

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE  
UNICENTRO-PR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE  
ZIRCÔNIO E DE METAIS DE TRANSIÇÃO A  
PARTIR DE PECTINA CÍTRICA E ZIRCÔNIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CRISTIANE ANTONIAZZI**

GUARAPUAVA-PR

2014

CRISTIANE ANTONIAZZI

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E DE METAIS DE TRANSIÇÃO A PARTIR DE PECTINA CÍTRICA E ZIRCÔNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi  
Orientador

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro  
Co-Orientadora

GUARAPUAVA-PR  
2014

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Cedeteg

A635s Antoniazzi, Cristiane  
Síntese e caracterização de óxido de zircônio e de metais de transição a partir de pectina cítrica e zircônio / Cristiane Antoniazzi. -- Guarapuava, 2014  
xiv, 60 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2014

Orientador: Fauze Jacó Anaissi  
Co-orientadora: Eryza Guimarães de Castro  
Banca examinadora: Patrícia Teixeira Marques, Fabio Luiz Melquiades, Cristiane Regina Budziak

Bibliografia

1. Química. 2. Química aplicada. 3. Óxido de zircônio. 4. Metais de transição. 5. Pectina cítrica. 6. Zircônio. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

---

---

*“O Senhor é quem dá sabedoria; o conhecimento  
e o entendimento vêm Dele”*

*(Provérbios 2:6)*

*“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, porque Tu estás  
comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam”*

*(Salmo 23:4)*

---

---

*Dedico aos meus pais Ivo Antoniazzi e Cleusa Zampier Antoniazzi,  
pela confiança depositada em mim,  
e pelas palavras de consolo nos momentos mais difíceis.*

---

---

## Agradecimentos

A Deus...pela graça da vida...pelo sustento nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, professor Dr Fauze Jacó Anaissi, pela orientação, a oportunidade de desenvolver ciência, confiança e proveitosas contribuições no desenvolvimento do trabalho.

A minha co-orientadora, professora Dra. Eryza Guimarães de Castro, pelo apoio, constantes incentivos, contribuições e sugestões ao longo do trabalho e, sobretudo pela amizade.

Ao professor Dr Sérgio Toshio Fugiwara por ter se disponibilizado a levar as amostras para medidas de RAMAN na UEPG.

Aos membros da banca de qualificação, Prof Dr. Fábio Luiz Melquíades e Prof. Dr. Rafael Marangoni pelas valiosas contribuições e sugestões.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES - pela bolsa de estudos concedida.

Aos colegas do LabMat, Andréia, Andressa, Cícero, Filipe, Janaína, Juan, Karine, Marcelo, Mariane, Marins, Priscila e Tamara, pelos bate-papos durante o café e cuias de chimarrão, fizeram com que os dias fossem mais “leves”. Além das conversas científicas e não-científicas.

Em especial, ao Filipe Mariani e a Karine Ribeiro, por todo auxílio em diversos momentos na execução deste trabalho.

Aos meus pais Ivo Antoniazzi e Cleusa Zampier Antoniazzi pelo apoio, carinho e compreensão durante minhas ausências.

Aos meus irmãos Itor Antoniazzi e Elisiane Antoniazzi, pelo incentivo, pelas “caronas” ao fim tarde, as conversas animadoras ao fim do dia durante o café, os desabafos ao final da noite.

Ao Fernando Deitos, por todo o incentivo, apoio e palavras de conforto ao longo do trabalho.

Enfim, a ordem não indica importância... todos são igualmente importantes.

---

---

# Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	
1.1 ATUALIDADES.....	3
1.2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
1.2.1 CATALISADORES.....	3
1.2.2 APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA.....	4
1.2.3 ESTRUTURAS CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA.....	5
1.2.4 PECTINA CÍTRICA.....	6
1.2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DA ZIRCÔNIA.....	7
1.2.5.1 MÉTODO PECCHINI.....	8
1.2.5.2 MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO.....	8
1.2.5.3 MÉTODO SOL GEL.....	8
OBJETIVOS	
OBJETIVOS GERAIS.....	10
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
CAPÍTULO 2	
PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	12
2.2 METODOLOGIAS.....	12
2.2.1 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....	13
2.2.2 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO INCORPORADO COM FERRO, COBALTO E NIQUEL.....	13

---

2.3 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS.....	14
2.3.1 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNE (TG/DTA).....	14
2.3.2 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA (UV-Vis).....	14
2.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	14
2.3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL (DRX).....	15
2.3.4 PROPRIEDADE TEXTURAL (BET) E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ).....	15
2.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	15
CAPÍTULO 3	
DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	
3.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO (TG/DTA) .....	17
3.2 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS.....	21
3.2.1 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA (UV-VIS).....	21
3.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	22
3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	23
3.3.1 DRX.....	23
3.4 PROPRIEDADE TEXTURAL (BET) E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ).....	27
3.5 ESTUDO MORFOLÓGICO (MEV/EDS) .....	28
CAPÍTULO 4	
ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE REATIVO	
4.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	35
4.2 METODOLOGIAS E EQUIPAMENTOS.....	36
4.2.1 PROCESSO <i>like</i> -FENTON.....	36
4.2.2 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	36
4.2.3 ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS.....	36
4.2.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL.....	37
4.2.5 LIXIVIAÇÃO DE FERRO.....	37
4.2.6 COR-ABSORBÂNCIA.....	38

---



---

4.3 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	38
4.3.1 CÁLCULO DOS EFEITOS.....	39
4.3.2 REAÇÃO FOTO-FENTON.....	41
4.4 PARÂMETOS CINÉTICOS.....	42
4.4.1 CÁLCULO DA ABSORTIVIDADE PARA O CORANTE AZUL REATIVO 4.....	42
4.4.2 CONSTANTE DE VELOCIDADE k.....	44
4.4.3 TEMPO DE MEIA VIDA.....	45
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS	
CONCLUSÕES.....	47
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
ANEXOS.....	57
PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....	58

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

c-ZrO<sub>2</sub>: zircônia cúbica.

DRX: Difração de raios X.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Peróxido de hidrogênio.

MEV: Microscopia de varredura.

m-ZrO<sub>2</sub>: zircônia monoclínica.

POAs: Processos oxidativos avançados.

TG/DTA: Análise térmica simultânea.

t-ZrO<sub>2</sub>: zircônia tetragonal.

UV: Ultravioleta.

UV-VIS: Ultravioleta-visível.

ZrO<sub>2</sub>: óxido de zircônio, zircônia

Zr<sub>(pec)</sub>: material obtido a partir de pectina cítrica e nitrato de zirconila.

Zr\_Fe<sub>(pec)</sub>: material obtido a partir de pectina cítrica e nitrato de zirconila com 10% de ferro.

Zr\_Co<sub>(pec)</sub>: material obtido a partir de pectina cítrica e nitrato de zirconila com 10% de cobalto.

Zr\_Ni<sub>(pec)</sub>: material obtido a partir de pectina cítrica e nitrato de zirconila com 10% de níquel.

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Representação esquemática dos polimorfos da zircônia: a) Cúbico; b) Tetragonal; c) Monoclínico.....	6
<b>FIGURA 2:</b> Fórmula estrutural da pectina cítrica.....	7
<b>FIGURA 3:</b> Métodos frequentemente utilizados para a preparação de óxidos.....	7
<b>FIGURA 4:</b> Etapas envolvidas no método Pechini.....	8
<b>FIGURA 5:</b> Imagens fotográficas dos sólidos na forma de pó.....	14
<b>FIGURA 6:</b> Curvas de análise térmica (TG/DTA) dos precursores. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200mL/min). Massa: 34,593 mg de pectina cítrica e massa: 21, 598 mg de nitrato de zirconila, .....	17
<b>FIGURA 7:</b> Curvas de análise térmica (TG/DTA) para o gel Zr <sub>(pec)</sub> e Zr <sub>(pec)</sub> Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200mL/min). Massa: 49, 592 mg Gel Zr <sub>(pec)</sub> e massa:11,198 mg de Zr <sub>(pec)</sub> .....	18
<b>FIGURA 8:</b> Curvas de análise térmica (TG/DTA) para Zr_Fe <sub>(pec)</sub> , Zr_Co <sub>(pec)</sub> , Zr_Ni <sub>(pec)</sub> e perdas de massa. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200mL/min). Massa: 19,373 Zr_Fe <sub>(pec)</sub> , massa:15,796 mg Zr_Co <sub>(pec)</sub> , massa: 18,743 mg Zr_Ni <sub>(pec)</sub> .....	19
<b>FIGURA 9:</b> Espectros eletrônicos (UV-Vis) por reflectância difusa para os materiais.....	21
<b>FIGURA 10:</b> Espectros Raman ( $\lambda=514$ nm).....	22
<b>FIGURA 11:</b> Difratoformas de raios X dos precursores na forma de pó.....	24
<b>FIGURA 12:</b> Difratoformas de raios X dos materiais na forma de pó.....	25
<b>FIGURA 13:</b> Representação esquemática: a) óxido de zircônio puro; b) zircônia dopada.....	26
<b>FIGURA 14:</b> Diagramas de distribuição de Tamanho de partícula (nm).....	28
<b>FIGURA 15:</b> Micrografia da pectina cítrica. Aumento de 1.800x.....	29
<b>FIGURA 16:</b> Micrografia dos geis após calcinação a 600°C. Aumento de 6.000x.....	29
<b>FIGURA 17:</b> Espectro EDS.....	30
<b>FIGURA 18:</b> Imagens de MEV do precursor de zircônio após análise TG/DTA e mapeamento químico.....	31
<b>FIGURA 19:</b> Imagens de MEV do Zr_Fe <sub>(pec)</sub> após análise TG/DTA e mapeamento químico.....	31
<b>FIGURA 20:</b> Imagens de MEV do Zr_Co <sub>(pec)</sub> após análise TG/DTA e mapeamento químico.....	32
<b>FIGURA 21:</b> Imagens de MEV do Zr_Ni <sub>(pec)</sub> após análise TG/DTA e mapeamento químico.....	32
<b>FIGURA 22:</b> Imagens de MEV do Zr_Fe <sub>(pec)</sub> : a) gel após calcinação a 600°C; b) pó calcinado após TG/DTA; c) pó calcinado após TG/DTA; d) pó calcinado após TG/DTA com medidas dos hexaedros. Aumento de 2.500x, 600x, 2.500x e 2.500x respectivamente.....	33
<b>FIGURA 23:</b> Estrutura química do corante azul reativo 4.....	36
<b>FIGURA 24:</b> Interpretação geométrica dos experimentos.....	40

