

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

ANA GABRIELA STORION

**NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ E ZnO OBTIDAS PELA UTILIZAÇÃO DE
MOINHO VIBRATÓRIO: CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS.**

Poços de Caldas / MG

2018

ANA GABRIELA STORION

**NANOPARTÍCULAS DE TiO₂:WO₃ E ZnO OBTIDAS PELA UTILIZAÇÃO DE
MOINHO VIBRATÓRIO: CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Sylma Carvalho Maestrelli

Co-Orientadora: Prof^ª Dr^ª Tânia Regina Giraldi

Poços de Caldas

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S884n Storion, Ana Gabriela.

Nanopartículas de $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: caracterização e propriedades fotocatalíticas / Ana Gabriela Storion. -- Poços de Caldas/MG, 2018.
133 f. –

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Moagem de Alta Energia. 3. Óxido de Titânio. 4. Óxido de Tungstênio. 5. Óxido de Zinco. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD – 620.11

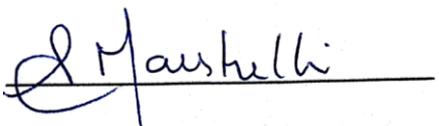
ANA GABRIELA STORION

NANOPARTÍCULAS DE TiO₂:WO₃ E ZnO OBTIDAS PELA UTILIZAÇÃO DE MOINHO VIBRATÓRIO: CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Materiais e Compósitos Cerâmicos.

Aprovada em: 16/01/2018

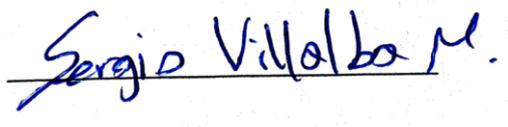
Prof. Sylma Carvalho Maestrelli
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura 

Prof. Rodrigo Fernando Costa Marques
UNESP – Araraquara

Assinatura 

Prof. Sergio Andres Villalba Morales
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura 

DEDICO

À minha família,

pelo apoio constante e por acreditarem sempre em mim;
por nunca deixarem me faltar amor, coragem e confiança;
por vibrarem comigo com cada conquista.
por nunca me deixarem sentir sozinha, apesar de distante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por renovar minhas forças e me guiar.

Ao meu pai, por sempre me acalmar nos momentos de desespero. Por renunciar de seus problemas para me ajudar a encontrar solução para os meus e por me ensinar que, caso não haja solução, solucionado está. Por me ensinar que o melhor caminho é sempre me ocupar, e não “pre-ocupar”.

À minha mãe, por me ensinar que devemos sustentar nossas palavras. Por mostrar que a seriedade não deve ser encarada como algo a amedrontar e sim ser sinônimo de respeito e dignidade. Por se fazer presente mesmo em poucas palavras, mas nunca deixando de transparecer o seu cuidado e carinho.

À minha irmã, por ser meu porto seguro. Por sempre simplificar as coisas pra mim e me mostrar que sem melodramas é possível demonstrar uma sensibilidade enorme.

Aos meus queridos amigos, por vibrarem comigo nas minhas conquistas e ouvirem meus contentos e frustrações. Em especial à Maria Luzia, pela paciência, companheirismo e incentivo durante toda essa caminhada. Por sempre acreditar em mim e me mostrar que eu também o devo. Em especial também ao Jeferson Dias, por me socorrer de diversas maneiras e situações.

À minha orientadora, Sylma Maestrelli, pelos ensinamentos compartilhados e pela motivação, disponibilidade e prontidão. Por confiar em meu potencial, por vezes até mais que eu mesma. Pela amizade cultivada por todo esse tempo.

À Tânia Giraldi, coorientadora, pelas contribuições e ensinamentos que enriqueceram este trabalho.

A todos os técnicos e docentes dos diversos departamentos que se colocaram a disposição para realização de ensaios e análises que auxiliaram para a finalização desta dissertação.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, minha eterna gratidão.

RESUMO

Processos Oxidativos Avançados (POA) são amplamente estudados como alternativas para tratamento de águas. A fotocatalise heterogênea (um tipo de POA) consiste na ativação por radiação de um semicondutor, gerando sítios oxidantes e redutores que irão atuar na mineralização dos poluentes. A área superficial de um fotocatalisador é de extrema importância, pois os processos irão se ativar e ocorrer na superfície do mesmo, tornando necessária a obtenção de pós em escala nanométrica. O presente trabalho estudou a aplicação da Moagem de Alta Energia (MAE), utilizando o moinho SPEX 8000 Mixer/Mill na obtenção de óxidos (na forma de pós nanométricos) para aplicação fotocatalítica. Foi utilizada a proporção bola:material de 5:1 e diferentes parâmetros de processamento para a obtenção de pós nanoestruturados de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ e ZnO . A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da decomposição da Rodamina B (RhB). Os pós foram caracterizados via B.E.T. picnometria a Hélio, difração de raios X, DSC/TG e FTIR e submetidos ao processo de moagem. Para o sistema $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$, foram avaliadas as composições em massa de 0:100, 30:70, 50:50, 70:30 e 100:0 e os tempos de moagem de 2, 4, 6 e 8 horas; para o ZnO foi realizada a moagem durante 1, 2, 3, 4 e 5 horas do óxido puro. Após a moagem foi realizada lixívia ácida para a descontaminação do ferro provindo da MAE, utilizando-se Ácido Clorídrico 6,5 M ou Ácido Oxálico 0,5 M. Os pós processados foram então desaglomerados e caracterizados via difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios X (FRX). Ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator fotoquímico com incidência de radiação ultravioleta. Os resultados mostraram que a MAE utilizando moinho SPEX 8000 apresenta potencial na obtenção de pós em escala nanométrica, de modo que com 1 hora de moagem para o ZnO tais dimensões já foram alcançadas, bem como em 2 horas para o sistema $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$. As análises químicas demonstraram que para o sistema $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ ambas as lixívias diminuíram o percentual de ferro, mas a lixívia realizada em ácido clorídrico levou à formação de maiores aglomerados e de partículas de morfologia diferenciada. Para o ZnO , a utilização do ácido oxálico levou a formação do oxalato de zinco que, por sua vez, proporcionou o crescimento das partículas para escala micrométrica. Os óxidos processados mediante a MAE apresentaram menor atividade fotocatalítica para a degradação da RhB utilizando radiação UV. Este comportamento pode estar ligado às transformações estruturais ocorridas durante o processamento, incorporação do Fe na estrutura dos materiais, surgimento de imperfeições cristalinas e elevação na taxa de recombinação dos pares fotogerados.

Palavras chave: Fotocatálise. Moagem de Alta Energia. TiO_2 . WO_3 . ZnO .

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOP) are widely studied as alternative water treatments. Heterogeneous photocatalysis (a method of POA) consists in the activation of a semiconductor by radiation, generating oxidizing and reducing sites, which will mineralize the pollutants. The surface area of a photocatalyst is a very important property, since the processes will activate and occur on its surface, which makes it necessary to obtain powders on a nanometric scale. The present work aimed to study the application of High Energy Ball Milling performed in a SPEX 8000 Mixer/Mill, with ball to powder weight ratio of 5:1, to obtain nanostructured powders of $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ and ZnO , under different compositions and milling times. The photocatalytic activity was evaluated through decomposition of Rhodamine B (RhB). The powders were characterized by B.E.T., Helium pycnometry, X ray diffraction, DSC/TG and FTIR and submitted to the milling process. For the $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ system, different bulk compositions were considered (0:100, 30:70, 50:50, 70:30 and 100: 0), each one milled for 2, 4, 6 and 8 hours. For ZnO , milling times of 1, 2, 3, 4 and 5 hours were carried out. After grinding, acid leaching was performed to remove the iron from the grinding medium, using 6.5 M hydrochloric acid and 0.5 M oxalic acid. The powders were deagglomerated and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence. Finally, the photocatalytic tests were carried out in a photochemical reactor with incidence of ultraviolet radiation. The results showed that High Energy Milling using SPEX 8000 mill presents potential of obtaining powders in nanometric scale. For zinc oxide, 1 hour of milling was enough to achieve nanometric scales, as well as 2 hours of milling for the $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ system. Through chemical analysis, it was observed that the leaching performed was not efficient in the iron removal. For the $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ system, both leaching decreased the iron percentage, but the hydrochloric acid led to the formation of larger agglomerates and particles of differentiated morphology. For ZnO , the use of oxalic acid led to the formation of zinc oxalate which, in turn, provided particle growth to micrometric scale. The processed materials via MAE presented lower photocatalytic activity for the degradation of RhB using UV radiation. This behavior may be related to the structural transformations occurred during processing, iron incorporation in the materials structure, appearance of crystalline imperfections and an elevation in the recombination rate of the photogenerated pairs.

Keywords: Photocatalysis. High Energy Milling. TiO_2 . WO_3 . ZnO .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diferentes estruturas de bandas eletrônicas nos sólidos a 0K	20
Figura 2- Representação dos níveis de energia das bandas.	21
Figura 3 - Representação dos modelos de condução extrínseca do tipo (a) n, e do tipo (b) p.	22
Figura 4 - Esquemas de banda de energia eletrônica para as impurezas (a) doadora e (b) receptora.	23
Figura 5 - Etapas catalíticas envolvidas em um processo clássico de catálise heterogênea...28	
Figura 6 - Representação esquemática da excitação de um semicondutor pela absorção de energia, levando à geração de elétrons e buracos e consequente oxidação dos poluentes orgânicos.	28
Figura 7 - Diagrama esquemático dos eventos de excitação e recombinação dos pares elétron-buraco em um semicondutor.....	30
Figura 8 - Posição energética das bandas de valência e condução para alguns semicondutores e potenciais redox de diferentes espécies em meio aquoso em pH=7.	31
Figura 9 - Estruturas cristalinas para (A) anatase, (B) rutilo, (C) brookita. Ti (branco); O (vermelho).....	33
Figura 10 - Estruturas cristalinas do óxido de zinco (a) Sal de Rocha, (b) Blenda de Zinco e (c) Wurtzita.....	36
Figura 11 - Processo de decomposição da Rodamina-B	38
Figura 12 - Fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho.	39
Figura 13 - Moinho de alta energia do tipo SPEX 8000 Mixer/Mill (A) e frasco e corpos moedores (B) utilizados durante as moagens.	43
Figura 14 - Difractogramas de Raios X para as amostras dos pós precursores de TiO_2 , WO_3 e ZnO	48
Figura 15 - Caracterizações referentes ao TiO_2 precursor.	49
Figura 16 - Caracterizações referentes ao WO_3 precursor.	49
Figura 17 - Caracterizações referentes ao ZnO precursor.	50
Figura 18 - Comparação entre as colorações dos pós de TiO_2 (imagens superiores), WO_3 (imagens centrais) e ZnO (imagens inferiores) antes (A) e após moagem (B), evidenciando a contaminação durante processamento.	51
Figura 19 - Amostras durante a etapa de lixiviação em (a) Ácido Clorídrico e (b) Ácido Oxálico.....	52

Figura 20 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas pela MAE, durante 2 horas, com diferenciação das fases presentes do sistema $TiO_2:WO_3$	53
Figura 21 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas pela MAE durante 2 horas após processo de lixiviação, com diferenciação das fases presentes do sistema $TiO_2:WO_3$	53
Figura 22 - Comparação dos difratograma das amostras de (a) WO_3 precursor e também o processado via MAE antes e após lixiviação; (b) 50W processado por MAE antes e após lixiviação.	54
Figura 23 - Difratoograma de Raios X para as amostras de óxido de titânio puro processadas por 2 horas, com as respectivas lixívias realizadas, comparadas com a matéria prima antes da moagem.	56
Figura 24 - Difratoograma de Raios X para as amostras de óxido de tungstênio puro processadas por 2 horas, com as respectivas lixívias realizadas, comparadas com a matéria prima antes da moagem.	56
Figura 25 - Identificação das fases presentes na amostra 0W2. Suposição 1: rutilo (vermelho), anatase (verde) e brookita (azul).....	57
Figura 26 - Identificação das fases presentes na amostra 0W2. Suposição 2: rutilo (vermelho), anatase (verde), brookita (azul) e pseudorutilo (amarelo).	58
Figura 27 - Identificação das fases presentes na amostra 0W2. Suposição 3: rutilo (vermelho), anatase (verde), β - TiO_2 (azul).	59
Figura 28 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras 30W2, 50W2 E 70W2 e suas respectivas amostras lixiviadas em ácido clorídrico e oxálico.	61
Figura 29 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 puro processado via MAE por 2, 4, 6 e 8 horas.....	62
Figura 30 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras de WO_3 puro processado via MAE por 2, 4, 6 e 8 horas.....	63
Figura 31 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras contendo percentual mássico intermediário entre TiO_2 e WO_3 , processadas via MAE por 2, 4, 6 e 8 horas.....	64
Figura 32 - Difratoograma de raios X referente à amostra 50W8 com os picos de difração da fase rutilo via ficha JCPDS 21-1276.	64
Figura 33 - Amostras submetidas ao ensaio de fluorescência de raios X que, no entanto, cristalizaram-se durante a confecção das pérolas.	65

Figura 34 - MEV da amostra 0W2 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.	66
Figura 35 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 0W2, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.....	67
Figura 36 - Mapeamento por elemento para a amostra 0W2 sob a magnificação de 5000x....	68
Figura 37 - MEV da amostra 0W2LH em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.	69
Figura 38 - Mapeamento por elemento para a amostra 0W2LH sob a magnificação de 5000x.	69
Figura 39 - MEV da amostra 50W2 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.	70
Figura 40 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 50W2, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.....	71
Figura 41 - Microanálise por EDS para a primeira região analisada referente à amostra 50W2 sob a magnificação de 10000x.....	71
Figura 42 - Microanálise por EDS para uma segunda região e mapeamento por elemento para a amostra 50W2 sob a magnificação de 5000x.	72
Figura 43 - MEV da amostra 50W2LH em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.	73
Figura 44 - Microanálise por EDS para a segunda região analisada referente à amostra 50W2LH sob a magnificação de 10000x.....	73
Figura 45 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a segunda região da amostra 50W2LH sob a magnificação de 5000x.....	73
Figura 46 - MEV da amostra 50W2LX em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.	74
Figura 47 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 50W2LX, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.....	75
Figura 48 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W2LX sob a magnificação de 20000x.	75
Figura 49 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W2LX sob a magnificação de 5000x.	76
Figura 50 - MEV da amostra 50W8 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.	77

Figura 51 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 50W8, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.....	77
Figura 52 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W8 sob a magnificação de 50.000x.....	78
Figura 53 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para uma segunda região da amostra 50W8 sob a magnificação de 50.000x.....	78
Figura 54 - MEV da amostra 50W8LH em diferentes magnificações. A – 50000x. B – 400000x.....	79
Figura 55 - Microanálise por EDS referente à amostra 50W8LH sob a magnificação de 30.000x.....	80
Figura 56 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W8LH sob a magnificação de 50.000x.....	80
Figura 57 - MEV da amostra 50W8LX em diferentes magnificações. A – 50000x. B – 400000x.....	81
Figura 58 - Microanálise por EDS referente à amostra 50W8LX sob a magnificação de 10.000x.....	81
Figura 59 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a segunda região da amostra 50W8LX sob a magnificação de 40.000x.....	82
Figura 60 - MEV das representações das morfologias (A) <i>nanorods</i> e (B) <i>spindle-shaped</i>	83
Figura 61 - Difractogramas das amostras correspondentes ao óxido de zinco comparado com as amostras processadas por MAE nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas.....	84
Figura 62 - Difractogramas das amostras correspondentes ao óxido de zinco padrão e demais amostras processadas por MAE nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas e lixiviadas em ácido oxálico.....	86
Figura 63 - Espectro de transmitância no Infravermelho referente às amostras de ZnO puro comparado com as amostras processadas por MAE nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas. Nota: foi removido das curvas espectrais o pico resultante de uma contaminação instrumental.....	87
Figura 64 - MEV para o ZnO precursor com magnificação de 200.000x.....	89
Figura 65 - MEV da amostra Z2 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x. .	90
Figura 66 - Avaliação do tamanho de partículas e aglomerados presentes na amostra Z2 utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.....	90
Figura 67 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z2 sob a magnificação de 5.000x.....	91

Figura 68 - Avaliação do tamanho de partículas referentes à amostra Z2L, utilizando a magnificação de 50.000x para as determinações.....	92
Figura 69 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z2L sob a magnificação de 10.000x.....	92
Figura 70 - MEV da amostra Z5 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x. .	93
Figura 71 - Avaliação do tamanho de partículas e aglomerados presentes na amostra Z5 utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.....	94
Figura 72 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z5 sob a magnificação de 10.000x.....	94
Figura 73 - Avaliação do tamanho de partículas referentes à amostra Z5L, utilizando a magnificação de 50.000x para as determinações.....	95
Figura 74 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z5L sob a magnificação de 10.000x.....	96
Figura 75 - MEV da amostra Z1LT600/900/1000 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.....	96
Figura 76 - Avaliação do tamanho de partículas referentes à amostra Z1LT600/900/1000, utilizando a magnificação de 50.000x.	97
Figura 77 - MEV no modo BSE juntamente com a microanálise por EDS para a amostra Z2L na magnificação de 50.000x.	98
Figura 78 - Curvas de Fotodegradação para as amostras processadas a seco via MAE por 2 horas para os óxidos de titânio e tungstênio, e suas respectivas misturas mássicas e padrão de comparação.	99
Figura 79 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 2 horas para os óxidos de titânio e tungstênio e suas respectivas misturas mássicas, e posteriormente submetidas ao processo de lixívia em Ácido Clorídrico e Ácido Oxálico. São apresentados também os padrões de comparação.	100
Figura 80 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 8 horas para os óxidos de titânio e tungstênio e suas respectivas misturas mássicas, e posteriormente submetidas ao processo de lixívia em Ácido Clorídrico e Ácido Oxálico. São apresentados também os padrões de comparação.	101
Figura 81 - Porcentagem da degradação fotocatalítica durante o tempo corrido dos ensaios de 120 minutos.	103
Figura 82 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 2 (acima) e 8 horas (abaixo).	104

Figura 83 - Curvas de Fotodegradação para as amostras processadas a seco via MAE por 1, 2, 3, 4 e 5 horas para o ZnO puro, e respectivo padrão.	106
Figura 84 - Representação das amostras depois de completada a reação de fotocatalise em 120 minutos. Da esquerda para direita: Branco, ZnO P, Z1, Z2 e Z3.	106
Figura 85 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 1, 2, 3, 4 e 5 horas para o ZnO puro e submetidos ao processo de lixivia acida em ácido oxálico e tratamento térmico a 600°C. São apresentados também os padrões de comparação.	107
Figura 86 - DSC/TG realizado para a amostra Z3L.	108
Figura 87 - Ilustração da coloração das amostras Z1LT800 e Z5LT800 após a queima realizada a 800°C.	109
Figura 88 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 1 e 5 horas para o ZnO puro e submetidos ao processo de lixivia acida em ácido oxálico e tratamentos térmicos a 600, 900 e 1000° e 800, 900 e 1000°C.....	110
Figura 89 - Curvas de fotodegradação realizadas para amostras de ZnO e branco, com incidência de radiação UV-C.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas mais empregados em processos oxidativos avançados.	26
Tabela 2 - Exemplificação da nomenclatura utilizada para identificar as amostras processadas a fim de facilitar a apresentação dos resultados ao decorrer do trabalho.	43
Tabela 3 - Dados referentes à caracterização dos óxidos precursores.	47
Tabela 4 - Testes de lixiviação empregados para cada grupo amostral. Os números correspondem à quantidade de vezes em que cada teste foi executado.	52
Tabela 5 - Determinações dos compostos presentes nas amostras correspondentes através da fluorescência de raios X.	65
Tabela 6 - Tamanho de cristalito calculado para as amostras processadas via MAE em comparação com a amostra padrão de ZnO, antes do processamento.	85
Tabela 7 - Relação das bandas observadas nos espectros de infravermelho para as amostras processadas via MAE e lixiviadas em ácido oxálico e as respectivas atribuições. .	88
Tabela 8 - Determinações dos compostos presentes nas amostras através da fluorescência de raios X.	88

LISTA DE ABREVIATURAS

B.E.T	-	<i>Brunauer, Emmett and Teller</i> – Técnica de fisissorção de Nitrogênio
BSE	-	Elétrons retroespalhados, do inglês <i>Backscattering electron</i>
DRX	-	Difração de Raios X
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTP	-	Distribuição de Tamanho de Partícula
E_c	-	Menor estado de energia da banda de condução
EDS	-	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
E_g	-	Energia de <i>Gap</i>
E_f	-	Energia de Fermi
E_v	-	Maior estado de energia da banda de valência
FRX	-	Fluorescência de raios X
FTIR	-	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
FWHM	-	Largura a Meia Altura, do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>
ICDD	-	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
JCPDS	-	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MAE	-	Moagem de Alta Energia
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
OC	-	Oxigênio Consumido
PDF	-	<i>Powder Diffraction File</i>
POA	-	Processos Oxidativos Avançados
RhB	-	Rodamina B
TG	-	Termogravimetria, do inglês <i>Thermogravimetry</i>
UV	-	Radiação UltraVioleta
UV-A	-	Radiação UltraVioleta na região A
UV-B	-	Radiação UltraVioleta na região B
UV-C	-	Radiação UltraVioleta na região C
UV-Vis	-	Espectrometria de absorção no Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	Introdução	17
2	Objetivos	19
2.1	<i>Objetivo Geral</i>	<i>19</i>
2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>19</i>
3	Revisão Bibliográfica.....	20
3.1	<i>Semicondutores.....</i>	<i>20</i>
3.2	<i>Processos de Obtenção de pós nanométricos.....</i>	<i>23</i>
3.2.1	<i>Moagem de Alta Energia.....</i>	<i>23</i>
3.3	<i>Processos Oxidativos Avançados</i>	<i>25</i>
3.4	<i>Fotocatálise Heterogênea.....</i>	<i>27</i>
3.5	<i>Sistema TiO₂:WO₃</i>	<i>32</i>
3.6	<i>ZnO.....</i>	<i>35</i>
3.7	<i>Rodamina – B.....</i>	<i>36</i>
4	Materiais e Métodos	39
4.1	<i>Caracterização dos pós</i>	<i>40</i>
4.2	<i>Preparação dos pós</i>	<i>42</i>
4.3	<i>Lixiviação Ácida.</i>	<i>44</i>
4.4	<i>Tratamentos Térmicos</i>	<i>45</i>
4.5	<i>Ensaio Fotocatalítico.....</i>	<i>45</i>
5	Resultados e Discussão	47
5.1	<i>Caracterização dos pós precursores</i>	<i>47</i>
5.2	<i>Moagem de Alta Energia e Testes Preliminares</i>	<i>50</i>
5.3	<i>Caracterização dos pós processados</i>	<i>55</i>
5.3.1	<i>Sistema TiO₂:WO₃</i>	<i>55</i>
5.3.2	<i>ZnO.....</i>	<i>84</i>
5.4	<i>Ensaio Fotocatalítico.....</i>	<i>98</i>
5.4.1	<i>Sistema TiO₂:WO₃</i>	<i>98</i>
5.4.2	<i>ZnO.....</i>	<i>105</i>
6	Conclusões.....	112

7	Sugestões para trabalhos futuros	114
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A – Curvas de Fotodegradação para as amostras do sistema TiO ₂ :WO ₃ processadas por 2 horas e lixiviadas em A) ácido clorídrico e B) ácido oxálico.	127
	APÊNDICE B – Curvas de Fotodegradação para as amostras do sistema TiO ₂ :WO ₃ processadas por 8 horas (A) e lixiviadas em (B) ácido clorídrico e (C) ácido oxálico.	128
	APÊNDICE C – Curvas de Fotodegradação para as amostras processadas via MAE por 1, 2, 3, 4 e 5 horas para o ZnO puro e lixiviadas. ...	129
	APÊNDICE D – Curvas de fotodegradação para a as amostras de ZnO processadas a seco via MAE e submetidas à diversos tratamentos térmicos.	130
	APÊNDICE E – Espectro de Reflectância no Infravermelho referente às amostras de ZnO tratadas termicamente após lixívia ácida.....	132
	ANEXO A – Resultados fotocatalíticos obtidos por Castro et al. (2015). ...	133

1 Introdução

O tratamento e consequente reuso de águas é de extrema importância em virtude das mudanças climáticas pelas quais o mundo está passando, bem como ao crescimento da população mundial. A demanda de água potável é crescente, seja para fins agropecuários, consumo próprio, ou até mesmo processos industriais (GEHRKE; GEISER; SOMBORN-SCHULZ, 2015). Muitas pesquisas se encontram em desenvolvimento a fim de buscar tecnologias inovadoras e efetivas no tratamento de poluentes orgânicos emergentes, ainda não legislados, presentes em águas provindas de indústrias têxteis, farmacêuticas, agronegócios, hospitais, comunidade, dentre outras (MURGOLO et al., 2015).

Os tratamentos de água convencionais são há muito tempo utilizados para remoção e diminuição da concentração de poluentes orgânicos e sólidos suspensos em águas residuais e industriais. Estes métodos, entretanto, por vezes não se mostram capazes de remover completamente alguns contaminantes, como solventes industriais, adoçantes, tinturas, corantes, produtos farmacêuticos, hormônios, pesticidas, inseticidas, etc, por efeito de sua alta estabilidade e baixa biodegradabilidade (EMDAL, 2015; MURGOLO et al., 2015). Processos físicos e físico-químicos como adsorção, flotação e precipitação apesar de amplamente utilizados, acarretam a geração de resíduos sólidos, apenas transferindo a poluição, necessitando também de tratamentos posteriores, o que aumenta o custo e prejudica o caráter ambiental (DIAS et al., 2016b).

Os processos oxidativos avançados (POA's) se mostram uma alternativa eficiente, pois atuam de maneira a eliminar os contaminantes e não apenas a transferir a poluição para resíduos sólidos. Caracterizam-se pela utilização de potentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, ozônio, semicondutores com gerações de radicais hidroxila, entre outros. Apresentam como vantagens a não seletividade e pequena dependência do pH, o que possibilita a mineralização de diversos compostos ao mesmo tempo sob amplas faixas de pH (CANDIDO, 2016; PETRONELLA et al., 2016).

A fotocatalise heterogênea consiste em um dos métodos de POA mais utilizados nesta área, fazendo uso de diversos semicondutores como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP e ZnS . Os principais desafios a serem superados para que os processos de fotocatalise heterogênea se tornem economicamente praticáveis é conseguir a supressão da recombinação dos pares fotogerados e proporcionar uma maior utilização da luz visível, diminuindo os custos energéticos utilizados no fornecimento da radiação necessária (RIBEIRO et al., 2015).

A fim de contornar essas barreiras, estudos acerca da dopagem de óxidos convencionais com impurezas metálicas e não-metálicas vêm sendo realizados (BIRBEN et al., 2015). Além do mais, é desejável a obtenção de pós de elevada área superficial, uma vez que os processos de degradação ocorrem na superfície do catalisador. Métodos químicos de síntese apresentam alta eficiência na produção de pós nanométricos sob pequena dispersão na média do tamanho de partícula, porém apesar de utilizados em escala industrial, constituem-se como uma via de custo elevado e de alta complexidade (DIAS et al., 2016a).

Os semicondutores TiO_2 e ZnO apresentam-se promissores em termos de degradação e estabilidade química. No entanto, ainda é necessário o estudo de mecanismos que aumentem a utilização da luz visível, bem como proporcionem pós com elevada área superficial. (PETRONELLA et al., 2016). Neste contexto, o presente estudo visa a obtenção de pós de TiO_2 dopados com WO_3 , a fim de verificar a contribuição da dopagem na eficiência fotocatalítica em uma ampla faixa de absorção da luz visível. Justifica-se também a aplicação da Moagem de Alta Energia como meio de obtenção de pós em escala nanométrica, tanto para o sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ quanto para o ZnO , uma vez que esta se apresenta como uma via de baixo custo e complexidade.

2 Objetivos

2.1 *Objetivo Geral*

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a aplicabilidade do método de Moagem de Alta Energia (MAE) na obtenção de pós nanoestruturados com potencial fotocatalítico. Para tanto, estudou-se a forma de atuação na degradação da RhB dos óxidos de $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ sob diferentes composições em massa (a saber: 0:100, 30:70, 50:50, 70:30 e 100:0) e também de ZnO puro, ambos processados via moinho do tipo SPEX Mixer/ Mill.

2.2 *Objetivos Específicos*

Para atingir o objetivo geral procurado, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- (a) Caracterizar as matérias-primas utilizadas antes do processamento e os produtos obtidos após a moagem de alta energia;
- (b) Avaliar a influência do tempo de moagem na morfologia, tamanho médio de partículas e contaminação dos materiais obtidos;
- (c) Realizar ensaios de fotocátalise para avaliação quantitativa das atividades fotocatalíticas dos materiais processados.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Semicondutores

A condutividade elétrica é um resultado da movimentação dos portadores de cargas dentro de um material. Como a maneira com que essa movimentação de carga ocorre de maneira diferente para cada tipo de material, há, portanto, um vasto espectro de condutividade, variando desde os materiais altamente condutores até os quase perfeitamente isolantes, de forma que os semicondutores apresentam propriedades intermediárias a estes extremos (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; VAN VLACK, 1970). No que diz respeito aos portadores de carga, podem ser citados os elétrons, que possuem carga negativa, e também as lacunas ou buracos, que existem quando ocorre a ausência de um elétron na banda, que irá garantir um caráter positivo, dando origem a chamada condutividade eletrônica, presente na maioria dos sólidos (FRANÇA, 2012; SHACKELFORD, 2008; VAN VLACK, 1970).

Existem diferentes tipos de estruturas de bandas para os materiais (Figura 1): aquela em que a banda mais externa está parcialmente preenchida com elétrons, e ocorre um espaçamento entre a próxima banda energética vazia (Figura 1(a)); aquela em que ocorre a superposição de uma banda vazia na banda totalmente preenchida (Figura 1 (b)); e aquelas em que a banda de valência (totalmente preenchida) está separada da banda de condução vazia, de modo que este espaçamento entre bandas difere para os diversos materiais (Figura 1 (c) e (d)). (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

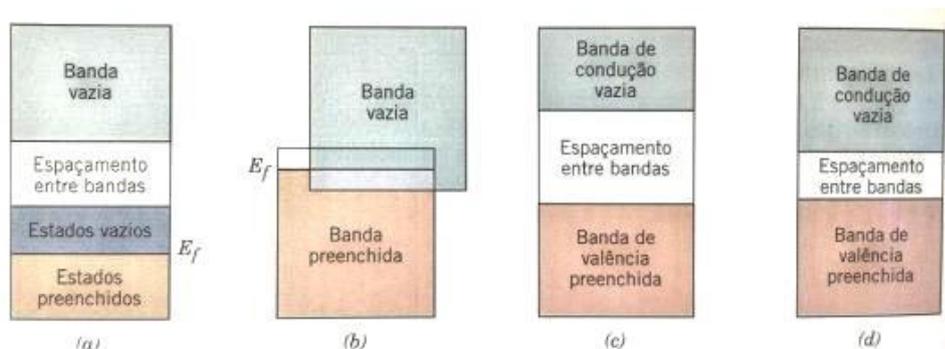


Figura 1 - Diferentes estruturas de bandas eletrônicas nos sólidos a 0K
Fonte: CALLISTER; RETHWISCH (2015, p. 618).

Com relação à Figura 1, as duas primeiras classificações estão presentes nos materiais condutores, enquanto as demais são características dos materiais tipicamente isolantes, que

apresentam um grande espaçamento entre as bandas, e dos materiais semicondutores, cujo espaçamento é estreito e com maiores probabilidades de ser superado (CALLISTER; RETHWISCH, 2015). Dentre os níveis de energia designados pela banda de condução e de valência, tem-se que o nível E_c representa o menor estado de energia da banda de condução, o nível E_v representa o maior estado de energia da banda de valência, e o nível E_f (nível de Fermi) representa um nível de energia acima do qual, a uma dada temperatura, não há estados ocupados (Figura 2) (SANTOS, 2009; SHACKELFORD, 2008).

A Energia de Gap (E_g), também representada na Figura 2, caracteriza a banda proibida, que separa as bandas de condução e valência. Quando determinada banda está completamente preenchida não há espaço suficiente para a movimentação das cargas, o que não contribui para a condução de corrente. (VAN VLACK, 1970). Nos materiais isolantes ou semicondutores, para que ocorra a movimentação de elétrons da banda de valência preenchida para a banda de condução vazia, é necessário que a E_g seja superada, por meio do fornecimento de energia equivalente ao espaçamento entre as bandas (geralmente em torno de alguns elétrons volt - eV) (MISOGUTI, 1994).

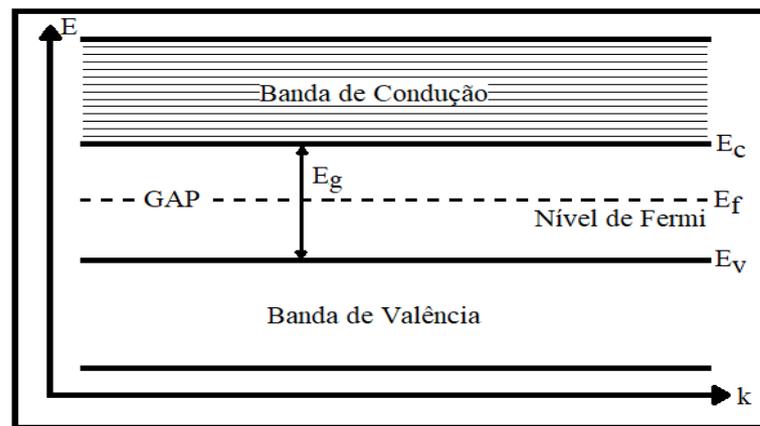


Figura 2- Representação dos níveis de energia das bandas.
Fonte: SANTOS (2009, p. 24).

Quanto maior o espaçamento entre as bandas, maior a energia necessária para promover a excitação. Além da contribuição dos elétrons excitados, denominados elétrons livres, tem-se também a contribuição referente aos buracos criados, que serão portadores de carga positiva. Cada elétron promovido cria um conjunto denominado par elétron-buraco, de forma que são produzidos buracos na banda de valência em igual quantidade aos elétrons de condução (SANTOS, 2009; SHACKELFORD, 2008). Os semicondutores caracterizam-se pela presença do par elétron-buraco criado, e também apresentando E_g intermediária entre os condutores e

isolantes, o que faz com que apresentem características elétricas diferenciadas, podendo ainda ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

Os semicondutores intrínsecos são aqueles cujas propriedades elétricas são ditadas pelo material puro, cuja estrutura de bandas é correspondente à representada na Figura 1(d), de modo que o espaçamento entre as bandas é geralmente menor que 2 eV (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; FRANÇA, 2012). Já os semicondutores extrínsecos se originam do processo de dopagem, em que a adição de átomos de impurezas adicionados propositalmente (ou dopantes), mesmo que em mínimas concentrações, irão determinar suas propriedades elétricas diferenciadas (SHACKELFORD, 2008). Os semicondutores extrínsecos dividem-se em: tipo n – no qual há a predominância de portadores de cargas negativas, ou p – no qual a predominância se dá pelos portadores de carga positiva.

Nos semicondutores tipo n, o átomo dopante inserido é chamado do tipo doador, a partir do qual serão fornecidos elétrons não participantes das ligações (Figura 3-a), que estarão disponíveis para a excitação aos estados energéticos superiores, correspondentes à banda de condução. O estado energético ocupado por cada elétron desse tipo está localizado no espaçamento proibido entre as bandas, de maneira que seu nível se encontra imediatamente abaixo da E_c , facilitando sua excitação (Figura 4-a) (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; SHACKELFORD, 2008).

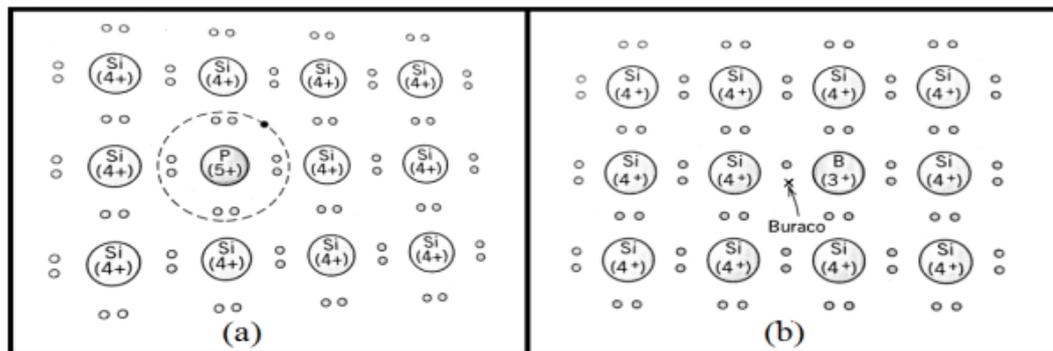


Figura 3 - Representação dos modelos de semicondução extrínseca do tipo (a) n, e do tipo (b) p. Fonte: ADAPTADO de CALLISTER; RETHWISCH (2015).

Nos semicondutores tipo p, o átomo dopante irá introduzir uma deficiência de um elétron, encarada como um buraco (Figura 3-b), a partir do qual irão suceder trocas entre os elétrons adjacentes. As impurezas desse tipo, chamadas de receptoras, irão introduzir estados energéticos entre as bandas do material puro, cujo nível está localizado imediatamente acima da parte superior da E_v , de modo a receber elétrons da banda de valência próxima, gerando outro buraco na mesma (Figura 4-b) (FRANÇA, 2012).

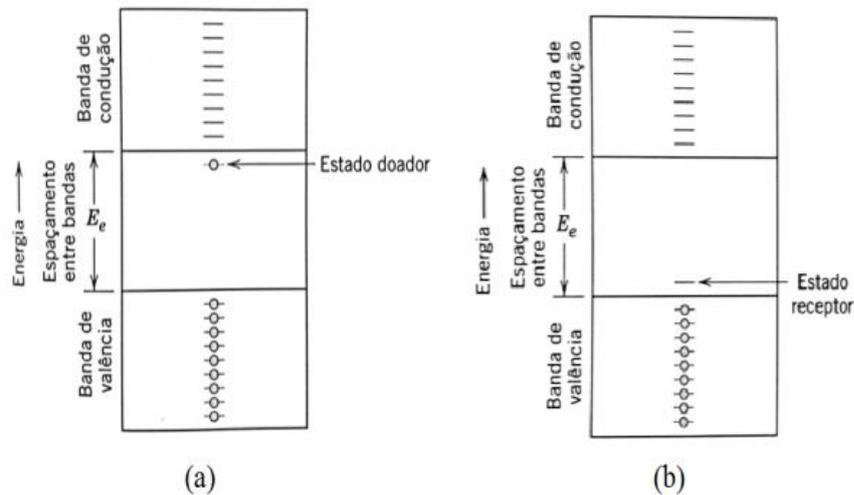


Figura 4 - Esquemas de banda de energia eletrônica para as impurezas (a) doadora e (b) receptora.

Fonte: ADAPTADO de CALLISTER; RETHWISCH (2015).

3.2 Processos de Obtenção de pós nanométricos

Pós nanométricos são aqueles que apresentam dimensões até 100 nm (ZHANG, 2004). Com relação às suas aplicações, podem-se citar sensores, capacitores, células solares, catalisadores e aplicações biomédicas (MAMANI, 2009; SIMÕES, 2009). Existem diversas técnicas para a obtenção de pós em escala nanométrica - variando entre sínteses químicas, termofísica ou mecânicas, dentre as quais se podem citar: métodos de precipitação química - como sol-gel, solidificação rápida, condensação na presença de gás inerte, eletrodeposição, deposição de vapor, e mistura mecânica / moagem, que será abordada em mais detalhes a seguir (SANTOS, 2002; YOKOYAMA, 2008).

3.2.1 Moagem de Alta Energia

A técnica de MAE tem como princípio a aplicação de deformação plástica nos pós precursores, o que leva ao endurecimento e fratura, cujos resultados serão influenciados pelas variáveis do processo, tais como tipo de moinho, velocidade de moagem, tempo de moagem, e a relação mássica entre o material processado e o corpo moedor (GUAGLIANONI et al.,

2015). Existem diversos tipos de moinhos de alta energia utilizados atualmente, como os moinhos do tipo Agitadores ou Vibratórios (SPEX), Planetário, Atritor e Convencionais, que diferem entre si pela capacidade, eficiência de moagem e sistemas adicionais para aquecimento e resfriamento, por exemplo (SURYANARAYANA, 2001).

Os moinhos do tipo SPEX funcionam de maneira que o frasco contendo os corpos moedores e o material a ser moído é fixado em uma braçadeira que irá movimentar milhares de vezes por minuto, com movimentos de agitação para frente e para trás aliados a movimentos laterais, fazendo com que descreva uma rota semelhante ao símbolo do infinito enquanto se move. Este movimento faz com que as bolas presentes no interior do frasco colidam entre si e com as paredes do mesmo, promovendo a mistura e moagem do material, sob forças de impacto elevadas, caracterizando-o como de alta energia (CASTAGNET, 2008; SURYANARAYANA, 2001).

Os moinhos do tipo planetário recebem este nome pelo movimento descrito dos vasos de moagem ser semelhante ao movimento dos planetas orbitando em um sistema planetário, fazendo com que executem movimentos em torno de seu próprio eixo. A força centrífuga resultante desse movimento e também do movimento do disco suporte, em direções opostas, causam os impactos que irão culminar as fraturas dos materiais a serem moídos (CASTAGNET, 2008). Ao se considerar a velocidade linear das bolas de moagem nos moinhos planetários, pode-se dizer que estão são superiores às do moinho SPEX; no entanto, os moinhos do tipo SPEX apresentam frequência de impacto muito maiores, apresentando-se como uma via de moagem mais energética que os planetários (SURYANARAYANA, 2001).

Os moinhos atritores possuem maior capacidade em volume de moagem, no entanto, a velocidade imposta aos meios de moagem é inferior tanto ao SPEX quanto do Planetário. Consiste de um frasco que possui em seu interior impulsores formando um ângulo reto entre si. O impacto entre as bolas, entre as bolas e o eixo de rotação, entre as bolas e as paredes do frasco e o impulsores irá causar a diminuição dos tamanhos de partícula. Os moinhos convencionais consistem de um jarro com as bolas dispostas em seu interior e que, ao ser rotacionado, as bolas sofrem queda livre e colidem com o material a ser moído. De acordo com que se aumenta a energia de impacta imposta ao material, diminui-se o tempo de moagem que, dentre os tipos de moinho apresentados, podem variar desde minutos a até dias (CASTAGNET, 2008; SURYANARAYANA, 2001).

O processo de MAE inicia-se com a mistura dos pós, nas devidas proporções estabelecidas, e a inserção da mistura no moinho juntamente com os meios de moagens, ou corpos moedores, permanecendo sob moagem o tempo suficiente para que se obtenha

homogeneamente o tamanho de partícula desejado, bem como atingir para cada partícula formada a mesma proporção dos elementos presentes nos pós precursores. Depois de moído, os pós passam pelos processos de conformação e tratamentos térmicos desejados, para atingir a microestrutura e propriedades buscadas (SURYANARAYANA, 2001).

A MAE é uma técnica consolidada dentre as rotas de obtenção de pós finos, entretanto no que diz respeito às aplicações em fotocatalise, sua viabilidade ainda encontra-se em estudo (DIAS et al., 2016a). Trata-se de uma técnica que irá resultar na diminuição do tamanho das partículas dos sólidos com um aumento do número de partículas em escala nanométrica, bem como a geração de maior área superficial até então não expostas, uma das propriedades mais importantes de se avaliar em amostras que passaram por processos de moagem (DUTKOVÁ, 2016).

Os produtos obtidos por moagem de alta energia apresentam vantagens como alto grau de homogeneidade e menores temperaturas de sinterização e tamanhos de partícula, porém, um dos maiores problemas provenientes de seu processamento é a natureza e a quantidade de impurezas que se aderem ao pó, devido aos processos de colisões entre o material, os corpos moedores, e as paredes do vaso. Este processo de contaminação ainda é facilitado devido ao tamanho diminuto das partículas do pó, com grande disponibilidade de área superficial; porém, é também dependente de uma série de fatores, dentre os quais se podem destacar o tipo de moinho, tempo de moagem, natureza do pó precursor, a atmosfera de moagem, proporção mássica entre o material e os corpos moedores, diferença de dureza entre o pó moído e o material constituinte dos meios de moagem, entre outros (ILHAN; MERGEN; YAMAN, 2013; SURYANARAYANA, 2001).

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Nas últimas décadas tem sido crescente a preocupação com poluentes advindos tanto de meios industriais quanto também domésticos e agropecuários. Os tratamentos de água convencionais baseados em princípios físico-químicos e biológicos não contemplam a remoção de toda a gama de contaminantes (LOAIZA-AMBULUD, 2014). O acúmulo desses poluentes nos sistemas hídricos e no ecossistema leva a diversas consequências, como perda da biodiversidade e *habitats* naturais, além de danos à saúde humana (RIBEIRO et al., 2015). Alguns tratamentos baseados na transferência de fase, como exemplo precipitação, filtração,

floculação, dentre outros, também são comumente empregados; no entanto, em sua maioria necessitam de tratamentos subsequentes para a recuperação dos produtos utilizados ou ainda na eliminação efetiva dos subprodutos removidos (ANTONOPOULOU et al., 2014; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Essa busca pela disposição adequada da água utilizada nos diversos setores aliada a uma baixa eficiência dos tratamentos convencionais levou ao estudo e desenvolvimento de tratamentos alternativos, principalmente os que concernem os processos oxidativos avançados (POA).

A utilização de fortes oxidantes no tratamento de águas é empregada desde há muito tempo, no entanto, a terminologia de Processos Oxidativos Avançados está mais recentemente atrelada à geração de espécies altamente reativas, originados por diferentes vias, que irão atuar na mineralização de compostos orgânicos (ARAUJO et al., 2016). Apresentam como vantagem a rápida velocidade de degradação dos poluentes e baixa seletividade, podendo atuar em uma ampla gama de compostos ao mesmo tempo (ANTONOPOULOU et al., 2014; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Um dos principais responsáveis pela eficácia do processo é o radical hidroxila, que apresenta alto potencial de oxidação (2,8 V), ficando abaixo apenas do flúor (3,03 V), mas acima de espécies usualmente utilizadas como oxidantes, como é o caso do ozônio (2,07 V), peróxido de hidrogênio (1,78 V) e cloro (1,36 V) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POA's podem ser divididos em processos homogêneos ou heterogêneo, e uma classificação dos sistemas mais usuais encontra-se explicitada na Tabela 1. O radical hidroxila, gerado pelos diferentes sistemas de POA, pode interagir com a matéria orgânica de forma variada, como abstração de átomo de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica, resultando em diversas reações sucessivas de degradação que podem resultar em espécies de baixa toxicidade, como CO_2 e água (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Tabela 1 - Sistemas mais empregados em processos oxidativos avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	Fotocatálise Heterogênea
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O_3/HO^-	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton	

Fonte: ADAPTADO de SOUZA (2010).

Nos sistemas homogêneos, os mecanismos de degradação dos contaminantes pode se dar por fotólise direta, em que a luz é capaz de degradar diretamente o composto orgânico, ou pela geração dos radicais hidroxila pelos sistemas dispostos na Tabela 1, na presença ou não de irradiação. No sistema heterogêneo, utilizam-se catalisadores sólidos onde, no caso de não haver incidência de irradiação, a utilização de O₃, combinado com catalisadores, pode promover a decomposição dos compostos pela ação direta do ozônio como agente oxidante, ou na subsequente formação dos radicais hidroxila. Já no caso da fotocatalise heterogênea, ocorre a fotoativação de um semicondutor para a geração de espécies que, em conjunto, irão atuar de diversas maneiras na degradação do poluente, processo que será mais detalhado a seguir (NAWROCKI; HORDERN, 2010; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.4 Fotocatálise Heterogênea

A catálise heterogênea pode ocorrer em diferentes meios, gasosos ou líquidos e, de maneira generalizada, é desmembrada em alguns passos principais, conforme ilustrados na Figura 5. Os processos, enumerados de 1 a 7, correspondem à: 1) Difusão dos reagentes da fase fluida para a superfície do catalisador; 2) Difusão dos reagentes da superfície do catalisador para o interior dos poros; 3) Adsorção dos reagentes na superfície catalítica; 4) Reação da fase adsorvida na superfície; 5) Dessorção dos produtos da superfície do catalisador; 6) Difusão dos produtos do interior dos poros para a superfície externa do catalisador; 7) Difusão dos produtos da superfície para a fase fluida. As reações fotocatalíticas ocorrem na etapa 4 e, diferentemente dos outros processos convencionais de catálise heterogênea, neste caso necessita-se de uma fotoativação do catalisador (HAGEN, 2006; HERRMANN, 1999).

