 4000 e 400 cm^{-1} (Beam Splitter KBr) e 20 acumulações.

3.4.3 Análise colorimétrica

Para a análise dos parâmetros colorimétricos das amostras que sofreram adsorção dos corantes, foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180. Com a análise colorimétrica é medida a intensidade de absorção da luz visível para obtenção dos parâmetros L^* , a^* e b^* , medindo o brilho e as intensidades de cor. O eixo da coordenada a^* varia do vermelho ($+a^*$) ao verde ($-a^*$), a coordenada b^* varia do amarelo ($+b^*$) ao azul ($-b^*$) e L^* é a coordenada de luminosidade (escala do cinza), variando de ($L^* = 0$) preto ao ($L^* = 100$) branco. Após os testes de degradação (irradiação UVA /120h) as amostras foram novamente analisadas, medindo a diferença das cores com a variação dos parâmetros inicial e final em ΔL^* , Δa^* e Δb^* , medindo a variação total de cor (ΔE^*) com a equação:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}.$$

Equação 25

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Descoloração de soluções por adsorção do corante ao ZrO₂:

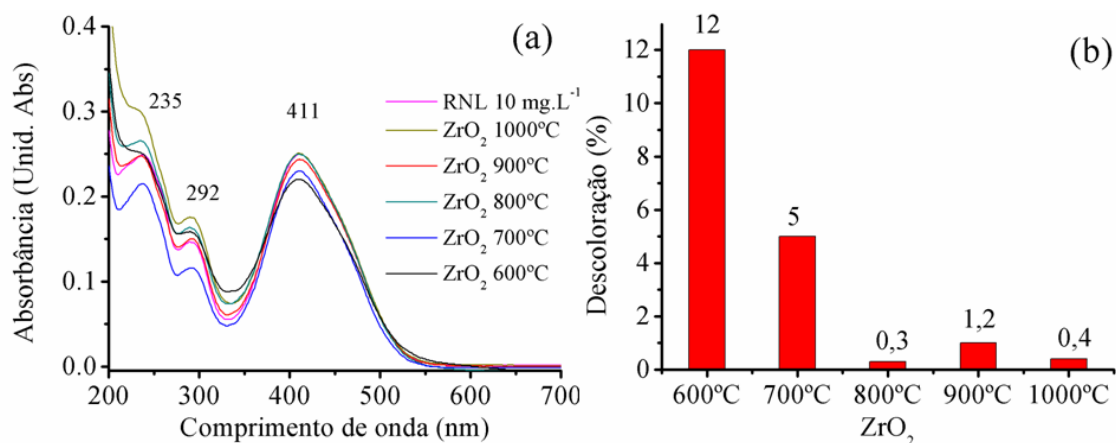
Foram realizados testes de descoloração de soluções com as amostras de zircônia (calcinação em 600, 700, 800, 900 e 1000 °C) utilizando o RNL e MB como representação de corantes aniônicos e catiônicos, respectivamente, com a finalidade de estudar a influência da atração/repulsão das cargas na interação entre corante e catalisador, visando a descoloração das soluções. Além dos testes de adsorção com irradiação UVC realizado para os dois corantes, os testes com retenção de luz (escuro) foram realizados apenas para o corante MB,

3.5.1.1 Teste de descoloração com irradiação UVC

De acordo com as bandas de absorção UV-Vis das soluções após teste com irradiação (Figura 47), todas as amostras de ZrO₂ apresentaram baixa eficiência fotocatalítica nos testes utilizando o corante aniônico amarelo ouro remazol (RNL) com 4 h de irradiação UVC. O maior nível de descoloração foi alcançado com a zircônia tetragonal (ZrO₂ 600°C), reduzindo a cor da solução em 12%. Com a energia de *band gap* da zircônia tetragonal ou monoclinica (5 eV) mais alta que a fornecida pela lâmpada UVC no teste fotocatalítico (254 ≈ 4,88 eV), a formação das espécies oxidantes produzidas pelos elétrons/buracos fotogerados não ocorreu, considerando o mecanismo indireto. Além disso, nesse sistema há pouca interação entre o corante aniônico (RNL) e a superfície da zircônia sintetizada. Considerando a solução do corante em pH = 6, a superfície das amostras de zircônia é coberta por uma camada de OH⁻, formando uma camada de carga negativa na superfície desses materiais que apresentaram PCZ entre 3 e 3,2 (Figura 21, Capítulo 2). Nessas mesmas condições (pH = 6) o corante RNL também possui carga negativa, tendo em vista a terceira desprotonação (pKa₁ = 3,0, pKa₂ = 3,5 e pKa₃ = 6), dificultando a adsorção das moléculas de corante e, conseqüentemente, inviabilizando a degradação fotocatalítica pelo mecanismo direto de reação. A atividade ligeiramente maior da amostra calcinada a 600 °C e a 700 °C pode estar relacionada à maior área superficial desses materiais

(Tabela 7 do capítulo 2), uma vez que a absorbância em 4,88 eV é a mesma para todos os materiais (Figura 34 do capítulo 2).

Figura 47. Curvas de absorção UV-Vis (a) e percentual de descoloração (b) dos produtos dos testes fotocatalíticos utilizando ZrO_2 e RNL, após 4 h de irradiação.



Após os testes fotocatalíticos com o RNL não foi observada mudança de cor dos materiais utilizados como fotocatalisador, indicando que não houve adsorção do corante durante os ensaios, comprovando a baixa interação de cargas entre o corante e a zircônia.

Para os testes de descoloração do corante catiônico azul de metileno ($\text{pH} \approx 6$), foram utilizadas apenas as amostras que representam a zircônia na fase tetragonal (600 °C), monoclinica (1000 °C) e a mistura de fases tetragonal-monoclinica (800 °C). Com a maior interação esperada entre as cargas do corante catiônico MB e a camada negativa formada pela adsorção de íons OH^- na superfície da zircônia da interação com a água, como destacado nas análises de PCZ (Figura 21, Seção 2.7.1), foi observada a descoloração das soluções após os testes. De acordo com os espectros de UV-Vis apresentados na Figura 48, é observada redução significativa da intensidade da banda principal em 633 nm, com destaque para os testes realizados com até 16 h de irradiação. Com maior área superficial ($23,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e valor de potencial mais negativo (-30 mV) nas condições de pH da solução do corante ($\approx 6,0$), entre as amostras avaliadas, a zircônia tetragonal (600 °C) apresentou maior nível de descoloração, dessa vez atingindo mais de 98 % de redução da concentração do corante em solução (Figura 49), comprovando maior interação com o corante catiônico MB. O menor nível de descoloração foi observado para a zircônia calcinada a 800 °C (63 %), que apresenta

cerca de 7 % de fase monoclinica misturada a tetragonal. Também foi realizado um teste sem catalisador (fotólise) com a finalidade de observar a degradação utilizando apenas a luz UVC. Com esse teste foi constatada a descoloração de 28 % da solução.

Figura 48. Espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções obtidas com os testes fotocatalíticos utilizando o corante MB (a) e as amostras de zircônia calcinada a 600 °C (b), 800 °C (c) e 1000 °C (d).

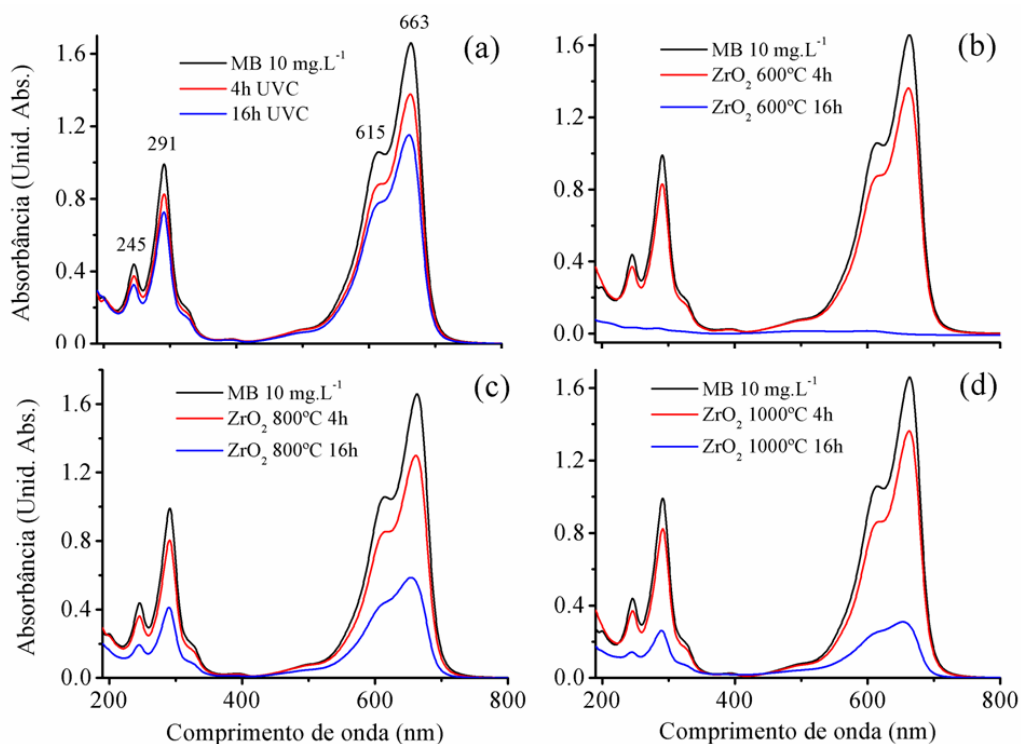
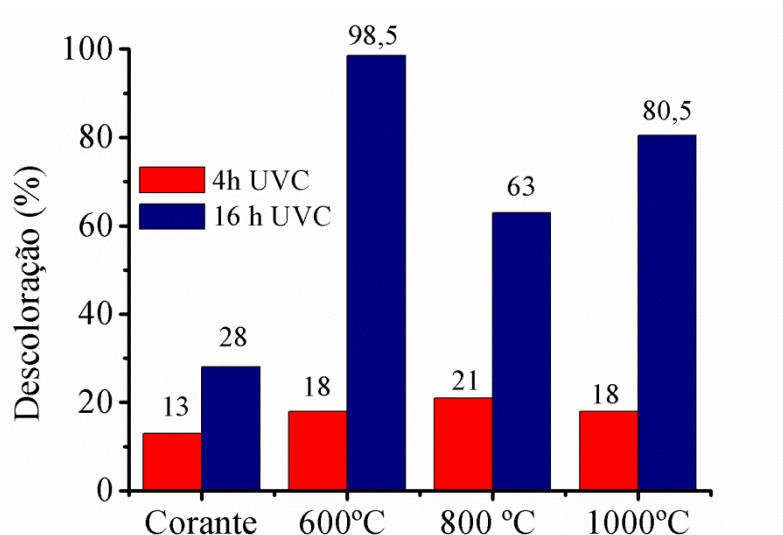


Figura 49. Percentual de descoloração após teste fotocatalítico utilizando amostras de ZrO₂ e o corante MB.



Após os testes com irradiação UVC, foi observada a mudança de cor da amostra (de branco para azul), indicando a adsorção do corante às amostras de zircônia. Como já observado, a energia do fóton da lâmpada utilizada nos testes fotocatalíticos pode ser insuficiente para excitação eletrônica da zircônia sintetizada com energia de *band gap* elevada. Dessa forma, é provável que a descoloração dessas soluções ocorreu em função da adsorção, não havendo necessariamente a degradação fotocatalítica.

3.5.1.2 Teste de Adsorção

A partir dos resultados obtidos com irradiação UVC, foram também realizados testes de adsorção no escuro com as amostras de zircônia, com a finalidade de comprovar e medir a propriedade adsortiva das amostras sem irradiação. Utilizando as mesmas condições de concentração e tempo reacional empregada nos testes fotocatalíticos, foram observadas a diminuição da concentração de corante em solução, além da mudança de cor do material, caracterizando a descoloração por adsorção (Figura 50). Nos testes de adsorção, a maior deposição do corante sobre a amostra foi observada para as amostras calcinadas a 1000 °C (monoclínica), atingindo percentual de descoloração superior a 73 %. A maior eficiência adsortiva com essa amostra pode estar associada ao comportamento observado na análise de PCZ ($PCZ < 0$), apresentando carga negativa em toda faixa de pH analisado, o que não ocorre para as outras amostras calcinadas em temperaturas mais baixas. De acordo com o comparativo da Figura 51, os percentuais de adsorção no escuro são menores se comparados aos obtidos com irradiação. Embora não seja suficiente para excitação eletrônica e promoção de elétrons para as reações de fotocatalise, é possível que os sítios de reação na superfície do material sejam ativados por luz UVC, aumentando a eficiência adsortiva da zircônia. Um efeito semelhante foi observado para filmes de TiO_2 depositados sobre placas de aço. Durante irradiação com luz UVC, foi observado uma redução no ângulo de contato da água com a superfície, com mudança do caráter da superfície de hidrofóbica para hidrofílica, após 180 min de exposição, indicando uma mudança nas propriedades superficiais do material.^[241]

Figura 50. Espectros de absorção UV-Vis das soluções após teste de adsorção com o corante MB (a) e as amostras calcinadas a 600 °C (b), 800 °C (c) e 1000 °C (d).

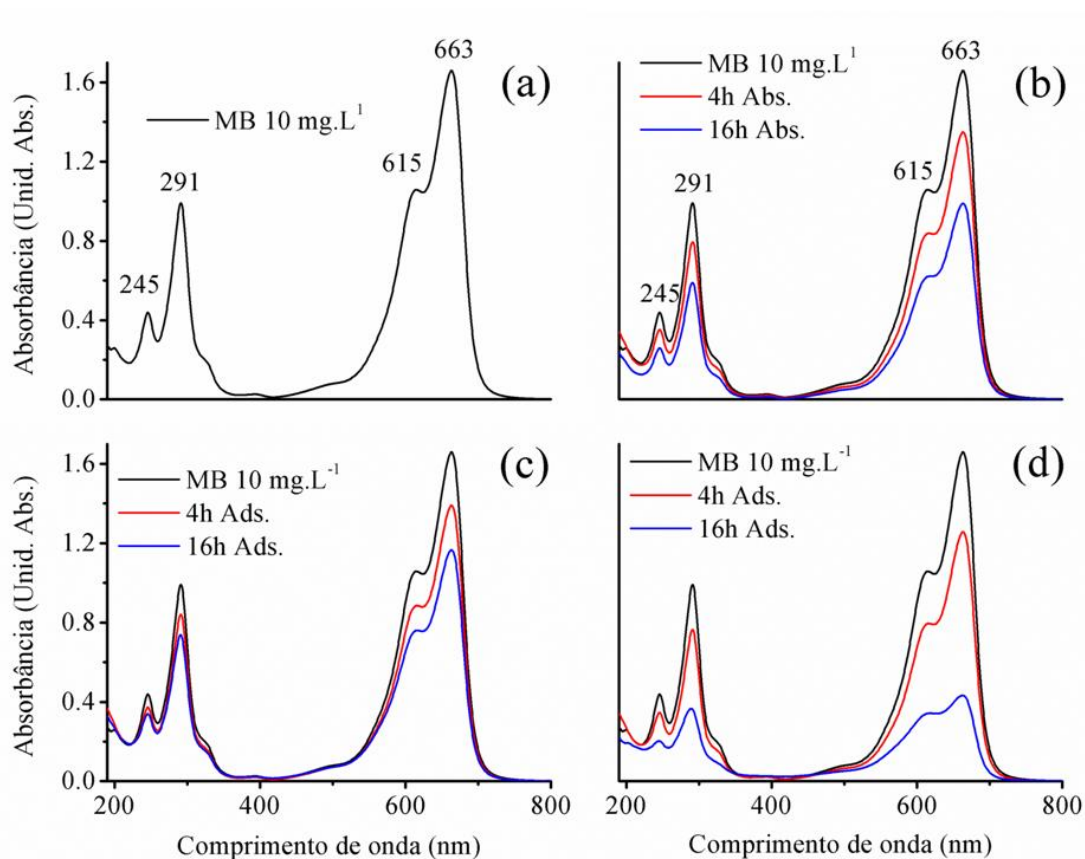
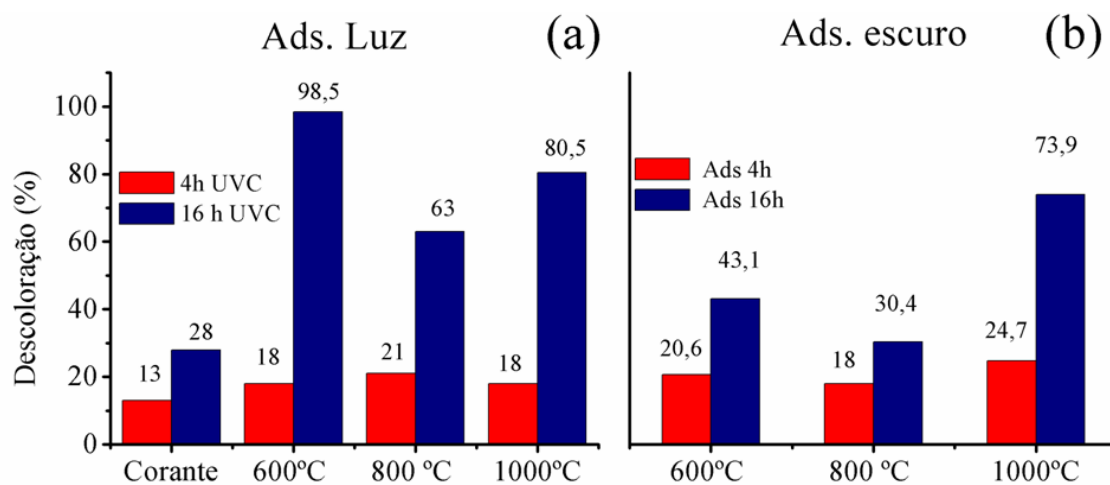


Figura 51. Percentuais de descoloração por adsorção com luz (a) e no escuro (b), utilizando o ZrO₂ como adsorvente.



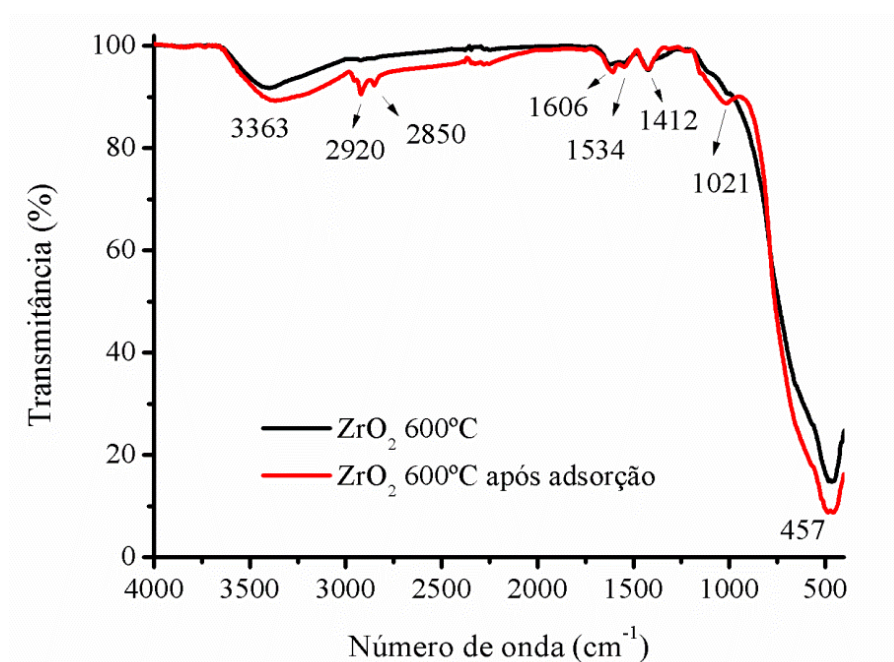
Em outros trabalhos foram publicados alguns resultados de adsorção ou degradação do corante azul de metileno por sistemas fotocatalíticos. Utilizando a mesma concentração da solução do corante azul de metileno utilizada no presente trabalho (10 mg.L^{-1}), porém com maior proporção de adsorbato para a suspensão (1 g.L^{-1}), Youcef *et al.*, reportam ter alcançado 97 % após 5 min em agitação de adsorção utilizando a argila paligorsquita argelina como material adsorvente, porém não avaliam a estabilidade da adsorção ou utilidade desse material como pigmento.^[242] Kumar *et al.*, avaliaram a atividade fotocatalítica de nanopartículas de zircônia tetragonal e monoclinica na degradação do azul de metileno (1 mL.L^{-1}) utilizando irradiação UVA de 365 nm. Inicialmente a suspensão (1 g.L^{-1}) foi mantida em agitação na ausência de luz por 1h, para atingir o equilíbrio de adsorção, ligando a lâmpada em seguida. Após 1 h de irradiação, foi destacada a degradação de 35 % do corante utilizando a zircônia tetragonal como fotocatalisador e, 11% com a zircônia monoclinica, atribuindo a maior eficiência fotocatalítica da fase tetragonal ao maior número de defeitos intersticiais na estrutura com maior densidade de vacância de oxigênio, relacionando a diminuição da intensidade e no comprimento de onda das bandas de emissão no espectro de fotoluminescência, com a diminuição na densidade de vacâncias de oxigênio, atribuído ao aumento no tamanho de partícula observado com a elevação da temperatura de síntese ($500 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$).^[243] Mahy *et al.*, realizaram comparações da eficiência fotocatalítica do Zr-TiO₂ (com área superficial de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) com outros materiais na degradação do azul de metileno, em testes com 17 h de irradiação UVA (365 nm) e suspensão a 1 g.L^{-1} , destacando a alta eficiência do material dopado com a degradação de aproximadamente 82 % do corante em solução, 4 vezes maior se comparado ao TiO₂ sintetizado nas mesmas condições (23 %) e 20 vezes maior que a obtida com o TiO₂ comercial (P25), com percentuais abaixo de 5 % de degradação. Nesse mesmo trabalho também foi destacada a baixa adsorção do corante em testes realizados no escuro com 17 h de duração, utilizando as diferentes amostras, apresentando percentual máximo de descoloração em aproximadamente 4 %.^[244]

3.5.1.3 Caracterização das amostras que adsorveram o corante MB

Entre as amostras avaliadas nos testes com e sem luz UVC, a amostra de zircônia calcinada a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (tetragonal) apresentou maior percentual de adsorção. Essa amostra foi submetida a análise de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 52), sendo observada a formação de duas bandas na região de 2920 e 2050 cm^{-1} ,

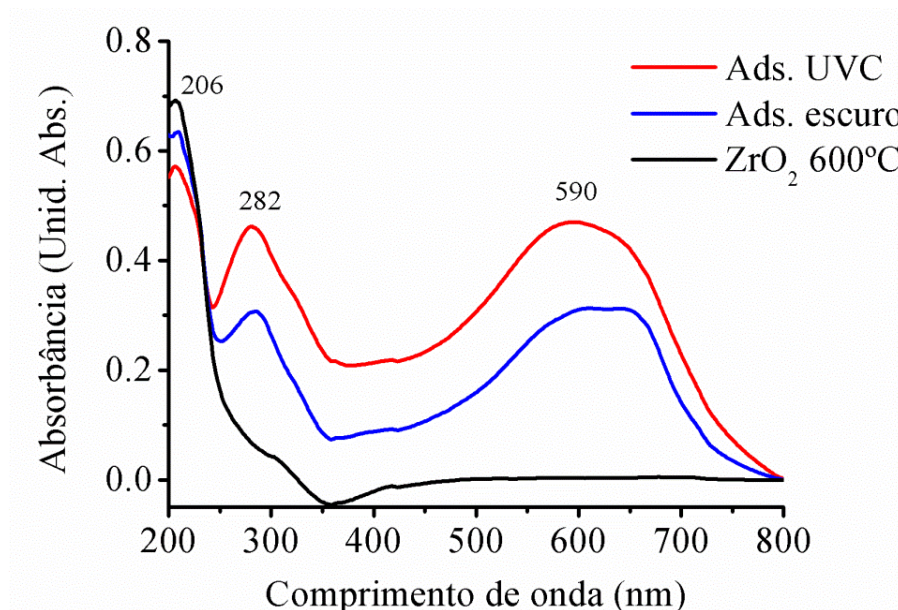
característicos do estiramento da ligação C–H sp^3 , possivelmente relacionado aos grupos CH₃ ligados a uma das aminas da estrutura do corante. A banda em 1021 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C–N, que normalmente apresentam sinais entre 1300 e 1000 cm⁻¹.^[245] As bandas em 1606, 1534 e 1412 cm⁻¹ são observadas também no espectro da zircônia pura (sem adsorção de corante) e foram atribuídas à presença de água (1606 cm⁻¹) e éster residual no material, com a formação de complexos mono e bidentados pelas ligações entre o oxigênio do acetato e o metal.^[218]

Figura 52. Espectro de IV da amostra ZrO₂ 600 °C após adsorção do MB.