---

<b>FIGURA 25:</b> Monitoramento espectroscópico da degradação do corante azul reativo 4.....	42
<b>FIGURA 26:</b> Curva de calibração de diferentes concentrações do corante em função da absorvância para encontrar a absorvância do corante Azul Reativo 4.....	44

---

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Identificação dos materiais sintetizados.....	13
<b>TABELA 2:</b> Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos...20	20
<b>TABELA 3:</b> Sistema cristalino, grupo espacial e regiões de absorção da zircônia.....23	23
<b>TABELA 4:</b> Comparação dos raios iônicos e covalente dos respectivos elementos envolvidos na preparação óxidos.....26	26
<b>TABELA 5:</b> Propriedades texturais para os óxidos incorporados com Ferro, Cobalto e Níquel.....27	27
<b>TABELA 6:</b> Porcentagem de metal de transição incorporado.....30	30
<b>TABELA 7:</b> Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial $2^2$ a 25°C na degradação de corante azul reativo (50 mg/L).....37	37
<b>TABELA 8:</b> Planejamento fatorial $2^2$ obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, da quantidade de material na degradação do corante Azul Reativo.....38	38
<b>TABELA 9:</b> Porcentagem de degradação obtida no planejamento fatorial realizado em duplicata e a média de cada ensaio com seu respectivo erro experimental, após 10 minutos de reação.....39	39
<b>TABELA 10:</b> Coeficientes de efeito para o planejamento fatorial $2^2$ . A coluna 5 degradação refere-se aos valores experimentais relativo a reação <i>like</i> -Fenton.....39	39
<b>TABELA 11:</b> Efeitos dos fatores principais e interações para o planejamento fatorial $2^2$ .....40	40
<b>TABELA 12:</b> Porcentagem da degradação do corante Azul Reativo 4 e os valores de redução da absorbância em 599 nm. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH = 3, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg/L, massa de Zr_Fe(pec) = 0,030g.....44	44

---

## RESUMO

A grande aplicabilidade de óxidos de zircônio faz com que o desenvolvimento de rotas de síntese seja importante, visando obter fases cristalinas distintas e com menor custo. Neste trabalho apresenta-se a síntese e caracterização de óxido de zircônio e de óxidos mistos com metais de transição (Fe, Co, Ni) obtidos a partir da pectina cítrica (um polissacarídeo) e nitratos de zirconila e do respectivo metal de transição. O método utilizado é da rota sol-gel, que após a etapa de gelificação, o gel foi calcinado para obtenção de sólidos. Os sólidos devidamente pulverizados foram caracterizados quanto ao seu comportamento estrutural, morfológico, espectroscópico, etc. e aplicado na degradação de corantes. Os espectros eletrônicos apresentam bandas de absorção atribuída as transições d-d dos respectivos íons de metais de transição utilizado. Curvas de análise térmica indicam a presença de resíduo da pectina (fração orgânica) nos sólidos obtidos após a etapa de calcinação (600 °C) sugerindo que a pectina está fortemente coordenada. Identifica-se ainda, perdas de massa devido à saída de água e grupo nitrato, e um patamar estabilizado antes de ocorrer a cristalização dos óxidos (temperatura acima de 700 °C). Os difratogramas de raios X indicam boa cristalinidade, todavia não foram identificadas fases relativas a presença dos metais de transição, ou seja, a matriz da zircônia se mantém inalterada, havendo a incorporação dos metais de transição na sua estrutura cristalina. A espectroscopia RAMAN, indica a presença da fase tetragonal do óxido, confirmando com os dados obtidos pelos raios X, em que corre uma incorporação efetiva de átomos de ferro, cobalto e níquel. Imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentam morfologia similares e apresentam-se particuladas, não havendo diferenças entre si. A aplicação do óxido de zircônia/ferro na degradação de corante mostra-se promissora pelos resultados obtidos, pois após um período de 60 minutos ocorreu a degradação de 90 % do corante.

---

## ABSTRACT

The wide applicability of zirconium oxides makes the development of synthesis routes important in order to obtain distinct crystalline phases with lower cost. In this study, we present the synthesis and characterization of zirconium oxide and oxides mixed with transition metals (Fe, Co, Ni) obtained from citrus pectin (a polysaccharide) and zirconium nitrates and the corresponding transition metal oxides. The method used is the sol-gel route that, after the step of gelation, the gel was calcined to obtain solid. Properly powdered solids were characterized according to their structural, morphological, spectroscopic behavior and applied in dye degradation. The electronic spectra show absorption bands attributed to d-d transitions of the respective ions of transition metals used. Thermal analysis curves indicate the presence of residual pectin (organic fraction) in the solids obtained after the calcination stage (600 °C) suggesting that pectin is tightly coordinated. Yet it is identified loss of mass due to the departure of water and nitrate group, and a stabilized level before the crystallization of the oxides (temperature above 700 °C) occurs. The X-ray diffraction indicate good crystallinity, but stages related to the presence of the transition metals were not identified. That is, the matrix of zirconia remains unchanged, with the incorporation of transition metals in their crystalline structure. Raman spectroscopy indicates the presence of tetragonal phase of the oxide, confirming with the data obtained by X-rays, in which runs an effective incorporation of atoms of iron, cobalt and nickel. Images of scanning electron microscopy show similar morphology and present themselves particulate, with no differences to each other. The application of the zirconia/iron oxide in the degradation of dye is shown promising according to the results obtained, because after a 60-minute period there was 90% degradation of the dye.

---

## **Apresentação da dissertação**

No capítulo 1 será feita uma breve revisão sobre as características e aplicação do óxido de zircônio e de suas propriedades (polimorfismo), além da pectina cítrica e de alguns métodos de preparação do óxido.

No capítulo 2, é apresentada a metodologia de preparação utilizada, bem como as técnicas de caracterização.

No capítulo 3, são mostrados e discutidos os resultados obtidos por meio da caracterização térmica, estrutural, espectroscópica e morfológica das amostras.

No capítulo 4, é apresentada a aplicação do óxido de zircônio com ferro na degradação de corante.

E finalizando, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões e sugestão de trabalhos futuros



---

# **CAPÍTULO 1**

## *Introdução e Objetivos*

---

# INTRODUÇÃO

## 1.1 ATUALIDADES

A crescente busca por rapidez em processos tecnológicos faz-se necessário, devido ao grande consumo existente nos dias de hoje, tornando conveniente o desenvolvimento de materiais que atendam a essa demanda, por isso o uso de catalisadores é apropriado, pois diminuem as etapas e energias envolvidas nos processos.

A zircônia (óxido de zircônio) possui alto desempenho e potencial de aplicação, devido a sua estabilidade térmica e propriedades elétricas, químicas e óticas, e o entendimento sobre suas transformações de fases leva ao seu emprego em vários campos, como em catálise, que pode ser utilizado tanto como material suporte ou catalisador.

A presente dissertação trata da preparação e caracterização de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e de óxidos de zircônio incorporados com ferro, cobalto e níquel, a partir de polissacarídeo e nitratos. Neste contexto, muitos estudos estão sendo realizados visando aperfeiçoar o método de preparação e as propriedades da zircônia. Por se tratar de um material que apresenta polimorfismo, dependendo do método de preparação uma de suas fases se torna mais evidente. Além disso, sua obtenção com alta pureza química é de grande interesse na indústria química.

A motivação para este trabalho é a importância que a zircônia possui devido as suas propriedades químicas, além dos vários métodos pelos quais ela pode ser obtida. O objetivo maior deste trabalho é a obtenção da zircônia pura e incorporada com metais de transição e apresentar sua caracterização térmica, estrutural e morfológica. Por fim, o emprego de um dos materiais obtidos para a degradação de corante reativo em solução aquosa por processo do tipo *like-Fenton*.

## 1.2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.2.1 CATALISADORES

Sabe-se que atualmente mais de 90% dos processos de transformação química na indústria (alimentícia, combustíveis, polímeros, têxteis, farmacêuticos, agroquímicos, entre outros), em alguma de suas etapas são utilizados catalisadores. Estes são definidos como uma substância que participa de uma reação, aumentando sua velocidade e permanecendo inalterado após o fim da reação, atingindo apenas o equilíbrio, e não afetando a composição de reagentes e produtos [1].

Em um mundo que cada vez mais se busca tecnologias limpas e menos poluentes, processos menos agressivos ao meio ambiente, os catalisadores tornam-se importantes e úteis neste interesse econômico. São utilizados para a descoberta de fontes alternativas de energia, preparo de combustíveis e de novos materiais (orgânico e inorgânico) [1,2].

---

A aplicação de catalisadores é notória, visto que é possível destacar sua contribuição na indústria petroquímica, para a obtenção de inúmeros bens de consumo como plásticos, fibras, borrachas, cola e solventes, a partir do petróleo ou gás natural. Na indústria farmacêutica catalisadores também são amplamente empregados visando o desenvolvimento e pesquisa de fármacos encontrados no mercado, alguns que merecem ser destacados são produção de amoníaco, ácido nítrico, ácido sulfúrico e polímeros. Todos amplamente utilizados pela indústria, dessa forma, pode-se ampliar o termo de catalisador para material catalítico, uma vez que seu uso tornou-se amplo em várias áreas.

Existem vários tipos de reações nos mais variados processos industriais, e os catalisadores são classificados em dois tipos: homogêneos ou heterogêneos, o que implica na sua definição é a fase na qual ele está presente no processo [3]. Na catálise homogênea tanto o catalisador como os reagentes estão presentes na mesma fase, suas vantagens são a alta seletividade para algumas reações e seus sítios ativos estão disponíveis durante o processo.

Na catálise heterogênea, o catalisador, os reagentes e os produtos estão presentes em fases distintas, sendo muito comum a ocorrência de adsorção química em determinados sítios ativos da superfície do catalisador. As reações com catalisadores heterogêneos são as mais utilizadas na indústria química, estes são mais seletivos e fáceis de serem separados do meio reacional, porém sua desvantagem está em ser menos ativo quando comparados aos catalisadores homogêneos. Portanto, a escolha de um catalisador depende do tipo de reação que será utilizado, uma vez que suas propriedades físicas e químicas são fatores determinantes para o seu sucesso [3].