A fotocatalise heterogênea é um dos métodos utilizados para processos oxidativos avançados, em que um semicondutor é ativado por radiação para que ocorram transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. Este processo de transição eletrônica inicia-se quando os materiais semicondutores recebem fótons de energia maior ou igual a sua E_g ($h\nu \geq E_g$). Com isso ocorre a consequente geração dos sítios de oxidação e de redução, os pares buraco-elétrons, que irão então se dissociar e migrar para a superfície do fotocatalisador e proporcionar as características catalíticas em diversas reações envolvendo as

espécies adsorvidas na superfície (ISECKE, 2015; KITANO; HARA, 2009; RIBEIRO et al., 2015). A Figura 6 ilustra os processos descritos.

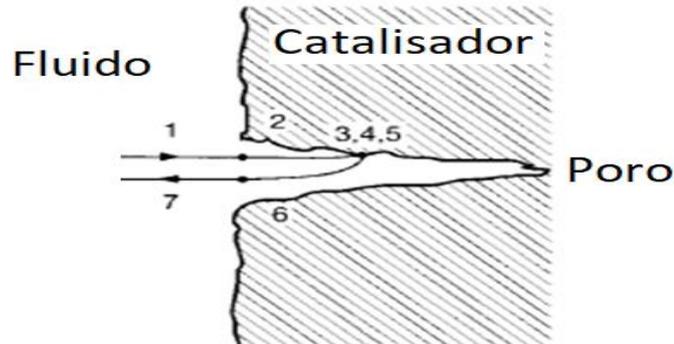


Figura 5 - Etapas catalíticas envolvidas em um processo clássico de catálise heterogênea. Fonte: ADAPTADO de HAGEN (2006).

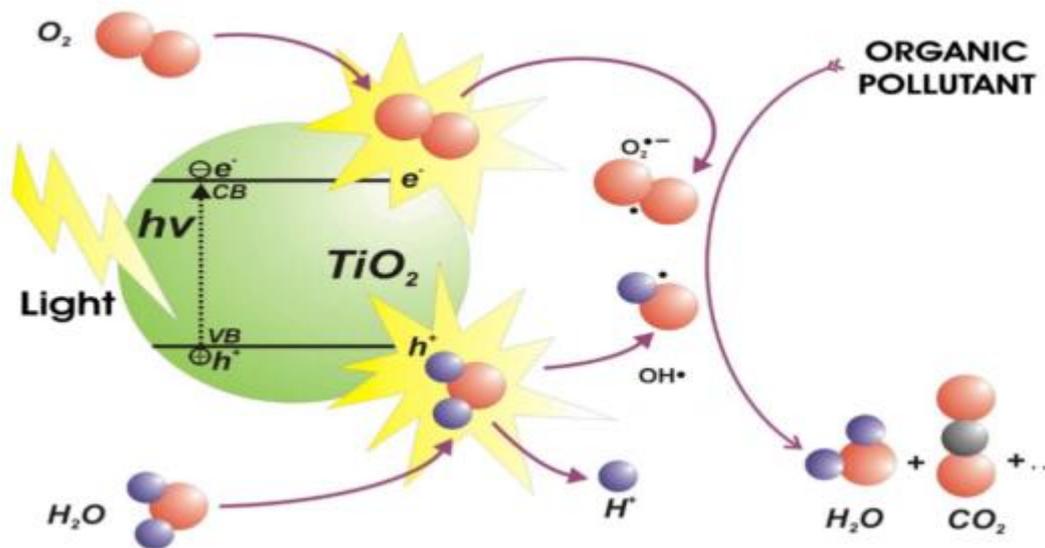
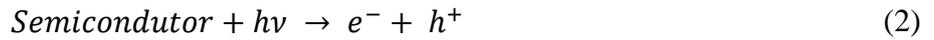
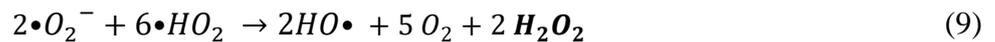


Figura 6 - Representação esquemática da excitação de um semicondutor pela absorção de energia, levando à geração de elétrons e buracos e consequente oxidação dos poluentes orgânicos. Fonte: IBHADON; FITZPATRICK (2013, p. 191).

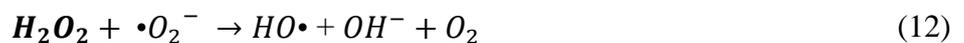
Na degradação fotocatalítica, a presença de água no meio é essencial para fornecer os grupos hidroxila que iniciarão às reações (Eq. 1). Ao absorver um fóton de energia maior que o seu band gap, ocorre no fotocatalisador a excitação de um elétron da banda de valência ocupada para a banda de condução vazia, formando os pares fotoexcitados elétrons-buracos (Eq. 2). Os buracos (h^+) gerados podem levar à formação de radicais hidroxila ao reagir com a água adsorvida (Eq. 3) ou com os grupos hidroxilas (Eq. 4), e também podem reagir diretamente com as espécies orgânicas adsorvidas, oxidando-as (Eq. 5) (GAYA, 2014; ISECKE, 2015; RIBEIRO et al., 2015).



Já os elétrons gerados (e^-), por sua vez, irão reduzir o oxigênio disponível levando à formação de radicais superóxidos (Eq. 6). O radical superóxido ($\bullet O_2^-$) possui um elétron desemparelhado e, conseqüentemente, se transforma em um radical. O oxigênio é a molécula mais utilizada como receptor de elétrons, devido a sua disponibilidade, alta afinidade com os elétrons e fácil adsorção na superfície de vários semicondutores (CORONADO et al., 2013). Essa interação dos elétrons com o oxigênio dissolvido é importante por ambas razões: leva à formação de peróxido de hidrogênio (Eqs. 7-10) e também atua de forma a reduzir a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados (BAHNEMANN; MUNEER; HAQUE, 2007; GAYA, 2014; ISECKE, 2015).



O peróxido de hidrogênio gerado como consequência das reações dos radicais superóxidos pode auxiliar no processo de geração de mais radicais hidroxila, atuando também como um receptor de elétrons, de acordo com as Equações 11 e 12. No entanto, altas concentrações de H_2O_2 podem levar a um decréscimo na taxa de degradação, uma vez que pode existir competição com as moléculas orgânicas pelo radical hidroxila, guiadas pela reação expressa na Eq. 13, gerando o radical $\bullet HO_2$, com poder oxidante bem inferior ao do radical hidroxila (CHU; WONG, 2004; GAYA, 2014).



A fim de se promover todas as reações e mecanismos acima citados, os portadores de cargas devem primeiramente atingir a superfície do catalisador, para que possam ser transferidos para as espécies adsorvidas. Para atingir este objetivo, a partir de sua geração, os elétrons e buracos devem percorrer os caminhos pela rede do material evitando as recombinações que irão dificultar com que estas espécies sejam capturadas pelos doadores e receptores de elétrons. A Figura 7 ilustra os processos que ocorrem simultaneamente no semicondutor.

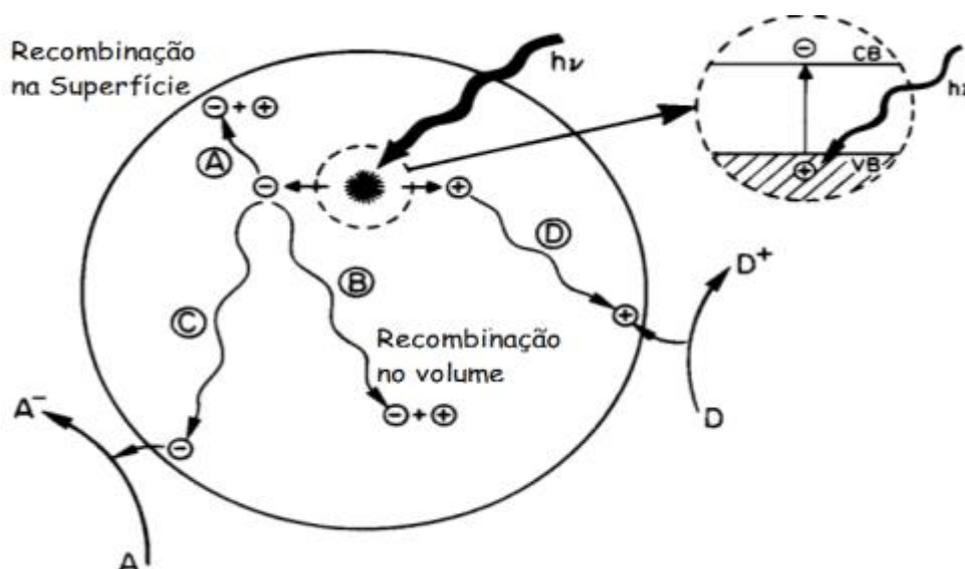


Figura 7 - Diagrama esquemático dos eventos de excitação e recombinação dos pares elétron-buraco em um semicondutor.

Fonte: ADAPTADO de LINSEBIGLER; LU; YATES JR (1995).

Conforme ilustrado na Figura 7, o processo C representa o caminho do elétron gerado percorrido até a superfície do catalisador para que possa ser doado a um receptor (geralmente O_2), reduzindo-o. Da mesma forma, o processo D representa o caminho percorrido pelo buraco até a superfície, onde uma espécie doadora (comumente a água ou molécula orgânica) poderá fornecer elétrons para combinar com o buraco presente na superfície, oxidando-se. No entanto, esses caminhos percorridos até a superfície competem com as recombinações passíveis de acontecimento tanto na superfície do semicondutor (caminho A) quanto no volume do mesmo (caminho B) (CORONADO et al., 2013; LINSEBIGLER; LU; YATES JR, 1995).

Para que um semicondutor seja ativo fotocataliticamente; ou seja, para que as etapas C e D explicitadas na Figura 7 ocorram de fato, alguns critérios devem ser obedecidos. O que governa o processo é o potencial redox dos agentes envolvidos. Resumidamente, para que se

consiga reduzir a espécie química desejada, a posição ocupada pelo elétron na banda de condução do semiconductor tem que ser mais negativa do que o potencial de redução da espécie receptora. Da mesma forma, para que se consiga oxidar as hidroxilas ou demais compostos adsorvidos, o potencial da banda de valência do semiconductor deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação da espécie doadora, de modo a promover a doação do elétron para a vacância. A Figura 8 a seguir ilustra essa situação, esclarecendo a maneira com que o processo ocorre (AUGUSTO; MIYAMOTO, 2011; FUJISHIMA; ZHANG, 2005; HERRMANN, 1999; KOHTANI; YOSHIOKA; MIYABE, 2012; LI; YU; JARONIEC, 2016; LINSEBIGLER; LU; YATES JR, 1995; MILLS; HUNTE, 1997).

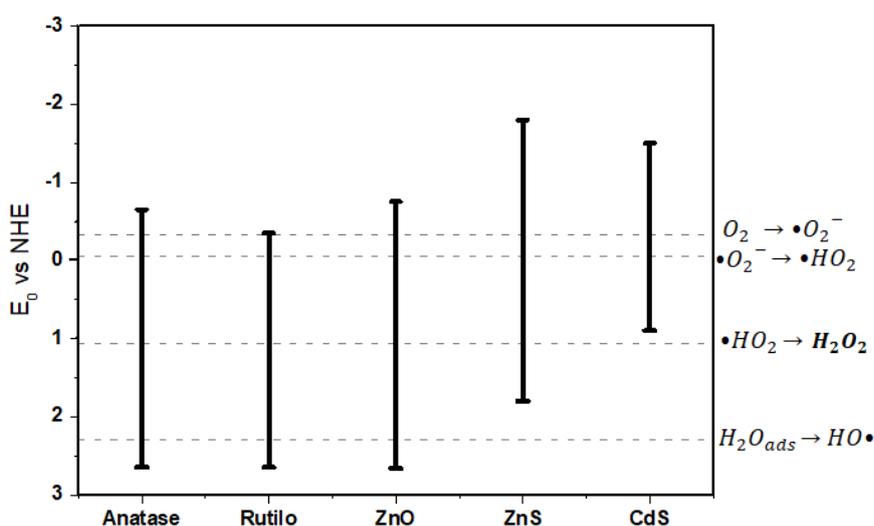


Figura 8 - Posição energética das bandas de valência e condução para alguns semicondutores e potenciais redox de diferentes espécies em meio aquoso em pH=7.

Fonte: Própria Autora.

Além dos parâmetros intrínsecos ao catalisador, conforme apresentados anteriormente, também há alguns fatores que irão influenciar na cinética da fotocatalise, bem como na eficiência da degradação de compostos orgânicos. Esses parâmetros extrínsecos estão relacionados às condições de ensaio e ao meio utilizado e, dentre os que apresentam maior interferência, pode-se citar a massa do catalisador, a concentração inicial do contaminante, a radiação incidente para a fotoexcitação, temperatura e pH do sistema (ABREU, 2008; FRIEDMANN; MENDIVE; BAHNEMANN, 2010; HERMMANN, 1999).

No que diz respeito à massa do catalisador utilizada, a velocidade da reação irá aumentar proporcionalmente à massa adicionada do catalisador, devido ao aumento do número de sítios ativos disponíveis para participação no processo. No entanto, acima de um

determinado limite, a velocidade decai. Isto pode ser explicado devido à que, acima deste limite, nem todas as partículas encontram-se expostas à radiação incidente e também a uma menor penetração da radiação devido a uma blindagem causada pelo excesso de partículas. (ABREU, 2008; FRIEDMANN; MENDIVE; BAHNEMANN, 2010). Segundo Hermmann (1999), para escala laboratorial em reatores em batelada, recomenda-se utilizar um limite de 2,5 g de catalisador para cada litro de solução, ou seja, acima deste valor, nem todas as partículas estarão com superfície exposta para iluminação.

Com relação à radiação incidente, a variação da velocidade de reação acompanha o espectro de absorção do fotocatalisador, de acordo com seu Band gap característico. A sua intensidade também possui um limite máximo acima da qual a taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos fotogerados torna-se muito elevada, comprometendo a atividade fotocatalítica. Da mesma forma, deve-se garantir geometricamente que a incidência da radiação luminosa seja homogênea por toda o reator, evitando sítios preferenciais de degradação (AHMED et al., 2011; BOUANIMBA et al., 2011; HERMMANN, 1999).

Ainda com relação à temperatura, a ativação térmica dos processos fotocatalíticos é negligenciável, o que torna os processos possíveis de serem executados em temperatura ambiente. No entanto, a temperaturas mais elevadas, começam a ocorrer processos de dessorção, que passam a ser o limitante da taxa de reação. Ainda, as interações eletrostáticas entre a superfície do semicondutor e as moléculas presentes dependem do pH da solução. Em geral, as taxas máximas de reação se dão próximas ao ponto isoelétrico (pzc) do semicondutor (AHMED et al., 2011; BOUANIMBA et al., 2011). Para valores abaixo do pzc, a superfície do catalisador encontra-se positivamente carregada, enquanto que acima do pzc, encontra-se negativamente carregada (ABREU, 2008). No entanto, mudanças na taxa de reação de um extremo a outro de valores de pH são relativamente baixas (FOX; DULAY, 1993).

3.5 Sistema $TiO_2:WO_3$

O óxido de titânio (TiO_2) é um dos fotocatalisadores mais utilizados devido à suas características diferenciadas como inércia química, baixa toxicidade, abundância, custo relativamente baixo, dentre outras. Quando em escala nanométrica, sua elevada área superficial aumenta a densidade de sítios ativos participantes nos processos de adsorção e fotocatalise (PETRONELLA et al., 2016). Estruturalmente, pode se apresentar sob três

diferentes formas cristalinas: rutilo (tetragonal -termodinamicamente estável), anatase (tetragonal - metaestável) e brookita (ortorrômbica – metaestável, obtida sob condições atípicas). Estas fases, juntamente com o tamanho de partícula e as propriedades de superfície, influenciam em sua eficiência fotocatalítica (LÓPEZ-MUNOZ; REVILLA; ALCALDE, 2015).

A Figura 9 representa a estrutura cristalina de ambas as fases do TiO_2 . Para anatase, a célula unitária tetragonal possui quatro unidades de TiO_2 cujos números de coordenação do Ti e O são seis e três, respectivamente. Para o rutilo, a célula unitária contém duas unidades de TiO_2 , com os mesmos números de coordenação apresentados pela anatase. Para a Brookita há uma grande distorção na rede, de forma que ambos os comprimentos e ângulos de ligação se diferem entre si (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012; RAHIMI; PAX; GRAY, 2016).

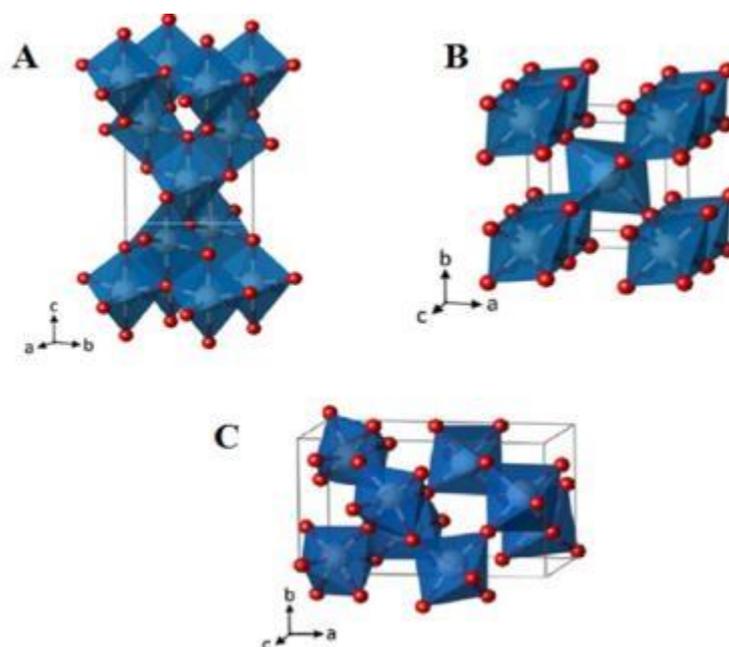


Figura 9 - Estruturas cristalinas para (A) anatase, (B) rutilo, (C) brookita. Ti (branco); O (vermelho)

Fonte: ADAPTADO de LANDMANN; RAULS; SCHMIDT (2012).

Quando comparados em termos das fases puras, a anatase apresenta melhores atividades fotocatalíticas. No entanto, estudos apresentam que uma mistura de ambas as fases rutilo e anatase podem apresentar melhores resultados se comparados à fase pura (LUTTRELL et al., 2014). A *band gap* para ambas as fases é superior a 3 eV, sendo 3,03 eV para a fase rutilo e 3,20 eV para anatase, enquadrando-os na faixa de absorção de comprimento de onda no ultravioleta. A fase rutilo é capaz de absorver radiação na faixa do espectro ligeiramente mais próxima à luz visível, entretanto a fase anatase ainda assim

apresenta melhores atividades fotocatalíticas, pois há uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma baixa taxa de recombinação de elétrons-buracos e maior mobilidade dos elétrons. No que diz respeito à brookita, sua obtenção é altamente complexa e sua estabilidade é baixa, o que a torna de difícil aplicação como fotocatalisador (FELTRIN et al., 2013).

Segundo Lutrell et al. (2014), não há um consenso geral sobre as explicações relacionadas às diferenças apresentadas pelos polimorfos; no entanto, algumas considerações podem ser levantadas. Primeiramente, a *band gap* da anatase é maior do que do rutilo e apesar de isso reduzir a absorção de luz visível, pode aumentar a banda máxima de condução a níveis energéticos mais altos. Considerando-se os potenciais redox das moléculas adsorvidas, ao aumentar o poder de redução dos portadores de carga negativa, facilita-se a transferência de elétrons do TiO_2 às substâncias adsorvidas. Tem-se também que na anatase sua *band gap* indireta é menor que a *band gap* direta, enquanto que para o rutilo ambas são similares. Semicondutores com *band gap* indireta apresentam tempos de vida dos portadores de carga superiores àqueles com *band gap* direta.

Apesar dos inúmeros reportes da melhor eficiência fotocatalítica da fase anatase, também é encontrada na literatura relatos de que quantidades de rutilo presentes em sistemas majoritariamente compostos por anatase apresentam resultados promissores. Os primeiros relatos sobre estudos levando em consideração fotocatalisadores mistos de ambas as fases foram feitos por Bickley et al. (1991), em que o efeito sinérgico da junção de ambas as fases promove maior migração dos portadores de carga, desde que sua forma de preparo não forneça uma simples mistura dos mesmos, e sim existam em contato próximo (BICKLEY et al., 1991; OHNO et al., 2001).

Pode-se dizer ainda que a junção das duas fases diminui a recombinação dos pares de elétrons-buracos fotogerados, levando a uma atividade fotocatalítica superior àquela apresentada pelos sistemas puros. Este fato pode ser explicado devido à diferença entre suas bandas de condução, que permite com que a transferência de carga de uma fase para a outra prolongue a durabilidade das cargas participantes, estendendo o tempo de atividade fotocatalítica (WANG et al., 2016). Em misturas de ambas as fases, anatase participa efetivamente como fotocatalisador ativo, enquanto rutilo irá atuar como uma “fossa” de elétrons. Os elétrons fotogerados na fase rutilo podem facilmente migrar para a banda de condução da anatase, enquanto que os buracos permanecem no rutilo, dificultando drasticamente a recombinação dos pares (BICKLEY et al., 1991; HURUM et al., 2003; SU et al., 2011).

A ativação do óxido de titânio, porém, se dá em uma estreita faixa do espectro, na região do ultravioleta (UV), o que limita sua aplicação sob ação da luz solar, uma vez que esta consiste apenas de uma parcela diminuta de radiação no comprimento de onda UV (BIRBEN et al., 2015). A dopagem surge como uma alternativa para estender a faixa de ativação de semicondutores, bem como a melhoria na taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos gerados, aumentando assim a atividade fotocatalítica (ABREU, 2008; IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Nesse contexto, o óxido de tungstênio (WO_3) surge como uma alternativa de material óxido a ser empregado em sistemas fotocatalíticos, que além de possuir capacidade de absorção na região do visível também irá fornecer níveis de energia para a transferência de cargas, inibindo a recombinação dos pares (OLIVEIRA, 2012). Tungstênio é solúvel na matriz de titânia, devido a seu raio iônico em seu estado de oxidação (6+) ser menor que o de TiO_2 (4+) (SATHASIVAM et al., 2015).

O WO_3 é um importante semicondutor do tipo n, cuja Band Gap consiste de 2,8 eV, correspondendo a uma importante faixa de absorção do espectro solar, o que o torna um candidato importante nas aplicações fotocatalíticas voltadas à maior aplicabilidade na luz visível (HUNGE et al, 2016). Com relação à sua estrutura cristalina, há diferentes fases possíveis, como monoclinica, triclinica, ortorrômbica, tetragonal, hexagonal e cúbica. As fases triclinica, monoclinica, ortorrômbica e tetragonal possuem basicamente a mesma disposição dentro do octaedro, sendo também as estruturas reportadas como fotocatalisadores, diferenciando apenas na distância dos átomos de tungstênio com relação ao centro (SZILÁGYI et al., 2012).

Faz-se necessário enfim investigar métodos de preparação dos semicondutores de óxidos mistos, de modo a avaliar a resposta fotocatalítica que o sistema gerado irá apresentar, destinando-o a futuras aplicações no tratamento de águas que apresentem contaminantes orgânicos.

3.6 ZnO

O ZnO é um semicondutor com diversas propriedades interessantes, tais como boa transparência, alta mobilidade de elétrons, ampla gama de absorção de radiação, forte luminescência a temperatura ambiente, dentre outros, o que o torna aplicável em uma ampla gama de setores, como catálise, sensores e células solares (CHOI et al., 2015; LEE et al.,

2016). Este óxido é um semicondutor do tipo n, cuja $E_g = 3.37$ eV, possuindo uma ampla banda de absorção em 370 nm à comprimentos de onda menores, o que pode ser atribuído pelas transferências de cargas da banda de valência para a banda de condução. Devido à sua larga *band gap*, o óxido de zinco sofre uma limitação intrínseca de conseguir utilizar apenas uma pequena porcentagem da radiação UV do espectro solar, de modo que diversos estudos vêm sendo realizados para estender a resposta do ZnO na região do visível.

O ZnO cristaliza-se em três possíveis polimorfos: Wurtzita (hexagonal), blenda de zinco (cúbico) e sal de rocha (cúbico) (Figura 10), de forma que a primeira é a mais reportada em literatura e as demais são obtidas sob condições específicas. A wurtzita é a estrutura predominante e estável a temperatura ambiente. A atividade fotocatalítica do ZnO é dependente de sua estrutura cristalina; no entanto, devido à difícil obtenção das estruturas de blenda de zinco e sal de rocha, são escassos os estudos fotocatalíticos empregando tais estruturas, de modo que a Wurtzita torna-se o principal foco para o desenvolvimento de pesquisas voltadas à melhoria da atividade fotocatalítica do ZnO (CORONADO et al., 2013; SAMADI et al., 2016).

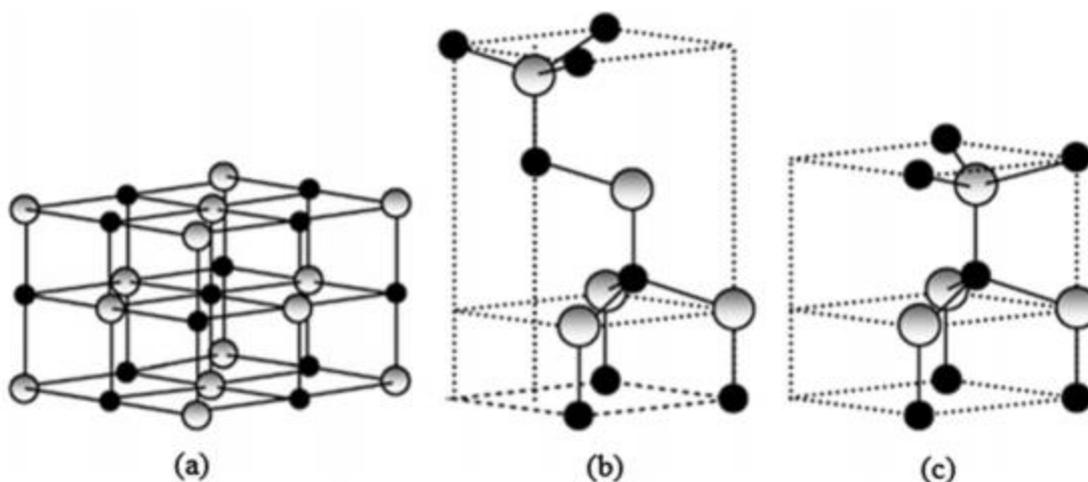


Figura 10 - Estruturas cristalinas do óxido de zinco (a) Sal de Rocha, (b) Blenda de Zinco e (c) Wurtzita.

Fonte: LEE et al. (2016, p. 429).

3.7 Rodamina - B

As relações entre as atividades industriais e poluição ambiental é um tópico de grande preocupação na atualidade. A destinação inadequada dos subprodutos de uma planta industrial acarreta problemas não só para os ambientes aquáticos, para o qual é destinado grande parte

das águas residuais, mas também para a saúde humana. Os corantes são produtos químicos que fazem parte de diversos processos industriais e seus maiores consumidores são as indústrias no ramo têxtil, tingimento, papel e celulose e pinturas. Aproximadamente 15% dos produtos utilizados nestes processos não são aproveitados durante as operações, necessitando então de uma destinação adequada (ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009; GUPTA; SUHAS, 2009).

Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados nestes seguimentos, podem-se citar azul de metileno, índigo de carmina, verde de malaquita, vermelho congô, alaranjado de metila e Rodamina B (MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993; NUNES, 2011). As moléculas dos corantes são constituídas por estruturas designadas de auxocromos e cromóforos, em que a primeira apresenta receptores ou doares de elétrons cuja função é de fixação da cor no substrato utilizado, e o segundo é o responsável pela coloração. Os grupos cromóforos geralmente apresentam anéis aromáticos ou com ligações duplas conjugadas. No entanto, apenas a degradação dos grupos cromóforos e consequente eliminação da coloração não garante o tratamento dos efluentes, uma vez que podem ser gerados como subprodutos da degradação dessas moléculas de maior toxicidade que não absorvem radiação na região visível do espectro (SECCO, 2015).

A Rodamina B é um corante utilizado amplamente em indústrias têxteis, sendo aplicado também como marcador fluorescente de água e na coloração de pedras preciosas (JAIN et al., 2007; SECCO, 2015). Ela possui fórmula química $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e estrutura indicada pela Figura 11 – (a), onde pode-se notar os anéis aromáticos responsáveis pela sua coloração vermelho-arroxeadada quando em solução (FERREIRA et al., 2017; JAIN et al., 2007). É um composto largamente utilizado para estudos fotocatalíticos, dada a necessidade de se obter processos eficientes em sua degradação devido à sua ampla utilização em diversos processos, como também os produtos de sua degradação serem não tóxicos ao meio ambiente (BALDEV et al., 2013).

O comprimento de onda de máxima absorção da Rh-B corresponde a aproximadamente 554 nm; durante sua fotodegradação ocorre a diminuição do pico de absorção referente a este comprimento de onda, gerando a formação de intermediários que absorvem na faixa de 240-360 nm que, da mesma forma, também sofrerão processos de degradação até completa mineralização (HE, 2009; WAHYUNINGSIH et al., 2014a; WAHYUNINGSIH et al., 2014b). HE et al. (2009) detectaram como principais intermediários como produtos da degradação fotocatalítica da RhB os compostos ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido 3-nitrobenzóico, anidrido ftálico, ácido maleico, ácido 2-

hidroxipentanoico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico e ácido 2,5-dihidroxibenzoico. A Figura 11 ilustra, de forma simplificada, o caminho de degradação da Rh-B, que apresenta basicamente a destruição da estrutura conjugada, seguida pela abertura dos anéis e mineralização (HE et al., 2009; WAHYUNINGSIH et al., 2014a).

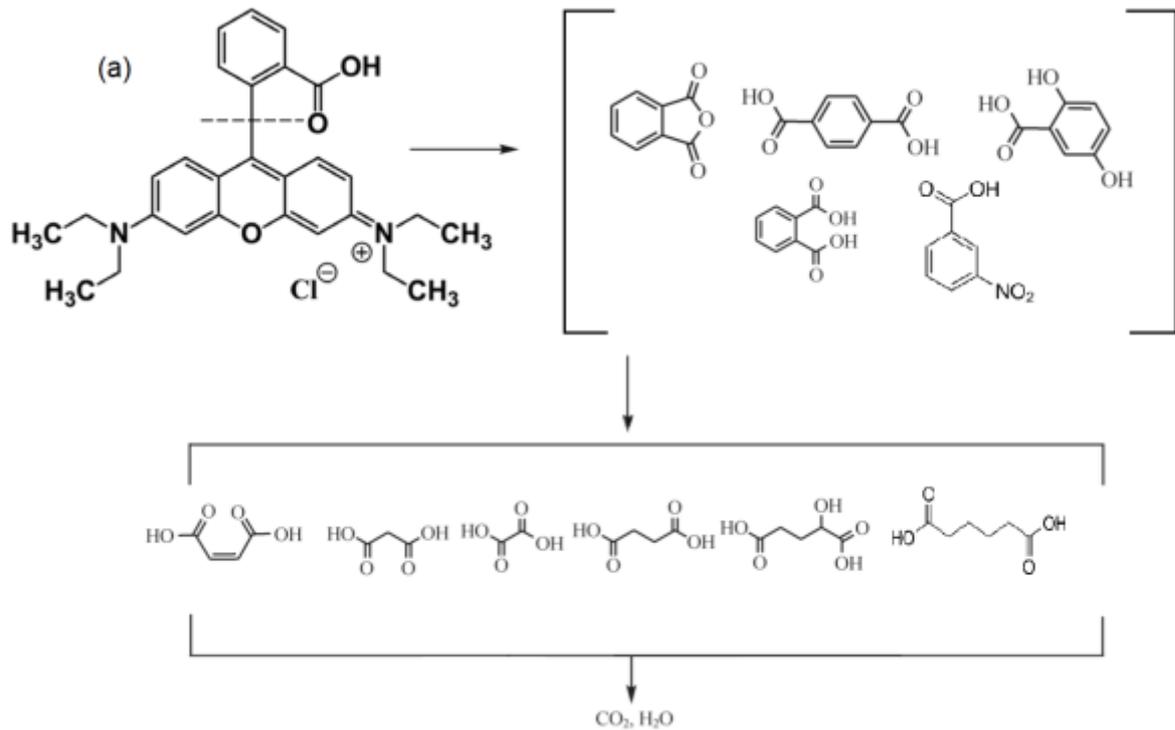


Figura 11 - Processo de decomposição da Rodamina-B

Fonte: ADAPTADO de WAHYUNINGSIH et al. (2014a), HE et al. (2009), FERREIRA et al. (2017).

4 Materiais e Métodos

Foram utilizadas como matérias-primas: Óxido de Tungstênio (WO_3 , 99,9% de pureza, MW: 231,84 g/mol - Sigma-Aldrich®), Óxido de Titânio (TiO_2 , 99% de pureza, MW: 79,87 g/mol - Sigma-Aldrich®) e Óxido de Zinco (ZnO , 99% de pureza, MW: 81,38 g/mol – Synth®), como também a Rodamina-B (Rh-B - Synth®) utilizada como modelo de material orgânico para a simulação dos testes de degradação fotocatalítica. Foi elaborado o fluxograma que evidencia resumidamente as etapas executadas durante o trabalho (Figura 12).¹

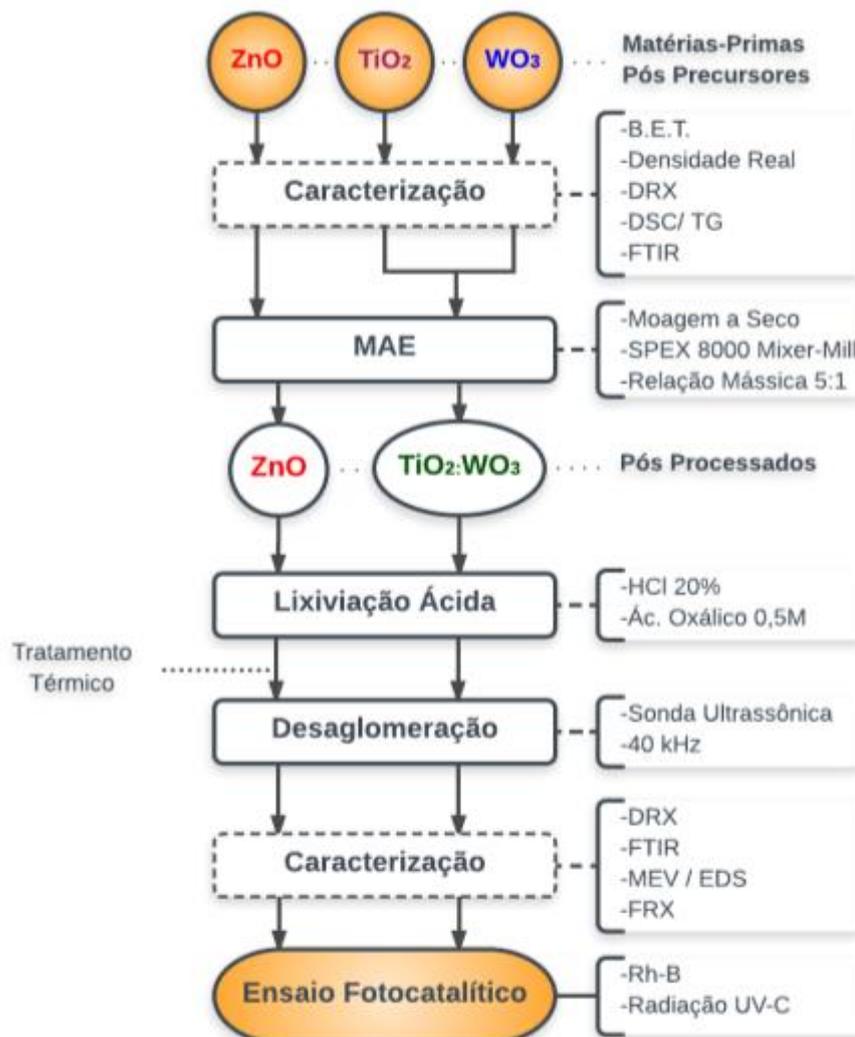


Figura 12 - Fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho.
Fonte: Próprio autor

¹ Algumas caracterizações (devidamente citadas no decorrer do trabalho) já haviam sido executadas para trabalhos anteriores desenvolvidos por outros autores dentro do programa de pós-graduação, os quais se utilizaram das mesmas matérias-primas estudadas nesta dissertação.

4.1 Caracterização dos pós

Os pós precursores foram caracterizados via Difração de Raios X pelo Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, no campus de Alfenas/MG. Foi empregado para o teste um tubo de cobre ($K\alpha = 0,1542$ nm), com potencial de aceleração e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, em varredura angular contínua entre 15 e 75°, passo de 0,02°. Para análise dos resultados, os óxidos tiveram os picos identificados por meio de indexação ao banco de dados cristalográficos PDF 2003 (*Powder Diffraction File*) da JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*).

A determinação do tamanho médio de cristalito foi realizada empregando-se o método de Williamson-Hall, o qual utiliza do perfil de difração obtido experimentalmente para a obtenção das informações relacionadas ao tamanho de cristalito e da microdeformação da rede cristalina, em que ambas possuem contribuições na largura do pico difratado, de acordo com a Equação 14. Os valores encontrados foram comparados com os obtidos pelo método de Scherrer, que considera somente a contribuição do tamanho de cristalito no alargamento do pico de maior intensidade apresentado pelo difratograma (Equação 15) (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012; SHARMA; JHA, 2017).

$$\beta * \cos\theta = \frac{K*\lambda}{D} + 4 * \varepsilon * \sin\theta \quad (\text{Eq. 14})$$

$$D = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos\theta} \quad (\text{Eq.15})$$

em que,

β é a Largura à meia altura do pico difratado (FWHM);

θ é o ângulo de difração de Bragg;

K é uma constante do valor de forma, dependente da morfologia da partícula (cujo valor adotado foi de 0,9);

λ é o comprimento de onda da radiação empregada (Cu $K\alpha = 0,1542$ nm);

ε é a componente das microdeformações cristalinas;

D é o tamanho médio dos cristalitos.

Através da Equação 14, tem-se que, ao considerar uma reta do tipo $y = ax + b$, onde a componente das ordenadas corresponde a $\beta * \cos\theta$ e das abscissas $4 * \sin\theta$, o coeficiente angular (a) do ajuste linear realizado para os pontos experimentais será equivalente à microdeformação ε e o coeficiente linear (b) corresponderá à $K * \lambda / D$. Dessa forma, o tamanho médio dos cristalitos pelo método de Williamson-Hall pode ser calculado pela Equação 16 (BINDU; THOMAS, 2014; SARMA; SARMA, 2014). Para a descrição do formato dos picos dos difratogramas foi utilizada a função perfil pseudo-Voigt, que para o caso foi o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais.

$$D = \frac{K * \lambda}{b} \quad (\text{Eq. 16})$$

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) além da área superficial pela técnica de B.E.T foram realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, no campus de Poços de Caldas/ MG. Para ambas as técnicas DSC e TG foi utilizado concomitantemente o equipamento *Netzsch Júpiter STA 449F3*, utilizando de 10 mg de óxidos em cadinhos de liga platina-ródio sob a atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10K/min e faixa de temperatura de 200 a 1100°C. Os ensaios de DSC/TG foram realizados com o intuito de se analisar os eventos físico-químicos de cunho endo ou exotérmicos e alterações de massa com a temperatura, a fim de se ter uma noção de possíveis transformações de fases dos materiais estudados, caso a necessidade de realização de tratamentos térmicos. A Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T) foi realizada através do equipamento *Micromeritics ASAP 2020* na temperatura de 77 K. Para determinação da densidade real foi realizada a picnometria a Hélio em ensaios em quintuplicata, através do equipamento *Micromeritics AccuPyc 1330* com taxa de equilíbrio de gás $5,0 \times 10^{-3}$ psig.min⁻¹.²

Foi empregada também a espectrometria no infravermelho por Transformada de *Fourier (FTIR)* visando complementar as informações sobre a presença de contaminantes nas matérias primas utilizadas. A técnica foi realizada no equipamento *Perkin-Elmer Spectrum 1000*, com medidas de transmitância realizadas no intervalo de entre 4000 e 450 cm⁻¹, com amostras prensadas em KBr. Os ensaios de FTIR foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

² As caracterizações referentes à difratometria de raios X, DSC/TG e B.E.T. referentes aos óxidos de tungstênio e zinco já haviam sido executadas previamente por Faleiros (2016) e Dias (2015), respectivamente.

Depois de obtidos os pós finos e desaglomerados (após moagem), realizou-se a difração de Raios X na Universidade de São Paulo – (FZEA – USP), *campus* Pirassununga. Foram empregados os mesmos parâmetros descritos anteriormente, tanto para a técnica quanto para a análise dos difratogramas. Para algumas amostras processadas foram executadas também análises de FTIR e DSC/TG, seguindo os parâmetros utilizados para os materiais precursores.

A análise química via fluorescência de raios X (FRX) foi realizada em parceria com a TOGNI-Materiais Refratários S/A, Poços de Caldas – MG, utilizando o equipamento Axios PW 4400/40 DY 1686. As pérolas para análise foram confeccionadas utilizando fundente tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 99,5 % e bromato de lítio (LiBr) 0,5%, utilizando-se de um cadinho de platina-ouro, onde realiza-se a homogeneização do fundente e amostra. As pérolas foram levadas à mufla previamente aquecida a 1200°C. Foi realizada análise química semiquantitativa.

As análises de morfologia do pó e tamanhos de partículas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, através do equipamento *Magellan 400L*. As imagens obtidas foram analisadas com a ajuda do software *Image J*.

4.2 Preparação dos pós

A moagem dos pós precursores foi realizada em um moinho de alta energia do tipo *SPEX 8000 Mixer/ Mill* (Figura 13A), cujo frasco e bolas são constituídos de aço endurecido (Figura 13B), equipamento fornecido pelo Departamento de Engenharia de Biossistemas da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, (ZEB-FZEA/USP) - Pirassununga/SP. A proporção mássica de Bola:Material utilizada foi de 5:1. As moagens foram realizadas a seco, devido a uma maior transferência de energia de impacto para o material processado que em moagem a úmido.

Para o sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ variou-se as proporções mássicas de $[\text{TiO}_2:\text{WO}_3]$ conforme seguinte: [0:100], [30:70], [50:50], [70:30] e [100:0]. Para cada composição estabelecida, foram analisados diferentes tempos de moagem, correspondendo a 2, 4, 6 e 8 horas, comparadas com o tempo zero que corresponde àquelas amostras submetidas somente à passagem em almofariz e pistilo. Estas condições foram definidas para fins de comparação

com trabalhos anteriores que se utilizaram dos mesmos parâmetros, porém variando-se o meio de obtenção das Nanopartículas (CASTRO et al., 2015; FALEIROS, 2016).

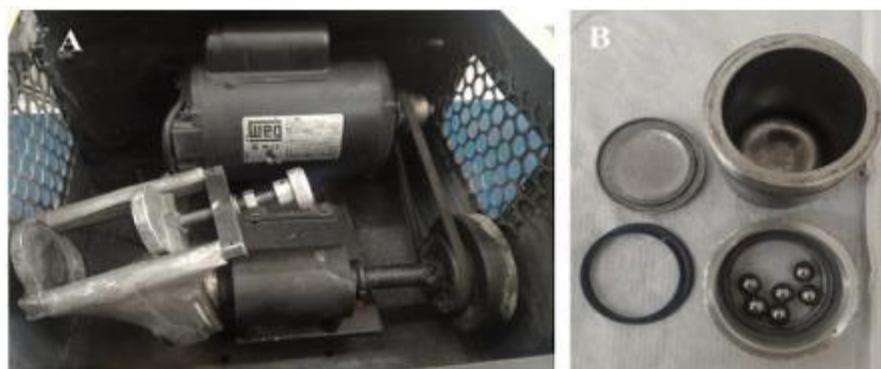


Figura 13 - Moinho de alta energia do tipo SPEX 8000 Mixer/Mill (A) e frasco e corpos moedores (B) utilizados durante as moagens.

Fonte: Próprio autor

Para melhor identificação das amostras utilizadas, a Tabela 1 indica as nomenclaturas utilizadas durante a discussão e apresentação dos resultados. Para os demais tempos de moagem, apenas modifica-se o número final da nomenclatura, a exemplo, a composição contendo 30% de TiO_2 e 70% de WO_3 processada por 6 horas recebe a denominação 70W6.

Tabela 2 - Exemplificação da nomenclatura utilizada para identificar as amostras processadas a fim de facilitar a apresentação dos resultados ao decorrer do trabalho.

Nomenclatura	Percentual TiO_2	Percentual WO_3	Tempo de Moagem
0W2	100	0	2
30W2	70	30	2
50W2	50	30	2
70W2	30	70	2
100W2	0	100	2

Fonte: Próprio autor

Para o ZnO , foram estabelecidos tempos de moagem de 1, 2, 3, 4 e 5 horas, segundo os mesmos parâmetros de processamento de proporções mássicas, frascos e materiais de moagem. Foram estabelecidos menores tempos de moagem para este material puro após visualizar os nítidos impactos causados no material de TiO_2 e WO_3 com maiores tempos de moagem. Com relação à sua nomenclatura, utilizou-se o esquema semelhante à apresentada, porém como consiste de apenas o óxido puro, as amostras são diferenciadas somente em termos do tempo de moagem. A exemplificar: o óxido de zinco processado com 3 horas de MAE recebe a nomenclatura de Z3.

4.3 Lixiviação Ácida

Após a obtenção dos pós finos realizou-se a lixívia ácida para a descontaminação do ferro proveniente dos frascos e esferas utilizadas na moagem. A remoção do ferro presente nos óxidos faz-se necessária para que, primeiramente, consiga-se avaliar as atividades fotocatalíticas dos óxidos puros e também minimizar os efeitos deletérios do ferro no potencial fotocatalítico dos óxidos de titânio e zinco. A lixívia ácida é uma alternativa bastante utilizada para solubilização de metais indesejados e sua posterior remoção e, dentre os reagentes lixiviantes mais comumente utilizados, pode-se citar ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico. O ácido clorídrico (HCl) como agente lixiviador vem sendo bastante utilizado recentemente devido à fácil recuperação do ácido livre residual, solubilização de grande quantidade de metais a temperaturas moderadas e a fácil separação dos metais como precipitados (ILHAN; MERGEN; YAMAN, 2013; SALMIMIES, 2012). Estudos apontam também a utilização do Ácido Oxálico, dentre os ácidos orgânicos, como o meio mais eficiente para remoção de ferro de materiais cerâmicos, além de apresentar baixo risco de contaminação dos materiais tratados após calcinação (LEE et al., 2007).

Para a lixívia foram utilizados os Ácidos Clorídrico 6,5 M e Oxálico 0,5 M. Os valores foram estipulados com base na literatura e em ensaios preliminares (AMBIKADEVI; LALITHAMBIKA, 2000; HERNÁNDEZ et al., 2013; LIU; DAI; LIN, 1985; MANDAL; BANERJEE, 2004; PANIAS et al., 1996; RABELO, 2002; SILVA, 2009; TAO et al., 2012; TROMBINI et al., 2011; YOKOYAMA, 2008). Para ambos os ensaios, utilizou-se a proporção de 3g do pó para 100 mL de solução. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento (aproximadamente 100°C) por 4 horas, mantendo sempre o mesmo volume reacional. Após reação, a solução foi deixada em repouso para que o pó decantasse, a fim de se retirar o líquido reagido e realizar nova reação em meio ácido. Os ensaios prévios fizeram com que fossem adotadas 3 repetições para cada ácido utilizado para o sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ e para o ZnO até que se atingisse mudança total da coloração.

Ao final das reações, as suspensões que apresentaram dificuldade em decantar o pó foram centrifugadas a 3500 rpm em Centrífuga *SoLab SL-700*, para separação total entre o pó e o líquido. O pó centrifugado ou decantado foi colocado em contato com água destilada e deixado sob agitação e aquecimento por 30 minutos, para a lavagem do ácido residual. Este procedimento de lavagem e centrifugação foi realizado quatro vezes. Após a última lavagem e secaagem, adicionou-se Álcool Isopropílico e a suspensão foi deixada em agitação magnética

novamente por trinta minutos. As amostras seguiram para desaglomeração em meio ao Álcool Isopropílico em lavadora Ultrassônica *Sanders* por 25 minutos, sendo posteriormente levadas à estufa para secagem lenta a 50°C. Depois de seco, o pó foi passado em peneira de abertura de 45 µm.

