



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



Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

ALINE SOUSA HERRERO TÓFOLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE Zn/La/TiO<sub>2</sub> e B/La/TiO<sub>2</sub>  
SUPPORTADOS EM BORRACHA NATURAL DE LÁTEX DE *HEVEA BRASILIENSES***

Campo Grande, MS  
**2024**



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



Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

ALINE SOUSA HERRERO TÓFOLI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE Zn/La/TiO<sub>2</sub> e B/La/TiO<sub>2</sub>  
SUPPORTADOS EM BORRACHA NATURAL DE LÁTEX DE *HEVEA BRASILIENSES***

Tese apresentada para obtenção do grau de  
Doutora no Programa de Pós-Graduação em  
Química do Instituto de Química da Universidade  
Federal de Mato Grosso do Sul.

**Orientador:** Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Rodrigo Cavalcante

Campo Grande  
2024



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



17/01/2024, 18:16

SEI/UFMS - 4477259 - Ata



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



**ATA DE DEFESA DE TESE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**DOUTORADO**

Aos vinte dias do mês de dezembro do ano de dois mil e três, às nove horas, na Reunião por Google Meet, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Lincoln Carlos Silva de Oliveira (UFMS), Gemima dos Santos (SED-MS), Joao Batista Gomes de Souza (UFMS), Jusinei Meireles Stropa (IFRO) e Marcio José Rodrigues Amorim (UFMS), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: ALINE SOUSA HERRERO, CPF 03809361194, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "ESTUDO DE POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE Zn/La/TiO<sub>2</sub> e B/La/TiO<sub>2</sub> SUPORTADOS EM BN COM POTENCIAL FOTOCATALÍTICO PARA POLUENTES AQUÁTICOS" e orientação de Lincoln Carlos Silva de Oliveira. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

EXAMINADOR	AVALIAÇÃO
Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira (Interno)	APROVADA
Dra. Gemima dos Santos (Externo)	APROVADA
Dr. Hygor Rodrigues de Oliveira (Externo) (Suplente)	
Dr. João Batista Gomes de Souza (Interno)	APROVADA
Dra. Joice Ferreira de Queiroz (Externo) (Suplente)	
Dr. Jusinei Meireles Stropa (Externo)	APROVADA
Dr. Marcio José Rodrigues Amorim (Externo)	APROVADA

https://sei.ufms.br/sei/controlador\_externo.php?acao=usuario\_externo\_documento\_assinar&id\_acesso\_externo=137541&id\_documento=5189396&id\_orgao\_acesso\_externo=0&infra\_hash=d97b4ddf31544405129... 1/3  
17/01/2024, 18:16 SEI/UFMS - 4477259 - Ata

**RESULTADO FINAL:**

Aprovação	X
Aprovação com revisão	
Reprovação	

**OBSERVAÇÕES:**

Por recomendação dos membros da banca avaliadora o título da tese foi modificado para "Síntese e caracterização de compósitos de Zn/La/TiO<sub>2</sub> e B/La/TiO<sub>2</sub> suportados em borracha natural de látex de *Hevea Brasilienses*".

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

**Assinaturas:**

Presidente da Banca Examinadora

Aluna

NOTA MÁXIMA NO MEC	UFMS É 10!!!	seil assinatura eletrônica	Documento assinado eletronicamente por <b>Lincoln Carlos Silva de Oliveira, Professor do Magisterio Superior</b> , em 20/12/2023, às 13:07, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <a href="#">Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</a> .
NOTA MÁXIMA NO MEC	UFMS É 10!!!	seil assinatura eletrônica	Documento assinado eletronicamente por <b>Jusinei Meireles Stropa, Usuário Externo</b> , em 20/12/2023, às 13:36, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <a href="#">Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</a> .
NOTA MÁXIMA NO MEC	UFMS É 10!!!	seil assinatura eletrônica	Documento assinado eletronicamente por <b>Marcio José Rodrigues Amorim, Usuário Externo</b> , em 20/12/2023, às 14:02, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do <a href="#">Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</a> .

https://sei.ufms.br/sei/controlador\_externo.php?acao=usuario\_externo\_documento\_assinar&id\_acesso\_externo=137541&id\_documento=5189396&id\_orgao\_acesso\_externo=0&infra\_hash=d97b4ddf31544405129... 2/3



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



17/01/2024, 18:18

SEI/UFMS - 4477259 - Ata

NOTA  
MÁXIMA  
NO MEC

UFMS  
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Gemima dos Santos Nunes, Usuário Externo**, em 20/12/2023, às 14:34, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA  
MÁXIMA  
NO MEC

UFMS  
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Joao Batista Gomes de Souza, Professor do Magisterio Superior**, em 21/12/2023, às 09:33, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA  
MÁXIMA  
NO MEC

UFMS  
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Aline Sousa Herrero, Usuário Externo**, em 21/12/2023, às 15:59, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufms.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_externo=0](https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_externo=0), informando o código verificador **4477259** e o código CRC **A9645F94**.

**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Av Costa e Silva, s/nº - Cidade Universitária

Fone:

CEP 79070-900 - Campo Grande - MS

Referência: Processo nº 23104.035584/2023-76

SEI nº 4477259

***Àqueles que foram por mim quando não pude ser, àqueles  
que virão ainda e que serei por eles.***

## **AGRADECIMENTO(S)**

À Deus pela vida, família, amigos, por tudo.

Principalmente ao meu marido, minha mãe e minha sogra pelos cuidados com tudo aquilo que tive que me afastar no desenvolvimento desse trabalho;

À minha família pelo incentivo e apoio constante.

Ao meu orientador Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira pelas orientações tão valiosas, apoio na realização desta pesquisa, incentivo moral nos momentos mais desafiadores e lições importantes ao longo dos últimos 12 anos.

Ao meu marido por apoiar e ajudar e ao meu filho Otto por nem saber, mas me motivar.

Aos membros da banca por aceitarem o convite e me auxiliarem nas considerações importantes do trabalho.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa de Análise Térmica - LABAT: Joice Ferreira de Queiroz, Liu Hsuan Han, Silvanice, Mário Rodrigues e Talina Meirely pela parceria.

Ao Grupo de fotoquímica e eletroquímica aplicada do LP6, principalmente ao Rodrigo

Cavalcante, Thalita, Lucas Melo e professores Amilkar Machulek Jr. e Silvio Oliveira pela disponibilidade de materiais.

Aos amigos que fiz no LP 3 e na UFMS: Geovanna, Erico, Simone, Michael, Deyse, Marcus Vinícius, Marcelo (*in memoriam*), Kássia e tantos outros que ao longo da graduação e pós graduação contribuíram para estar aqui, aos vivos e em memória.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Fundect pelo apoio ao fomento em projetos.

Ao IFMS pelo espaço e flexibilização de horários para desenvolvimento de pesquisa.

À UFMS e ao INQUI pela estrutura física e pela oportunidade.

“– *Quem estará nas trincheiras ao teu lado?*  
– *E isso importa?*  
– *Mais do que a própria guerra.*”

*Ernest Hemingway*

## RESUMO

Os poluentes emergentes é uma classe e em sua maior parte recalcitrantes. POAs podem ser adicionados ao tratamento de água convencional e apresentando sucesso na remoção de contaminantes. Eles oxidam matéria orgânica de forma não seletiva e produzem CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, destacam-se os processos fotocatalíticos com catalisadores heterogêneos. Um fotocatalisador muito utilizado é o semicondutor TiO<sub>2</sub>, esse óxido vem sendo modificado de maneira a expandir a estrutura geométrica e conservar a fase ótica ativa, anatase, também para modificar o intervalo de absorção de radiação, uma opção é a inserção de boro e lantânio e zinco e lantânio, elementos de baixa toxicidade e de raio atômico para substituição intersticial. Com semicondutor de fase anatase estabilizada, o pó apresenta o problema de ser disperso, tornando necessário ser filtrado, para superar esse desafio, a geração de um material que possa ser suportado em matriz biocompatível, atóxica, impermeável torna-se uma possibilidade. Objetiva-se a obtenção e caracterização os semicondutores e compósitos B/La/TiO<sub>2</sub>/BN, Zn/La/TiO<sub>2</sub>/BN calcinados a 400°, 650° e 900° C. Os semicondutores foram sintetizados a partir do método sol-gel com porcentagem (m/m) de 5% de boro e 5% de lantânio e calcinados a 400°, 650°, 900° C (BLa400, BLa650, BLa900) e 5% de zinco e 5% de lantânio e calcinados a 400°, 650°C e 900°C. Os pós foram suportados em borracha natural a fim gerar compósitos com diâmetro de 9 cm em proporção de 15 % (m/m) pelo método de *Casting*. Os semicondutores foram caracterizados por TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX, os compósitos foram caracterizados por MEV. As difratometrias demonstraram que os pós calcinados a 900° C foram convertidos em fase rutilo e estavam mais cristalinos. As EDS atestaram, que a presença de zinco esteve a 5% na amostra, mas não foi capaz quantificar boro e lantânio. As análises de TGA mostraram que os pós são estáveis termicamente, perdendo apenas umidade, as DTAs demonstraram que os semicondutores BLa400, ZnLa400, BLa650, ZnLa650 convertem suas fases anatases em rutilo a partir de 400° C, os semicondutores calcinados a 900° C não apresentaram evento térmico, confirmando que o pó já estava na fase rutilo. As ERD UV-Vis demonstraram perfil espectrométrico das amostras calcinadas a 900°C foram alterados, enquanto as amostras calcinadas a 400°C e 650°C foram pouco alteradas. As micrografias demonstraram partículas dos pós calcinados a 650°C ficaram mais bem dispersos, já os materiais calcinados a 900° C formaram partículas maiores. As membranas dos compósitos formaram duas fases, uma fase polimérica e outra inorgânica, a fase inorgânica demonstraram que as partículas estavam dispersas homogeneamente na superfície, todas os compósitos de BN apresentaram aspecto topográfico semelhante. Os métodos de síntese mostraram-se eficaz para síntese de semicondutores e compósitos. A modificação dos semicondutores proporcionou estabilidade em sua geometria cristalina a temperatura de 650° C e conversão de fase a pós calcinados a 900°C, aspectos observados pelas técnicas que foi analisado. A síntese de compósitos pelo método de *Casting* foi eficaz e proporcional materiais funcionais possibilidade de aplicação em fotocatalise em material suportado.

**Palavras-Chaves:** TiO<sub>2</sub> modificado, fase anatase, boro e lantânio.

## ABSTRACT

Emerging pollutants, pollutants are class mostly recalcitrant. AOPs can be added to conventional water treatment and are successful in removing contaminants. They oxidize organic matter in a non-selective way and produce CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, highlighting the photocatalytic processes with heterogeneous catalysts in AOPs. A widely used photocatalyst is the TiO<sub>2</sub> semiconductor, this oxide has been modified in order to expand the geometric structure and preserve the active optical phase, anatase, also to modify the radiation absorption interval, one option is the insertion of boron and lanthanum and zinc and lanthanum, elements of low toxicity and atomic radius for interstitial replacement. With stabilized anatase phase semiconductor, the powder presents the problem of being dispersed, making it necessary to be filtered. Thus, the objective is synthesize semiconductors and composites B/La/TiO<sub>2</sub>/BN, Zn/La/TiO<sub>2</sub>/BN after calcination from 400°, 650°C e 900°C. The semiconductors were synthesized using the sol-gel method with a percentage (m/m) of 5% boron and 5% lanthanum and calcined at 400°, 650°, 900° C (BLa400, BLa650, BLa900) and 5% zinc and 5% lanthanum and calcined at 400°, 650°C and 900°C. The powders were supported on natural rubber in order to generate composites with a diameter of 9 cm in a proportion of 15% (m/m). The semiconductors were characterized by TG, DTA, SEM, RDS UV-Vis, XRD, the composites were characterized by SEM. Diffractometry showed that the powders calcined at 900°C were converted into the rutile phase and were more crystalline. The RDS attested that the presence of zinc was 5% in the sample, but it was not able to quantify boron and lanthanum. The TG analyzes showed that the powders are thermally stable, losing only moisture, the DTAs demonstrated that the semiconductors BLa400, ZnLa400, BLa650, ZnLa650 convert their anatase phases into rutile from 400° C, the semiconductors calcined at 900° C do not showed a thermal event, confirming that the powder was already in the rutile phase. The RDS UV-Vis demonstrated the spectrometric profile of the samples calcined at 900°C. The micrographs showed that the particles of the powders calcined at 650°C were better dispersed, whereas the materials calcined at 900°C. The composite membranes formed two phases, a polymeric and an inorganic phase, the inorganic phase demonstrated that the particles were homogeneously dispersed on the surface as it is where it is decanted in the drying process, all NR composites presented similar topographical aspect. The synthesis methods proved to be effective for the synthesis of semiconductors and composites. The modification of the semiconductors provided stability in its crystalline geometry at a temperature of 650°C and phase conversion to calcined powders at 900°C, aspects observed by the techniques that were analyzed. The synthesis of composites by the Casting method was effective and provided functional materials with the possibility of application in photocatalysis on supported material.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> modified, phase anatase, boron e lantanium

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b>	- Quantidades de matéria para produção de compósitos.....	33
<b>TABELA 2</b>	- Relação de técnicas de caracterização com os materiais.....	34
<b>TABELA 3</b>	- EDS dos semicondutores.....	37