### 1.2.2 APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA

O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), também conhecido como zircônia, tem sido amplamente estudado devido a suas inúmeras aplicações em vários campos, tais como catálise, restauração odontológica, cerâmica de alta temperatura, aplicações estas motivadas por suas propriedades químicas convenientes como, estabilidade química e térmica, propriedades anfótera, além de resistência a corrosão [4]. Devido a estas vantagens, suas aplicações vão desde sensores de oxigênio [5,6,7], sensor de íons fluoreto [8], absorção de arsênio em águas contaminadas [9] e fotocatalise [10]. O óxido de zircônio é o único óxido que pode apresentar na sua superfície quatro funções diferentes: ácida, básica, redutora e oxidante. Fazendo com que seja vastamente empregado na catálise, em seu estado puro ou modificado com outros óxidos metálicos [11].

No campo da catálise, a zircônia é usada como suporte catalítico, e outros óxidos metálicos são incorporados na sua estrutura para assim, melhorar suas propriedades químicas, como condutividade térmica. A indústria médica também começou a fazer uso de materiais com zircônio, devido as suas excelentes características de resistência ao desgaste. Estudos recentes relatam que as

---

propriedades da zircônia são melhoradas quando estas se encontram em tamanho nanométrico [12-15]. A desvantagem da zircônia é sua baixa resistência ao choque térmico e alto custo de produção [16].

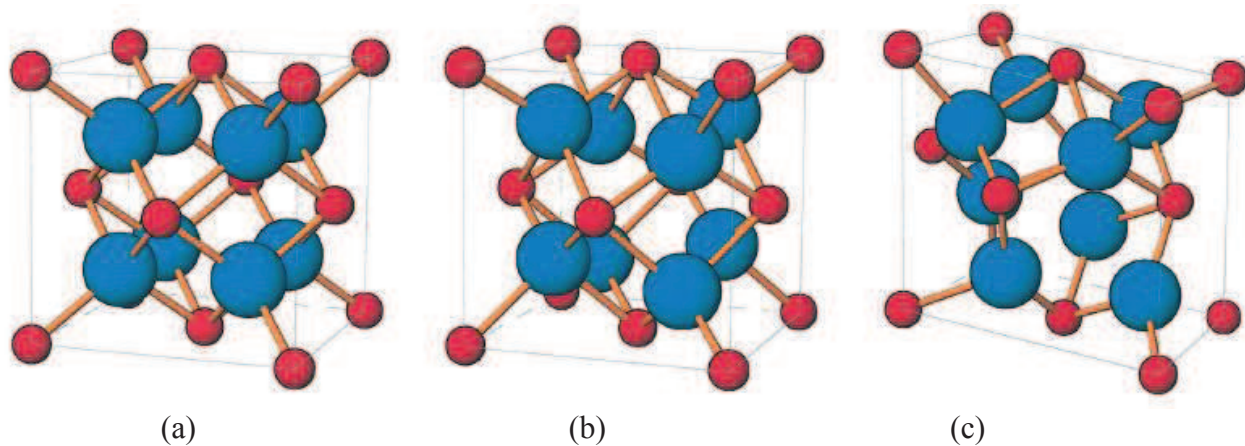
### 1.2.3 ESTRUTURAS CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA

Sabe-se que a zircônia a pressão ambiente, encontra-se na forma de três polimorfos bem definidos (cúbico, tetragonal e monoclinico), suas características químicas são diretamente dependente do polimorfo que se encontram, as principais estruturas cristalográficas são mostradas na Figura 1 [17]. A alta pressão também pode ser encontrada na forma ortorrômbica. Na zircônia tetragonal e cúbica, cada átomo de zircônio está ligado a oito átomos de oxigênio, entretanto para zircônia tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) existem dois tamanhos de distância de ligações, já para zircônia cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>) as distâncias são iguais. No caso de zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) o átomo de zircônio encontra-se hepta-coordenado aos átomos de oxigênio, existindo dois tipos de oxigênio neste tipo de ligação: tri-coordenado e tetra-coordenado [18].

Devido ao polimorfismo apresentado pelo óxido, sua aplicação na indústria é múltipla, uma vez que em cada faixa de temperatura a fase cristalina influencia suas propriedades. Por exemplo, na forma monoclinica a zircônia encontra-se mais estável a pressão e temperatura ambientes [19], na forma tetragonal ou cúbica requer a incorporação de outros íons metálicos como titânio, ítrio, magnésio ou cério, para estabilizá-la [20-24]. Em função do tratamento térmico, sugere-se a seguinte série de transições de fase: de amorfa para monoclinica, tetragonal (1170 °C) e cúbica (2680 °C) [25].



Quando na forma tetragonal, a zircônia é preferencialmente usada em catálise, uma vez que possui maior área superficial em relação as suas outras formas. O estudo da estrutura e propriedades da zircônia com o aumento da pressão, bem como com a inserção em sua matriz de outros óxidos estão sendo temas de diversos estudos nos últimos tempos. Além de que a estrutura tetragonal tem maior resistência e dureza em comparação a monoclinica [26-28].



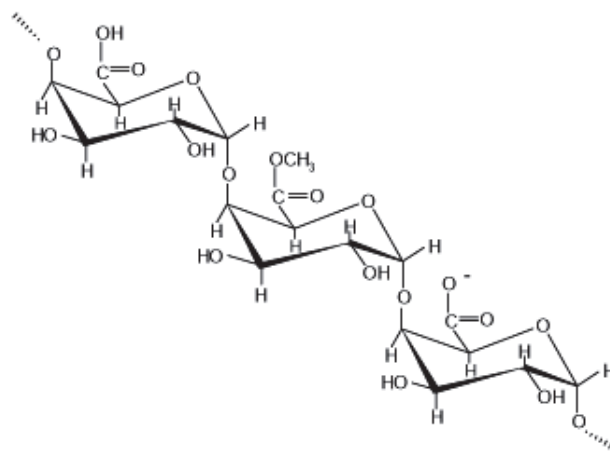
Legenda:      ● Zircônio ( $Zr^{4+}$ )      ● Oxigênio ( $O^{2-}$ )

**FIGURA 1:** Representação esquemática dos polimorfos da zircônia: a) Cúbico, b) Tetragonal e c) Monoclínico [17].

#### 1.2.4 PECTINA CÍTRICA

A pectina cítrica é um polissacarídeo de origem natural, presente entre os componentes da parede celular de plantas e frutas, encontrada como ácidos pectínicos, devido a sua solubilidade em água e com capacidade de formar gel. Isso só é possível pois contém na sua estrutura grupos polares livres, como é o caso das hidroxilas e o pH do meio reacional em que está inserida. Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 2 [31]. A pectina cítrica é largamente utilizada na indústria alimentícia como agente gelificante [29, 30].

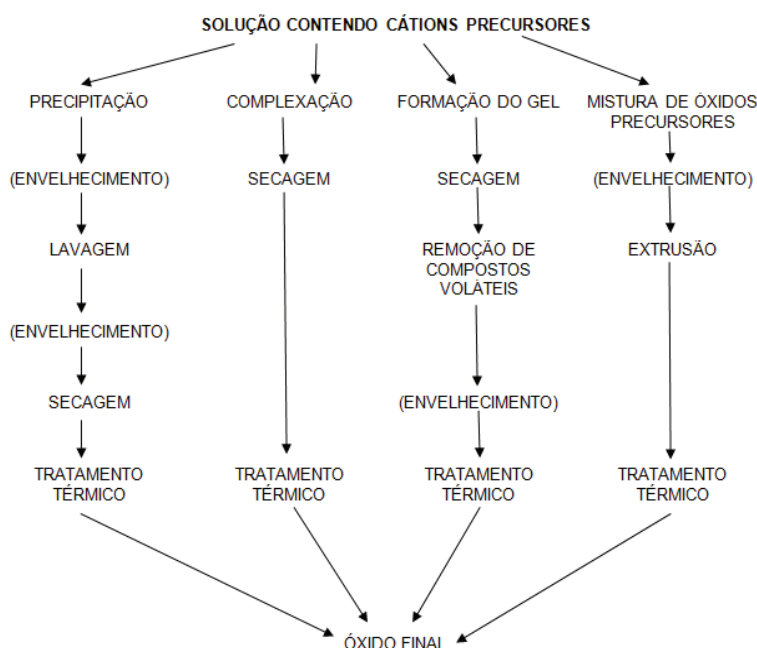
As pectinas podem gelificar por dois mecanismos. Aquelas com alto grau de metoxilação requerem uma concentração relativamente alta de sólidos solúveis e formam gel na presença de sacarose e pH baixo. Por outro lado, pectinas com baixo grau de metoxilação requerem apenas a presença de cátions divalentes (íons metálicos) para desta forma, ocorrer à interação entre as cadeias e a gelificação [31]. A formação do gel é considerada um fenômeno coloidal, visto que é dependente da concentração e o tipo de pectina que está sendo empregada, bem como do teor de hidrogênio [29]. Em meio ácido, abaixo de pH 3,0 ocorre o endurecimento do gel, devido ao enrijecimento das fibrilas da pectina, entretanto, em meio altamente ácido, o gel formado tende a perder água (fenômeno de sinérese). Em pH acima de 3,4 ocorre a formação de um gel fraco com baixa consistência, dessa forma, o pH ideal para a formação do gel, está entre 3,0 e 3,2. A concentração da pectina também é importante de ser considerada para a formação do gel, por exemplo, o teor de 1% (m/m) é suficiente para formação de gel com boa consistência [29-32].



**FIGURA 2:** Fórmula estrutural da pectina cítrica. [31]

### 1.2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DA ZIRCÔNIA

Normalmente os óxidos são preparados a partir de soluções que contenham os precursores adequados, sendo que os vários métodos de síntese existentes acarretam em propriedades diferentes, uma vez que dependendo do método de síntese empregado e temperatura de calcinação, conduz a mudanças de fases polimórficas e de propriedades das partículas. Além disso, temperaturas de calcinação mais elevadas, originam óxidos com maior cristalinidade. A Figura 3 mostra alguns métodos de síntese empregados na preparação de óxidos [33].



**FIGURA 3:** Métodos frequentemente utilizados para a preparação de óxidos [33].

Vários são os métodos de síntese do pó de zircônia, entre eles podem ser citados: Pecchini, precipitação e sol-gel. Os métodos sol-gel e Pecchini são os mais utilizados em laboratórios, pois admitem o controle de tamanho das partículas obtidas. A seguir, um breve resumo de cada método citado.