Com relação às nomenclaturas utilizadas, após a lixívia realizada as amostras receberam o sufixo **L**. Como nos casos do sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ foram utilizados ambos os ácidos Clorídricos e Oxálicos, as amostras correspondentes receberam, além do **L**, também os sufixos **H** (para ácido clorídrico) e **X** (para o ácido oxálico). Para o caso do ZnO foi utilizado apenas o ácido oxálico, uma vez que este óxido tem alta dissolução em ácido clorídrico, recebendo apenas a terminação **L** para as amostras submetidas à lixívia.

4.4 Tratamentos Térmicos

Foram realizados tratamentos térmicos para o ZnO a 600°C, tanto para as amostras moídas quanto para as amostras moídas e lixiviadas, a fim de se tentar, respectivamente, diminuir os efeitos da perda de cristalinidade e degradar o produto formado pela lixiviação ácida. Posteriormente, visando melhorar a recuperação da cristalinidade perdida durante a MAE, as amostras moídas por 1 e 5 horas e lixiviadas foram submetidas a tratamentos térmicos a 800°C. Estas amostras, juntamente com aquelas submetidas ao tratamento a 600°C (apenas as amostras com tempos de moagem de 1 e 5 horas), foram submetidas a tratamentos de 900 e 1000°C. Para fins de nomenclatura, as amostras submetidas ao tratamento térmico receberam o sufixo **T**, acrescido das temperaturas utilizadas, ou a sequência das mesmas.

Para o sistema TiO_2 e WO_3 não foram realizados tratamentos térmicos, uma vez que as análises térmicas para estes óxidos demonstraram que a realização de tratamentos térmicos poderia levar à transformação dos óxidos a fases menos ativas fotocataliticamente.

4.5 Ensaios Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica foi avaliada pelo emprego da Espectrometria de Absorção no UV-Vis, a fim de se determinar a degradação do corante Rh-B em presença dos óxidos

preparados previamente, sob incidência de luz UV-C. Para tal, utilizou-se o reator fotoquímico presente no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas. O reator é composto de quatro lâmpadas Philips Ultravioleta G15T8 de 15 W, água circulante em serpentina de cobre para resfriamento e controle da temperatura (a fim de se evitar a degradação térmica), a qual é bombeada pelo banho ultratermostático *Solab SL152/18*, com temperatura controlada a 10°C para que se evitem degradações térmicas e fotólise direta. Dispõe ainda de um ventilador na lateral direita com 1,4W para a circulação de ar. Na parte inferior do reator está instalada uma placa de agitação magnética.

Nos ensaios fotocatalíticos, foram utilizados 10 mg de cada óxido, dispostos separadamente em béqueres contendo 50 mL de solução do corante RhB, previamente preparada a uma concentração de 5 mg.L⁻¹. Uma solução de igual teor de RhB foi preparada sem a presença dos óxidos para a utilização como branco, com finalidade de comparação. As soluções então preparadas foram levadas à sonda ultrassônica *Sanders* por 5 minutos e deixadas em repouso por um período mínimo de 24 horas, sem incidência de luz, para permitir uma melhor difusão das moléculas do corante sobre a superfície das partículas dos fotocatalisadores. Depois do repouso, as amostras foram novamente levadas à sonda ultrassônica por 5 minutos, a fim de se evitar aglomerações residuais, favorecendo uma melhor dispersão do pó pela solução.

Os ensaios no reator fotocatalítico tiveram início com 15 minutos de agitação no escuro para definição do ponto inicial e posteriores 120 minutos sob incidência de luz UV-C, com pontos coletados em intervalos de 15 minutos até completos 60 minutos, e 30 minutos até completo o tempo total de análise. Em cada intervalo, a incidência de luz era interrompida, eram coletados 3 mL de cada solução, transferidas para dois microtubos tipo *ependorf* e levados à centrifugação a 10000 rpm por 4 minutos, em microcentrífuga *LGI-MCU 1008B*, para separação do fotocatalisador do meio reacional. A solução era então encaminhada para análise no espectrofotômetro *Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis*, empregando-se uma cubeta de vidro. A varredura foi efetuada nos comprimentos de onda de 400 a 800 nm, e coletado a absorvância espectral no comprimento de onda de maior absorção (554 nm). Após a coleta, a solução era retornada aos microtubos e encaminhada para agitação do tipo vórtex, em agitador *Warmnest VX 38*, com o intuito de retornar as partículas do fotocatalisador que ficaram aderidas às paredes do tubo para o meio reacional, evitando assim a perda de massa do mesmo durante o segmento dos ensaios.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos pós precursores

As áreas superficiais e densidade real dos óxidos encontram-se na Tabela 3. A área superficial do pó de titânia apresentou resultado 17 vezes superior ao do óxido de tungstênio, o que pode favorecer a uma maior reatividade do pó; o óxido de zinco apresentou valor intermediário entre ambos. Já com relação à densidade real, o valor para a titânia foi de aproximadamente metade do valor apresentado pelo WO_3 , enquanto que o óxido de zinco apresentou valores mais aproximados ao óxido de tungstênio, evidenciando que o precursor de menor densidade consiste no óxido de titânio.

Tabela 3 - Dados referentes à caracterização dos óxidos precursores.

Amostra	TiO₂	WO₃	ZnO
Área Superficial (m ² /g)	10,9456	0,6321	5,44
Densidade Real (g/cm ³)	3,9960	7,6441	6,20

Fonte: Próprio Autor

Os difratogramas de Raios X obtidos estão apresentados na Figura 14 para o TiO_2 , WO_3 e ZnO , respectivamente. De acordo com a Figura 14, no que diz respeito ao TiO_2 , o difratograma evidencia que o precursor encontra-se na fase anatase, cuja estrutura cristalina é tetragonal (Ficha PDF 2003 #21-1272 - JCPDS-ICDD); para o WO_3 , a fase estável é a monoclinica (Ficha PDF 2003 #72-677 - JCPDS-ICDD); para o ZnO , a estrutura cristalina é hexagonal, correspondente ao do mineral Zincita ou Wurtzita (Ficha PDF 2003 #36-1451 - JCPDS-ICDD). As fases dos materiais correspondem ao desejado para aplicações fotocatalíticas.

Os resultados dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG) obtidos para cada óxido estão apresentados na sequência, juntamente com o ensaio de espectroscopia no infravermelho (FTIR). Para o TiO_2 (Figura 15A), observa-se um pico exotérmico próximo a 500°C com relação à curva de fluxo de calor, que não foi acompanhado de alteração na curva termogravimétrica. Este evento pode ser atribuído à transformação de fase da anatase para rutilo, justificando o pico exotérmico por se tratar de uma transição da

fase menos estável (anatase) para uma mais estável (rutilo) (BERNAL et al., 2002; TANG et al., 2012).

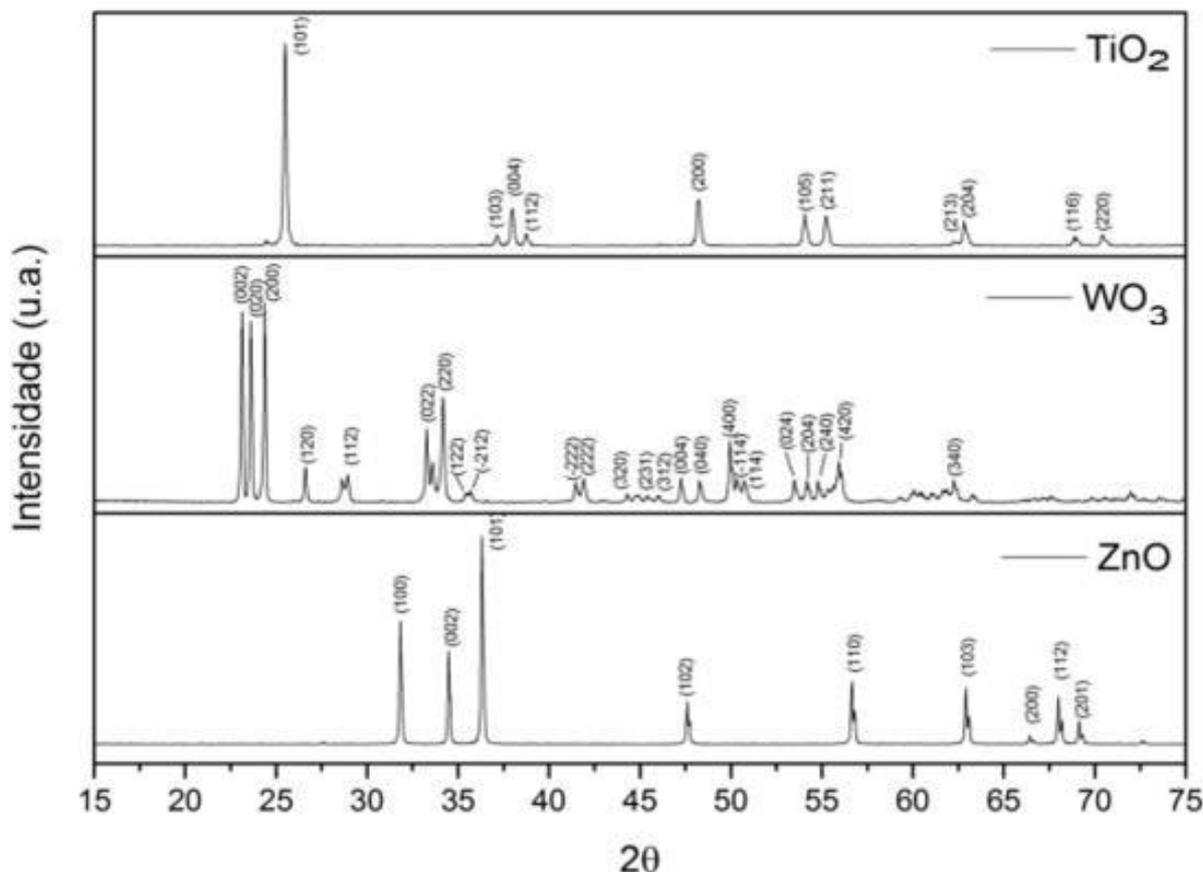


Figura 14 - Difratomogramas de Raios X para as amostras dos pós precursores de TiO_2 , WO_3 e ZnO .
Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de transmitância para todos os óxidos estudados foram divididos em duas regiões. A região I caracteriza-se pela presença das bandas relacionadas à presença de água e do meio utilizado para a preparação da análise ($\text{KBr} - 1384 \text{ cm}^{-1}$), cuja curva espectral de infravermelho também encontra-se demonstrada no gráfico, para comparação. A região II é caracterizada pela presença da banda característica dos óxidos. A região II da Figura 15B, mais especificamente entre 900 e 400 cm^{-1} , é caracterizada pela presença da banda característica das vibrações de estiramento simétricas do Ti-O-Ti (COROMELCI-PASTRAVANU et al., 2014; COSTA et al., 2006; ENRIQUEZ et al., 2013). Dessa forma, considera-se que, dispensados os contaminantes provenientes do preparo da análise de infravermelho e acoplando estes resultados com as demais análises, pode-se dizer que não há

outros contraminantes na amostras, tratando-se então do TiO_2 anatase como descrito pelo fabricante.

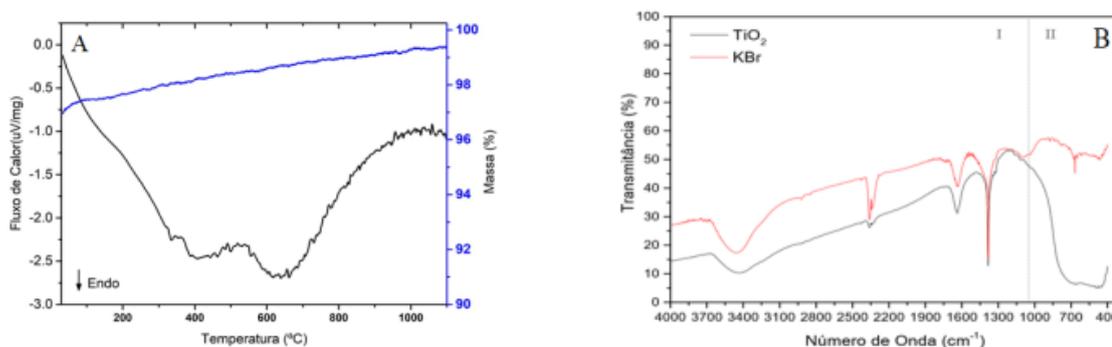


Figura 15 - Caracterizações referentes ao TiO_2 precursor.

A - DSC/TG.

B - Espectro de transmitância no infravermelho contendo também o espectro correspondente ao KBr usado na preparação da amostra.

Fonte: Próprio Autor.

Para as curvas DSC/TG relativas ao WO_3 (Figura 16A), tem-se um acentuado pico endotérmico referente à temperatura de 752 $^{\circ}\text{C}$, não acompanhado de alteração de massa, podendo relacionar o evento à transação de fase (Tetragonal) característica a este óxido (FALEIROS, 2016); o óxido ainda não apresentou alterações de massa durante a faixa de temperatura estudada, concluindo que não há ocorrências de decomposição térmica. Com relação ao FTIR, na região II da Figura 16B, mais especificamente entre 1000 e 400 cm^{-1} , a banda apresentada pode ser atribuída às unidades W-O (880cm^{-1}) e às vibrações de estiramento entre O-W-O (780cm^{-1}) (DAWSON; ZHOUB; BLACKLEYB, 2011; XI et al., 2011).

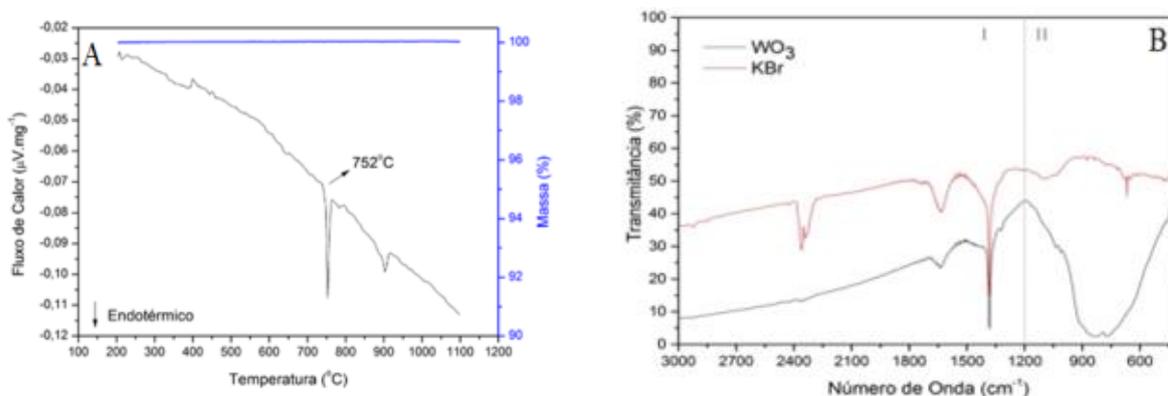


Figura 16 - Caracterizações referentes ao WO_3 precursor.

A - DSC/TG.

Fonte: FALEIROS (2016, p. 49)

B - Espectro de transmitância no infravermelho contendo também o espectro correspondente ao KBr usado na preparação da amostra.

Fonte: Próprio Autor.

Para o ZnO (Figura 17A), as análises de DSC/Tg não foram observados eventos físico-químico significativos nas curvas apresentadas durante a faixa de temperatura analisada (DIAS, 2015). Na Figura 17B, na região II, entre 600 e 400 cm^{-1} , mais especificamente nos valores de 437 e 505 cm^{-1} (XIONG et al., 2006) há as banda características referentes às ligações entre Zn-O (WLADIMIRSKY et al., 2011). Desta maneira, conclui-se que os pós utilizados como matéria prima estavam em concordância com as informações de pureza fornecidas pelo fabricante, não possuindo demais interferentes orgânicos.

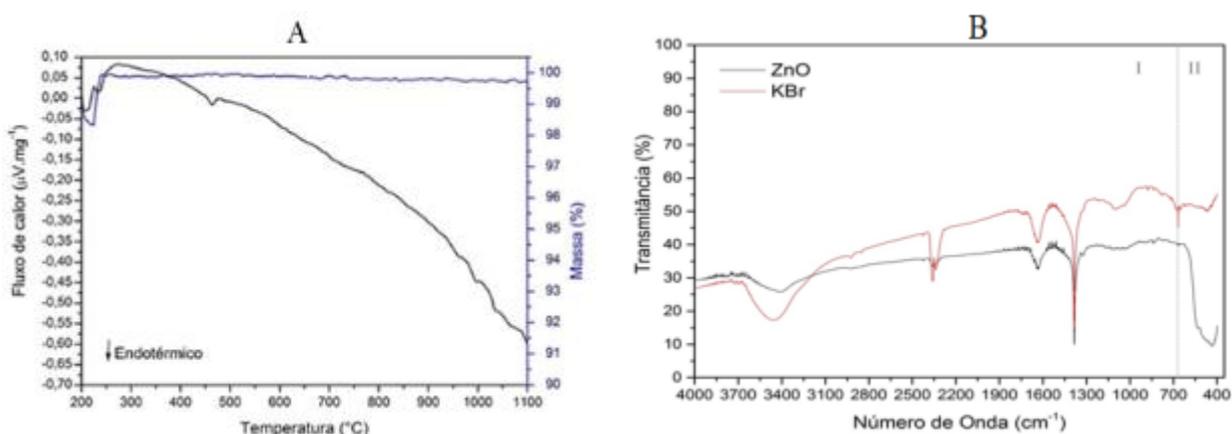


Figura 17 - Caracterizações referentes ao ZnO precursor.

A - DSC/TG.

Fonte: DIAS (2015, p.45).

B - Espectro de transmitância no infravermelho contendo também o espectro correspondente ao KBr usado na preparação da amostra.

Fonte: Próprio Autor

5.2 Moagem de Alta Energia e Testes Preliminares

As imagens a seguir (Figura 18) apresentam comparações dos pós de TiO_2 , WO_3 e ZnO antes (A) e após moagem (B), evidenciando a mudança de coloração das amostras devido à utilização da MAE.

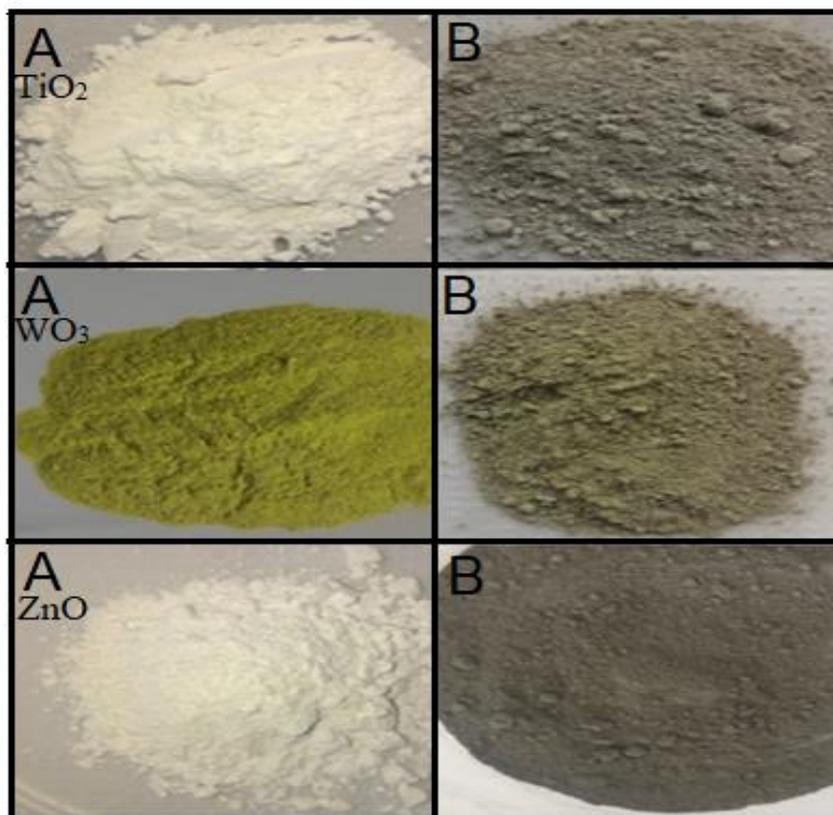


Figura 18 - Comparação entre as colorações dos pós de TiO_2 (imagens superiores), WO_3 (imagens centrais) e ZnO (imagens inferiores) antes (A) e após moagem (B), evidenciando a contaminação durante processamento.

Fonte: Próprio autor.

Ao realizar a lixívia ácida para os óxidos de titânio e tungstênio, a solução resultante por vezes adquiria coloração amarelo-esverdeada, cor esta característica do ferro em solução. Conforme o processo se repetia, essa coloração tornava-se menos acentuada, evidenciando que ao decorrer das etapas o ferro disponível para ataque já havia reagido; no entanto, mesmo após repetições dos processos de lixívia realizada, em alguns casos não foi possível a remoção total da contaminação presente, uma vez observado resquícios da coloração acinzentada proveniente da etapa de moagem, porém sem apresentar mais potencial de reação com os ácidos utilizados.

Para estabelecer uma metodologia específica para a etapa de lixiviação, foram realizados diversos ensaios para os pós processados por 2 horas, a fim de verificar qual poderia apresentar-se como uma principal alternativa na descontaminação, conforme o apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Testes de lixiviação empregados para cada grupo amostral. Os números correspondem à quantidade de vezes em que cada teste foi executado.

	100W2	70W2	50W2	30W2	0W2
Ácido Clorídrico 6,5M	0	1	5	0	3
Ácido Oxálico 0,5M	1	1	2	3	3

Fonte: Próprio autor.

Durante o processo de lixívia percebeu-se que as amostras ensaiadas com ácido clorídrico apresentaram coloração amarelo-esverdeada mais intensa, evidenciando (visualmente) um maior potencial de remoção do ferro presente na amostra do que aqueles submetidos ao ácido oxálico (Figura 19). No entanto, é possível que na amostra processada com ácido oxálico possam ter ocorrido complexação dos íons ferro presentes em solução, justificando a coloração menos acentuada, necessitando-se de análises posteriores para se confirmar a capacidade de remoção do ferro de ambos os ácidos utilizados.

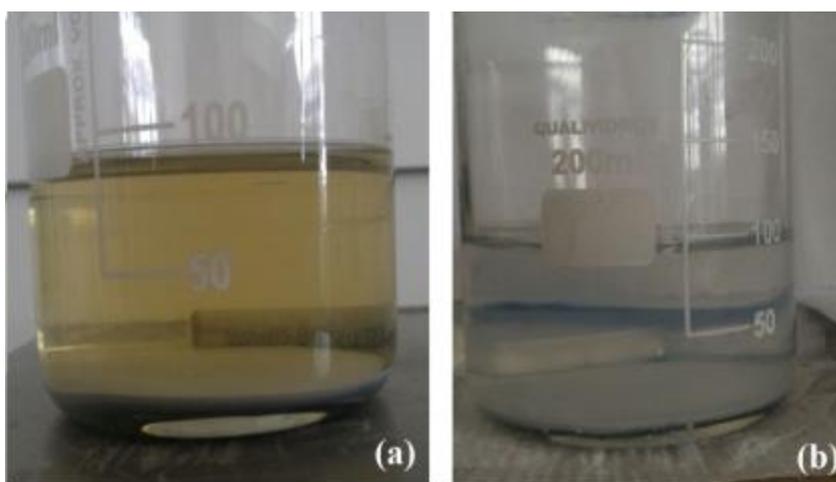


Figura 19 - Amostras durante a etapa de lixiviação em (a) Ácido Clorídrico e (b) Ácido Oxálico.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 20 representa os difratogramas das amostras de diferentes composições após a MAE, antes de passar pelo processo de remoção de ferro. Já na Figura 21 encontram-se evidenciados os difratogramas das amostras após a lixívia. Nota-se, pelos difratogramas apresentados, que não foi evidenciado diferenciação nos picos antes e após a lixívia.

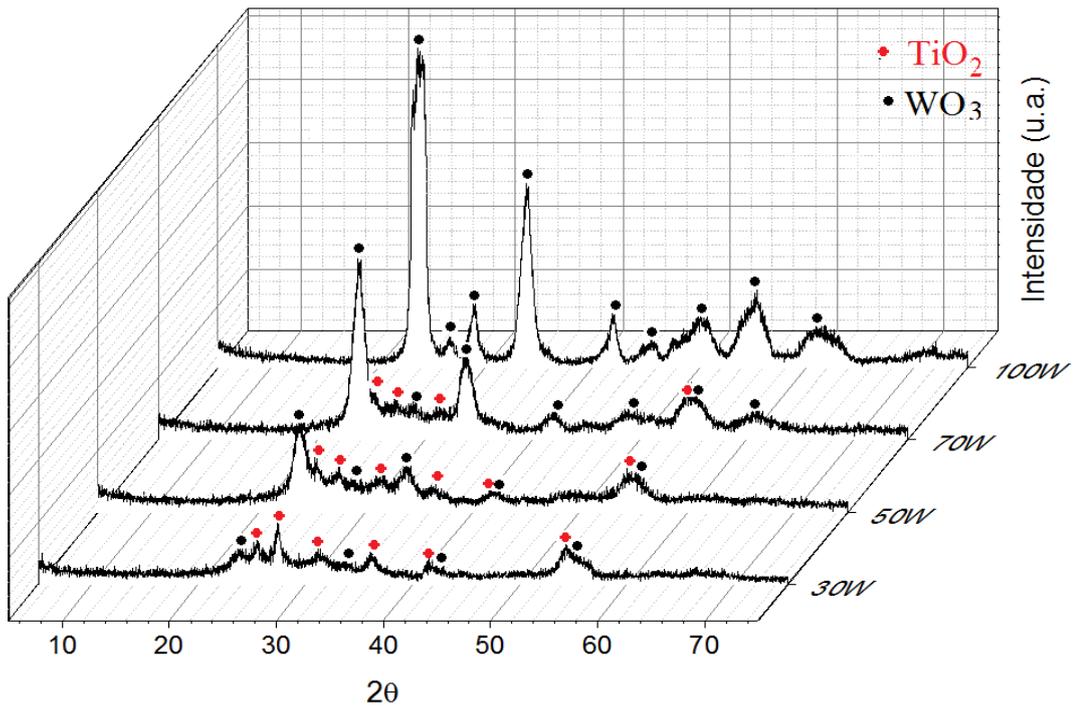


Figura 20 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas pela MAE, durante 2 horas, com diferenciação das fases presentes do sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$.

*A ausência do grupo amostral 0W se deve ao fato de que ocorreu um equívoco durante seu processamento, fazendo com que seja descartada desta análise.

Fonte: Próprio Autor.

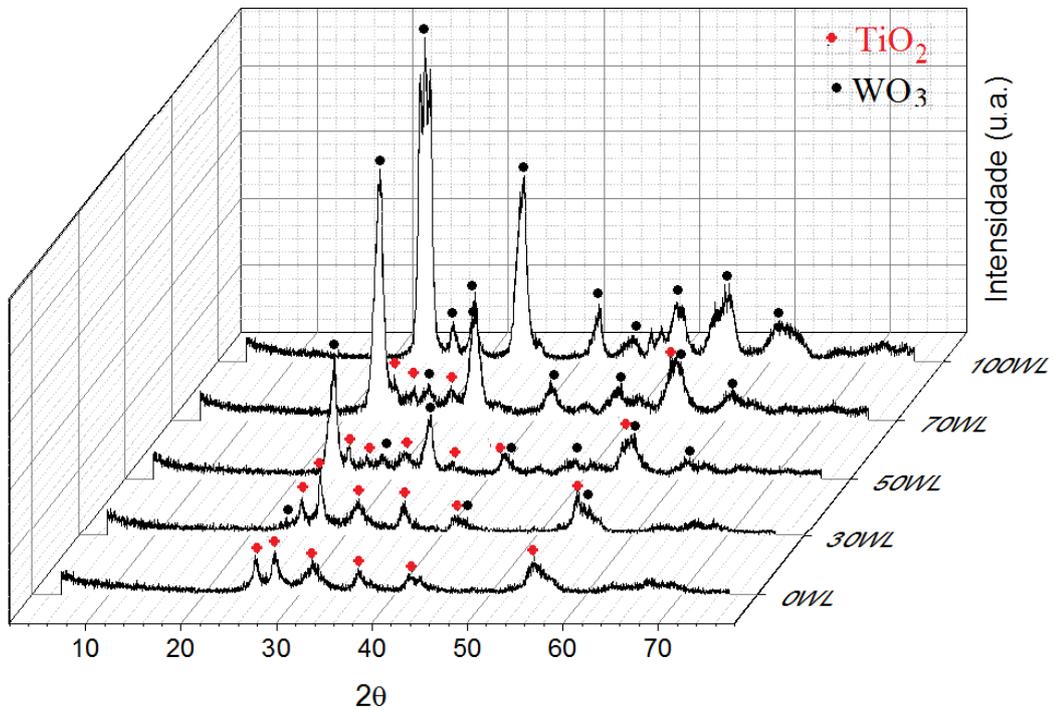


Figura 21 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas pela MAE durante 2 horas após processo de lixiviação, com diferenciação das fases presentes do sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$.

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor visualização de ambos os processos, tanto da diferenciação do pó antes e após a moagem, bem como a comparação do pó processado antes e após lixiviação, utilizou-se a amostra contendo puramente WO_3 (100W e 100WL), conforme apresentado na Figura 22(a). Como a amostra 50W2 foi a que passou por mais etapas de lixiviação, comparou-se também os difratogramas antes e após sua descontaminação (Figura 22(b)).

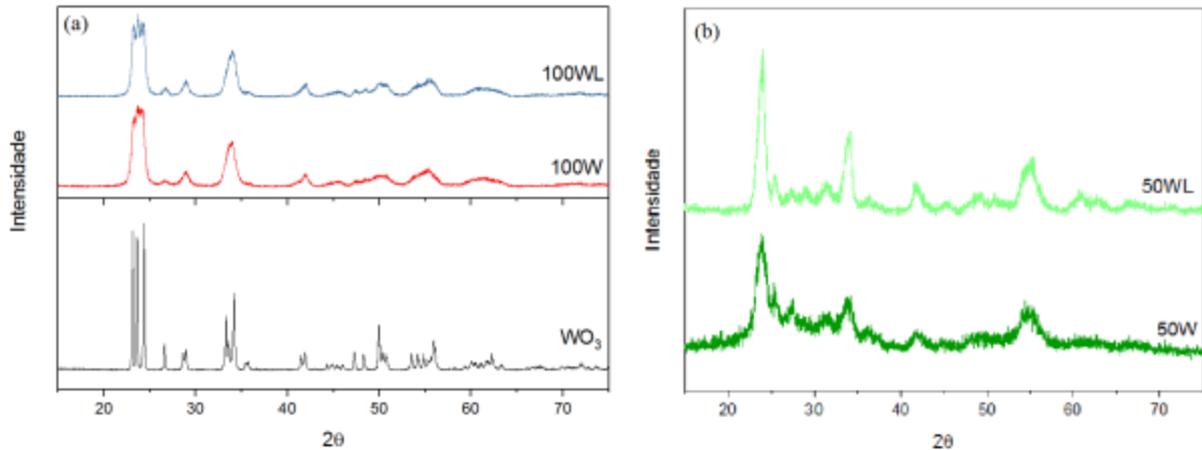


Figura 22 - Comparação dos difratogramas das amostras de (a) WO_3 precursor e também o processado via MAE antes e após lixiviação; (b) 50W processado por MAE antes e após lixiviação.

Fonte: Próprio Autor.

No que diz respeito aos picos apresentados pelas amostras 100W e 100WL (Figura 25(a)-curvas vermelha e azul), é possível afirmar que não houve alteração significativa nos difratogramas com a remoção do ferro. Já com relação aos picos antes e após a moagem realizada (ainda na Figura 22(a)), é nítido o alargamento dos picos após o pó ser processado. Este alargamento pode ser justificado por ambas razões: diminuição do tamanho de cristalito (processo ocorrente tipicamente quando estes são menores que 100nm) ou imperfeições cristalinas (TAKIMI, 2004).

Para as amostras 50W, o processo de lixiviação foi realizado até que não mais se notava a mudança na coloração, ou seja, até que a lixívia ácida não era mais capaz de remover o ferro presente. Conforme podem ser visualizadas nas figuras apresentadas e mais especificamente na Figura 22(b), que compara o difratograma do pó antes e após a lixívia, as consecutivas etapas de lixiviação pouco alteraram os picos do difratograma, evidenciando apenas leves alterações no que diz respeito à definição dos picos difratados; entretanto, o alargamento do pico continua evidente, esclarecendo a majoritária contribuição da diminuição do tamanho de cristalito no alargamento dos picos.

Pelo fato de as amostras submetidas a diferentes processos de lixívia não se diferenciarem com relação aos difratogramas apresentados antes e posterior à descontaminação, não se pode concluir, baseando somente neste ensaio, qual a metodologia empregada mais eficiente em termos de remoção do ferro. Foram adotados então o procedimento descrito na metodologia como base para reproduzir a mesma metodologia para os pós submetidos ao processamento de 2 horas e demais tempos de moagem.

Para o óxido de zinco, a lixívia realizada com HCl 20% não foi possível, pois o pó possui alta solubilidade neste ácido, utilizando-se apenas o ácido oxálico como agente lixiviador dos pós de ZnO processados. A metodologia de remoção do ferro com ácido oxálico para este óxido apresentou potencialmente eficiente, visto que após a primeira etapa já se notava a retomada da coloração inicial do pó em grande parte do material (o que não era visualizado nos demais materiais), realizando as demais etapas para garantir maior remoção; porém, assim como evidenciado para os outros precursores, também houve resquícios de contaminação.

5.3 Caracterização dos pós processados

5.3.1 Sistema $TiO_2:WO_3$

A seguir estão apresentados os difratogramas das amostras de TiO_2 e WO_3 obtidas via MAE. Para o óxido de Titânio (Figura 23), quando comparados os pós antes e após o processamento, percebem-se diversas transformações nos formatos dos picos difratados bem como nos ângulos de difração. Para o óxido de Tungstênio (Figura 24), foi observado apenas o alargamento dos picos difratados, porém apresentando os mesmos ângulos de Bragg. Para ambos os óxidos, não ocorreu diferenciação significativa no que diz respeito aos picos difratados referentes às amostras submetidas à lixiviação, tanto em ácido oxálico quanto em ácido clorídrico. Com relação ao formato dos picos, o alargamento pode ser explicado pela perda de cristalinidade (amorfização) decorrente das deformações sofridas durante o processo de MAE e a provável diminuição do tamanho de cristalito.

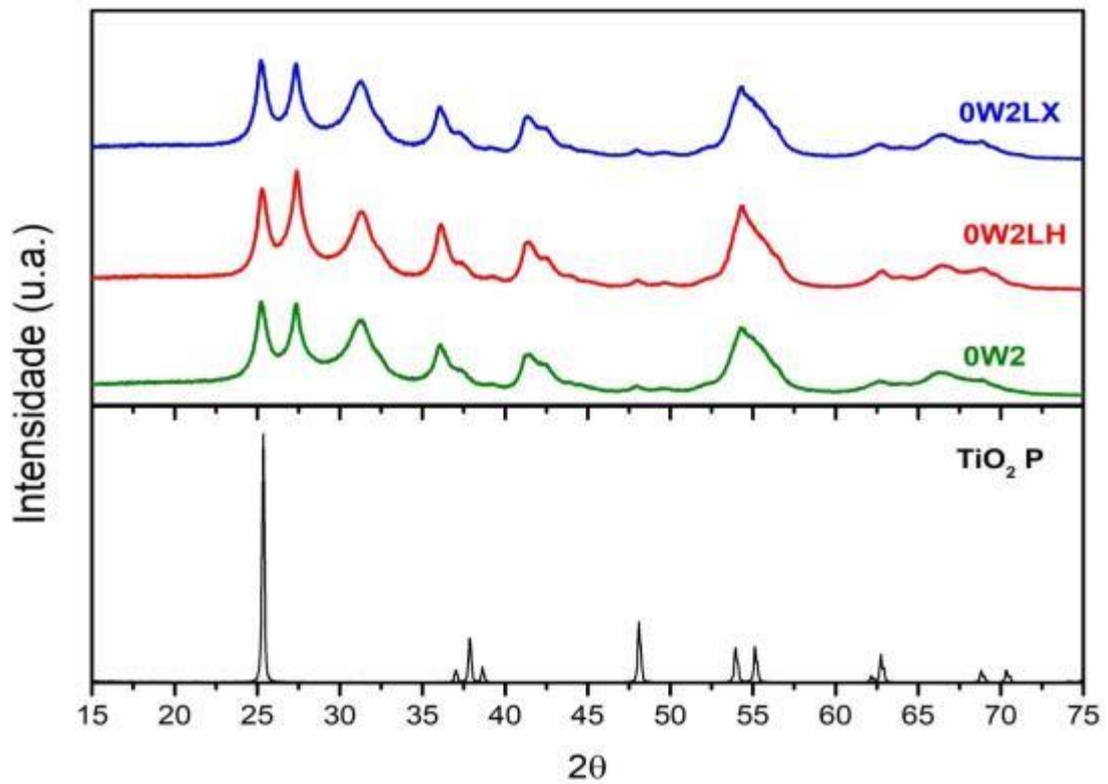


Figura 23 - Difratoograma de Raios X para as amostras de óxido de titânio puro processadas por 2 horas, com as respectivas lixívia realizadas, comparadas com a matéria prima antes da moagem.

Fonte: Próprio Autor

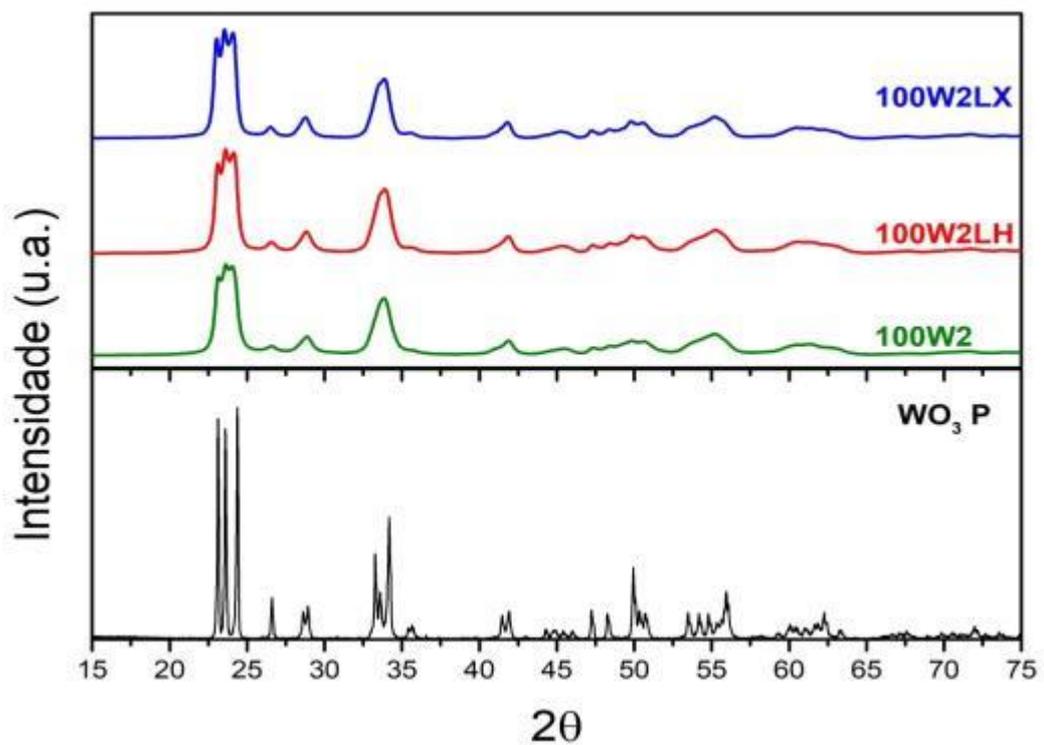


Figura 24 - Difratoograma de Raios X para as amostras de óxido de tungstênio puro processadas por 2 horas, com as respectivas lixívia realizadas, comparadas com a matéria prima antes da moagem.

Fonte: Próprio Autor

No que diz respeito ao TiO_2 , conforme especificado anteriormente no item 5.1, sua matéria prima foi identificada na fase anatase; porém, ao realizar a indexação da amostra processada houve a identificação de demais fases, evidenciando a ocorrência de transformação de fases durante o processamento sob alta energia. A identificação das fases, no entanto, revelou-se um processo complexo (devido à sobreposição dos picos), o que impediu de definir com precisão as fases presentes após a moagem, cuja discussão também está apresentada na sequência. Em primeiro lugar, foi suposta a presença das demais fases presentes ocorrentes do óxido de titânio: rutilo e brookita, conforme Figura 25.

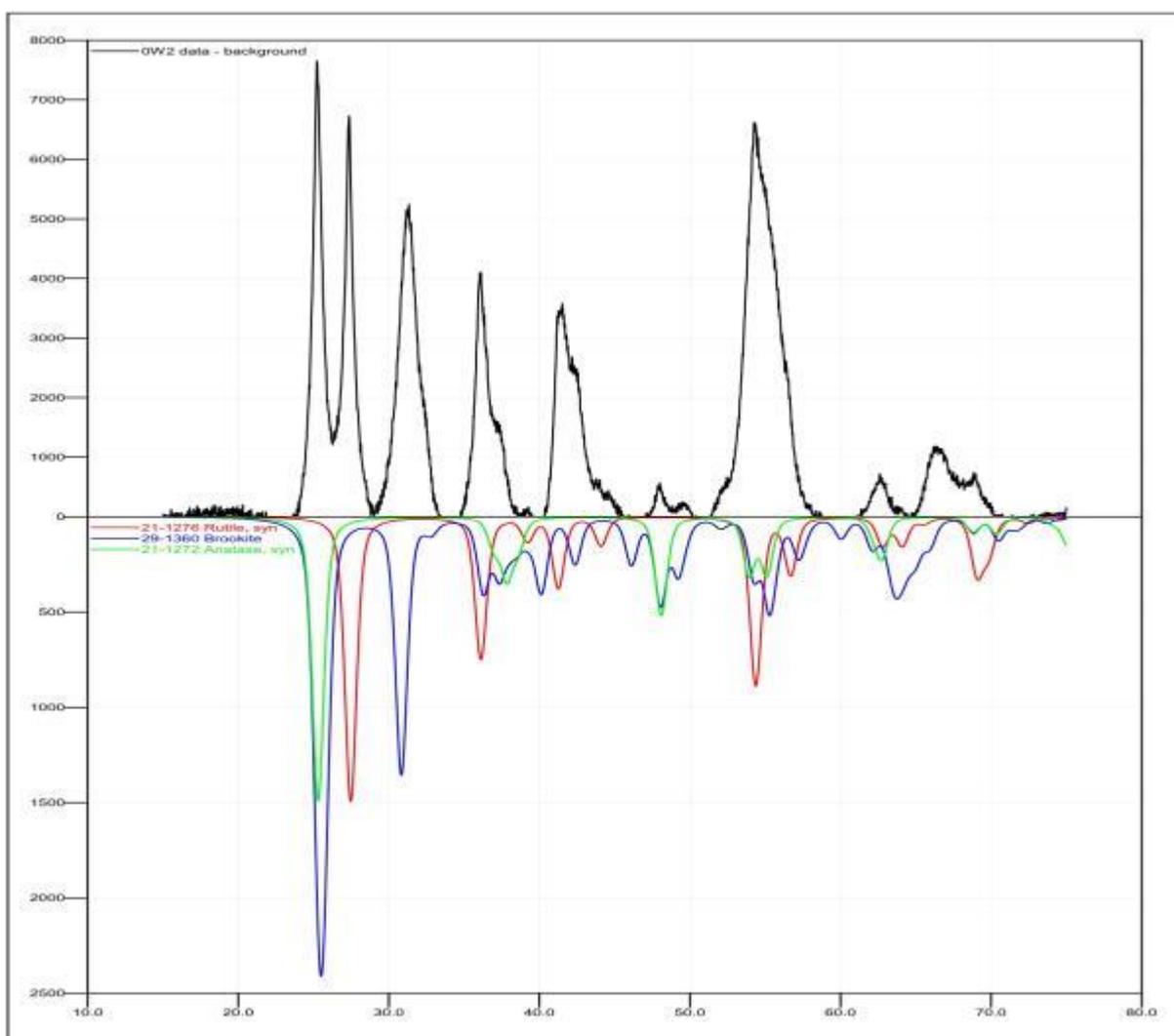


Figura 25 - Identificação das fases presentes na amostra 0W2. Suposição 1: rutilo (vermelho), anatase (verde) e brookita (azul).

Fonte: Próprio Autor

Verifica-se que em $2\theta = 25,3^\circ$ há a sobreposição dos picos de anatase e brookita (Ficha JCPDS 29-1360); porém, o pico correspondente a $2\theta = 31,5^\circ$ está associado à fase

brookita, apenas. O pico próximo a $2\theta = 54,3^\circ$ apresenta-se atípico em sua intensidade quando comparado ao padrão da ficha JCPDS para a fase rutilo. Neste intuito, avaliou-se a possibilidade da formação de alguma fase que contenha ferro em sua estrutura, verificando-se a compatibilidade com o Pseudorutilo (Ficha JCPDS 47-1777), cuja fórmula se apresenta como $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Esta indexação está apresentada na Figura 26. Verifica-se que, apesar da provável compatibilidade com a fase pseudorutilo, esta não desconsidera a presença da fase rutilo, cujo pico característico se encontra em $2\theta = 27,5^\circ$, pico este não apresentado pela ficha corresponde ao pseudorutilo.

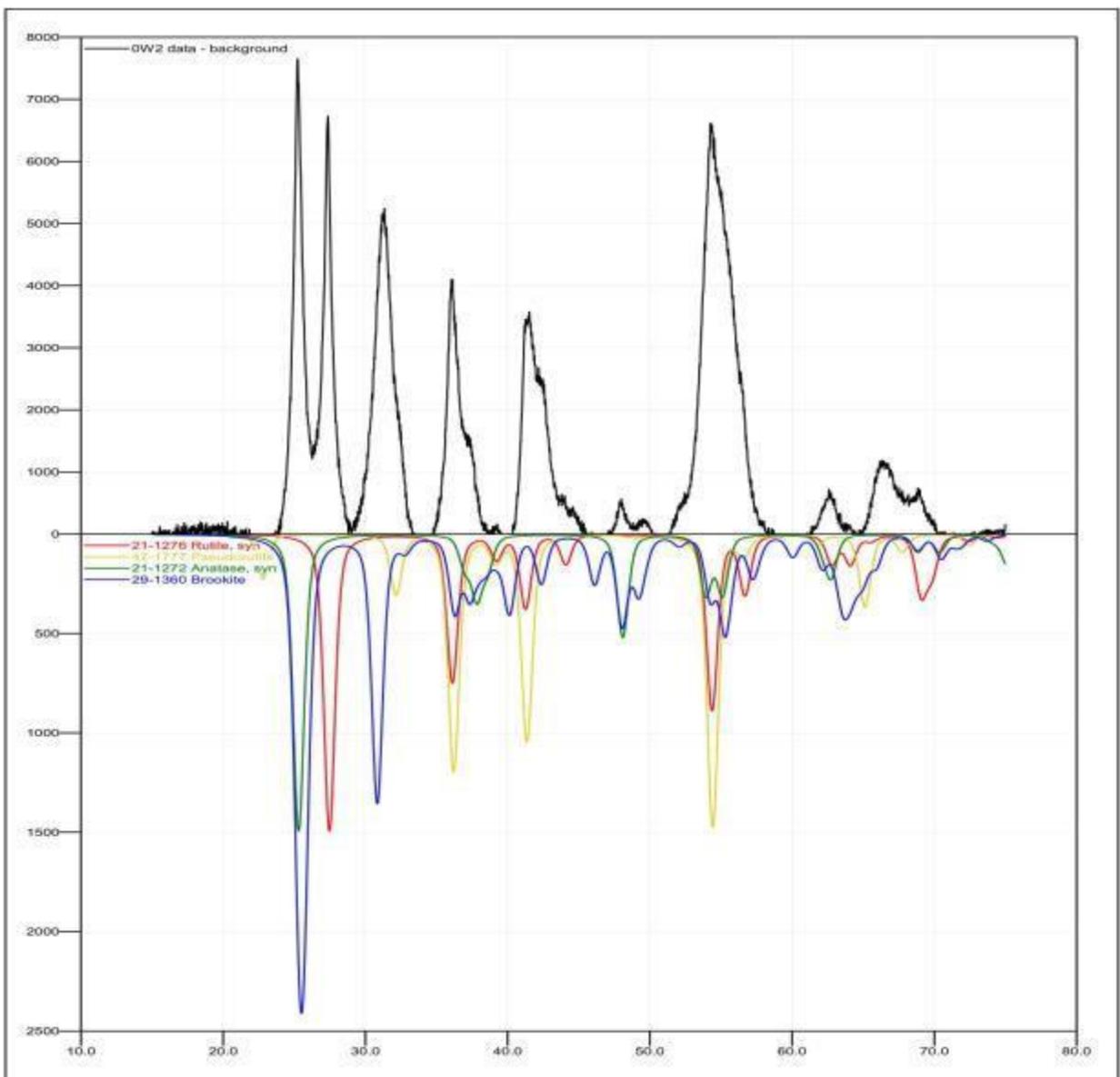


Figura 26 - Identificação das fases presentes na amostra OW2. Suposição 2: rutilo (vermelho), anatase (verde), brookita (azul) e pseudorutilo (amarelo).