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Categorias de poluentes emergentes que impactam o solo, água, ar, plantas, microorganismos e animais.....	14
<b>FIGURA 2</b> - Métodos mais indicados de remoção de poluentes emergentes .....	15
<b>FIGURA 3</b> - Aplicação de borracha natural como matriz polimérica em compósitos....	17
<b>FIGURA 4</b> - Geometrias cristalinas do TiO <sub>2</sub> .....	20
<b>FIGURA 5</b> - Formação de substâncias radicalares na superfície de TiO <sub>2</sub> após excitação com luz.....	22
<b>FIGURA 6</b> - reação de adição (polimerização) do poli cis-1,4-isopreno em BN.....	25
<b>FIGURA 7</b> - Estruturas básicas de um microscópio eletrônico de varredura.....	27
<b>FIGURA 8</b> - Síntese Sol-Gel.....	30
<b>FIGURA 9</b> - A: agitação da solução A; B: secagem do gel após 3 dias a 30 °C.....	31
<b>FIGURA 10</b> - Gel seco após 3 dias a 100 °C (precursor ZnLa).....	31
<b>FIGURA 11</b> - Compósitos em síntese em processo de secagem.....	33
<b>FIGURA 12</b> - Equipamento de análise térmica.....	34
<b>FIGURA 13</b> - Microscópio eletrônico de varredura.....	35
<b>FIGURA 14</b> - Ampliação de 50 000 vezes de BLa400.....	43
<b>FIGURA 15</b> - Ampliação de 50 000 vezes de BLa650.....	43
<b>FIGURA 16</b> - Ampliação de 50 000 vezes de BLa900.....	43
<b>FIGURA 17</b> - Ampliação de 50 000 vezes de ZnLa400.....	43
<b>FIGURA 18</b> - Ampliação de 50 000 vezes de ZnLa650.....	43
<b>FIGURA 19</b> - Ampliação de 50 000 vezes de ZnLa900.....	43
<b>FIGURA 20</b> - Micrografia da secção lateral de BNBLa400.....	45
<b>FIGURA 21</b> - Micrografia da secção lateral de BNBLa650.....	45
<b>FIGURA 22</b> - Micrografia da secção lateral de BNBLa900.....	45
<b>FIGURA 23</b> - Micrografia da secção lateral de BNZnLa400.....	45
<b>FIGURA 24</b> - Micrografia da secção lateral de BNZnLa650.....	45
<b>FIGURA 25</b> - Micrografia da secção lateral de BNZnLa900.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X
Eg	Energia de <i>band gap</i>
DRS UV-Vis	Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível
CuK $\alpha$	Radiação alfa da camada K do átomo de cobre
LNLS	Laboratório Nacional Luz Síncroton
BN	Borracha natural
POA	Processos oxidativos avançados
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Termogravimetria
W	Watts
DRX	Difração de raios X
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\theta$	Theta
US	Ultrassom
$\lambda$	Lâmbda (comprimento de onda).

# SUMÁRIO

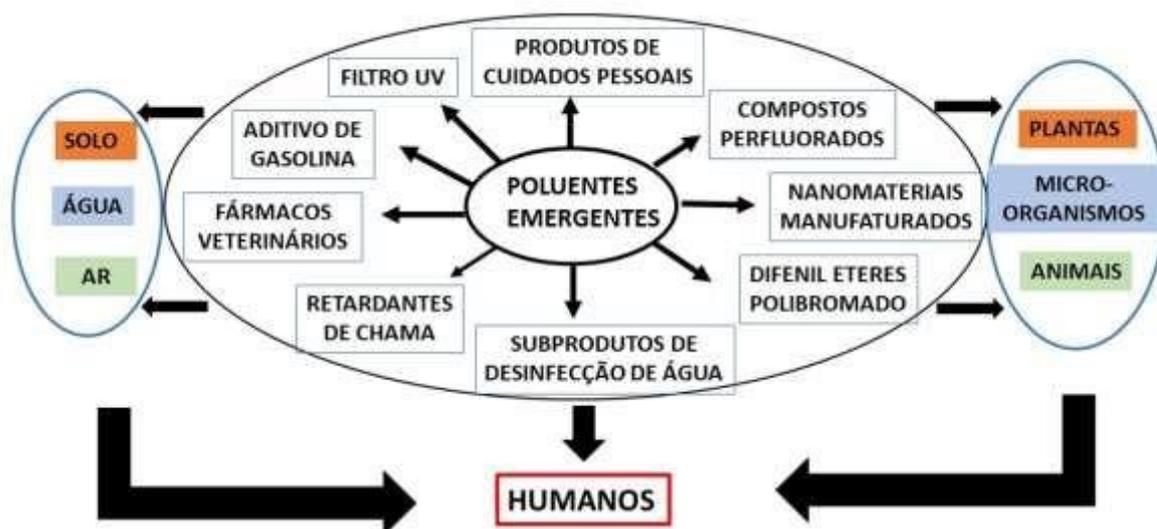
<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1. Processos oxidativos avançados.....	18
1.2. Semicondutores e modificação estrutural.....	19
1.3. Dióxido de titânio.....	19
1.4. Modificação com dopantes.....	23
1.5. Método Sol-Gel.....	24
1.6. Borracha Natural (BN).....	25
1.7. Compósitos.....	26
1.8. Difração de Raios X (DRX).....	26
1.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
1.10. Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-Vis DRS).....	28
1.11. Termogravimetria (TG).....	28
1.12. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	29
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
2.1. Objetivo Geral.....	29
2.2. Objetivos Específicos.....	30
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1. Síntese de semicondutores.....	30
3.2. Produção de compósitos.....	32
3.3. Técnicas de caracterização física.....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
4.1. Difração de Raios X (DRX) .....	36
4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) .....	37
4.3. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	38
4.3.1. TiO <sub>2</sub> modificado com boro e lantânio.....	39
4.3.2. TiO <sub>2</sub> modificado com boro e zinco.....	40
4.4. Espectroscopia na Região do UV-Vis com Reflectância Difusa (ERD UV-Vis).....	41
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos semicondutores.....	43
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos.....	44
<b>5.CONCLUSÕES .....</b>	<b>46</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>47</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em 15 de novembro de 2022 a ONU (Organização das Nações Unidas) noticiou que a população mundial alcançou os 8 bilhões de habitantes, concentrando mais da metade desse número de pessoas na Ásia - China e Índia -(Tibaweswa, S. 2022). Esse crescimento populacional intensifica a demanda de recursos naturais e aumenta a necessidade produtiva (socioeconômica), o que gera mais impactos ambientais - por necessidade de mais matéria prima e pelo descarte de rejeitos. O principal recurso natural necessário à vida é a água, e também o mais afetado. O surgimento de civilizações está atrelado à presença de rios, lagos e regiões costeiras, conforme observado por *Water Science School* (2018), porém esse é um recurso que vem sendo contaminado por compostos dos mais diversos tipos, sendo uma preocupação atual os poluentes emergentes.

Os poluentes emergentes são substâncias que apesar de não serem substâncias novas estão sendo classificados como compostos inseguros recentemente, muitos deles persistem no meio ambiente devido a lenta degradação ou por serem 100% não biodegradáveis, eles podem gerar impactos diversos em seres vivos: podem ser mutagênicos, teratogênicos, desreguladores endócrinos, dentre outros. Na Figura 1, pode ser observados os principais grupos de compostos emergentes.

Figura 1: Categorias de poluentes emergentes que impactam o solo, água, ar, plantas, microorganismos e animais.



Fonte: adaptado de Vasilachi *et. al.* (2021, p. 3)

Pensando na disponibilidade de água em condições adequadas, surgem grandes preocupações com o desenvolvimento de tecnologias que diminuam o uso ou comprometimento de fontes de recursos naturais ou que possibilitem a recuperação, as técnicas convencionais de tratamento de água -adsorção, floculação, filtração têm transferido de fase os compostos recalcitrantes e não os convertendo em substâncias atóxicas. Diversas estratégias podem ser empregadas como tratamentos prévios a distribuição de água, oferecendo, à sociedade, água menos contaminada e que contenham menor potencial ofensivo, sendo um passo realizado após o tratamento de água convencional. Uma proposta é o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) para fazer esse tratamento prévio, como mostrado na Figura 2:

Figura 2: Métodos mais indicados de remoção de poluentes emergentes.



Fonte: adaptado de Vasilachi *et. al.* (2021, p. 15)

De acordo com Vasilachi (2021), os POAs atualmente são indicados para oxidar pesticidas, derivados de petróleo e compostos orgânicos voláteis em esgoto. Esses processos englobam as reações químicas de oxidação em meio aquoso de compostos inorgânicos e orgânicos por meio da combinação de

radiação ou eletricidade podendo ser catalisada por catalisadores heterogêneos e com agentes como ozônio, oxigênio e peróxidos.

Uma vantagem dos POAs são seus produtos, formam dióxido de carbono e água, sendo assim considerados limpos, pois são capazes de oxidar as principais substâncias recalcitrantes (Stropa, 2013; Cavalcante, 2016), dos vários sistemas em POAs, destaque os baseados na catálise heterogênea pois utilizam semicondutores reutilizáveis, reduzindo o custo final, que necessitam de excitação por radiação, ou eletricidade, para que ocorram transições eletrônicas e liberem radicais superóxido e radicais hidroxila, sendo os últimos os maiores responsáveis pelas reações de oxidação de compostos orgânicos.

Um exemplo de semicondutor é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), quando em fase anatase e sendo excitado por radiação ou eletricidade gera transições eletrônicas para produzir os radicais oxidantes, catalisando processos oxidativos. Uma vantagem desse material é a possibilidade de ser utilizado em vários outros ciclos de degradação, mas a dificuldade é que sendo pó micrométrico (SANTOS, 2014; STROPA, 2013), sua retirada de meio aquoso costuma ser por filtragem, o que encarece o processo com mais uma etapa.

Uma proposta para impedir a perda de pó semicondutor e possibilitar seu reuso é construir compósitos com polímeros de borracha natural, há estudos na área que indicam como promissora a impregnação de semicondutores em uma superfície de borracha, devido a baixa densidade plasticidade, impermeabilidade e ampliar as possibilidades tecnológicas de emprego do material. Materiais que resultam da associação de 2 tipos de substâncias (cerâmicos e polímeros) são os compósitos (SHACKELFORD,2011), esses possuem características almeçadas em ambos os precursores. Por exemplo: o  $\text{TiO}_2$  é um cerâmico de alto potencial catalisador de reações oxidativas porém com dificuldade em seu uso e a inserção em matrizes poliméricas ampliam sua usabilidade, podendo ser utilizado em filtros de água, superfícies e outros.

Na Figura 3, na notícia a esquerda, pode ser visto o exemplo do uso da borracha natural (BN) como suporte para um condutor elétrico feito de grafeno e celulose, esse compósito utiliza as características individuais da borracha e grafeno, a celulose é aplicada como estabilizador do compósito, assim garantir um produto final com elasticidade, condutibilidade elétrica e biocompatibilidade. À

direita um compósito de metal e borracha projetado para obtenção de um material forte e flexível.

Figura 3: Aplicação de borracha natural como matriz polimérica em compósitos.

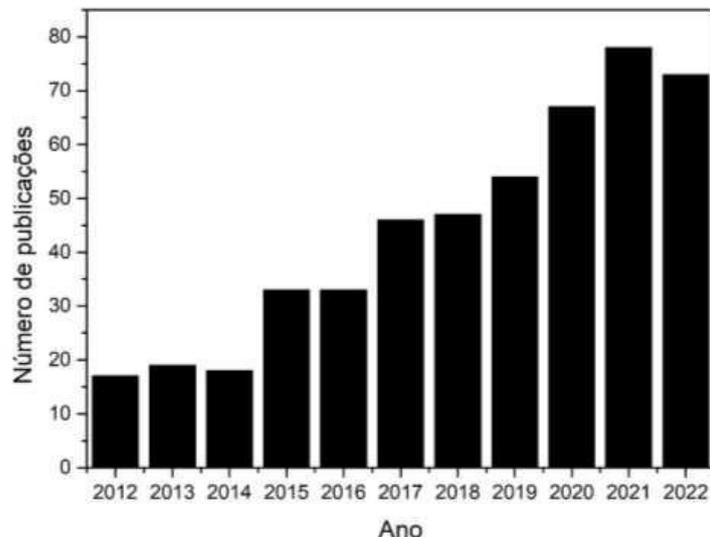


Fonte: PALAZI, *et al*; 2022

Fonte: <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=fibra-junta-melhor-borracha-fios-metalicos&id=010160190610#.Y4fBMHbMLrd>, 2019.

Devido a ampliação de possibilidades de uso do  $\text{TiO}_2$ , desenvolvendo tecnologias, pesquisas nos últimos 10 anos demonstram maior interesse em desenvolver compósitos  $\text{TiO}_2$  e BN. Ao pesquisar as palavras chaves  $\text{TiO}_2$  e Natural Rubber e filtrando apenas artigos com desenvolvimento de pesquisas, encontramos uma tendência crescente no número de trabalhos (Gráfico 1).

Gráfico 1: Número de trabalhos publicados com  $\text{TiO}_2$  e BN nos últimos 10 anos.



Fonte: dados extraídos de [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Palavras-chave:  $\text{TiO}_2$ , Natural Rubber.

O  $\text{TiO}_2$  é vastamente usado como pigmento branco, sendo usado em pintura interna, manufatura de papel e recobrimento de plásticos (WU, X. 2021), sensor de gás, célula solar, revestimento de proteção contra corrosão, produção de hidrogênio e tratamento de água (Karunadasa & Manoratne, 2022), a atividade óptica em geometria anatase é estável até  $500^\circ\text{C}$ , a modificação de metais ou ametais pode aumentar esse intervalo de estabilidade térmica e o intervalo de absorção de radiação, permitindo obter a geometria anatase com o aquecimento a temperatura superior, esse novo tratamento térmico pode abrir margem para novas características e possibilidades de uso do material.

Em trabalho de Cruz, N. A. (2018), foi realizada a inserção de lantânio com vanádio, bismuto com vanádio, zircônio com silício em  $\text{TiO}_2$  e obtiveram em graus diferentes a expansão da temperatura de calcinação sem modificação da cela unitária. Uma vez que a maioria desses elementos apresentam toxicidade, potencial mutagênico, carcinogênico ou são biocumulativos, há a necessidade de investigar novos elementos modificadores, que poderiam atuar com mecanismos semelhantes, porém com propósitos diferentes. Algumas possibilidades podem ser as modificações de zinco com lantânio e boro com lantânio, com raios atômicos que possíveis de estabilizar a cela unitária do  $\text{TiO}_2$ .