### 1.2.5.1. MÉTODO PECCHINI

O método Pecchini utiliza a polimerização em meio orgânico para complexar cátions, por meio de agentes quelantes, como por exemplo, o ácido cítrico. A reação consiste em utilizar ácidos carboxílicos para gerar quelatos, sob aquecimento e agitação adequados originam ésteres. A etapa seguinte consiste em um tratamento térmico, para assim, eliminar a parte orgânica e obter o produto desejado. A Figura 4 exemplifica as etapas do método Pecchini [34].

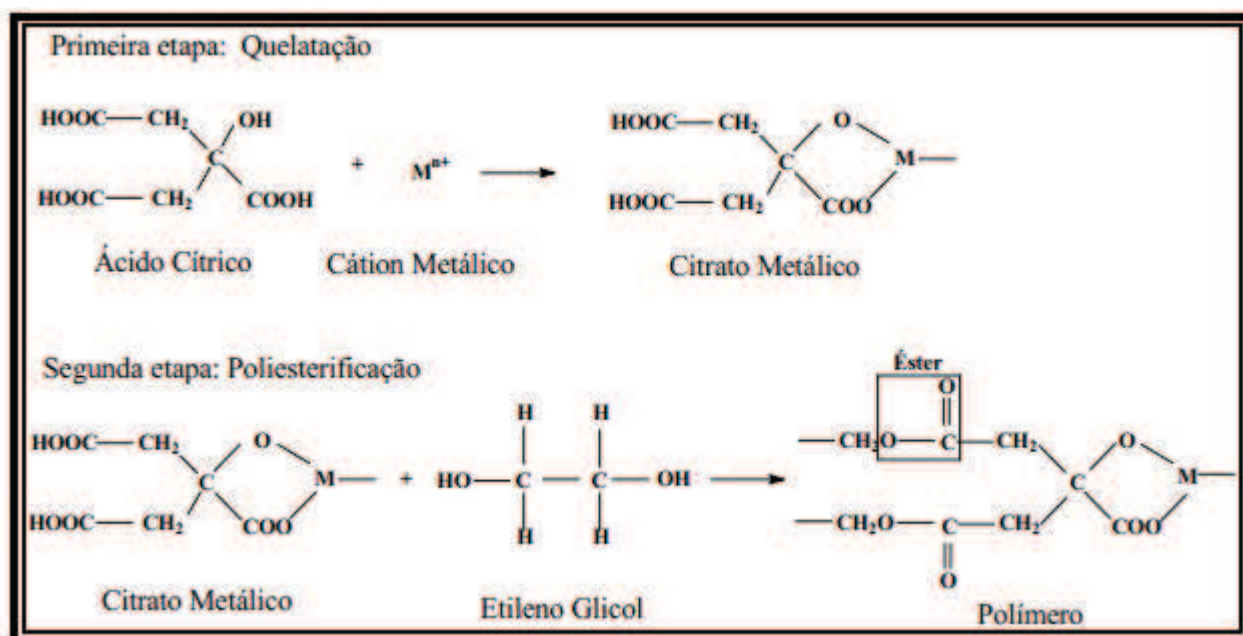


FIGURA 4: Etapas envolvidas no método Pecchini. [34]

### 1.2.5.2. MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO

O método da precipitação consiste basicamente na precipitação de um cátion em solução na presença de um agente precipitante, o qual dependendo do pH do meio reacional, bem como concentração dos íons e adição dos reagentes envolvidos na síntese, resultam na obtenção de um pó pouco solúvel, o qual é formado a partir de aquecimento [35].

### 1.2.5.3 MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel baseia-se na formação de um gel em meio orgânico, a partir de reações de hidrólise e condensação de soluções líquidas homogêneas. Posteriormente ocorre a desidratação à baixa temperatura, sendo a temperatura e pH da solução controlados. Assim, ocorre a formação dos hidróxidos e óxidos pretendidos. A gelificação que ocorre é devida ao sol ser convertido em gel. Normalmente nesta síntese faz-se uso de alcóxidos que reagem com água, entretanto, alguns trabalhos relatam a utilização de sais inorgânicos e orgânicos dos cátions de estudo [36-38].

Os autores Brinker e Scherer, dividem o processo sol-gel em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e tratamento térmico [39], como segue:

---

- *Formação do Sol*: Consiste na primeira etapa do processo sol-gel, é a formação de uma solução ou sol. Todos os reagentes são misturados, e a solução resultante pode tornar-se turva, devido à segregação de um dos componentes. O solvente utilizado pode ser tanto a água como alcóxidos metálicos.

- *Gelificação*: Nessa etapa a solução transforma-se em gel, devido ao estabelecimento de ligações entre as espécies moleculares ou ainda por ligações entre as partículas. Em consequência, o resultado é a formação de uma rede sólida tridimensional. A solução que inicialmente apresentava carácter viscoso passa a ter aspecto elástico, e a fase líquida impregna-se mesmo com essa estrutura sólida, pois a solução está totalmente aberta.

- *Envelhecimento*: Esta é a etapa que antecede a etapa de secagem, nela ocorre a evaporação lenta do solvente. Todavia, as propriedades físicas do gel podem ser alteradas dependendo do tempo de envelhecimento, bem como o teor de umidade do ambiente.

- *Secagem*: A principal dificuldade do processo sol-gel é a secagem, pois dependendo de como ela ocorre, ocasiona trincas e deformações no sólido. Para isso, torna-se conveniente a remoção de água do material em ambiente que tenha entre 50-70% de umidade relativa e com temperatura entre 40-70 °C. É também nesta etapa em que é definido o tipo de produto que será obtido com o processo sol-gel, por exemplo: aerogel, xerogel, sonogel, criogel, vapogel.

- *Tratamento térmico (calcinação)*: É o mais importante processo, pois com o tratamento térmico se obtém o pó calcinado do óxido metálico, e a partir dele torna-se possível determinar as características do pó obtido.

Fez-se uso de uma mistura de métodos (Pecchini e sol-gel) para o desenvolvimento deste trabalho, fazendo uso de precursor orgânico pouco convencional (pectina cítrica) em comparação aos mais utilizados, como frutose, glucose e sucrose. Esta rota de síntese utilizou soluções aquosas em condições brandas (temperatura de 80°C) e de baixo custo. A síntese que envolve soluções químicas são mais convenientes para preparar pós finos e com alta pureza. Uma vez que o pó pode ser obtido a partir de uma solução que contém os cátions desejados na precipitação, evaporação, extração do solvente ou ainda formação de colóide. Sendo que a principal vantagem de ter utilizado este método, foi a capacidade de formar estruturas inorgânicas em baixa temperatura, corroborando para tornar o método versátil, e a sua simplicidade de manipulação, possibilita prever composição e característica dos óxidos produzidos [40].



---

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver uma metodologia de síntese de óxido de zircônio e de óxido de zircônio incorporado com metais de transição (ferro, cobalto e níquel) formados a partir de pectina cítrica e nitratos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar óxido de zircônio e óxido de zircônio incorporado com metais de transição;
- Estabelecer parâmetros de concentração dos precursores na síntese;
- Caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica dos óxidos;
- Aplicação dos material  $Zr_{-}Fe_{(pec)}$  para degradação de corante.

---

# **CAPÍTULO 2**

*Parte Experimental*

---

## PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos (LabMat) da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

### 2.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Pectina cítrica (Vetec)
- Nitrato de zirconila pentahidratado ( $ZrO(NO_3)_2$ ), MM=231,23 g.mol<sup>-1</sup>, Vetec)
- Nitrato de ferro III nonahidratado ( $Fe(NO_3)_3$ ), MM= 404,00 g.mol<sup>-1</sup>, Vetec)
- Nitrato de cobalto hexahidratado ( $Co(NO_3)_3$ ), MM= 291,03 g.mol<sup>-1</sup>, Vetec)
- Nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2$ ), MM=290,81 g.mol<sup>-1</sup>, Vetec)
- Água deionizada coletada de um sistema de osmose reversa da Quimis.

Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

### 2.2 METODOLOGIAS

Primeiramente, fez-se análise térmica (TG/DTA) dos precursores pectina cítrica e nitrato de zirconila, essa análise permitiu estimar a temperatura de decomposição da fração orgânica e temperatura de transição de fase. A partir do estudo das curvas termogravimétricas, foi definida a temperatura de calcinação de 600 °C, pois além desta temperatura não ocorre mais eventos térmicos, como perda de massa. Dessa forma, diferentes amostras foram sintetizadas, variando as proporções de pectina cítrica e nitrato de zirconila, até encontrar as melhores condições de concentração, tempo de reação e temperatura para obtenção do gel. Após as sínteses, os geis foram calcinados e caracterizados por meio de análise termogravimétrica, estrutural e morfológica, para atribuir a fase metaestável formada. Uma vez otimizadas as condições de síntese do gel com zircônio, novas sínteses foram feitas, onde os metais ferro, cobalto e níquel foram incorporados para obtenção dos óxidos mistos. Não houve a necessidade de efetuar planejamento fatorial, uma vez que não foi alterado o pH do meio reacional, para dessa forma, não inserir outros íons na solução.

Ressalta-se nessa etapa a facilidade da síntese, ao passo que se partiu de soluções aquosas de polissacarídeo e nitratos como precursores, não havendo necessidade de utilização de outros reagentes, como por exemplo, hidróxido de amônia, ácido cítrico, ácido nítrico. Neste trabalho, o método Pecchini foi modificado, uma vez que fez-se a substituição de dois reagentes, ácido cítrico e um poliálcool (usualmente etilenoglicol), responsáveis pela complexação e polimerização, por uma solução de polissacarídeo que quando aquecido sob condições controladas tende a formar um gel.

Denotando assim, a eficácia da rota de síntese, podendo esta ser utilizada para a síntese de outros

---

óxidos, bem como para óxidos mistos. Além da possibilidade de serem obtidos a partir de outros polissacarídeos como alginato, goma arábica, agar-agar, etc.

### 2.2.1 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

A partir da metodologia proposta por Kennedy e colaboradores [41], o óxido foi preparado a partir de um polissacarídeo e nitratos de metais, cuja gelificação ocorre a 80 °C, em seguida calcinado a 600 °C. O óxido de zircônio sintetizado a partir da solução de pectina cítrica (1 % em massa) e de nitrato de zirconila (~0,2 mol/L). As soluções foram misturadas sob agitação constante e a temperatura foi mantida a 80 °C. Após 3 horas ocorreu a gelificação com formação de material coloidal característico do polissacarídeo. O colóide foi calcinado em mufla a 600 °C e o sólido obtido foi macerado e caracterizado, o qual denominamos de zircônio/pectina [ $Zr_{(pec)}$ ].