Fonte: Próprio Autor

Na literatura, é relatado que, sob altas temperaturas e/ou pressões, ocorre a transformação de anatase para rutilo. Em estudos que se utilizaram também da MAE para o aumento da área superficial do óxido de titânio, foi constatada a presença (además das três fases do TiO_2 já citadas neste trabalho) da fase $\beta\text{-TiO}_2$, também conhecida como TiO_2 II ou Srilankita- TiO_2 , a qual apresenta estrutura ortorrômbica. Seu pico de identificação corresponde a $2\theta = 31,5^\circ$ como majoritário, estando os demais escondidos pela sobreposição das fases rutilo e anatase. Em altos tempos de moagem, a fase TiO_2 II (pouco estável) se transforma também em rutilo (ALI, 2014; INDRIS; BORK; HEITJANS, 2000; REN; YANG; SHAW, 2000; HANAOR; SORREL, 2011). Verificou-se então a presença desta fase na amostra processada, conforme apresentado na Figura 27. Conforme pode ser verificado, há a compatibilidade com a fase mencionada, porém a semelhança com a fase brookita é grande, fazendo com que seja difícil a dissociação de qual fase polimórfica corresponde ao pico de $2\theta = 31,5^\circ$.

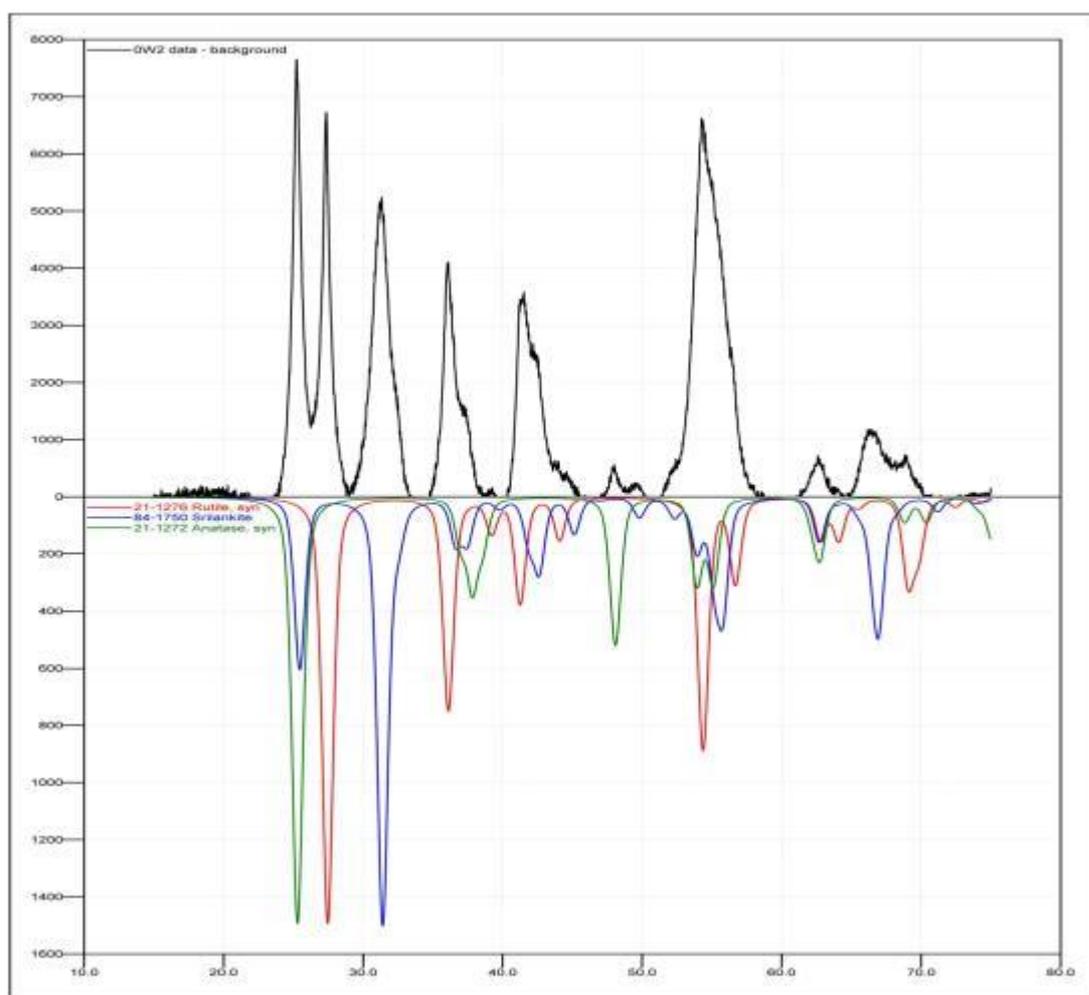


Figura 27 - Identificação das fases presentes na amostra OW2. Suposição 3: rutilo (vermelho), anatase (verde), $\beta\text{-TiO}_2$ (azul).

Fonte: Próprio Autor.

Analisando-se os difratogramas apresentados e as possíveis interpretações, é fato que ocorreram transformações da anatase para demais polimorfos do óxido de titânio. A possibilidade de se ter a presença da fase rutilo é alta, pois o pico correspondente a $2\theta = 27,5^\circ$ não pertence a nenhum dos demais polimorfos aqui citados. Já com relação aos demais, sendo anatase, brookita e/ou $\beta\text{-TiO}_2$, pode ter ocorrido a formação de todas, em determinada proporção, ou apenas de algumas. A presença ou não da fase pseudorutilo também é incerta.

Para as amostras correspondentes às misturas mássicas de ambos os óxidos, foi elaborada a Figura 28, comparando as matérias processadas, bem como os respectivos resultados das lixívia em ácido oxálico e clorídrico. À primeira vista, de acordo com a Figura 28, é notável o aparecimento de um pico próximo a $2\theta = 16,5^\circ$ para as amostras lixiviadas com ácido clorídrico. Através da indexação identificou-se que o pico referido pode estar associado à presença do óxido de tungstênio hidratado (Tungstite - Ficha JCPDS 84-886). Percebe-se também, para as amostras lixiviadas em HCl, o surgimento de um pico mais intenso próximo a $2\theta = 25^\circ$, fato este ocorrente devido à sobreposição de um pico do óxido de tungstênio hidratado com o pico correspondente à fase rutilo. Não foi identificada a formação de um pico correspondente à formação de uma fase contendo óxido de titânio e tungstênio. Devido à sobreposição dos picos pertencentes às diferentes fases, torna-se inviável o cálculo do tamanho de cristalito para as amostras processadas.

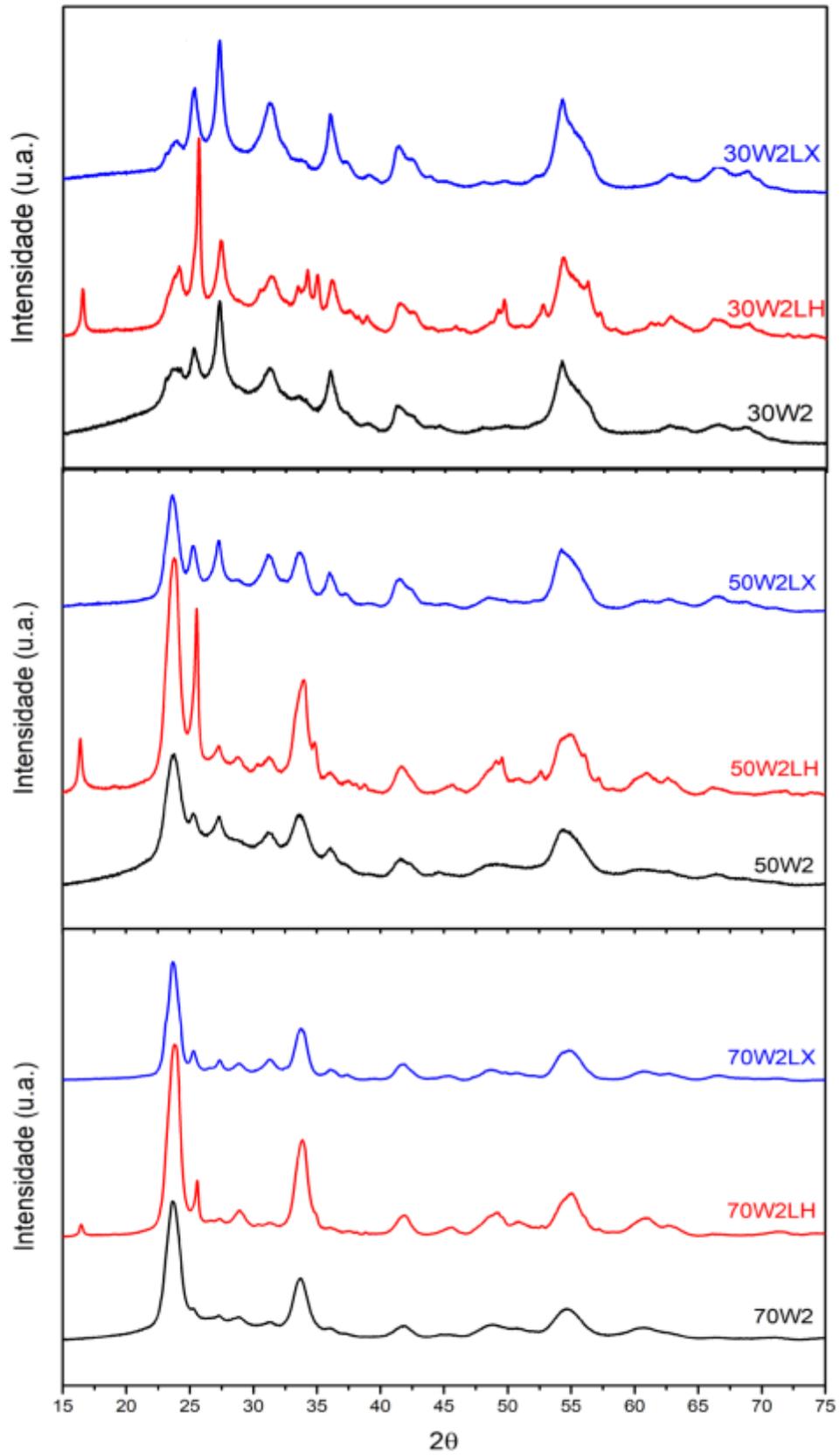


Figura 28 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras 30W2, 50W2 E 70W2 e suas respectivas amostras lixiviadas em ácido clorídrico e oxálico.

Fonte: Próprio Autor

Foi realizada também a difração de raios X para as amostras com 100% de TiO_2 (Figura 29), 100% WO_3 (Figura 30) e 50% de ambos (Figura 31), para todos os tempos de moagem, a fim de verificar a diferenciação dos picos difratados com o decorrer do tempo de moagem. Analisando-se a Figura 29, pode-se observar que com 2 horas de moagem, conforme discutido anteriormente, há evidência dos diversos polimorfos do TiO_2 . À medida em que aumenta-se o tempo de processamento via MAE, percebe-se a diminuição dos picos correspondentes às fases metaestáveis (anatase, brookita, srilankita). Nota-se também o favorecimento de formação da fase rutilo, caracterizando-se como fase majoritária já a partir de 4 horas de processamento, cujos picos característicos também se encontram demonstrados na Figura 29.

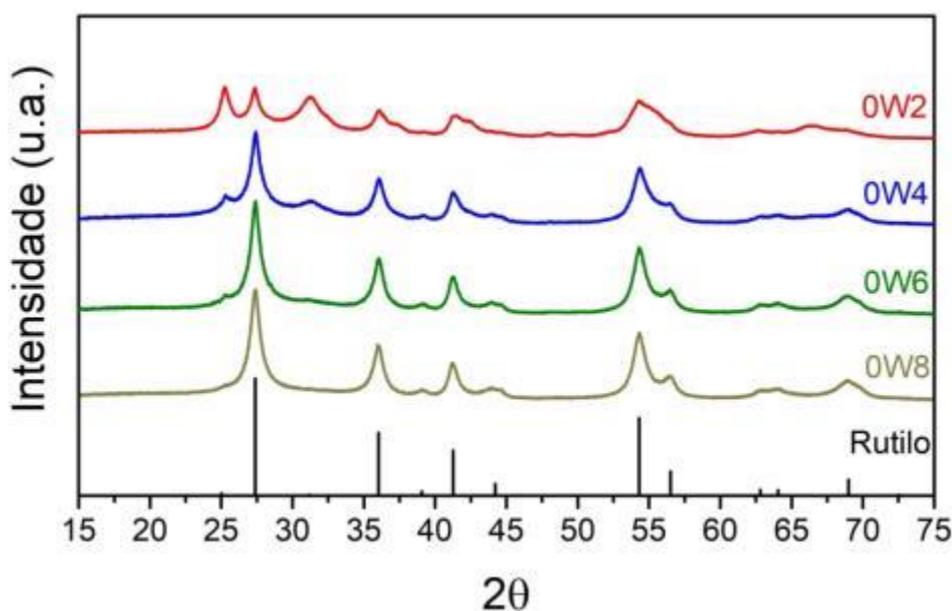


Figura 29 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 puro processado via MAE por 2, 4, 6 e 8 horas.

Fonte: Próprio Autor.

Foi discutida anteriormente a possibilidade da presença de uma fase formada entre a titânia e o ferro (discussão sobre a Figura 26), chamada pseudorutilo. No entanto, caso tenha havido de fato a formação desta fase com 2 horas de processamento, era esperado que com o aumento do tempo de MAE o pico característico desta fase se tornaria mais intenso. Porém, ao analisar a Figura 29, verifica-se um comportamento oposto. Isto leva a concluir que o pico correspondente à $2\theta = 54,3^\circ$ apresentado na Figura 26 apresentava-se atípico provavelmente devido à sobreposição dos picos difratados correspondentes às demais fases deste óxido, e não à formação da fase pseudorutilo. Percebe-se que, segundo a Figura 29, para a amostra

processada por 8 horas (0W8) já não há evidências de demais fases, e o difratograma foi indexado segundo a ficha JCPDS 21-1276, correspondente à fase rutilo.

Com relação aos difratogramas das amostras contendo puramente WO_3 (Figura 30), percebe-se que o tempo de processamento indica a ocorrência de amorfização sem, no entanto, evidenciar transformações de fases para este material.

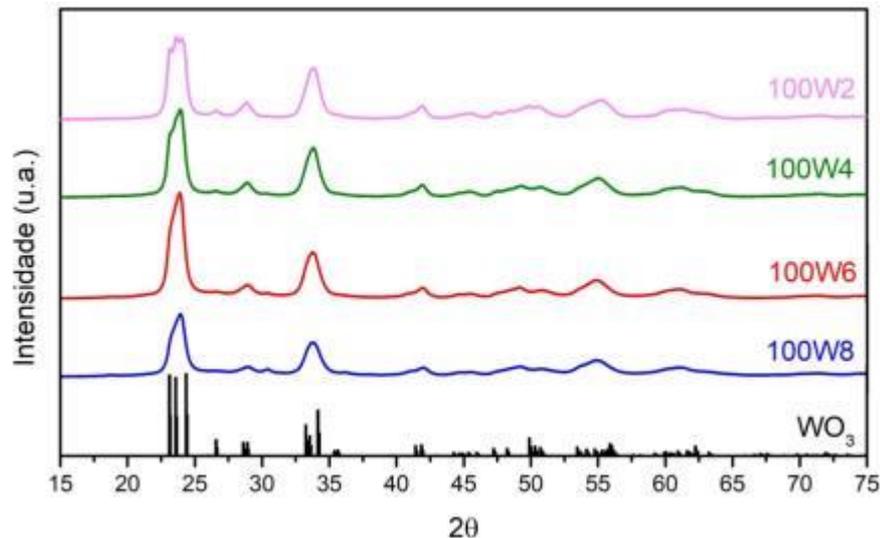


Figura 30 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras de WO_3 puro processado via MAE por 2, 4, 6 e 8 horas.

Fonte: Próprio Autor.

As amostras com percentual mássico intermediário (50:50), no entanto, demonstraram um comportamento diferenciado, conforme pode ser visualizado na Figura 31. Percebe-se, para o tempo de 2 horas, picos referentes à presença de WO_3 e TiO_2 . Conforme se aumenta o tempo de processamento, há uma tendência simultânea dos seguintes acontecimentos: crescimento dos picos referentes à fase rutilo (Ficha JCPDS 21-1276); desaparecimento das demais fases referentes ao TiO_2 (conforme discutido anteriormente); atenuação dos picos difratados referentes ao WO_3 . Este fato pode estar relacionado a uma amorfização do WO_3 , cuja intensidade dos picos correspondentes passa a ser muito inferior à do rutilo formado durante o processamento.

Ao se comparar, no entanto, o difratograma de raios X da amostra 50W8, onde prevalecem os picos referentes à fase rutilo com o perfil de difração desta fase segundo a ficha JCPDS 21-1276, percebe-se que ocorreu um tênue deslocamento dos picos difratados (Figura 32). Isto pode estar associado ao fato de que os íons W^{6+} podem ter sido incorporados na estrutura da titânia, seja substituindo os íons Ti^{4+} ou localizando-se nos interstícios. O raio iônico do W^{6+} e Ti^{4+} correspondem a 0,060 e 0,0605 nm, respectivamente. Esta similaridade

torna possível a ocorrência desta dopagem; no entanto, análises adicionais são necessárias para confirmação (CASTRO et al., 2015; LI et al., 2008; RIBONI et al., 2013).

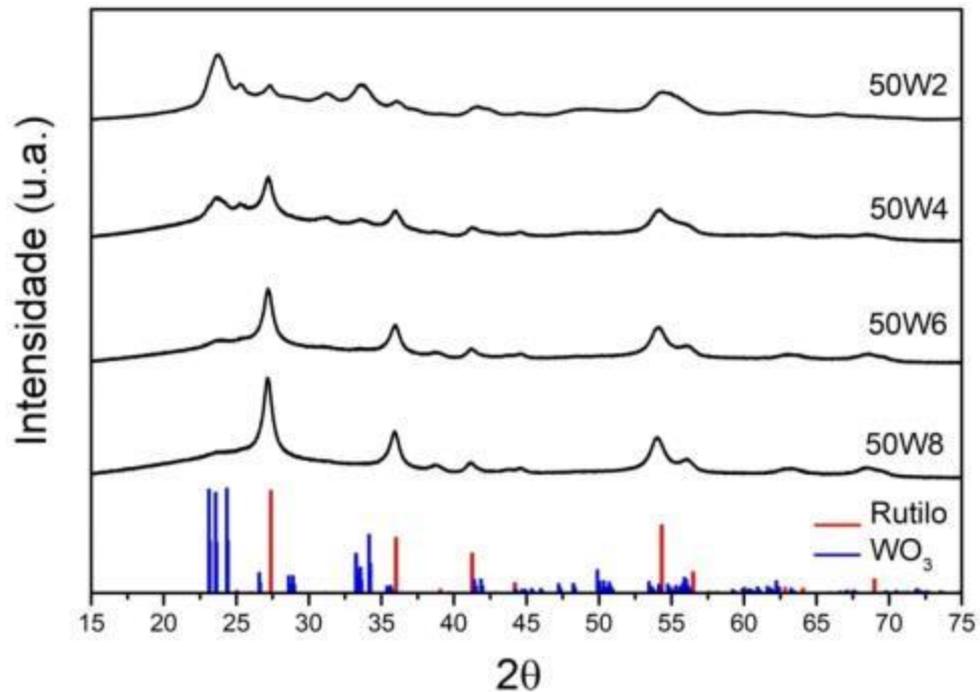


Figura 31 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras contendo percentual mássico intermediário entre TiO_2 e WO_3 , processadas via MAE por 2, 4, 6 e 8 horas.

Fonte: Próprio Autor

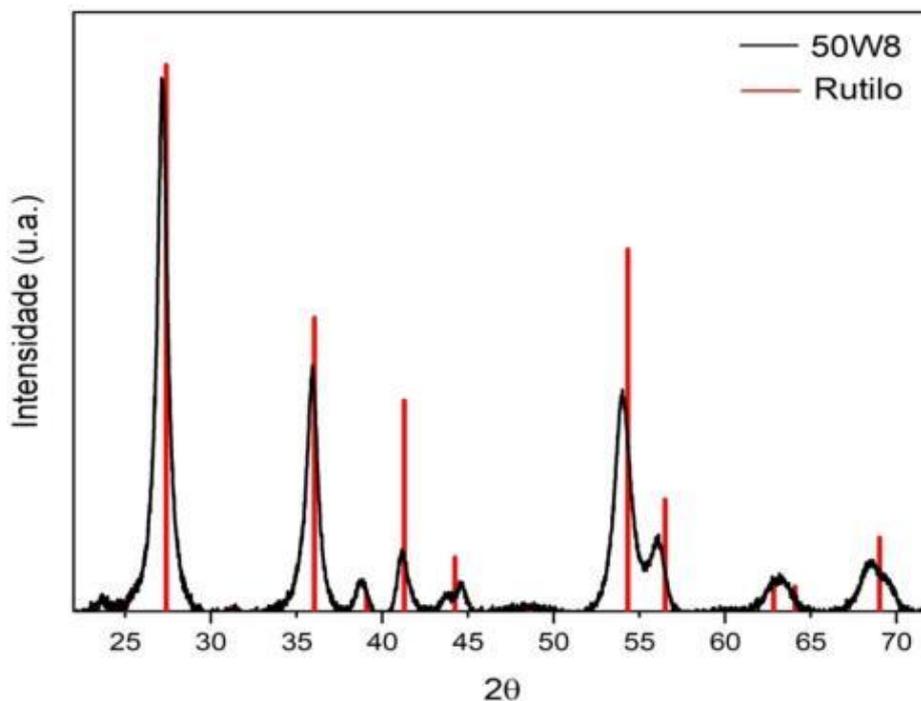


Figura 32 - Difratograma de raios X referente à amostra 50W8 com os picos de difração da fase rutilo via ficha JCPDS 21-1276.

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados obtidos pela análise de fluorescência de raios X encontram-se na Tabela 5. Foram analisadas as amostras com percentual mássico intermediário submetidas aos extremos de processamento; isto é, as amostras compostas de 50% de TiO_2 e 50% de WO_3 processadas por 2 e 8 horas, a fim de se avaliar qual o aumento do percentual de contaminação com o aumento do tempo de moagem. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 33, as amostras 50W2, 50W2X e 50W8X cristalizaram-se durante a confecção das peças, não sendo possível a realização da análise. Este fato dificulta uma interpretação mais detalhada, não permitindo avaliar, para nenhum tempo de moagem, o resultado da lixívia com ácido oxálico para a remoção dos contaminantes.

Tabela 5 - Determinações dos compostos presentes nas amostras correspondentes através da fluorescência de raios X.

Determinações (%)	Amostra		
	50W2H	50W8	50W8H
Al_2O_3	-	0,13	0,28
SiO_2	0,19	0,13	0,27
Fe_2O_3	0,27	5,32	1,27
TiO_2	43,1	44,12	39,71
WO_3	56,5	50,36	58,46

Fonte: Próprio autor.

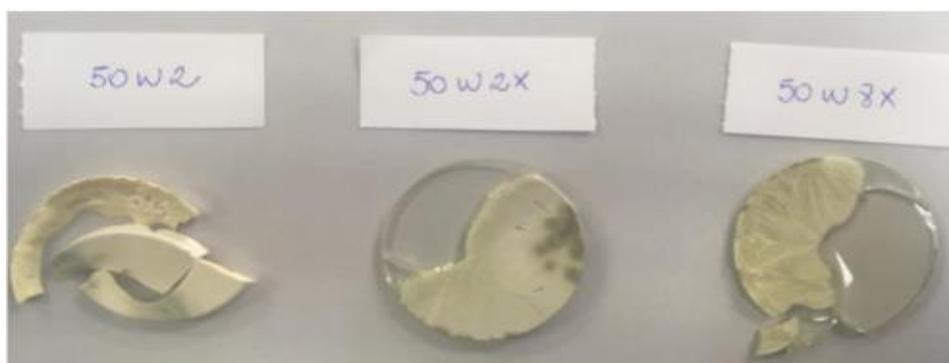


Figura 33 - Amostras submetidas ao ensaio de fluorescência de raios X que, no entanto, cristalizaram-se durante a confecção das pérolas.

Fonte: Próprio Autor.

A presença de outros óxidos, como Al_2O_3 e SiO_2 , pode ser explicada pela contaminação do frasco de moagem, uma vez que trabalhos anteriores utilizaram o mesmo frasco de moagem para moagens de diferentes matérias-primas. Os resultados para a amostra 50W8 indicaram um percentual de 5,32% de Fe_2O_3 . Não foi possível comparar qual o teor de Fe_2O_3 para a amostra processada por 2 horas, a fim de se verificar o teor deste óxido presente com relação ao tempo de moagem.

Avaliando-se a amostra 50W8LH, percebe-se a diminuição do teor de óxido de ferro presente na amostra. Ao comparar os resultados com a amostra 50W8 nota-se que, com exceção do TiO_2 (que apresentou decréscimo em seu percentual), as demais composições apresentaram acréscimo em seus valores. Este fato pode ser explicado devido aos valores apresentados encontrarem-se em termos percentuais. A diminuição do teor de TiO_2 está relacionada ao fato evidenciado durante a execução da metodologia, em que este material apresentava dificuldade para decantar, mesmo com sucessivas etapas de centrifugação. Este comportamento não era apresentado pelo WO_3 .

A diminuição do teor de TiO_2 faz com que automaticamente sejam elevados os valores dos demais constituintes que não foram também eliminados. Ao se comparar os valores percentuais de Fe_2O_3 para as amostras 50W2LH e 50W8LH percebe-se que para o tempo de 8 horas há um maior teor de ferro remanescente, o que pode indicar uma menor presença deste componente para o tempo de 2 horas. A interpretação dos resultados indica que o método de lixívia utilizado, apesar de diminuir os níveis percentuais de ferro presentes na amostra, ainda não foi suficiente para uma eliminação efetiva do mesmo.

A seguir são apresentadas as discussões sobre as análises via MEV. Para a amostra 0W2, estão demonstradas nas Figuras 34 A e B as magnificações de cinquenta e quatrocentas mil vezes. Para uma melhor visualização dos tamanhos de partículas seria necessária uma maior magnificação o que não foi possível devido à limitação do equipamento. A partir de quatrocentas mil vezes a nitidez da imagem já decaída consideravelmente, o que fez com que se adotasse esta magnificação como máxima para fornecimento de uma melhor percepção no que diz respeito à escala das partículas obtidas.

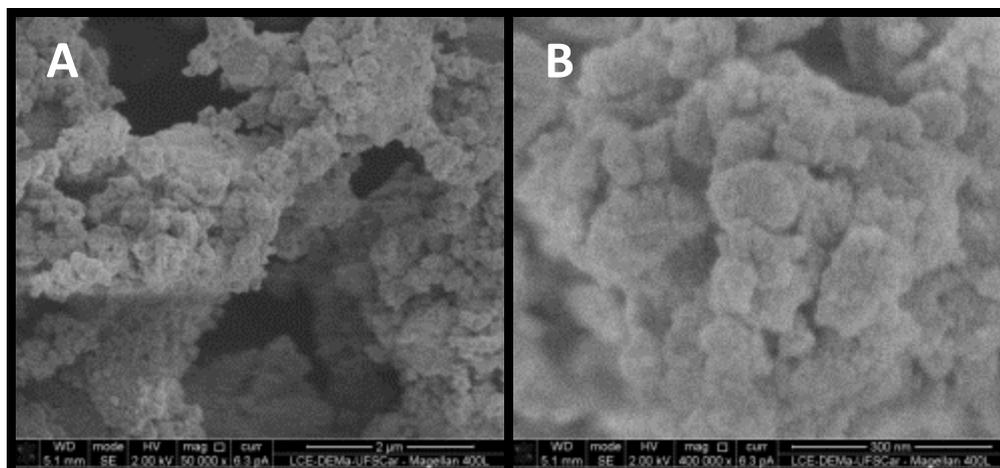


Figura 34 - MEV da amostra 0W2 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.
Fonte: Próprio Autor.

Analisando a Figura 34B percebe-se a presença de aglomerados de tamanhos variados. As dimensões aproximadas de alguns aglomerados presentes na área analisada estão dispostas na Figura 35, em que se pode perceber que estes possuem valores variando entre 60 e 120 nm. Nota-se também a presença de partículas de tamanho inferiores à escala utilizada, que não foram possíveis de serem visualizadas com clareza e analisadas. No entanto, pode-se dizer de uma maneira geral que foram obtidas partículas em escala nanométrica. Com relação aos elementos presentes, foi realizada a microanálise por EDS em algumas regiões sem, no entanto, ser identificada a presença de ferro. O resultado do mapeamento por elemento para uma área com magnificação de cinco mil vezes está representado na Figura 36. Foi escolhida essa magnificação para que se possa ter uma visualização mais ampla da distribuição dos elementos nas partículas analisadas. Pode-se observar a presença dos elementos Ti e O constituintes do óxido estudado, conforme o esperado.

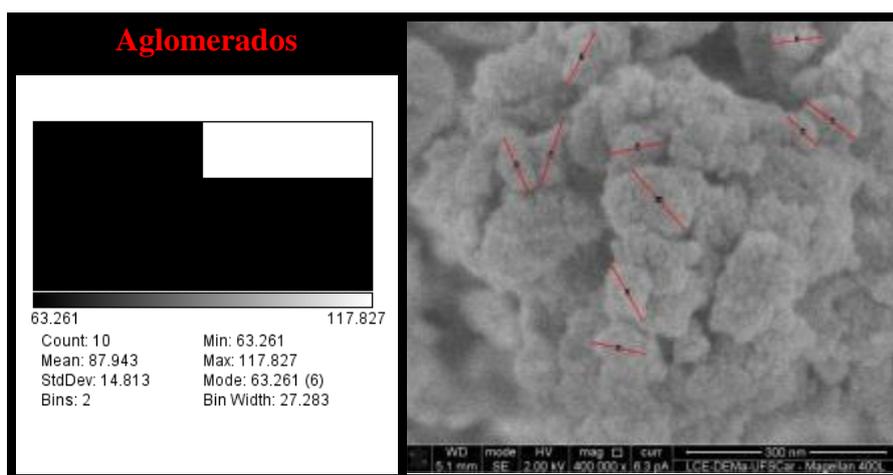


Figura 35 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 0W2, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.

Fonte: Próprio Autor.

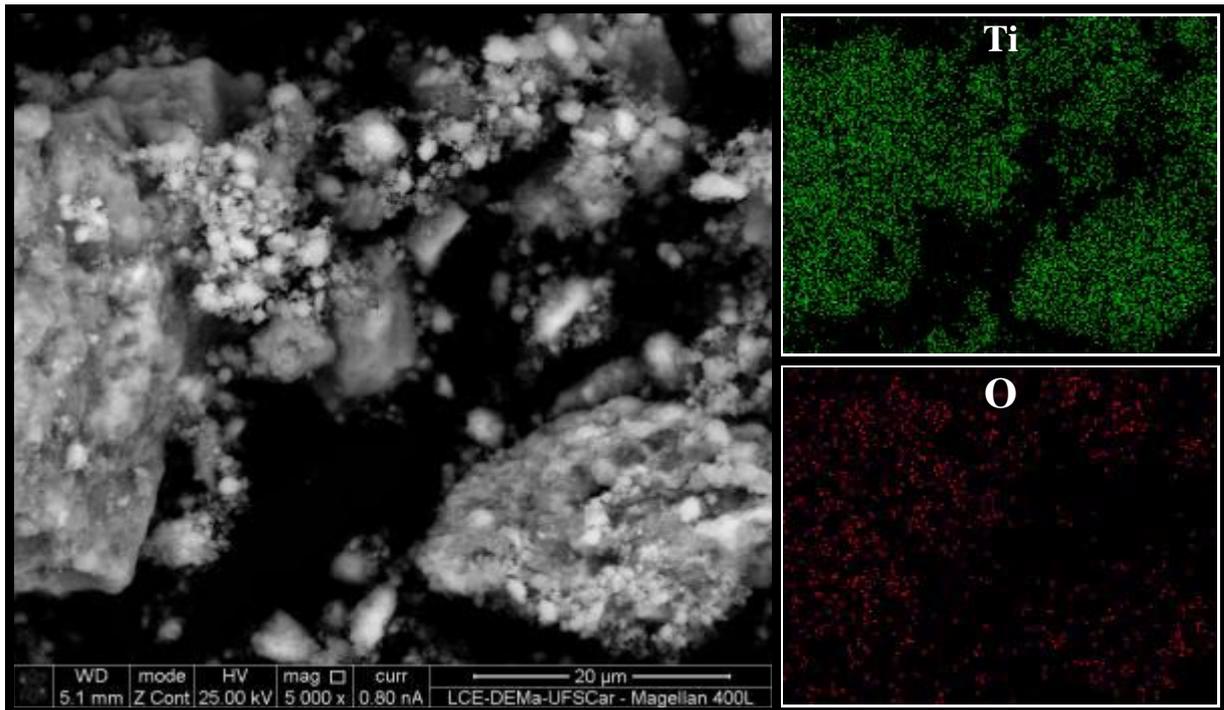


Figura 36 - Mapeamento por elemento para a amostra 0W2 sob a magnificação de 5000x.
Fonte: Próprio Autor.

Para a amostra 0W2LH, que consiste da mesma amostra anterior que passou pelo processo de lixívia em ácido clorídrico, as imagens com magnificações de cinquenta e quatrocentas mil vezes encontram-se na Figura 37 A e B, respectivamente. Percebe-se, pela imagem, a presença de aglomerados em escala submicrométrica constituídos de partículas de morfologia e tamanhos heterogêneos. Comparando-se as Figuras 36B com a 37B, percebe-se que para esta há a formação de um aglomerado em escala micrométrica. Com relação à morfologia, a amostra submetida ao processo de lixívia demonstrou a presença de pequenas partículas alongadas, que não estavam presentes na amostra anterior à lixívia. As menores partículas, da mesma forma que para a figura anterior, não se mostraram de clareza suficiente para um cálculo da distribuição granulométrica. No entanto, é perceptível a presença de partículas em escala nanométrica. O mapeamento por elemento também se encontra exposto na Figura 38, podendo-se verificar a distribuição dos elementos Ti e O também e, de forma coerente, a ausência do elemento ferro na área analisada.

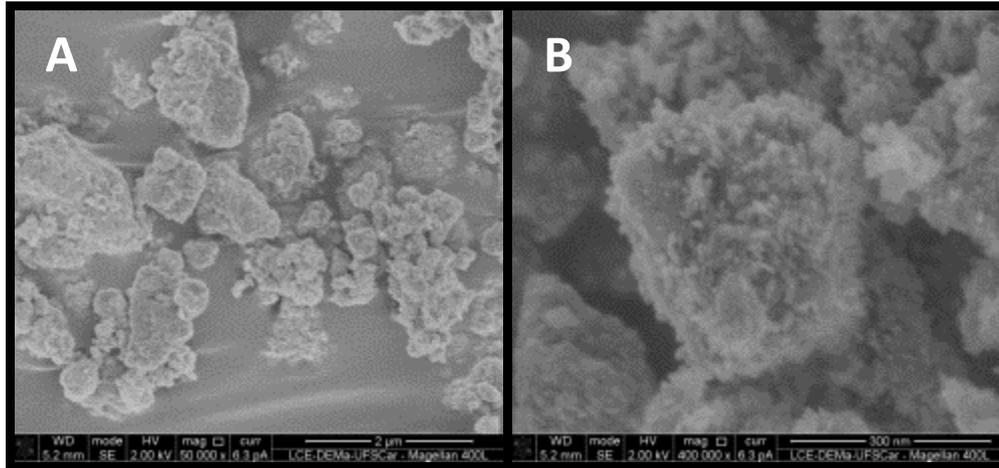


Figura 37 - MEV da amostra 0W2LH em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.

Fonte: Próprio Autor.

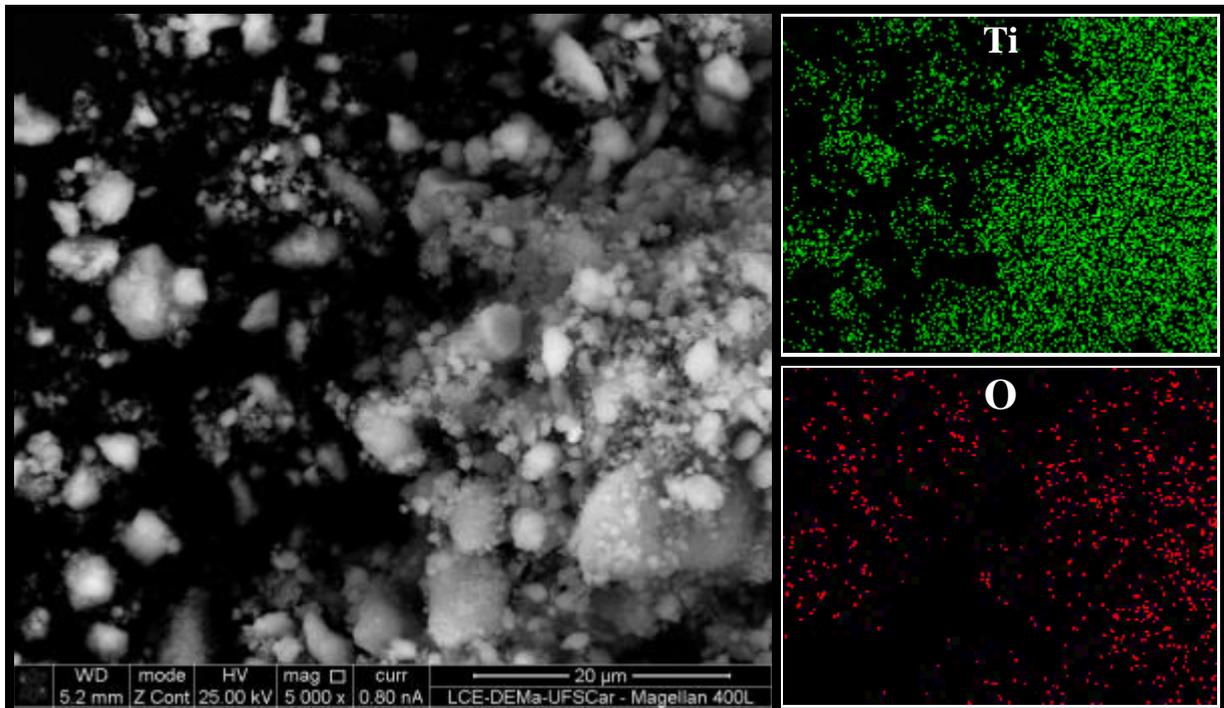


Figura 38 - Mapeamento por elemento para a amostra 0W2LH sob a magnificação de 5000x.

Fonte: Próprio Autor.

Faleiros (2016) utilizou em estudos anteriores o mesmo óxido de tungstênio aplicado neste trabalho. O autor calculou a média dos tamanhos de partículas correspondentes a este óxido anterior a MAE, sendo equivalente a $1,52 \pm 0,48 \mu\text{m}$, com distribuição de partículas variando desde aproximadamente 700 nm a 3,2 μm . O óxido de titânio utilizado pelo autor era provindo de outro fornecedor, cuja área superficial corresponde a $8,4281 \text{ m}^2/\text{g}$ e média de tamanhos de partículas de $166,30 \pm 37,98 \text{ nm}$. A diferença entre os tamanhos de partículas dos óxidos por ele estudados estão em concordância com os valores de área superficial, uma

vez que este valor para o WO_3 corresponde a $0,6321 \text{ m}^2/\text{g}$. Valores elevados de área superficial estão relacionados a um maior refinamento das partículas. Dessa maneira, pode-se extrapolar de uma maneira imprecisa, ao se considerar a área superficial do óxido de titânio utilizado neste trabalho correspondente a $10,9456 \text{ m}^2/\text{g}$, que os tamanhos de partícula para este material também estão inseridos na escala submicrométrica.

Para entender a distribuição dos elementos durante a moagem de misturas mássicas entre o TiO_2 e o WO_3 foram analisadas as partículas contendo o percentual intermediário entre ambas, processadas via MAE e também lixiviadas em ambos os ácidos estudados. Para a amostra 50W2, estão expressas na Figura 39 A e B as magnificações de cinquenta e quatrocentas mil vezes, respectivamente. Da mesma forma que para a amostra 0W2, não foi possível uma visualização das menores partículas presentes na região, devido a uma limitação do equipamento utilizado.

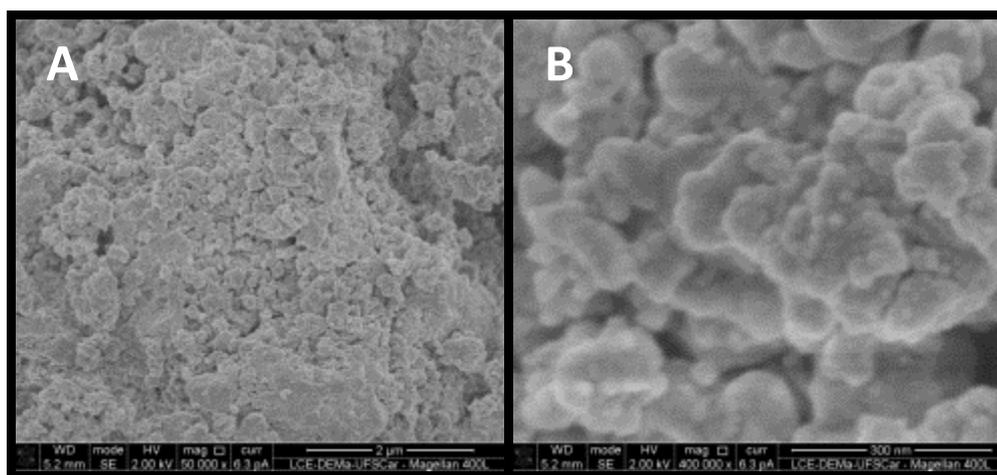


Figura 39 - MEV da amostra 50W2 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.

Fonte: Próprio Autor.

Apesar de não se conseguir distinguir e visualizar as menores partículas presentes na região analisada, uma noção dos tamanhos dos aglomerados formados encontra-se indicado na Figura 40. Nota-se que estes se apresentam também em escala nano e submicrométrica.

Aplicando-se a distinção por contraste no modo de elétrons retroespalhados (BSE – *backscattering electron*), foi realizada a microanálise por EDS para as regiões diferenciadas, de acordo com o apresentado na Figura 41. Percebe-se, para ambas as regiões, embora haja diferença no contraste apresentado, a presença de W e Ti na mesma área analisada. Ademais, nota-se a presença do elemento ferro em ambas as regiões.

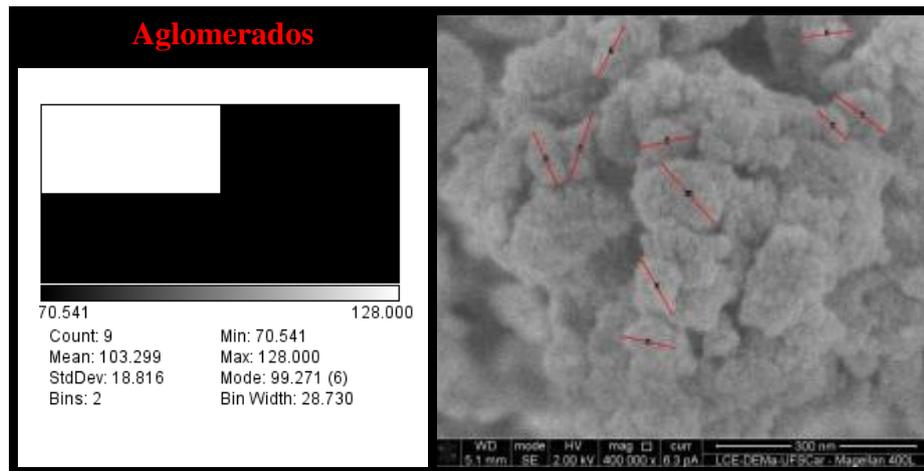


Figura 40 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 50W2, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.
Fonte: Próprio Autor.

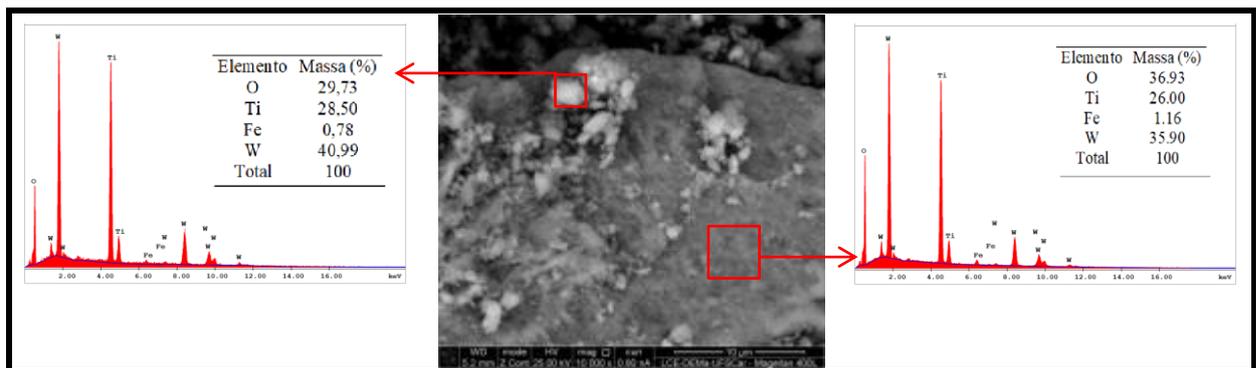


Figura 41 - Microanálise por EDS para a primeira região analisada referente à amostra 50W2 sob a magnificação de 10000x.
Fonte: Próprio Autor.

A fim de se confirmar a distribuição dos elementos, foi realizada novamente a microanálise em outra distinção de região, conforme pode ser visualizado na Figura 42. A análise dos elementos se deu de maneira semelhante à primeira região analisada. Para esta segunda região, foi realizado o mapeamento por elemento, representado também na Figura 42. Percebe-se uma distribuição homogênea dos elementos por toda a região analisada, de modo que os elementos Fe, Ti e W não se encontram concentrados e delimitados em uma região específica e sim distribuídos por toda área.

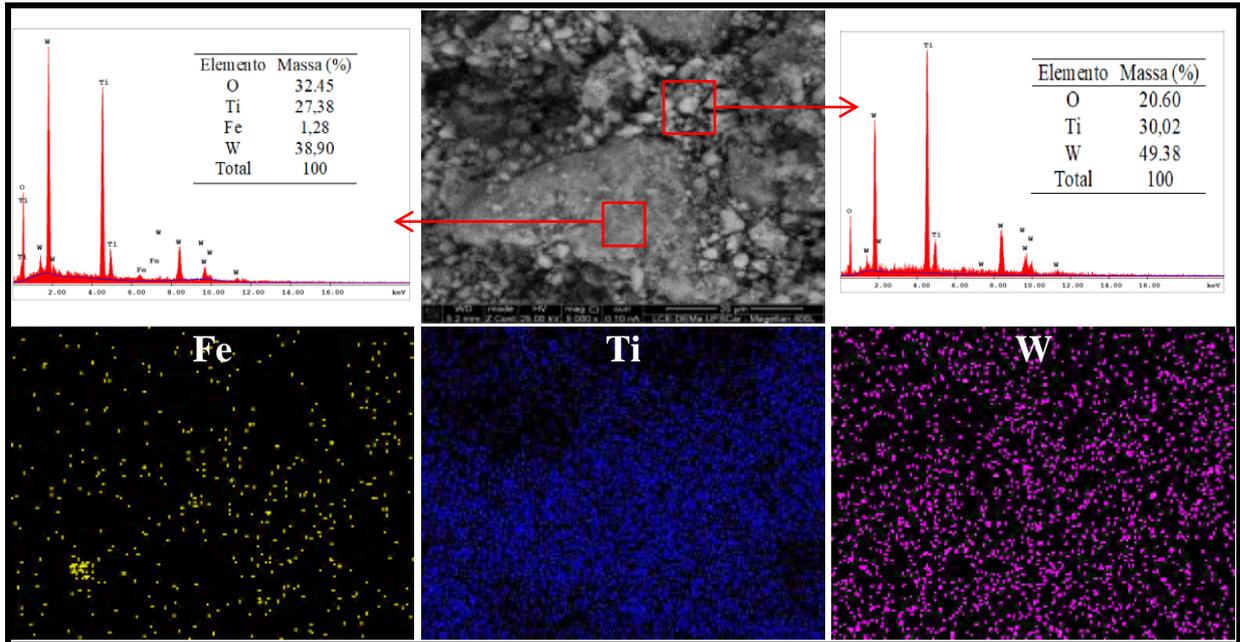


Figura 42 - Microanálise por EDS para uma segunda região e mapeamento por elemento para a amostra 50W2 sob a magnificação de 5000x.