As amostras de ZrO₂ 600 °C obtidas após os testes de adsorção utilizando luz UVC ou no escuro, foram analisadas por espectroscopia na região UV-Vis, com a finalidade de identificar as bandas de absorção do corante adsorvido no material. Comparado ao espectro da zircônia pura antes do teste, é observada a formação de bandas em regiões de comprimento de onda muito próximo ao encontrado nas análises das soluções do corante MB (Figura 53). O deslocamento da banda em 633 nm para região de menor comprimento de onda (590 nm) pode ser causada pela desmetilação, formando intermediários ligados à superfície do material.^[246] A amostra que sofreu adsorção durante o teste utilizando luz UVC, apresentou bandas de absorção mais intensas no espectro UV-Vis, caracterizando a maior concentração do corante MB adsorvido.

Figura 53. Espectro UV-Vis da zircônia pura comparado aos espectros da zircônia com o corante MB adsorvido.



As amostras de zircônia sintetizadas não são coloridas, apresentando pigmento mais próximo da cor branca, caracterizado por refletir todos os comprimentos de onda da luz na região do visível. A variação da cor da zircônia após os testes de adsorção com ou sem luz, é observada a partir das imagens extraídas da colorimetria (Figura 54), destacando a tonalidade azul mais intensa para a amostra que sofreu adsorção durante o teste com 16 h sob irradiação UVC. Os parâmetros colorimétricos das amostras de zircônia (ZrO₂ 600 °C) antes e após a adsorção do MB com luz ou no escuro, são apresentados na Tabela 15, destacando a diminuição do valor da coordenada de luminosidade (L^*) que está relacionado ao deslocamento da cor para tonalidades mais escuras, apresentando $\Delta L^* = -41,3$ para a amostra que sofreu maior adsorção (com luz UVC). Além disso, também é observada a variação das coordenadas a^* e b^* para valores mais negativos, indicando o deslocamento para tonalidades na região do verde ($-a^*$) e, principalmente do azul ($-b^*$), apresentando maior variação (Δb^*) em ambas as amostras. As alterações dos parâmetros de cor, evidenciada na colorimetria, comprovam a adsorção do corante MB após os testes realizados, em acordo com as análises de espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho.

Figura 54. Imagens extraídas das análises colorimétricas das amostras antes e após adsorção do corante MB.

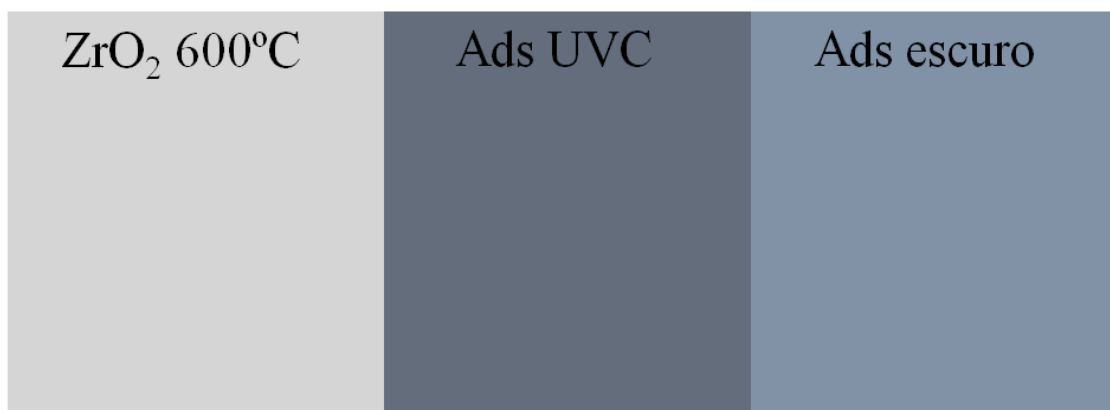
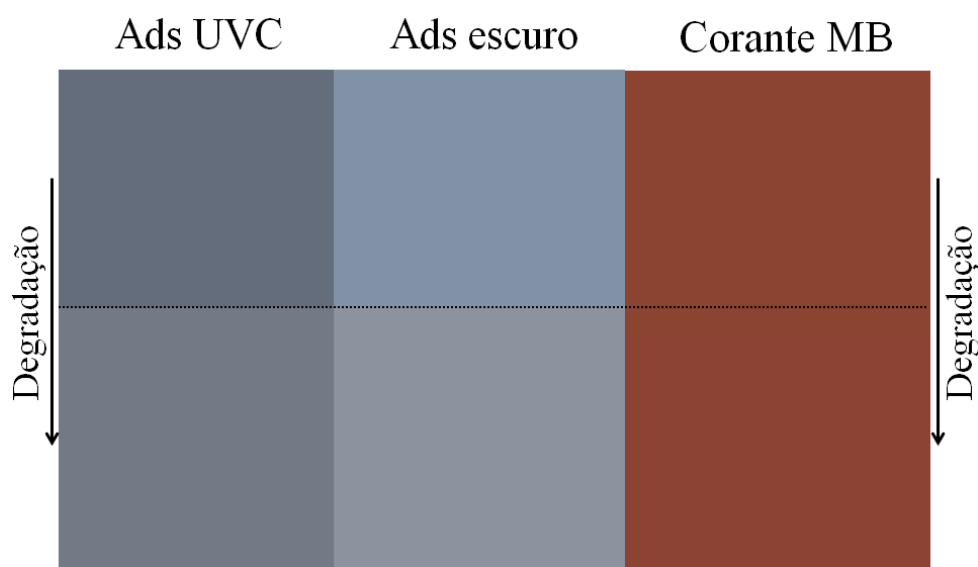


Tabela 15. Parâmetros colorimétricos das amostras de zircônia (ZrO₂ 600 °C) antes e após adsorção do corante MB.

| Amostras | L* | a* | b* |
|------------------------------------|-------|-------|--------|
| ZrO₂ 600 °C pura | 86,81 | -0,10 | -0,15 |
| Adsorção com luz UVC | 45,51 | -0,79 | -9,65 |
| Adsorção no escuro | 60,90 | -2,64 | -12,63 |

3.5.2 Teste de degradação e estabilidade

Foram realizados testes de degradação das amostras de zircônia calcinada a 600°C (ZrO₂ 600°C) após adsorção do corante azul de metileno (MB), com a finalidade de avaliar a estabilidade do pigmento obtido após adsorção. Cabe ressaltar que, em fase sólida, o MB é vermelho, tornando-se azul após dissolução em água. Com isso, a incorporação do MB na superfície da zircônia também permite o seu uso na forma sólida, como corante azul. Análises colorimétricas das amostras foram feitas antes e após os testes de degradação, conforme indicado na Figura 55 e na Tabela 16.

Figura 55. Cor das amostras antes e após teste de degradação.**Tabela 16.** Parâmetros colorimétricos das amostras antes e após o teste de degradação.

| Amostras | L* | ΔL^* | a* | Δa^* | b* | Δb^* | ΔE^* |
|-----------------------------------|-------|--------------|-------|--------------|--------|--------------|--------------|
| ZrO₂ Ads UVC | 45,51 | | -0,79 | | -9,65 | | |
| Após degradação | 50,96 | 5,45 | -1,24 | -0,45 | -7,34 | 2,31 | 5,94 |
| ZrO₂ Ads escuro | 60,90 | | -2,64 | | -12,63 | | |
| Após degradação | 61,28 | 0,38 | -0,42 | 2,22 | -6,63 | 6,00 | 6,41 |
| Corante MB | 36,19 | | 32,02 | | 26,27 | | |
| Após teste de degradação | 36,47 | 0,28 | 32,39 | 0,37 | 25,65 | - 0,62 | 3,65 |

Os testes de degradação com irradiação UVA por 120 h representam a aceleração desse processo com luz visível (solar). A mudança da tonalidade das cores observadas na Figura 55 observada para as amostras após teste de degradação, é relacionada também com a variação dos parâmetros de luminosidade (L^*) para valores maiores (deslocamento em direção a cor branca), evidenciando o clareamento do pigmento, em especial para o MB adsorvido sob radiação UVC. Por outro lado, a variação de tonalidade para esse pigmento foi significativamente menor em relação ao pigmento obtido por radiação no escuro, levando a maior variação total de cor (ΔE^*).

Para o teste de estabilidade a amostra de ZrO_2 600 °C com corante adsorvido foi adicionada em água (10 mg/15 mL) e, após agitação vigorosa por 30 min, não foi identificada dissolução do corante, não agregando cor a solução e mantendo o corante adsorvido à zircônia. Para comparação com esse resultado, foi preparada a mistura física entre o corante (após secagem da solução, mantendo a cor azul e na mesma proporção da quantidade de corante adsorvido na primeira amostra) e a zircônia pura, observando a mudança da cor do material (de branco a azul). Após adição de água, o corante foi imediatamente dissolvido, formando uma solução azul e recompondo a cor branca do sólido, indicando a baixa estabilidade da mistura física na adsorção do corante.

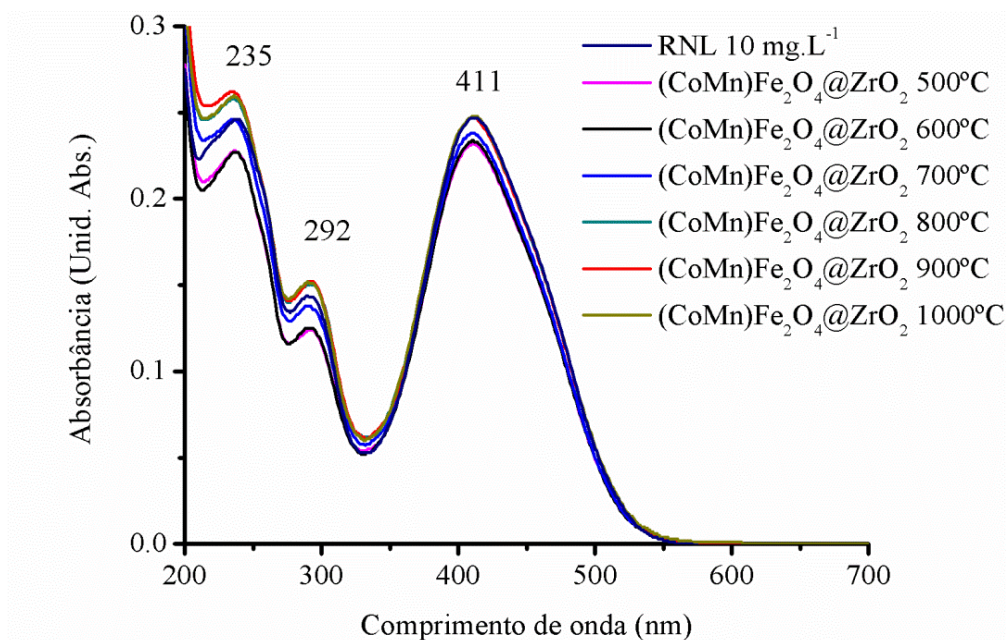
3.5.3 Aplicações fotocatalíticas do sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$:

Tendo em vista a diminuição da energia de *band gap* para os sistemas *core@shell* sintetizados com monocamada de zircônia $((\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2)$, é possível que ocorra excitação eletrônica sob irradiação UVC favorecendo a fotocatalise. Dessa forma, esses sistemas foram aplicados como fotocatalisadores, destacando as propriedades magnéticas que facilitam a remoção desses materiais do meio reacional. A eficiência fotocatalítica das diferentes amostras obtidas (calcinações entre 500 e 1000 °C) foi avaliada utilizando os mesmos corantes aniônico e catiônico dos testes da zircônia pura.

3.5.3.1 Teste Fotocatalítico

De acordo com os espectros de absorção na região UV-Vis, apresentados na Figura 56, os testes fotocatalíticos utilizando o corante aniônico RNL apresentaram baixa eficiência. Com o monitoramento da intensidade da banda em comprimento de onda de 411 nm (relacionada à ligação $\text{N}=\text{N}$ do corante e consequentemente a sua concentração em solução), os percentuais obtidos da descoloração das soluções após teste fotocatalítico foram inferiores a 6 %, atingindo esse percentual de descoloração com a amostra calcinada a 500 °C. Com a energia de gap entre 1,2 e 2,3 eV para os sistemas *core@shell* sintetizados, é possível que ocorra a recombinação elétron/buraco, impedindo a formação das espécies oxidativas como os radicais hidroxila, reduzindo a atividade fotocatalítica.

Figura 56. Espectro de absorção UV-Vis das soluções após testes fotocatalíticos utilizando os sistemas *core@shell* como fotocatalisadores.



Para os testes fotocatalíticos com o corante catiônico MB, foram utilizados os sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ priorizando as amostras com fase tetragonal (600°C), monoclinica (1000°C) e a mistura das fases tetragonal-monoclinica (800°C). Foi observada a diminuição da intensidade das bandas de absorção na região do UV-Vis das soluções após teste de adsorção (Figura 57), indicando a redução proporcional da concentração do corante em solução. O percentual de descoloração é apresentado na Figura 58, destacando a maior descoloração utilizando a amostra calcinada a 1000 °C, atingindo 54,3 % após 16 h de irradiação UVC. Os testes fotocatalíticos com os sistemas *core@shell* apresentaram eficiência inferior à observada para a zircônia pura, sendo que a descoloração observada nos testes com a zircônia pura utilizando luz UVC foi atribuída à adsorção do corante na superfície das amostras, conforme discutido anteriormente. Com energia de gap favorecendo a recombinação eletrônica elétron/buraco, é possível que a descoloração observada para as soluções com as amostras dos sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ também seja associada à adsorção do corante, tendo em vista o caráter ácido da superfície dessas amostras com PCZ \approx 3 (Figura 35), provocando a formação de uma camada com carga negativa devido a adsorção de íons ⁻OH. As amostras puras (antes dos testes fotocatalíticos) apresentam coloração cinza, dificultando a identificação visual da mudança de cor após o uso em fotocatalise, com a possível adsorção do corante.

Figura 57. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB (a) após teste fotocatalítico utilizando as amostras com sistemas $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ a 600 °C (b), 800 °C (c) e 1000 °C (d) como fotocatalisadores.

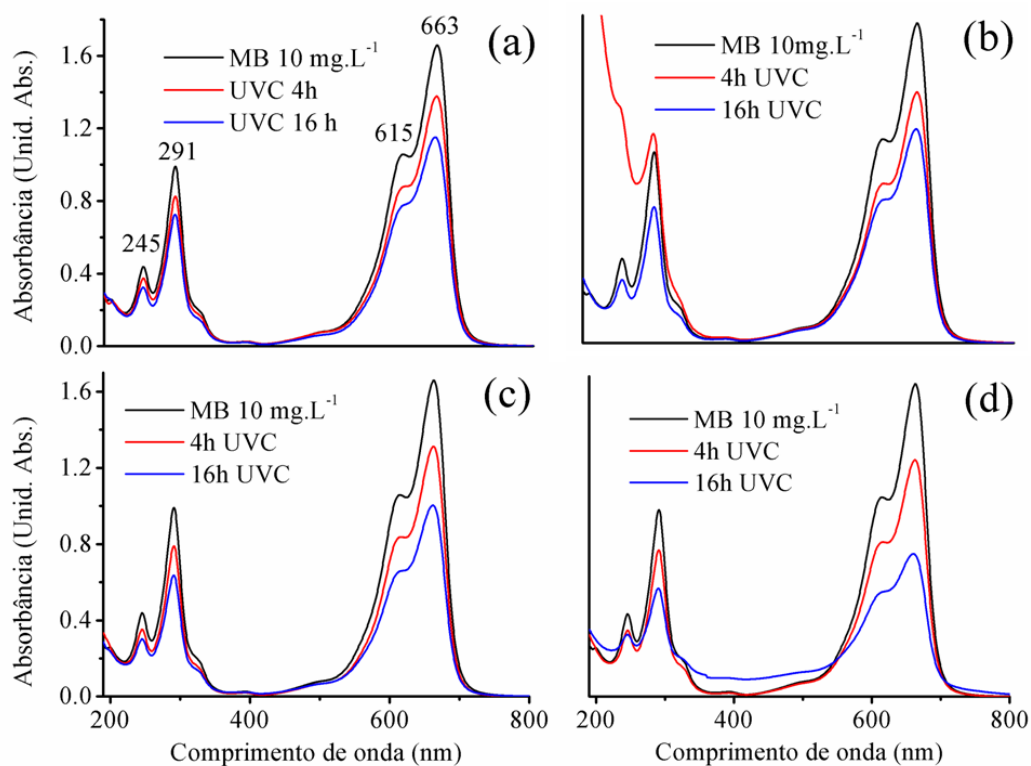
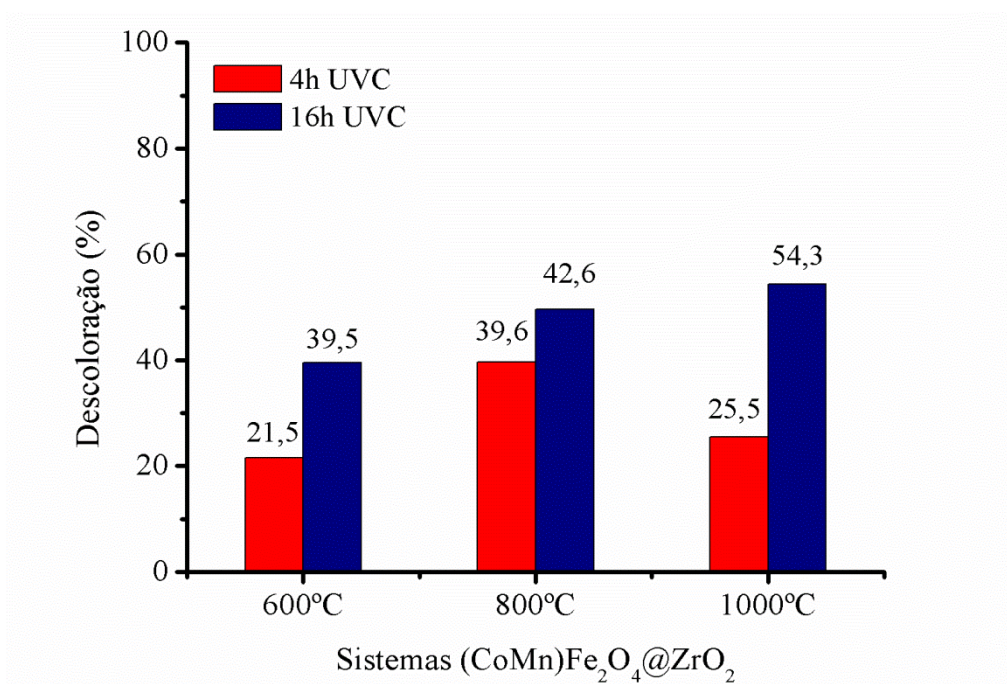


Figura 58. Percentual de descoloração das soluções de MB após teste fotocatalítico.



3.5.3.2 Testes de adsorção

As soluções do corante MB após teste de adsorção (escuro) foram submetidas à análise de espectroscopia na região do UV-Vis, apresentando redução na intensidade das bandas no espectro de absorção conforme o aumento no tempo de adsorção (Figura 59). Relacionando a intensidade das bandas à concentração do corante em solução, o percentual de descoloração foi proporcional ao tempo de adsorção, com destaque para a amostra calcinada a 1000 °C (predominância da fase monoclinica), apresentando 67,3% de descoloração (Figura 60). Comparado aos testes executados com a zircônia pura (Figura 50b), os testes de adsorção no escuro replicam o observado para os testes com luz UVC, observando menor descoloração das soluções e, conseqüentemente menor capacidade adsorptiva das amostras com sistema *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂.

Figura 59. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB (a) após testes de adsorção utilizando as amostras dos sistemas *core@shell*, calcinadas a 600°C (b), 800°C (c) e 1000°C (d) como materiais adsorventes.

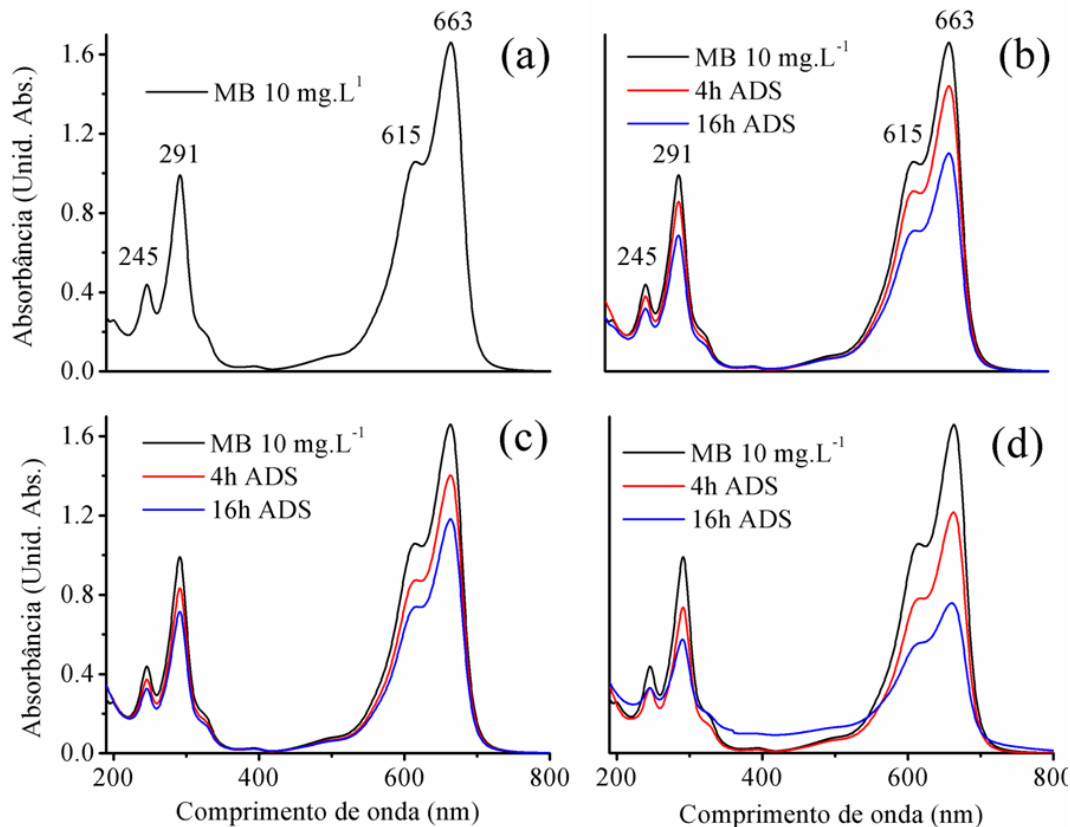
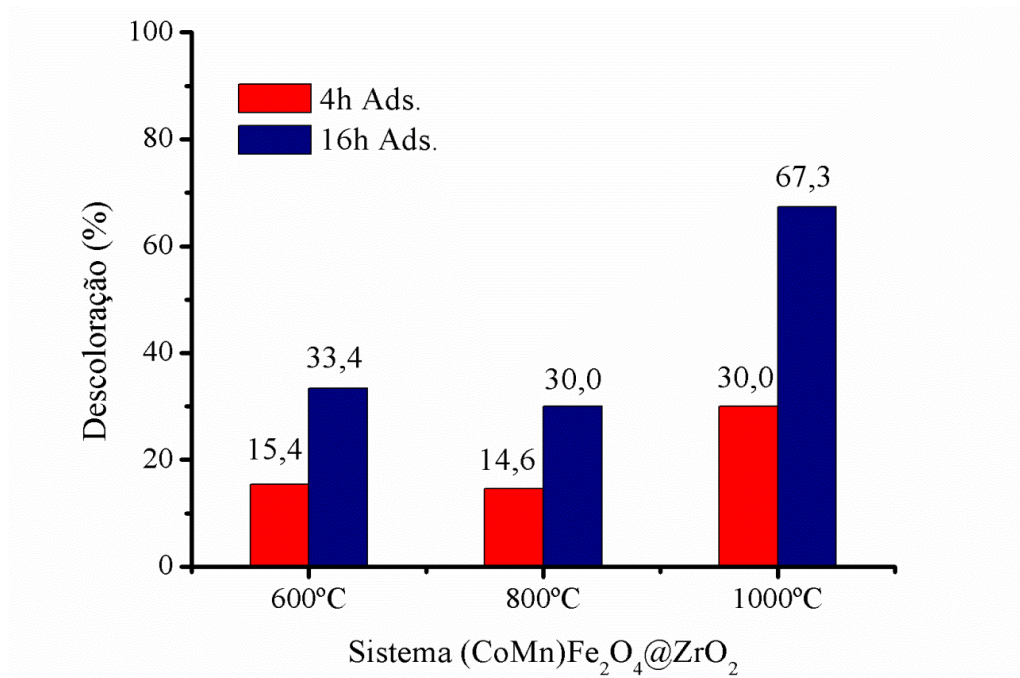


Figura 60. Percentual de descoloração da solução após testes de adsorção com os sistemas $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$.



A comparação entre os resultados no escuro e sob irradiação para as amostras $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$, indicam que o comportamento varia em função da estrutura do material. Para a amostra tetragonal, não há variação significativa de adsorção no escuro e sob irradiação UVC. No entanto, é observado o aumento na adsorção no escuro para a amostra com estrutura monoclinica $((\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ 1000 °C). Esses resultados confirmam a possível mudança na superfície durante o processo de irradiação da zircônia, alterando o comportamento adsorptivo do corante catiônico MB ou colaborando para a atividade fotocatalítica, se comprovada a degradação da molécula. Essa mudança de comportamento superficial e interfacial (corante-fotocatalisador) pode ser avaliada submetendo as amostras a irradiação antes dos testes de adsorção (escuro).