### 2.2.2 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO INCORPORADO COM FERRO, COBALTO E NÍQUEL

Os óxidos foram preparados pela mesma metodologia de síntese do [ $Zr_{(pec)}$ ]. Foram preparadas soluções aquosas dos nitratos de metais de transição (~0,03 mol/L) e de zircônio (0,2 mol/L). As soluções foram adicionadas simultaneamente a solução de pectina e o sistema foi mantido a 80°C e agitação constante por 3 horas. O colóide obtido foi calcinado em mufla (600°C). Os óxidos obtidos e caracterizados neste trabalho estão relacionados na Tabela 1.

**TABELA 1:** Identificação dos materiais sintetizados.

<b>Material precursor</b>	<b>% metal de transição</b>	<b>Denominação do óxido resultante</b>
Nitrato de zirconila com pectina	-----	$Zr_{(pec)}$
Nitrato de zirconila com pectina	10% de ferro	$Zr\_Fe_{(pec)}$
Nitrato de zirconila com pectina	10% de cobalto	$Zr\_Co_{(pec)}$
Nitrato de zirconila com pectina	10% de níquel	$Zr\_Ni_{(pec)}$

Diante do exposto, a primeira evidência que de fato ocorreu a formação dos materiais foi visual, visto que o material de partida  $Zr_{(pec)}$  tem coloração branca, enquanto que a incorporação de metais de transição promove a coloração marrom (ferro), azul (cobalto) e verde (níquel), como pode ser observado nas imagens fotográficas da Figura 5.



**FIGURA 5:** Imagens fotográficas dos sólidos na forma de pó.

## 2.3 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS

Para compreender as características estruturais e particularidades morfológicas dos compostos faz-se necessário a utilização de técnicas de caracterização por meio de diferentes métodos de análise, tais como:

### 2.3.1 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (TG/DTA)

Análise termogravimétrica foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico simultâneo Seiko (TG/DTA), modelo 6300, operando na taxa de aquecimento  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de  $200\text{ mL}/\text{min}$ ). Fez-se análise com os precursores (nitrate de zirconila e pectina cítrica), amostras do suporte antes e depois da calcinação ( $Zr_{(pec)}$ ) e dos óxidos incorporados após a calcinação.

### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos por reflectância difusa (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB-2000 para amostras sólidas, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (UV-Vis,  $350\text{-}720\text{ nm}$ ) e de germânio (IV próximo,  $720\text{-}1050\text{ nm}$ ), com acessório de feixe múltiplo de fibras ópticas apontadas para a superfície da amostra. A análise foi efetuada pelo método do pó, consistindo na amostra colocada em um porta-amostra de teflon e compactada com auxílio de uma lâmina de vidro.

### 2.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros moleculares RAMAN utilizou-se o modelo Senterra fabricado pela BRUKER, laser verde ( $\lambda=514\text{ nm}$ ), potência de  $10\text{ mW}/30\text{seg}$ .

---

#### 2.3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL – DRX

Difratometria de raios X (DRX), utilizando um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com ânodo de cobre, comprimento de onda de 1,54 Å, referente à linha de emissão Cu K $\alpha$ , varredura de 2 $\theta$  cobrindo a faixa entre 10° e 90°, passo de 0,2° por segundo, com detector de alta performance LYNXEYE. A análise efetuada foi pelo método do pó, consistindo na amostra colocada em um porta-amostra de acrílico e compactada com uma lâmina de vidro.

#### 2.3.5 PROPRIEDADE TEXTURAL (BET) E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ)

Para as isotermas de adsorção de nitrogênio fez-se uso de um analisador de sorção de gás Quantachrome, modelo NOVA-2000. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento a 180°C sob vácuo durante duas horas. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas por meio do método com pontos múltiplos Brunauer – Emmet – Teller (BET).

As medidas de tamanho de partícula foram realizadas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) a 25 °C em um equipamento Zetasizer Nano, modelo ZS90 da Malvern. As amostras foram dispersas em água destilada.

#### 2.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pela deposição de pó do material sobre um cristal de silício, previamente disposto sobre um suporte porta-amostras. O microscópio eletrônico utilizado de baixo vácuo, Hitachi High Tech TM-3000 acoplado a EDS SwiftED-3000, com filamento de tungstênio e operando a 15 kV. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico até completa dissolução e transferidas para o porta amostra.

---

# **CAPÍTULO 3**

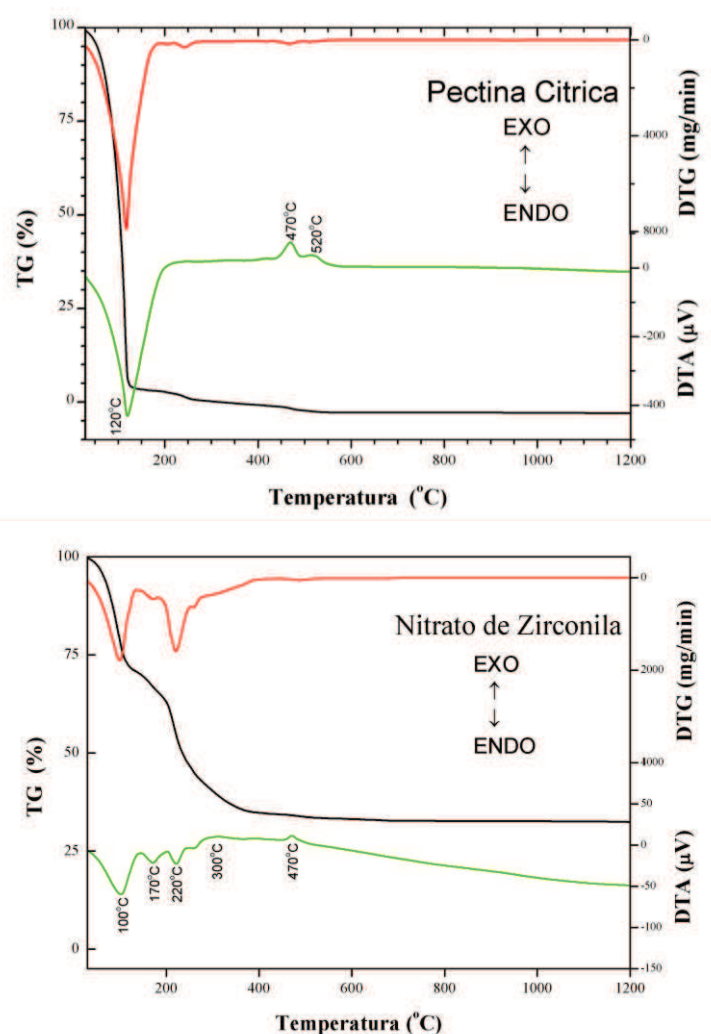
*Discussões dos Resultados*

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 3.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO (TG/DTA)

Fez-se uso da técnica TG/DTA para analisar os fenômenos de transformação que ocorreram nos materiais. Inicialmente realizaram-se as análises com os precursores, pectina cítrica e nitrato de zirconila (Figura 6). Os eventos térmicos para ambos ocorrem até a temperatura de 600 °C. Dessa forma, a partir das curvas de análise térmica, estabeleceu-se esta temperatura para realizar a calcinação dos géis.

A pectina tem sua decomposição praticamente até a temperatura de 300 °C, e dois pequenos eventos com picos exotérmicos em 470 e 520 °C, suas perdas de massa são referentes a oxidação de compostos orgânicos. Para a análise foi feito uso da pectina cítrica no estado de gel.



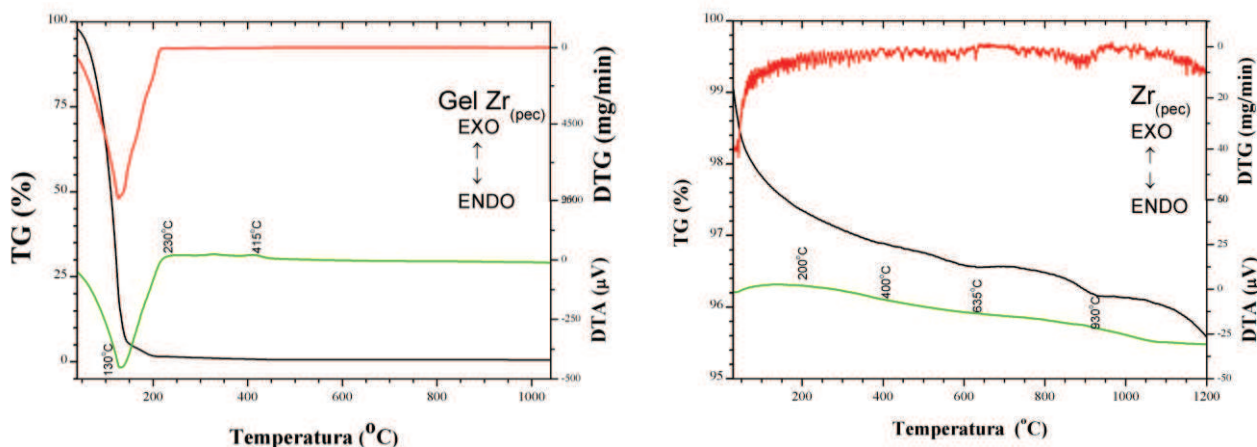
**FIGURA 6:** Curvas de análise térmica simultânea (TG/DTA) dos precursores. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL/min). Massa: 34,593 mg de pectina cítrica e massa: 21,598 mg de nitrato de zirconila.



Para o nitrato de zirconila na curva TG observa-se que a perda de massa entre a faixa de temperatura de 30 °C a 200 °C, é atribuída a perda de água. Na faixa de temperatura entre 200 °C e 400 °C, ocorre tanto a saída de água de cristalização como do íon nitrato. Na curva DTA o evento envolve um pico exotérmico em 470 °C, relacionado com uma pequena perda de massa, sugerindo que há uma transição de fase da zircônia para a fase tetragonal [42].