Fonte: Próprio Autor.

Para a amostra 50W2LH, cujas magnificações estão apresentadas nas Figuras 43 A e B, nota-se, quando comparada à imagem referente à amostra 50W2 (Figura 39-B), um crescimento mais pronunciado dos aglomerados. Da mesma forma que para a amostra discutida anteriormente, a lixívia em ácido clorídrico para a amostra com percentuais mássicos intermediários também levou à formação de pequenas partículas em formato alongado, diferenciando-se morfológicamente de sua amostra correspondente anterior à lixívia.

Com relação aos elementos presentes na amostra 50W2LH, foi realizada a microanálise por EDS em uma primeira região da amostra, conforme Figura 44, sob a magnificação de 10 000 vezes. Nota-se que para esta Figura, a região mais clara (à direita) corresponde majoritariamente ao WO_3 . No entanto, para a região mais escura (à esquerda), observa-se a presença de ambos os elementos. Para as duas regiões analisadas foi detectada a presença de ferro, mesmo que após o processo de lixívia. A fim de analisar de uma maneira mais ampla a distribuição dos elementos, foi realizada a microanálise por EDS em uma segunda região e o mapeamento por elemento (Figura 45).

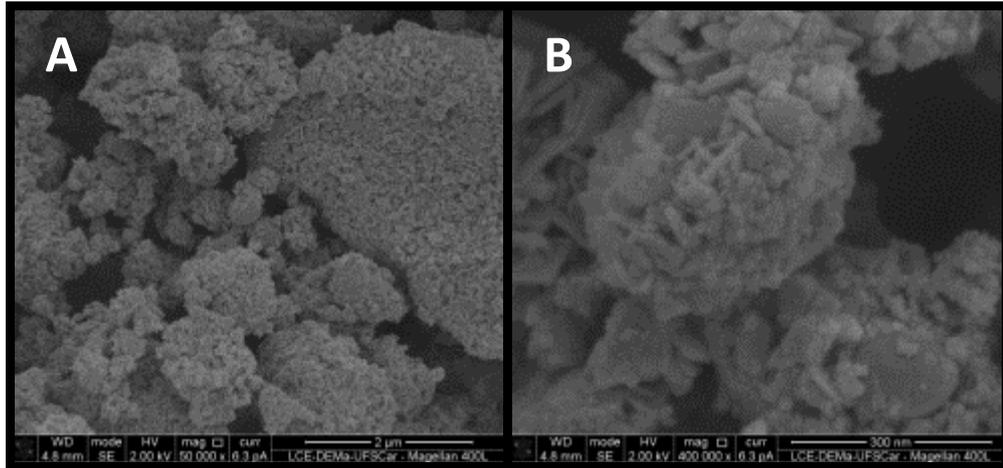


Figura 43 - MEV da amostra 50W2LH em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.

Fonte: Próprio Autor.

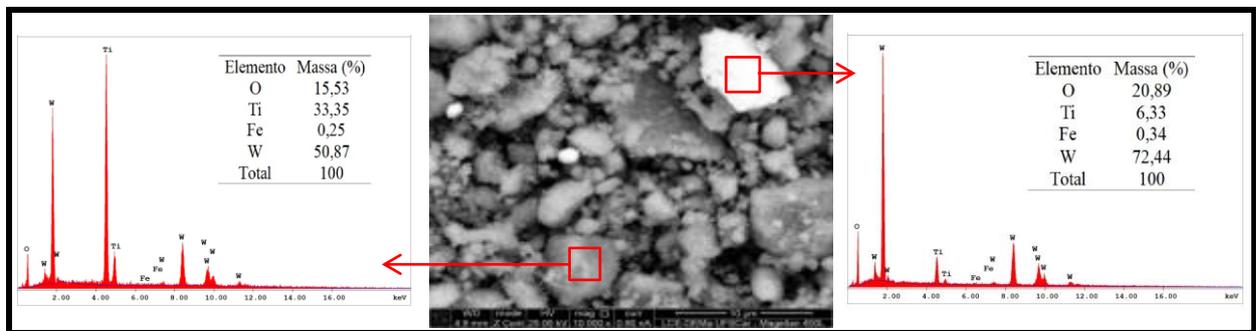


Figura 44 - Microanálise por EDS para a segunda região analisada referente à amostra 50W2LH sob a magnificação de 10000x.

Fonte: Próprio Autor.

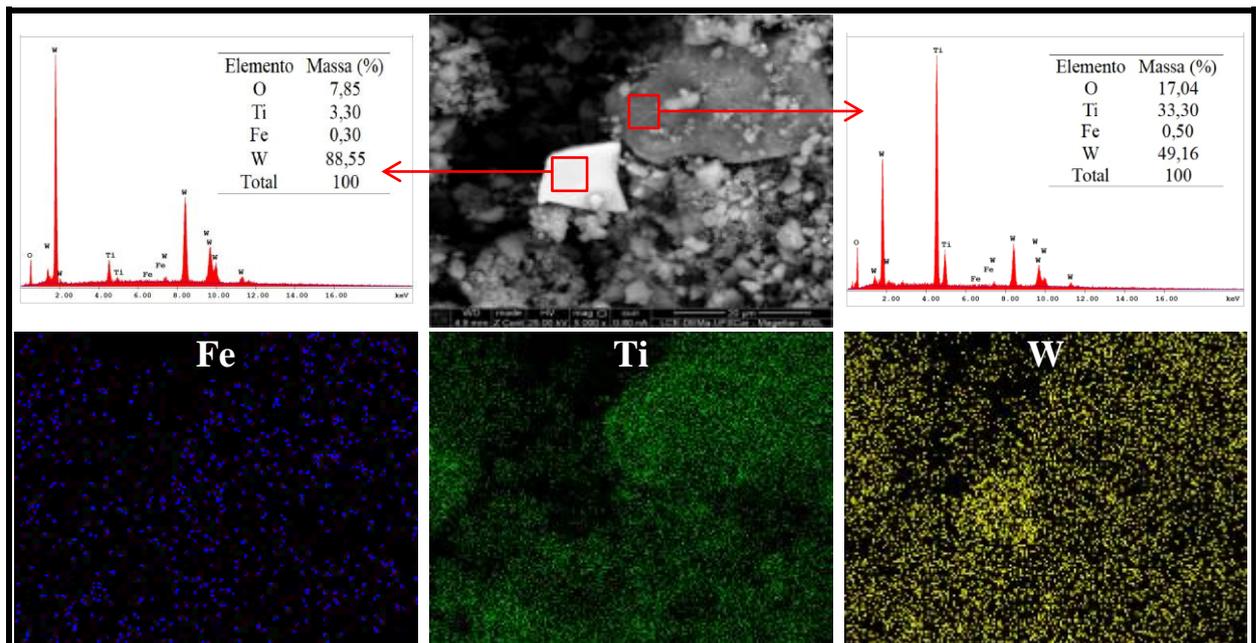


Figura 45 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a segunda região da amostra 50W2LH sob a magnificação de 5000x.

Fonte: Próprio Autor.

Observa-se, segundo a Figura 45, que a região mais clara novamente leva à presença do WO_3 , mas as regiões mais escuras indicam a presença de ambos os óxidos. Da mesma forma, foi detectada a presença de ferro. Pelo mapeamento, observa-se a presença dos elementos de maneira geral na região analisada. Com exceção de um vazio no mapa correspondente ao Ti, que corresponde à partícula mais clara analisada pela imagem BSE designada como correspondente ao WO_3 . Ao analisar o mapa correspondente ao WO_3 , percebe-se que nesta região há uma concentração dos pontos, em concordância com microanálise EDS realizada.

Ao analisar a mesma amostra quando lixiviada em ácido oxálico (Figura 46 A e B), não são observadas as partículas de morfologia alongada, conforme foram apresentadas pelas duas amostras lixiviadas em ácido clorídrico discutidas anteriormente. A morfologia das partículas 50W2 e 50W2LX apresentam-se semelhantes. De mesmo modo, o tamanho dos aglomerados também se apresenta equivalente ao anterior à lixívia, encontrando valores desde escala nano até a submicrométrica (Figura 47). Para avaliar, portanto, as implicações da lixívia em ácido oxálico nos elementos presentes, foram realizadas microanálises por EDS para duas ampliações diferentes: vinte mil e dez mil vezes, que se encontram respectivamente nas Figuras 48 e 49.

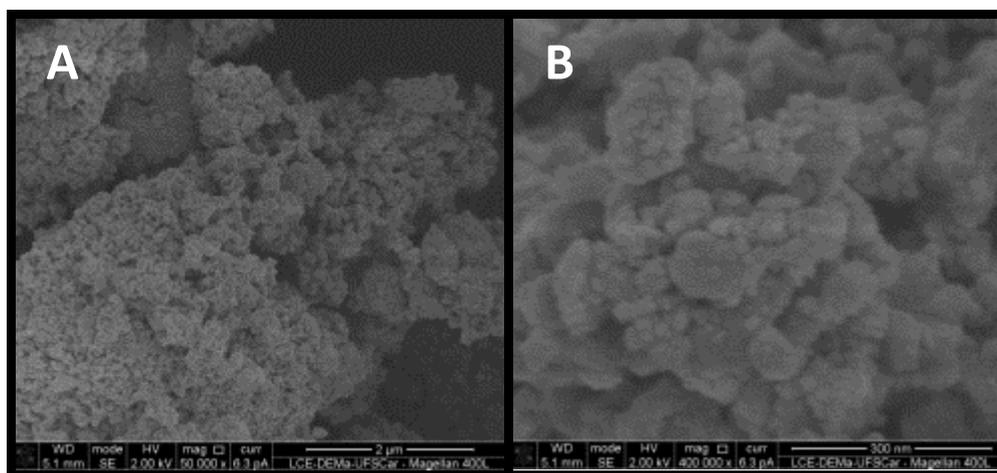


Figura 46 - MEV da amostra 50W2LX em diferentes ampliações. A – 50.000x. B – 400.000x.

Fonte: Próprio Autor.

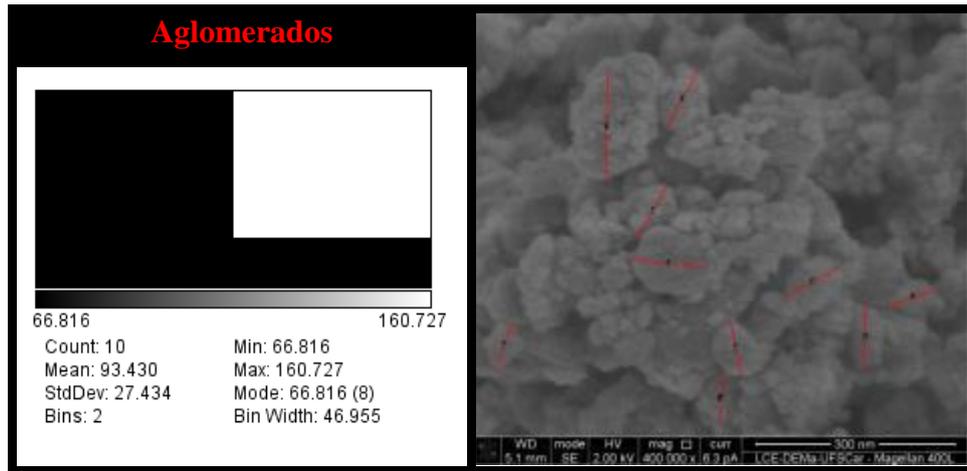


Figura 47 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 50W2LX, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.

Fonte: Próprio Autor.

Para a primeira região analisada, com magnificação de vinte mil vezes (Figura 48), o contraste indicou que a região mais clara corresponde às misturas equivalentes dos elementos Ti e W. A região mais escura demonstrou a presença majoritariamente de Ti. Na região analisada não foi detectada a presença de ferro. No mapeamento por elemento percebe-se uma maior presença de pontos correspondentes ao Ti, o que está em conformidade com a imagem BSE com a maior presença de regiões escuras.

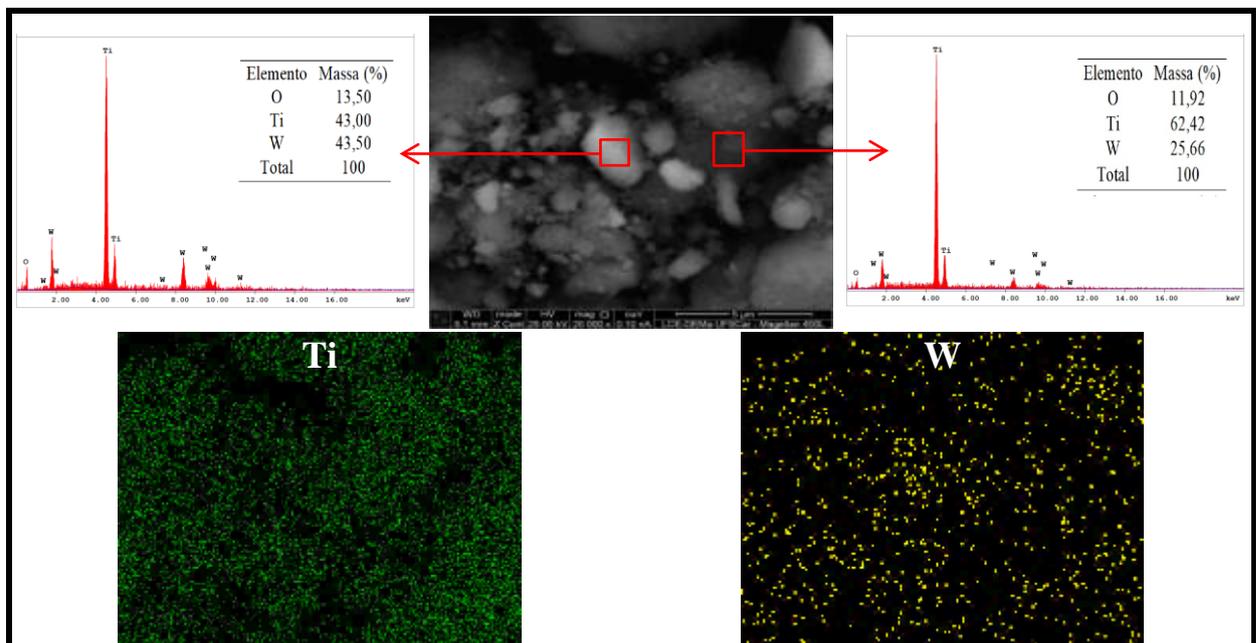


Figura 48 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W2LX sob a magnificação de 20000x.

Fonte: Próprio Autor.

Para a segunda região analisada, com magnificação de dez mil vezes (Figura 49), também não foi detectada a presença de ferro. A microanálise de EDS para a região mais escura indicou a maior presença de Ti, enquanto que para a região mais clara (para esta região analisada) há a ocorrência de ambos os elementos. No mapeamento realizado, percebe-se uma maior presença de Ti; porém, há uma distribuição homogênea dos elementos por toda a região analisada.

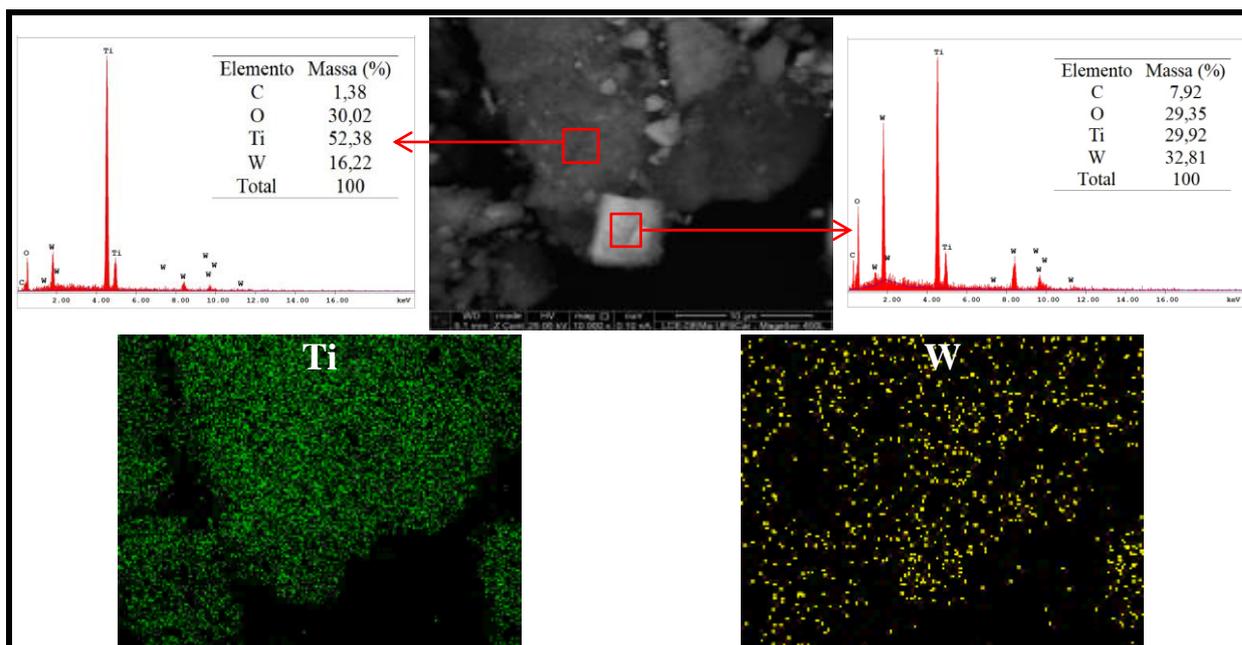


Figura 49 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W2LX sob a magnificação de 5000x.

Fonte: Próprio Autor.

Para as amostras processadas por 8 horas via MAE também foram analisadas aquelas com percentual mássico intermediário. Para a amostra 50W8, as magnificações de cinquenta e quatrocentas mil vezes encontram-se na Figura 50 A e B. Percebe-se, pela Figura 51, pela avaliação do tamanho dos aglomerados referentes a esta amostra que estes também se encontram em escala majoritariamente nano, mas apresentando-se também em escala submicrométrica. No entanto, quando comparados à amostra 50W2 (Figura 39), percebe-se um maior refinamento das partículas que, devido à baixa nitidez da imagem não é possível se calcular precisamente. Dessa maneira, pode-se considerar, analisando-se apenas visualmente as imagens, a tendência da diminuição dos tamanhos das partículas com o aumento do tempo de moagem.

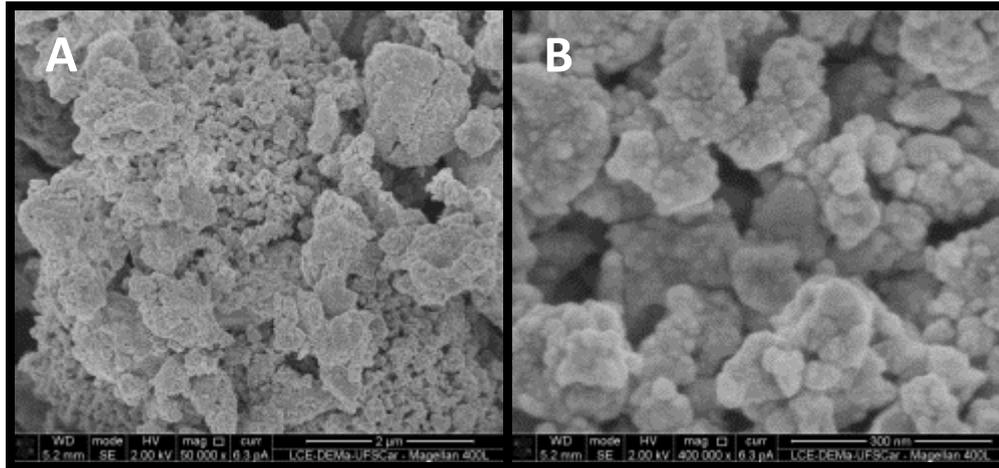


Figura 50 - MEV da amostra 50W8 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.

Fonte: Próprio Autor.

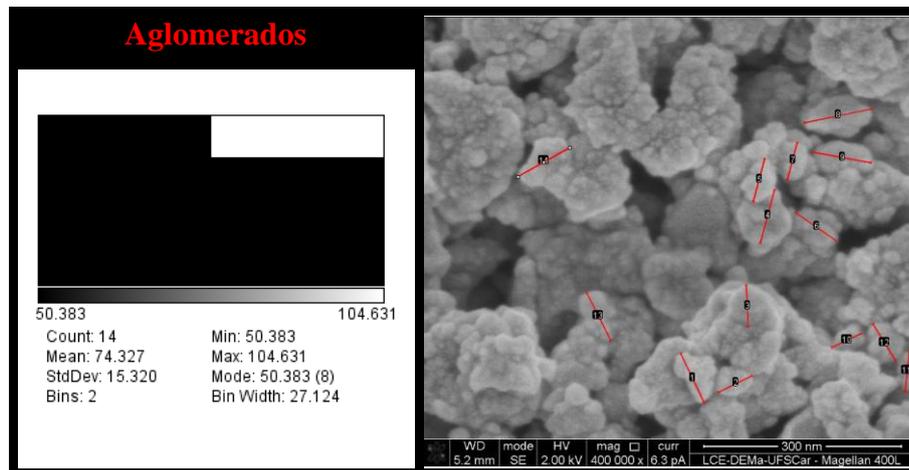


Figura 51 - Avaliação do tamanho de aglomerados referentes à amostra 50W8, utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.

Fonte: Próprio Autor.

A fim de se verificar a distribuição dos elementos, foram realizadas as microanálises EDS e o mapeamento por elemento para as amostras processadas por 8 horas. As amostras processadas por 2 horas, apesar de apresentarem regiões mistas dos elementos de Ti e W, ainda apresentaram diferenciações no contraste, com algumas regiões mais claras correspondendo ao tungstênio e as mais escuras levando a uma maior presença de titânio. Para as amostras processadas por oito horas, no entanto, essa diferenciação não foi observada. Foram feitas microanálises em EDS para diferentes regiões sem que, todavia, houvesse em alguma região a prevalência de algum elemento. O EDS, juntamente com o mapeamento por elemento para duas diferentes regiões analisadas para a amostra 50W8, encontra-se nas Figuras 52 e 53.

Percebe-se, para ambas as regiões, uma distribuição homogênea dos elementos Ti e W por toda a região analisada. Além de uma maior homogeneidade da distribuição dos elementos, nota-se uma diferenciação no teor de ferro presente. Em concordância com a tendência apresentada pela análise de fluorescência de raios X, a microanálise EDS para as regiões analisadas indica uma maior presença de ferro com o maior tempo de moagem.

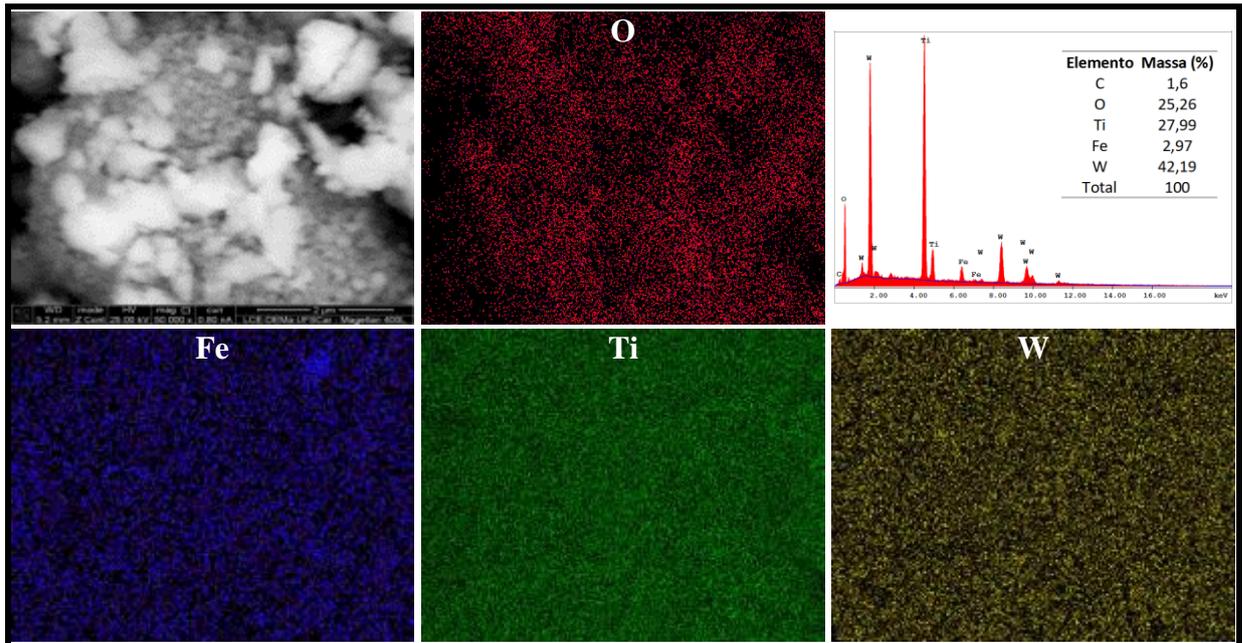


Figura 52 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W8 sob a magnificação de 50.000x.

Fonte: Próprio Autor.

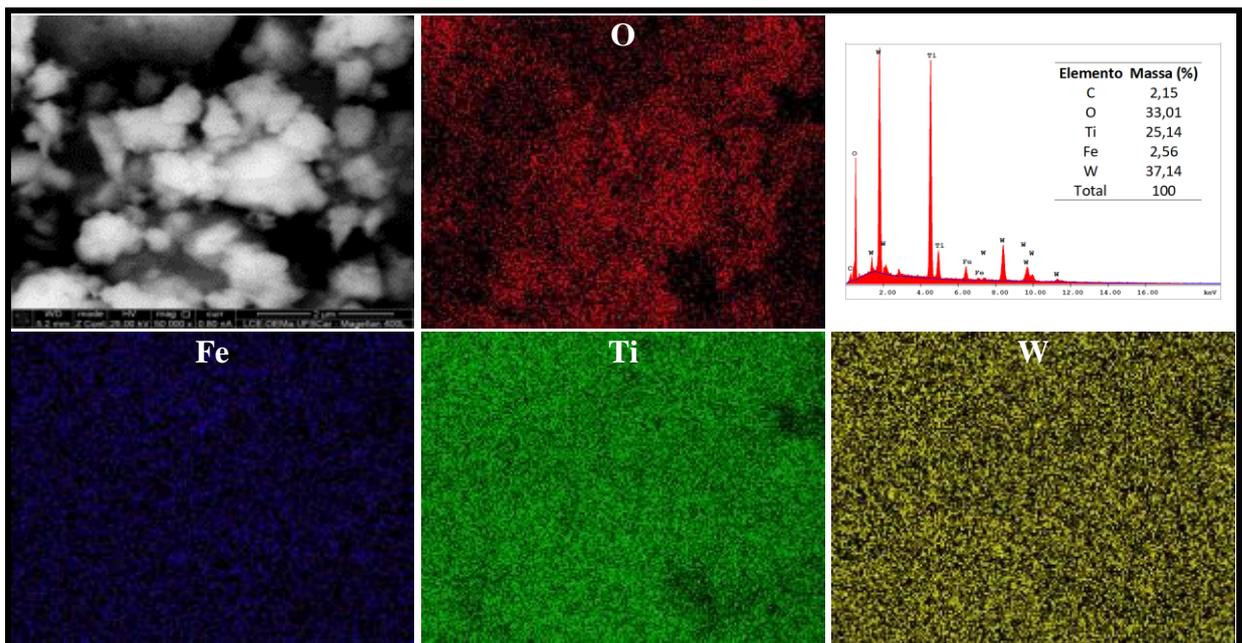


Figura 53 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para uma segunda região da amostra 50W8 sob a magnificação de 50.000x.

Fonte: Próprio Autor.

De mesmo modo que a amostra processada por duas horas, aquelas processadas por oito também passaram pelo processo de lixívia ácida. Primeiramente, estão dispostas as ampliações em quinhentas e quatrocentas mil vezes para a amostra 50W8LH, na Figura 54 A e B, respectivamente. Comparando-se a Figura 54B com a 50B, respectivamente a amostra posterior e anterior à lixívia, não são observadas grandes transformações relacionadas à morfologia e o tamanho das partículas constituintes das regiões. A amostra lixiviada, no entanto, permite uma maior clareza na visualização das menores partículas presentes na região analisada. Diferentemente das amostras 0W2LH e 50W2LH que apresentaram pequenas partículas de morfologia diferenciada na análise de MEV, com a amostra 50W8LH o mesmo não ocorreu.

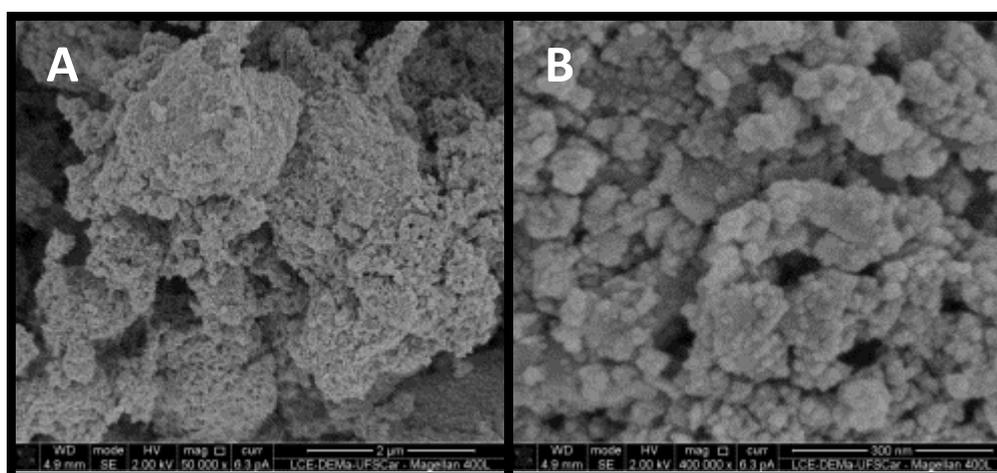


Figura 54 - MEV da amostra 50W8LH em diferentes ampliações. A – 50000x. B – 400000x.

Fonte: Próprio Autor.

A fim de verificar os elementos presentes para a amostra 50W8LH, foi realizada a microanálise de EDS, onde é possível perceber uma região mais clara bem definida correspondente ao óxido de tungstênio (Figura 55). Para a mesma área, foi realizado o EDS e o mapeamento por elemento para a região inteira, que se encontra na Figura 56. O elemento ferro não foi detectado como uma presença significativa, e o mapeamento realizado pode estar relacionado também a ruídos de elementos próximos a seu pico de detecção. A presença do elemento Al pode ser justificável pelo seu pico de caracterização estar muito próximo ao pico de tungstênio, podendo ter ocorrido sua detecção devido a uma imprecisão no processo de identificação atribuído ao software utilizado. Mesmo com os ruídos do elemento ferro, pode-se perceber que ao comparar com a amostra anterior à lixívia, ocorreu um decréscimo de seu teor, conforme foi também verificado na análise de fluorescência de raios X discutida

anteriormente. No que diz respeito ao Ti e W, apesar de o EDS apontar um maior teor deste, ambos encontram-se dispersos de maneira homogênea pela região analisada.

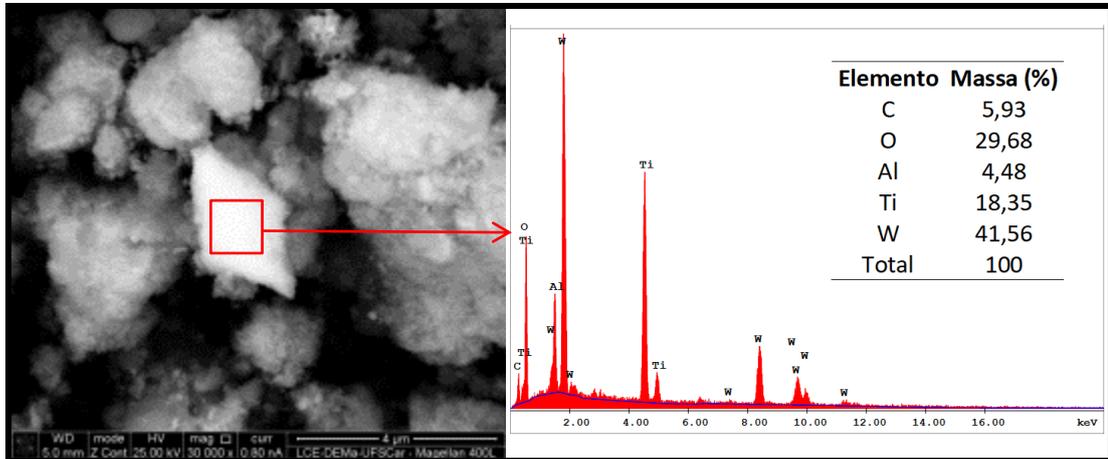


Figura 55 - Microanálise por EDS referente à amostra 50W8LH sob a magnificação de 30.000x.
Fonte: Próprio Autor.

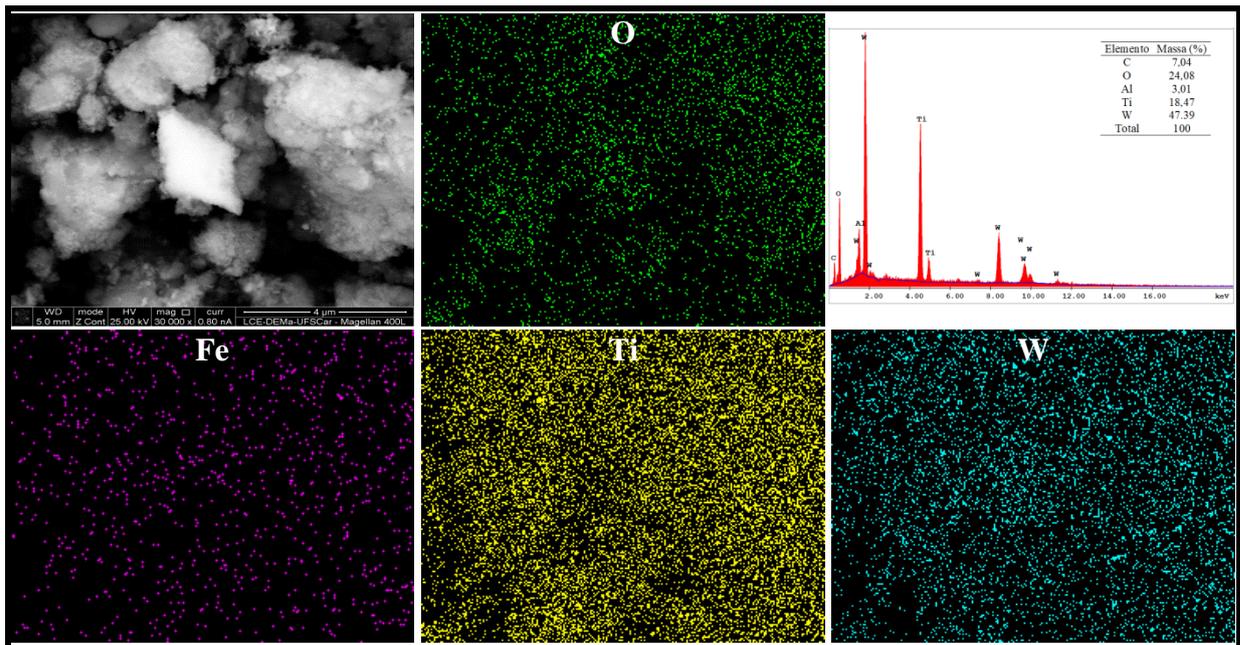


Figura 56 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra 50W8LH sob a magnificação de 50.000x.
Fonte: Próprio Autor.

De mesmo modo, foi realizada a lixívia em ácido oxálico, cujas magnificações para a amostra 50W8LX encontram-se na Figura 57 A e B. Estas se apresentam de mesma morfologia e aspectos dimensionais de suas amostras análogas (50W8 e 50W8LH), não sendo notáveis diferenças significantes. Com relação aos elementos presentes, pela Figura 58 nota-se que as regiões mais claras correspondem a uma maior presença de tungstênio enquanto as mais escuras ao titânio. Diferentemente da lixívia realizada em ácido clorídrico, que para a

região analisada não foi detectada a presença de ferro, para o ácido oxálico ainda se encontram uma quantidade significativa deste elemento, conforme os valores das análises EDS dispostas na Figura 58.

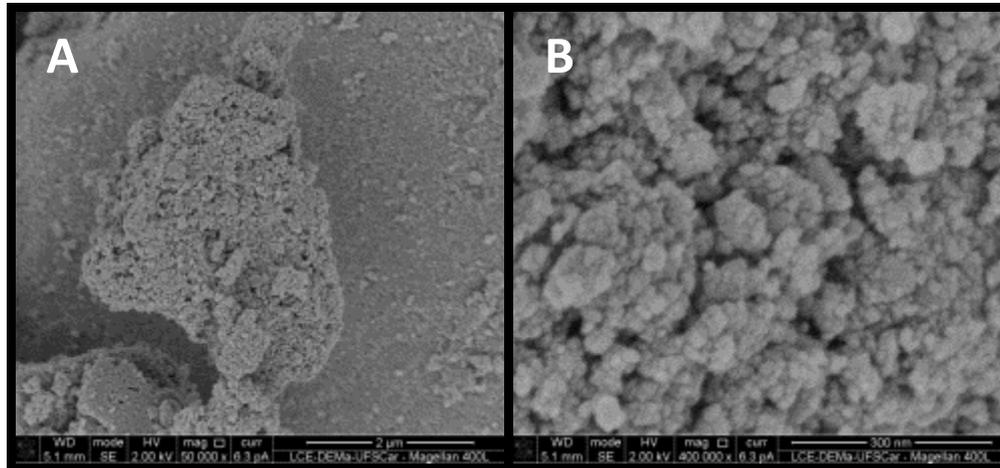


Figura 57 - MEV da amostra 50W8LX em diferentes magnificações. A – 50000x. B – 400000x.

Fonte: Próprio Autor.

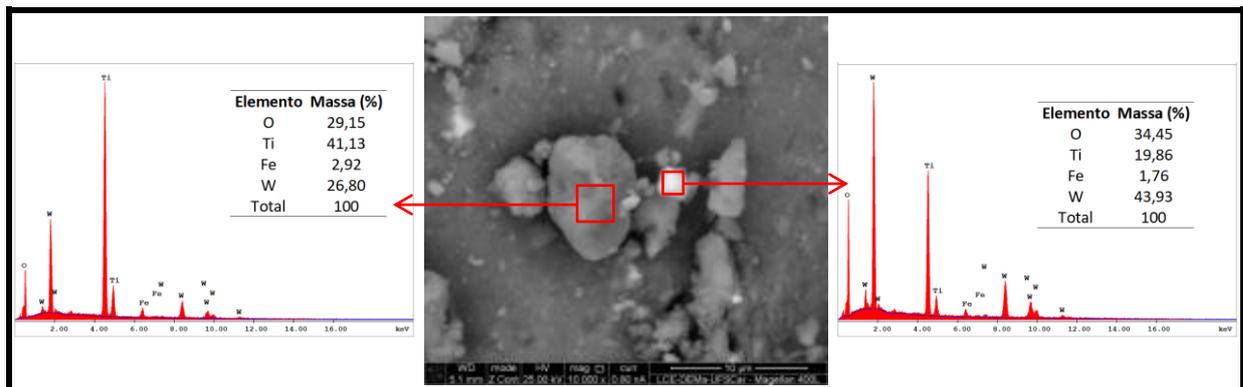


Figura 58 - Microanálise por EDS referente à amostra 50W8LX sob a magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

A fim de se confirmar a presença do elemento ferro de maneira dispersa, foi analisada uma segunda região, cuja microanálise de EDS, juntamente com o mapeamento por elemento encontram-se na Figura 59. Pode-se perceber, da mesma maneira que para a Figura 58, a notável presença de ferro na região analisada. Da mesma forma, os elementos encontram-se homogeneamente dispersos por toda a região e não apenas concentrados em partículas isoladas, conforme esperado para uma moagem de oito horas.

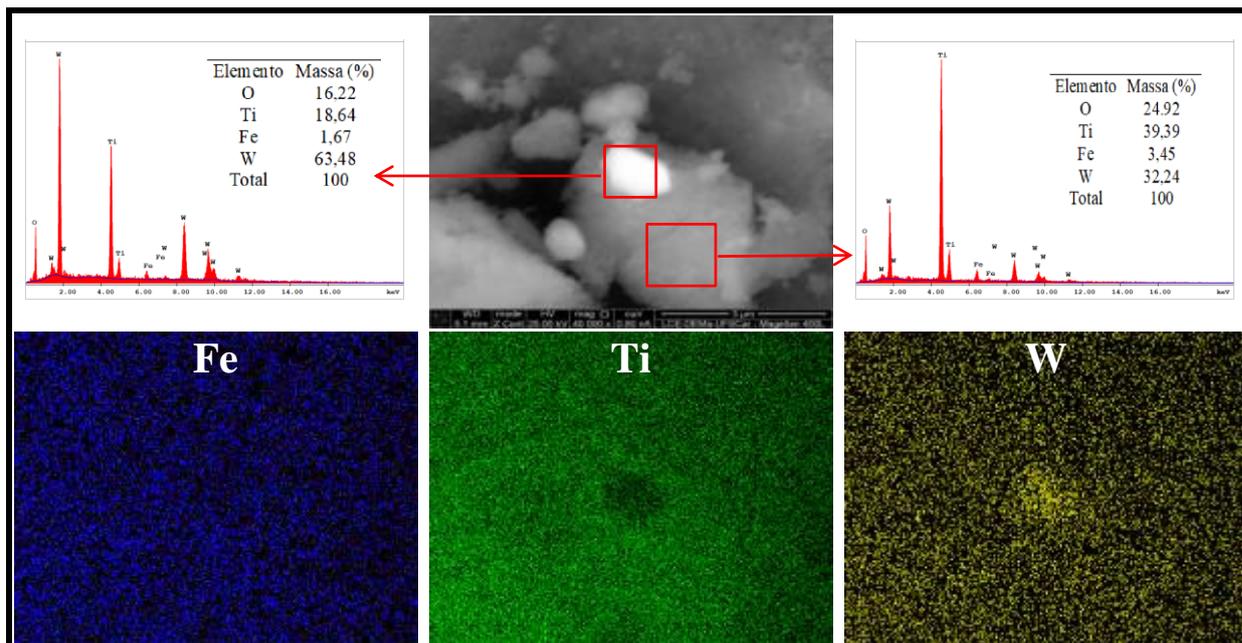


Figura 59 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a segunda região da amostra 50W8LX sob a magnificação de 40.000x.

Fonte: Próprio Autor.

De uma maneira geral, pode-se dizer que a MAE aplicada ao sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ levou à uma diminuição do tamanho de partículas quando comparados aos pós precursores. Previamente, estes se encontravam majoritariamente em escala submicrométrica, possuindo diminutas porções em escala nanométrica e micrométrica. Ao serem processadas, apesar de a máxima magnificação atingida pela MEV não permitir um cálculo de melhor exatidão, percebe-se que mesmo com a formação dos aglomerados, estes por si só se encontram predominantemente em escala nanométrica. É notável a presença de partículas menores que compõem os aglomerados que, no entanto, não foram passíveis de determinação, apenas de uma percepção de suas dimensões nanométricas.

Com relação às lixívia realizadas, algumas amostras tratadas em ácido clorídrico apresentaram partículas de morfologia diferenciada, conforme discutido para as Figuras 37B e 43B (amostras 0W2LH e 50W2LH, respectivamente). Ao analisar os difratogramas correspondentes dessas amostras, estes também apresentaram picos diferentes dos demais. Para a amostra 0W2LH (Figura 23), nota-se que próximo a $2\theta = 27^\circ$ tem-se um aumento na intensidade do pico difratado, que corresponde à fase rutilo. Para a amostra 50W2LH (Figura 28), ocorre também o aumento na intensidade do pico $2\theta = 27^\circ$ e o surgimento de um pico próximo a $2\theta = 16,5^\circ$.

Wu et al. (1999) utilizando-se de microemulsão com posterior tratamento hidrotérmal para obtenção de nanopartículas de TiO_2 reportou que o tipo de ácido utilizado influencia

significativamente na composição e na morfologia do produto obtido. Quando utilizando HCl, a formação de rutilo era mais favorável, com uma morfologia de agulha, devido a uma complexação dos íons cloreto ao titânio. O mesmo comportamento foi reportado por Venkatachalam et al. (2013) que, ao utilizar do método hidrotermal para síntese de TiO_2 nanoparticulados variando o teor de HCl utilizado, evidenciaram que maiores teores de HCl aumenta o crescimento ao longo da direção (101), que corresponde ao pico característico do rutilo. Foi relatada também a cristalização de estruturas na forma de *nanorods*, conforme Figura 60A.

Com base no exposto, o fato de utilizar HCl em temperaturas próximas a 100°C pode ter influenciado no crescimento preferencial de pequenas partículas de rutilo de morfologia alongada, justificando o crescimento do pico $2\theta = 27^\circ$ e as observações via MEV. Para a amostra 50W2LH, ainda houve a identificação do óxido de tungstênio hidratado, tungstita.), Ahmadi, Maxime e Guinel (2014), Balazsi e Pfeifer (1999) e Chacón et al. (2014) reportaram a morfologia das partículas cristalinas de tungstita, caracterizando-os como em formato fusiforme (*spindle-shaped*), conforme Figura 60B. Dessa maneira, as partículas presentes relatadas na Figura 28 podem ser provenientes de ambos os processos, a formação de tungstita e crescimento de rutilo.

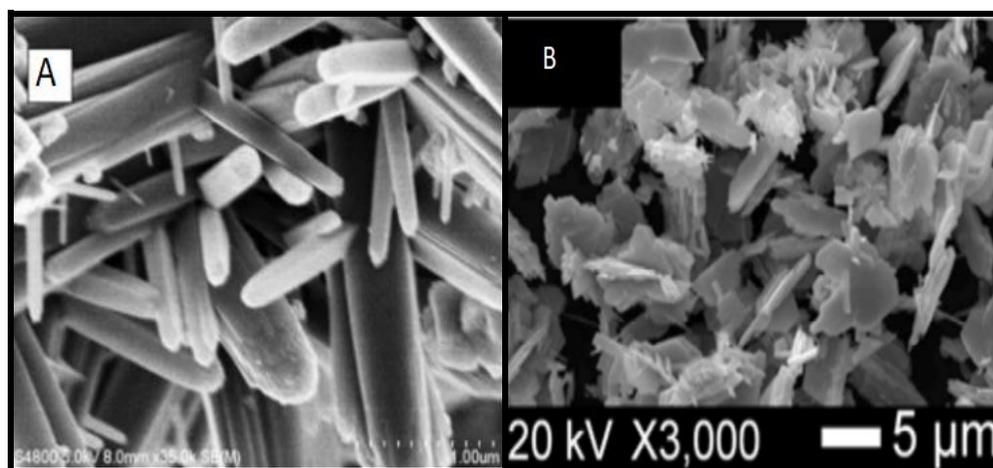


Figura 60 - MEV das representações das morfologias (A) *nanorods* e (B) *spindle-shaped*.
 Fonte: (A) Venkatachalam et al. (2013, p. 118); (B) Chacón et al. (2015, p. 5530)

Ainda com relação ao processo de lixívia, aquela realizada em ácido oxálico resultou em menor formação de aglomerados que em ácido clorídrico. Este fato pode estar fundamentado de maneira que, o ferro presente na superfície impedia uma maior atração entre as partículas dos óxidos constituintes. Ao realizar a remoção de parte deste elemento de forma a limpar as superfícies, estas ficaram mais livres para contato e surgimento de forças de

atração. O ácido clorídrico, além do mais, possui maior volatilidade, de forma que durante o processo era eliminado na forma de vapor. Já o ácido oxálico permanecia em maior quantidade na solução, causando um impedimento estérico entre as partículas e evitando maior formação de aglomerados.