3.6 Conclusões

Devido à elevada energia de gap da zircônia pura e a possível recombinação eletrônica para os sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂ nas condições utilizadas (lâmpada UVC $\approx 4,8$ eV), associados à possível repulsão entre a superfície do material e o corante, não foram obtidos resultados satisfatórios nos testes de fotocatalise ou adsorção utilizando o corante aniônico RNL. As amostras de zircônia sintetizadas pelo método Pechini apresentaram elevada capacidade adsortiva do corante catiônico MB, com destaque para o ZrO₂ calcinado a 600 °C com fase tetragonal, adsorvendo todo corante em solução (10 mg.L⁻¹) com teste em luz UVC. A interação entre as cargas do corante catiônico MB e a superfície da zircônia carregada negativamente devido ao efeito do solvente, favoreceram a adsorção. A provável ativação das moléculas do corante MB ou a modificação da superfície da zircônia podem ter colaborado para a maior adsorção observada durante os testes com luz UVC. Essa adsorção leva à obtenção de um novo pigmento, permitindo o uso do azul de metileno no estado sólido, com cor azul, uma vez que o mesmo é vermelho quando na forma de pó.

CAPÍTULO IV

Síntese dos sistemas

core@shell

$(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2 @ \text{TiO}_2$

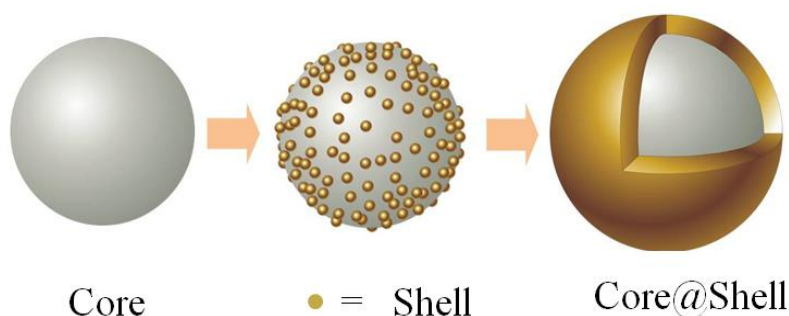
e aplicação em fotocatalise

Capítulo IV: Síntese dos sistemas *core@shell* (CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂@TiO₂ e aplicação em fotocatalise.

4.1 Introdução

Com energia de band gap entre 3,0 e 3,2 eV possibilitando ativação com radiação UV ($\lambda < 385$ nm), o TiO₂ é um dos semicondutores mais estudados em fotocatalise. Essa ativação desses materiais pode desencadear uma série de reações através dos pares elétron-buraco gerados (e^-/h^+).^[61-63] Um dos mecanismos propostos indica a formação de espécies com elevado poder de oxidação, como os radicais hidroxila formados em solução aquosa, possibilitando o tratamento de águas com a degradação de resíduos orgânicos, como fármacos e corantes.^[13,121] Estudos com a mistura das fases anatase e rutilo encontrada no TiO₂ comercial nanométrico P25, tem destacado a elevada eficiência fotocatalítica desse material, o tornando referência em testes com outros fotocatalisadores.^[247,248] No entanto, mesmo em escala laboratorial, a mistura reacional heterogênea envolvendo soluções aquosas contendo poluentes orgânicos e fotocatalisadores nanométricos como o P25, tem apresentado dificuldade na separação e purificação do produto reacional, sendo necessárias técnicas de centrifugação ou filtração mais rigorosas.^[249,250] Com o objetivo de facilitar a remoção dos catalisadores do meio reacional, evitando nova contaminação dos meios aquosos pelas partículas desses materiais, inúmeros estudos têm se dedicado à produção de fotocatalisadores de fácil remoção por magnetismo. A busca dessa versatilidade com a combinação de propriedades levou à produção de materiais dopados, impregnados ou de sistemas *core@shell*, promovendo a união entre materiais magnéticos e semicondutores, como a magnetita (Fe₂O₄) e o dióxido de titânio (TiO₂).^[249-252] O sistema *core@shell* consiste na total cobertura (encapsulamento) de um material por uma ou mais camadas compostas por outro material ou fase (Figura 61).^[117]

Figura 61. Representação da formação do sistema *core@shell* de partículas esféricas.



Além de facilitar a remoção do material do meio reacional, com a possibilidade de reutilização, alguns estudos relatam boa eficiência fotocatalítica envolvendo sistemas *core@shell* magnéticos,^[252,253] como destacam Chalasani *et al.*, ao utilizar o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ na degradação de compostos orgânicos, como o bisfenol A e o dibutilftalato, utilizando luz UV.^[252] Wilson *et al.* também relatam a atividade fotocatalítica do sistema *core@shell* magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{ZnO}$ na degradação do corante azul de metileno.^[253] No entanto, outros estudos indicam que o contato direto entre a ferrita magnética e o TiO_2 podem dar origem à heterojunção desfavorável à fotocatalise, levando ao aumento da recombinação dos elétrons-buracos fotogerados e fotodissolução, reduzindo a atividade fotocatalítica, além da diminuição das propriedades magnéticas com a oxidação do ferro.^[15,254,255] Com a finalidade de corrigir essa interferência, alguns estudos produzindo uma camada intermediária de SiO_2 visam bloquear essa interação eletrônica entre o *core* magnético (composto normalmente por materiais envolvendo o Fe) e o *shell* (composto em muitos casos pelo TiO_2).^[256–258] Devido a estabilidade térmica e inércia química, praticamente todos os trabalhos encontrados que buscam controlar essa interação, utilizam a sílica como alternativa para compor a camada intermediária/apassivadora entre o *core* magnético e o *shell* com propriedades fotocatalíticas.^[254–258] Não foram encontrados estudos avaliando a influência de outros materiais na proteção do *core* magnético de interações com o *shell* semiconductor. A elevada energia de gap do ZrO_2 pode contribuir para o bloqueio das interferências eletrônicas entre a ferrita e o dióxido de titânio, diminuindo a recombinação do par elétron-buraco fotogerado.

Neste trabalho, foi avaliada a influência da formação de uma camada intermediária composta por zircônia (ZrO_2) no desempenho fotocatalítico do sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2@\text{TiO}_2$, utilizando a ferrita de cobalto e manganês $((\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4)$ como *core* magnético e a segunda camada composta por TiO_2 , formando diferentes fotocatalisadores com a variação da concentração da fase ativa (TiO_2). A eficiência desses materiais foi avaliada de acordo com a degradação dos corantes aniônico e catiônico amarelo ouro remazol (RNL) e azul de metileno (MB), respectivamente, em testes fotocatalíticos utilizando irradiação UVC.

4.2 Objetivos

Avaliar a influência da zircônia (ZrO_2) como camada passivadora dos sistemas *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2@\text{TiO}_2$ no desempenho desses materiais para a degradação fotocatalítica dos corantes aniônico e catiônico RNL e MB, respectivamente, com irradiação UVC.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Síntese do sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2@\text{TiO}_2$

Os sistemas *core@shell* foram sintetizados com a concentração fixa do *core* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ em 10 % pré-estabelecida em publicação de um estudo base.^[186] Foram preparadas amostras com diferentes proporções em massa entre o ZrO_2 e o TiO_2 resultando em amostras com 30, 50, 70, 80, 85 e 90 % de TiO_2 , com a finalidade de avaliar a interferência da camada de zircônia na atividade fotocatalítica desses materiais. A Tabela 17 descreve os reagentes utilizados na síntese dos sistemas *core@shell*.

Tabela 17. Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação dos materiais.

| Reagentes | Fórmula Química | Fabricante | Pureza (%) |
|------------------------------|--|-----------------|------------|
| Ferrita de Co e Mn | $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ | Nanum | 98,7 |
| Butóxido de zircônio (IV) | $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ | Sigma Aldrich | 80 |
| Isopropóxido de Titânio (IV) | $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ | Sigma Aldrich | 97,0 |
| Ácido cítrico | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | Cargill | 99,5 |
| Etileno glicol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | Química Moderna | 99,5 |

Com base no método Pechini modificado, inicialmente foram preparados dois citratos metálicos, sendo um de Zr e outro de Ti. A síntese da resina de zircônio é descrita no Capítulo 2, Seção 2.3.2. A síntese da resina de titânio seguiu o mesmo procedimento, utilizando o isopropóxido de titânio como precursor. Tendo em vista a síntese de amostras com diferentes concentrações de ZrO_2 e TiO_2 , a proporção determinada para cada camada no material final foi delimitada pela quantidade de citrato utilizado na síntese.

Para a formação da primeira camada ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂), as partículas nanométricas de (CoMn)Fe₂O₄ (caracterizadas no Capítulo 2, Seção 2.7.3.1) foram adicionadas à resina polimérica de zircônio (em quantidade determinada de acordo com a concentração e espessura da camada requerida para o produto final, correspondendo a 60, 40, 20, 10 e 5 % de ZrO₂), seguindo com agitação (400 RPM) e aquecimento (60°C), para formação da resina mais viscosa, mantendo as partículas de ferrita em suspensão (≈1 h). Em seguida, essa mistura foi pré-calcinada a 300 °C/2 h (10 °C/min), obtendo um material sólido com excesso de carbono, o qual foi desaglomerado, peneirado a 270 mesh e calcinado a 600 °C/4 h para liberação dos resíduos de carbono e cristalização da zircônia sobre as partículas de ferrita.

Com a formação da primeira camada composta por zircônia, a segunda etapa da síntese consiste na mistura em quantidade estequiométrica da resina polimérica de titânio e do material (pó) previamente sintetizado ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂). A suspensão formada foi mantida sob aquecimento (60 °C) em agitação constante (400 RPM), novamente formando a resina viscosa, mantendo o material sólido em suspensão. A mistura foi pré-calcinada a 300 °C/2 h (10 °C/min) para deposição do TiO₂ sobre o material ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂). O sólido obtido foi desaglomerado, peneirado a 270 mesh e calcinado a 500 °C/4 h para a eliminação do resíduo de carbono e cristalização da segunda camada, composta por TiO₂, concluindo a formação dos sistemas *core@shell* ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂@TiO₂).

4.3.2 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos realizados para as amostras com os sistemas *core@shell* ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂@TiO₂), seguiram as mesmas condições e metodologia descrita nas aplicações da zircônia pura no Capítulo 3 (Seção 3.3.1), dessa vez avaliando o TiO₂ como fase ativa para a fotocatalise.

4.3.3 Caracterizações

Foram realizadas caracterizações por Difração de raios – X (DRX), com a finalidade de identificar as fases obtidas e calcular o tamanho do cristalito aplicando a

equação de Scherrer. A análise por Espectroscopia Raman buscou identificar as fases principalmente do material que compõe a camada mais externa, de acordo com os modos vibracionais. Com o objetivo de calcular a energia de band gap das amostras sintetizadas, os materiais sintetizados foram submetidos a análise de espectroscopia na região do UV-Vis. Além da possibilidade de avaliar a existência de resíduos de carbono nas amostras, a análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (IV) também tem a finalidade mudanças de fases de acordo com os diferentes sinais de absorção das ligações Ti-O para as fases anatase e rutilo. As propriedades magnéticas das amostras sintetizadas com sistema *core@shell* foram analisadas com a magnetização das amostras, observando a saturação magnética de cada uma. A medida do Ponto de Carga Zero (PCZ) tem a finalidade de avaliar as cargas na superfície dos materiais, entendendo o comportamento das amostras em diferentes pHs. Esse parâmetro permite avaliar a densidade de carga das amostras, colaborando para a compreensão da interação entre os fotocatalisadores e os corantes RNL (aniônico) e MB (catiônico). Os equipamentos e as metodologias utilizadas no preparo das amostras e nas análises são apresentados no Capítulo 2 (Seção 2.4).

4.3.3.1 Espectroscopia fotoeletrônica de raios – X (XPS)

Além das técnicas acima mencionadas, a Espectroscopia de Fóton-Elétron de Raios – X (XPS) foi utilizada para avaliar a composição química das superfícies das amostras. Os ensaios foram realizados utilizando um espectrômetro de fóton-elétron de raios-X modelo VG ESCA 3000. As amostras em formato de pastilhas foram fixadas em porta-amostra sob vácuo a 2×10^{-8} Pa durante as medidas e os espectros foram coletados por meio de radiação $\text{MgK}\alpha$ (1254 eV), na faixa de 0 a 1100 eV de potência, com resolução de energia de 0,8 eV. O pico de C1s (284,6 eV), foi tomado como referência para a calibragem da energia das outras espécies químicas. Os picos de alta resolução foram avaliados e correlacionados com a espécie em questão, empregando o silício polido como substrato.

4.3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) busca identificar a modificação na superfície dos materiais com a deposição da camada de TiO_2 . Para essa análise foi utilizado um microscópio Zeiss Supra 35, com potência de 15 KV e ampliações de até 200 mil vezes.

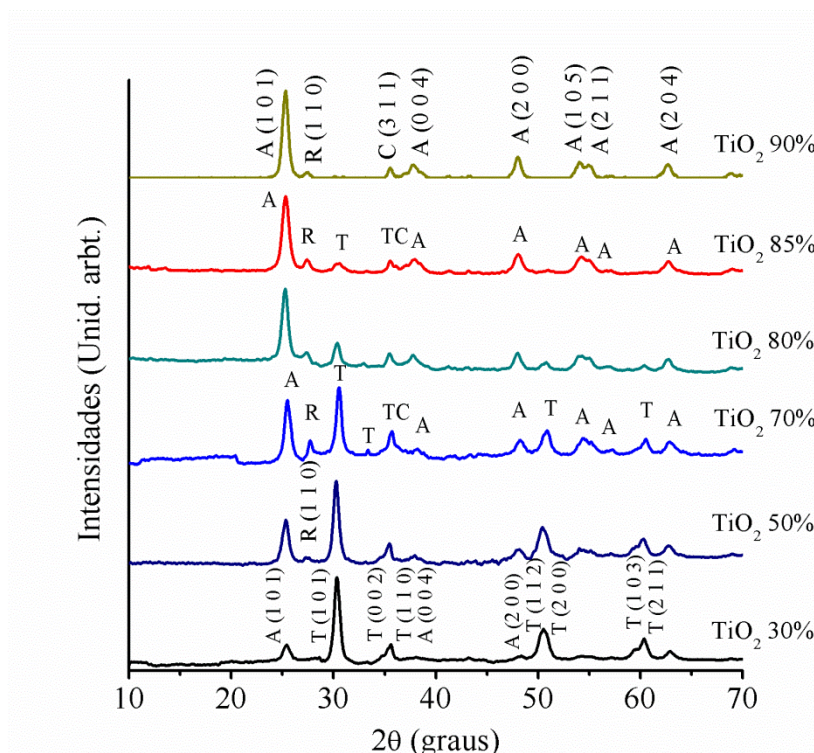
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Sistema *core@shell*

Os planos de orientação das amostras sintetizadas foram analisados por difração de raios-X. De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 62, a amostra com menor concentração de dióxido de titânio, TiO_2 30 % (e, portanto, maior concentração de ZrO_2 , 60%), cristaliza na fase anatase, conforme pico em 25° , aproximadamente (ICDD 01-070-7348), relacionado ao plano (1 0 1). No difratograma dessa mesma amostra, os picos de maior intensidade correspondem à fase tetragonal da zircônia, apresentando pico principal em 30° , aproximadamente, correspondendo ao plano (1 0 1) (ICDD 00-042-1164). Com o aumento da concentração de dióxido de titânio, os picos correspondentes a esse material se tornam mais definidos. A partir da concentração de 50 % de TiO_2 , é observado no difratograma um pico em aproximadamente 27° , atribuído ao plano (1 1 0) da fase rutilo do dióxido de titânio (ICDD 01-070-7347), indicando a formação da mistura das fases anatase e rutilo nessa amostra calcinada a 500°C . Os difratogramas das amostras com menor espessura da camada intermediária composta por ZrO_2 (TiO_2 80 e 85%), apresentam redução significativa da intensidade do pico em 30° , atribuído ao plano (1 0 1) da fase tetragonal, proporcional à redução da concentração da zircônia. A amostra com 90% de TiO_2 corresponde ao sistema *core@shell* com monocamada de TiO_2 , destacando os picos relacionados às fases anatase (25°) e rutilo (27°). Em todos os difratogramas é identificada a formação de um pico em $35,7^\circ$, aproximadamente, e pode ser relacionado à sobreposição dos sinais referentes aos planos (1 1 0) da zircônia tetragonal (em $34,8^\circ$ de acordo com a carta cristalográfica adotada), (1 0 1) do TiO_2 rutilo em $36,1^\circ$ ou (3 1 1) da ferrita de cobalto e manganês em $35,5^\circ$ (ICDD 00-003-0864). A provável migração do ferro para a superfície ou a formação da ligação Fe-O-Ti na interface desse sistema pode contribuir para a detecção do principal plano de orientação da ferrita de cobalto e manganês (3 1 1), localizado em $35,5^\circ$, de acordo com a carta cristalográfica adotada para a ferrita de cobalto pura (ICDD 00-003-0864).

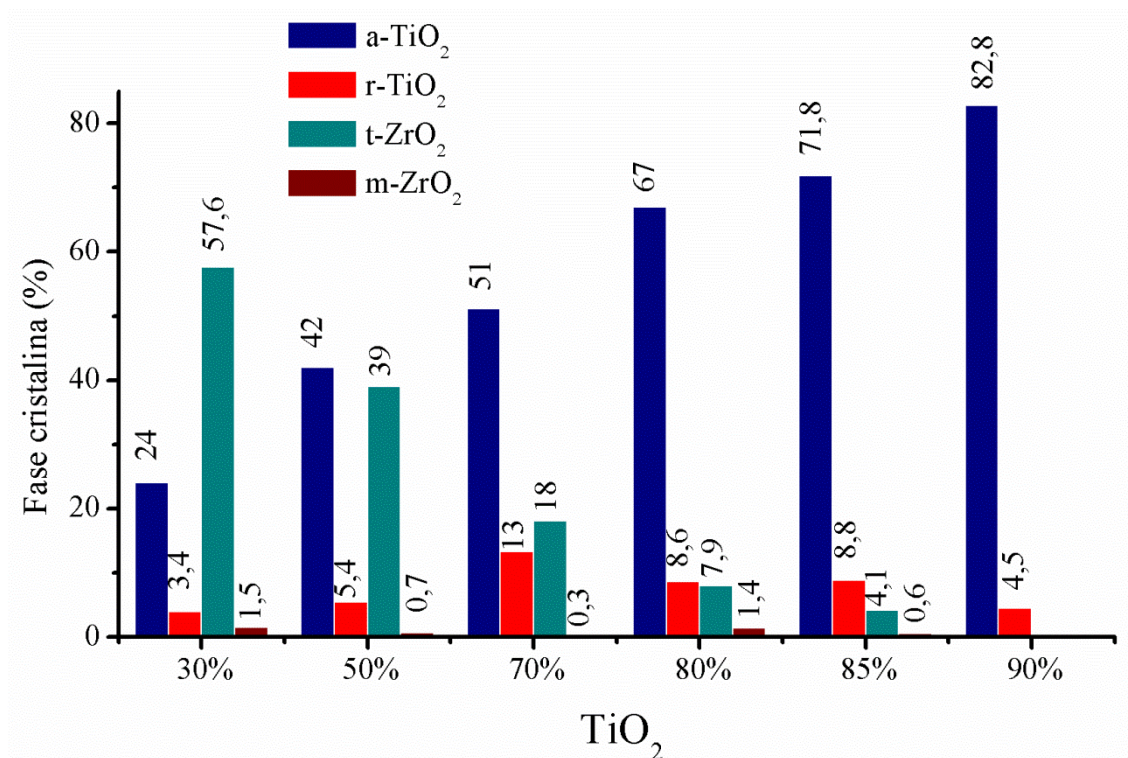
Figura 62. Difratomogramas dos sistemas *core@shell* com diferentes proporções de TiO_2 .

A: TiO_2 Anatase; R: TiO_2 Rutilo; C: core $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$; T: ZrO_2 Tetragonal.



Se tratando de uma mistura de materiais com fases cristalinas distintas, foi calculada a cristalinidade relativa de cada amostra, determinando o percentual das misturas das fases, levando em consideração a razão em massa atribuída para as amostras (fixando 10% ferrita e variação da concentração entre $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$). A Figura 63 apresenta um gráfico com os percentuais de cada fase detectada nas amostras, de acordo com a área integrada dos picos relacionados aos planos principais associados ao TiO_2 ou ZrO_2 . Com o aumento da concentração de dióxido de titânio, é observado a elevação proporcional do percentual de fase anatase, destacando a fase rutilo como secundária para o TiO_2 . A proporção calculada apenas para a mistura entre as fases anatase e rutilo foi de aproximadamente 84:13 %, respectivamente. Alguns estudos destacam o aumento da eficiência fotocatalítica das amostras com misturas dessas fases do TiO_2 , atribuindo a maior capacidade de transferência de carga com a formação dessas interfaces entre as fases anatase/rutilo.^[248,259–261] O rutilo apresenta potencial da banda de condução mais positivo que o da fase anatase, podendo atuar como dissipador dos elétrons foto gerados para a banda de condução da fase anatase, aumentando a separação entre eletros-buracos foto gerados e diminuindo a recombinação.^[261]

Figura 63. Percentual das fases cristalinas anatase (a-TiO₂), rutilo (r-TiO₂), tetragonal (t-ZrO₂) e monoclinica (m-ZrO₂) observadas nos difratogramas.

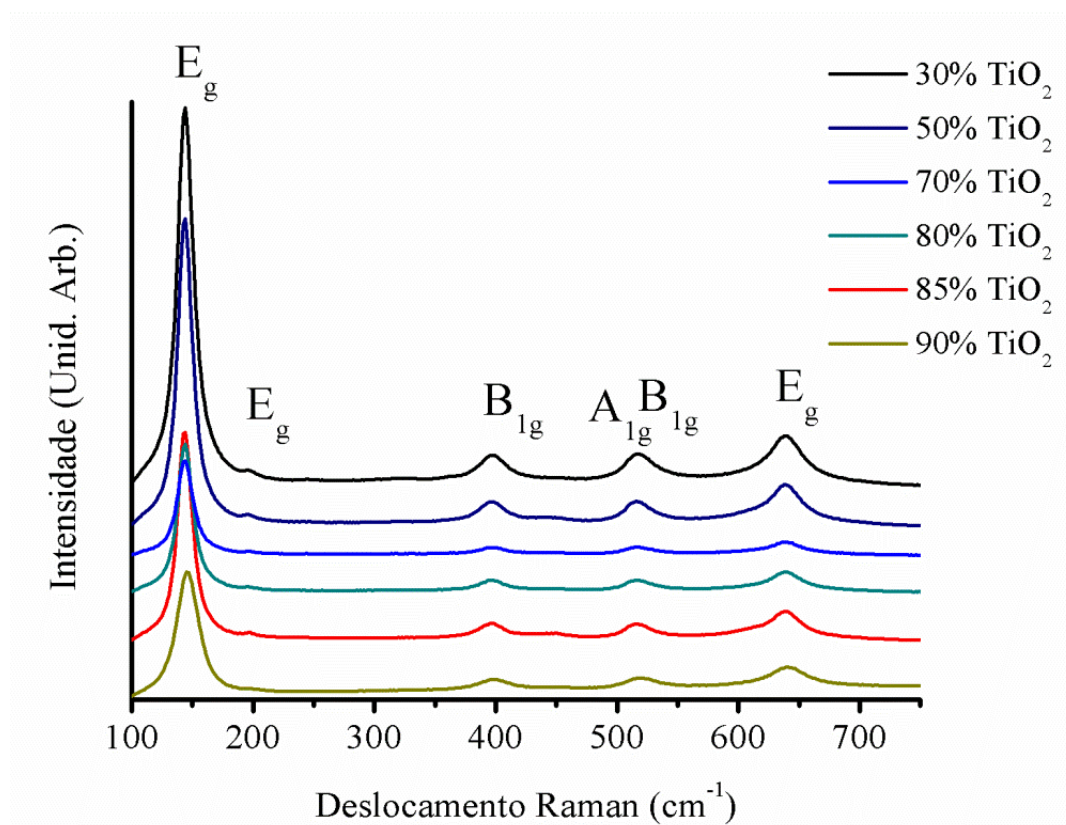


Os dados dos cálculos do tamanho do cristalito são apresentados na Tabela 18. Com o aumento da concentração de TiO₂, foi observado um pequeno aumento no tamanho do cristalito das amostras, referente à fase anatase (a-TiO₂). A redução da espessura da camada intermediária (ou da concentração de ZrO₂) provoca a oscilação do tamanho do cristalito da fase tetragonal (t-ZrO₂), atingindo 13,5 nm com 20% de ZrO₂ (TiO₂ 70%) e menor valor calculado para a amostra com 5% de ZrO₂ (TiO₂ 85%), reduzindo a 8,3 nm. O tamanho do cristalito para a fase rutilo (r-TiO₂) também oscilou com o aumento da concentração de TiO₂, apresentando maior valor calculado na amostra com 70% de dióxido de titânio, atingindo 15,9 nm.