Na Figura 7 observam-se as análises térmicas para a zircônia tanto na forma de gel como em pó. Quando na forma de gel, os eventos térmicos ocorrem até 600 °C, após essa temperatura a curva termogravimétrica mantém-se constante. As perdas de massa significativas ocorreram entre 30 °C e 200 °C, atribuído a saída de água de hidratação, chegando próximo de 100 % de decomposição do gel.

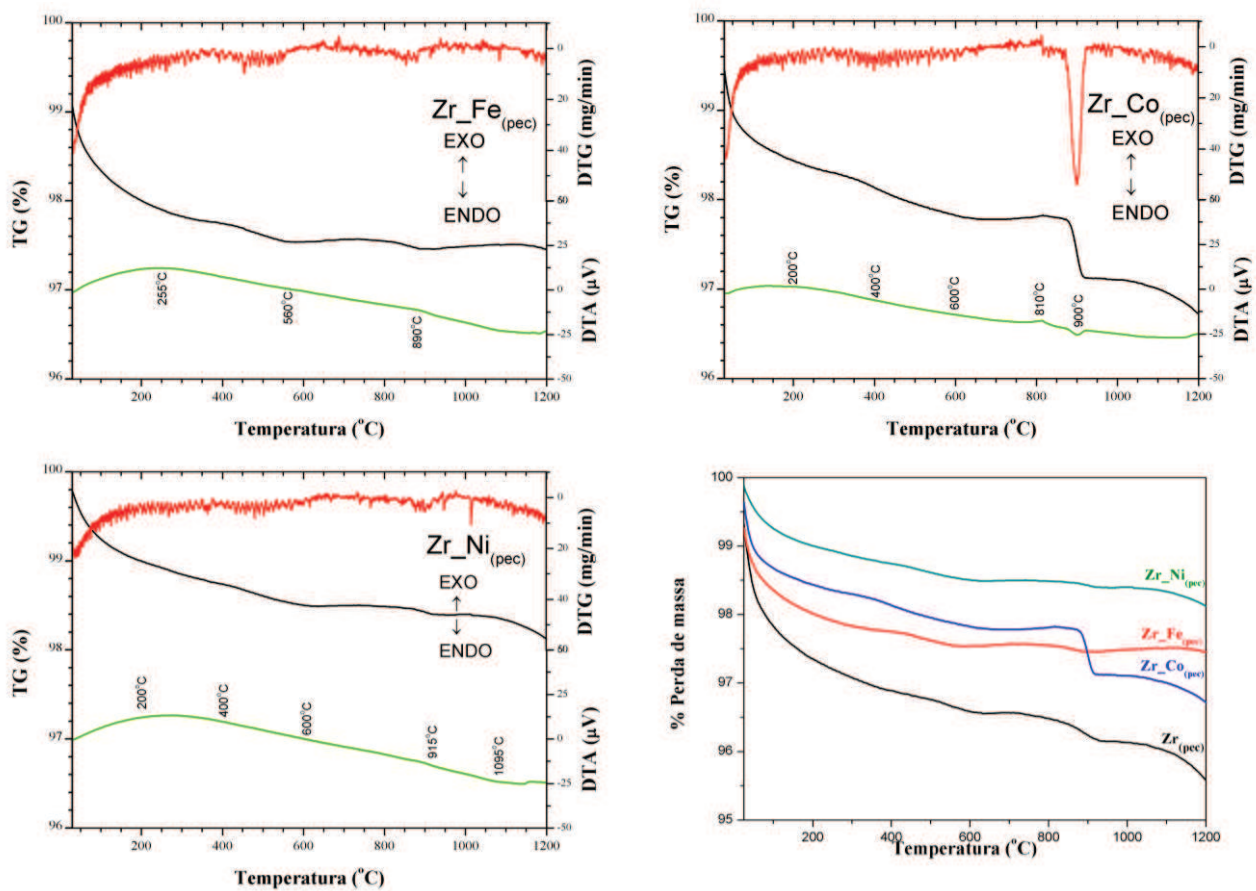
Na curva DTA, verifica-se um pico endotérmico em 130 °C, atribuído a decomposição [43, 44]. Além de um evento envolvendo uma reação exotérmica em torno de 380-450 °C, que de acordo com a literatura pode ser devido ao início da formação da fase tetragonal da zircônia, que em alguns casos ocorre nessa faixa de temperatura e, não apenas em 1170°C [25]. Do mesmo modo, fez-se a análise térmica do pó calcinado a 600 °C (Figura 7b). Observa-se uma perda de massa total menor que 5%, uma perda de massa entre 30 °C e 600 °C devido a saída de água, bem como do componente orgânico. Acima da temperatura de 50 °C ocorrem duas perdas de massa entre 600-800 °C e 930-1200 °C, atribuídos as transições de fase e cristalização do óxido. O pico endotérmico em aproximadamente 1100 °C corresponde a transição de fase da zircônia monoclinica para tetragonal.



**FIGURA 7:** Curvas de análise térmica simultânea (TG/DTA) para Gel  $Zr_{(pec)}$  e  $Zr_{(pec)}$ . Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL/min). Massa: 49,952 mg do Gel  $Zr_{(pec)}$  e massa: 11,198 mg  $Zr_{(pec)}$ .

A Figura 8, corresponde a curva TG dos materiais incorporados com Fe, Co e Ni após calcinação a 600 °C. As curvas apresentam similaridade, as perdas de massa são inferior a 4% (Figura 14d). E devem-se a desidratação (30-200 °C), enquanto que, entre 200-600 °C ocorre saída

de água, bem como oxidação da fração orgânica, envolvendo processos exotérmicos (curva DTA). Acima de 600 °C ocorre a cristalização e formação de  $ZrO_2$ , também pode ser atribuído a formação dos óxidos com os metais incorporados, envolvendo uma pequena saída de massa. Na Tabela 2, tem-se um breve resumo dos eventos de perda de massa, bem como em quais temperaturas ocorreram, além de suas porcentagens. Para  $Zr\_Co_{(pec)}$ , há o evento endotérmico na curva DTA em 900°C atribuída a formação  $Co-O$  dos íons  $Co^{3+}$  em sítios octaédricos e dos íons  $Co^{2+}$  em sítios tetraédricos, simultaneamente. Portanto, estes eventos são devido a decomposição de  $Co_3O_4$  para  $CoO$  [45].



**FIGURA 8:** Curvas de análise térmica simultânea (TG/DTA) para  $Zr\_Fe_{(pec)}$ ;  $Zr\_Co_{(pec)}$ ,  $Zr\_Ni_{(pec)}$  e perdas de massa. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL/min). Massa: 19,373 mg  $Zr\_Fe_{(pec)}$ ; massa: 15,796 mg  $Zr\_Co_{(pec)}$ , massa: 18,743 mg  $Zr\_Ni_{(pec)}$ .

**TABELA 2:** Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.

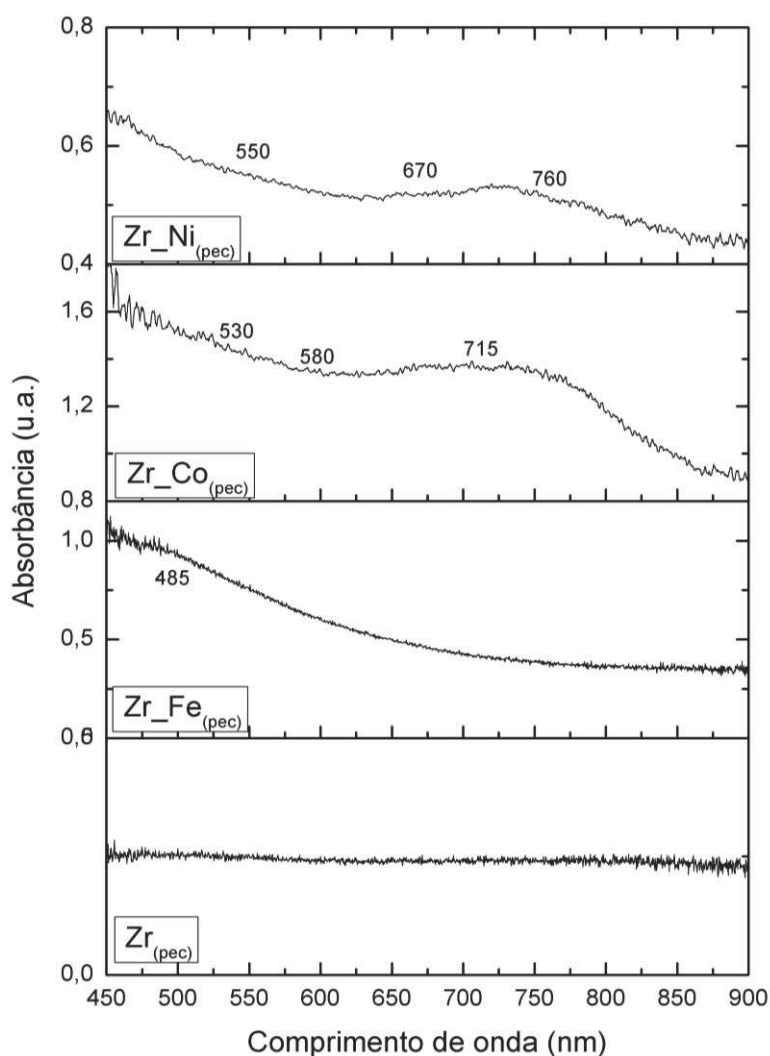
<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Massa (%)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Perda Total (%)</b>
<b>Zr<sub>(pec)</sub></b> <b>(Figura 13b)</b>	30- 110	2,24	Saída de água.	4,43
	110 – 400	0,87	Perda de água de hidratação, oxidação de matéria orgânica e saída de íon nitrato.	
	Acima de 400	1,31	Transições de fase e cristalização do óxido de zircônio.	
<b>Zr_Fe<sub>(pec)</sub></b> <b>(Figura 14a)</b>	30- 110	1,71	Saída de água.	2,55
	110 – 400	0,55	Perda de água de hidratação, oxidação de matéria orgânica e saída de íon nitrato.	
	Acima de 400	0,29	Formação do óxido incorporado com ferro e cristalização do óxido de zircônio.	
<b>Zr_Co<sub>(pec)</sub></b> <b>(Figura 14b)</b>	30- 110	1,37	Saída de água.	3,29
	110 – 400	0,51	Perda de água de hidratação, oxidação de matéria orgânica e saída de íon nitrato.	
	400 – 800	0,31	Formação do óxido incorporado com cobalto e cristalização do óxido de zircônio.	
	Acima de 900	1,10	Decomposição de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para CoO.	
<b>Zr_Ni<sub>(pec)</sub></b> <b>(Figura 14c)</b>	30- 110	0,80	Saída de água.	1,88
	110 – 400	0,47	Perda de água de hidratação, oxidação de matéria orgânica e saída de íon nitrato.	
	Acima de 400	0,61	Formação do óxido incorporado com níquel e cristalização do óxido de zircônio.	