5.3.2 ZnO

A Figura 61 representa a comparação dos difratogramas das amostras de óxido de zinco moídas de 1 a 5 horas e seu respectivo pó precursor. Todos os difratogramas tiveram a ficha de identificação corresponde apenas ao óxido de zinco, semelhante ao seu óxido precursor (Ficha PDF 2003 #36-1451). A diferenciação dos óxidos antes e pós moagem, como pode ser visualizado no difratograma, está relacionada ao alargamento dos picos difratados com relação ao considerado padrão (que corresponde ao ZnO comercial utilizado no presente trabalho).

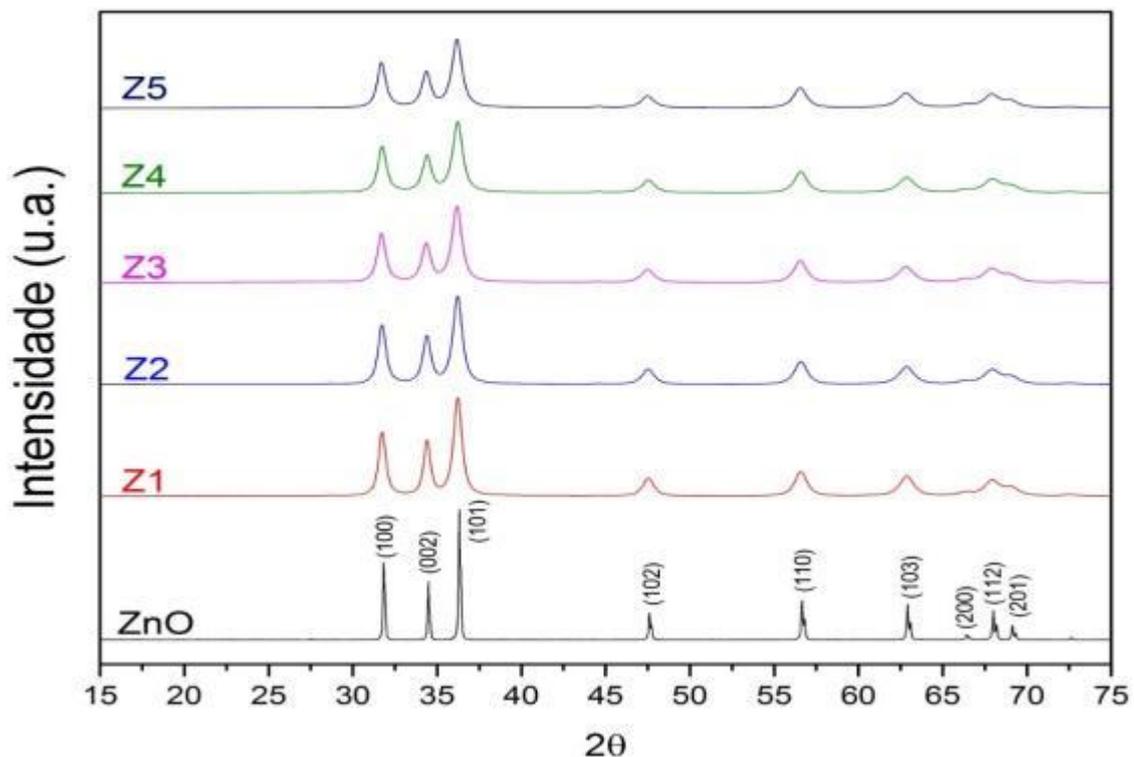


Figura 61 - Difratogramas das amostras correspondentes ao óxido de zinco comparado com as amostras processadas por MAE nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas.

Fonte: Próprio Autor.

Analisando-se os difratogramas das amostras processadas (ainda na Figura 61) percebe-se que, conforme o tempo de moagem aumenta, ocorre uma tênue diminuição na intensidade dos picos difratados, o que pode estar associado à perda de cristalinidade das amostras em decorrência do aumento do tempo de moagem e das deformações sofridas. Utilizando-se os métodos de Williamson-Hall (ajuste linear) e Scherrer (referente ao plano (101)) para a determinação do tamanho dos cristalitos, obtiveram-se os resultados expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Tamanho de cristalito calculado para as amostras processadas via MAE em comparação com a amostra padrão de ZnO, antes do processamento.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	
	Williamson-Hall	Scherrer
ZnO P	110	50
Z1	97	14
Z2	52	13
Z3	37	12
Z4	35	12
Z5	35	12

Fonte: Próprio Autor

Como pode ser visualizado na Tabela 6, os valores calculados por Williamson-Hall (W-H) se diferem muito daqueles obtidos com base em Scherrer. Não há um consenso na comunidade científica de qual método é mais adequado para o cálculo; todavia, vale ressaltar que ambos os métodos apontaram para uma evidente diminuição do tamanho de cristalito. Tomando-se como base os resultados obtidos por W-H, ao levar em consideração que este método apresenta cálculos matemáticos mais abrangentes, os resultados apontam que o aumento do tempo de moagem foi acompanhado pela diminuição do tamanho de cristalito, até que para tempos posteriores a 3 horas não foram observadas diferenças significativas. Os resultados apresentam evidências a provável obtenção da escala nanométrica dos pós processados.

A Figura 62 ilustra a comparação dos difratogramas das amostras de óxido de zinco após o processo de lixívia. Analisando-se a Figura 62, ao se comparar as amostras processadas com o ZnO padrão, percebe-se que os demais difratogramas não mais apresentaram os picos correspondentes a este óxido. Todas as composições lixiviadas, com exceção da composição Z4L, foram identificadas como oxalato de zinco hidratado ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conforme ficha de identificação PDF 2003 #25-1029. Este fato evidencia que, durante o processo de lixívia, houve a interação entre o óxido lixiviado e ácido lixivante,

gerando a formação do composto identificado. Para a amostra Z4L, os picos tiveram baixa intensidade, apresentando possibilidades de formação de um composto intermediário, com os respectivos picos difratados mostrando correspondências com o oxalato de zinco (ZnC_2O_4 – Ficha PDF 2003 #37-718) e o oxalato de zinco hidratado.

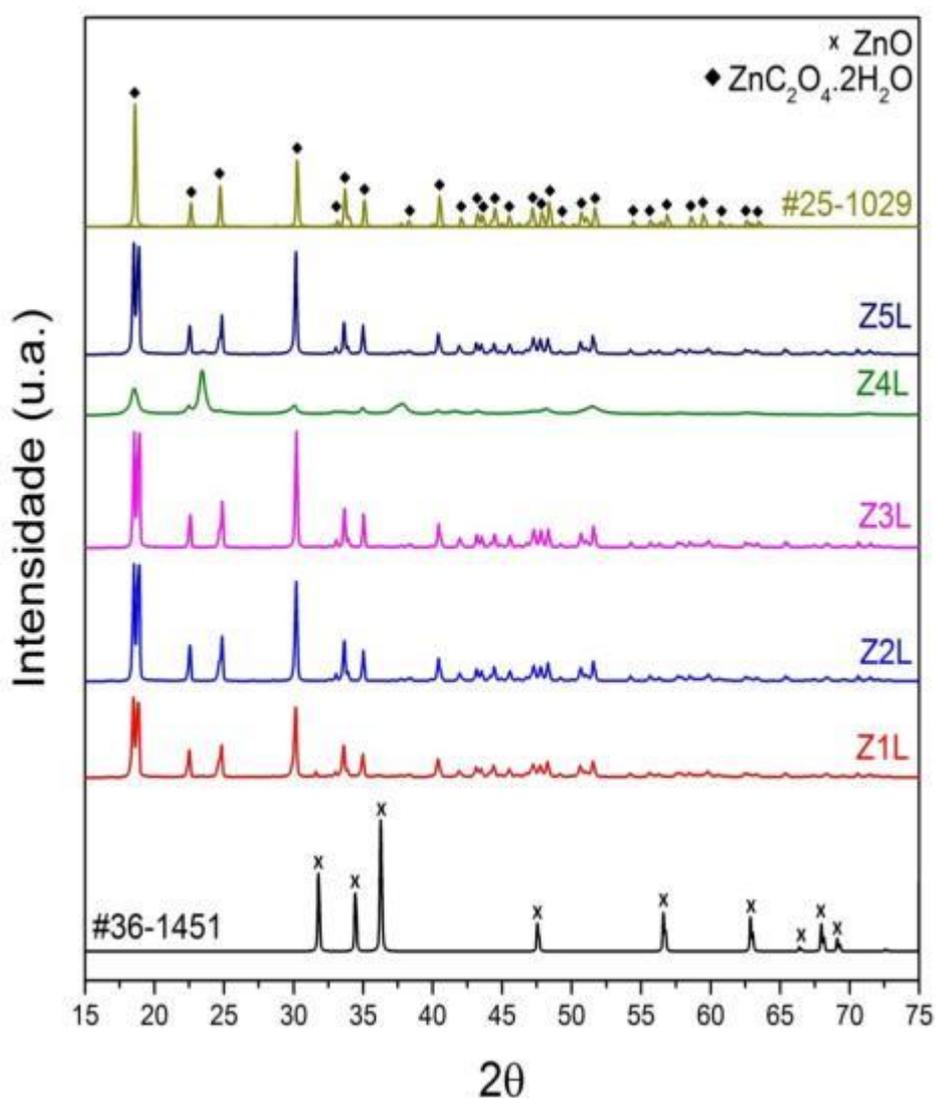


Figura 62 - Difratoformas das amostras correspondentes ao óxido de zinco padrão e demais amostras processadas por MAE nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas e lixiviadas em ácido oxálico.

Fonte: Próprio Autor.

Visando identificar os grupos orgânicos presentes para corroborar as informações deduzidas através dos difratogramas apresentados, foi realizada novamente a espectrometria no infravermelho por Transformada de Fourier nas amostras após lixívia. A Figura 63 apresenta as curvas espectrais obtidas por FTIR, referente ao óxido de zinco comercial (ZnO P) e ZnO processado via MAE e submetido ao processo de lixiviação ácida.

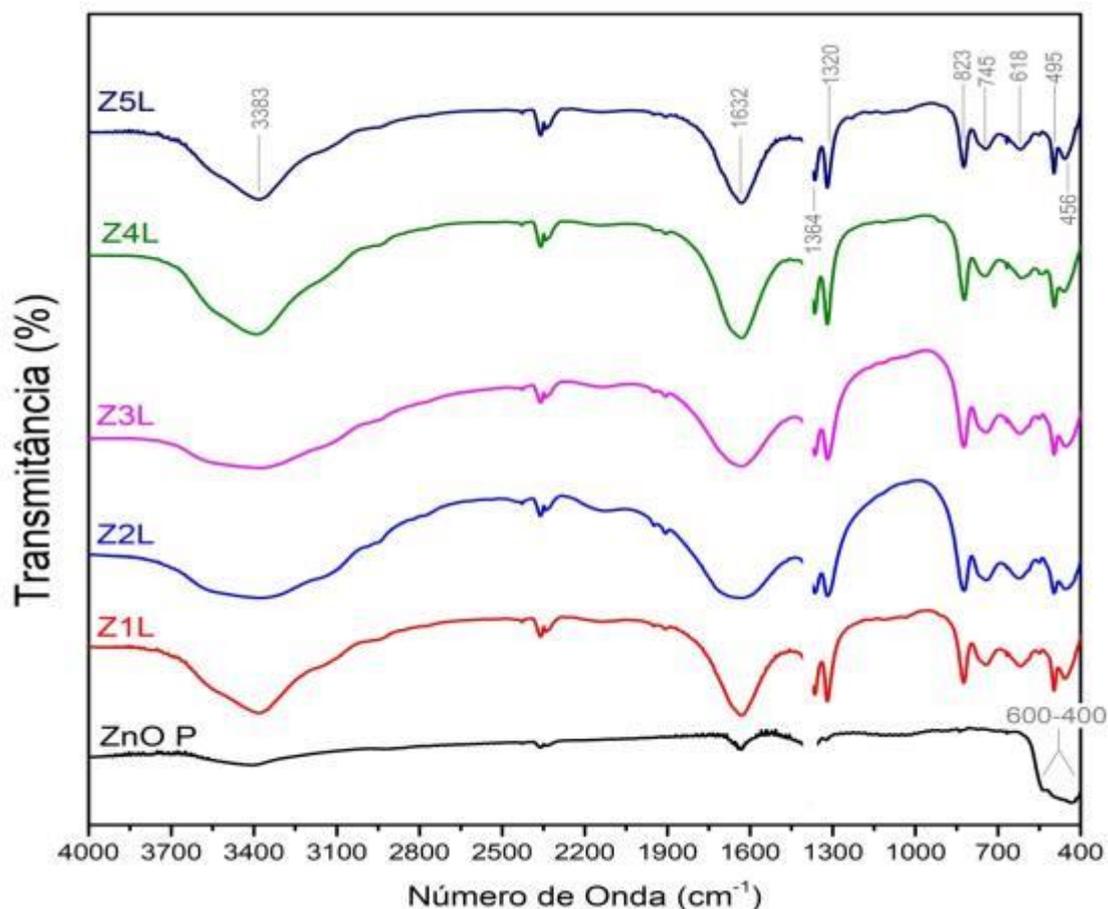


Figura 63 - Espectro de transmitância no Infravermelho referente às amostras de ZnO puro comparado com as amostras processadas por MAE nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 horas. Nota: foi removido das curvas espectrais o pico resultante de uma contaminação instrumental.

Fonte: Próprio Autor.

Observa-se na Figura 63, para o ZnOP, a banda característica da ligação Zn-O entre 600 e 400 cm^{-1} . No entanto, para ZnO submetido à moagem e lixívia, percebe-se o aparecimento de diversas bandas, as quais foram identificadas e relacionadas com os prováveis grupos químicos responsáveis por tais interações, segundo os espectros de FTIR disponíveis na literatura para o oxalato de zinco hidratado (Tabela 7) (COOPER, 2015; GEORGETA et al., 2015; WLADIMIRSKY et al., 2011). Pelas curvas espectrais pode-se perceber que, apesar de a amostra Z4L ter apresentado picos diferenciados das demais nos difratogramas, segundo a técnica de infravermelho esta apresenta os mesmos grupos químicos das demais, confirmando assim a presença de interações do grupo oxalato com o óxido de zinco utilizado.

Tabela 7 - Relação das bandas observadas nos espectros de infravermelho para as amostras processadas via MAE e lixiviadas em ácido oxálico e as respectivas atribuições.

Valor Observado (cm ⁻¹) ^a	Atribuição ^b
3383	ν (OH) : H ₂ O
1632	ν_{as} (CO)
1364	ν_s (CO) + ν_s (CC)
1320	ν_s (CO) + δ (OCO)
823	ν_s (CC) + δ (OCO)
745 e 618	ρ (H ₂ O)
495 e 456	δ_{Anel}

em que: ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_s = estiramento simétrico, δ = deformação angular, ρ = rotação (*rocking*)

Fonte: Próprio Autor

Os resultados obtidos pela análise de fluorescência de raios X encontram-se descritos na Tabela 8. Foram escolhidas as amostras processadas por 2 e 4 horas. Verifica-se que, ao comparar as amostras lixiviadas, para ambos os tempos de processamento, ocorreu um acréscimo dos valores percentuais dos demais compostos presentes. Este fato pode ser explicado, no entanto, ao se observar os valores percentuais do ZnO. Após a lixívia ácida ocorreu um decréscimo do percentual deste óxido nas amostras, o que pode sugerir dois acontecimentos: primeiro, a solubilização de uma pequena parcela do óxido de zinco no ácido utilizado, fazendo com que o mesmo fosse eliminado juntamente com as etapas realizadas; em segundo, pode ter ocorrido também que algumas partículas de ZnO não conseguiram decantar com o processo de centrifugação, sendo também eliminadas juntamente com a água de lavagem e/ou ácidos de processamento. Levando isto em consideração, avalia-se que a lixívia realizada não removeu de fato todos os contaminantes, e a mudança na coloração (retornando ao branco) apenas se deu devido à formação do oxalato de zinco hidratado.

Tabela 8 - Determinações dos compostos presentes nas amostras através da fluorescência de raios X.

Determinações (%)	Amostra			
	Z2	Z2L	Z4	Z4L
Al ₂ O ₃	0,16	0,39	0,6	0,32
SiO ₂	0,15	0,23	0,14	0,28
Fe ₂ O ₃	1,38	1,85	2,27	2,57
ZnO	98,30	97,53	97,00	96,80

Fonte: Próprio autor.

Percebe-se ainda, pela Tabela 8, a presença de outros óxidos contaminantes (Al₂O₃ e SiO₂), cuja presença pode ser explicada pela contaminação do frasco de moagem, visto que trabalhos anteriores foram desenvolvidos com essas matérias-primas utilizando os mesmos meios. O aumento dos percentuais destes óxidos quando se compara as amostras antes e após

lixívia também pode ser explicado pelos mesmos fatores relativos ao aumento do percentual de ferro.

Para as discussões referentes às análises realizadas via MEV tomou-se como base o trabalho anterior realizado dentro do mesmo grupo de pesquisa por Dias (2015). Segundo o autor, o ZnO utilizado como precursor para a MAE consiste de partículas majoritariamente em escala submicrométrica (entre 100 e 300 nm); porém, apresenta minorias entre 300 e 600 nm e inclusive uma parcela diminuta em escala nanométrica (menor que 100 nm), conforme pode ser visualizado na Figura 63.

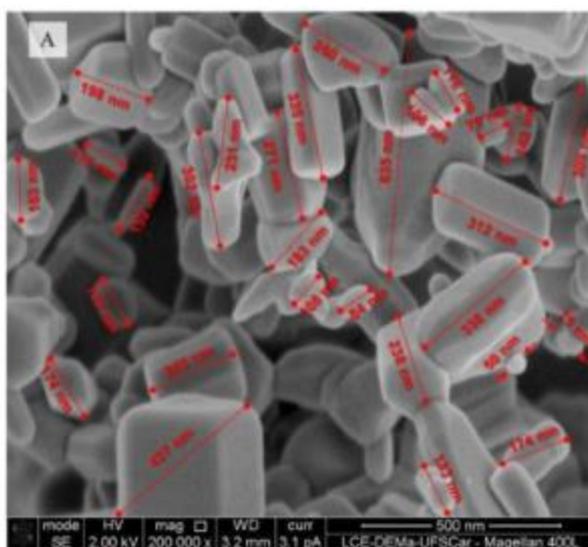


Figura 64 - MEV para o ZnO precursor com magnificação de 200.000x.

Fonte: DIAS (2015, p. 57).

As análises de MEV foram realizadas para as amostras Z2, Z2L, Z5, Z5L e Z1LT600-900/1000. Para a amostra Z2, as magnificações de cinquenta mil vezes e quatrocentas mil vezes estão apresentadas nas Figuras 64 A e B. Percebe-se, em ambas magnificações, uma ampla distribuição do tamanho das partículas. Nota-se também a presença de aglomerados, apesar dos métodos de desaglomeração adotados. Partindo-se da imagem com magnificação de quatrocentas mil vezes, que corresponde à maior atingida pelo equipamento, nota-se que esta ainda não apresenta uma nitidez e clareza suficiente para análise dos tamanhos das partículas.

Para se adquirir uma melhor percepção com relação aos tamanhos de partícula alcançados, calculou-se, para uma pequena parcela da Figura 65, o tamanho das menores partículas presentes na mesma (em amarelo), assim como o tamanho de alguns aglomerados existentes (em vermelho). Estão apresentados os histogramas referentes aos valores

estimados, em que para as menores partículas detectáveis obteve-se uma média de 27 ± 3 nm. Os aglomerados apresentam-se bastante variados, com uma grande parte também enquadrado na escala nanométrica. Pode-se dizer, dessa forma, comparando-se com o apresentado por Dias (2015) para o óxido precursor, que a MAE empregada neste trabalho proporcionou a diminuição do tamanho de partículas para escala nanométrica.

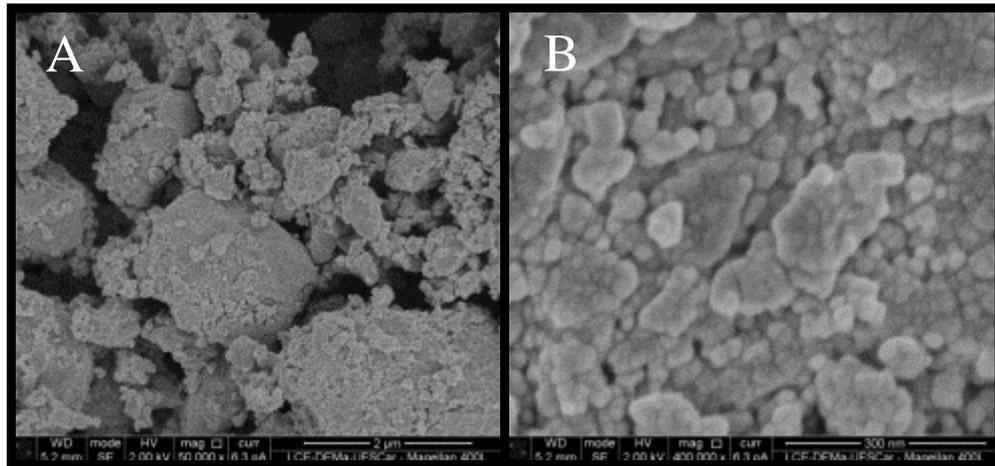


Figura 65 - MEV da amostra Z2 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.
Fonte: Próprio Autor.

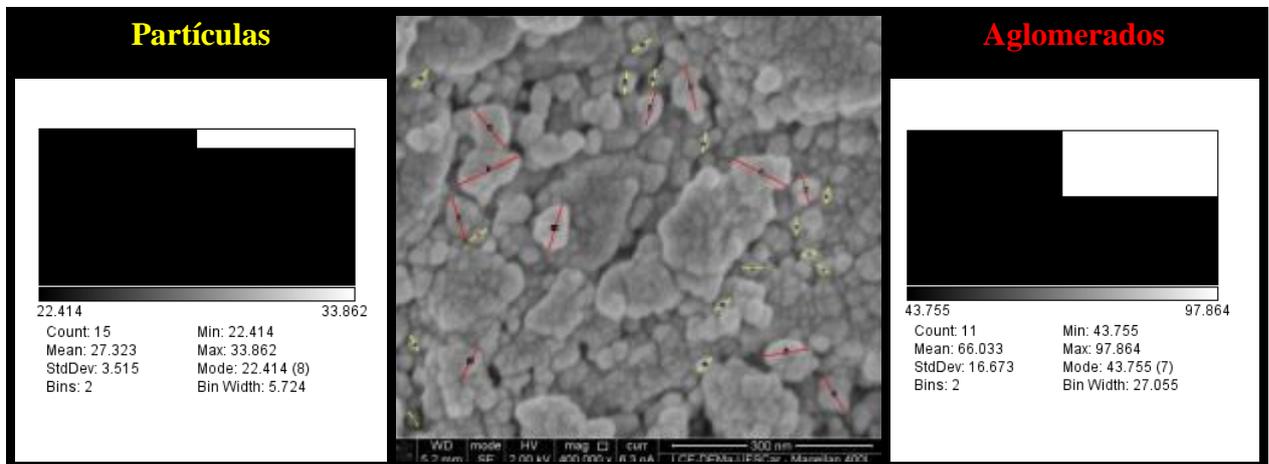


Figura 66 - Avaliação do tamanho de partículas e aglomerados presentes na amostra Z2 utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.
Fonte: Próprio Autor.

Com relação à presença dos elementos constituintes, foi realizada a microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) juntamente com o mapeamento por elemento, cujos resultados estão apresentados na Figura 66. Foi escolhida a magnificação de cinco mil vezes para uma visualização mais ampla da distribuição dos elementos presentes. Foi detectada a presença de ferro, ainda que minoritária para essa região. De acordo com o mapeamento, pode-se visualizar a distribuição homogênea dos elementos. Com relação ao

elemento ferro, vale ressaltar que houve um pico característico relacionado a esse elemento, mas, no entanto, os pontos dispersos no mapeamento podem estar apresentados em conjunto com ruídos de outros elementos semelhantes à sua detecção. Ainda assim, é confirmada a presença deste elemento de uma maneira dispersa pela região analisada.

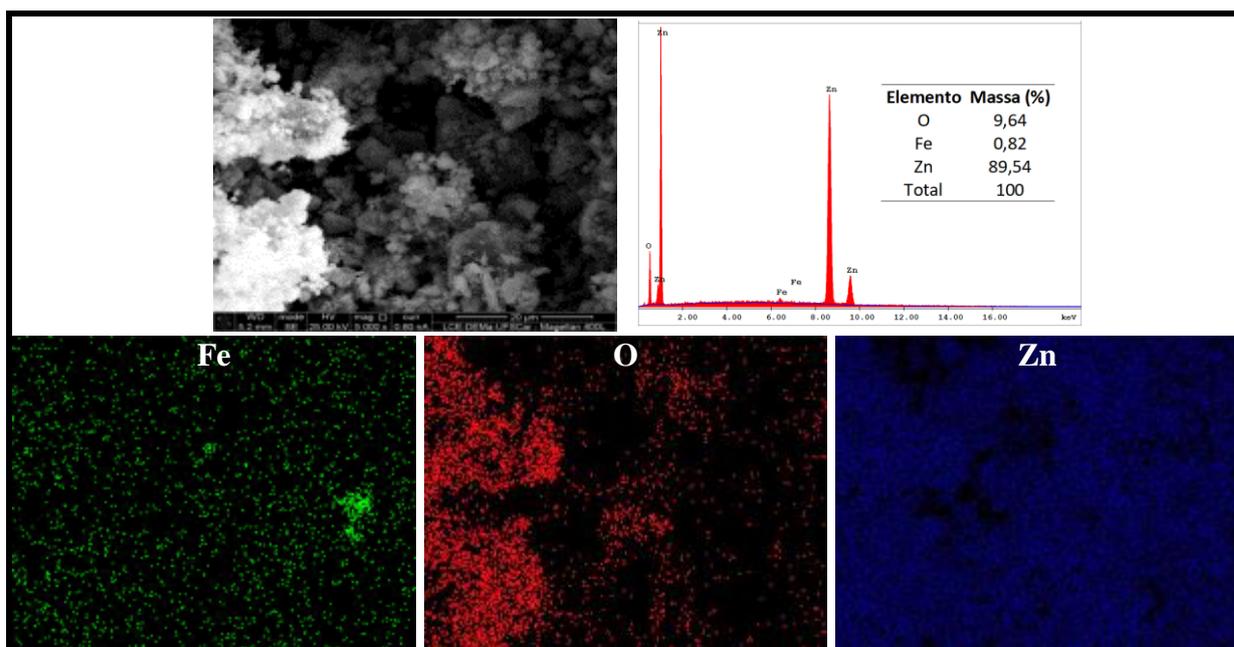


Figura 67 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z2 sob a magnificação de 5.000x. Fonte: Próprio Autor.

Foram realizadas análises semelhantes para a amostra Z2L, a fim de verificar quais as alterações causadas pela lixívia ácida realizada. Não foi possível atingir a magnificação de quatrocentas mil vezes, uma vez que a de cinquenta mil vezes foi suficiente para a visualização das partículas, conforme segue apresentado na Figura 67. Tem-se apresentada ainda nesta figura, os tamanhos das partículas presentes na área selecionada, correspondendo a aproximadamente $1,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Ao comparar este resultado com a amostra correspondente anterior à lixívia (Z2), percebe-se um intenso crescimento dos tamanhos de partículas, antes em escala nanométrica e, agora, em escala micrométrica. Este aumento pode estar relacionado à formação dos cristais de oxalato de zinco, previamente relatado.

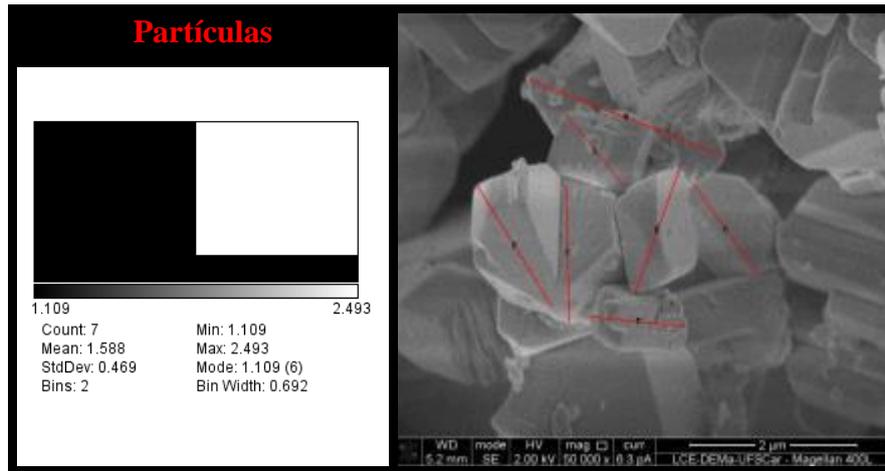


Figura 68 - Avaliação do tamanho de partículas referentes à amostra Z2L, utilizando a magnificação de 50.000x para as determinações.

Fonte: Próprio Autor.

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) juntamente com o mapeamento por elemento para a amostra Z2L está apresentada na Figura 68. Percebe-se, da mesma forma que para a amostra Z2, a detecção do ferro ainda presente na amostra. Este resultado, juntamente com as composições determinadas pela técnica de fluorescência de raios X leva à hipótese de que a lixívia realizada, além de promover a reação para formação do oxalato de zinco, ainda não foi efetiva para a remoção do ferro contaminante.

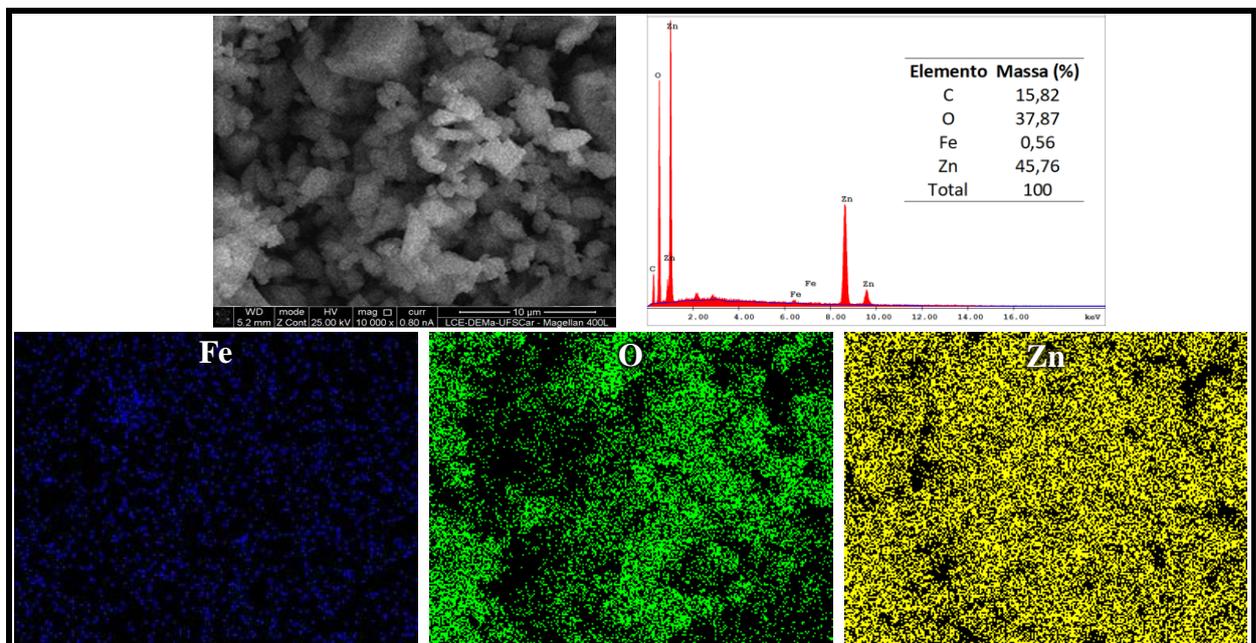


Figura 69 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z2L sob a magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

A fim de avaliar a evolução do tempo da MAE, foram realizadas as análises para a amostra Z5. As magnificações de cinquenta mil vezes e quatrocentas mil vezes estão apresentadas nas Figuras 69 A e B. Percebe-se, da mesma forma que para a amostra Z2, a presença de aglomerados e uma distribuição heterogênea dos tamanhos de partículas. Na Figura 70 encontra-se a análise realizada para que se possa ter uma maior clareza com relação aos tamanhos de partículas. Percebe-se que, ao analisar as menores partículas bem definidas (em amarelo), a média apresenta-se semelhante à amostra Z2, correspondendo a aproximadamente 24 ± 5 nm. No entanto, é notável a presença de partículas menores cujo tamanhos não foram determinados devido à limitação referente à magnificação do equipamento utilizado.

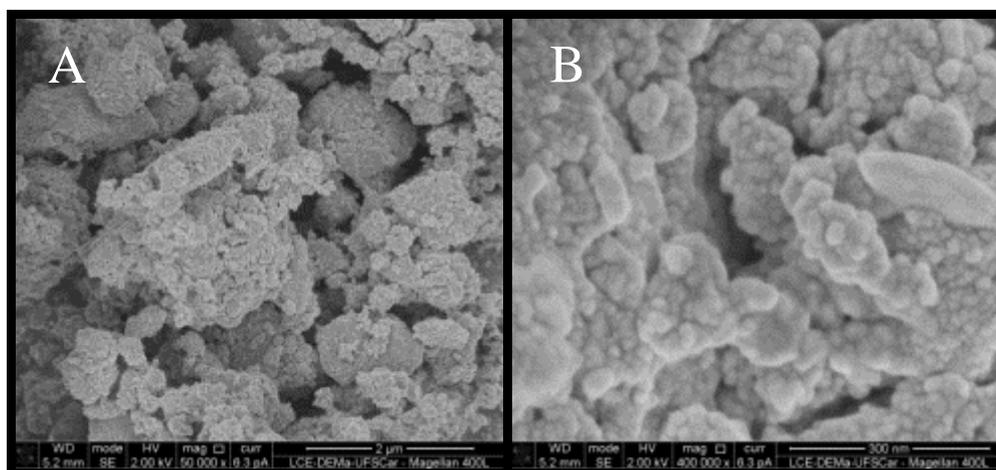


Figura 70 - MEV da amostra Z5 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.
Fonte: Próprio Autor.

Ao comparar a Figura 64 B com a Figura 69 B, é evidente a mudança com relação ao tamanho de partícula. Para 5 horas de processamento via MAE, foi possível obter uma maior redução do tamanho das partículas do que para 2 horas. Da mesma maneira, comparando-se as duas regiões selecionadas para as amostras Z2 e Z5, tem-se para esta uma maior presença de aglomerados, o que pode estar relacionada à maior diminuição das partículas, com conseqüente aumento da área de contato entre as mesmas, favorecendo o surgimento de forças de atração. Calculando-se os menores aglomerados encontrados, percebe-se que estes encontram-se na média de 60 ± 11 nm.

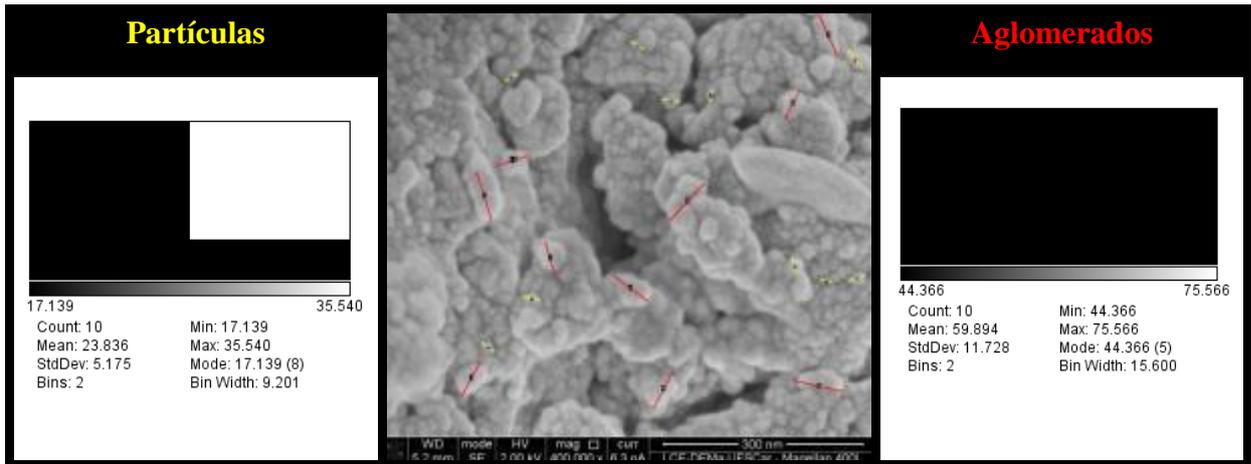


Figura 71 - Avaliação do tamanho de partículas e aglomerados presentes na amostra Z5 utilizando a magnificação de 400.000x para as determinações.

Fonte: Próprio Autor.

Com relação à presença dos elementos constituintes, a microanálise por EDS, juntamente com o mapeamento por elemento para a amostra Z5 está apresentada na Figura 71. Assim como para as amostras anteriores, foi detectada também a presença de ferro. Com o mapeamento, percebe-se que o elemento ferro encontra-se disperso por toda a região analisada.

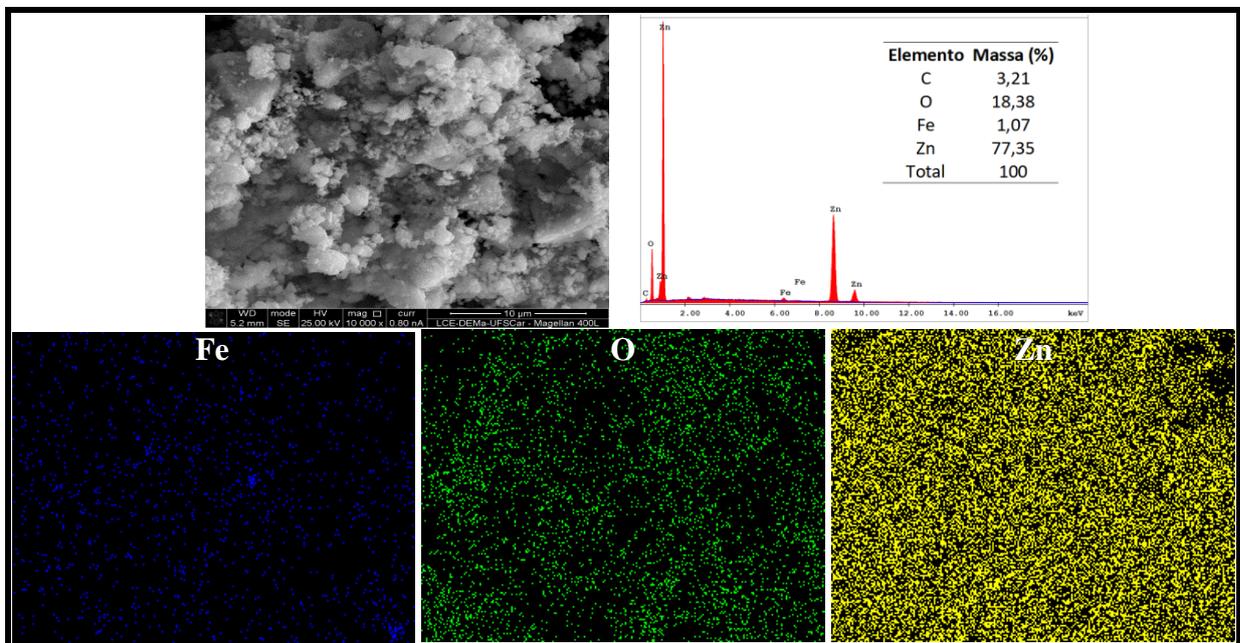


Figura 72 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z5 sob a magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

Para a amostra processada por 5 horas e lixiviada, a magnificação de cinquenta mil vezes, juntamente com a representação do tamanho das partículas na região analisada, está

apresentada na Figura 73. Na região selecionada, foi possível distinguir propriamente duas partículas, cujos tamanhos estão representados também na Figura 73, correspondendo a aproximadamente 2 μm . Novamente, quando comparado à mesma amostra anteriormente à lixívia, nota-se o crescimento exacerbado das partículas, que passaram novamente de escala nanométrica para micrométrica.

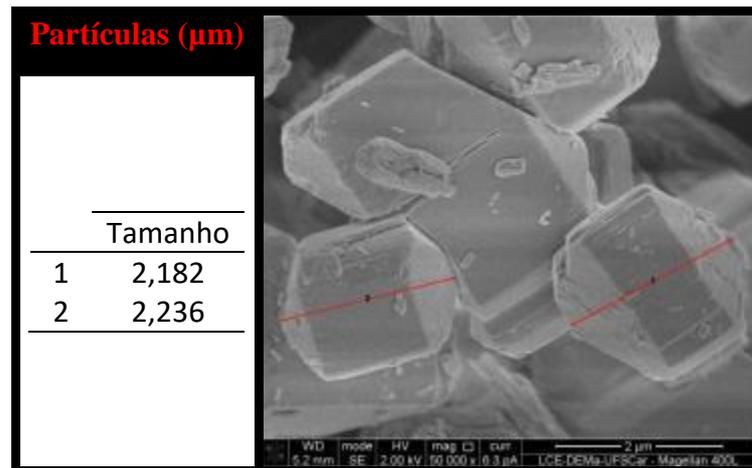


Figura 73 - Avaliação do tamanho de partículas referentes à amostra Z5L, utilizando a magnificação de 50.000x para as determinações.

Fonte: Próprio Autor.

Com relação aos elementos presentes, nota-se também, segundo a Figura 74, que mesmo depois do processo de lixívia ainda há presença de ferro na região selecionada. Da mesma forma que para os apresentados anteriormente, pelo mapeamento pode-se perceber que há uma dispersão homogênea do elemento ferro sob a região analisada.

A amostra Z1LT600/900/1000 foi selecionada para o estudo do resultado do tratamento térmico, cujas magnificações em cinquenta e em quatrocentas mil vezes estão expressas na Figura 75. Percebe-se, para esta temperatura, a mudança na morfologia das partículas, que se apresentam no início do processo de sinterização. Nas Figuras 75 – A e B percebe-se o arredondamento das partículas e início da formação do pescoço.

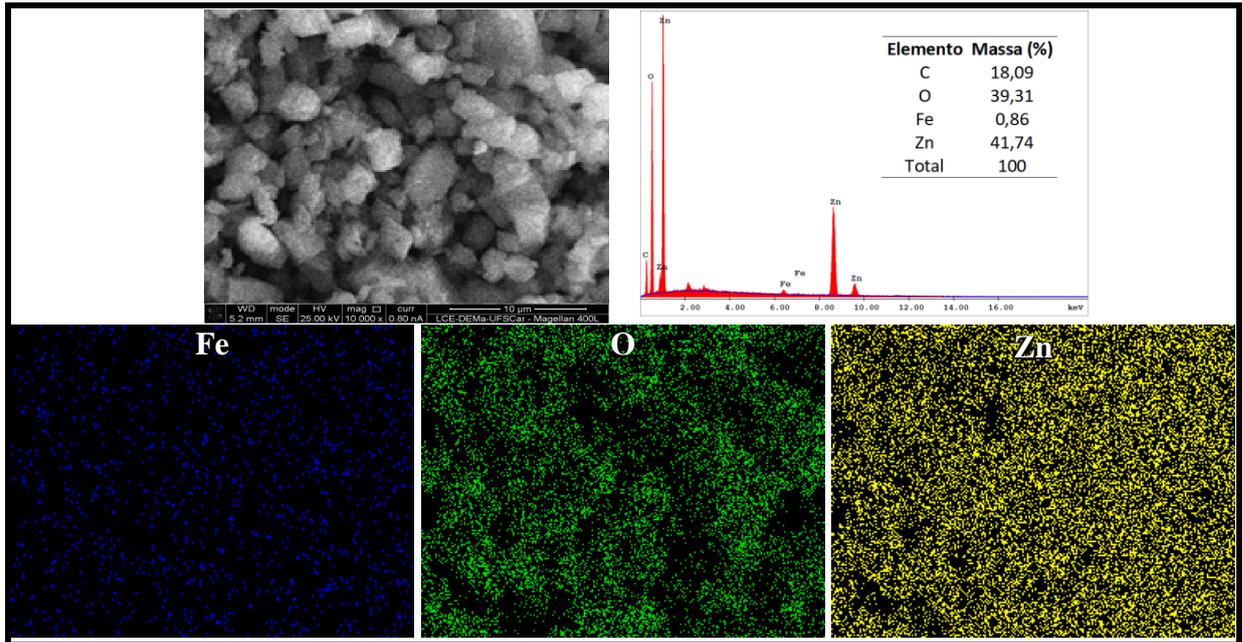


Figura 74 - Microanálise por EDS e mapeamento por elemento para a amostra Z5L sob a magnificação de 10.000x.
Fonte: Próprio Autor.

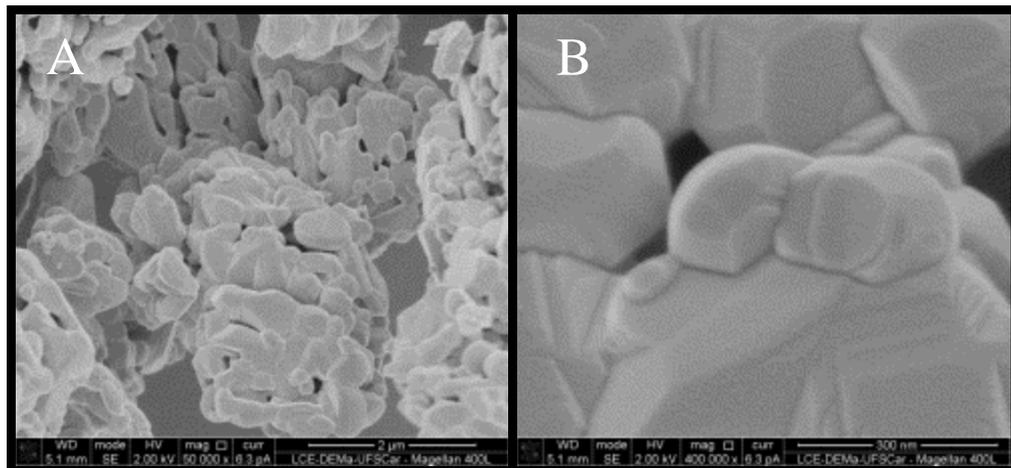


Figura 75 - MEV da amostra ZILT600/900/1000 em diferentes magnificações. A – 50.000x. B – 400.000x.
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 76 ilustra a análise do tamanho das partículas presentes na região selecionada para a magnitude de cinquenta mil vezes. Percebe-se que para esta amostra, de acordo com a área analisada, as partículas apresentam tamanhos em escala submicrométrica e micrométrica, variando desde tamanhos aproximados de 0,1 até 0,9 μm .

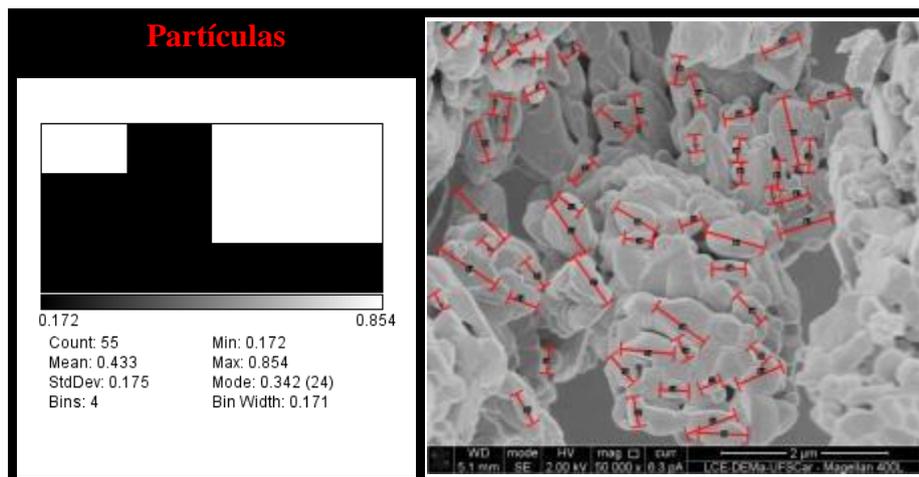


Figura 76 - Avaliação do tamanho de partículas referentes à amostra Z1LT600/900/1000, utilizando a magnificação de 50.000x.