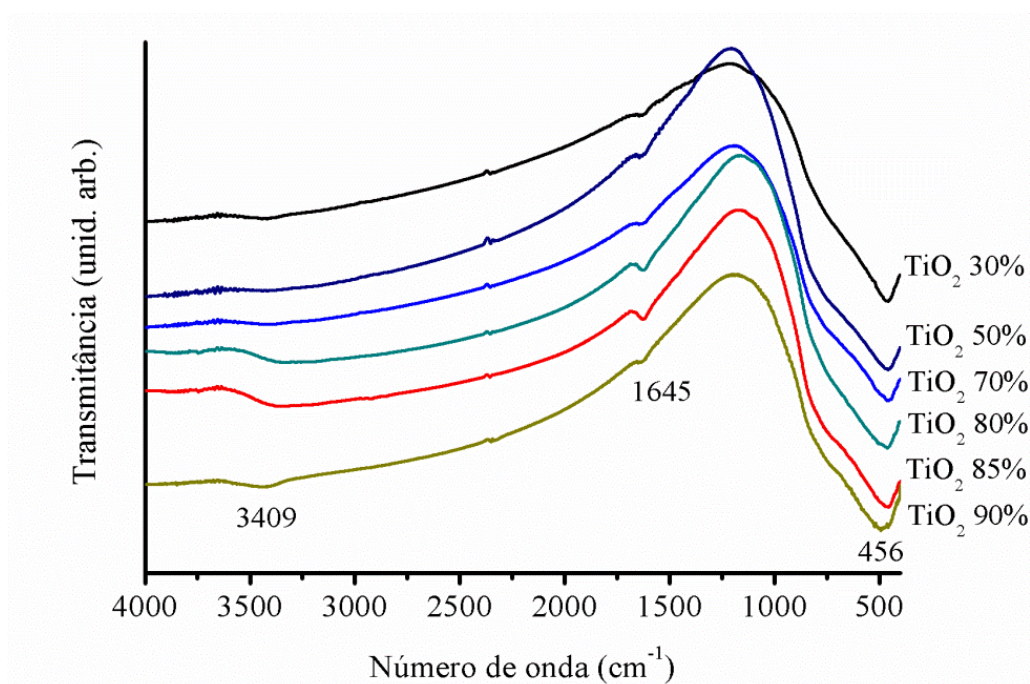
Tabela 18. Tamanho do cristalito nas fases anatase (a-TiO₂), rutilo (r-TiO₂), tetragonal (t-ZrO₂) e monoclinica (m-ZrO₂).

| Amostra | Tamanho do cristalito (nm) | | | |
|----------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Dc t-ZrO ₂ | Dc m-ZrO ₂ | Dc a-TiO ₂ | Dc r-TiO ₂ |
| 30% TiO ₂ | 12,5 | 9,8 | 10,1 | - |
| 50% TiO ₂ | 12,9 | - | 11,1 | 12,3 |
| 70% TiO ₂ | 13,5 | - | 11,2 | 15,9 |
| 80% TiO ₂ | 12,1 | - | 11,2 | 8,9 |
| 85% TiO ₂ | 8,3 | - | 10,2 | 13,1 |
| 90% TiO ₂ | - | - | 12,0 | 13,8 |

Na espectroscopia Raman, os 6 modos ativos da fase anatase ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) aparecem no espectro em 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g).^[262-264] O modo vibracional E_g é associado ao estiramento simétrico das ligações O-Ti-O do TiO₂, enquanto o modo B_{1g} é atribuído a deformação angular simétrica das ligações O-Ti-O e o modo A_{1g} é relacionado a deformação angular assimétrica das ligações O-Ti-O.^[263] De acordo com os espectros Raman das amostras com diferentes concentrações de TiO₂ (Figura 64), as bandas observadas são relacionadas à fase anatase do TiO₂, apresentando os sinais em 144, 195, 398, 517 e 639 cm^{-1} , associados aos modos vibracionais E_g , E_g , B_{1g} , $B_{1g} + A_{1g}$ e E_g , respectivamente. Os espectros de todas as amostras, inclusive as de menor concentração de TiO₂ (30% TiO₂ / 60% ZrO₂), apresentaram bandas no espectro Raman relacionadas apenas aos modos vibracionais do TiO₂ anatase, não sendo observados sinais correspondentes à fase tetragonal da zircônia ou cúbica da ferrita, esta última, devido à sua estrutura cúbica. De acordo com o observado nos espectros Raman e nos difratogramas de raios-X, acredita-se que a ausência de picos relativos à fase zircônia e à ferrita indique cobertura da zircônia ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂) por partículas de TiO₂, formando nova camada com a deposição do dióxido de titânio ((CoMn)Fe₂O₄@ZrO₂@TiO₂).

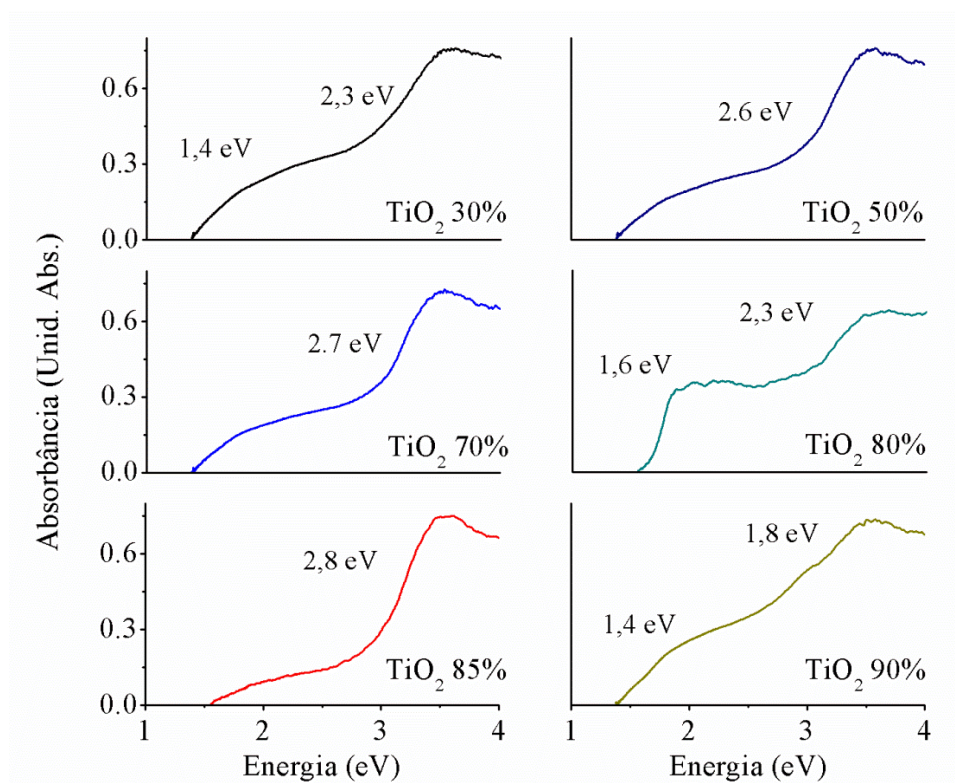
Figura 64. Espectro Raman das amostras com diferentes concentrações de TiO_2 .

Com a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio, foi observado o perfil semelhante das bandas nos espectros para todas as amostras (Figura 65). Uma banda de perfil largo se estendendo de 1000 a 400 cm^{-1} e centrada em 456 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação entre o titânio e o oxigênio, de acordo com o espectro Raman, detectando apenas a fase anatase do TiO_2 . O mesmo comportamento nessa região do espectro é observado para todas as amostras com diferentes concentrações de titânio. As bandas em 3409 e 1645 cm^{-1} são relacionadas à deformação e estiramento da ligação O-H, indicando a presença de moléculas de água na superfície do material. Os espectros das amostras não apresentam bandas características de carbonatos ou ésteres, normalmente observados na região entre 1500 e 900 cm^{-1} , destacando a eficiência na eliminação dos resíduos durante a síntese das amostras com calcinações a 500 °C/4 h.

Figura 65. Espectro de IV das amostras com diferentes concentrações de TiO_2 .

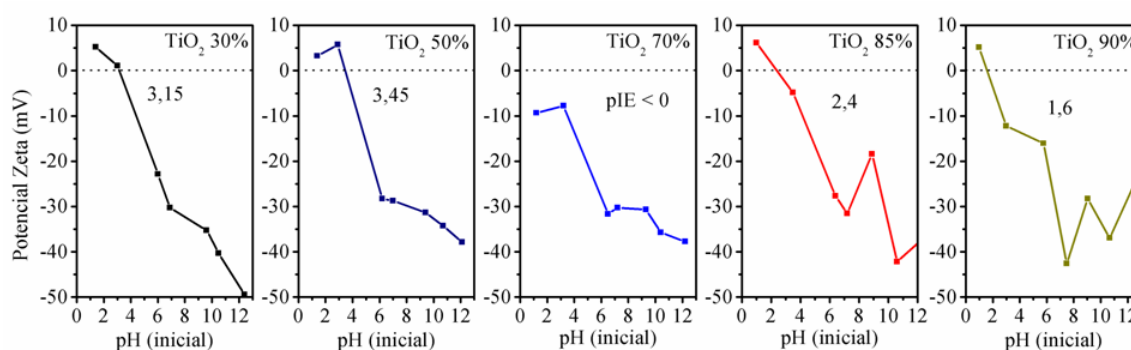
O principal objetivo da formação do sistema *core@shell* com a camada intermediária de zircônia foi estabilizar ou minimizar as interações eletrônicas entre o *core* composto pela ferrita e a camada composta por dióxido de titânio, que pode provocar a recombinação eletrônica, dificultando a estabilidade do par elétron-buraco fotogerado. Com base na espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, foram calculadas as energias de *band gap* das amostras. Os espectros de absorção UV-Vis com os valores da energia de *gap* dos materiais são apresentados na Figura 66. Todos os espectros apresentam perfil com dois valores de *gap* de energia, indicando a existência de níveis intermediários de energia para os materiais. As amostras com a camada intermediária de zircônia apresentam *gap* entre 2,3 e 2,8 eV, enquanto a energia do *gap* calculado para a amostra com monocamada de dióxido de titânio (TiO_2 90%) é de 1,8 eV, além de apresentar nível intermediário de energia em 1,4 eV. A camada intermediária de zircônia proporcionou a formação de materiais com energia de *gap* maior que a encontrada para o sistema *core@shell* com monocamada de TiO_2 . Com energia de *gap* próxima à encontrada nas amostras de TiO_2 puro (3,0 – 3,2), é provável que o par elétron-buraco fotogerados sejam mais estáveis nas reações de fotocatalise, além da possibilidade de ativação com luz visível.

Figura 66. Espectro de absorção UV-Vis e valores de energia de gap das amostras com diferentes concentrações de TiO_2 .



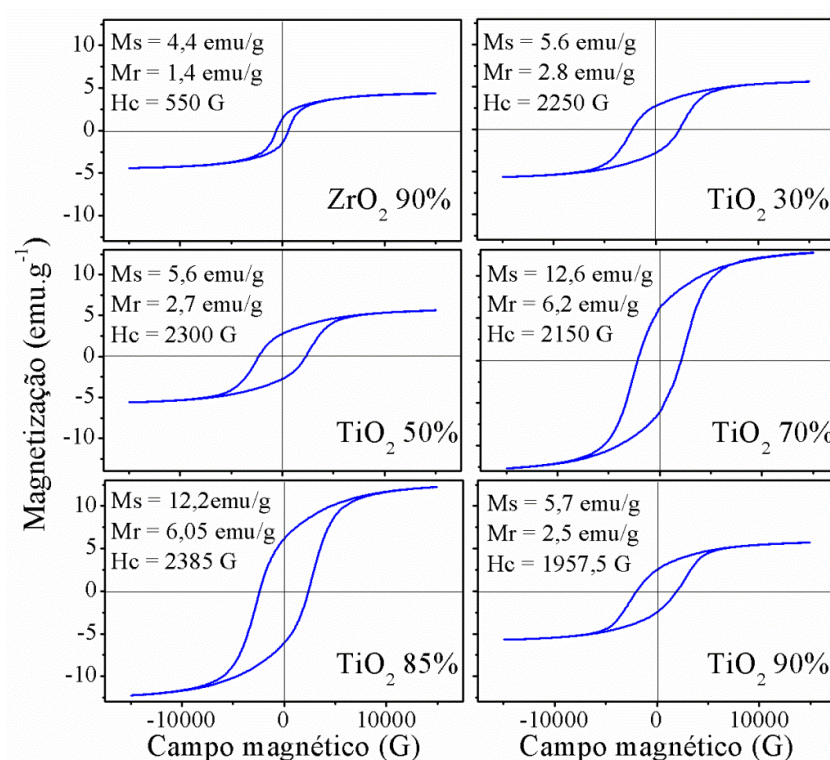
Os materiais normalmente possuem a superfície carregada positiva ou negativamente, ao entrarem em contato com um líquido (solução aquosa, por exemplo), a adsorção de íons da solução (H^+ ou OH^-) podem provocar a mudança da carga superficial. O pH do meio reacional é um parâmetro importante para a fotocatalise, esse fator determina as propriedades de carga na superfície dos fotocatalisadores, bem como dos corantes. Com o objetivo de avaliar o comportamento das amostras em diferentes condições de pH, foram determinados os potenciais de carga zero (PCZ) dos materiais sintetizados (Figura 67).

Figura 67. Curvas de potencial zeta em função do pH para determinação do ponto de carga zero das amostras.



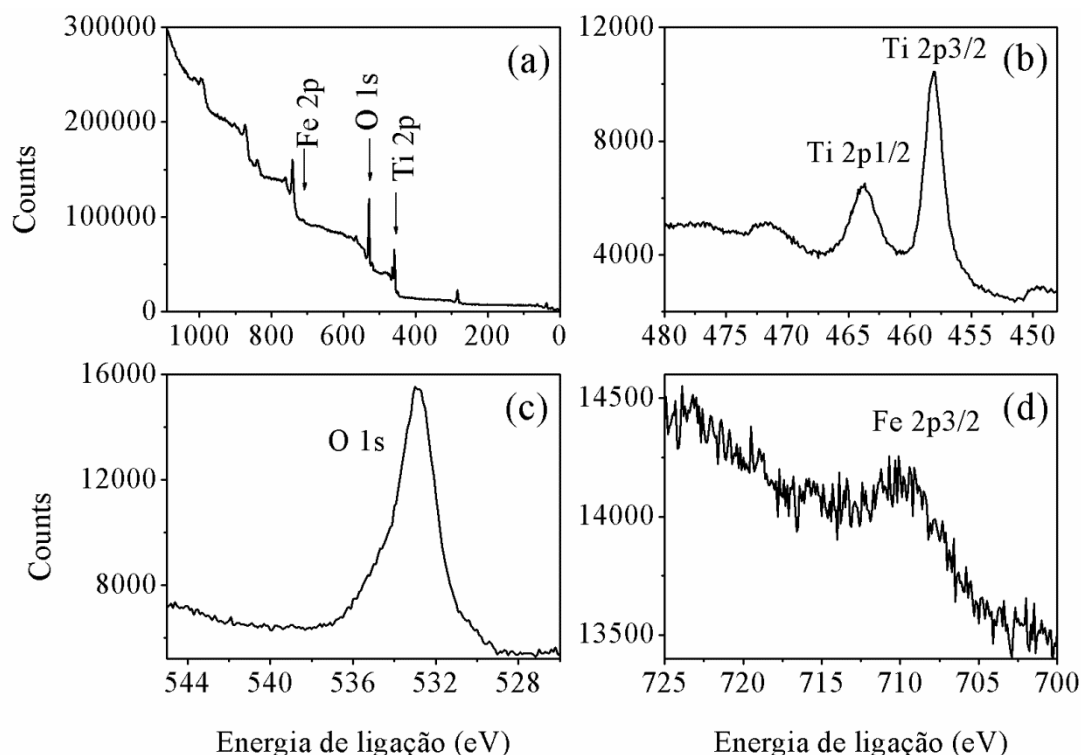
Os valores de ponto de carga zero (PCZ) obtidos para as amostras com 30, 50, 70, 85 e 90% de TiO_2 foram 3,15, 3,45, $\text{PCZ} < 0$, 2,4 e 1,6, respectivamente. Em pH acima do PCZ, os materiais apresentam comportamento ácido, adsorvendo e reduzindo a concentração de íons OH^- em solução. A deposição de íons OH^- sobre a superfície do material provoca a formação de uma camada com carga negativa. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do material assume caráter básico, adsorvendo e reduzindo a concentração de íons H^+ em solução.

As propriedades magnéticas dos sistemas *core@shell* foram medidas avaliando as curvas de histerese magnética (MxH) apresentadas na Figura 68 correspondendo à magnetização da amostra M(emu) em função do campo magnético aplicado H(Oe). De acordo com os parâmetros magnéticos (campo coercitivo H_c , campo remanescente M_R e saturação magnética M_S) destacados para cada material analisado, as amostras com 70 e 85% de TiO_2 apresentaram maior saturação magnética, atingindo 12,6 e 12,2 emu.g^{-1} , enquanto as demais amostras apresentaram valor abaixo de 5,7 emu.g^{-1} . Foi observado o aumento da saturação magnética das amostras com duas camadas ($\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$), comparada à análise da amostra com monocamada de zircônia, $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{ZrO}_2$ (ZrO_2 90%, correspondendo a amostras calcinada a 600 °C descrita no Capítulo 2), que possui os menores valores de H_c , M_R e M_S , indicando maior bloqueio do magnetismo, possivelmente relacionado à maior densidade eletrônica do zircônio em comparação ao titânio, uma vez que ambos possuem a mesma configuração de camada de valência. Em outros estudos, Davar *et al.*, sintetizaram nanopartículas do sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ pelo método sol-gel e destacaram a redução da saturação magnética, comparada a magnetita (Fe_3O_4), de 90 emu.g^{-1} para 15,7 emu.g^{-1} com o sistema *core@shell* obtido.^[265] Li, *et al.*, utilizaram o método sol-gel para cristalização do ZrO_2 e do TiO_2 sobre nanoesferas de Fe_3O_4 previamente obtidas pelo método solvotermal (com saturação magnética de 79,7 emu.g^{-1}). Dessa forma foram obtidas microesferas dos sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ com saturações magnéticas de 36,9, 27,7 e 30,6 emu.g^{-1} , respectivamente.^[93] Liu *et al.*, estudaram a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno com o sistema $\text{AgBr-TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ obtido da combinação dos métodos solvotermal e sol-gel, destacando a redução da saturação magnética de 81,8 emu.g^{-1} da magnetita para 13,0 emu.g^{-1} do sistema *core@shell* magnético.^[256]

Figura 68. Histerese magnética das amostras com diferentes concentrações de TiO_2 .

A amostra sintetizada com 90% de TiO_2 foi submetida a análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), observando a presença de dois picos de maior intensidade localizados em valores de energia de ligação igual a 461,8 e 533 eV, associados ao $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{O } 1s$, respectivamente (Figura 69 a, b, c). O $\text{Ti } 2p_{3/2}$ identificado no espectro corresponde ao estado de oxidação Ti^{4+} , não sendo identificados sinais relacionados com o Ti^{3+} , indicando a tendência da amostra na formação da estrutura do TiO_2 (os espectros de XPS do TiO_2 puro são apresentados no Anexo 3).^[266,267] Também foi identificado o pico de baixa intensidade em 713,6 eV (Figura 69 a,d), associado ao $\text{Fe } 2p_{3/2}$ e atribuído ao Fe^{3+} , indicando possivelmente a detecção da região interfacial com as ligações Fe-O-Ti entre *core* de ferrita e o *shell* composto por TiO_2 .^[268] De acordo com a área integrada dos picos foi estimada a concentração atômica das espécies existentes na superfície da amostra, obtendo os percentuais das concentrações do Ti^{4+} , O^{2-} e Fe^{3+} correspondentes a 21,8, 73,5 e 1,7 %, respectivamente. Entretanto, devido a pequena quantidade de Fe^{3+} em camadas superficiais do material, não é possível afirmar que não houve incorporação desse cátion na rede do TiO_2 utilizando apenas XPS. Sendo esta uma análise das camadas superficiais da amostra, não foram detectados picos referente ao cobalto ou manganês relacionado à $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, indicando possivelmente a formação de camadas de TiO_2 sobre as partículas de ferrita e consequentemente o sistema *core@shell*.

Figura 69. Espectro de XPS do sistema *core@shell* com monocamada de TiO_2 (a) com varredura na região do Ti 2p (b), O 1s (c) e Fe 2p (d).



A morfologia da amostra com 90% de TiO_2 foi analisada com a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC), com a finalidade de avaliar as modificações na superfície da ferrita com a deposição da monocamada de dióxido de titânio (Figura 70). Não é observado definição na morfologia do material sintetizado, contudo são identificados possíveis agregados de partículas, característicos do método de síntese. Com a ampliação em 200 mil vezes (Figura 70c,d) foram identificadas partículas com 15 nm. A dispersão uniforme em algumas regiões das micrografias podem indicar a cobertura do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelas partículas de TiO_2 . Foi realizada a análise de mapeamento da composição com a micrografia da amostra com ampliação de 15 KX (Figura 71a), identificando sinais referentes ao oxigênio (Figura 71b), titânio (Figura 71c) e ferro (Figura 71d). Conforme observado no mapeamento, foram identificados sinais de titânio distribuído em toda a partícula. Em menor quantidade, a mesma distribuição foi observada para os sinais indicativos de ferro (Fe) na Figura 71d; apenas uma região da partícula analisada apresentou maior concentração de ferro. A dispersão do TiO_2 observada na partícula analisada, pode indicar a cobertura da ferrita de cobalto e manganês pela espessa camada de dióxido de titânio, sendo mais um indicativo da formação do sistema *core@shell*.

Figura 70. Micrografias da amostra com monocamada de TiO_2 (TiO_2 90%) no sistema $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ com diferentes ampliações.

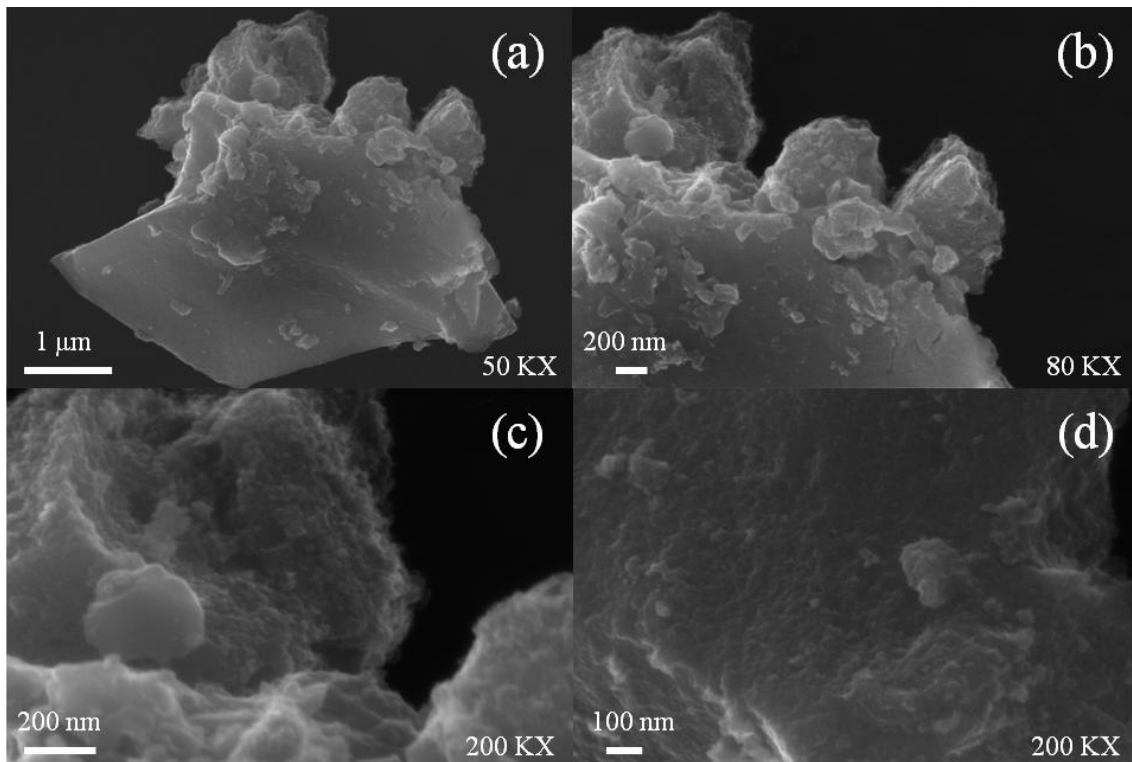
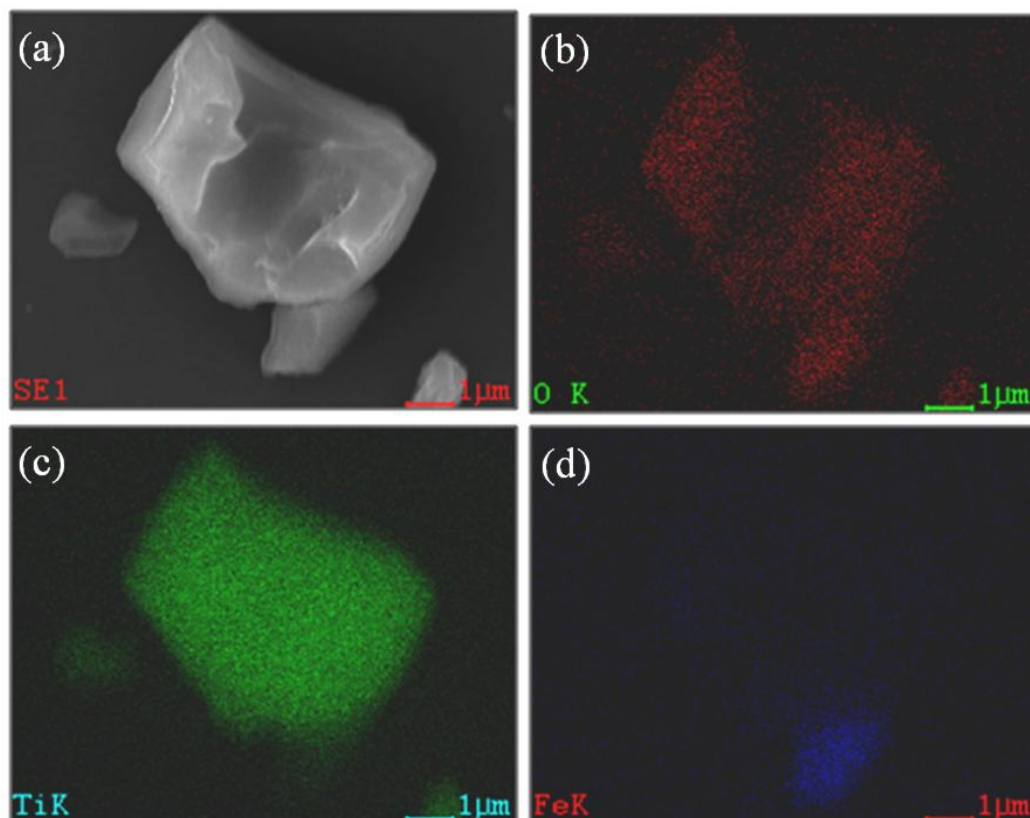


Figura 71. Mapeamento da composição das partículas da amostra com 90% de TiO_2 , em micrografia ampliada em 15 KX (a), destacando oxigênio (b), titânio (c) e ferro (d).