Mais especificamente na UFMS, o grupo de pesquisa de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada destaca-se com desenvolvimento de técnicas de foto e eletrodegradação de micropoluentes a partir de  $\text{TiO}_2$  modificados (A Machulek Jr e colaboradores).

### **1.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Processos oxidativos avançados tratam-se de reações não seletivas, com exceção dos radicais  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (Priyaadarshini *et al*, 2022) que geram a mineralização total ou parcial de compostos orgânicos e com potencial muito grande para oxidar compostos recalcitrantes. Para que ocorram as oxidações, precursores geram substâncias oxidantes sendo:  $\cdot\text{OH}$  (radical hidroxila –  $+2,80\text{ V}$ ) (Moravia, 2010),  $\text{HO}_2$  (radical hidroxiperoxila -  $+1,42\text{ V}$ ) (Nogueira, *et al*, 2007),  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (radical sulfato –  $+2,6\text{ V}$ ) e  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (radical superóxido –  $+0,89\text{ V}$ ) (Moravia, 2010), esses radicais causam a quebra de ligações químicas gerando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em grande maioria das substâncias.

Um levantamento bibliográfico de Priyaadarshini, *et al* (2022) demonstrou diversas classificações de acordo com a forma que é gerado o radical oxidante: método químico (uso de ozônio, processo fenton, sulfatos (que necessitam de radiação UV, ultrassom (US) ou eletricidade), método fotoquímico (podendo ser catalisado com semicondutores heterogêneos), indução de radiação, eletroquímico e cavitação. Esses métodos misturam-se a fim de se complementar, sanando a desvantagens atreladas a cada metodologia.

## 1.2. SEMICONDUTORES E MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL

Dos métodos supracitados, o fotoquímico apresenta fonte de excitação de menor custo pois trata-se de luz solar (sendo que 5% da luz solar é composta de radiação UV) (Nascimento, *et al*; 2005), possibilidade de ser replicado em grande escala (uso de tanques), uso de menos reagentes químicos, porém muitos compostos recalcitrantes em contato com a radiação não se degradam ou formam subprodutos mais tóxicos, por isso um fotocatalisador é uma opção para acelerar a mineralização ou permitir a degradação de forma mais intensiva .

## 1.3. Dióxido de titânio -TiO<sub>2</sub>

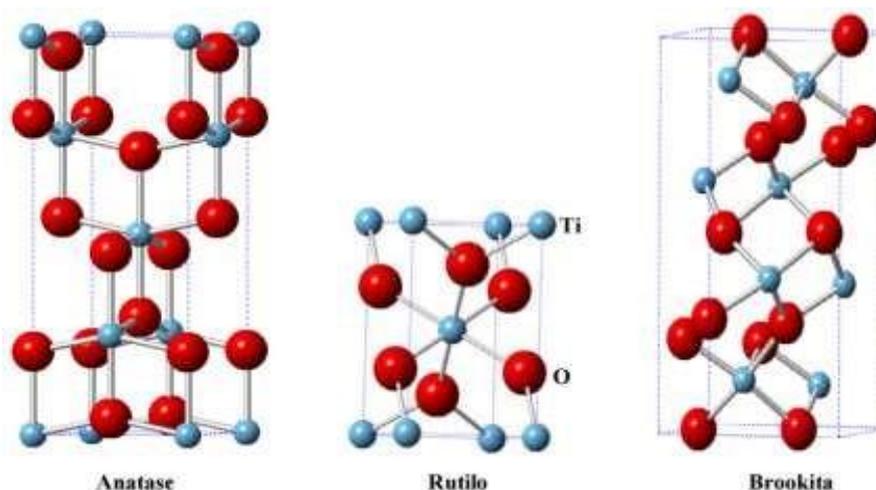
O TiO<sub>2</sub> é um semicondutor cerâmico e foi estudado para fim fotocatalítico pela primeira vez em 1973 por Fujishima e Honda (Fujishima & Honda, 1973), devido a outras importantes propriedades: não toxicidade, estabilidade térmica, estabilidade química por longos períodos, energia de *band-gap* larga e baixo custo tem sido explorado em diferentes contextos e feitas modificações a fim de induzir gerar o melhoramento em seu desempenho catalítico, aumento do tempo de vida das espécies oxidativas, aumento da faixa de absorção de radiação, estabilização de fase, sendo atualmente um dos principais semicondutores estudados como fotocatalisador em POAs.

As propriedades que o tornam viáveis aos POAs são: energia de *band gap* de (E<sub>g</sub>) de 3,2 eV (Cavalcante, 2016) em geometria anatase (fase opticamente ativa), geração de radicais oxidantes a partir de suas vacâncias, ·OH e O<sub>2</sub><sup>-</sup>, capacidade de ser reutilizado, resistência a corrosão, estabilidade térmica.

O dióxido de titânio é um composto iônico com átomos constituintes de pequeno raio atômico, causando uma energia de ligação grande, por isso seu ponto

de fusão e ebulição são altos, sendo respectivamente 1843° C e 2972 °C, o que permite aplicabilidade em sistemas que são submetidos ao aquecimento, mas ainda que sob aquecimento se mantenha com a proporção de íons estáveis, de acordo com a forma de síntese e a temperatura de calcinação, o TiO<sub>2</sub> sólido pode se apresentar em 3 fases: rutilo, anatase e brookita (Etacheria, 2015).

Figura 4: Geometrias cristalinas do TiO<sub>2</sub>



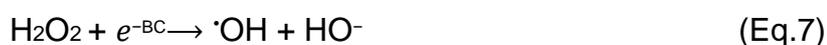
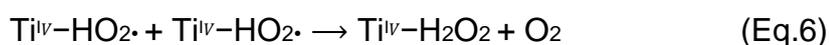
Fonte: Retirado de Etacheria, 2015.

A fase rutilo costuma ser utilizado como pigmento branco e é a forma alotrópica mais estável termodinamicamente e apesar de um  $E_g = 3,02$  eV, esse semiconductor gera recombinação do par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ) que geraria espécies oxidantes quando excitado mais rapidamente, diminuindo as espécies reativas presentes. A única fase opticamente ativa no TiO<sub>2</sub> trata-se da fase anatase, de geometria tetragonal, é a termodinamicamente menos estável dentre as 3 e é capaz de gerar o par  $e^-/h^+$  que se recombinem e a vacância formada produz radicais oxidantes quando excitado por radiação ou eletricidade.

A energia solar irradiada sobre a superfície do semiconductor excita seus elétrons que transitam entre banda de valência e banda de condução (BV-BC; orbitais moleculares HOMO e LUMO, respectivamente) que gera a lacuna ( $h^+_{BV}$ ) que é capaz de formar espécies oxidantes que são formadas pelo mecanismo sugerido por Stropa (2013):



Na Eq.1 observa-se a formação do par elétron/lacuna a partir da excitação dos elétrons  $\text{TiO}_2$  que formam o par  $e^-/h^+_{\text{BV}}$ . Esse par gera espécies oxidantes ( $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) descritos conforme o processo proposto abaixo (Stropa, 2013).

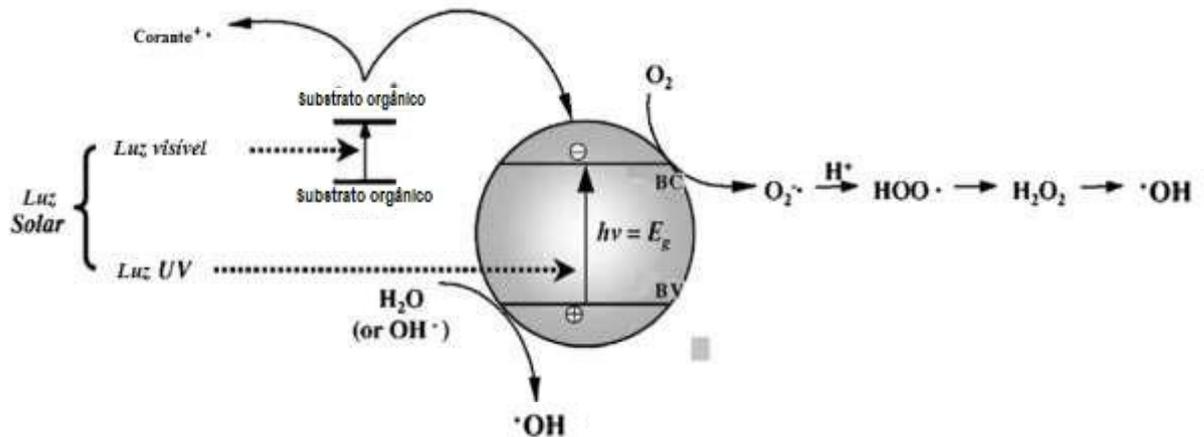


Os radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2^{\cdot-}$  possuem potencial de redução de +2,80 V e +0,89 V e são capazes de oxidar a matéria orgânica. Além das espécies formadas pela reação com a lacuna ( $h^+$ ), na BC ocorre a redução dos elétrons (Eq. 1) de  $\text{O}_2$ , formando radicais  $\text{O}_2^{\cdot-}$  que podem oxidar compostos orgânicos ou reagir com  $\text{H}_2\text{O}$  (Eq. 12 e Eq. 13). (Rauf & Ashraf, 2009)



Sendo constantemente estudados, os mecanismos de forma geral formam as espécies radicalares supracitadas (Rauf & Ashraf, 2009; Chong *et al*, 2010). Pode-se observar que os radicais  $\cdot\text{OH}$  e os radicais  $\text{O}_2^{\cdot-}$  formam-se em ambientes diferentes da partícula, na Figura 5 há um resumo esquematizado com as reações observadas acima:

Figura 5: Formação de substâncias radiculares na superfície de TiO<sub>2</sub> após excitação com luz.

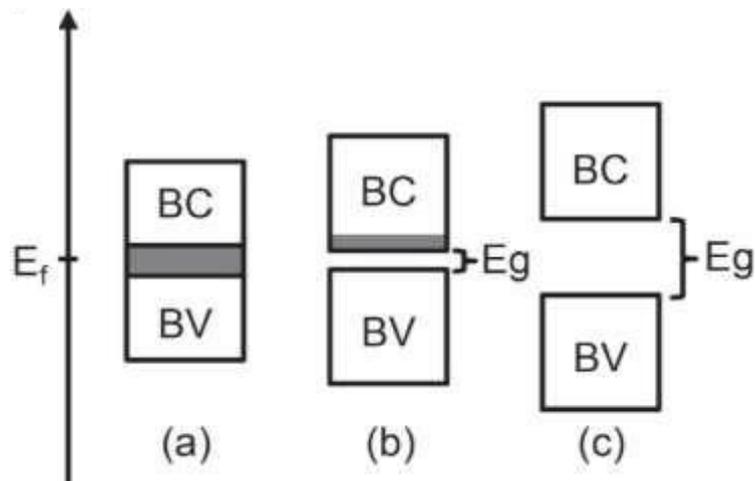


Fonte: Adaptado de Rauf e Ashraf (2009).

A energia necessária para a excitação de elétrons entre essas duas bandas energéticas (processo esquematizado acima) é conhecida como energia proibida, ou energia de *band gap* ( $E_g$ ) e é o fator determinante da energia que será absorvida da radiação emitida (nesse caso, luz solar). Em materiais condutores (a), como metais, não possuem um intervalo de *band gap*, os elétrons transitam livremente, em materiais isolantes (c), a energia de *band gap* é tão grande que não é possível absorção de energia suficiente para vencer o intervalo de  $E_g$ .

Materiais semicondutores (b) possuem  $E_g$  baixa, que permite que a absorção de radiação e gerando o par elétron/lacuna supracitado, o Gráfico 2 esquematiza os 3 tipos de materiais (Baccaro & Gutz, 2018).

Gráfico 2: Gráfico de energia de bandas de materiais: (a) condutores; (b) semicondutores; (c) isolantes.



Fonte: Adaptado de Baccaro & Gutz, 2018.

Sendo a fase anatase opticamente ativa, algumas pesquisas foram desenvolvidas para preservar a estrutura cristalina além da temperatura de estabilidade térmica de aproximadamente 500° C, a modificação de metais ou ametais pode aumentar esse intervalo de estabilidade térmica, permitindo obter a geometria anatase com o aquecimento a temperatura superior.

#### **1.4. Modificação com Dopantes**

A modificação com adição de dopantes trata-se da inserção de íons que podem ser elementos como zinco com lantânio e boro com lantânio, com raios atômicos com potencial de estabilizar a cela unitária do TiO<sub>2</sub>. Em um processo semelhante, Cruz (2018), realizou a inserção de lantânio com vanádio, bismuto com vanádio, zircônio com silício em TiO<sub>2</sub> e obtiveram em graus diferentes a expansão da temperatura de calcinação. No estudo, os íons fizeram inserção na rede cristalina, impedindo que houvesse modificação da estrutura ao aquecer o semicondutor.

Como elucidado por Karunadasa & Manoratne (2022) os defeitos formados durante o processo de síntese (particularmente os defeitos de oxigênio) repercutem na formação do cristal. Anteriormente a conversão da fase anatase para a fase rutilo (que ocorre aproximadamente a 500° C) é observado o crescimento do volume do cristalito (Karunadasa & Manoratne, 2022) que se dá devido ao aumento da tensão de rede e da cela unitária com o aquecimento, aumentando a elasticidade da rede cristalina, conseqüentemente formando a fase rutilo, que é uma estrutura maior e mais densa. A inserção de íons nos retículos, portanto, pode causar a diminuição da elasticidade da célula ao aumentar a tensão da cela, diminuindo a vibração de rede em temperaturas fixas.

No trabalho de Cruz (2018) a maioria dos dopantes impregnados apresentam toxicidade, potencial mutagênico, carcinogênico ou são cumulativos, portanto, há a necessidade de investigar novos modificadores, que poderiam atuar com mecanismos semelhantes.