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com o analisado, percebe-se que, de uma maneira geral, as partículas de ZnO que inicialmente se apresentavam em escala submicrométrica e micrométrica, ao serem processadas via MAE tiveram seus tamanhos reduzidos a escala nanométrica. No entanto, devido à limitação da técnica utilizada, não foi possível uma análise detalhada da distribuição dos tamanhos de partículas para as amostras Z2 e Z5. Como foi apresentado, a magnificação de quatrocentas mil vezes não permitiu observar as partículas com nitidez, mas, todavia, permitiu obter uma percepção com relação à escala obtida.

Para ambas as amostras, a lixívia realizada acarretou no aumento dos tamanhos de partículas para escala micrométrica, devido à formação dos cristais de oxalato de zinco. O tratamento térmico levou à eliminação do oxalato de zinco formado; no entanto, após o mesmo, as partículas tiveram seu tamanho de partícula diminuído quando comparadas às amostras lixiviadas, mas aumentadas quando comparadas às amostras processadas via MAE anterior à lixívia. Dessa maneira, com o tratamento térmico, as partículas resultantes apresentaram-se em escala semelhante ou superior àquela apresentada pelo óxido precursor.

Com relação aos elementos presentes nas amostras, para todas as regiões analisadas foi detectada a presença de ferro. As amostras que passaram pelo processo de lixívia não se apresentaram livres deste elemento. Os mapeamentos realizados mostraram que o ferro está disperso de maneira homogênea pelas regiões e não apenas concentrado em uma região específica, o que pode indicar a incorporação deste elemento na estrutura do óxido de zinco. Analisando-se a Figura 77 a seguir, tem-se mais um indício para que esta hipótese possa ser considerada. Foi obtida, sob a magnificação de cinquenta mil vezes com uma boa visualização

das partículas, a imagem no modo de elétrons retroespalhados, sob a qual foi realizada a microanálise por EDS.

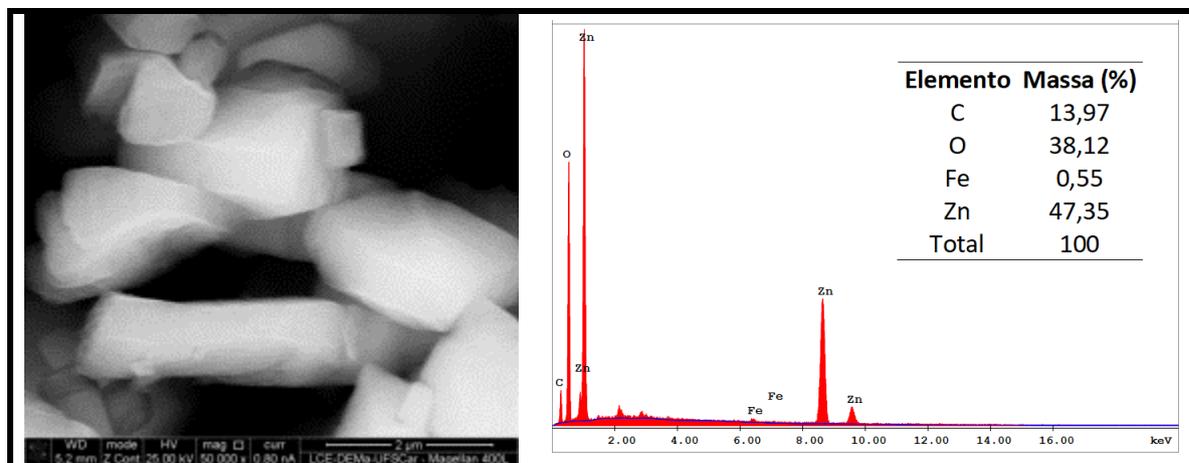


Figura 77 - MEV no modo BSE juntamente com a microanálise por EDS para a amostra Z2L na magnificação de 50.000x.

Fonte: Próprio Autor.

Percebe-se, segundo a imagem à esquerda na Figura 77, que não há diferenciação em relação ao contraste apresentado em função do número atômico dos elementos. Ainda assim, para esta região mais específica, também é detectada a presença de ferro. Uma vez detectada sua presença sem a diferenciação de partículas específicas constituintes majoritariamente por este material, leva-se a se ponderar que o mesmo possa ter sido incorporado nas partículas de ZnO.³

5.4 Ensaios Fotocatalíticos

5.4.1 Sistema $TiO_2:WO_3$

Os gráficos apresentados a seguir demonstram as curvas de degradação da Rodamina B construídas para as amostras submetidas à radiação UV-C. Na Figura 78 tem-se a curva de degradação das amostras do sistema $TiO_2:WO_3$ apenas processadas pela MAE, na ausência de processo de lixiviação. De acordo com a Figura 78, não houve variação significativa dentre os valores de degradação, enquadrando-se todos em valores entre 0 e 10%, sendo esta a mesma

³ O percentual de carbono presente em algumas análises não foi levado em consideração para as discussões por ser advindo do suporte condutor utilizado para a disposição da amostra.

faixa que se encontra o branco, podendo justificar que, nestes casos, uma parte da degradação ocorrente foi devido à fotólise direta do corante ao ser submetido à radiação luminosa UV-C. Estes valores, se comparado com a curva de degradação apresentada pelo TiO_2 padrão tornam-se insignificantes, visto que o mesmo, com 30 minutos de ensaio já havia degradado mais que 80% do corante, e com 60 minutos de ensaio a degradação já havia atingido seu platô máximo, aproximadamente 90% de degradação.

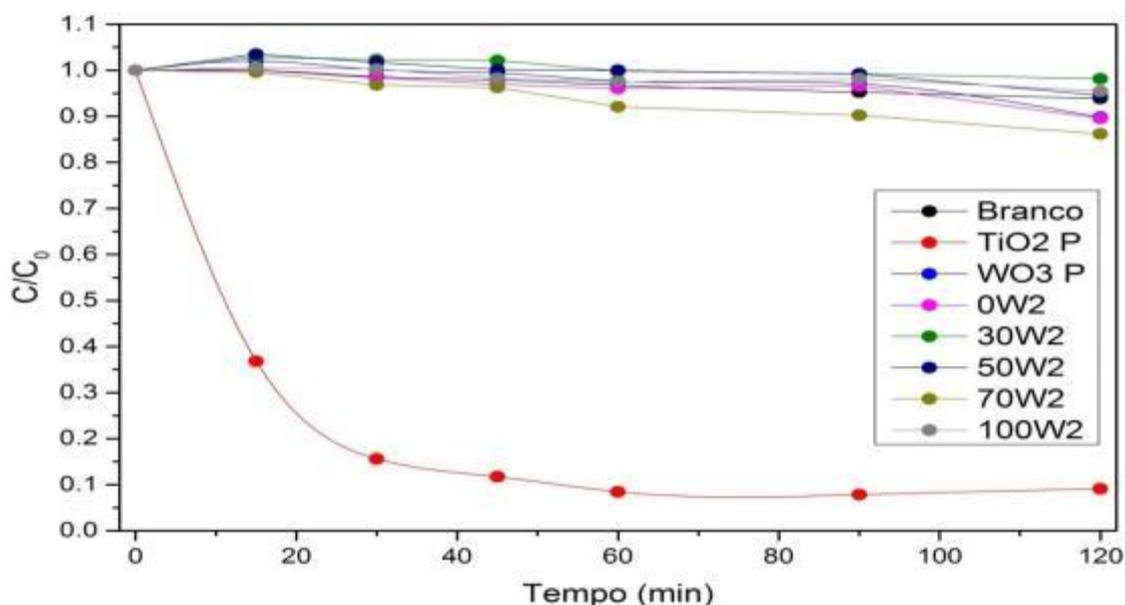


Figura 78 - Curvas de Fotodegradação para as amostras processadas a seco via MAE por 2 horas para os óxidos de titânio e tungstênio, e suas respectivas misturas mássicas e padrão de comparação.

Fonte: Próprio Autor.

Esta ausência de atividade fotocatalítica após o processamento adotado pode ser explicada pela contaminação do ferro proveniente da moagem, pela queda de cristalinidade, e demais interferentes do processo. No que concerne ao WO_3 P, ou seja, o óxido de tungstênio puro comercial usado como matéria prima para os procedimentos, este apresenta (mesmo que sem o processamento por MAE) reduzida atividade fotocatalítica, fato este que pode ser justificado devido à sua baixa área superficial e alta taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos quando puro, além da menor E_g e do potencial de oxiredução quando comparado aos potenciais das moléculas adsorvidas. Neste caso, não se pode diferenciar quaisquer efeitos causados à atividade fotocatalítica do TiO_2 devido à adição do WO_3 , visto que nenhum grupo amostral apresentou diferenciação para possível análise.

Visando recuperar o potencial fotocatalítico degradado pela contaminação do ferro, foram realizadas as lixívia ácidas em ácido clorídrico e oxálico, que, conforme descrito anteriormente, apesar de removerem certa quantidade do ferro presente no material, não

foram satisfatórios na total remoção do mesmo. Para melhor comparar as atividades fotocatalíticas das composições estudadas, foi elaborado um gráfico representando os percentuais de degradação para cada amostra (Figura 79), no entanto, as curvas de degradação específicas para cada ensaio encontram-se no Apêndice A.

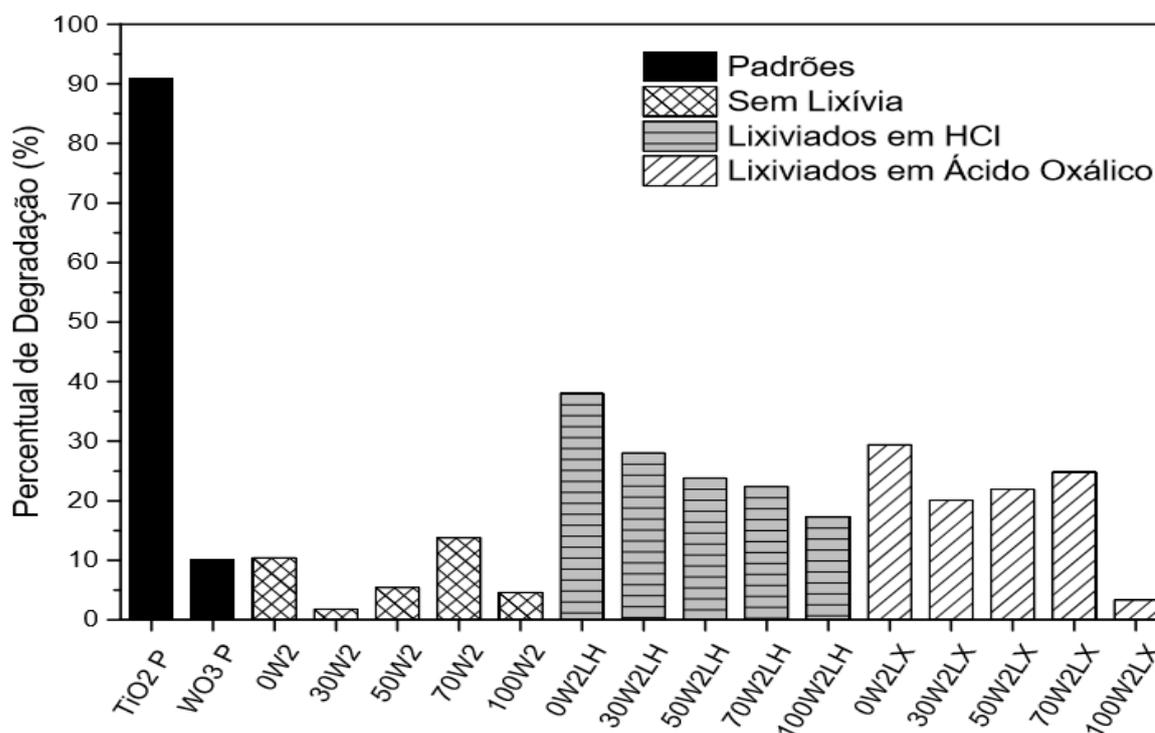


Figura 79 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 2 horas para os óxidos de titânio e tungstênio e suas respectivas misturas mássicas, e posteriormente submetidas ao processo de lixívia em Ácido Clorídrico e Ácido Oxálico. São apresentados também os padrões de comparação.

Fonte: Próprio Autor

Nota-se que, segundo a Figura 79, para ambos os processos de lixívia houve uma sutil melhora com relação aos óxidos não submetidos à lixívia; no entanto, ainda em termos comparativos ao TiO₂ padrão, os valores obtidos são muito inferiores. Dentre os dados amostrais apresentados, para os casos submetidos à lixívia, o grupo amostral que apresentou, apesar de ainda longe do desempenho buscado, o melhor resultado dentre os óxidos processados foi o 0W2LH E 0W2LX, ambos correspondentes ao óxido de titânia puro processado via MAE por 2 horas. Percebe-se também uma tendência de que as menores atividades fotocatalíticas estão associadas ao WO₃ puro, e as demais composições encontram-se em faixas intermediárias entre este e o TiO₂ puro. Nota-se ainda para a lixívia em HCl uma tendência em diminuir a atividade fotocatalítica de acordo em função do aumento de WO₃ adicionada. Já em ácido oxálico, para as amostras entre 30 e 70% de teor de WO₃, conforme

este teor é aumentado, aumenta-se também a atividade fotocatalítica, o que pode indicar uma menor reatividade do ácido oxálico com o óxido de titânio.

Ensaio de fotocatalise com as amostras processadas via MAE por 8 horas foram realizados. Os óxidos foram processados por 2, 4, 6 e 8 horas, mas as amostras processadas por 2 horas já se mostraram ineficientes fotocataliticamente, desta forma, foi escolhido o tempo de 8 horas a fim de se verificar os extremos do processamento. No entanto, as amostras apresentaram-se também sem atividade fotocatalítica, como pode ser observado no gráfico de percentual de degradação que segue na Figura 80.

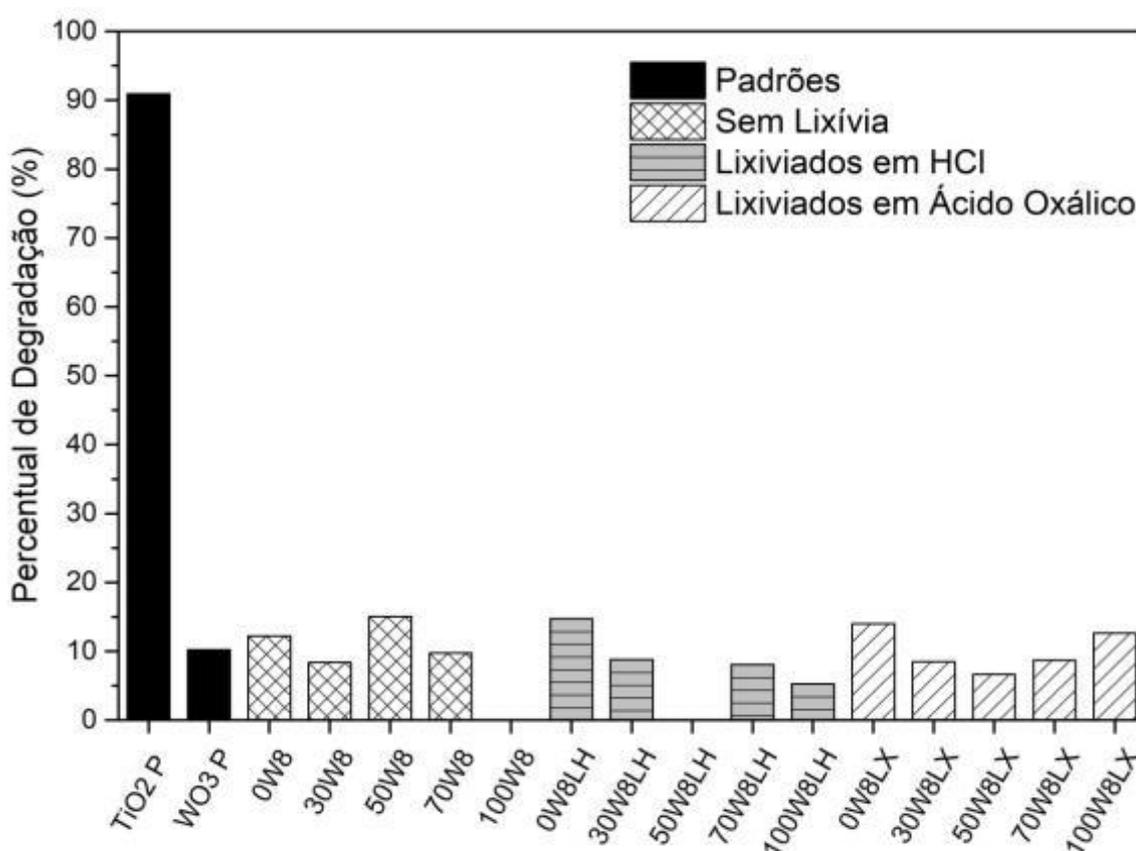


Figura 80 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 8 horas para os óxidos de titânio e tungstênio e suas respectivas misturas mássicas, e posteriormente submetidas ao processo de lixívia em Ácido Clorídrico e Ácido Oxálico. São apresentados também os padrões de comparação.

Fonte: Próprio Autor.

Percebe-se, segundo a Figura 80, o mesmo padrão de degradação apresentado pelas amostras processadas por 2 horas, cujo potencial de degradação pode ser considerado resultante apenas da fotólise direta do composto orgânico submetido à radiação UV-C, não apresentando potencial fotocatalítico qualquer. De maneira geral, tomando-se como referência o potencial de fotodegradação do TiO₂ padrão, as amostras processadas via MAE por 2 ou 8

horas, assim como àquelas submetidas ao processo de lixívia, apresentaram percentuais de degradação da mesma região da amostra sem a presença de fotocatalisador, indicando ausência de atividade fotocatalítica. No entanto, a lixívia apresentou leve melhoria nas amostras processadas por 2 horas, o que não ocorreu nas amostras processadas por 8 horas. Este fato evidencia que, para este tempo de moagem (8 horas), os impactos do processamento na atividade fotocatalítica foram mais destrutivos, podendo ser explicado pela total transformação da anatase em rutilo, conforme os difratogramas apresentados. Ainda, pode-se considerar como fator impactante o aumento na contaminação, segundo análises químicas.

As amostras 30W8LH E 50W8LH apresentam-se nulas na Figura 80 e isto é devido ao um aumento da concentração do corante ao decorrer do tempo, de modo que a “degradação” do corante estaria no quadrante negativo do gráfico. Este fato pode estar associado à dessorção do mesmo conforme ocorria a agitação do processo e a incidência de energia luminosa, visto que, logo no tempo 0 a absorbância espectral para ambas as amostras foi inferior às demais, evidenciando que durante o repouso de 24 horas no escuro ocorreu adsorção da Rh-B na superfície do catalisador. As curvas de degradação específicas para as amostras processadas por 8 horas encontram-se no Apêndice B.

Faleiros (2016) também avaliou a atividade fotocatalítica de misturas mássicas de TiO_2 e WO_3 processadas via MAE utilizando, no entanto, moinho planetário *Fritsch Pulverisette 4*, com relação bola:material de 35:1 em meios de moagem de zircônia. As proporções mássicas dos óxidos corresponderam à mesma utilizada neste trabalho: 0:100, 30:70, 50:50, 70:30, 100:0, bem como os tempos de moagem de 0, 2, 4 e 8 horas. O tempo de 0 horas corresponde apenas às amostras passadas em almofariz e pistilo. No entanto o TiO_2 utilizado foi o 99,9% de pureza da *Hombitan®*, diferentemente do utilizado neste trabalho, possuindo área superficial de $8,4281 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade real $5,1159 \text{ g/cm}^3$. A Figura 81 a seguir apresenta os resultados obtidos para os percentuais de degradação alcançados pelo autor.

A princípio, destaca-se que as amostras sem moagem (sufixo 0) apresentaram ordem crescente de atividade fotocatalítica de acordo com o aumento do percentual de titânia e que, ainda, estas amostras apresentaram os melhores teores de degradação de maneira geral. Os resultados apresentaram um desvio padrão elevado, o que dificulta uma interpretação mais detalhada. O autor constatou que a perda da atividade fotocatalítica, ao processar as amostras via MAE, mais especificamente em 2 e 4 horas, deve-se à formação de aglomerados. Para as amostras processadas durante 8 horas, no entanto, nota-se um aumento do percentual de degradação, estando este fato relacionado com a diminuição mais efetiva do tamanho médio de partículas com o aumento significativo do tempo de moagem. Todavia, esta melhora ainda

não foi suficiente para superar os valores obtidos pelos pós precursores. Os resultados indicam ainda que não houve a formação de heteroestrutura do sistema $\text{WO}_3:\text{TiO}_2$, uma vez que a adição de WO_3 ao sistema não beneficiou a atividade fotocatalítica do TiO_2 .

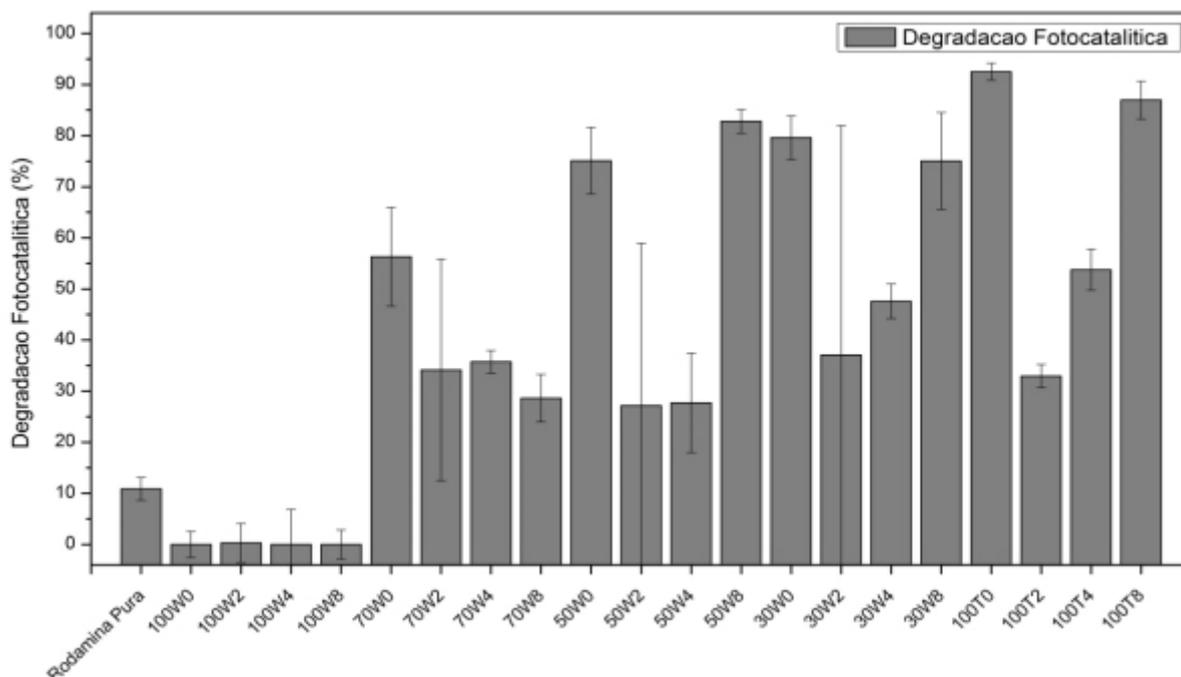


Figura 81 - Porcentagem da degradação fotocatalítica durante o tempo corrido dos ensaios de 120 minutos. Fonte: FALEIROS (2016, p. 75).

Os difratogramas apresentados por Faleiros (2016), Figura 82, após o processamento das amostras não evidenciaram os dois fatos mais destacados pelos difratogramas apresentados neste projeto: transformações de fase para a titânia e alargamento dos picos para todas as amostras e composições. O fato de não ter ocorrido nítido alargamento dos picos apresentados por Faleiros (2016), diferentemente do que foi evidenciado com a utilização do *SPEX 8000*, pode estar atrelado à não contaminação dos materiais pelos meios de moagem e também a uma menor energia de impacto transferida pelo moinho planetário.

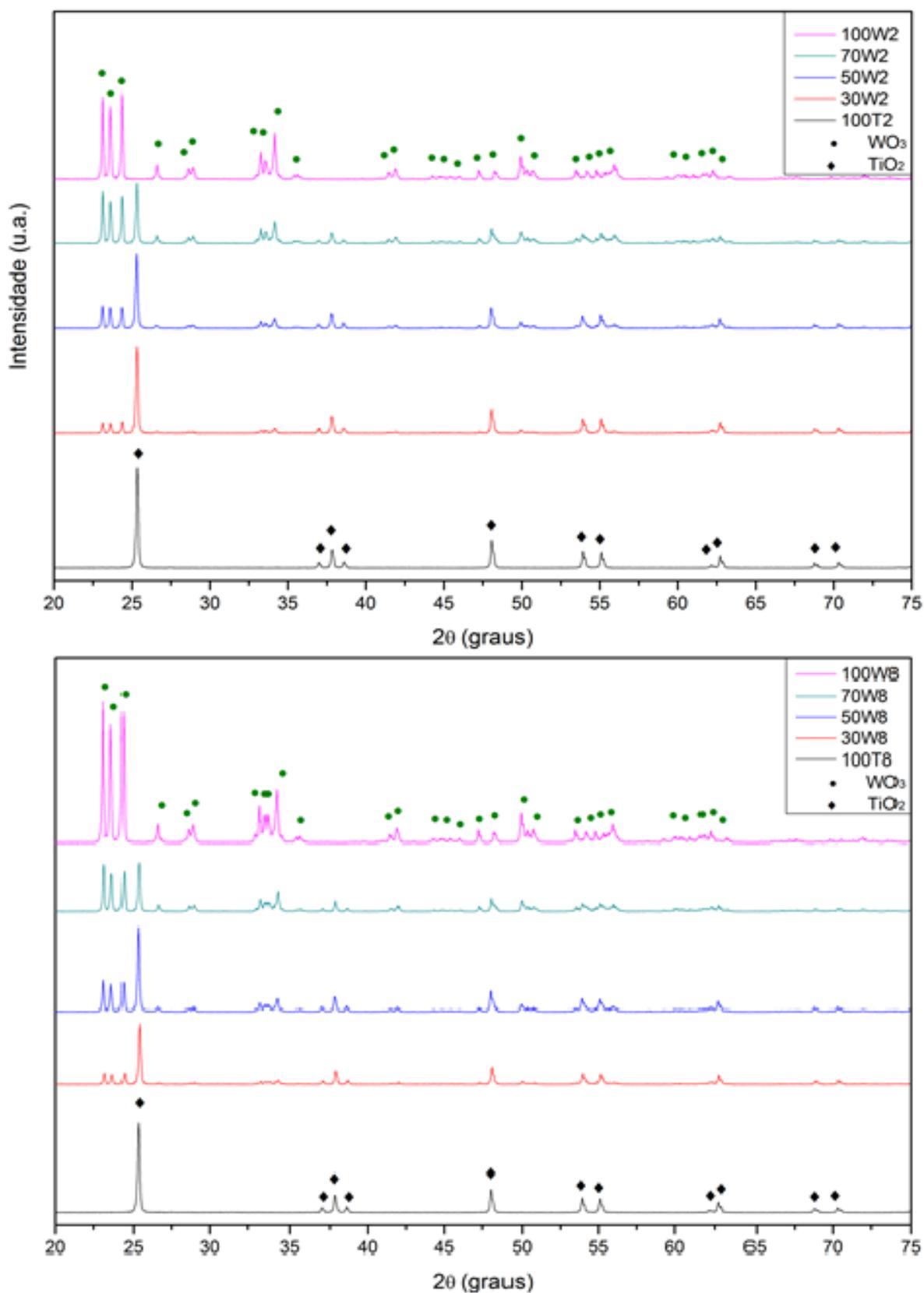


Figura 82 - Difração de raios X para amostras obtidas por MAE, moídas durante 2 (acima) e 8 horas (abaixo).
Fonte: FALEIROS (2016, p. 52-54).

No entanto, Castro et al. (2015) reafirmaram que apenas uma mistura física entre os óxidos, conforme obtido por Faleiros (2016), não é suficiente para obter melhora nas propriedades fotocatalíticas. Castro et al. (2015) sintetizaram nanopartículas pelo método de precursores poliméricos afim de se obter a formação de heteroestruturas entre TiO_2 e WO_3 , estudando proporções mássicas com teores de titânia com 100, 90, 80, 50, 20, 10 e 0, e ainda comparando uma amostra com 50% de ambos submetida a apenas uma mistura mecânica simples. Os autores obtiveram resultados superiores nas combinações entre os óxidos do que quando comparados com os resultados isolados. Foi atribuído a esta melhoria da propriedade fotocatalítica a formação de heteroestruturas, confirmada pelas análises de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os resultados obtidos pelos autores estão demonstrados no Anexo A.

A utilização de outro tipo de moinho foi realizada a fim de melhorar as condições estabelecidas por Faleiros (2016) como, por exemplo, proporcionar a formação de heteroestruturas (conforme foi relatada a obtenção por método químico realizada por Castro et al. (2015) e confirmada sua eficiência) e diminuir consideravelmente o tamanho de partícula, visto que o autor constatou que pelo moinho planetário foi atingido diminuição do tamanho de partícula de, respectivamente, 2,4% e 19%, para o TiO_2 e WO_3 processados por 2 horas e 22% e 51% por 8 horas, sem que, todavia, tenha se atingido partículas inferiores a 100 nm. Com relação à formação de heteroestruturas, as análises até aqui realizadas não permitiram avaliar sua ocorrência. Com relação à diminuição do tamanho das partículas, o moinho utilizado neste trabalho mostrou-se mais eficiente do que o utilizado pelo autor, permitindo atingir partículas em escalas nanométricas.

5.4.2 ZnO

Os gráficos a seguir mostram as curvas de degradação construídas para as amostras submetidas à radiação UV-C, comparando-se sempre o sistema em questão com a amostra na ausência de fotocatalisador (branco). Na Figura 83 tem-se a curva de degradação das amostras de ZnO processadas pela MAE, na ausência de processo de lixiviação.

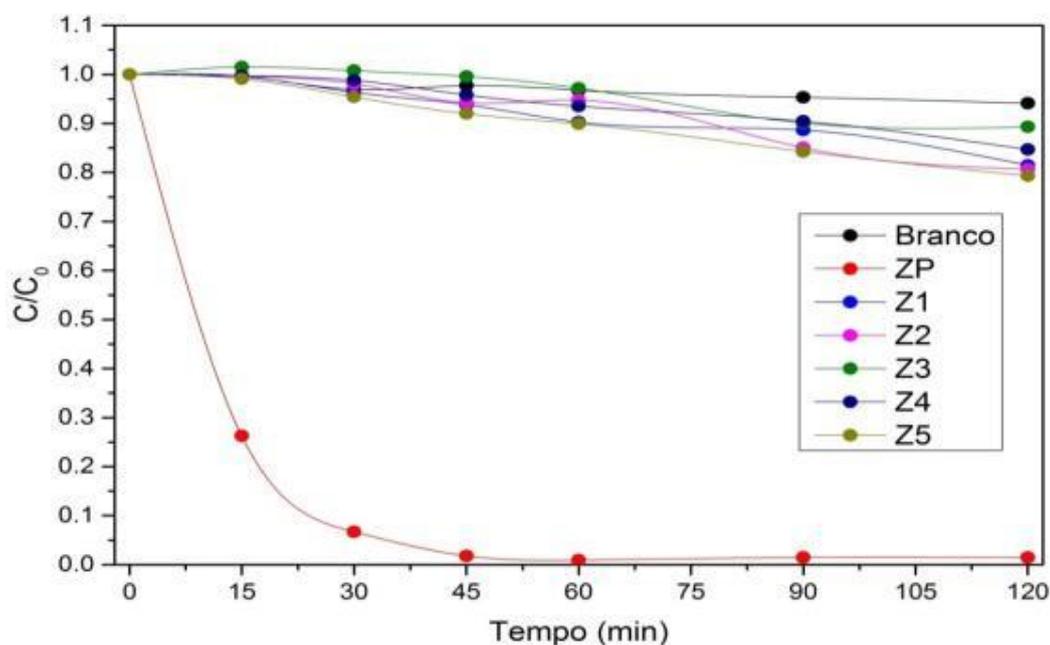


Figura 83 - Curvas de Fotodegradação para as amostras processadas a seco via MAE por 1, 2, 3, 4 e 5 horas para o ZnO puro, e respectivo padrão.

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com a Figura 83, percebe-se para este óxido a mesma tendência demonstrada para os óxidos discutidos na seção 5.4.1. No entanto, para o ZnO P comercial utilizado como matéria prima, com 30 minutos decorridos do ensaio aproximadamente 95% do corante RhB já havia sido degradado, e com 45 minutos de reação obteve-se praticamente a degradação total do mesmo. Novamente, comparando-se as demais amostras com o padrão, aquelas apresentam resultados insignificantes no que diz respeito à atividade fotocatalítica.

A Figura 84 ilustra a comparação das amostras de ZnO após passadas as 120 horas de reação fotocatalítica. Visualmente não há diferenciação entre o branco e as demais amostras, com exceção do ZnO padrão que, como dito anteriormente, apresentou degradação praticamente total.



Figura 84 - Representação das amostras depois de completada a reação de fotocatalise em 120 minutos. Da esquerda para direita: Branco, ZnO P, Z1, Z2 e Z3.

Fonte: Próprio Autor.

Utilizando-se do mesmo intuito descrito na seção anterior, para remover a contaminação de ferro proveniente da moagem, foram realizadas as lixívia em ambos os ácidos. No entanto, com o ácido clorídrico, o óxido de zinco apresentou total dissolução, adotando-se então apenas a lixiviação em ácido oxálico. Este, em termos visuais, foi eficiente na remoção da coloração acinzentada, retornando a coloração branca ao pó. Cabe salientar, todavia, que apenas a mudança da coloração é insuficiente para afirmar que o Ferro contaminante foi eliminado do pó. Tal fato é corroborado pelos resultados apresentados pelos novos ensaios de fotocatalise realizados, apresentados na Figura 85. Nota-se uma melhora na atividade fotocatalítica nas amostras lixiviadas, cujos percentuais de degradação se encontram nas faixas de valores entre 10 e 30%, porém ainda distante de um resultado satisfatório. As demais curvas de degradação encontram-se disponíveis no Apêndice C.

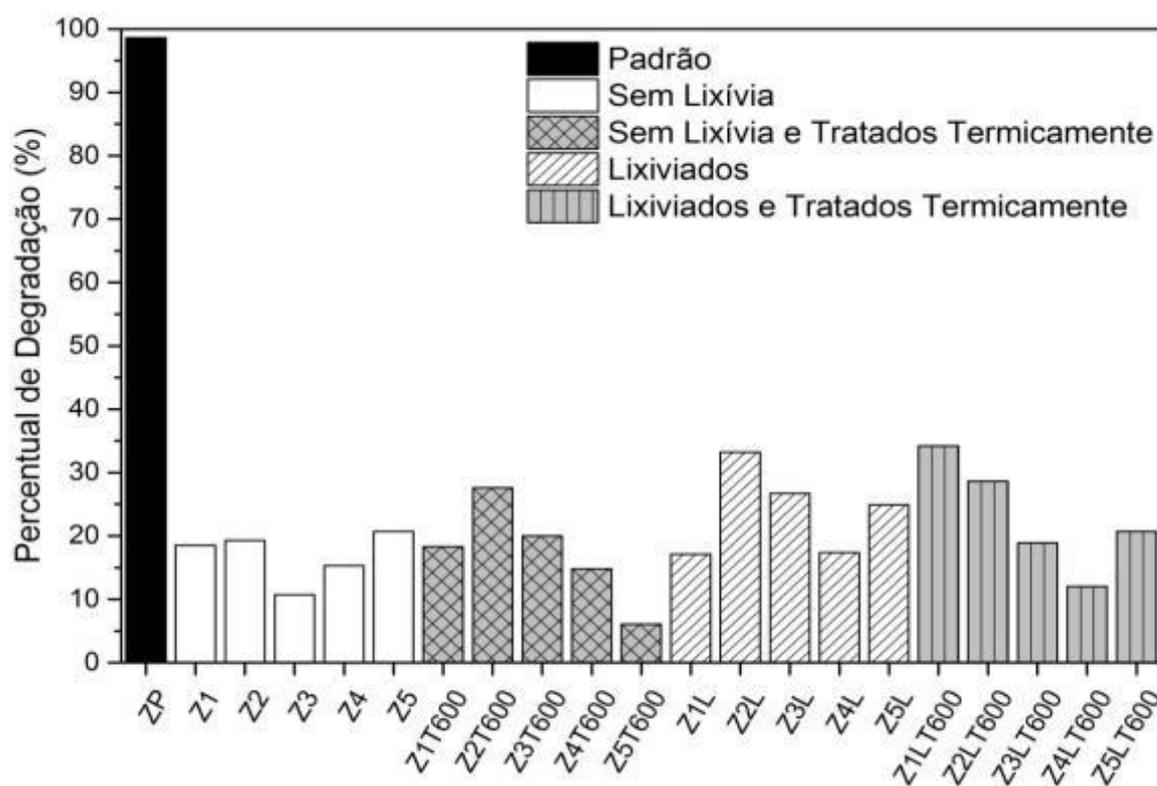


Figura 85 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 1, 2, 3, 4 e 5 horas para o ZnO puro e submetidos ao processo de lixívia acida em ácido oxálico e tratamento térmico a 600°C. São apresentados também os padrões de comparação.

Fonte: Próprio Autor

Conforme os difratogramas de raios X das amostras, percebeu-se, para as amostras processadas via MAE porém não submetidas ao processo de lixívia, que não houve uma queda de cristalinidade tamanha que justifique uma diminuição tão acentuada da atividade fotocatalítica. Já no que diz respeito às amostras lixiviadas, a difratometria de raios X foi

fundamental para a determinação de que um novo composto se formara durante o processo de lixiviação, o oxalato de zinco hidratado, conforme mencionado anteriormente. Foi realizada para a amostra Z3L, escolhida por ser intermediária entre os tempos de moagem, a DSC/TG, evidenciada na Figura 86.

Analisando-se o gráfico apresentado, percebem-se dois eventos significativos: a presença de um pico endotérmico em aproximadamente 150°C acompanhado de uma perda de massa leva a conclusão de que este evento corresponde à vaporização da água de hidratação; o segundo evento, a 400°C, caracterizado também por um pico endotérmico acompanhado de uma perda de massa significativa corresponde à decomposição do oxalato. Visando-se reverter os efeitos da lixívia na formação do oxalato de zinco e que esta reversão pode ser realizada termicamente (COOPER, 2015) para a eliminação do oxalato e recuperação do óxido de zinco, foi proposto um tratamento térmico a 600°C para ambas as amostras: as submetidas apenas às moagens e as lixiviadas, buscando também amenizar os efeitos da perda da cristalinidade.

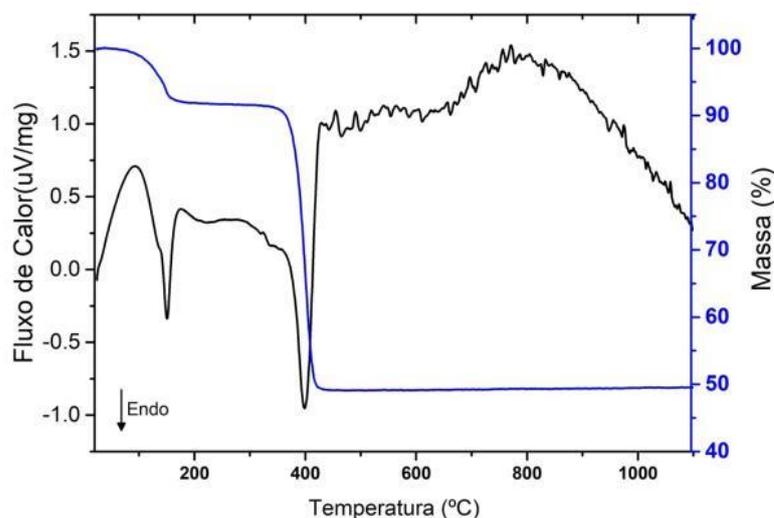


Figura 86 - DSC/TG realizado para a amostra Z3L.
Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos para os percentuais de degradação (ainda na Figura 85), percebe-se para as amostras sem lixívia e tratadas termicamente uma sutil melhora. Com relação às amostras lixiviadas o tratamento térmico não apresentou diferenças significativas no geral, apenas em alguns aspectos pontuais, como é o caso da amostra Z1L que apresentou uma tênue melhora; porém em outros casos não houve modificações ou até mesmo houve um decréscimo do percentual de degradação. Isto leva a concluir que o tratamento térmico a 600°C não foi eficiente, não sendo, desta forma, aplicável. Percebe-se

também que, no que diz respeito ao tempo de moagem, até aqui ainda não há um fator de diferenciação notável entre as amostras.

Foram traçados novos tratamentos térmicos a fim de se intensificar o rearranjo da rede para que se tenha uma maior recuperação da amorfização ocorrida durante o processamento, realizando-se tratamentos térmicos a 800, 900 e 1000°C. Notou-se, após a queima, uma mudança na coloração das amostras, conforme pode ser observado na Figura 87, lembrando que antes da queima as amostras apresentavam-se brancas. A transformação da coloração para um amarronzado leve para aquelas moídas por 1 hora e mais forte para aquelas moídas por 5 horas pode indicar ainda a presença de contaminação residual, não removida durante o processo de lixívia. Pela coloração mais acentuada apresentada por aquela amostra moída por mais tempo, tem-se mais um indício de que se aumenta a contaminação com o tempo de moagem.



Figura 87 - Ilustração da coloração das amostras Z1LT800 e Z5LT800 após a queima realizada a 800°C.

Fonte: Próprio autor.

Depois dos tratamentos térmicos realizados, foram executados novamente os ensaios de fotocatalise. No Apêndice E encontram-se os espectros de FTIR para as amostras tratadas termicamente. Devido à pequena quantidade de amostra, foram utilizadas as mesmas porções para realização das queimas subsequentes, por isso a existência de dois grupos distintos: um em que a primeira queima foi realizada a 600°C e posteriores temperaturas de 900 e 1000°C, e outro em a primeira queima foi realizada a 800°C e posteriores temperaturas de 900 e 1000°C, para ambas as amostras moídas por 1 e 5 horas apenas.

Os percentuais de degradação para as amostras tratadas termicamente estão evidenciados na Figura 88. Percebe-se que as amostras que apresentaram melhores resultados fotocatalíticos foram aquelas submetidas aos tratamentos de 600/900°C, atingindo valores

próximos a 50% de degradação. Percebe-se ainda que ao submeter as amostras ao tratamento térmico a 1000°C, a propriedade fotocatalítica foi degradada se comparado com os valores obtidos quando tratados a 900°C, fato este que pode ser explicado pelo crescimento dos cristalitos e/ou processos de aglomeração devido a um maior fornecimento de energia, conforme evidenciado pelas análises de MEV. As curvas de degradação específicas para cada tratamento térmico encontram-se disponíveis no Apêndice D.

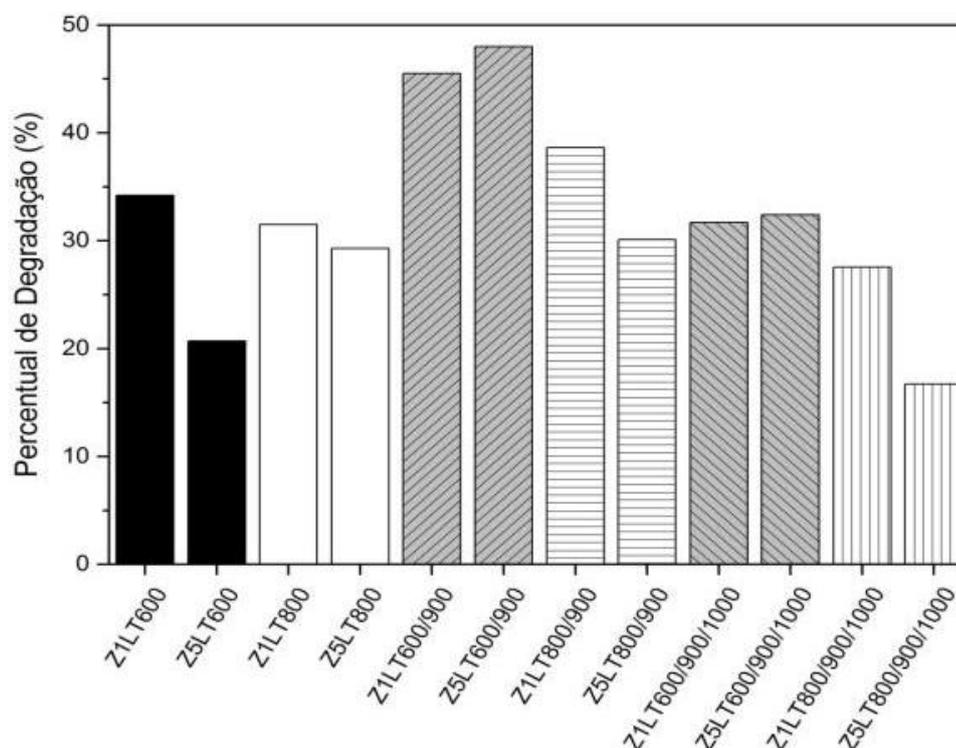


Figura 88 - Percentual de degradação das amostras processadas a seco via MAE por 1 e 5 horas para o ZnO puro e submetidos ao processo de lixiviação em ácido oxálico e tratamentos térmicos a 600, 900 e 1000° e 800, 900 e 1000°C.

Fonte: Próprio Autor.

Dias (2015), utilizando-se do moinho planetário *Fritsch Pulverisette 4*, com relação bola:material de 10:1, realizou moagens a seco e a úmido em álcool isopropílico do óxido de zinco para avaliação de seu potencial de degradação sobre a RhB. Utilizou-se do mesmo fornecedor do ZnO utilizado neste trabalho, com tempos de moagem de 4 e 10 horas. As curvas de degradação obtidas pelo autor encontram-se na Figura 89. Quando comparados os tipos de moagem, nota-se que a moagem a seco apresentou maior cinética de degradação, o que é justificado pela maior transferência de energia de impacto sem a presença do material dispersante. Analisando-se a moagem a seco, não foi obtida estatisticamente diferença entre as respostas apresentadas pelo material processado por 4 e 10 horas, o que indica que para este material tempos superiores a 4 horas de moagem já ultrapasse o limite de estabilização da

cominuição durante a moagem, da mesma forma que foi observado neste trabalho pelos indícios da análise dos difratogramas de raios x que, a partir de 3 horas de moagem, já se atingiu o limite de equilíbrio entre a taxa de soldagem e a taxa de fratura.

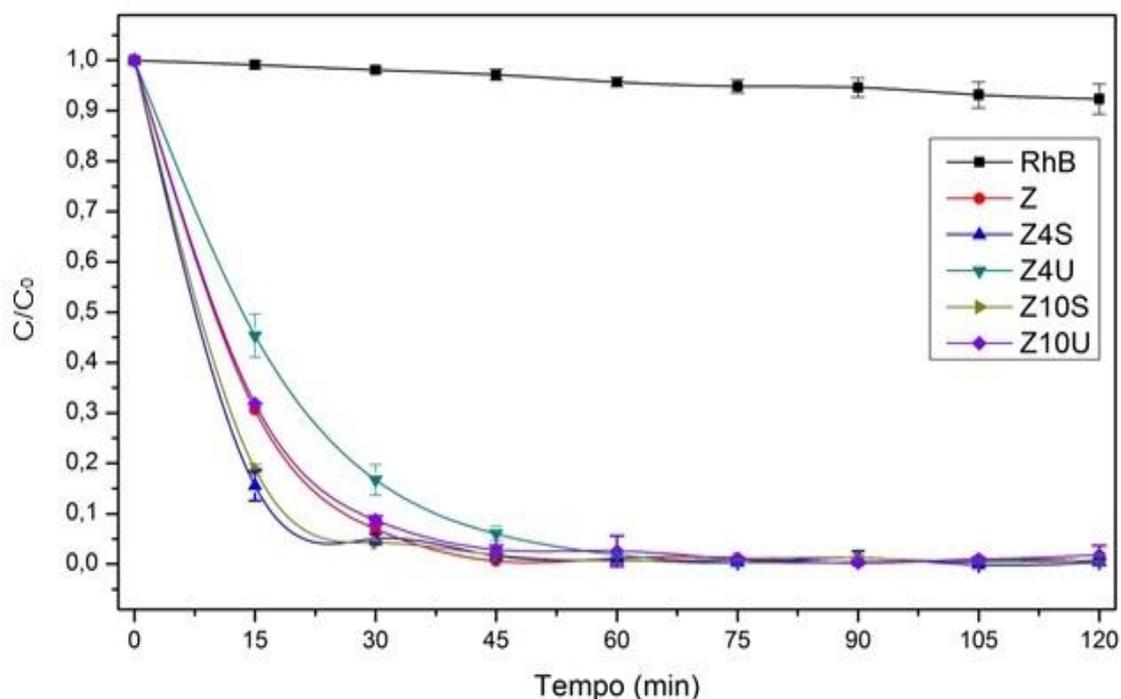


Figura 89 - Curvas de fotodegradação realizadas para amostras de ZnO e branco, com incidência de radiação UV-C.