## 3.2 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

### 3.2.1 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA (UV-VIS)

Espectros eletrônicos dos sólidos permitem verificar que o  $Zr_{(pec)}$  não apresenta bandas de absorção, o que é característico de sólidos de coloração branca (Figura 9). Nos espectros dos óxidos mistos, destaca-se que  $Fe\_Zr_{(pec)}$  apresenta banda em 485 nm devida a presença do par Fe-Fe, acima de 640 nm a transição é devido a presença de  $Fe^{3+}$  tetraédrico [46,47].

As bandas observadas para o  $Co\_Zr_{(pec)}$  situadas entre 580-720 nm são típicas dos materiais que possuem cor azul ou verde. Bandas na região de 530-590 nm são características do íon  $Co^{2+}$  em sítios octaédricos, e entre 665-683 nm atribuem-se ao íon  $Co^{3+}$  em sítios octaédricos. Ou seja, o cobalto nos estados de oxidação II e III ocupam sítios octaédricos, enquanto que o zircônio pode estar em sítios tetraédricos [48]. Os espectros de absorção do  $Zr\_Ni_{(pec)}$  exibem bandas em 550 nm referente ao  $Ni^{2+}$  não tetraédrico e entre 670-760 nm correspondem a  $Ni^{2+}$  na forma octaédrica [49].

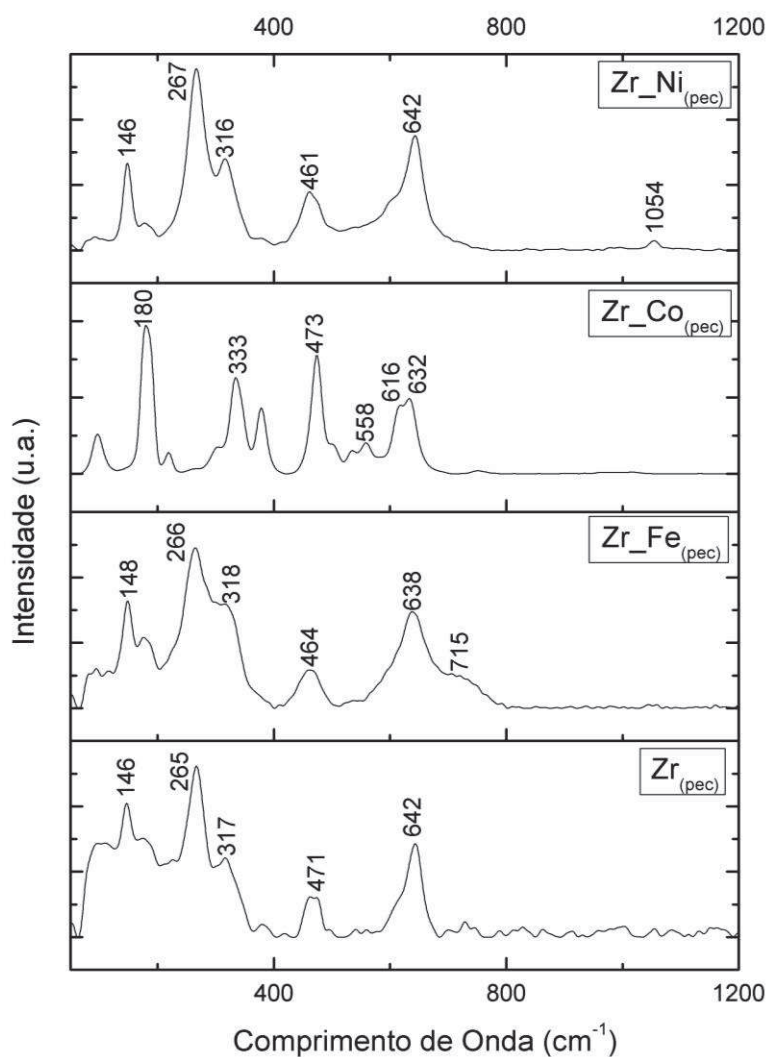


**FIGURA 9:** Espectros eletrônicos (UV-Vis) por reflectância difusa para os materiais.

### 3.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman informa sobre os modos vibracionais e rotacionais de uma molécula, os quais normalmente não são detectados por espectroscopia no infravermelho, além da composição, estrutura e estabilidade de compostos inorgânicos em que há a presença da ligação metal-oxigênio. De acordo com a literatura, relata-se que zircônia na fase tetragonal tem espectro Raman composto por seis bandas, com frequências em aproximadamente 148, 263, 325, 472, 608 e 640  $\text{cm}^{-1}$  [50], enquanto que para a zircônia cúbica é esperado apenas uma única banda Raman em 490  $\text{cm}^{-1}$  [50]. Para  $\text{Zr}_{(\text{pec})}$  (Figura 10) identifica-se cinco bandas indicando a formação da fase tetragonal (146, 265, 317, 471 e 642  $\text{cm}^{-1}$ ).

Para os óxidos com metais de transição encontra-se as bandas referentes a zircônia na fase tetragonal, conforme discutida acima, entretanto, com sutis deslocamentos. Para  $\text{Zr\_Fe}_{(\text{pec})}$  (148, 266, 318, 464 e 638  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Zr\_Co}_{(\text{pec})}$  (180, 333, 473, 632  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{Zr\_Ni}_{(\text{pec})}$  (146, 267, e 642  $\text{cm}^{-1}$ ).



**FIGURA 10:** Espectros Raman ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ).

A Tabela 3, apresenta os sistemas cristalinos, grupo espacial e regiões de absorção para cada polimorfo da zircônia. Para Zr\_Fe<sub>(pec)</sub> a banda presente em 715 cm<sup>-1</sup> é referente a presença de ferro na estrutura do óxido, todavia, como a porcentagem de ferro incorporado é pequena, não é possível a identificação de qual fase o ferro está presente [51, 52]. Com relação ao material Zr\_Co<sub>(pec)</sub> ocorre a presença de bandas atribuídas a presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (473, 558 e 616 cm<sup>-1</sup>), de acordo com a literatura os picos referentes ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são em 482, 519, 621 e 690 cm<sup>-1</sup>, entretanto há sobreposição de bandas dificultando a atribuição entre zircônia tetragonal e tetróxido de cobalto. Também há o aparecimento de bandas características para CoO em 188, 464 e 555 cm<sup>-1</sup> [53, 54]. Para Zr\_Ni<sub>(pec)</sub> há o aparecimento de bandas referente ao Ni-OH em 316 e 461 cm<sup>-1</sup>, e uma única banda identificada para Ni-O em 1054 cm<sup>-1</sup> [55,56].

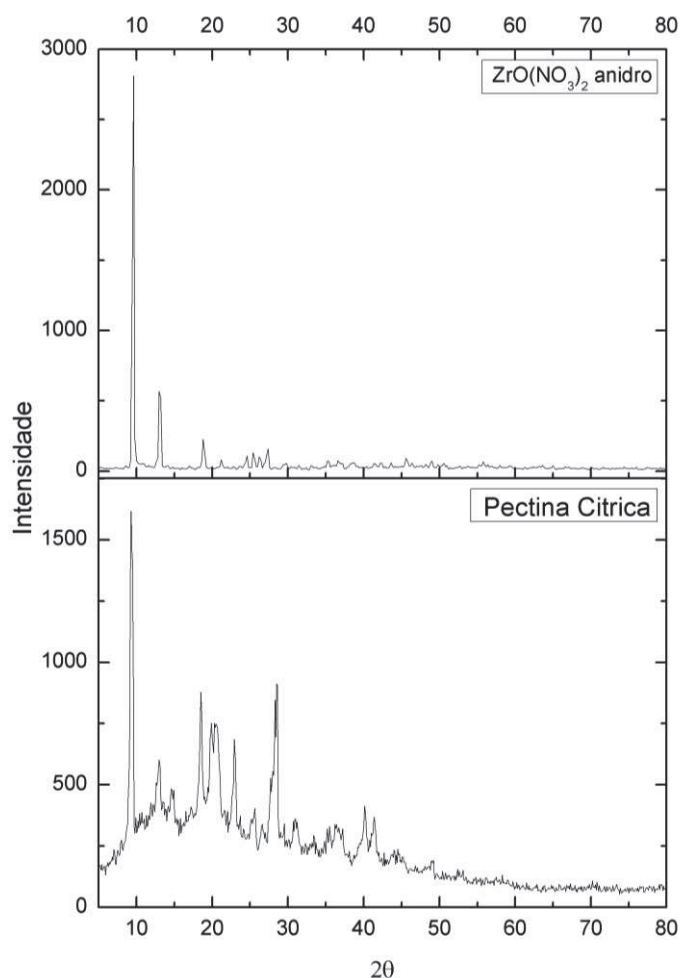
**TABELA 3:** Sistema cristalino, grupo espacial e regiões de absorção da zircônia. [26, 57]

Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Região de absorção (cm <sup>-1</sup> )				
		Literatura [26, 55]	Zr <sub>(pec)</sub>	Zr_Fe <sub>(pec)</sub>	Zr_Co <sub>(pec)</sub>	Zr_Ni <sub>(pec)</sub>
Monoclínico	C <sub>2h</sub>	306, 335, 347, 476, 618, 630	---	---	---	---
Tetragonal	D <sub>4h</sub>	148, 263, 325, 472, 608, 640	146, 265, 317, 471, 642	148, 266, 318, 464, 638	180, 333, 473, 632	146, 267, 642
Cúbico	O <sub>h</sub>	490	---	---	---	---