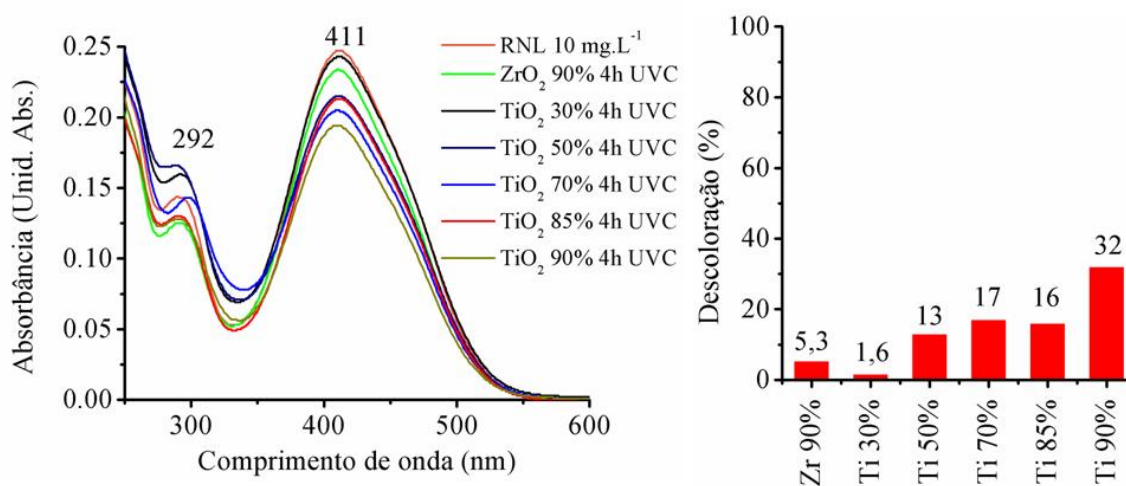
4.4.2 Fotocatálise

4.4.2.1 Corante remazol amarelo ouro (RNL)

A eficiência fotocatalítica das amostras sintetizadas com diferentes espessuras das camadas de ZrO_2 e TiO_2 foram avaliadas, utilizando esses materiais como fotocatalisadores para a degradação/descoloração de corantes orgânicos em soluções aquosas com irradiação UVC. Foram realizados testes fotocatalíticos utilizando os corantes RNL (aniônico) e MB (catiônico), monitorando o tempo de irradiação UVC na degradação dos corantes em solução.

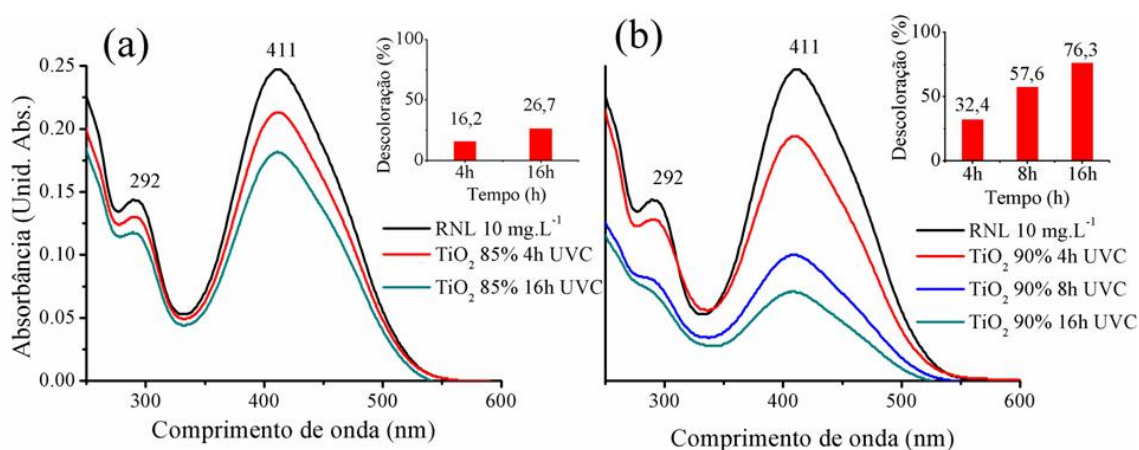
Os testes fotocatalíticos realizados com o corante amarelo ouro remazol (RNL), apresentaram baixos percentuais de descoloração após 4 h de irradiação UVC sobre as suspensões formadas pelo fotocatalisador e solução do corante. O pequeno aumento do percentual de descoloração, observado após 4 h de irradiação UVC, foi proporcional à elevação da concentração do TiO_2 , sendo considerada a fase ativa dos fotocatalisadores sintetizados. A amostra com monocamada de dióxido de titânio (TiO_2 90%) apresentou maior eficiência fotocatalítica nessas condições de reação, atingindo 32% de descoloração, de acordo com a redução da concentração do corante em solução, monitorada com os espectros UV-Vis (Figura 72).

Figura 72. Espectros UV-Vis das soluções do corante RNL após teste fotocatalítico com irradiação UVC por 4h, com destaque para o percentual de descoloração das soluções.



Foram realizados testes fotocatalíticos variando o tempo de irradiação UVC (4,8 e 16 h) utilizando as amostras com maior concentração de dióxido de titânio (TiO_2 85% e 90%) como fotocatalisador. De acordo com os espectros e os percentuais de descoloração apresentados na Figura 73, com o aumento do tempo de reação, foi observada contínua redução da intensidade da banda em 411 nos espectros das soluções após os testes utilizando a amostra com monocamada de TiO_2 (TiO_2 90%) como fotocatalisador, destacando o percentual de descoloração de 76% após 16 h de irradiação UVC.

Figura 73. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante RNL após 4h de irradiação UVC utilizando as amostras TiO_2 85% (a) e TiO_2 90% (b) como fotocatalisadores.



Mesmo com energia de band gap mais baixa (1,4 – 1,8 eV) que as das amostras com camada intermediária de zircônia, favorecendo a recombinação dos elétrons fotogerados, a amostra com monocamada de TiO_2 apresentou maior eficiência fotocatalítica em todos os testes realizados para a degradação do corante RNL em solução aquosa. No entanto, alguns estudos destacam a degradação desse mesmo corante em testes fotocatalíticos com menos tempo de irradiação UVC, utilizando o TiO_2 puro como fotocatalisador.^[269,270] O maior tempo para a ação fotocatalítica pode estar relacionado aos níveis intermediários de energia possivelmente criados, como sugerido na análise dos dados da espectroscopia UV-Vis dos materiais. Os elétrons

fotogerados podem não alcançar estabilidade suficiente para favorecer o mecanismo indireto proposto para a fotocatalise. Tendo em vista a baixa interação de cargas entre o corante aniônico RNL (ionizado nas condições do teste fotocatalítico em solução aquosa com pH 6) e a camada negativa formada pela deposição dos íons OH^- na superfície ácida do material (com PCZ medido entre 1,6 e 3,5), a baixa adsorção do corante na superfície também pode contribuir para a menor atividade fotocatalítica, uma vez que os radicais hidroxila têm baixo tempo de meia vida útil em solução.

4.4.2.2 Corante azul de metileno

Foram realizados testes de adsorção do corante MB no escuro, utilizando as mesmas condições (tempo em agitação, concentração da solução do corante e da suspensão) adotadas para os ensaios fotocatalíticos. Os testes de adsorção foram realizados empregando o menor e maior tempo adotados para os testes fotocatalíticos, 4 e 16 h respectivamente. A Figura 74 apresenta os espectros de absorção UV-Vis das soluções após testes de adsorção. A redução da concentração do corante MB em solução foi relacionada à diminuição da intensidade das bandas de absorção nos espectros UV-Vis. Os percentuais de descoloração provenientes da adsorção do corante na superfície dos materiais são apresentados na Figura 75. Com exceção das amostras com 30 e 90% de TiO_2 , as demais amostras apresentaram taxas de adsorção próximas, com valores entre 25 e 33%, após 16 h em agitação no escuro. A amostra com 30% de TiO_2 apresenta o menor percentual de adsorção, atingindo 11,7% após 16 h de teste, no entanto a amostra com 85% de TiO_2 apresentou o maior percentual de adsorção (58,6%), com o mesmo tempo de ensaio (16 h). Possíveis modificações na superfície do material com camada intermediária de zircônia, podem ter contribuído para a formação de mais sítios ácidos, provocando a maior interação de cargas e a consequente adsorção observada principalmente para a amostra com 85% de TiO_2 .

Figura 74. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB após testes de adsorção no escuro.

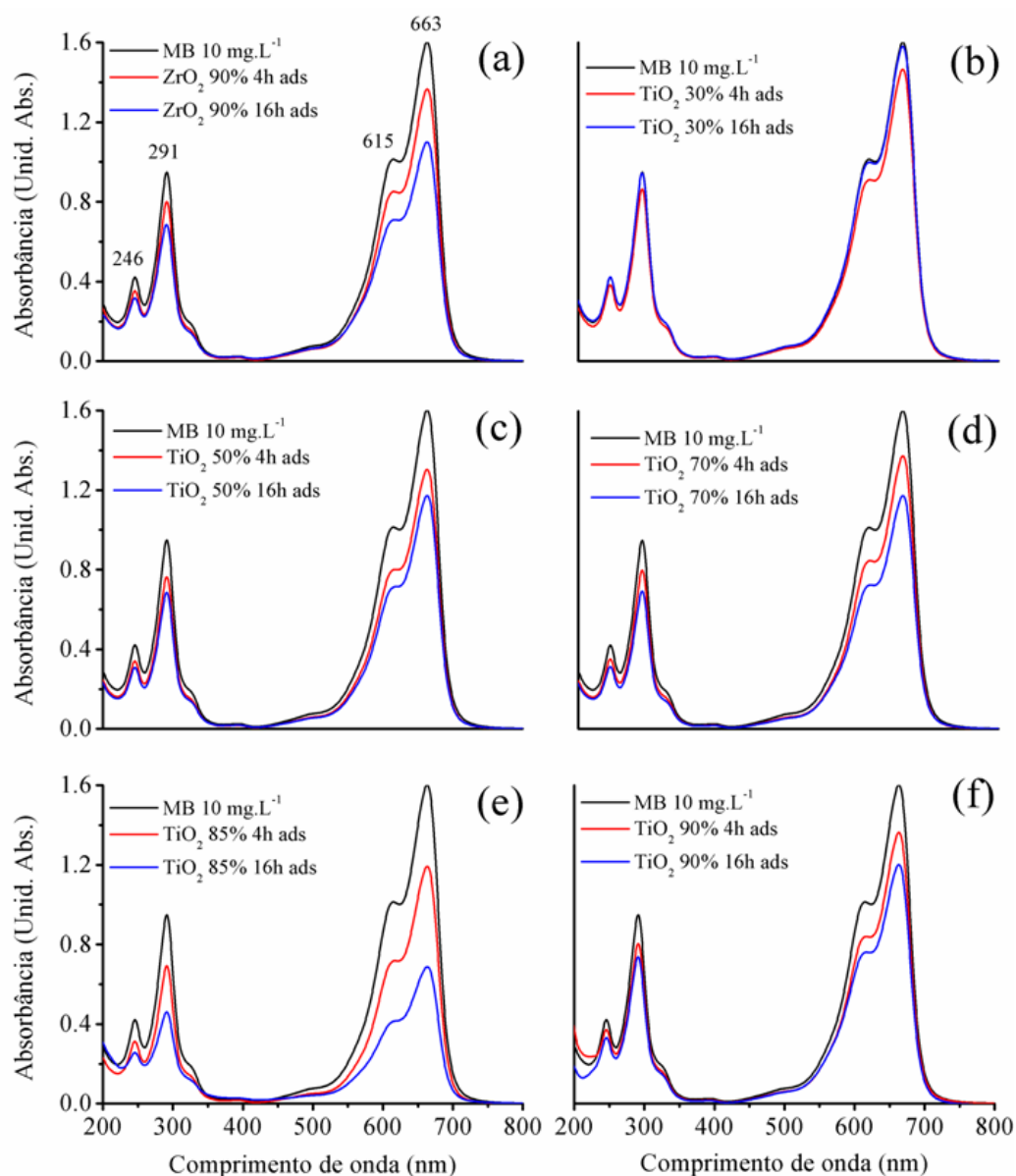
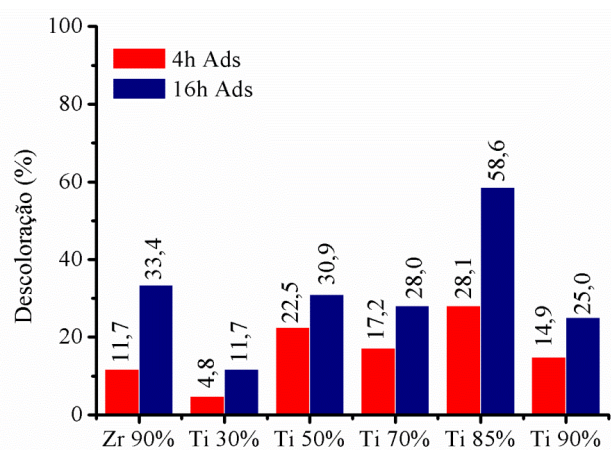
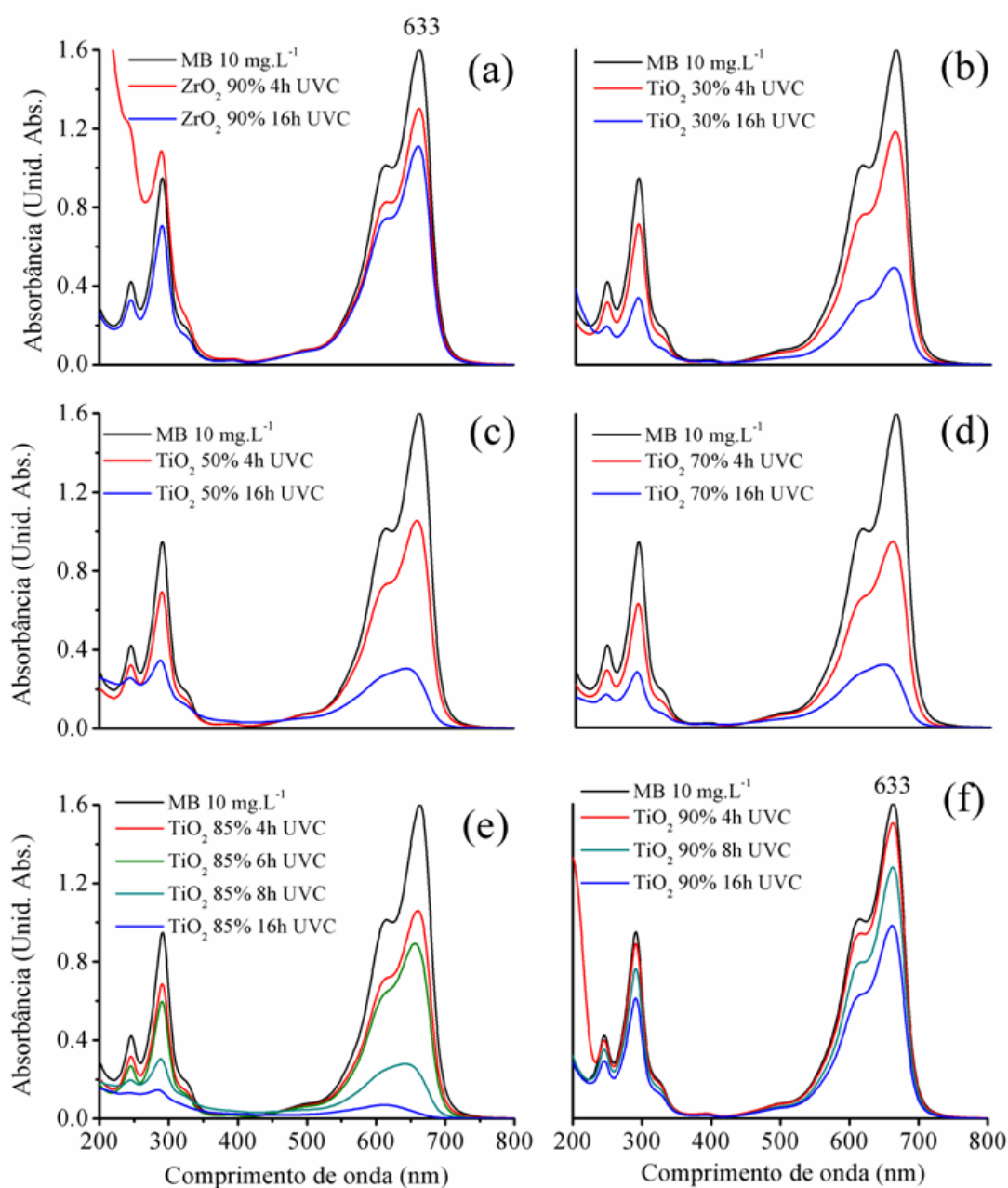


Figura 75. Percentual de descoloração das soluções de MB após testes de adsorção.



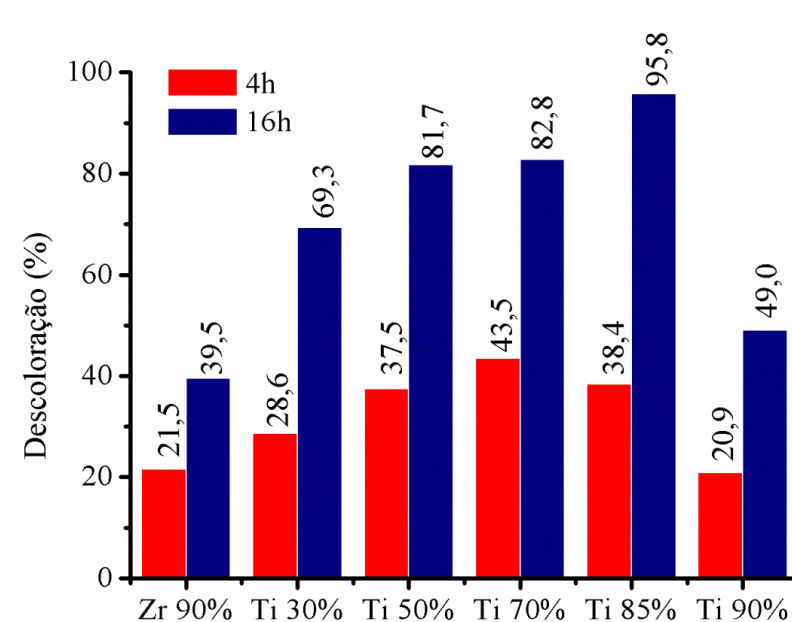
Foram realizados testes fotocatalíticos utilizando soluções do corante catiônico azul de metileno (MB). Na Figura 76 são apresentados os espectros das soluções do corante MB após irradiação UVC (4 – 16 h) utilizando as amostras com diferentes concentrações de TiO_2 como fotocatalisadores.

Figura 76. Espectros de absorção UV-Vis das soluções do corante MB após testes fotocatalíticos utilizando as amostras ZrO_2 90% (a), TiO_2 30% (b), TiO_2 50% (c), TiO_2 70% (d), TiO_2 85% (e) e TiO_2 90% (f) como fotocatalisadores.



O material com monocamada de zircônia (ZrO_2 90 %) apresentou menor eficiência fotocatalítica, comparada às outras amostras com camada externa de titânio ($((\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2@\text{TiO}_2)$), que apresentaram elevada eficiência fotocatalítica, destacando a amostra com 85 % de TiO_2 atingindo aproximadamente 96 % de descoloração da solução (Figura 77). A amostra com 90 % de TiO_2 (monocamada) não apresentou a mesma eficiência fotocatalítica das amostras com camada intermediária de zircônia, atingindo percentual de descoloração de 49 % após 16 h de irradiação UVC.

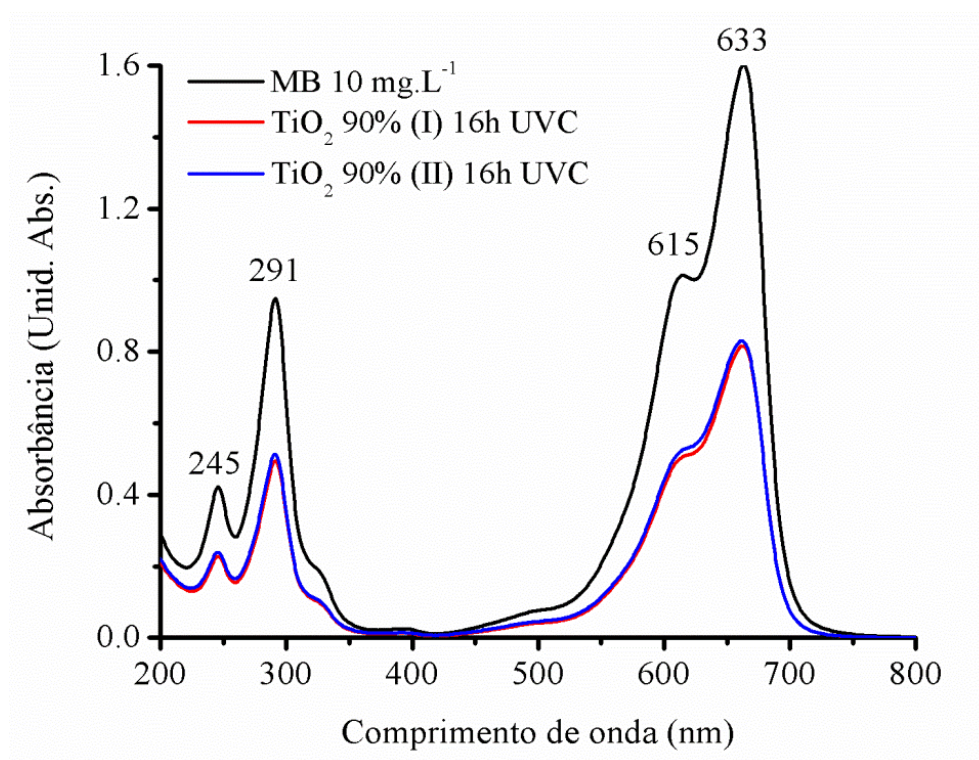
Figura 77. Percentuais de descoloração das soluções do corante MB após testes fotocatalíticos.