Fonte: DIAS (2015, p. 72).

Com relação à moagem a úmido, a taxa de degradação foi inferior à dos materiais precursores, o que foi justificado pelo autor devido à área superficial inicial e o tamanho de partícula do ZnO precursor se encontrar em faixas que, para que ocorram melhorias significativas em seus resultados, é necessário uma alta transferência de energia pela rota de cominuição, o que não foi atendida pela via úmida, além de que, altos tempos de moagem pode levar à formação de aglomerados, justificando a uma sutil perda do potencial fotocatalítico. Com relação à análise realizada pelo autor via MEV, foi reportado que as partículas precursoras se encontravam em escala submicrométrica. Para as amostras processadas a seco por 4 horas, foi evidenciada aumento de partículas com tamanhos inferiores a 100 nm; no entanto, a predominância era de partículas entre 100 e 200 nm. Para as amostras processadas a úmido por 10 horas, não foram evidenciadas alterações significativas, de modo que a parcela majoritária de tamanho de partículas está compreendida entre 100 e 300nm.

6 Conclusões

Por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que o TiO_2 como matéria prima encontra-se na fase anatase, o WO_3 na monoclinica e o ZnO na wurtzita, ambos sem demais contaminantes. No entanto, no que diz respeito ao processamento executado, pode-se dizer que a MAE impacta fortemente as propriedades do material, tanto micro quanto macroscopicamente. Analisando-se o sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$, mais precisamente em relação ao óxido de titânio, pode-se concluir que a MAE fez com que ocorressem transformações no material. A titânia apresentava-se apenas na fase anatase e passou a apresentar demais polimorfos deste óxido que, devido à grande sobreposição e alargamento dos picos, impossibilitou a determinação precisa das fases presentes, bem como o tamanho dos cristalitos. Para duas horas de moagem, ainda há a coexistência dos polimorfos mas, à medida em que se aumenta o tempo de processamento, há uma tendência do prevalecimento da fase rutilo que, isoladamente, possui pouca atividade fotocatalítica. Com relação ao WO_3 não ocorreram transformações de fase, apenas uma amorfização do material. Para o ZnO puro, os difratogramas evidenciaram o alargamento do pico, confirmando a diminuição do tamanho do cristalito que, no entanto, não foi suficiente para melhorar o potencial fotocatalítico.

Com relação à morfologia, tamanho médio de partículas e contaminação dos materiais obtidos, os resultados para o sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ indicaram que as lixívia em ambos os ácidos promoveram uma remoção parcial do percentual de ferro; no entanto ainda há contaminação residual. No que concerne ao HCl, este de forma geral provocou a formação de aglomerados e surgimento de partículas de morfologia diferenciada, apontando que este ácido induz interações mais profundas com o material que o ácido oxálico. Para 2 horas de moagem, as análises de MEV já indicaram a diminuição de tamanho de partícula para escalas nanométricas e, apesar de a nitidez da imagem obtida com magnificação de quatrocentas mil vezes não permitir análises mais precisas, uma avaliação qualitativa das imagens revela que ao aumentar o tempo de processamento partículas de menores dimensões são obtidas.

Para o ZnO , a moagem revelou comportamento análogo no que diz respeito à escala obtida, resultando em partículas em escala nanométrica para ambos os tempos de processamento e uma evolução na diminuição das mesmas com relação ao aumento do tempo de moagem. No entanto, a lixívia em ácido oxálico apresentou grande interação com este óxido, levando à formação do oxalato de zinco e a um crescimento exacerbado dos tamanhos de partícula para escala micrométrica. O tratamento térmico realizado, apesar de reverter o

produto formado na lixívia, levou ao crescimento dos grãos para tamanhos iguais ou superiores ao correspondente do óxido precursor.

Com relação ao potencial fotocatalítico, os óxidos processados mediante a MAE apresentaram menor atividade fotocatalítica para a degradação da rodamina B utilizando radiação UV. Este comportamento pode ser atribuído às transformações ocorridas durante o processamento, fazendo com que ocorram no óxido de titânio transformações polimórficas para fases menos ativas fotocataliticamente. Para os demais materiais, as deformações induzidas podem ter levado ao surgimento de imperfeições cristalinas que levam a uma maior facilidade de recombinação dos elétrons e buracos gerados. Há também a presença do elemento ferro, que pode atuar de forma deletéria nas propriedades fotocatalítica. A diminuição do tamanho das partículas para tamanhos muito inferiores pode ter ultrapassado o ponto ótimo, causando maior aglomeração e diminuindo a área disponível para incidência da radiação UV e adsorção do material orgânico. Ainda, o tamanho diminuto das partículas pode alterar os níveis energéticos das camadas de valência e condução, facilitando a recombinação dos pares fotogerados ou até mesmo perdendo a capacidade de condução com ativação no UV.

Tais fatores levam a refletir sobre a percepção do trabalho e buscar, em primeiro lugar, análises auxiliares para o entendimento dos fatores que levaram à perda do potencial fotocatalítico dos óxidos estudados. Por fim, não se pode deixar de citar a necessidade de avaliar as demais propriedades inerentes ao material processado a fim de aplicações alternativas, visto que os procedimentos adotados não o tornaram aplicável para fotocatalise, mas comprovaram o potencial da MAE utilizando moinho SPEX 8000 na obtenção de pós em escala nanométrica. Foi possível ainda notar que os materiais processados apresentavam potenciais magnéticos, necessitando então estudar tais propriedades para entender os fenômenos envolvidos e aplicabilidade.

7 Sugestões para trabalhos futuros

A fim de compreender melhor os resultados aqui descritos e aprimorar os parâmetros de processamento para trabalhos futuros, sugere-se realizar os seguintes procedimentos:

- MAE em tempos menores, como 15, 30, 45 e 60 minutos, para diminuição dos impactos e contaminações causados;
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET), para comprovação de inclusão dos elementos na estrutura e impactos na cristalinidade;
- Espectroscopia de reflectância difusa, para auxiliar no entendimento da mudança do posicionamento das energias de Band Gap.
- Realizar refinamentos de Rietveld para ajudar no entendimento dos eventos concernentes às deformações, inclusões e demais hipóteses levantadas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil**: Aplicação de TiO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.
- AHMADI, M.; GUINEL, M. J. Synthesis and characterization of tungstite (WO₃·H₂O) nanoleaves and nanoribbons. **Acta Materialia**, v. 69, p. 203-209, 2014.
- AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p.311-330, mar. 2011.
- ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M.A.; ASHRAF, S. S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p.159-166, 2009.
- ALI, M. Transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 15, n. 5, p. 290-293, 2014.
- AMBIKADEVI, V.R.; LALITHAMBIKA, M. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 16, n. 3-4, p.133-145, mar. 2000.
- ANTONOPOULOU, M. et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215-234, 2014.
- ARAUJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v. 11, n.2, p. 387-402, 2016.
- AUGUSTO, O.; MIYAMOTO, S. Oxygen Radicals and Related Species. In: PANTOPOULOS, Kostas; SCHIPPER, Hyman M. **Principles of Free Radical Biomedicine - Volume 1**. New York: Nova Science Publishers, Incorporated, 2011. Cap. 2, p. 23.
- BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3-4, p.133-148, 2007.

BALÁZSI, C.; PFEIFER, J. Structure and morphology changes caused by wash treatment of tungstic acid precipitates. **Solid State Ionics**, v. 124, n. 1-2, p. 73-81, 1999.

BALDEV, E. et al. Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to environmentally non-toxic products using microalgae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p.207-214, 2013.

BICKLEY, R. I. et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, p. 178-190, 1991.

BINDU, P.; THOMAS, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 4, p.123-134, 2014.

BIRBEN, N.C. et al. Comparative evaluation of anion doped photocatalysis on the mineralization and decolorization of natural organic matter. **Catalysis Today**, v. 240, p. 125-131, 2015.

BOUANIMBA, N. et al. Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts. **Desalination**, v. 275, n. 1-3, p.224-230, jul. 2011.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

CANDIDO, J. P. **Remoção de ibuprofeno por fotocatalise heterogênea e avaliação ecotoxicológica de possíveis subprodutos**. 2016. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

CASTAGNET, M. **Avaliação da compressibilidade de misturas de pós de nióbio e alumínio ativadas mecanicamente**. 2008. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CASTRO, I. A. de et al. Production of heterostructured TiO₂/WO₃ Nanoparticulated photocatalysts through a simple one pot method. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3502-3510, 2015.

CHACÓN, C. et al. Synthesis and characterization of WO₃ polymorphs: monoclinic, orthorhombic and hexagonal structures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 5526-5531, 2014.

CHOI, Y. I. et al. Band gap-engineered ZnO and Ag/ZnO by ball-milling method and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 356, p.615-625, 2015.

CHU, W.; WONG, C.C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. **Water Research**, v. 38, n. 4, p.1037-1043, 2004.

COOPER, N. D. Complete kinetic and mechanistic decomposition of zinc oxalate with characterization of intermediates and final oxide. In: NATIONAL CONFERENCE ON UNDERGRADUATE RESEARCH (NCUR), 2015, Eastern Washington University, Cheney, WA. **Proceedings...** Cheney, Washington (USA): Eastern Washington University, 2015, p. 292-299.

COROMELCI-PASTRAVANU, C. et al. TiO₂-coated mesoporous carbon: conventional vs. microwave-annealing process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p.382-390, 2014.

CORONADO, J. et al. **Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications**. Londres: Springer-Verlag London, 2015.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, p. 255-259, 2006.

DAWSON, G.; ZHOU, W.; BLACKLEY, R. Accelerated electron beam induced breakdown of commercial WO₃ into nanorods in the presence of triethylamine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 47, p.20923-20926, 2011.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

DIAS, J. A, et al. Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO-Co₃O₄ particles obtained by high energy milling. Part I: Processing, physicochemical and thermal characterization. **Ceramics International**, v. 42, p. 1425-1431, 2016a.

_____. Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO-Co₃O₄ particles obtained by high energy milling. Part II: Photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 42, p. 1425-1431, 2016b.

DUTKOVÁ, E. et al. Synthesis and characterization of CuInS₂ nanocrystalline semiconductor prepared by high energy milling. **Journal of Material Science**, v. 51, p. 1978-1984, 2016.

EMDAL, T. S. **Characterization of photocatalytic materials used for water treatment**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2015.

ENRÍQUEZ, J. M. H. et al. Synthesis of solid acid catalysts based on TiO₂- SO₄²⁻-and Pt/TiO₂- SO₄²⁻ applied in n-hexane isomerization. **Open Journal of Metal**, v. 03, n. 03, p.34-44, 2013.

FALEIROS, R. R. **Avaliação da atividade fotocatalítica de partículas de WO₃:TiO₂ obtidas pela técnica de moagem de alta energia**. 2016. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, Estrutura e Fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FERREIRA, B. R. V. et al. Fragmentation reactions of rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, p.136-142, 2016.

FIGLIORINI, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014.

FOX, M. A.; DULAY, M. T.. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p.341-357, jan. 1993.

FRANÇA, M. P. **Construção de um sistema automatizado para caracterização elétrica de semicondutores pelo método de Van der Pauw**. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p.398-406, 9 set. 2010.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p.750-760, 2006.

GAYA, U. I. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. 213 p.

GEHRKE, I.; GEISER, A.; SOMBORN-SCHULZ, A. Innovations in nanotechnology for water treatment. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 1-17, 2015.

GEORGETA, G. et al. Comparative study on the recovery of zinc, cadmium and lead cations from waste waters using precipitation method. **Analele Universității din Oradea, Fascicula Protecția Mediului**, Oradea – Romania, v. 24, p. 155-162, 2015.

GUAGLIANONI, W. C. et al. Synthesis of WC-12wt%Co nanocomposites by high energy ball milling and their morphological characterization. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 211-215, 2015.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p.2313-2342, 2009.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis – a practical approach**. 2. ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2006.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p.855-874, 2010.

HE, Z. et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: Mechanism implication. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 2, p.268-272, 2009.

HERNÁNDEZ, R. A. et al. Iron removal from a kaolinitic clay by leaching to obtain high whiteness index. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 45, p.012002-012006, jun. 2013.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115–129, 1999.

HUNGE, Y. M. et al. Visible light catalysis of methyl orange using nanostructured WO₃ thin films. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p.789-798, 2016.

HURUM, D. C. et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 19, p. 4545-4549, 2003.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, p. 189-218, 2013.

ILHAN, M.; MERGEN, A.; YAMAN, C. Removal of iron from BaTa₂O₆ ceramic powder produced by high energy milling. **Ceramics International**, v. 39, p. 5741 – 5750, 2013.

INDRIS, S.; BORK, D.; HEITJANS, P. Nanocrystalline oxide ceramics prepared by high-energy ball milling. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, n. 3 / 4, p. 245-250, 2000.

ISECKE, B. G. **Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação uv**. 2015. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

JAIN, R. et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p.956-964, 2007.

KITANO, M.; HARA, M. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 4, p.627-641, 2010.

KOHTANI, S.; YOSHIOKA, E.; MIYABE, H. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. **Hydrogenation**, p. 291-308, 2012.

LANDMAN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, 2012.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p.428-448, 2016.

LEE, S. Oh et al. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. **Hydrometallurgy**, v. 87, p. 91-99, 2007.

LI, J. et al. One-pot synthesis of twist-like helix tungsten–nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3-4, p. 233-243, 2008.

LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 9, p.2603-2636, 2016.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p.735-758, 1995.

LIU, Ling-kang; DAI, Chih-mei; LIN, Yueh-hwa. A Study on the dissolution of ferric oxide in aqueous hydrochloric acid solutions. **Journal Of The Chinese Chemical Society**, v. 32, n. 2, p.95-97, jun. 1985.

LOAIZA-AMBULUDI, S. et al. Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 224, p. 29-33, 2014.

LÓPEZ-MUÑOZ, M. J. REVILLA, A. ALCALDE, G. Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl Orange and As (III) in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 240, p. 138-145, 2015.

LUTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 1-8, 2014.

MAMANI, J. B. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via Sol-Gel**. 2009. 200f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MANDAL, S.k.; BANERJEE, P.c.. Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters. **International Journal Of Mineral Processing**, v. 74, n. 1-4, p.263-270, nov. 2004.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p.417-425, 1993.

MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p.1-35, 1997.

MISOGUTI, L. **Técnica de grade de fotoportadores em estado estacionário**. 1994. 160f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

MOTE, V. D.; PURUSHOTHAM, y; DOLE, Bn. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, n. 1, p.1-8, 2012.

MURGOLO, S. et al. UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. **Catalysis Today**, v. 240, p. 114-124, 2015.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p.27-42, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n 1, p. 69-72, 1998.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OHNO, T. et al. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, p. 82-86, 2001.

OLIVEIRA, H. G. **Eletrodos porosos contendo TiO₂ e WO₃: propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6g e do hormônio 17 α -etinilestradiol em solução aquosa**. 2012. 188f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, 2012.

PANIAS, D. et al. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. **Hydrometallurgy**, v. 42, n. 2, p.257-265, set. 1996.

PETRONELLA, F. et al. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 281, p. 85-100, 2017.

RABELO, A. A. **Processamento de pós ultrafinos e nanométricos por moagem de alta energia para a obtenção de compósitos cerâmicos Al₂O₃-(5%vol.)TIC**. 2002. 154 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

RAHIMI, N.; PAX R. A.; GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides. I:TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v.44, n.3, p. 86-105, 2016.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directiva 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIBONI, F. et al. WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 209, p. 28-34, 2013.

REN, R.; YANG, Z.; SHAW, L. L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. **Journal of Materials Science**, v. 35, p.6015-6026, 2000.

SALMIMIES, R. **Acidic dissolution of iron oxides and regeneration of a ceramic filter medium**. 2012. 128f. Thesis (Doctor of Science) - Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2012.

SAMADI, M. et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2-19, 2016.

SANTOS, E. S. dos **Medida de condutividade de semicondutores à baixa temperatura**. 2009. 124f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO₃ nanoestruturado obtido por MAE**. 2002. 57f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SARMA, H.; SARMA, K.C. X-ray peak broadening analysis of ZnO nanoparticles derived by precipitation method. **International Journal of Scientific and Research Publications**, Gurgaon (Índia), v. 4, n. 3, p.1-7, 2014.

SATHASIVAM, S. et al. Tungsten doped TiO₂ with enhanced photocatalytic and optoelectrical properties via aerosol assisted chemical vapor deposition. **Scientific Reports**, v. 5, n. 10952, p. 1-10, 2015.

SECCO, M. R. **Descoloração de solução aquosa contendo rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton)**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHARMA, D.; JHA, R. Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: effect on structural and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p.532-538, 2017.

SILVA, L. A. J. da. **Obtenção de pós nanométricos de Carbetto de Nióbio para a produção de nanocompósitos do sistema alumina-carbetto de nióbio**. 2009. 36 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica Automação e Sistemas) - Universidade São Francisco, Itatiba, 2009.

SIMÕES, L. G. P. **Síntese de cerâmicas nanoestruturadas híbridas**. 2009. 113f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SU, R. et al. How the Anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 24287-24292, 2011.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

SZILÁGYI, I. M. et al. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of Catalysis**, v. 294, p.119-127, 2012.

TAKIMI, A. S. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturados por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersônica (HVOF)**. 2004. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TAO, T. et al. TiO₂ nanoparticles prepared by hydrochloric acid leaching of mechanically activated and carbothermic reduced ilmenite. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, v. 22, n. 5, p.1232-1238, maio 2012.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em: 20 de out. 2017.

TROMBINI, V. et al. Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa. **Cerâmica**, v. 57, n. 344, p.416-421, dez. 2011.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Blucher, 1970.

VENKATACHALAM, S. et al. Preparation and characterization of nanostructured TiO₂ thin films by hydrothermal and anodization methods. **Optoelectronics - Advanced Materials And Devices**, p. 115-136, 2013.

YOKOYAMA, M. **Obtenção e caracterização de compósitos e nanocompósitos de alumina-diamante**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco, Itatiba, 2008.

WAHYUNINGSIH, S. et al. Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using a dye-sensitised TiO₂ electrode. **Chemical Papers**, v. 68, n. 9, p.1-9, 2014a.

WAHYUNINGSIH, S. et al. Visible Light Photoelectrocatalytic Degradation of rhodamine B using Ti/TiO₂-NiO photoanode. **Journal of Environmental Protection**, v. 05, n. 17, p.1630-1640, 2014b.

WANG, W. et al. Self-induced synthesis of phasejunction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific Reports**, v. 6, n. 20491, p. 1-10, 2016.

WLADIMIRSKY, A. et al. Vibrational spectra of the A-MIIC₂O₄·2H₂O oxalato complexes, with mii = Co, Ni, Zn. **The Journal of The Argentine Chemical Society**, Buenos Aires, v. 98, p.71-77, 2011.

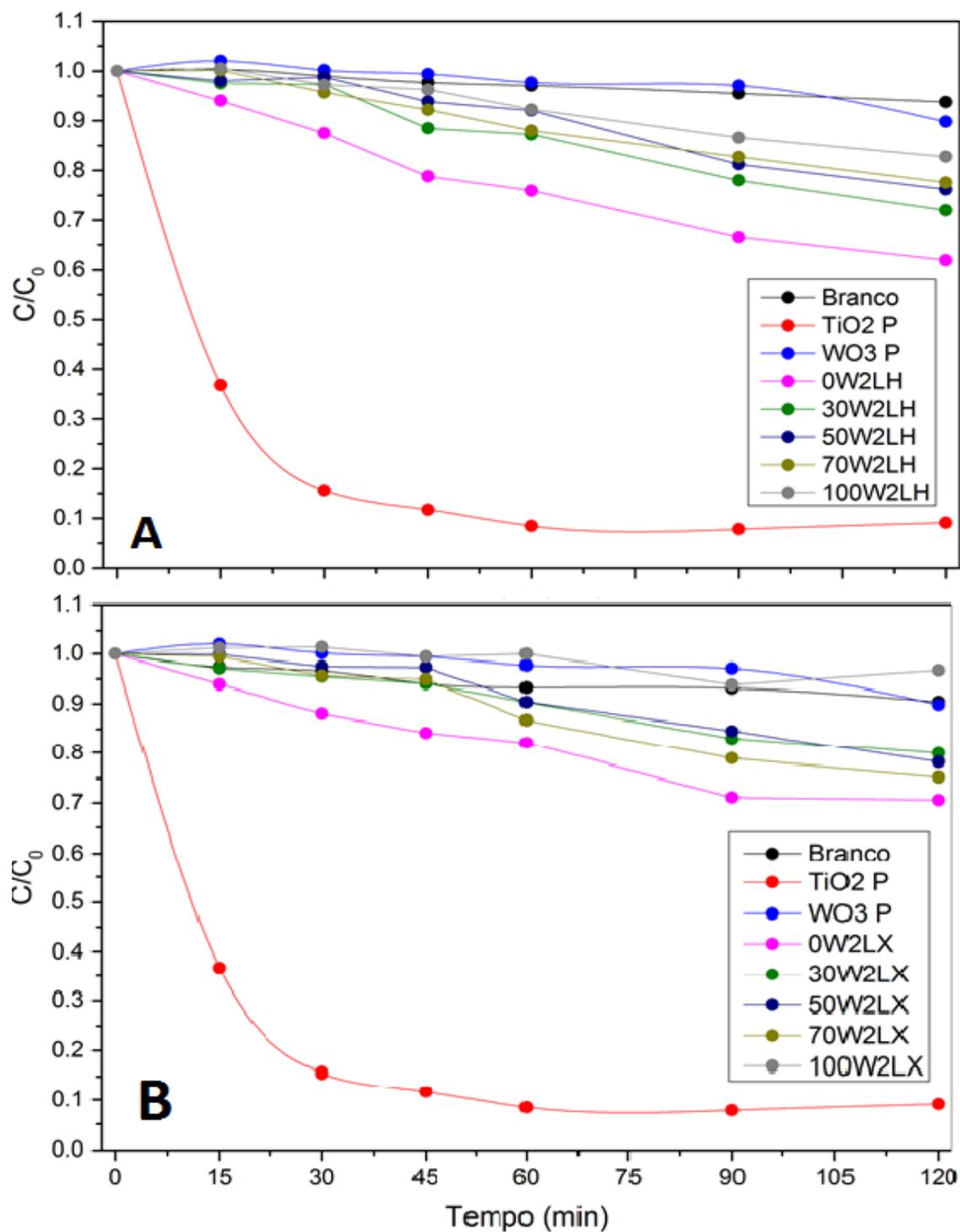
WU, M. et al. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile and anatase particles. **Langmuir**, v. 15, n. 26, p. 8822-8825, 1999.

XI, G. et al. Fe₃O₄/WO₃ hierarchical core-shell structure: high-performance and recyclable visible-light photocatalysis. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 18, p.5145-5154, 2011.

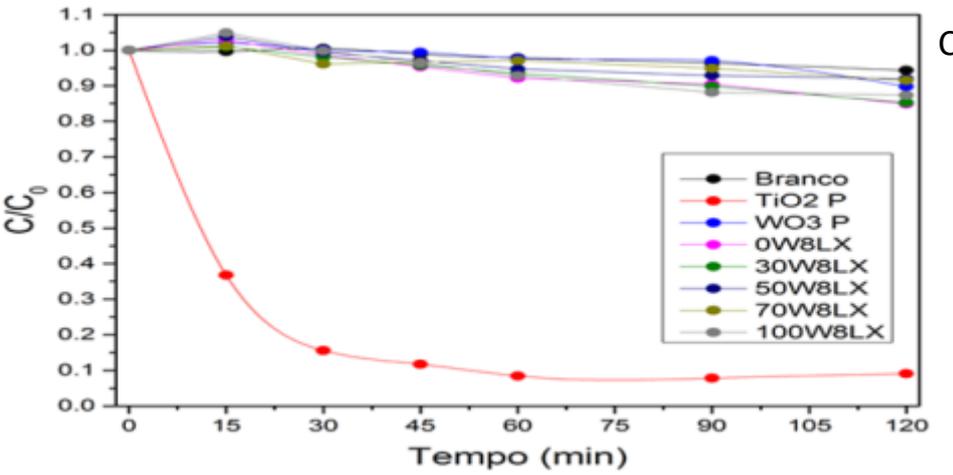
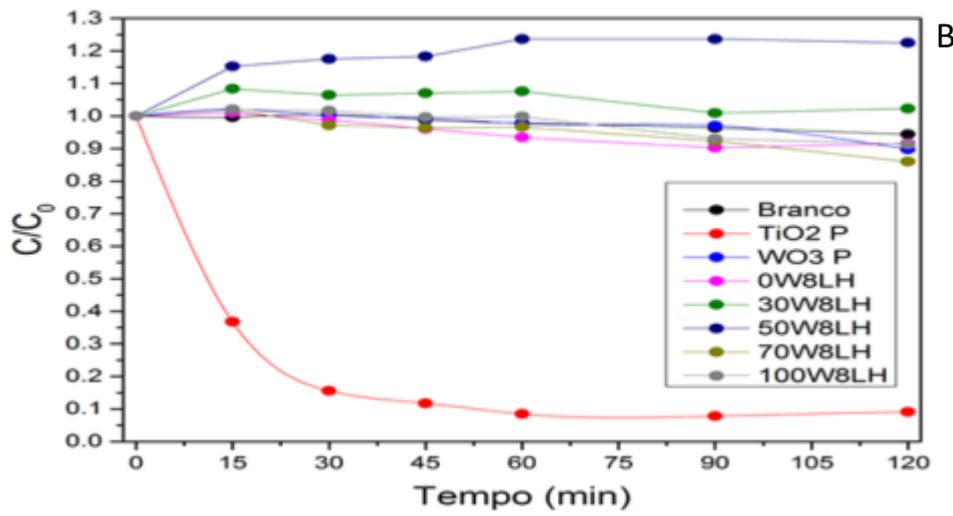
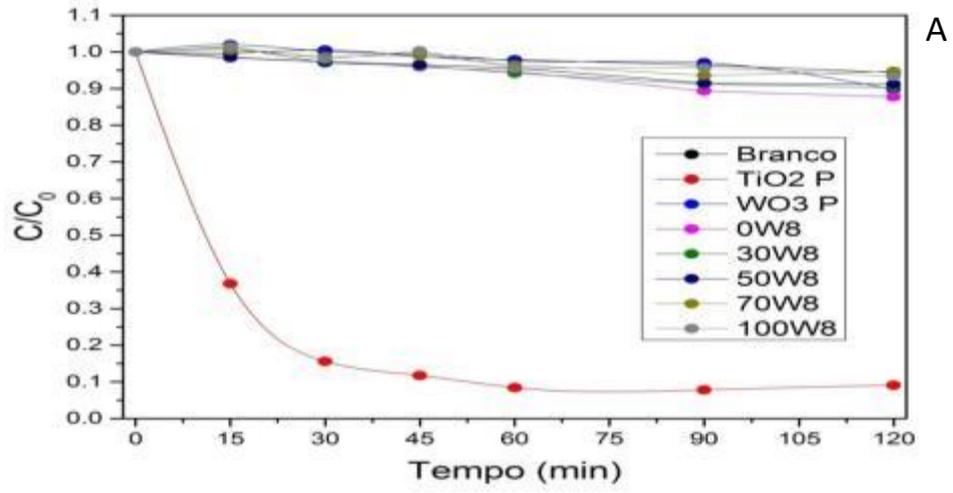
XIONG, G. et al. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Physica Status Solidi (c)**, v. 3, n. 10, p.3577-3581, 2006.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, p. 537-560, 2004.

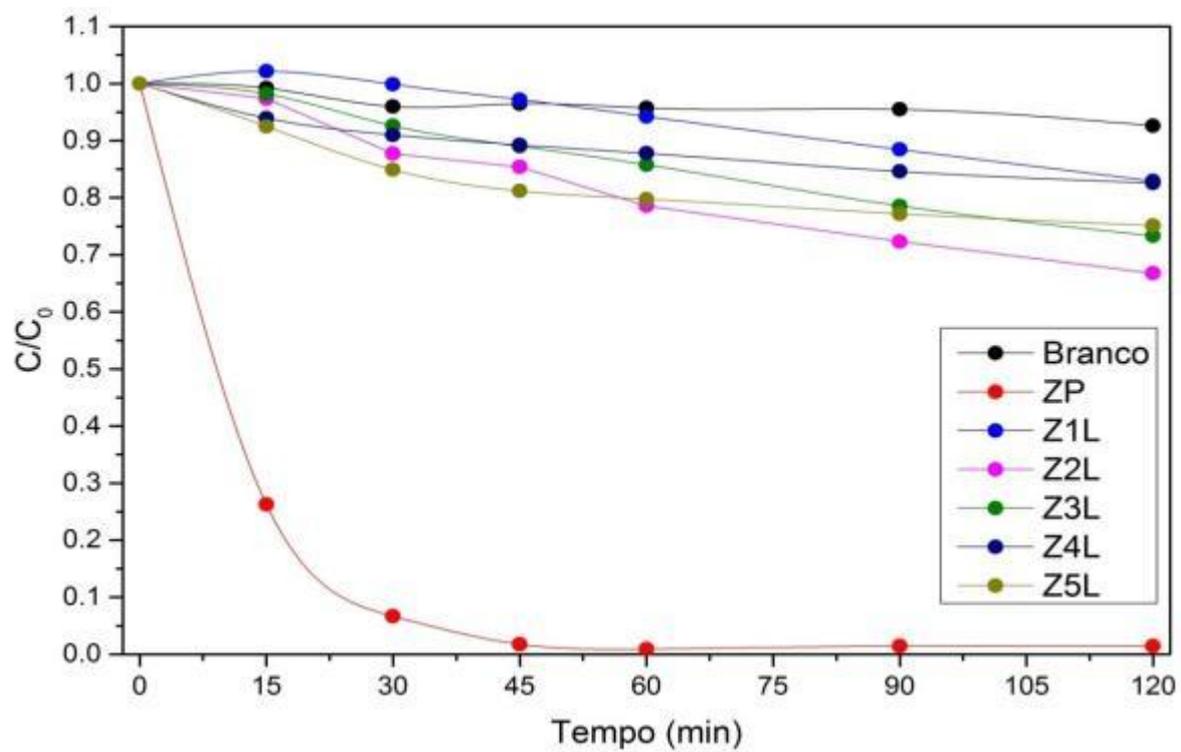
APÊNDICE A – Curvas de Fotodegradação para as amostras do sistema $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ processadas por 2 horas e lixiviadas em A) ácido clorídrico e B) ácido oxálico.



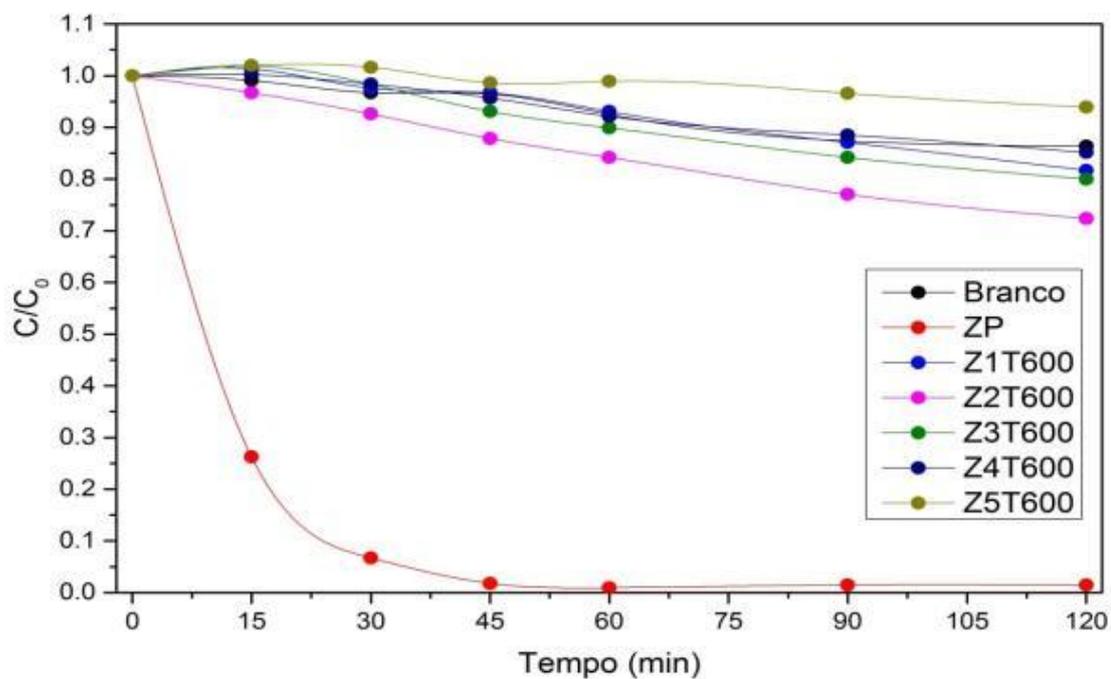
APÊNDICE B – Curvas de Fotodegradação para as amostras do sistema $TiO_2:WO_3$ processadas por 8 horas (A) e lixiviadas em (B) ácido clorídrico e (C) ácido oxálico.



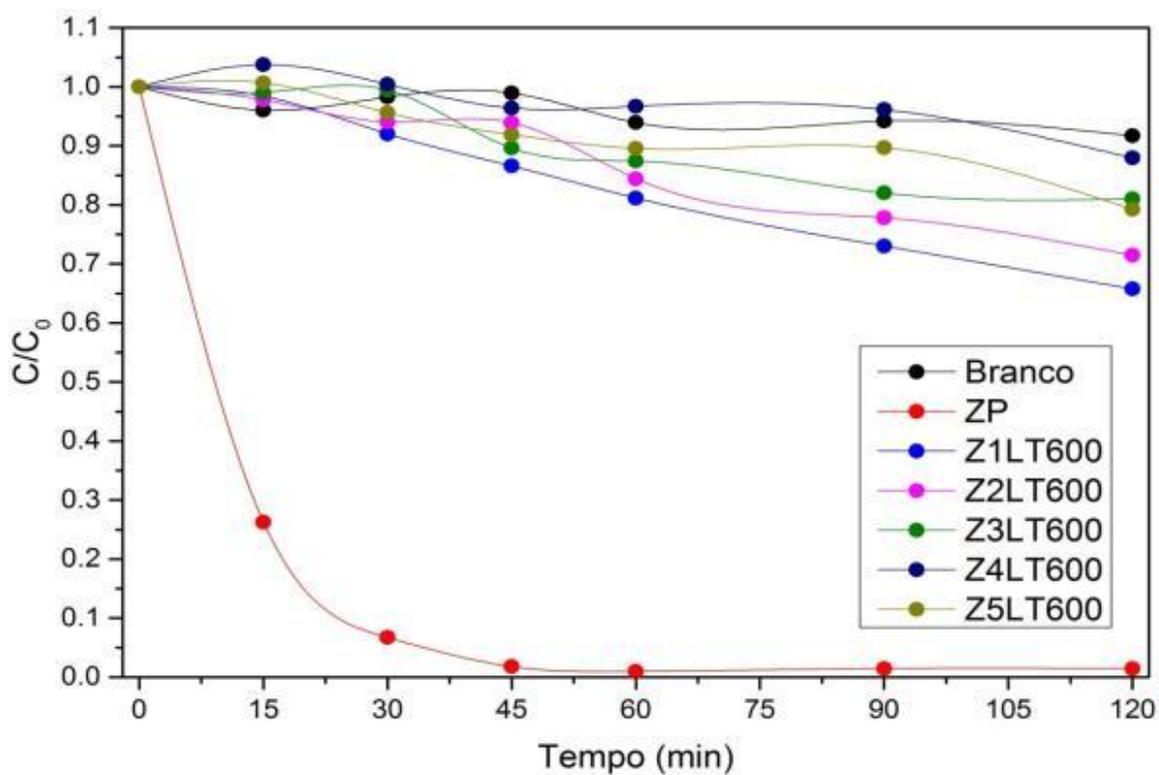
APÊNDICE C – Curvas de Fotodegradação para as amostras processadas via MAE por 1, 2, 3, 4 e 5 horas para o ZnO puro e lixiviadas.



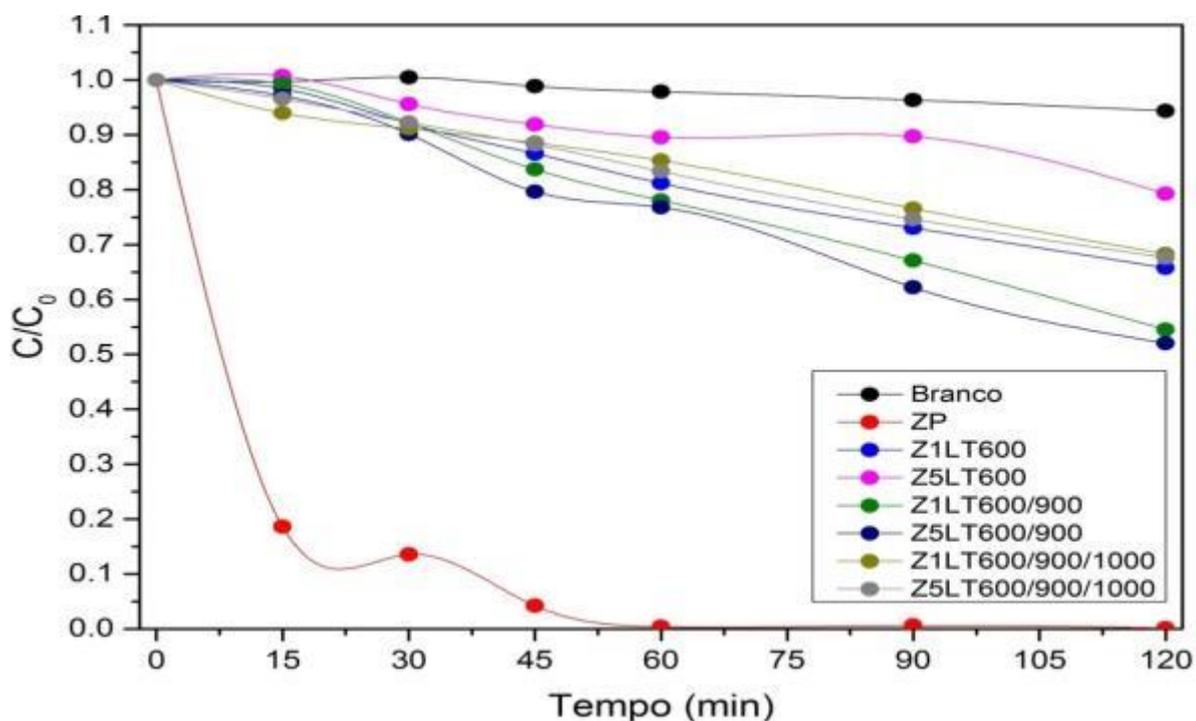
APÊNDICE D – Curvas de fotodegradação para as amostras de ZnO processadas a seco via MAE e submetidas à diversos tratamentos térmicos.



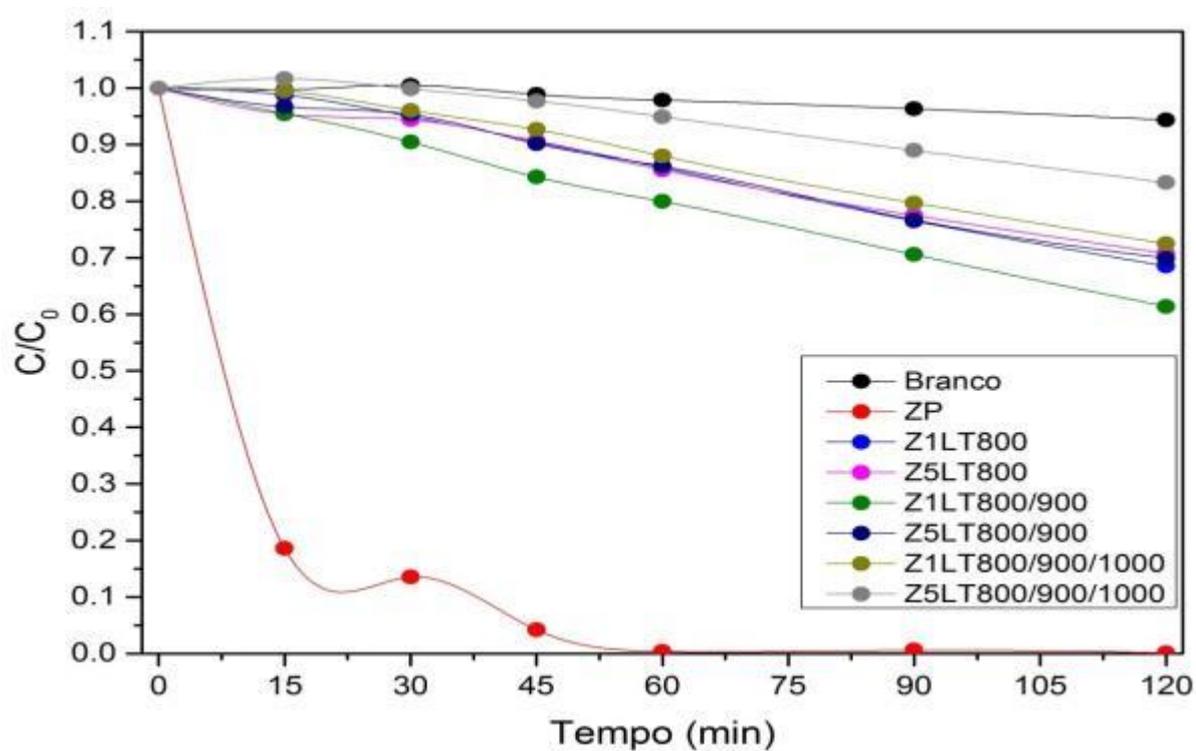
Curvas de fotodegradação para o ZnO puro e tratado termicamente a 600°C, e respectivo padrão.



Curvas de fotodegradação para o ZnO puro, lixiviado em ácido oxálico e tratado termicamente a 600°C, com respectivo padrão.

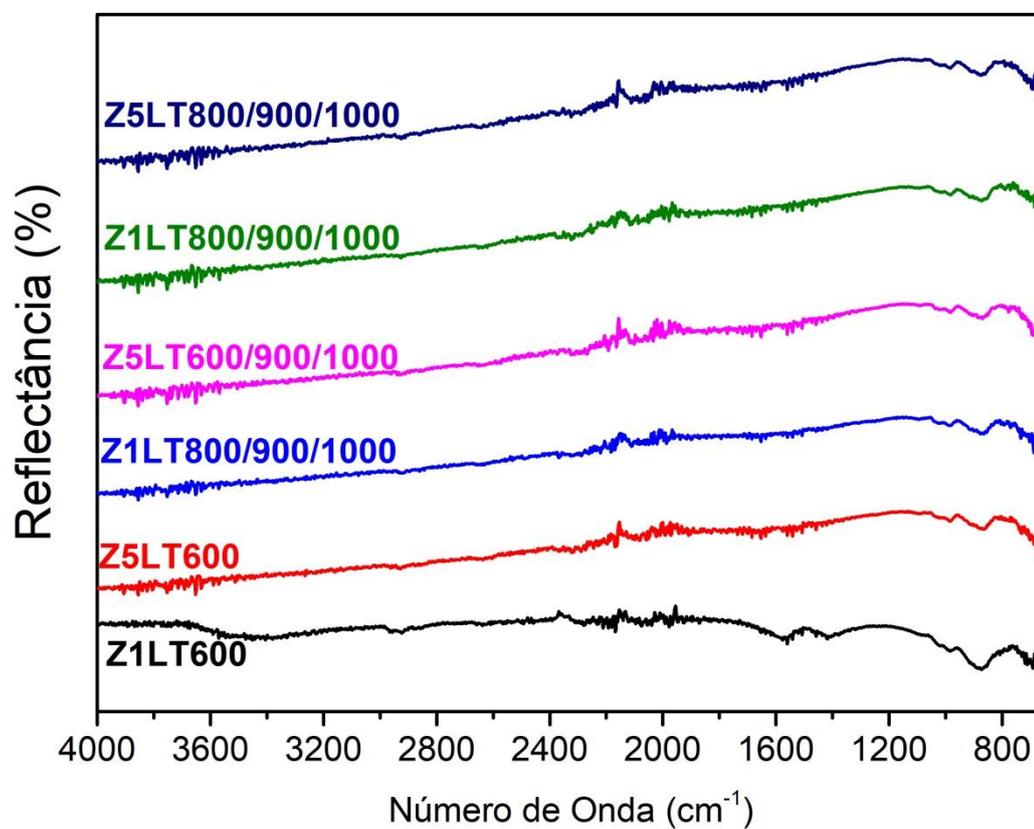


Curvas de fotodegradação para o ZnO puro, lixiviado em ácido oxálico e submetido a subsequentes tratamentos térmicos propostos a 600°C, 900°C e 1000°C, juntamente com respectivo padrão.

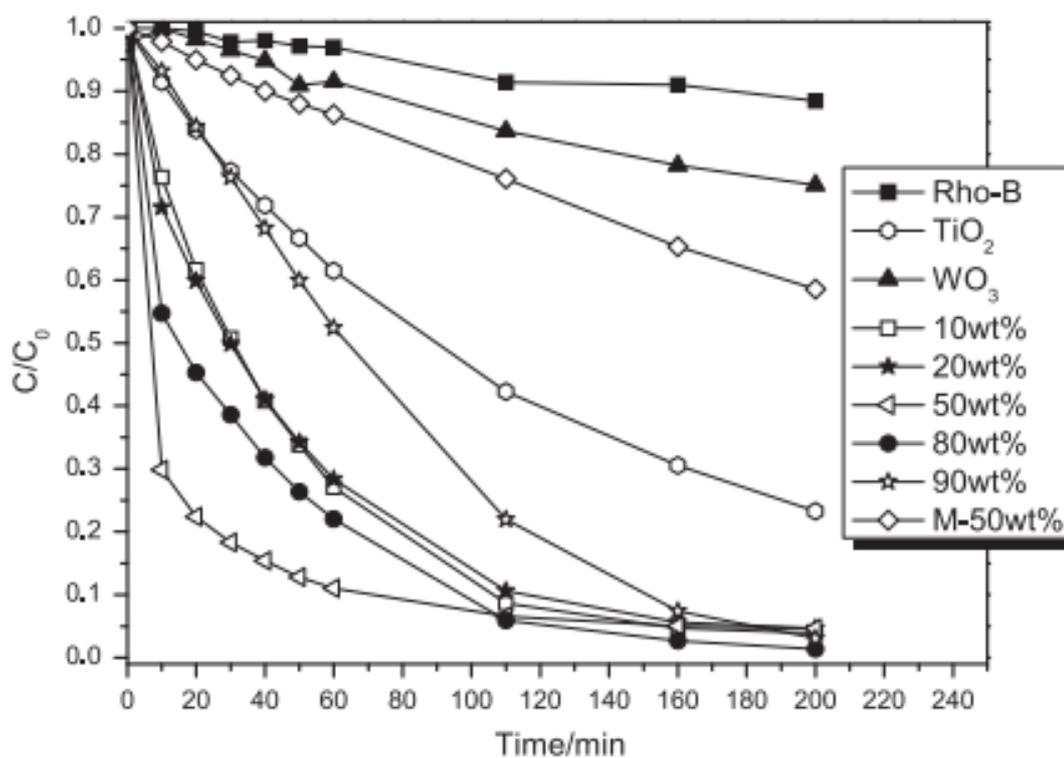


Curvas de fotodegradação para o ZnO puro, lixiviado em ácido oxálico e submetido a subsequentes tratamentos térmicos propostos a 800°C, 900°C e 1000°C, juntamente com respectivo padrão.

APÊNDICE E – Espectro de Reflectância no Infravermelho referente às amostras de ZnO tratadas termicamente após lixívia ácida.



ANEXO A – Resultados fotocatalíticos obtidos por Castro et al. (2015).



Os autores destacam a eficiência fotocatalítica da amostra 50wt%, correspondente a valores de 50% entre os óxidos de titânio e tungstênio. Comparando-se com a amostra TiO₂, percebe-se a melhoria de sua atividade fotocatalítica, devido à obtenção da heteroestrutura.