Além da estabilização da cela unitária, outra propriedade alterada é a energia de *band gap*, que favorece a absorção de radiação em outros comprimentos de onda ou absorvendo maiores intensidades. Um efeito observado por pesquisadores Murat e Çinar (2009) foi que a modificação com metais de transição pode aumentar a

velocidade de recombinação do par  $e^-/h^+$ , diminuindo a propriedade oxidante da lacuna, pois seu tempo de meia-vida diminui, conseqüentemente da formação do radical  $\cdot\text{OH}$ , prejudicando a atividade ótica da anatase.

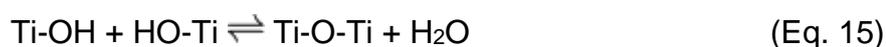
### 1.5. Método Sol-Gel

Método sol-gel é o nome do processo de síntese onde há a produção de um material vítreo ou cerâmico com formação de um sol (dispersão coloidal de um metal com complexantes) e depois um gel. A viscosidade do gel é dada pelo número de ligações inter cruzadas no coloide, quanto maior o número dela, mais viscoso o gel.

São reações de polimerização e a grande vantagem do método é possibilidade de inserção de dopantes (elementos ou grupos) com modificação mínima das condições de síntese.

A escolha de alcóxidos favorece o processo devido a afinidade com água que os metais possuem, forma-se uma rede de coordenação dos grupos OH da água com o metal, ocorrendo a reação de hidrólise (Eq. 14), depois polimeriza-se por meio de condensação com os alcóxidos ou a água presente (Eq. 15 e 16). As condições ambientais influenciam no grau de hidrólise que a solução sofrerá, pH e grau de homogeneização são fatores controlados nessa síntese (Donatti, 2003) para que a hidrólise ocorra completamente.

Na condensação formando água temos os produtos em equilíbrio (Eq. 15) e as condições ambientais podem afetar na formação das ligações inter cruzadas, a atmosfera concentrada de água pode deslocar o equilíbrio para os reagentes, por isso a síntese costuma ocorrer em ambientes secos, de umidade e temperatura controlada. A polimerização gera ligações inter cruzadas causando a forma rígida aumentando a viscosidade. Abaixo podem ser observadas as reações que ocorrem na síntese (adaptadas de Camargo, 2005):



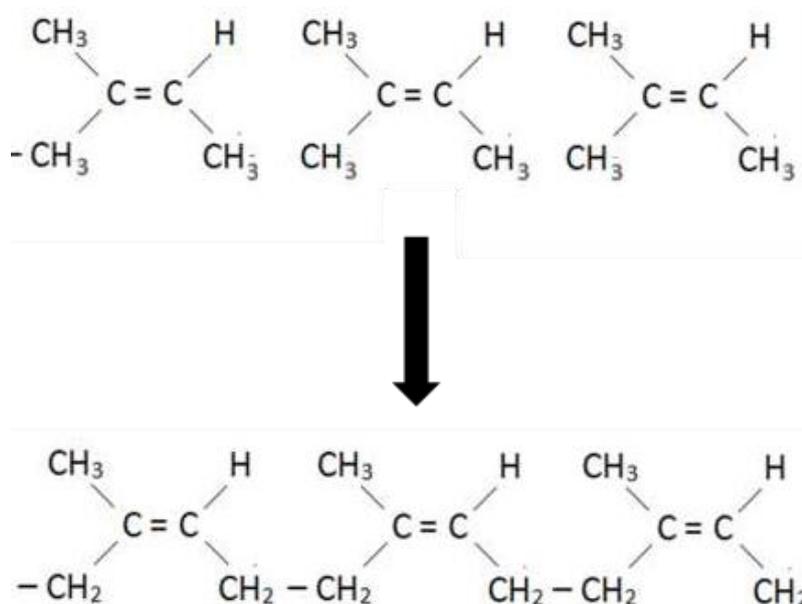
Após a geleificação e secagem dos géis, ocorre a calcinação para formar a fase anatase.

## 1.6. Borracha Natural (BN)

A borracha natural é um polímero oriundo da reação de adição do poli cis-1,4-isopreno do látex de seringueira (*Hevea brasilienses*), árvore nativa do bioma Amazônico. Para manipulação e estoque, o látex é imediatamente dissolvido em solução amoniacal para que não ocorra a cura.

A obtenção do elastômero dá-se por meio da polimerização durante o processo de “cura” com a evaporação da amônia. Seu beneficiamento mais amplamente empregado é a vulcanização, criado em 1839 por Charles Goodyear, trata-se de um processo químico do estabelecimento de ligações inter cruzadas com enxofre adicionado, isso torna a borracha mais rígida e quanto maior o teor de enxofre incorporado, maior a resistência mecânica (Figura 6).

Figura 6: reação de adição (polimerização) do poli cis-1,4-isopreno em BN



Para obter volumes de látex que atendam demanda mundial, foi necessário o cultivo em larga escala, mas a cultura da espécie nativa era sensível a uma praga e com isso, alguns clones de seringueira modificadas geneticamente foram desenvolvidos na Malásia e reintroduzidas no Brasil (Dall’Antonia, 2009).

As propriedades físicas da borracha natural que se destacam, além da sua elasticidade e não reatividade são a biocompatibilidade do material puro, não toxicidade, baixa densidade, plasticidade, impermeabilidade e isolamento elétrico. Por isso, o elastômero vem sido utilizado para confecção de materiais funcionais:

luvas cirúrgicas, bolas, pneus, artigos médicos, preservativos, pavimentos, recobrimento de superfícies, borrachas de apagar, e tem grande potencial para suporte em compósitos como desenvolvido na Unicamp por Stanislav Moshkalev e colaboradores (2022), além dos desenvolvidos no Laboratório de Análise Térmica da UFMS.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Análise Térmica da UFMS desde 2013 desenvolve compósitos de borracha natural (e outros polímeros) com materiais cerâmicos a fim de desenvolver materiais que amplie a aplicabilidade da fotodegradação de compostos orgânicos: Stropa, *et al* (2015), Stropa, *et al* (2016), Herrero, A. S. (2017), Lopes, S. A. (2014), Queiroz, J. F. (2016).

### **1.7. Compósitos**

Compósitos são associações de materiais de classes diferentes (cerâmicos, metais, polímeros, vidros) que se unem para combinar as características (Shackelford, 2011), a elasticidade impermeabilidade. O  $\text{TiO}_2$  com sua atividade oxidativa por ser pó precisa ser filtrado, causando uma etapa a mais na recuperação quando aplicado em superfícies e meio aquoso, a aplicação das matrizes ampliam as possibilidades de uso do pó, eliminando etapas de recuperação.

### **1.8. Difração de Raios X (DRX)**

A técnica difratometria de raio X (DRX) é usada para coletar perfis estruturais de materiais cristalinos. A partir dessa técnica podem ser observados: fase, estrutura geométrica, além da possibilidade de serem feitos refinamentos.

O equipamento incide radiação de uma fonte emissora de raios X que passa por uma fenda divergente uma amostra, num porta amostra móvel. A radiação é incidida em um ângulo ( $\theta$ ) determinado pelo operador. A radiação recebida pela amostra é difratada e levado a um detector, as diferenças de radiação absorvidas e difratadas são observadas pelo difratograma (Oliveira, 2005), a fonte de emissão de radiação mais usado no Mato Grosso do Sul é o ânodo de cobre e emite raios X conhecido como emissão de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com emissão entre 8,02 keV e 8,07 keV (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xrays.htm>), que é o caso deste trabalho.

Há outras fontes de radiação: ânodo de molibdênio, ferro, prata, cromo e cobalto (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/anode.htm>), além das linhas de luz do

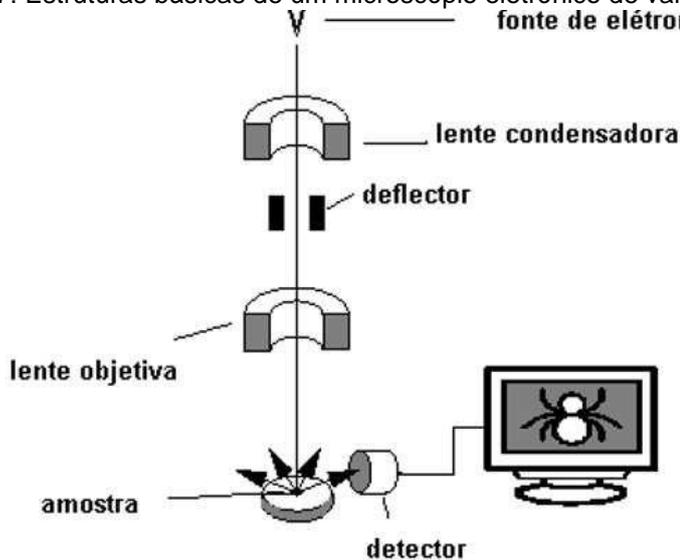
Laboratório Nacional de Luz *Síncroton* (LNLS) (que é proveniente da aceleração de partículas a partir de campo magnético) (<http://lnls.cnpem.br/linhas-deluz/xpd/overview>), cada uma destas fontes diferentes emite radiação específica.

### 1.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) são obtidos dados topográficos da amostra (relevo, formação de aglomerados e morfologia das partículas). A técnica se fundamenta na interação de um fino feixe de elétrons, emitido sobre a amostra, gerando um sinal com maior ou menor intensidade que traz informações a respeito da superfície do material.

A fonte de elétrons emitidos comumente é um ânodo de filamento de tungstênio, há e varre uma área da amostra, previamente selecionada. A reflexão gerada por esses raios atinge o detector, amplificado e assim forma-se uma imagem observada. A fim de melhorar a condução elétrica, normalmente as amostras são recobertas por ouro, o que traz maior nitidez a imagem coletada.

Figura 7: Estruturas básicas de um microscópio eletrônico de varredura.



microscópio eletrônico de varredura

Fonte: Adaptado de Dedavid *et al*, 2007, p. 9.

### 1.10. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica acoplada a MEV que permite obter dados qualitativos a respeito da composição elementar da amostra. Os feixes de elétrons emitidos pelo microscópio eletrônico de varredura são difratados e ionizam os elétrons de camadas internas dos elementos que compõe a amostra testada, assim, os elétrons excitados ao retornar ao estado fundamental emitem radiação específica, podendo por meio de um detector ser obtido o sinal e feita a correlação, pois essas energias das transições têm valores bem definidos e característicos para cada elemento e de acordo com a energia e intensidade características de cada elemento e ao atingir o pode ser analisada a composição deste material (Dedavid *et al*, 2007).

Elementos com menos que 4 prótons não fornecem dados confiáveis, por isso, o hidrogênio, hélio, lítio e berílio tem seus dados suprimidos.

#### **1.10. Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-Vis DRS)**

A espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis é uma técnica que fornece dados da região espectro eletromagnético (entre 200nm e 900 nm) sobre bandas que foram absorvidas e transmitidas. Sabe-se que os compostos de forma geral têm algum nível de interação com radiação UV-Vis (Alves, 2010). Normalmente materiais translúcidos e líquidos são analisados em cubetas por meio do sinal de transmitância, mas materiais opacos, como semicondutores, devem ser analisados pela radiação refletida. A radiação é incidida sobre a amostra, é refletida e direcionada a um detector, as substâncias presentes absorvem parte da radiação (realizando transições energéticas, HOMO-LUMO) a parte refletida é a observada em gráfico onde apresenta-se a intensidade de radiação refletida pelo intervalo de comprimento de onda refletido.

Por meio dessa técnica é possível obter a energia de *band gap*. A partir da extrapolação da reta, o ponto atingido no eixo x, coleta-se a energia de transição energética em semicondutores (BV-BC).

#### **1.11. Termogravimetria (TG)**

A termogravimetria (TG) é uma técnica onde obtém-se dados das variações de massa de uma amostra com a variação da temperatura. O gráfico formado traz a massa no eixo y, podendo também estar como porcentagem de massa e no eixo x, temperatura ou tempo, o gás de purga, que é a atmosfera que a amostra é submetida

pode ser escolhida: ar, nitrogênio, oxigênio, argônio e outros. Os dados que podem ser extraídos são: estabilidade térmica num intervalo de temperatura, informação sobre a composição química (perfil térmico), estabilidade de intermediários, composição do resíduo e estequiometria de um composto organometálico (Ionashiro e Giolito, 2004).

De acordo Ionashiro e Giolito (2004) o diferencial da técnica são as termobalanças que permitem a pesagem contínua da amostra conforme essa é aquecida em quantidades muito pequenas, que diminui o erro de heterogeneidade no aquecimento da amostra. A temperatura é medida por meio de termopares.

### **1.12. Análise Térmica Diferencial (DTA)**

A DTA, assim como outras técnicas de análise térmica, ocorre em forno sob aquecimento e compara as temperaturas da amostra com a temperatura referência, o forno, ela sempre ocorre acoplada a uma TG e sofre a mesma programação de aquecimento e atmosfera que a técnica de TG está submetida. Por meio da diferença de temperaturas conseguem-se dados a respeito da entalpia da reação sofrida pela amostra e com o perfil térmico consegue-se caracterizar uma substância (Ionashiro, 2004).

Devido ao dado de massa fornecido pela TG, a DTA pode fornecer dados quantitativos de processos físicos e químicas, mas a técnica em si é dependente de estar acoplada. Apesar da precisão ser inferior ao DSC, a vantagem que essa técnica fornece é a possibilidade de ter dados sobre processos físico-químicos em temperaturas superiores, que é o limite para os equipamentos de calorímetro diferencial de varredura (DSC).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Sintetizar, caracterizar semicondutores e compósitos B/La/TiO<sub>2</sub>/BN, Zn/La/TiO<sub>2</sub>/BN a fim de avaliar a estabilidade térmica dos semicondutores.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Estabilizar e avaliar a fase anatase, frente a diferentes temperaturas de calcinação (400°, 650° e 900° C), dos semicondutores B/La/TiO<sub>2</sub> e Zn/La/TiO<sub>2</sub>.