A maior eficiência fotocatalítica observada para as amostras com camada intermediária de zircônia pode estar relacionada à maior interação entre o corante catiônico MB e a camada negativa formada com a adsorção dos íons OH^- da solução, na superfície do fotocatalisador. De acordo com os testes realizados com a zircônia pura (Capítulo 3), a irradiação UVC utilizada nos testes fotocatalíticos pode provocar a ativação das moléculas do corante ou do próprio material utilizado como fotocatalisador, favorecendo a maior adsorção. No entanto, a oxidação do corante pode ocorrer pelo ataque dos radicais hidroxila também adsorvidos. O fato da amostra com monocamada de zircônia (ZrO_2 90 %) apresentar percentual de descoloração no teste fotocatalítico aproximadamente igual ao observado no teste de adsorção, pode indicar a menor formação de radicais hidroxila, ocasionada pela baixa atividade fotocatalítica da zircônia.

A reutilização dos fotocatalisadores foi avaliada, após lavagem com água destilada e ativação a 200 °C/4 h, do material utilizado na reação de fotocatalise. A Figura 78 apresenta o espectro de absorção UV-Vis da solução após teste fotocatalítico utilizando a amostra com 90 % de TiO₂ reutilizada como fotocatalisador. Comparando ao percentual de descoloração atingido no primeiro uso da amostra (49 %), não houve alteração da eficiência fotocatalítica da amostra reutilizada, apresentando percentual de descoloração próximo ao alcançado no primeiro teste, reduzindo em 48 % a concentração do corante em solução após 16 h de irradiação UVC.

Figura 78. Espectros de absorção UV-Vis das soluções após testes fotocatalíticos com o primeiro (I) e segundo (II) uso da amostra com 90 % de TiO₂ como fotocatalisador.



4.5 Conclusões

Os estudos estruturais em concordância com o mapeamento da microscopia indicam a formação da camada externa de TiO_2 com o método de síntese adotado, destacando as bandas no espectro Raman atribuídas apenas à fase anatase observadas em todas as amostras contendo camada de TiO_2 . Mesmo com os níveis intermediários de energia identificados com a absorção UV-Vis, o aumento da energia de band gap para valores de até 2,8 eV, provocado pela formação da camada intermediária de ZrO_2 , pode evitar recombinações dos elétrons foto gerados com o próprio material, contribuindo para a maior estabilidade do par elétron-buraco, favorecendo reações eletrônicas que levam à fotocatalise. A concentração de 10 % do $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi suficiente para manter as propriedades magnéticas dos sistemas *core@shell* sintetizados. A maior energia de gap dos materiais com camada intermediária de ZrO_2 , se comparado ao material com monocamada de TiO_2 , não favoreceu a reação de fotocatalise nos testes utilizando o corante aniônico RNL sob irradiação UVC, obtendo maior eficiência fotocatalítica com a amostra de menor energia de gap calculado (90 % de TiO_2 , 1,4-1,8 eV), o que pode ser relacionado à baixa adsorção do corante na superfície do material. Os testes utilizando o corante MB indicaram maior eficiência na descoloração utilizando as amostras com camada intermediária de ZrO_2 , atingindo aproximadamente 96% de descoloração após teste utilizando a amostra com 85 % de TiO_2 após 16 h de irradiação UVC. A elevada atividade fotocatalítica nos testes com o corante MB foi associada a maior interação entre o corante catiônico e a superfície com caráter ácido das amostras, favorecendo a adsorção e a reação com os radicais hidroxila gerados na superficial.

CAPÍTULO V

Conclusões gerais & Perspectivas futuras

Capítulo V: Conclusões Gerais e Perspectivas futuras

CONCLUSÕES GERAIS

No presente trabalho, foi confirmada a eficiência na síntese da zircônia com o método Pechini, proporcionando a manipulação das fases tetragonal e monoclinica de acordo com a temperatura de calcinação. O processo de dispersão das partículas de ferrita na resina polimérica de zircônio, seguindo com as calcinações provocando a sinterização das partículas, característica dessa metodologia, pode ter favorecido a formação dos sistemas *core@shell*, bem como a deposição do TiO_2 em segunda etapa de síntese, na formação da segunda camada. Com a identificação apenas dos modos vibracionais do TiO_2 na espectroscopia Raman, mesmo na amostra com menor concentração desse óxido (30%), há forte indício da formação do sistema com camada intermediária de ZrO_2 , com camada externa de dióxido de titânio. Por não ter sido identificado sinais de Co ou Mn na análise de XPS da amostra como monocamada de TiO_2 (TiO_2 90%), além do recobrimento uniforme observado no mapeamento da composição das partículas na imagem de MEV-EC dessa mesma amostra, indicam a possível cobertura das partículas de ferrita pelo TiO_2 depositado. Nesse trabalho também foi destacada a versatilidade da zircônia sulfatada na catálise da reação de transesterificação do óleo de soja para a produção do biodiesel, além da alta capacidade adsorptiva da zircônia pura observada nos testes de adsorção do corante catiônico azul de metileno (MB) para formação de um novo pigmento híbrido. O aumento da energia de *band gap* das amostras com camada intermediária de zircônia ($\approx 2,8$ eV), se comparada a amostra com monocamada de TiO_2 ($\approx 1,4$ eV), pode indicar o efeito apassivador diminuindo a interação entre a ferrita (core) e o TiO_2 (shell). A eficiência fotocatalítica observada nos testes utilizando a amostra com camada intermediária de ZrO_2 e 85% de TiO_2 pode estar associada ao aumento da produção de radicais hidroxila e a maior adsorção das moléculas do corante MB.

PERSPECTIVAS FUTURAS:

Com o objetivo de otimizar a síntese dos materiais e melhorar a compreensão da ação desses catalisadores no meio reacional, alguns estudos complementares são sugeridos, tais como:

- Avaliar rotas de síntese menos ácidas (utilizando o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$) para a sulfatação do sistema *core@shell* $(\text{CoMn})\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ evitando a perda das propriedades magnéticas devido a oxidação do ferro.
- Realizar os testes de adsorção utilizando o corante aniônico RNL, com a finalidade de comprovar a baixa interação de cargas.
- Realizar as análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e UV-Vis das amostras após testes fotocatalíticos e de adsorção.
- Realizar as análises de microscopia e XPS das amostras com camada intermediária de ZrO_2 . Com a finalidade de melhor avaliar a formação dos sistemas *core@shell* e entender os efeitos de interface.
- Otimizar os testes fotocatalíticos e adsorptivos alterando o modo de agitação, com o objetivo de provocar a maior dispersão do material na solução do corante, visando aumentar a eficiência fotocatalítica/adsorptiva.
- Estudar os efeitos da irradiação UVC no aumento da adsorção do corante Azul de Metileno à zircônia.
- Realizar análises de EPR para avaliar a formação de defeitos eletrônicos nos sistemas preparados.
- Estudar os efeitos da radiação UVA, visível nos testes foto catalíticos usando sistemas *core@shell*.

REFERÊNCIAS

Referências

1. **Soon, G.; Pingguan-Murphy, B.; Lai, K. W.; Akbar, S. A.** Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response. *Ceram. Int.* **42**, 12543–12555 (2016).
2. **Sivaraman, K.; Chopra, A.; Narayan, A. I.; Balakrishnan, D.** Is zirconia a viable alternative to titanium for oral implant? A critical review. *J. Prosthodont. Res.* **62**, 121–133 (2018).
3. **Ibrahim, M. M.; Mahmoud, H. R.; El-Molla, S. A.** Influence of support on physicochemical properties of ZrO₂ based solid acid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Catal. Commun.* **122**, 10–15 (2019).
4. **Madhusudhana, H. C.; Shobhadevi, S. N.; Nagabhushana, B. M.; Hari Krishna, R.; Murugendrappa, M. V.; Nagabhushana, H.** Structural Characterization and Dielectric studies of Gd doped ZrO₂ nano crystals Synthesized by Solution combustion method. *Mater. Today Proc.* **5**, 21195–21204 (2018).
5. **Temvuttiroj, C.; Chuasomboon, N.; Numpilai, T.; Faungnawakij, K.; Chareonpanich, M.; Limtrakul, J.; Witoon, T.** Development of SO₄²⁻-ZrO₂ acid catalysts admixed with a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to dimethyl ether. *Fuel* **241**, 695–703 (2019).
6. **Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; Santana, H. de.** Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Quim. Nova* **32**, 2423–2428 (2009).
7. **Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y.** Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 4676–4697 (2018).
8. **Song, S.; Xu, L.; He, Z.; Ying, H.; Chen, J.; Xiao, X.; Yan, B.** Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1301–1308 (2008).
9. **Rocha, O. P.; Cesila, C. A.; Christovam, E. M.; Barros, S. B. de M.; Zanoni, M. V. B.; de Oliveira, D. P.** Ecotoxicological risk assessment of the “Acid Black 210” dye. *Toxicology* **376**, 113–119 (2017).
10. **CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução CONAMA n° 430, de 13 de Maio de 2011. *Diário Of. da União* (2011). doi:10.1073/pnas.0703993104
11. **Han, F.; Kambala, V. S. R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R.** Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **359**, 25–40 (2009).
12. **Zazou, H.; Afanga, H.; Akhouairi, S.; Ouchtak, H.; Addi, A. A.; Akbour, R. A.; Assabbane, A.; Douch, J.; Elmchaouri, A.; Duplay, J.; Jada, A.; Hamdani, M.** Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *J. Water Process Eng.* **28**, 214–221 (2019).

13. **Rauf, M. A.; Ashraf, S. S.** Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* **151**, 10–18 (2009).
14. **Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poullos, I.; Rodrigo, M. A.** New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.* **195**, 93–99 (2017).
15. **Kumar, S. G.; Devi, L. G.** Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **115**, 13211–13241 (2011).
16. **Wetchakun, K.; Wetchakun, N.; Sakulsermsuk, S.** An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *J. Ind. Eng. Chem.* **71**, 19–49 (2019).
17. **Martínez-López, S.; Lucas-Abellán, C.; Serrano-Martínez, A.; Mercader-Ros, M. T.; Cuartero, N.; Navarro, P.; Pérez, S.; Gabaldón, J. A.; Gómez-López, V. M.** Pulsed light for a cleaner dyeing industry: Azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light. *J. Clean. Prod.* **217**, 757–766 (2019).
18. **Liang, R.; Van Leuwen, J. C.; Bragg, L. M.; Arlos, M. J.; Li Chun Fong, L. C. M.; Schneider, O. M.; Jaciw-Zurakowsky, I.; Fattahi, A.; Rathod, S.; Peng, P.; Servos, M. R.; Zhou, Y. N.** Utilizing UV-LED pulse width modulation on TiO₂ advanced oxidation processes to enhance the decomposition efficiency of pharmaceutical micropollutants. *Chem. Eng. J.* **361**, 439–449 (2019).
19. **Xu, S.; Ng, J.; Zhang, X.; Bai, H.; Sun, D. D.** Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **379**, 169–175 (2011).
20. **Samsudin, E. M.; Abd Hamid, S. B.** Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **391**, 326–336 (2017).
21. **Kiciński, W.; Budner, B.; Norek, M.; Szala, M.; Polański, M.; Dyjak, S.** Origin of microporosity in chalcogen-doped carbon materials: The case of selenium-doped carbogels. *Microporous Mesoporous Mater.* **272**, 260–264 (2018).
22. **Umair, M. M.; Zhang, Y.; Iqbal, K.; Zhang, S.; Tang, B.** Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review. *Appl. Energy* **235**, 846–873 (2019).
23. **Sun, C.; Gu, Y.; Wen, W.; Zhao, L.** ZnSe based semiconductor core-shell structures: From preparation to application. *Opt. Mater. (Amst.)* **81**, 12–22 (2018).
24. **Lu, W.; Guo, X.; Luo, Y.; Li, Q.; Zhu, R.; Pang, H.** Core-shell materials for advanced batteries. *Chem. Eng. J.* **355**, 208–237 (2019).
25. **Mélinon, P.; Begin-Colin, S.; Duvail, J. L.; Gauffre, F.; Boime, N. H.; Ledoux, G.; Plain, J.; Reiss, P.; Silly, F.; Warot-Fonrose, B.** Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Phys. Rep.* **543**, 163–197 (2014).

26. **Sombrio, G.; Pomar, C. A. D.; de Oliveira, L. S.; Freitas, A. L. M.; Souza, F. L.; Souza, J. A.** Novel design of photocatalyst coaxial ferromagnetic core and semiconducting shell microwire architecture. *J. Catal.* **370**, 61–69 (2019).
27. **Bhatia, P.; Verma, S. S.; Sinha, M. M.** Tuning the optical properties of Fe-Au core-shell nanoparticles with spherical and spheroidal nanostructures. *Phys. Lett. A* **260**, 1–9 (2019).
28. **Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N.** Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **363**, 1–10 (2009).
29. **Serio, M. Di; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E.** Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Production. *Energy & Fuels* **22**, 207–217 (2008).
30. **Tzompantzi; Carrera, Y.; Morales-Mendoza, G.; Valverde-Aguilar, G.; Mantilla, A.** ZnO-Al₂O₃-La₂O₃ layered double hydroxides as catalysts precursors for the esterification of oleic acid fatty grass at low temperature. *Catal. Today* **212**, 164–168 (2013).
31. **Shajaratun Nur, Z. A.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rabiah Nizah, M. F.; Teo, S. H.; Syazwani, O. N.; Islam, A.** Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural dolomites. *Energy Convers. Manag.* **78**, 738–744 (2014).
32. **Madhuvilakku, R.; Piraman, S.** Biodiesel synthesis by TiO₂-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. *Bioresour. Technol.* **150**, 55–59 (2013).
33. **Kim, M.; Lee, H. S.; Yoo, S. J.; Youn, Y. S.; Shin, Y. H.; Lee, Y. W.** Simultaneous synthesis of biodiesel and zinc oxide nanoparticles using supercritical methanol. *Fuel* **109**, 279–284 (2013).
34. **Tajammul Hussain, S.; Ahmed, W.; Saeed, M.; Danish Ali, S.; Asma, M.** Fatty acid methyl ester production from waste cooking oil catalyzed by CuO-CeO₂/NiO mixed oxides. *J. Renew. Sustain. Energy* **5**, 4–12 (2013).
35. **Farias, A. F. F.; Moura, K. F.; Souza, J. K. D.; Lima, R. O.; Nascimento, J. D. S. S.; Cutrim, A. A.; Longo, E.; Araujo, A. S.; Carvalho-Filho, J. R.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.** Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. *Fuel* **160**, 357–365 (2015).
36. **Thitsartarn, W.; Kawi, S.** An active and stable CaO-CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel. *Green Chem.* **13**, 3423–3430 (2011).
37. **Manríquez-Ramírez, M.; Gómez, R.; Hernández-Cortez, J. G.; Zúñiga-Moreno, A.; Reza-San Germán, C. M.; Flores-Valle, S. O.** Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO-NaOH, MgO-KOH and MgO-CeO₂ as solid basic catalysts. *Catal. Today* **212**, 23–30 (2013).
38. **Antunes, W. M.; Veloso, C. de O.; Henriques, C. A.** Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal. Today* **133–135**, 548–554 (2008).

39. **Baskar, G.; Aberna Ebenezer Selvakumari, I.; Aiswarya, R.** Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst. *Bioresour. Technol.* **250**, 793–798 (2018).
40. **Senso, N.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.** Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO₂ catalysts for transesterification. *Fuel Process. Technol.* **92**, 1537–1542 (2011).
41. **Fan, M.; Si, Z.; Sun, W.; Zhang, P.** Sulfonated ZrO₂-TiO₂ nanorods as efficient solid acid catalysts for heterogeneous esterification of palmitic acid. *Fuel* **252**, 254–261 (2019).
42. **Osatiashtiani, A.; Durndell, L. J.; Manayil, J. C.; Lee, A. F.; Wilson, K.** Influence of alkyl chain length on sulfated zirconia catalysed batch and continuous esterification of carboxylic acids by light alcohols. *Green Chem.* **18**, 5529–5535 (2016).
43. **Miranda M, C. D.; Ramírez S, A. E.; Jurado, S. G.; Vera, C. R.** Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂-SO₄²⁻ as a function of the crystal structure. *J. Mol. Catal. A Chem.* **398**, 325–335 (2015).
44. **Shi, G.; Yu, F.; Yan, X.; Li, R.** Synthesis of tetragonal sulfated zirconia via a novel route for biodiesel production. *J. Fuel Chem. Technol.* **45**, 311–316 (2017).
45. **Nguyen, H. K. D.; Van Pham, P.; Vo, A. D.** Preparation, characterization and thermal stability improvement of mesoporous sulfated zirconia for converting deodorizer distillate to methyl esters. *J. Porous Mater.* **24**, 411–419 (2016).
46. **Tai, Z.; Isaacs, M. A.; Durndell, L. J.; Parlett, C. M. A.; Lee, A. F.; Wilson, K.** Magnetically-separable Fe₃O₄@SiO₂@SO₄-ZrO₂ core-shell nanoparticle catalysts for propanoic acid esterification. *Mol. Catal.* **449**, 137–141 (2018).
47. **Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G. K.-C.; McEvoy, S.** Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution. *J. Phys. Chem. B* **104**, 4387–4396 (2000).
48. **Moellmann, J.; Ehrlich, S.; Tonner, R.; Grimme, S.** A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 424206 (2012).
49. **Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W. G.** The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 195503–195508 (2012).
50. **Chen, X.; Mao, S. S.** Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
51. **Brandão, D.** Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂. *Dissertação (Mestrado em Física) UFMG* (2008).
52. **Momma, K.; Izumi, F.** VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).

53. **Weirich, T. E.; Winterer, M.; Seifried, S.; Hahn, H.; Fuess, H.** Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy* **81**, 263–270 (2000).
54. **Okrusch, M.; Rainer, H.; Ulrich, S.; Amanda, B.; Markus, B.; Hans, T.** Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: An electron-microprobe and Rietveld study. *Am. Mineral.* **88**, 986–995 (2003).
55. **Rezaee, M.; Mousavi Khoie, S. M.; Liu, K. H.** The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm* **13**, 5055–5061 (2011).
56. **Truong, Q. D.; Kato, H.; Kobayashi, M.; Kakihana, M.** Hierarchical structures of rutile exposing high-index facets. *J. Cryst. Growth* **418**, 86–91 (2015).
57. **Kirkey, A.; Li, J.; Sham, T. K.** Low temperature amorphous to anatase phase transition of titanium oxide nanotubes. *Surf. Sci.* **680**, 68–74 (2019).
58. **Bellardita, M.; Di Paola, A.; Megna, B.; Palmisano, L.** Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO₂ samples. *Appl. Catal. B Environ.* **201**, 150–158 (2017).
59. **Byrne, C.; Moran, L.; Hermosilla, D.; Merayo, N.; Blanco, Á.; Rhatigan, S.; Hinder, S.; Ganguly, P.; Nolan, M.; Pillai, S. C.** Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ photocatalysts: Theory and experiments. *Appl. Catal. B Environ.* **246**, 266–276 (2019).
60. **Graça, M. P. F.; Nico, C.; Peres, M.; Valente, M. A.; Monteiro, T.** Study of the Optical and Dielectric Properties of TiO₂ Nanocrystals Prepared by the Pechini Method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 8600–8606 (2012).
61. **Leal, J. H.; Cantu, Y.; Gonzalez, D. F.; Parsons, J. G.** Brookite and anatase nanomaterial polymorphs of TiO₂ synthesized from TiCl₃. *Inorg. Chem. Commun.* **84**, 28–32 (2017).
62. **Holm, A.; Hamandi, M.; Simonet, F.; Jouguet, B.; Dappozze, F.; Guillard, C.** Impact of Rutile and Anatase Phase on the Photocatalytic Decomposition of Lactic Acid. *Appl. Catal. B Environ.* **253**, 96–104 (2019).
63. **Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.** Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
64. **Muñoz-Batista, M. J.; Ferrer, M.; Fernández-García, M.; Kubacka, A.** Abatement of organics and Escherichia coli using CeO₂-TiO₂ composite oxides: Ultraviolet and visible light performances. *Appl. Catal. B Environ.* **154–155**, 350–359 (2014).
65. **Islam, S.; Bakhtiar, H.; Aziz, M.; Riaz, S.; Naseem, S.** Mesoporous anatase based opto-chemical sensor. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **100**, 236–244 (2019).
66. **Henderson, M. A.** A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185–297 (2011).

67. **Khataee, A. R.; Kasiri, M. B.** Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **328**, 8–26 (2010).
68. **Velmurugan, R.; Krishnakumar, B.; Subash, B.; Swaminathan, M.** Preparation and characterization of carbon nanoparticles loaded TiO₂ and its catalytic activity driven by natural sunlight. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **108**, 205–212 (2013).
69. **Koltsakidou; Antonopoulou, M.; Evgenidou, E.; Konstantinou, I.; Lambropoulou, D. A.** Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂. *Chem. Eng. J.* **316**, 823–831 (2017).
70. **Leong, K. H.; Monash, P.; Ibrahim, S.; Saravanan, P.** Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolytic sol-gel method. *Sol. Energy* **101**, 321–332 (2014).
71. **de Escobar, C. C.; Moreno Ruiz, Y. P.; dos Santos, J. H. Z.; Ye, L.** Molecularly imprinted TiO₂ photocatalysts for degradation of diclofenac in water. *Colloids Surfaces A* **538**, 729–738 (2018).
72. **Nasr, O.; Mohamed, O.; Al-Shirbini, A. S.; Abdel-Wahab, A. M.** Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **374**, 185–193 (2019).
73. **Jose, T.; Vincent, C.; Lilly, K. O.; Lazar, M. A.** Selective photocatalytic dye degradation by surface charged TiO₂. *Mater. Today Proc.* **9**, 21–26 (2019).
74. **Pittayachawan, P.** Comparative study of physical properties of Zirconia based dental ceramics. *Thesis degree Dr. Philos. Eastman Dent. Institute, Div. Biomater. Tissue Eng. Univ. Coll. London* (2008).
75. **Zhang, K.; He, R.; Xie, C.; Wang, G.; Ding, G.; Wang, M.; Song, W.; Fang, D.** Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography. *Ceram. Int.* **45**, 12189–12195 (2019).
76. **Zhang, Y.; Chen, H. X.; Duan, L.; Fan, J. Bin; Ni, L.; Ji, V.** A comparison study of the structural and mechanical properties of cubic, tetragonal, monoclinic, and three orthorhombic phases of ZrO₂. *J. Alloys Compd.* **749**, 283–292 (2018).
77. **Kwon, O. H.; Jang, C.; Lee, J.; Jeong, H. Y.; Kwon, Y. il; Joo, J. H.; Kim, H.** Investigation of the electrical conductivity of sintered monoclinic zirconia (ZrO₂). *Ceram. Int.* **43**, 8236–8245 (2017).
78. **Siddiqui, M. R. H.; Al-Wassil, A. I.; Al-Otaibi, A. M.; Mahfouz, R. M.** Effects of precursor on the morphology and size of ZrO₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel method in non-aqueous medium. *Mater. Res.* **15**, 986–989 (2012).
79. **Winterer, M.; Delaplane, R.; McGreevy, R.** X-ray diffraction, neutron scattering and EXAFS spectroscopy of monoclinic zirconia: analysis by Rietveld refinement and reverse Monte Carlo simulations. *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 434–442 (2002).

80. **Igawa, N.; Ishii, Y.** Crystal Structure of Metastable Tetragonal Zirconia up to 1473 K. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1169–1171 (2001).
81. **Martin, U.; Boysen, H.; Frey, F.** Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K. *Acta Crystallogr. Sect. B* **49**, 403–413 (1993).
82. **Jiang, W.; He, J.; Zhong, J.; Lu, J.; Yuan, S.; Liang, B.** Preparation and photocatalytic performance of ZrO₂ nanotubes fabricated with anodization process. *Appl. Surf. Sci.* **307**, 407–413 (2014).
83. **Stošić, D.; Bennici, S.; Couturier, J. L.; Dubois, J. L.; Auroux, A.** Influence of surface acid-base properties of zirconia and titania based catalysts on the product selectivity in gas phase dehydration of glycerol. *Catal. Commun.* **17**, 23–28 (2012).
84. **Salinas, D.; Sepúlveda, C.; Escalona, N.; GFierro, J. L.; Pecchi, G.** Sol–gel La₂O₃–ZrO₂ mixed oxide catalysts for biodiesel production. *J. Energy Chem.* **27**, 565–572 (2018).
85. **Muhammad, S.; Hussain, S. T.; Waseem, M.; Naeem, A.; Hussain, J.; Tariq Jan, M.** Surface charge properties of zirconium dioxide. *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.* **36**, 481–486 (2012).
86. **Yoshimura, H. .; Molisani, A. .; Narita, N. .; Gonçalves, M. .; Campos, M. .** Low cost partially-stabilized zirconia ceramic produced by powder mixing with additives of MgO–Y₂O₃–CaO system. *Cerâmica* **53**, 116–132 (2007).
87. **Gaikwad, A. P.; Betty, C. A.; Tyagi, D.; Rao, R.; Tripathi, A. K.; Sasikala, R.** In situ formation of surface sulfide species and its role in enhancing the photocatalytic and photoelectrochemical properties of wide bandgap ZrO₂. *Mol. Catal.* **435**, 128–134 (2017).
88. **Qayyum, H. A.; Al-Kuhaili, M. F.; Durrani, S. M. A.; Hussain, T.; Ahmad, S. H. A.; Ikram, M.** Electromodulation of wide-bandgap semiconductors. *J. Alloys Compd.* **747**, 374–384 (2018).
89. **Reddy, C. V.; Babu, B.; Reddy, I. N.; Shim, J.** Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **44**, 6940–6948 (2018).
90. **Kočí, K.; Matějová, L.; Reli, M.; Čapek, L.; Matějka, V.; Lacný, Z.; Kustrowski, P.; Obalová, L.** Sol-gel derived Pd supported TiO₂–ZrO₂ and TiO₂ photocatalysts; their examination in photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Catal. Today* **230**, 20–26 (2014).
91. **Mbiri, A.; Taffa, D. H.; Gatebe, E.; Wark, M.** Zirconium doped mesoporous TiO₂ multilayer thin films: Influence of the zirconium content on the photodegradation of organic pollutants. *Catal. Today* **328**, 71–78 (2019).
92. **Nesamani, I. F. P.; Prabha, V. L.; Paul, A.; Nirmal, D.** Synthesis and dielectric studies of monoclinic nanosized zirconia. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2014**, 1–7 (2014).