Caracterizar os semicondutores por DRX B/La/TiO<sub>2</sub> e Zn/La/TiO<sub>2</sub> calcinados em diversas temperaturas, espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa, MEV, TGA, DTA e EDS.

Obter pelo método de *Casting* os compósitos B/La/TiO<sub>2</sub>/BN, Zn/La/TiO<sub>2</sub>/BN com catalisadores calcinados em temperaturas diferentes.

Analisar a topografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. SÍNTESE DE SEMICONDUTORES

##### 3.1.1. Reagentes e equipamentos

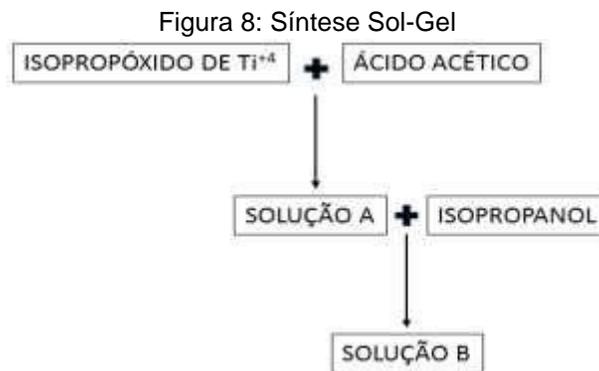
Foram realizadas sínteses de TiO<sub>2</sub> modificado com boro 5% e lantânio 5% em temperatura de calcinação de 400 °C, 650 °C, 900 °C; e TiO<sub>2</sub> modificado com zinco 5% e lantânio 5% calcinado a temperatura de 400 °C, 650 °C e 900 °C.

Os reagentes usados foram:

- Isopropóxido de titânio;
- Água;
- Ácido bórico;
- Ácido nítrico;
- Nitrato de zinco;
- Isopropanol;
- Ácido acético;
- Óxido de lantânio
- .

### 3.1.2. Método de síntese

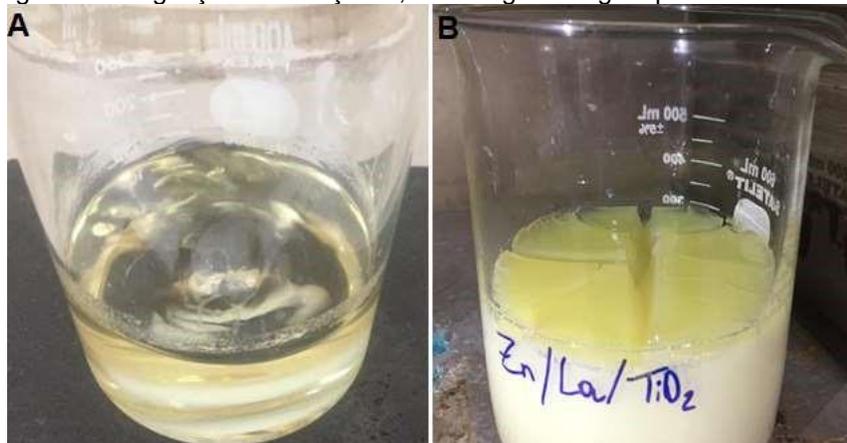
A síntese dos semicondutores ocorreu pelo método Sol-Gel. Foram calculados os reagentes levando em consideração a estequiometria das reações com isopropóxido de titânio como limitante. 69 mL de isopropóxido de titânio foram adicionados a 54,54 mL de ácido acético e deixado em agitação por 30 minutos, forma-se, conforme observado na Figura 8, a solução A, a esta solução é adicionado 70 mL de isopropanol e deixado sob agitação em agitador magnético durante uma hora, formando a solução B. Para ambas as composições de TiO<sub>2</sub> com boro/lantânio e zinco/lantânio, o processo inicial de síntese é o mesmo, até a solução B.



Para a obtenção de TiO<sub>2</sub> modificado com boro 5% e lantânio 5% (BLa), sob agitação, à solução B foi adicionado ácido bórico suspenso em meio aquoso e desaglomerado em ultrassom por 30 minutos; e óxido de lantânio suspenso em meio aquoso e seus grânulos também foram desaglomerados em ultrassom por 30 minutos, ambas as misturas foram acidificadas com ácido nítrico a fim de não coagular o sistema. Após a adição dos modificadores, o restante de água acidificada, para obter 50 mL, foi adicionado lentamente. Posteriormente a solução permaneceu em agitação por 1 hora, na Figura 9 é observada a agitação de um dos sistemas. Nessa etapa, ambos sistemas possuem aspectos visuais semelhantes.

Para a obtenção de TiO<sub>2</sub> modificado com zinco 5% e lantânio 5% (ZnLa), o processo acima descrito foi reproduzido, porém com nitrato de zinco e óxido de lantânio como modificadores, no caso da mistura aquosa de nitrato de zinco com água, formou-se uma solução, diferentemente dos outros sistemas.

Figura 9: A: agitação da solução A; B: secagem do gel após 3 dias a 30 °C.



As soluções precursoras dos semicondutores foram deixadas em estufa a 30 °C durante 3 dias, o gel formado da síntese gerou um gel viscoso que dividiu-se em 2 partes. Após esse período, o gel secou a 100 °C por 3 dias, formando materiais vítreos (fase xerogel), conforme observado na figura abaixo (Figura 10).

Figura 10: Gel seco após 3 dias a 100 °C (precursor ZnLa).



O sólido foi triturado e repartido para seguir para a calcinação em três temperaturas diferentes: 400 °C, 650°C e 900 °C durante 4 horas, com pausa depois de 2 horas para triturar, a fim de não permitir que as partículas coalesçam. Os semicondutores foram triturados em cadinho de porcelana e tamisados até obtenção em grânulos de no mínimo 100 *mesh* com instrumentos de tamisação. Os pós

produzidos foram nomeados de acordo com a composição e a temperatura que foram calcinados:

- BLa400: (TiO<sub>2</sub> modificado com boro e lantânio calcinado a 400° C);
- BLa650: (TiO<sub>2</sub> modificado com boro e lantânio calcinado a 650° C);
- BLa900: (TiO<sub>2</sub> modificado com boro e lantânio calcinado a 900° C);
- ZnLa400: (TiO<sub>2</sub> modificado com zinco e lantânio calcinado a 400° C);
- ZnLa650: (TiO<sub>2</sub> modificado com zinco e lantânio calcinado a 650° C);
- ZnLa900: (TiO<sub>2</sub> modificado com zinco e lantânio calcinado a 900° C).

## 3.2. PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS

### 3.2.1. Reagentes e equipamentos

Com os semicondutores foram construídos compósitos com a borracha natural (BN). Estes foram obtidos pelo método de *Casting* com o intuito de obter um material com atividade fotocatalítica em superfície maleável, fixa e sem lixiviação. Foram realizadas 6 compósitos de semicondutor suportado em borracha natural.

Foram utilizados os seguintes materiais: Semicondutor;

- Estufa Tecnal;
- Agitador magnético tecnal TE 085;
- Látex Bassan;
- Placa de Petri de 9 cm de diâmetro;
- Solução amoniacal 50%.

### 3.2.2. Método de síntese

A proporção de massa de catalisador e de borracha natural adequada para síntese foi de 15% (m/m), após testes prévios com quantidades de pó semicondutor e massa de BN variáveis, sendo que foram empregados 0,6 g de pó e 3,4 g de borracha natural, que após quantificações da matéria prima obtida, forneceu borracha a 50 % (m/v), totalizando 6,8 mL de látex em suspensão amoniacal. Após a

pesagem do pó, este foi levado ao agitador magnético, onde foi adicionado 3 mL de solução 50% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e após homogeneização foi adicionado o látex, manteve-se a agitação por 20 minutos, a mistura obtida foi vertida em placa de Petri de diâmetro de 9 cm, deixada secar por 48 horas em temperatura ambiente, para evitar a formação de bolhas, depois foi secada em estufa a 50 °C. Todo o processo foi repetido para os outros 5 compósitos.

Obteve-se assim os compósitos de B/La/ $\text{TiO}_2$ /BN (borracha natural com  $\text{TiO}_2$  modificado com boro e lantânio 5%) e Zn/La/ $\text{TiO}_2$ /BN (borracha natural com  $\text{TiO}_2$  modificado com zinco e lantânio 5%) em temperaturas de calcinação diferentes BNBLa400; BNBLa650, BNBLa900, BNZnLa400, BNZnLa650 e BNZnLa900 (Figura 11).

Figura 11: Compósitos em síntese em processo de secagem.



Tabela 1: Quantidades de matéria para produção de compósitos

	Massa	Volume
Borracha Natural	3,4 g	6,8 mL
Semicondutor	0,6 g	----

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Os semicondutores foram submetidos as técnicas de caracterização de TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX, para obter dados sobre: (1) perfil e estabilidade térmica,

fenômenos energéticos dentro de um intervalo de temperatura; (2) aspectos topográficos; (3) perfil de absorção de radiação; (4) detalhes da fase presente e cela unitária.

Os compósitos tiveram suas propriedades físicas analisadas por MEV. A tabela abaixo (Tabela 2) traz a relação de técnicas de caracterização dos materiais produzidos.

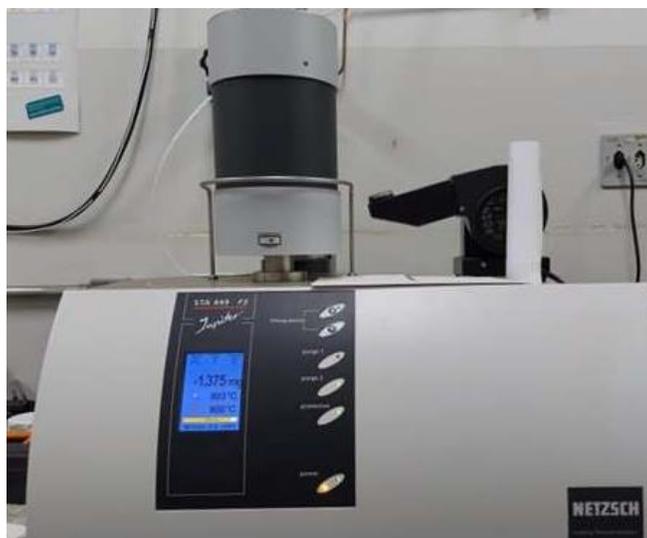
Tabela 2: Relação de técnicas de caracterização com os materiais

<b>Material</b>	<b>Análises</b>
BLa400	TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX
BLa650	TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX
BLa900	TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX
ZnLa400	TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX
ZnLa650	TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX
ZnLa900	TG, DTA, MEV, ERD UV-Vis, DRX
BN-BLa400	MEV
BN-BLa650	MEV.
BN-BLa900	MEV
BN-ZnLa400	MEV
BN-ZnLa650	MEV
BN-Zn900	MEV

### 3.3.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Analisou-se por Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) os semicondutores dióxido de titânio modificados por boro e lantânio 5% e zinco e lantânio calcinados a 400, 650 e 900° C (BLa400, BLa650, BLa900, ZnLa400, ZnLa650, ZnLa900) sob atmosfera de ar sintético em razão de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup> de temperatura ambiente a 900 °C, todos em cadinho de alumina. O equipamento é da marca *NETZSCH* situado no MUTILAM na UFMS (Figura 12).

Figura 12: Equipamento de análise térmica



### 3.3.2. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) E Espectroscopia de Energia Dispersiva De Raios X (EDS)

Amostras de semicondutores e os compósitos foram submetidas a análise de topografia por meio da microscopia eletrônica de varredura em equipamento JSM-6380LV JEOL do MULTILAM, (laboratório do Instituto de Física da UFMS). Previamente, essas amostras de semicondutores foram suportadas em fita de carbono e recobertas com ouro pulverizado, acoplado ao MEV, a sonda EDS extrai dados qualitativos da composição dos semicondutores. O equipamento utilizou tensão de 20.0 kV e detector Pioneer (Figura 13).

Figura 13: Microscópio eletrônico de varredura



### **3.3.3. Espectroscopia na Região do UV-Vis com Reflectância Difusa (ERD UV-Vis)**

As medidas foram realizadas em um equipamento da marca Subtech Spectrum PerkinElmer modelo UV 650S, a excitação ocorreu no comprimento de onda de 200-800 nm com BaSO<sub>4</sub> como referência.

### **3.3.4. Difração de Raios X (DRX)**

Os semicondutores foram submetidos a análise de DRX num difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação CuK $\alpha$  (ânodo de cobre), intervalo de  $15 \leq 2\theta \leq 85^\circ$ , com passo  $0,02^\circ$  e tempo de 15 segundos. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa 6, no InQui – UFMS em Campo Grande.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

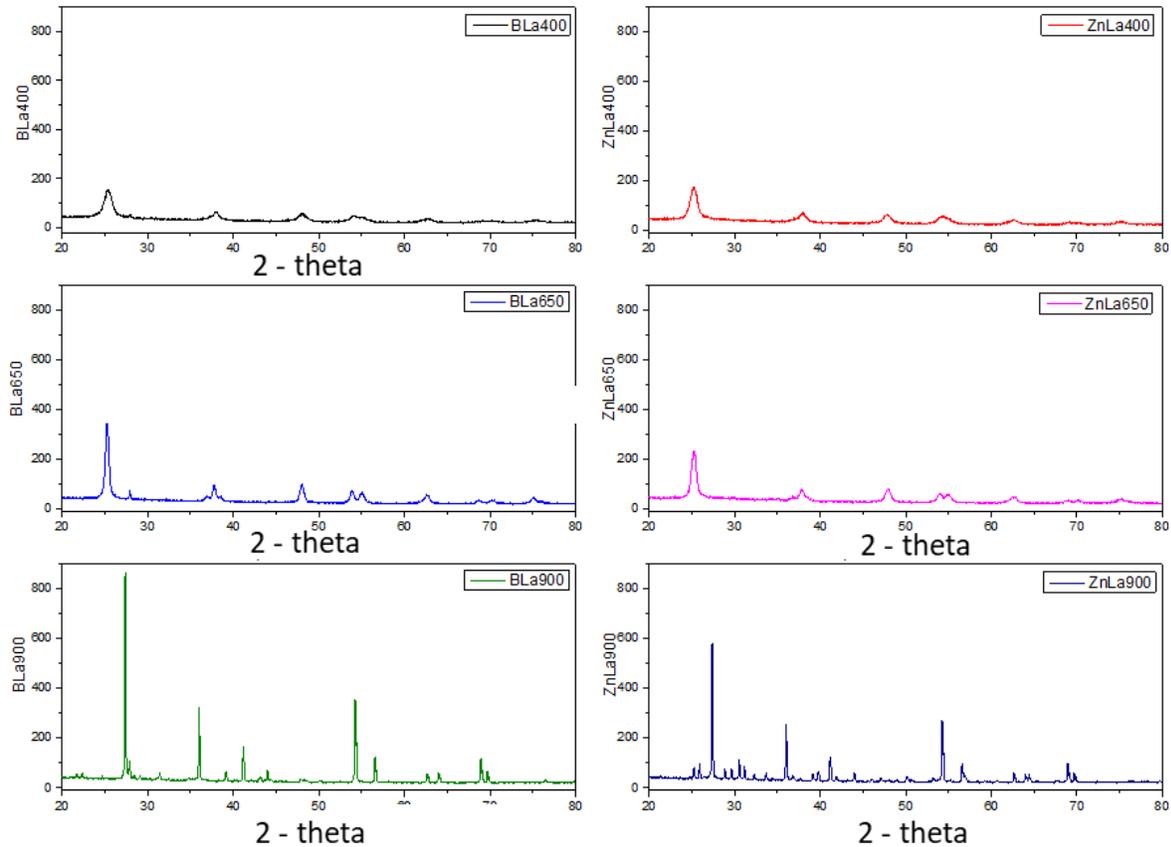
### **4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

Ao observar as análises de DRX, observa-se que os semicondutores de forma geral não apresentam a presença dos íons lantânio, boro ou zinco (Gráfico 3) devido a proporção ser baixa, a possibilidade de ter sido incorporado na rede cristalina pode não impactar nas energias da fase cristalina, a vibração de sua vizinhança, sendo composta de TiO<sub>2</sub>, impede que sua contribuição na rede não seja observável.

Analisando detalhadamente as medidas de DRX observou-se que ambos os pós calcinados a 400°C permaneceu com a fase anatase preservada (BLa400, ZnLa400), coerente com o que a literatura aponta quanto a estabilidade térmica do TiO<sub>2</sub>. Conforme a biblioteca pdf2 de Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 2, 0. Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems picos nos ângulos  $25,255^\circ$ ,  $37,765^\circ$ ,  $48,007^\circ$ ,  $53,849^\circ$ ,  $55,062^\circ$ ,  $75,058^\circ$  é possível observar os picos que caracterizam a presença da fase anatase.

Esse perfil repete-se nos difratogramas dos semicondutores calcinados a 650, com um pico atribuído a fase rutilo no BLa650, indicando que ali já há uma mistura de fase anatase e rutilo (Gráfico 03).

Gráfico 03: difratograma de semicondutores modificados.



Os semicondutores calcinados a 900°C apresentaram maior cristalinidade, indicado por um gráfico com picos mais estreitos e intensos, aspecto compatível com o processo de conversão da estrutura anatase, conforme um cristal vai sendo aquecido a vibração de rede aumenta, aumenta a tensão da rede e há uma expansão, as ligações antigas são desfeitas e refeitas formando um cristal mais denso, logo após a conversão do cristal em fase anatase para fase rutilo há um decréscimo gradual de seu volume, que o torna mais compacto e denso. De forma geral, é observado que o semiconductor conforme foi calcinado a temperaturas maiores tornou-se mais cristalino. Os picos dos semicondutores calcinados a 900° C são compatíveis com a fase rutilo, indicando que a modificação com boro e lantânio e zinco e lantânio a 5% com o método sol-gel foi capaz de conter a conversão da fase anatase a rutilo até aproximadamente 650° C.

#### 4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva De Raios X (EDS)

É observável a presença de zinco nas medidas EDS dos pós modificados com zinco (Tabela 3), a adição do dopante está na proporção de 5% e em nenhuma amostra foi possível ser observado os átomos de lantânio e boro, ainda que tenham também sido adicionados em proporção também de 5%. Supõe-se que devido à baixa massa atômica do boro, é esperado que essa técnica não o quantifique já que a técnica tem pouca precisão para átomos com baixa massa atômica. O átomo de lantânio pode ter sido suprimido pelo sinal obtido com o titânio, por isso, a técnica possui maior cunho qualitativo que quantitativo.

Tabela 3: EDS dos semicondutores

Elemento	Massa BLa400 (%)	Massa BLa650 (%)	Massa BLa900 (%)	Massa ZnLa400 (%)	Massa ZnLa650 (%)	Massa ZnLa900 (%)
O	43,03	42,83	42,10	42,04	39,95	65,50
Ti	56,79	57,17	57,90	52,25	54,21	31,69
Zn				5,30	5,84	2,16

### 4.3. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

#### 4.3.1. TiO<sub>2</sub> modificado com boro e lantânio

As amostras de TiO<sub>2</sub> modificadas com boro e lantânio a 5% mostraram-se estáveis termicamente (em termos de perda de massa) até 900° C, observa-se que ocorre evaporação e ebulição da água, que corresponde a aproximadamente 1% da mistura geral, o evento inicia-se no início da análise e por volta de 100° C ocorre a intensificação da perda de água, seguida pela perda matéria orgânica (proveniente dos precursores). O evento endotérmico relacionado a ebulição da água observado na TG pode ser observado também na DTA nos 3 semicondutores, atestando que se trata apenas da ebulição da água, observa-se que conforme o semicondutor foi calcinado a temperaturas maiores, foi-se obtendo uma massa de resíduo maior (Gráfico 4, Gráfico 5, Gráfico 6), o que reforça mais uma vez que grande parte da massa perdida na TG corresponde a matéria orgânica oriunda dos precursores de síntese.

O baixo percentual de perda de massa e o baixo fluxo de energia forneceu em todas as medidas (Gráfico 4, Gráfico 5, Gráfico 6, Gráfico 7, Gráfico 8, Gráfico 9) um ruído de fundo que pode gerar confusão ao observador que atribuir erro da técnica

além da escala estar muito expandida também ampliar os ruídos. Outro aspecto observado é o alongamento dos eventos presentes na DTA, além da pouca energia envolvida nos processos, devido ao cadinho ter sido de alumina, material pouco condutor, leva-se um tempo maior para aquecer por completo a amostra e ter um intervalo mais curto de tempo e temperatura que tenha ocorrido os eventos.

Gráfico 4: Análise térmica de BLA400

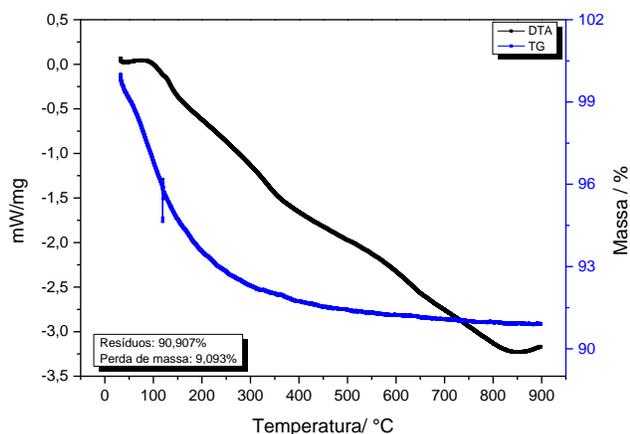


Gráfico 5: Análise térmica de BLA650

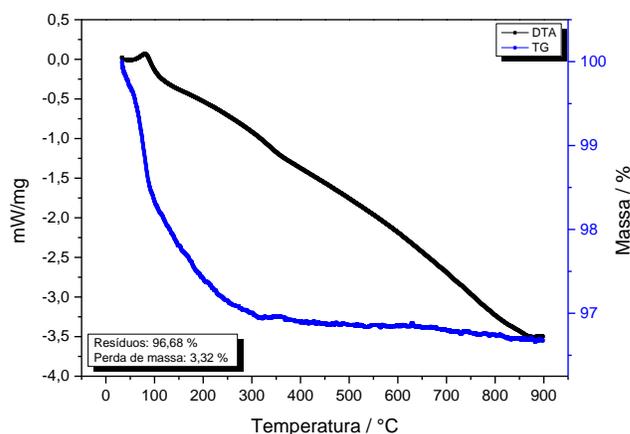
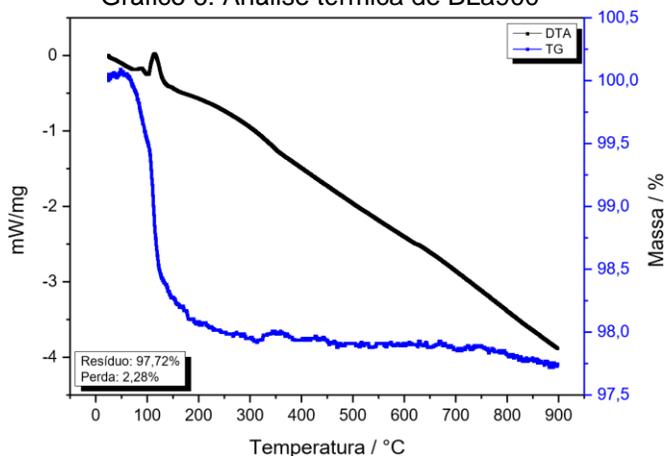


Gráfico 6: Análise térmica de BLA900



Quando comparadas as 3 curvas de DTA, observa-se que a 400° C inicia-se um evento, prolongando até aproximadamente 700° C, no Gráfico 4 pode ser observado que esse evento praticamente desaparece, comparando com a temperatura de conversão da fase anatase e rutilo e observando os dados de DRX, atribuiu-se que esse evento se trata de conversão da fase anatase a rutilo de  $TiO_2$ , por isso não há correspondente perda de massa associada à variação de energia. Constata-se que o material BLA900 trata-se de uma mistura composta

majoritariamente de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo (Gráfico 6), enquanto a amostra BLa650 apresenta um evento com variação de energia intermediária quando comparada a BLa400 (Gráfico 4).

#### 4.3.2. $\text{TiO}_2$ modificado com boro e zinco

Nas amostras com zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) os mesmos eventos de evaporação, ebulição da água e degradação de matéria orgânica foram observados quando comparados as amostras BLa400, BLa650 e BLa900. Mas, observou-se que a massa de resíduo desses semicondutores foi maior, dando indícios que no aquecimento das amostras BLa também pode ter ocorrido, além da perda de precursores remanescentes, enquanto os materiais modificados com zinco geraram menores perdas com a fixação do zinco.

Igualmente as amostras de BLa400 (Gráfico 4) e BLa650 (Gráfico 5) as amostras ZnLa400 (Gráfico 7) e ZnLa650 (Gráfico 8) apresentaram evento de transição de fase a  $400^\circ\text{C}$ , porém em intensidade menor na amostra ZnLa650 que BLa650, em temperatura de calcinação de  $900^\circ\text{C}$ , o semicondutor não apresentou transição de fase, indicando que todo ou grande parte do material havia sido totalmente convertido em fase rutilo (Gráfico 9).

Gráfico 7: Análise térmica de ZnLa400

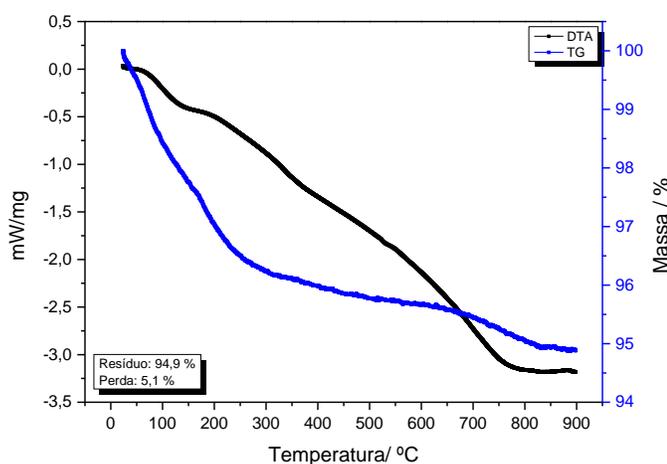
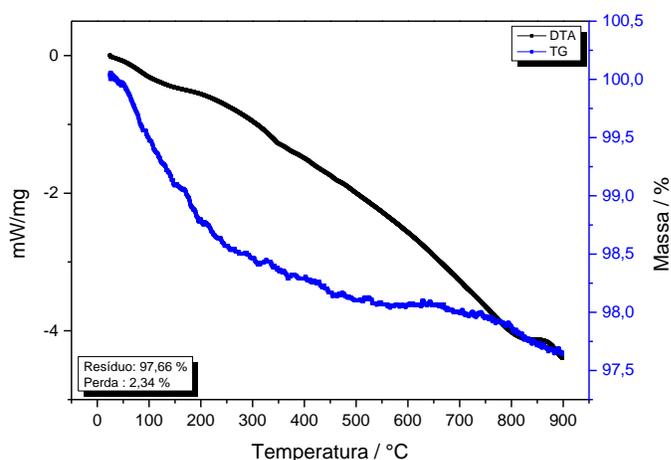
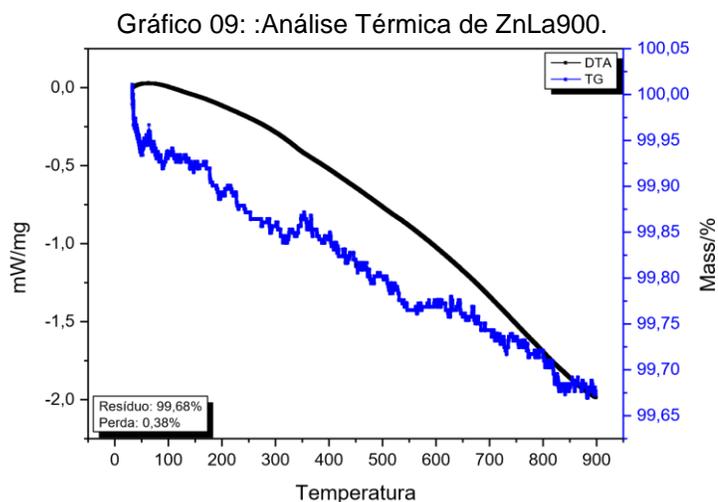


Gráfico 8: Análise térmica de ZnLa650





A Gráfico 9 apresenta quantificação de perda de massa inferior ao erro instrumental, assim como a DTA, consistindo num dado de apresentação de linha base devidos os eventos presentes ocorrerem em escala inferior a limite de quantificação do equipamento.