93. **Li, W.; Deng, Q.; Fang, G.; Chen, Y.; Zhan, J.; Wang, S.** Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ and its application in phosphopeptide enrichment. *J. Mater. Chem. B* **1**, 1947–1961 (2013).
94. **Trubelja, M. P.; Potter, D.; Helble, J. J.** Effect of process conditions on phase mixtures of sol-gel-synthesized nanoscale orthorhombic, tetragonal, and monoclinic zirconia. *J. Mater. Sci.* **45**, 4480–4489 (2010).
95. **Renuka, L.; Anantharaju, K. S.; Sharma, S. C.; Nagabhushana, H.; Vidya, Y. S.; Nagaswarupa, H. P.; Prashantha, S. C.** A comparative study on the structural, optical, electrochemical and photocatalytic properties of ZrO_2 nanooxide synthesized by different routes. *J. Alloys Compd.* **695**, 382–395 (2017).
96. **Aflaki, M.; Davar, F.** Synthesis, luminescence and photocatalyst properties of zirconia nanosheets by modified Pechini method. *J. Mol. Liq.* **221**, 1071–1079 (2016).
97. **Davar, F.; Loghman-Estarki, M. R.** Synthesis and optical properties of pure monoclinic zirconia nanosheets by a new precursor. *Ceram. Int.* **40**, 8427–8433 (2014).
98. **Morisaki, N.; Yoshida, H.; Tokunaga, T.; Sasaki, K.; Yamamoto, T.** Consolidation of undoped, monoclinic zirconia polycrystals by flash sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 3851–3857 (2017).
99. **Kaliaraj, G. S.; Vishwakarma, V.; Alagarsamy, K.; Kamalan Kirubaharan, A. M.** Biological and corrosion behavior of m- ZrO_2 and t- ZrO_2 coated 316L SS for potential biomedical applications. *Ceram. Int.* **44**, 14940–14946 (2018).
100. **He, D.; Ding, Y.; Yin, H.; Wang, T.; Luo, H.; Li, C.** Synthesis and surface characteristics of zirconia and modified zirconia: Performance of CO hydrogenation. *Catal. Letters* **84**, 89–93 (2002).
101. **Tian, J.; Shao, Q.; Zhao, J.; Pan, D.; Dong, M.; Jia, C.; Ding, T.; Wu, T.; Guo, Z.** Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B. *J. Colloid Interface Sci.* **541**, 18–29 (2019).
102. **Sobolev, A.; Musin, A.; Whyman, G.; Borodianskiy, K.; Krichevski, O.; Kalashnikov, A.; Zinigrad, M.** Stabilization of cubic phase in scandium-doped zirconia nanocrystals synthesized with sol-gel method. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 3236–3243 (2019).
103. **Xie, S.; Iglesia, E.; Bell, A. T.** Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO_2 at low temperatures. *Chem. Mater.* **12**, 2442–2447 (2000).
104. **Srinivasan, R.; Davis, B. H.; Cavin, O. B.; Hubbard, C. R.** Crystallization and phase transformation process in zirconia: an in situ high-temperature X-ray diffraction study. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1217–1222 (1992).
105. **Owens, G. J.; Singh, R. K.; Foroutan, F.; Alqaysi, M.; Han, C.-M.; Mahapatra, C.; Kim, H.-W.; Knowles, J. C.** Sol-gel based materials for biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.* **77**, 1–79 (2016).

106. **Singh, S. A.; Vemparala, B.; Madras, G.** Adsorption kinetics of dyes and their mixtures with $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ composites. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 2684–2696 (2015).
107. **Huang, G.; Li, W.; Song, Y.** Preparation of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ xerogel and its application for the removal of organic dye. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **86**, 175–186 (2018).
108. **Calatayud, J. M.; Alarcón, J.** V-containing ZrO_2 inorganic yellow nano-pigments prepared by hydrothermal approach. *Dye. Pigment.* **146**, 178–188 (2017).
109. **Wu, B.; Liu, C.; Fu, C.; Wu, P.; Liu, C.; Jiang, W.** Selective Separation of Cr(VI) and V(V) from Solution by simple pH controlled two-step adsorption/desorption process with ZrO_2 . *Chem. Eng. J.* (2019). doi:10.1016/j.cej.2019.05.131
110. **Chen, H. Y. T.; Tosoni, S.; Pacchioni, G.** A DFT study of the acid–base properties of anatase TiO_2 and tetragonal ZrO_2 by adsorption of CO and CO_2 probe molecules. *Surf. Sci.* **652**, 163–171 (2016).
111. **Pechini, M. P.** Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same to form a capacitor. US Patent 3330697 (1967).
112. **Zampieri, M.; Lazaro, S. R.; Paskocimas, C. A.; Ferreira, A. G.; Longo, E.; Varela, J. A.** Structural analysis of Ti and Pb citrate using NMR and FT-Raman signals and quantum mechanics simulations. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **37**, 9–17 (2006).
113. **Leite, E. R.; Sousa, C. M. G.; Longo, E.; Varela, J. A.** Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. *Ceram. Int.* **21**, 143–152 (1995).
114. **Leite, E. R.; Varela, J. A.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.** Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part II. Particle and agglomerate morphologies. *Ceram. Int.* **21**, 153–158 (1995).
115. **Majedi, A.; Abbasi, A.; Davar, F.** Green synthesis of zirconia nanoparticles using the modified Pechini method and characterization of its optical and electrical properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **77**, 542–552 (2016).
116. **Lin, C.; Zhang, C.; Lin, J.** Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 powders prepared via the pechini-type sol-gel process. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3300–3307 (2007).
117. **Ghosh Chaudhuri, R. and S. P.; Paria, S.** Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.* **112**, 2373–2433 (2012).
118. **McColm, I. J.** *Dictionary of Ceramic Science and Engineering - Third edition - Springer.* (2013).

119. **Chi, Y.; Yuan, Q.; Li, Y.; Zhao, L.; Li, N.; Li, X.; Yan, W.** Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *J. Hazard. Mater.* **262**, 404–411 (2013).
120. **Zhao, W.; Gu, J.; Zhang, L.; Chen, H.; Shi, J.** Fabrication of uniform magnetic nanocomposite spheres with a magnetic core/mesoporous silica shell structure. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8916–8917 (2005).
121. **Fatematossadat, P. A.; Mohammadi, M.; Roozmeh, S. E.** Fe@(Au/Ag)_n (n=1,12,54) core-shell nanoparticles as effective drug delivery vehicles for anti-cancer drugs: The computational study. *J. Mol. Graph. Model.* **90**, 33–41 (2019).
122. **Esquivel-Castro, T. A.; Ibarra-Alonso, M. C.; Oliva, J.; Martínez-Luévanos, A.** Porous aerogel and core/shell nanoparticles for controlled drug delivery: A review. *Mater. Sci. Eng. C* **96**, 915–940 (2019).
123. **Lien, Y. H.; Wu, T. M.** Preparation and characterization of thermosensitive polymers grafted onto silica-coated iron oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **326**, 517–521 (2008).
124. **Yousefi, H. R.; Hashemi, B.** Photocatalytic properties of Ag @ Ag-doped ZnO core-shell nanocomposite. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **375**, 71–76 (2019).
125. **Liu, C.; Su, Z.; Li, W.; Jin, F.; Chu, B.; Wang, J.; Zhao, H.; Lee, C. S.; Tang, J.; Kang, B.** Improved performance of perovskite solar cells with a TiO₂/MoO₃ core/shell nanoparticles doped PEDOT:PSS hole-transporter. *Org. Electron.* **33**, 221–226 (2016).
126. **Fokkema, J.; Fermie, J.; Liv, N.; van den Heuvel, D. J.; Konings, T. O. M.; Blab, G. A.; Meijerink, A.; Klumperman, J.; Gerritsen, H. C.** Fluorescently Labelled Silica Coated Gold Nanoparticles as Fiducial Markers for Correlative Light and Electron Microscopy. *Sci. Rep.* **8**, 13625 (2018).
127. **Saidzhonov, B. M.; Kozlovsky, V. F.; Zaytsev, V. B.; Vasiliev, R. B.** Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties. *J. Lumin.* **209**, 170–178 (2019).
128. **Mokkath, J. H.; Shehata, N.** Optical properties of core-shell and multi-shell nanorods. *Chem. Phys. Lett.* **699**, 188–193 (2018).
129. **Kalambate, P. K.; Dhanjai; Huang, Z.; Li, Y.; Shen, Y.; Xie, M.; Huang, Y.; Srivastava, A. K.** Core@Shell Nanomaterials Based Sensing Devices: A review. *Trends Anal. Chem.* **115**, 147–161 (2019).
130. **Mehdi, Y. A.; Itatahine, A.; Fizir, M.; Xiao, D.; Dramou, P.; He, H.** Multifunctional core-shell silica microspheres and their performance in self-carrier decomposition, sustained drug release and fluorescent bioimaging. *J. Solid State Chem.* **263**, 148–156 (2018).
131. **Chatterjee, K.; Sarkar, S.; Rao, K. J.; Paria, S.** Nanoparticles in biomedical applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **209**, 8–39 (2014).

132. **Ivanov, S. A.; Piryatinski, A.; Nanda, J.; Tretiak, S.; Zavadil, K. R.; Wallace, W. O.; Werder, D.; Klimov, V. I.** Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11708–11719 (2007).
133. **Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Marzán, L. M. L.** Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties. *J. Mater. Chem.* **15**, 1755–1759 (2005).
134. **De San Luis, A.; Bonnefond, A.; Barrado, M.; Guraya, T.; Iturrondobeitia, M.; Okariz, A.; Paulis, M.; Leiza, J. R.** Toward the minimization of fluorescence loss in hybrid cross-linked core-shell PS/QD/PMMA nanoparticles: Effect of the shell thickness. *Chem. Eng. J.* **313**, 261–269 (2017).
135. **Zhou, J.; Meng, L.; Lu, Q.; Fu, J.; Huang, X.** Superparamagnetic submicromegranates: Fe₃O₄ nanoparticles coated with highly cross-linked organic/inorganic hybrids. *Chem. Commun.* **42**, 6370–6372 (2009).
136. **Morita, Y.; Sakurai, R.; Wakimoto, T.; Kobayashi, K.; Xu, B.; Toku, Y.; Song, G.; Luo, Q.; Ju, Y.** tLyP-1-conjugated core-shell nanoparticles, Fe₃O₄ NPs@mSiO₂, for tumor-targeted drug delivery. *Appl. Surf. Sci.* **474**, 17–24 (2019).
137. **Moreira, A. F.; Rodrigues, C. F.; Reis, C. A.; Costa, E. C.; Correia, I. J.** Gold-core silica shell nanoparticles application in imaging and therapy: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* **270**, 168–179 (2018).
138. **Callister, W. D.** *Materials Science and Engineering - An Introduction. 7th edition* - John Wiley & Sons. (2007).
139. **Larry W. Finger, Robert M. Hazen, and A. M. H.** High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl₂O₄) and Magnetite (Fe₃O₄): Comparisons with silicate spinels. *J. Chem. Miner.* **13**, 215–220 (1986).
140. **Deepak, F. L.; Bañobre-López, M.; Carbo-Argibay, E.; Cerqueira, M. F.; Piñeiro-Redondo, Y.; Rivas, J.; Thompson, C. M.; Kamali, S.; Rodríguez-Abreu, C.; Kovnir, K.; Kolenko, Y. V.** A systematic study of the structural and magnetic properties of Mn-, Co-, and Ni-doped colloidal magnetite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11947–11957 (2015).
141. **-, C. N. P. E.** RESOLUÇÃO CNPE N° 16, DE 29 DE OUTUBRO DE 2018. (2018).
142. **Lee, A. F.; Bennett, J. A.; Manayil, J. C.; Wilson, K.** Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7887–7916 (2014).
143. **Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Ngaosuwan, K.; Goodwin, J. G.** Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 2810–2818 (2009).

144. **Solis, J. L.; Alejo, L.; Kiros, Y.** Calcium and tin oxides for heterogeneous transesterification of Babassu oil (*Attalea speciosa*). *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 4870–4877 (2016).
145. **Kumar, A.; Osembo, S.; Namango, S.; Kiriamiti, K.** Heterogeneous Basic Catalysts For Transesterification Of Vegetable Oils: A Review. *Mech. Eng. Conf. Sustain. Res. Innov.* **4**, 59–68 (2012).
146. **Meher, L. C.; Naik, S. N.; Das, L. M.** Methanolysis of *Pongamia pinnata* (karanja) oil for production of biodiesel. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **63**, 913–918 (2004).
147. **Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.** Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1300–1311 (2007).
148. **Cordeiro, C. S.; Da Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.** Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova* **34**, 477–486 (2011).
149. **Yan, S.; Salley, S. O.; Simon Ng, K. Y.** Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **353**, 203–212 (2009).
150. **Wu, H.; Zhang, J.; Liu, Y.; Zheng, J.; Wei, Q.** Biodiesel production from *Jatropha* oil using mesoporous molecular sieves supporting K₂SiO₃ as catalysts for transesterification. *Fuel Process. Technol.* **119**, 114–120 (2014).
151. **Corro, G.; Bañuelos, F.; Vidal, E.; Cebada, S.** Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids esterification in *Jatropha curcas* crude oil for biodiesel production. *Fuel* **115**, 625–628 (2014).
152. **Lee, H. V.; Taufiq-Yap, Y. H.; Hussein, M. Z.; Yunus, R.** Transesterification of *jatropha* oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts. *Energy* **49**, 12–18 (2013).
153. **Mguni, L. L.; Mukenga, M.; Muzenda, E.; Jalama, K.; Meijboom, R.** Expanding the synthesis of Stöber spheres: Towards the synthesis of nano-magnesium oxide and nano-zinc oxide. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **66**, 91–99 (2013).
154. **Fu, B.; Gao, L.; Niu, L.; Wei, R.; Xiao, G.** Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst SO₄²⁻/ZrO₂. *Energy and Fuels* **23**, 569–572 (2009).
155. **Dehghani, S.; Haghighi, M.** Sono-sulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM-41 for biodiesel production from sunflower oil: Influence of ultrasound irradiation power on catalytic properties and performance. *Ultrason. Sonochem.* **35**, 142–151 (2017).
156. **Petchmala, A.; Laosiripojana, N.; Jongsomjit, B.; Goto, M.; Panpranot, J.; Mekasuwandumrong, O.; Shotipruk, A.** Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO₄-ZrO₂ catalysts. *Fuel* **89**, 2387–2392 (2010).

157. **Nowicka, E.; Althahban, S.; Leah, T. D.; Shaw, G.; Morgan, D.; Kiely, C. J.; Roldan, A.; Hutchings, G. J.** Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/TiO₂: computational and experimental studies. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20**, 367–378 (2019).
158. **Hamoud, H. I.; Valtchev, V.; Daturi, M.** Selective catalytic reduction of NO_x over Cu- and Fe-exchanged zeolites and their mechanical mixture. *Appl. Catal. B Environ.* **250**, 419–428 (2019).
159. **Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M.** Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **209**, 172–84 (2014).
160. **Gupta, V. K.; Suhas.** Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.* **90**, 2313–2342 (2009).
161. **Sudrajat, H.; Babel, S.; Sakai, H.; Takizawa, S.** Rapid enhanced photocatalytic degradation of dyes using novel N-doped ZrO₂. *J. Environ. Manage.* **165**, 224–234 (2016).
162. **Deshpande, P. A.; Poliseti, S.; Madras, G.** Rapid synthesis of ultrahigh adsorption capacity zirconia by a solution combustion technique. *Langmuir* **27**, 3578–3587 (2011).
163. **Wang, C.; Le, Y.; Cheng, B.** Fabrication of porous ZrO₂ hollow sphere and its adsorption performance to Congo red in water. *Ceram. Int.* **40**, 10847–10856 (2014).
164. **Zhao, J.; Ge, S.; Liu, L.; Shao, Q.; Mai, X.; Zhao, C. X.; Hao, L.; Wu, T.; Yu, Z.; Guo, Z.** Microwave Solvothermal Fabrication of Zirconia Hollow Microspheres with Different Morphologies Using Pollen Templates and Their Dye Adsorption Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 231–241 (2018).
165. **Li, X. Y.; Chen, L. H.; Li, Y.; Rooke, J. C.; Deng, Z.; Hu, Z. Y.; Liu, J.; Krief, A.; Yang, X. Y.; Su, B. L.** Tuning the structure of a hierarchically porous ZrO₂ for dye molecule depollution. *Microporous Mesoporous Mater.* **152**, 110–121 (2012).
166. **Naszályi Nagy, L.; Mihály, J.; Polyak, A.; Debreczeni, B.; Császár, B.; Szigyártó, I. C.; Wacha, A.; Czégény, Z.; Jakab, E.; Klébert, S.; Drotár, E.; Dabasi, G.; Bóta, A.; Balogh, L.; Kiss.** Inherently fluorescent and porous zirconia colloids: Preparation, characterization and drug adsorption studies. *J. Mater. Chem. B* **3**, 7529–7537 (2015).
167. **Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. D. J.** Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Quim. Nova* **29**, 983–989 (2006).
168. **Pelizzetti, E.; Minero, C.** Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochim. Acta* **38**, 47–55 (1993).
169. **Santana, H. de; Bonancêa, C. E.; Takashima, K.** Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova* **26**, 807–811 (2005).

170. Scanlon, D. O.; Dunnill, C. W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S. A.; Logsdail, A. J.; Woodley, S. M.; Catlow, C. R. A.; Powell, M. J.; Palgrave, R. G.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Keal, T. W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 . *Nat. Mater.* **12**, 798–801 (2013).
171. Lucky, R. A.; Charpentier, P. A. N-doped $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ bimetallic materials synthesized in supercritical CO_2 : Morphology and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **96**, 516–523 (2010).
172. Reddy, C. V.; Reddy, I. N.; Shim, J.; Kim, D.; Yoo, K. Synthesis and structural, optical, photocatalytic, and electrochemical properties of undoped and yttrium-doped tetragonal ZrO_2 nanoparticles. *Ceram. Int.* **44**, 12329–12339 (2018).
173. García-López, E.; Marci, G.; Pomilla, F. R.; Paganini, M. C.; Gionco, C.; Giamello, E.; Palmisano, L. ZrO_2 Based materials as photocatalysts for 2-propanol oxidation by using UV and solar light irradiation and tests for CO_2 reduction. *Catal. Today* **313**, 100–105 (2018).
174. Karunakaran, C.; Senthilvelan, S. Photocatalysis with ZrO_2 : Oxidation of aniline. *J. Mol. Catal. A Chem.* **233**, 1–8 (2005).
175. Shinde, H. M.; Bhosale, T. T.; Gavade, N. L.; Babar, S. B.; Kamble, R. J.; Shirke, B. S.; Garadkar, K. M. Biosynthesis of ZrO_2 nanoparticles from *Ficus benghalensis* leaf extract for photocatalytic activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 14055–14064 (2018).
176. Rabee, A.; Mekhemer, G.; Osatiashtiani, A.; Isaacs, M.; Lee, A.; Wilson, K.; Zaki, M. Acidity-Reactivity Relationships in Catalytic Esterification over Ammonium Sulfate-Derived Sulfated Zirconia. *Catalysts* **7**, 204 (2017).
177. Yadav, G. D.; Sengupta, S. Friedel-Crafts alkylation of diphenyl oxide with benzyl chloride over sulphated zirconia. *Org. Process Res. Dev.* **6**, 256–262 (2002).
178. Miao, Z.; Zhou, J.; Zhao, J.; Liu, D.; Bi, X.; Chou, L.; Zhuo, S. A novel mesoporous sulfated zirconium solid acid catalyst for Friedel-Crafts benzylation reaction. *Appl. Surf. Sci.* **411**, 419–430 (2017).
179. Bikmetova, L. I.; Smolikov, M. D.; Zatolokina, E. V.; Kazantsev, K. V.; Tregubenko, V. Y.; Belyi, A. S. Supported Sulfated Zirconia Catalysts for Isomerization of n-hexane. *Procedia Eng.* **152**, 87–93 (2016).
180. Silva-Rodrigo, R.; Cruz-Domínguez, E. L.; Angel, F. E. L. Del; Navarrete-Bolaños, J.; García-Alamilla, R.; Olivas-Sarabia, A.; Melo-Banda, J. A.; Cruz-Netro, L. C.; Zamora-Ramírez, G.; Castillo-Mares, A. Studies of sulphated mixed oxides ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$) in the isomerization of n-hexane. *Catal. Today* **250**, 197–208 (2015).
181. Silva, F. N.; Moura, T. F. B.; Silva, A. S.; Pallone, E. M. J. A.; Costa, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica* **63**, 402–412 (2017).

182. **Lin, X. H.; Yin, X. J.; Liu, J. Y.; Yau Li, S. F.** Elucidation of structures of surface sulfate species on sulfated titania and mechanism of improved activity. *Appl. Catal. B Environ.* **203**, 731–739 (2017).
183. **Liu, X.; Su, C.; Zhao, M.; Zhang, Z.; Li, X.; Li, Y.** Preparation of zirconia-doped titania superacid and its application in viscosity reduction of heavy oil. *Micro Nano Lett.* **11**, 86–90 (2016).
184. **Ghalandari, A.; Taghizadeh, M.; Rahmani, M.** Statistical Optimization of the Biodiesel Production Process Using a Magnetic Core-Mesoporous Shell $\text{KOH/Fe}_3\text{O}_4@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanocatalyst. *Chem. Eng. Technol.* **42**, 89–99 (2019).
185. **Teo, S. H.; Islam, A.; Chan, E. S.; Thomas Choong, S. Y.; Alharthi, N. H.; Taufiq-Yap, Y. H.; Awual, M. R.** Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles. *J. Clean. Prod.* **208**, 816–826 (2019).
186. **Neris, A. M.; Schreiner, W. H.; Salvador, C.; Silva, U. C.; Chesman, C.; Longo, E.; Santos, I. M. G.** Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system $(\text{Co,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ obtained by the modified Pechini method. *Mater. Sci. Eng. B* **229**, 218–226 (2018).
187. **Klung, H.; Alexander, L.** *X-ray Diffraction Procedures*. Wiley, New York (1962).
188. **Spurr, R. A.; Myers, H.** Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal. Chem.* **29**, 760–762 (1957).
189. **Wood, D. L.; Tauc, J.** Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B* **5**, 3144–3151 (1972).
190. **Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
191. **Kavan, L.; Grätzel, M.** Facile Synthesis of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel) Exhibiting Fast Li Insertion. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A39–A42 (2002).
192. **Chang, Y.; Wang, H.; Zhu, Q.; Luo, P.; Dong, S.** Theoretical calculation and analysis of ZrO_2 spherical nanometer powders. *J. Adv. Ceram.* **2**, 21–25 (2013).
193. **Park, J.; Regalbuto, J. R.** A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *J. Colloid Interface Sci.* **175**, 239–252 (1995).
194. **Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.** FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ^1H NMR spectroscopy methods. *Energy and Fuels* **21**, 2475–2480 (2007).
195. **Sigwadi, R.; Dhlamini, S.; Mokrani, T.; Nonjola, P.** Effect of Synthesis Temperature on Particles Size and Morphology of Zirconium Oxide Nanoparticle. *J. Nano Res.* **50**, 18–31 (2017).

196. **Majedi, A.; Davar, F.; Abbasi, A.; Ashrafi, A.** Modified Sol–Gel Based Nanostructured Zirconia Thin Film: Preparation, Characterization, Photocatalyst and Corrosion Behavior. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **26**, 932–942 (2016).
197. **López, T.; Alvarez, M.; Gómez, R.; Aguilar, D. H.; Quintana, P.** ZrO₂ and Cu/ZrO₂ sol-gel materials spectroscopic characterization. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **33**, 93–97 (2005).
198. **Quintard, P. E.; Barbéris, P.; Mirgorodsky, A. P.; Merle-Méjean, T.** Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1745–1749 (2002).
199. **Arashi, H.; Ishigame, M.** Raman spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO₂ at high pressures. *Phys. Status Solidi* **71**, 313–321 (1982).
200. **Montoya, N.; Pardo, P.; Doménech-Carbó, A.; Alarcón, J.** Structural stability and electrochemical properties of Gd-doped ZrO₂ nanoparticles prepared by sol-gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **69**, 137–147 (2014).
201. **Obukhova, A. V.; Kuznetsova, L. I.; Bondarenko, G. N.; Fetisova, O. Y.; Kuznetsov, P. N.** Study of the Effect of Promoters on Thermochemical Transformations of Zirconium Hydroxide. *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)* **74**, 399–403 (2018).
202. **Rezaee, S.; Ranjbar, K.; Kiasat, A. R.** The effect of surfactant on the sol–gel synthesis of alumina-zirconia nanopowders. *Ceram. Int.* **44**, 19963–19969 (2018).
203. **Guerrero, M. M. L.; De Torres, A. G.; Alonso, E. V.; Cordero, M. T. S.; Pavón, J. M. C.** Quantitative determination of ZrC in new ceramic materials by Fourier transform infrared spectroscopy. *Ceram. Int.* **37**, 607–613 (2011).
204. **Miao, B.; Zhang, M.; Shen, J.; Stuerger, D.** Structural Infrared Analysis of Ultra Nanosized Crystals of Ytria-Stabilized Zirconia. *Cryst. Res. Technol.* **52**, 1–6 (2017).
205. **P. Borilo, L.; N. Spivakova, L.** Synthesis and Characterization of ZrO₂ Thin Films. *Am. J. Mater. Sci.* **2**, 119–124 (2012).
206. **Zhou, W.; Ma, Z.; Guo, S.; Wang, M.; Wang, J.; Xia, M.; Jia, L.; Hou, B.; Li, D.; Zhao, Y.** Comparative study of CO adsorption on zirconia polymorphs with DRIFT and transmission FT-IR spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **427**, 867–873 (2018).
207. **De Oliveira, A. L. M.; Silva, M. R. S.; Sales, H.; Longo, E.; Maia, A. S.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.** Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn_{1-x}Ti_xO₃ precursor prepared by the polymeric precursor method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **114**, 565–572 (2013).
208. **Bueno-Ferrer, C.; Parres-Esclapez, S.; Lozano-Castelló, D.; Bueno-López, A.** Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides. *J. Rare Earths* **28**, 647–653 (2010).

209. **Shukla, S.; Seal, S.** Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *Int. Mater. Rev.* **50**, 45–64 (2005).
210. **Dapiaggi, M.; Maglia, F.; Pagliari, L.; Tredici, I. G.; Rotiroti, N.** The role of local structural distortions in the stabilisation of undoped nanocrystalline tetragonal zirconia. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 395–402 (2014).
211. **Bora, L. V.; Mewada, R. K.** Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **76**, 1393–1421 (2017).
212. **Noda, L. K.; De Almeida, R. M.; Probst, L. F. D.; Gonçalves, N. S.** Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **225**, 39–46 (2005).
213. **Li, L.; Yan, B.; Li, H.; Yu, S.; Liu, S.; Yu, H.; Ge, X.** SO₄²⁻/ZrO₂ as catalyst for upgrading of pyrolysis oil by esterification. *Fuel* **226**, 190–194 (2018).
214. **Testa, M.; La Parola, V.; Mesrar, F.; Ouanji, F.; Kacimi, M.; Ziyad, M.; Liotta, L.** Use of Zirconium Phosphate-Sulphate as Acid Catalyst for Synthesis of Glycerol-Based Fuel Additives. *Catalysts* **9**, 148 (2019).
215. **Ruiz-Baltazar, Á. de J.; Reyes-López, S. Y.; Mondragón-Sánchez, M. de L.; Robles-Cortés, A. I.; Pérez, R.** Eco-friendly synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models. *Results Phys.* **12**, 989–995 (2019).
216. **Rani, B. J.; Ravina, M.; Saravanakumar, B.; Ravi, G.; Ganesh, V.; Ravichandran, S.; Yuvakkumar, R.** Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles. *Nano-Structures and Nano-Objects* **14**, 84–91 (2018).
217. **Zhang, X. J.; Wang, G. S.; Cao, W. Q.; Wei, Y. Z.; Liang, J. F.; Guo, L.; Cao, M. S.** Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide (RGO)-MnFe₂O₄ nanocomposites and polyvinylidene fluoride. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 7471–7478 (2014).
218. **Nakamoto, K.** *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. (John Wiley & Sons, 1922).
219. **Casas, A.; Ramos, M. J.; Pérez, Á.; Simón, A.; Lucas-Torres, C.; Moreno, A.** Rapid quantitative determination by ¹³C NMR of the composition of acetyl glycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis. *Fuel* **92**, 180–186 (2012).
220. **Tariq, M.; Ali, S.; Ahmad, F.; Ahmad, M.; Zafar, M.; Khalid, N.; Khan, M. A.** Identification, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Process. Technol.* **92**, 336–341 (2011).
221. **Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G.** Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR. *Fuel* **88**, 691–696 (2009).

222. **Guan, W.; Zhao, H.; Lu, X.; Wang, C.; Yang, M.; Bai, F.** Quantitative analysis of fatty-acid-based biofuels produced by wild-type and genetically engineered cyanobacteria by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1218**, 8289–8293 (2011).
223. **Dias, A. N.; Cerqueira, M. B. R.; Moura, R. R. De; Kurz, M. H. S.; Clementin, R. M.; D'Oca, M. G. M.; Primel, E. G.** Optimization of a method for the simultaneous determination of glycerides, free and total glycerol in biodiesel ethyl esters from castor oil using gas chromatography. *Fuel* **94**, 178–183 (2012).
224. **Garcia, C. M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L. L.; Schuchardt, U.** Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresour. Technol.* **99**, 6608–6613 (2008).
225. **Shi, G.; Yu, F.; Wang, Y.; Pan, D.; Wang, H.; Li, R.** A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil. *Renew. Energy* **92**, 22–29 (2016).
226. **Luo, Y.; Mei, Z.; Liu, N.; Wang, H.; Han, C.; He, S.** Synthesis of mesoporous sulfated zirconia nanoparticles with high surface area and their applies for biodiesel production as effective catalysts. *Catal. Today* **298**, 99–108 (2017).
227. **Alhassan, F. H.; Rashid, U.; Taufiq-Yap, Y. H.** Ferric-manganese doped sulphated zirconia nanoparticles catalyst for single-step biodiesel production from waste cooking oil: Characterization and optimization. *Int. J. Green Energy* **13**, 1305–1313 (2016).
228. **Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A.** Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 603–643 (2015).
229. **Yazdanbakhsh, M.; Tavakkoli, H.; Hosseini, S. M.** Characterization and evaluation catalytic efficiency of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_3$ nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous solution. *Desalination* **281**, 388–395 (2011).
230. **Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.** Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* **280**, 1–13 (2011).
231. **Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B.** A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manage.* **182**, 351–366 (2016).
232. **Bansal, P.; Sud, D.** Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts. *Desalination* **267**, 244–249 (2011).
233. **Secco, M. R.** *Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e foto-fenton).* (UFRGS. Dissertação de Mestrado, 2015).

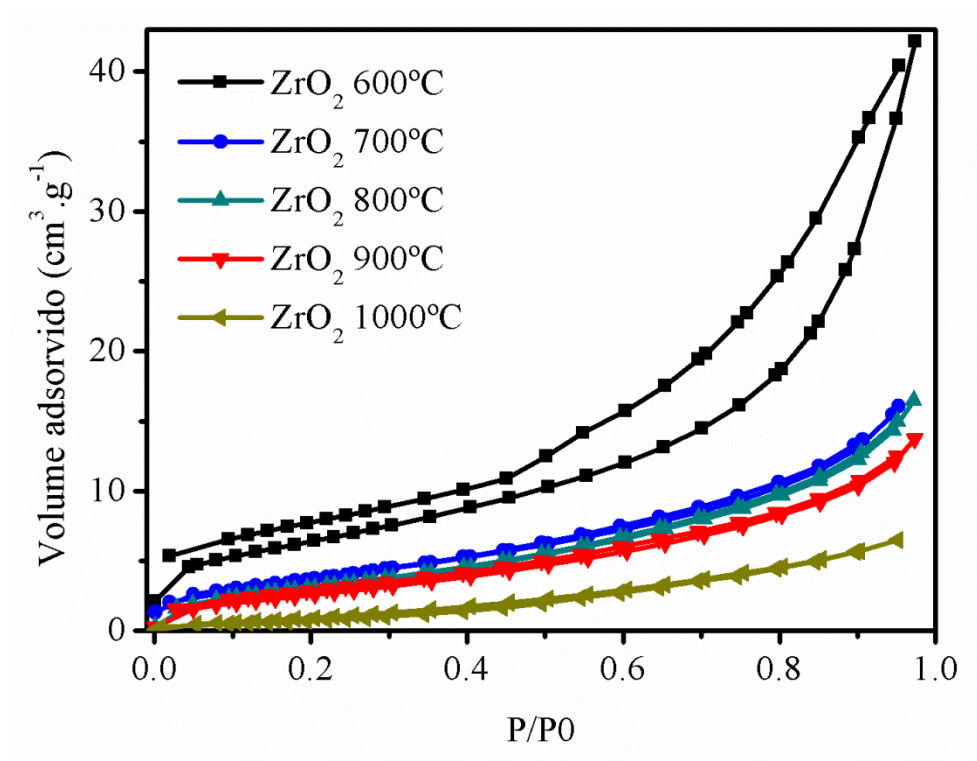
234. **Bel Hadjltaief, H.; Ben Ameer, S.; Da Costa, P.; Ben Zina, M.; Elena Galvez, M.** Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Appl. Clay Sci.* **152**, 148–157 (2018).
235. **Bel Hadjltaief, H.; Da Costa, P.; Galvez, M. E.; Ben Zina, M.** Influence of operational parameters in the heterogeneous photo-fenton discoloration of wastewaters in the presence of an iron-pillared clay. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 16656–16665 (2013).
236. **de Alvarenga, J. M.; Fideles, R. A.; da Silva, M. V.; Murari, G. F.; Taylor, J. G.; de Lemos, L. R.; Dias Rodrigues, G.; Mageste, A. B.** Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilib.* **391**, 1–8 (2015).
237. **Ghiasi, M.; Malekzadeh, A.** Solar photocatalytic degradation of methyl orange over $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano-perovskite. *Sep. Purif. Technol.* **134**, 12–19 (2014).
238. **Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R.** Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica* **59**, 338–344 (2013).
239. **Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J. M.** Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **158**, 27–36 (2003).
240. **Sanad, M. F.; Shalan, A. E.; Bazid, S. M.; Abdelbasir, S. M.** Pollutant degradation of different organic dyes using the photocatalytic activity of ZnO@ZnS nanocomposite materials. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 3981–3990 (2018).
241. **Soethe, V. L.; Delatorre, R. G.; Ramos, E. M.; Parucker, M. L.** TiO_2 thin Films for Biofouling Applications. *Mater. Res.* **20**, 426–431 (2017).
242. **Dali Youcef, L.; Belaroui, L. S.; López-Galindo, A.** Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. *Appl. Clay Sci.* **179**, 105145 (2019).
243. **Kumar, S.; Ojha, A. K.** Oxygen vacancy induced photoluminescence properties and enhanced photocatalytic activity of ferromagnetic ZrO_2 nanostructures on methylene blue dye under ultra-violet radiation. *J. Alloys Compd.* **644**, 654–662 (2015).
244. **Mahy, J. G.; Lambert, S. D.; Tilkin, R. G.; Wolfs, C.; Poelman, D.; Devred, F.; Gaigneaux, E. M.; Douven, S.** Ambient temperature ZrO_2 -doped TiO_2 crystalline photocatalysts: Highly efficient powders and films for water depollution. *Mater. Today Energy* **13**, 312–322 (2019).
245. **Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; R, J. V.** *Introduction to spectroscopy*. (Cengage Learning, 2009).
246. **Serafim, J. A.; Afonso, R.; Lucilha, A. C.; De Oliveira, L. A.; Da Silva, P. R. C.; Da Silva, M. R.; Sartori, E. R.; Dall’Antonia, L. H.** Vanadato de bismuto

- sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica. *Quim. Nova* **37**, 1158–1164 (2014).
247. **Yamani, Z. H.** Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Degussa P25 Titania: Pulsed Laser Light Versus Continuous Broad Spectrum Lamp Irradiation. *Arab. J. Sci. Eng.* **43**, 423–432 (2018).
 248. **Liu, G.; Wang, L.; Yang, H. G.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q.** Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.* **20**, 831–843 (2010).
 249. **Kalan, R. E.; Yaparane, S.; Amirbahman, A.; Tripp, C. P.** P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **187**, 249–258 (2016).
 250. **Hu, X.; Yang, J.; Zhang, J.** Magnetic loading of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles on electrode surface for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac. *J. Hazard. Mater.* **196**, 220–227 (2011).
 251. **Vinosel, V. M.; Anand, S.; Janifer, M. A.; Pauline, S.; Dhanavel, S.; Praveena, P.; Stephen, A.** Preparation and performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite with enhanced photo-Fenton activity for photocatalysis by facile hydrothermal method. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **125**, 319 (2019).
 252. **Chalasani, R.; Vasudevan, S.** Cyclodextrin-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$: Reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies. *ACS Nano* **7**, 4093–4104 (2013).
 253. **Wilson, A.; Mishra, S. R.; Gupta, R.; Ghosh, K.** Preparation and photocatalytic properties of hybrid core-shell reusable $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ nanospheres. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 2597–2601 (2012).
 254. **Yu, X.; Liu, S.; Yu, J.** Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ composite microspheres with superior photocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 12–20 (2011).
 255. **Cui, B.; Peng, H.; Xia, H.; Guo, X.; Guo, H.** Magnetically recoverable core-shell nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity. *Sep. Purif. Technol.* **103**, 251–257 (2013).
 256. **Liu, J.; Zuo, S.; Yu, L.; Yu, Y.; Li, B.; Chen, P.** Visible light photodegradation of methylene blue by $\text{AgBr-TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic photocatalysts. *Particuology* **11**, 728–731 (2013).
 257. **MirzaHedayat, B.; Noorisepehr, M.; Dehghanifard, E.; Esrafil, A.; Norozi, R.** Evaluation of photocatalytic degradation of 2,4-Dinitrophenol from synthetic wastewater using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{rGO}$ magnetic nanoparticles. *J. Mol. Liq.* **264**, 571–578 (2018).
 258. **Mazhari, M. P.; Hamadani, M.** Preparation and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ and $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ Nanocomposites for Water Treatment: Process Optimization by Response Surface Methodology. *J. Electron. Mater.* **47**, 7484–7496 (2018).

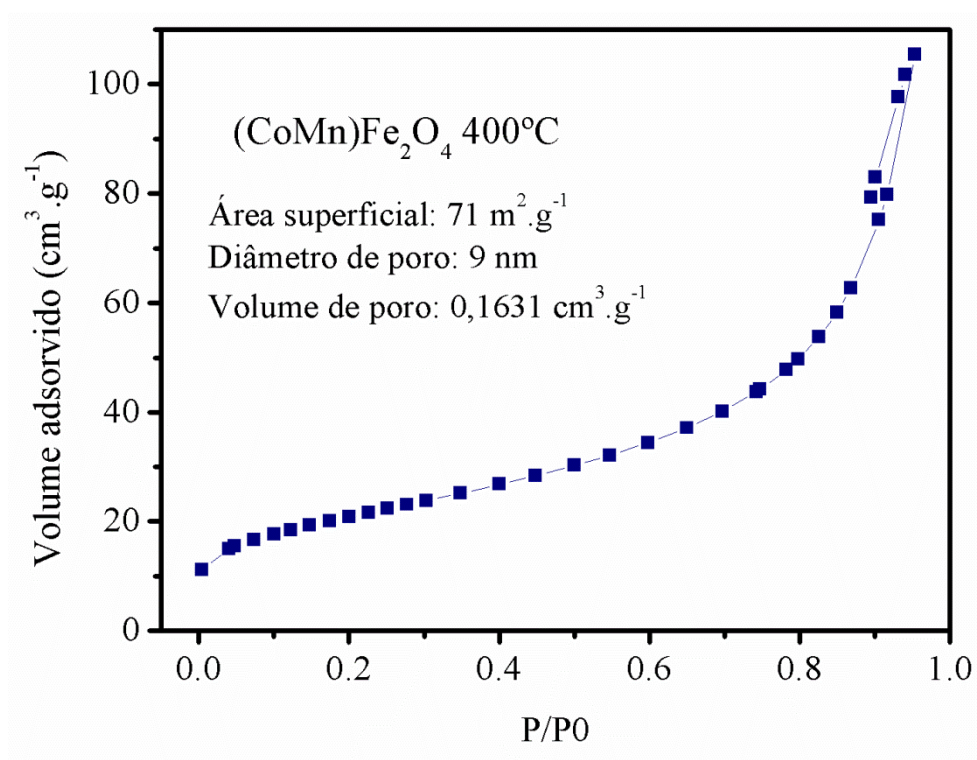
259. **Tsukamoto, D.; Shiraishi, Y.; Sugano, Y.; Hirai, T.; Tanaka, S.; Ichikawa, S.** Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO₂ Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6309–6315 (2012).
260. **Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C.** Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4545–4549 (2003).
261. **Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D.** A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 331–349 (2012).
262. **Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. Bin.** Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. *Vib. Spectrosc.* **37**, 33–38 (2005).
263. **Tian, F.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Pan, C.** Raman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7515–7519 (2012).
264. **León, A.; Reuquen, P.; Garín, C.; Segura, R.; Vargas, P.; Zapata, P.; Orihuela, P.** FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. *Appl. Sci.* **7**, 49 (2017).
265. **Davar, F.; Majedi, A.; Abbasi, A.** Synthesis of Fe₃O₄@ZrO₂ core-shell nanoparticles through new approach and its solar light photocatalyst application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 4871–4878 (2017).
266. **Liu, F.; Lu, L.; Xiao, P.; He, H.; Qiao, L.; Zhang, Y.** Effect of oxygen vacancies on photocatalytic efficiency of TiO₂ nanotubes aggregation. *Bull. Korean Chem. Soc.* **33**, 2255–2259 (2012).
267. **Zanoni, R.; Righini, G.; Montenero, A.; Gnappi, G.; Montesperelli, G.; Traversa, E.; Gusmano, G.** XPS analysis of sol-gel processed doped and undoped TiO₂ films for sensors. *Surf. Interface Anal.* **22**, 376–379 (1994).
268. **Obaidullah, M.; Bahadur, N. M.; Furusawa, T.; Sato, M.; Sakuma, H.; Suzuki, N.** Microwave assisted rapid synthesis of Fe₂O₃@SiO₂ core-shell nanocomposite for the persistence of magnetic property at high temperature. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **572**, 138–146 (2019).
269. **Silva, V. F.; Bouquet, V.; Deputier, S.; Lebullenger, R.; Guilloux-Viry, M.; Silva, V. L.; Santos, I. M. G.; Perrin, A.; Weber, I. T.** Influence of the Structural Characteristics of Epitaxial TiO₂ Thin Films on Their Photocatalytic Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17**, 4326–4334 (2017).
270. **Moura, K. F.; Maul, J.; Albuquerque, A. R.; Casali, G. P.; Longo, E.; Keyson, D.; Souza, A. G.; Sambrano, J. R.; Santos, I. M. G.** TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. *J. Solid State Chem.* **210**, 171–177 (2014).

Anexos

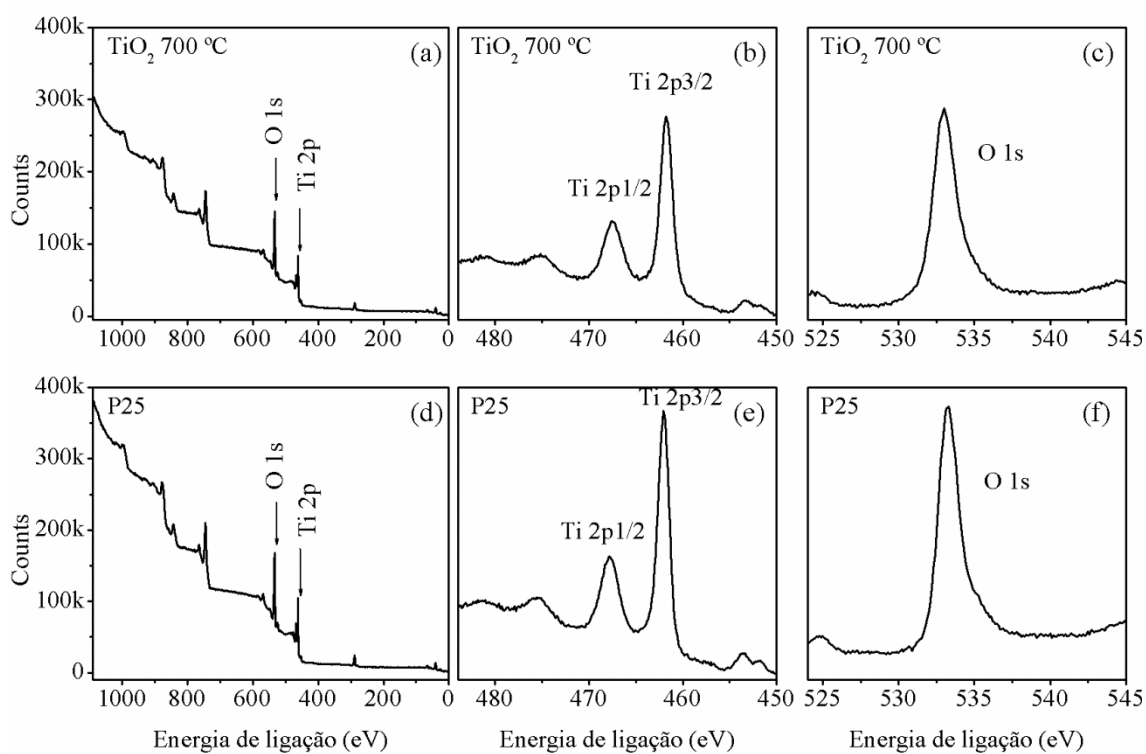
Anexo 1. Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de ZrO₂ calcinadas a diferentes temperaturas.



Anexo 2. Isoterma de adsorção de N₂ do (CoMn)Fe₂O₄ calcinado a 400°C.



Anexo 3: Espectros de XPS das amostras de TiO_2 calcinada a 700°C (a,b,c) e do TiO_2 comercial P25 Degussa (d,e,f), ambas com percentual de fases anatase:rutilo de aproximadamente 80:20 %.



Artigos publicados:

Materials Letters 255 (2019) 126588



Environmental remediation and synthesis of a new pigment by irradiation-induced adsorption of methylene blue onto undoped tetragonal zirconia

Alex M. Neris^a, Laís Chantelle^a, João J.N. Souza^b, Jailson M. Ferreira^b, Maria G. Fonseca^a, Ieda M.G. Santos^{a,*}

^a Núcleo de Pesquisa Extensão: Laboratório de Combustíveis e Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 June 2019

Received in revised form 19 July 2019

Accepted 26 August 2019

Available online 27 August 2019

Keywords:

ZrO₂

Pechini

Adsorption

Methylene blue

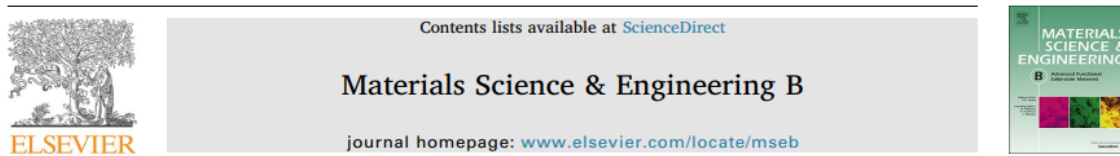
Pigment

ABSTRACT

Undoped ZrO₂ with tetragonal and/or monoclinic structure was synthesized by the Pechini method. Samples were used for the adsorption of methylene blue (MB) in the dark and under ultraviolet irradiation. Despite the absence of dopants, tetragonal phase was predominant after calcination at 600 °C, while the monoclinic phase was obtained after calcination at 1000 °C. Different behaviours were observed for samples with different crystalline structures. For the monoclinic zirconia, 74% of the solution was decolourized after 16 h in the dark, and this value increased to 80% when the solution was irradiated with a UV lamp. For the tetragonal zirconia, the influence of irradiation was more important, and the decolourization of the solution increased from 40% in the dark to 100% under UVC irradiation. This result indicated that a meaningful change took place on the surface of the tetragonal zirconia during irradiation, but no meaningful photocatalytic activity was observed, and adsorption was responsible for the solution decolourization. In addition to environmental remediation, the adsorption of MB onto the t-ZrO₂ led to the formation of a new product, a ZrO₂/MB composite that may be used as a pigment, with very low MB solubility in water and blue colour, stable under UVA irradiation.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Materials Science & Engineering B 229 (2018) 218–226



Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system (Co,Mn) Fe₂O₄@TiO₂ obtained by the modified Pechini method

A.M. Neris^a, W.H. Schreiner^b, C. Salvador^c, U.C. Silva^d, C. Chesman^d, E. Longo^e, I.M.G. Santos^{a,*}

^a Núcleo de Pesquisa e Extensão: Laboratório de Combustíveis e Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

^b Laboratório de Superfícies e Interfaces – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil

^e Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica/Centro para o Desenvolvimento de Materiais Funcionais, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara, SP, Brazil