A análise térmica pode ser uma outra proposta para, em rotina laboratorial qualitativa, verificar a conversão de fases de  $\text{TiO}_2$ , apesar de não indicar a presença parcial da fase rutilo, indica quando não há transições de fase, ou seja, 100% rutilo. Foi possível verificar coerência entre as DTAs, TGAs e análise de DRX.

#### 4.4. Espectroscopia na Região do UV-Vis com Reflectância Difusa (ERD UV-Vis)

Conforme observado nos: Gráficos 10 e 12, houve uma alteração do perfil espectrométrico do material, a mesma tendência é observada. Com os pós calcinados a 650 °C (Gráfico 11 e Gráfico 14) não houve alteração no comportamento óptico o que demonstra possível estabilidade da fase cristalina, esses dados corroboram as medidas calorimétricas e difratometrias. As medidas apresentaram perfis semelhantes em temperaturas de calcinação até 650° C coincidindo com as maiores proporções da fase anatase e perfil semelhante da fase rutilo a 900° C.

Gráfico 10: Reflectância difusa BLa400

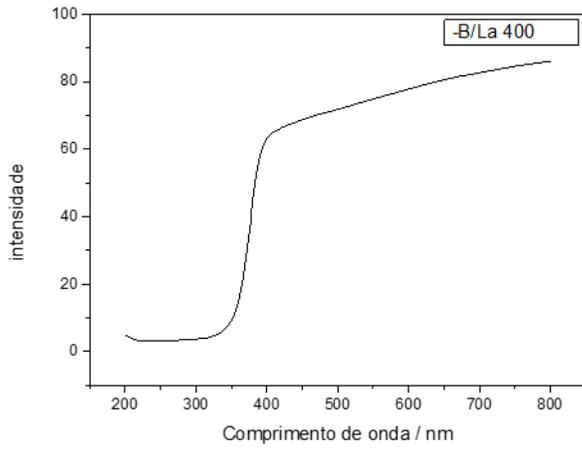


Gráfico 11: Reflectância difusa ZnLa400

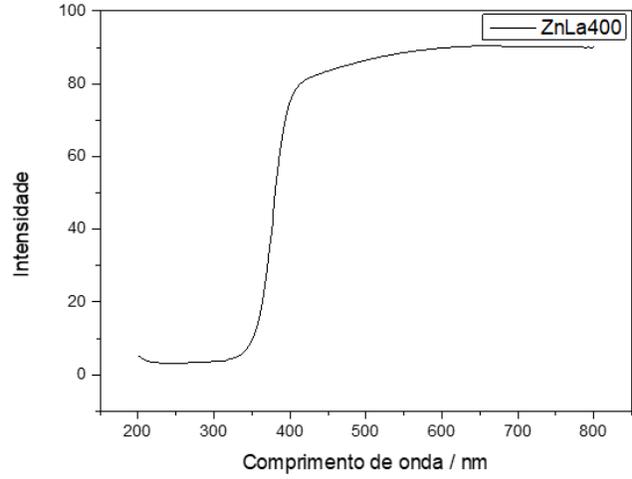


Gráfico 13: Reflectância difusa BLa650

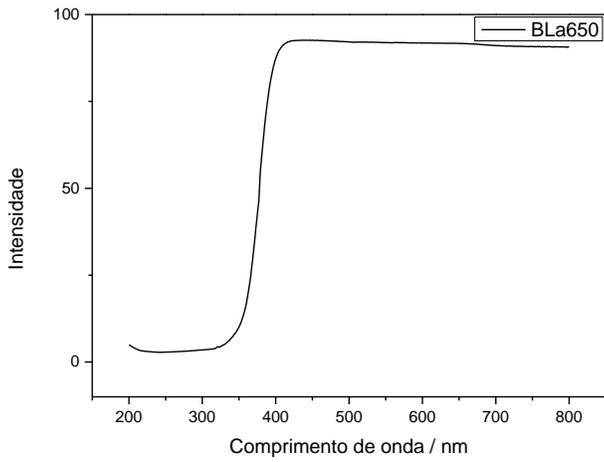


Gráfico 12: Reflectância difusa ZnLa650

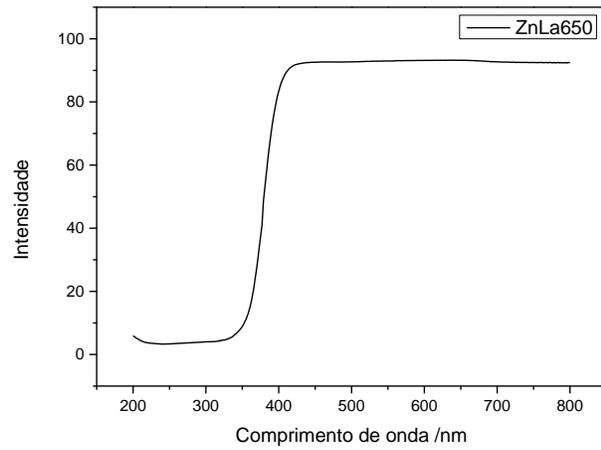


Gráfico 14: Reflectância difusa BLa900

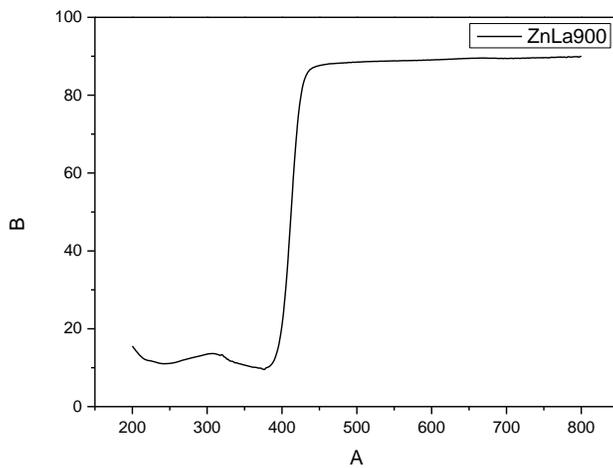
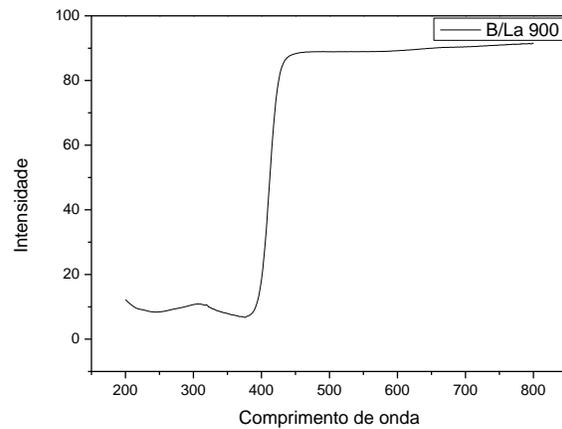


Gráfico 14: Reflectância difusa BLa900



#### 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos semicondutores

Nas micrografias realizadas com ampliação de 50 000 vezes foi observado que o tamanho de partícula se manteve constante, mas tanto BLa650 (Figura 15) quanto ZnLa650 (Figura 18) apresentaram distribuição das partículas mais espaçadas em partículas.

Figura 14: Ampliação de 50 000 vezes de BLa400

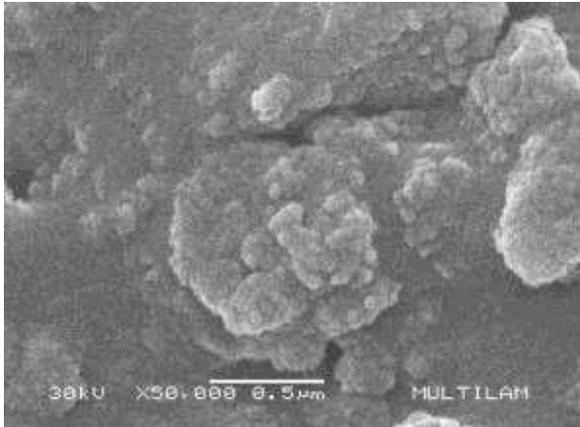


Figura 17: Ampliação de 50 000 vezes de ZnLa400

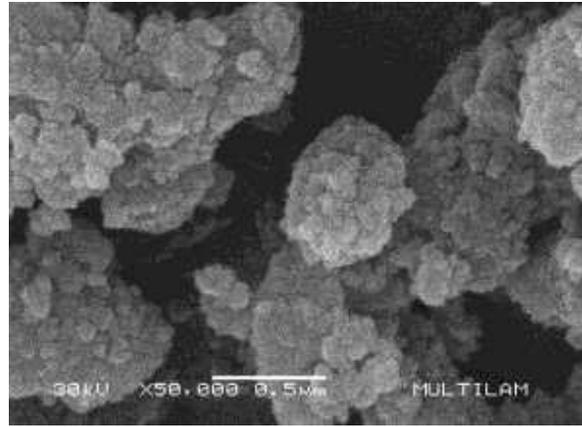


Figura 15: Ampliação de 50 000 vezes de BLa650

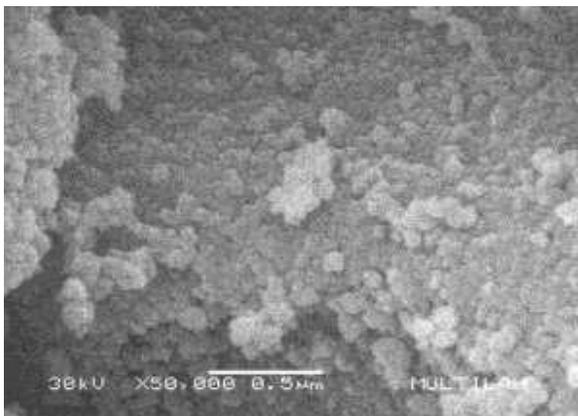


Figura 18: Ampliação de 50 000 vezes de ZnLa650

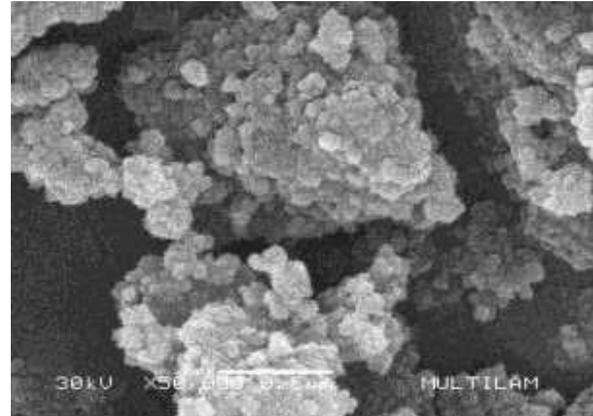


Figura 16: Ampliação de 50 000 vezes de BLa900

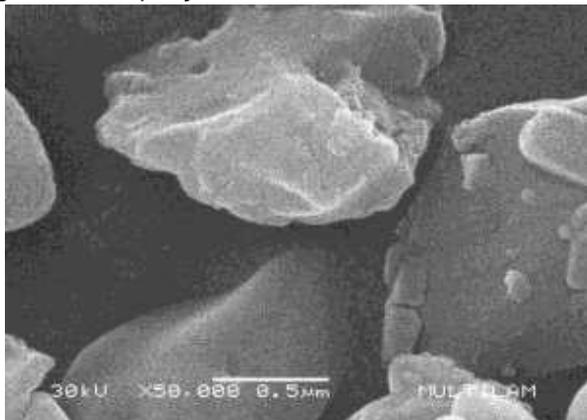
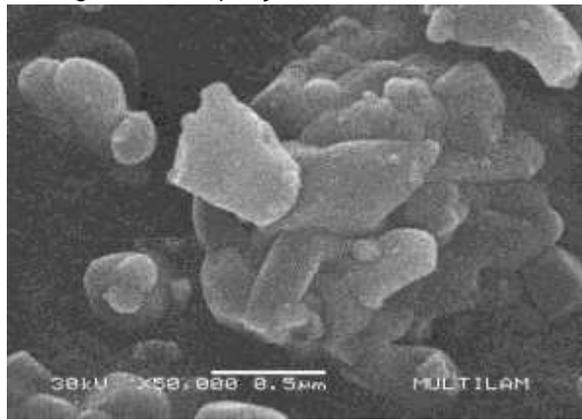


Figura 19: Ampliação de 50 000 vezes de ZnLa900



A 900° C ambos os pós (Figura 16 e Figura 19) formaram estruturas maiores, o TiO<sub>2</sub> conforme é calcinado em temperaturas maiores converter-se em fase rutilo, quebra suas antigas ligações e forma novas ligações, essa cela unitária atua como centro de nucleação para crescimento do cristalito, formando um material mais cristalino mais definido, sabe-se que nesse processo de coalescência, formam-se cristais maiores, o que muitas vezes impacta na diminuição de superfície de contato.

As MEV de pós sintetizados com zinco apresentam maior definição por estarem menos aglomeradas, esse aspecto pode ser observado principalmente nas micrografias de amostras calcinadas a 400 °C (Figura 15 e Figura 17).

#### **4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos**

Foi determinada a massa de 4 g para a membrana com 9 cm de diâmetro. A borracha apresentou-se com boa elasticidade, baixa porosidade (que pode gerar impermeabilidade) e textura ao final da inserção do pó.

Após testes, realizados para este trabalho, de inserção do TiO<sub>2</sub> na matriz polimérica, chegou-se as proporções de 15% de massa de semicondutor/BN. Maiores quantidades causavam fissuras na estrutura polimérica, já quantidades menores causavam a formação de aglomerados e espaços vazios. Durante a secagem, os pós, por serem mais densos, decantavam para a região de contato com a placa de Petri. Os compósitos apresentaram flexibilidade, impermeabilidade e suportou o semicondutor como bastante uniformidade.

Foi feito o corte da secção lateral para analisar nas microscopias (Figura 20, Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24 e Figura 25), nas imagens é possível verificar a formação de duas fases: a fase polimérica e a fase com os pós.

Figura 20: Micrografia da secção lateral de BNBLa400

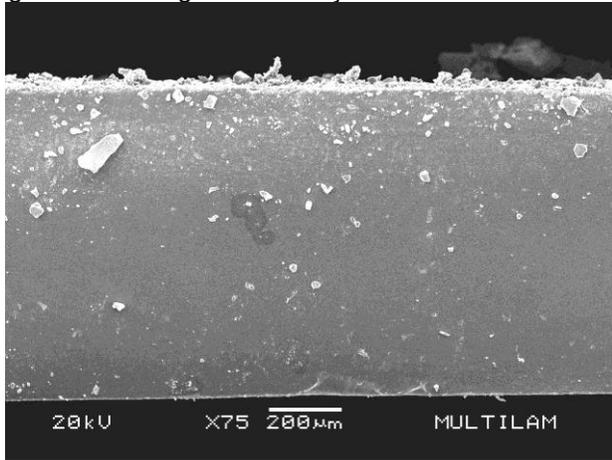


Figura 23: Micrografia da secção lateral de BNBLa900

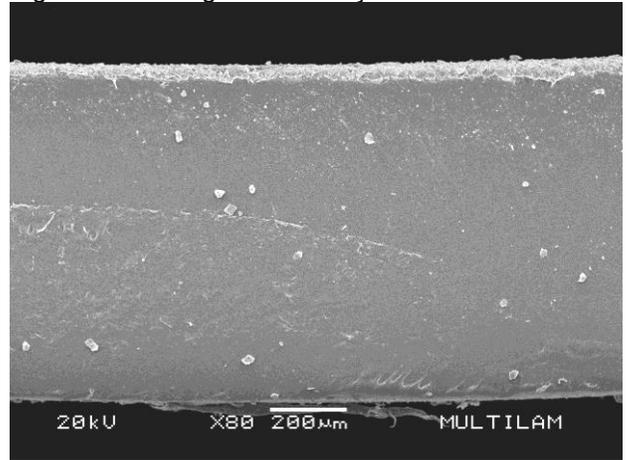


Figura 21: Micrografia da secção lateral de BNZnLa400

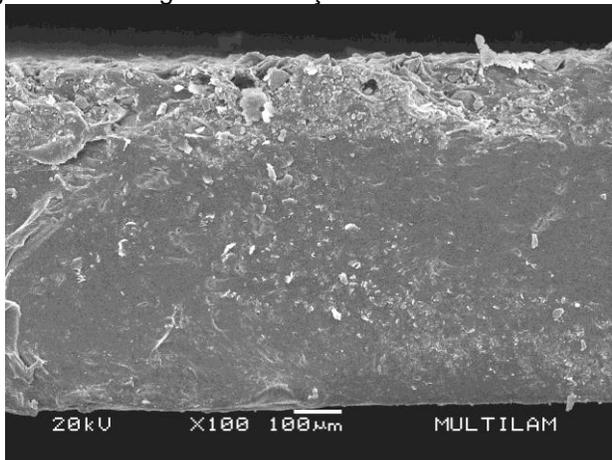


Figura 24: Micrografia da secção lateral de BNZnLa650

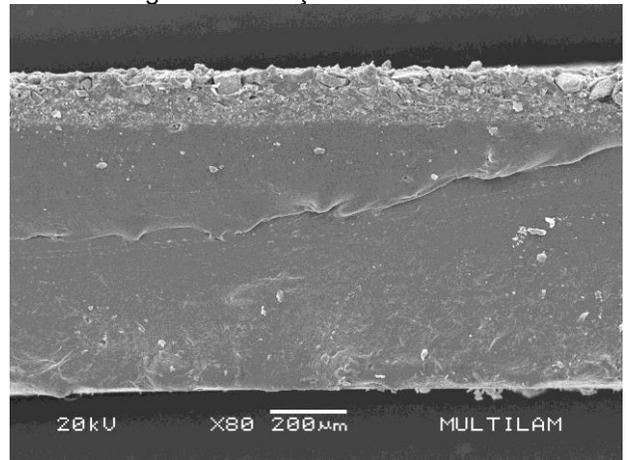


Figura 22: Micrografia da secção lateral de BNBLa650

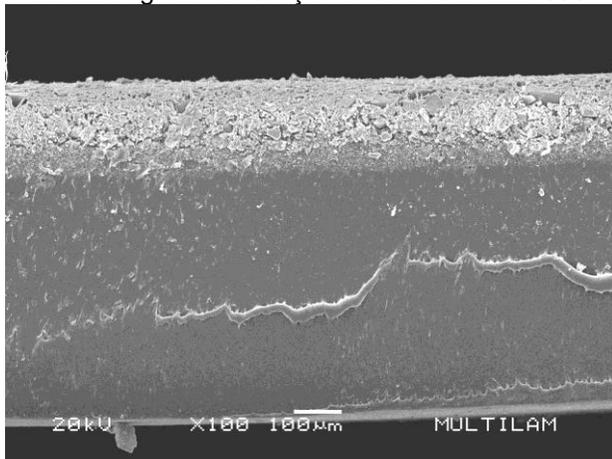
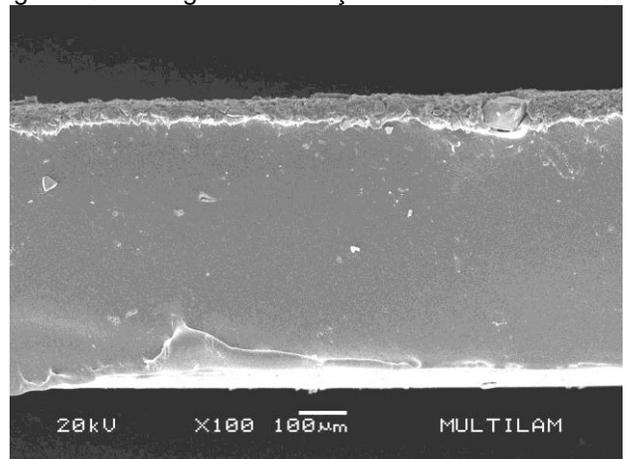


Figura 25: Micrografia da secção lateral de BNZnLa900



Nas imagens geradas observa-se distribuição homogênea do catalisador sobre a BN, há preocupação em gerar fases inorgânicas (semicondutor) mais grossas para conseguir maior acesso a eventos de superfície, por isso é necessária a adição de solução amoniacal na mistura para sintetizar o composto.

## 5. CONCLUSÕES

O método sol-gel proporcionou a síntese dos semicondutores BLa e ZnLa com geometria anatase observado pelas análises de XRD a 400 °C, 650°C e rutilo a 900°C.

O método de *Casting* possibilitou a obtenção de membranas de borracha natural e todos os compósitos.

O estudo térmico demonstrou por meio de TGA ambos os pós são estáveis quanto a degradação com pequenas perdas de massa relacionadas a umidade e na DTA foram observadas as transições de fase anatase-rutilo.

As MEV dos dois materiais mostraram dispersão homogênea e a BN impermeável pela baixa porosidade.

A caracterização do TiO<sub>2</sub> modificado com boro e lantânio e TiO<sub>2</sub> e modificado com zinco e lantânio por XRD revelou que os compostos calcinados a 400° C e 650° C preservaram a geometria anatase e ao calcinar 900° C ambos os semicondutores converteram a fase rutilo, esse dado foi confirmado pelas análises térmicas, espectroscopia de reflectância difusa e micrografias.

O EDS nos forneceu informações qualitativas confirmando a presença dos elementos: titânio, oxigênio e zinco, a técnica não foi capaz de detectar a presença de boro e lantânio.

As MEV indicaram padrão característico entre as compósitos de mesmo suporte com formação de duas fases (polimérica e inorgânica).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, O. L. Caracterização de catalisadores por UV-VIS DRS. 2010. Disponível em: <[http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_meprotec\\_catalis\\_uvvis.pdf](http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_catalis_uvvis.pdf)>. Acessado em: 07 de março de 2017.

BEZERRA, P.C.S. Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2016.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**. v. 41, p. 326339, 2018.

CAMARGO, P. H. C.; Síntese, Caracterização e Aplicações de Alcóxidos

Heteronucleares de Fe/V/Ti Como Precursores de Fonte Única para o Processo Sol – Gel. Dissertação (Mestrado em Química) UFPR – Curitiba, PR; 2005.

CAVALCANTE R. P.; Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> dopado com boro e sua aplicação para a fotodegradação do β-bloqueador metoprolol. Campo Grande, 2016 (Tese – Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v.44, p.29973027, 2010.

CRUZ, N. A.; SANTOS, S. A. L.; OLIVEIRA, L. C. S.; AMORES, R. A. C.;

ZAGHETE, M. A.; OLIVEIRA, R. G.; ANDRADE, L. H. C.; CAVALHEIRO, A. A. Low temperature synthesis of several Titanium dioxide solid solutions through the Sol-Gel method. **Orbital Eletronic Journal of Chemistry**. v.10, p. 66-71, 2018.

Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 2, 0, Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems. Acessado em:27 de janeiro de 2017.

DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B; MATTOSO, L. H. C.; GONÇALVES, P. S.; JOB, A. E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600, **Polímeros**. v.19, n.1, São Carlos, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras. **EDIPUCRS**, Porto Alegre – RS, 2007

DONATTI, D. A., Estudo do Processo SOL-GEL para a Obtenção de Xerogéis e Aerogéis Monolíticos. Rio Claro,SP, 2003 (Tese – Livre Docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Paulista Estadual Paulista.

ETACHERIA, V.; VALENTINC, C. D.; SCHNEIDERD, J.; BAHNEMANND, D.; PILLAI,

S. C.; Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. v. 25,.p. 1–29, 2015.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p.37-38. 1973

HERRERO, A. S. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Fe com sua aplicação na preparação de compósitos construídos a partir de látex e

PVDF. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2017.

Inovação tecnológica. Disponível: <<https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=fibra-junta-melhor-borracha-fios-metalicos&id=010160190610#.Y5fFm3bMLre>>. Acessado em: 16 de novembro de 2022.

IONASHIRO, M.; GIOLITO: Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. **Giz editorial**, Araraquara – SP. 2004.

KARUNADASA, K. S. P.; MANORATNE, C. H. Microstructural view of anatase to rutile phase transformation examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. **Journal of Solid State chemistry**, v. 314, p. 1-10, 2021

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/linhasde-luz/xpd/overview>>. Acesso em: 06 de março de 2017.

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: <<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/in-st1/anode.htm>>. Acesso em: 06 de março de 2017.

LOPES, S. A. Síntese e Caracterização de Compósitos TiO<sub>2</sub>/ PVDF para Aplicação como Sensor. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2014.

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

NASCIMENTO, A. P.; COSTA, I. M.; LIMA, C. A. P.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F.

Degradação fotocatalítica de corantes sintéticos: análise da influência de parâmetros operacionais. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, II-142, 2005, Campo Grande, MS. **Resumos:** 1-5.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. L. A. DA; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton, **Química Nova**, v. 30, p. 400-4008, 2007.

PALAZI, A. P.; AMATUZZI, P.; CAVALHERI, P. Unicamp desenvolve borracha verde eletrocondutora, 2022. Disponível em: < <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2022/11/09/unicamp-desenvolve-borracha-verde-eletrocondutora>> . Disponível em 16 de novembro de 2022.

PRIYADARSHINI, M.; DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; BLANEY, L. Advanced oxidation process: Performance, advantages, and scale-up of emerginf Technologies. **Journal of Environmental Management**. v. 316, p. 1-19, 2022.

QUEIROZ, J. F. Síntese e Caracterização do Catalizador ZnO/TiO<sub>2</sub> Suportado em Borracha Natural (*Hevea brasiliensis*), Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2016

OLIVEIRA, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X. Rio de Janeiro, 2005 (Tese – Doutorado em Engenharia de Produção) – PUC-Rio. p. 27.

RAUF, M.A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, v.151, p.10-18. 2009.

SANTOS, S. A. L.; Síntese e caracterização de compósitos TiO<sub>2</sub>/PVDF para aplicação como sensor. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2014.

SHACKELFORD, J. F.; Ciência dos Materiais. **Pearson**. 6ª edição. São Paulo-SP, 2011.

STROPA, J. M.; Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO<sub>2</sub> suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2013.

STROPA, J. M., HERRERO, A. S., OLIVEIRA, S. C., CAVALHEIRO, A. A., DANTAS, R. F., OLIVEIRA, S. L., MACHULEK JR. A., OLIVEIRA, L. C. S. de; Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. **JBCS**, v. 27, n.3, p. 575-585, 2016.

STUART, T. ONU: Unicef. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2022/11/1805342>>, acesso em 16 de novembro de 2022.

Vasilachi, I. C.; Asiminicesei, D. M.; Fertu, D. I., Gavrilescu, M. Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their Removal, **Water**, v. 13, p.1-34, 2021.

Water Science School. 2018. Disponível em : <<https://www.usgs.gov/specialtopics/water-science-school/science/freshwater-lakes-and-rivers-and-water-cycle>>, acesso em 16 de novembro de 2022.