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 3.3.1 DRX

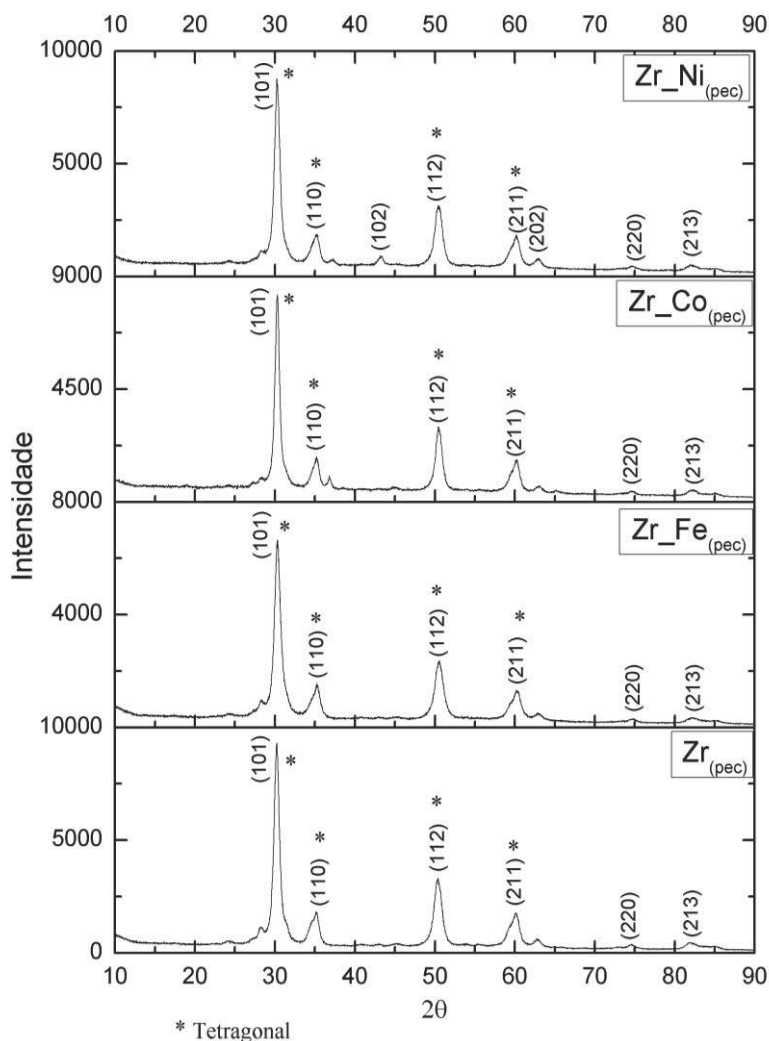
Utilizou-se a difratometria de raios X para determinar as fases cristalinas da zircônia e estimar o tamanho médio dos cristalitos dos materiais sintetizados. A Figura 11 mostra os difratogramas de raios X dos precursores (nitrato de zirconila e pectina cítrica). O nitrato de zirconila anidro apresenta picos estreitos característicos de materiais cristalinos. Cálculos realizados pelo programa *EVA*, indicam um valor de cristalinidade superior a 70 %. Já a pectina cítrica mostrou-se como um polímero semicristalino, sendo possível observar no difratograma um halo característico de frações amorfas desse composto, bem como a presença de alguns picos de difração. De forma semelhante, efetuou-se análise do óxido de zircônio e dos óxidos com metais de transição, para assim avaliar as mudanças estruturais que podem ter ocorrido.



**FIGURA 11:** Difratomogramas de raios x dos precursores na forma de pó.

A Figura 12 exibe os difratogramas para os óxidos sintetizados, para o sólido  $Zr_{(pec)}$  identifica-se mistura de fases baseados nas cartas cristalográficas para sistema monoclinico e tetragonal (carta PDF 00-005-0543 e 01-074-4547). Encontra-se somente a presença de óxido de zircônio. A fase tetragonal encontrada ocorre devido ao fato de seu precursor nitrato ou ainda por alguma forma de contaminação do óxido [42], além das condições de temperatura utilizadas durante a calcinação [11]. Alguns estudos mostram que o precursor orgânico possui influência sobre a cristalinidade dos materiais.

Estudos referentes a cristalização da zircônia relatam que a primeira fase a cristalizar é de fato a tetragonal (entre 300 e 500 °C), fato este confirmado pela curva DTA em aproximadamente 450°C, e a transformação de t-ZrO<sub>2</sub> para m-ZrO<sub>2</sub> somente ocorre acima de 900 °C. Todavia, nesta faixa de temperatura, a fase monoclinica irá coexistir com a fase tetragonal, assim, a proporção de fase tetragonal diminui e consequentemente a proporção da fase monoclinica aumenta, devido ao aumento da temperatura [49,58].



**FIGURA 12:** Difratogramas de raios X dos materiais na forma de pó.

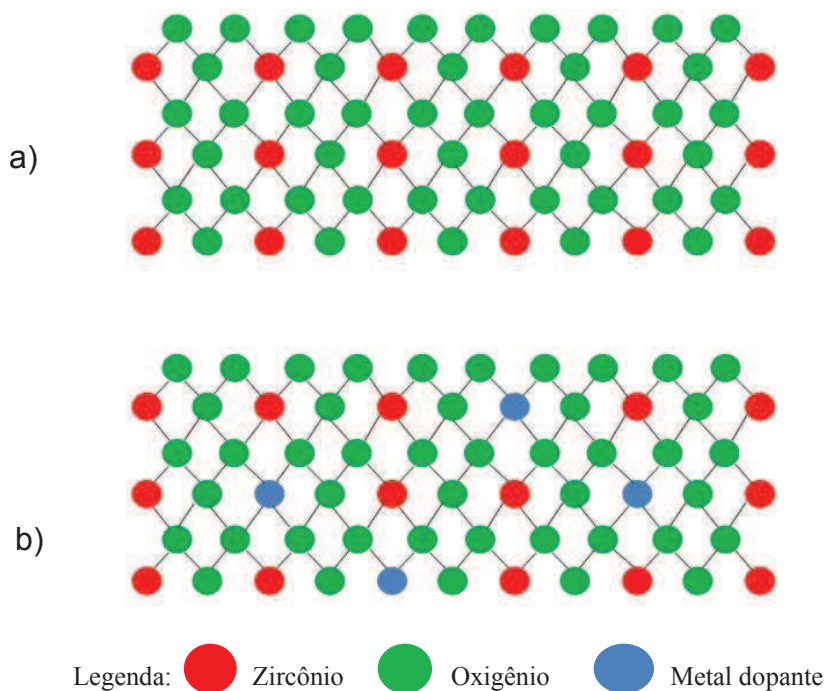
É possível observar picos característicos da fase tetragonal em  $2\theta = 30,30; 50,39$  e  $60,32$  graus [49]. Não há picos indicando impurezas e contaminantes, sugerindo um alto grau de pureza do  $Zr_{(pec)}$ . Também não há evidências de picos característicos da fase cúbica e monoclinica, devido ao fato que as fases tetragonal e cúbica se sobrepõe, tornando difícil sua identificação, para isso é necessário atenção na região de  $2\theta$  entre 71-90 graus, região onde encontram-se os picos típicos da fase tetragonal e cúbica. Os picos característicos da fase monoclinica são situados em  $2\theta$  entre 26-33 graus, todavia são de baixa intensidade.

Os difratogramas obtidos dos óxidos com metais de transição mostram-se semelhantes. Para  $Zr_{(pec)}Fe_{(pec)}$ ,  $Zr_{(pec)}Co_{(pec)}$  e  $Zr_{(pec)}Ni_{(pec)}$  os picos de difração aparecem nas mesmas posições já encontradas para  $Zr_{(pec)}$ . Entretanto para  $Zr_{(pec)}Ni_{(pec)}$  há o aparecimento de dois picos pouco evidentes nos demais óxidos, sugerindo a inserção do níquel como responsável.

Ao realizar busca no banco de dados ICDD, não foram encontradas cartas correspondentes ao ferro, cobalto e níquel, isto é, a inserção destes metais no material precursor, não foi detectada,



devido à concentração ser baixa. Outro fato, é que o tamanho do zircônio em comparação com estes metais é maior, como pode ser verificado na Tabela 4 [59]. Por conseguinte, todos os metais utilizados foram incorporados na matriz da zircônia, pois não foi identificada nenhuma fase além desta, como mostra a Figura 13, que ilustra um esquema da substituição dos átomos de zircônio por átomos do metal de transição (Fe, Co ou Ni). Fatores importantes a serem considerados ao realizar a incorporação de outros metais na matriz de zircônia, são o tamanho do seu raio atômico e sua valência, uma vez que acarretam grandes distorções na estrutura do material final.



**FIGURA 13:** Representação esquemática: a) óxido de zircônio puro; b) zircônia dopada.

**TABELA 4:** Comparação dos raios iônicos e covalente dos respectivos elementos envolvidos na preparação óxidos [59].

Elemento	Raio covalente (Å)	Raio Iônico (Å)		
		M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	M <sup>4+</sup>
Zircônio	1,48			0,730
Ferro	1,25	0,770	0,690	
Cobalto	1,26	0,720	0,685	
Níquel	1,21	0,690	0,700	

Desta forma, faz-se uso de íons com menor valência e raio atômico menor, sendo que os três metais escolhidos atendem a esses dois requisitos mínimos, de acordo com a Tabela 4. Uma vez que tais íons ao serem incorporados na matriz, farão com que ocorra a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do suporte, pois está sendo substituído o átomo de zircônio por átomo de ferro, cobalto ou níquel, sendo algo importante para a estabilização do sistema (matriz e dopante).

Desse modo, quanto menor a diferença entre os raios dos íons dopantes em relação à matriz suporte, maior poderá ser a eficiência na modificação da estrutura sem alteração da matriz, por conta disso, os íons utilizados estão em pequena porcentagem.

### 3.4 PROPRIEDADE TEXTURAL (BET) E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ)

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos de volume de poro, tamanho de poro, área superficial específica e tamanho de partícula para os óxidos com metais de transição incorporados, Zr\_Fe<sub>(pec)</sub>, Zr\_Co<sub>(pec)</sub> e Zr\_Ni<sub>(pec)</sub>.

**TABELA 5:** Propriedades texturais para os óxidos incorporados com Ferro, Cobalto e Níquel.

Material	Volume de Poro (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho de Poro (Å)	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho de partícula (nm)
Zr_Fe <sub>(pec)</sub>	5,37	46,30	23,21	391,00 ± 8,03
Zr_Co <sub>(pec)</sub>	4,69	62,90	14,92	373,10 ± 1,36
Zr_Ni <sub>(pec)</sub>	4,99	58,73	17,00	397,00 ± 13,48

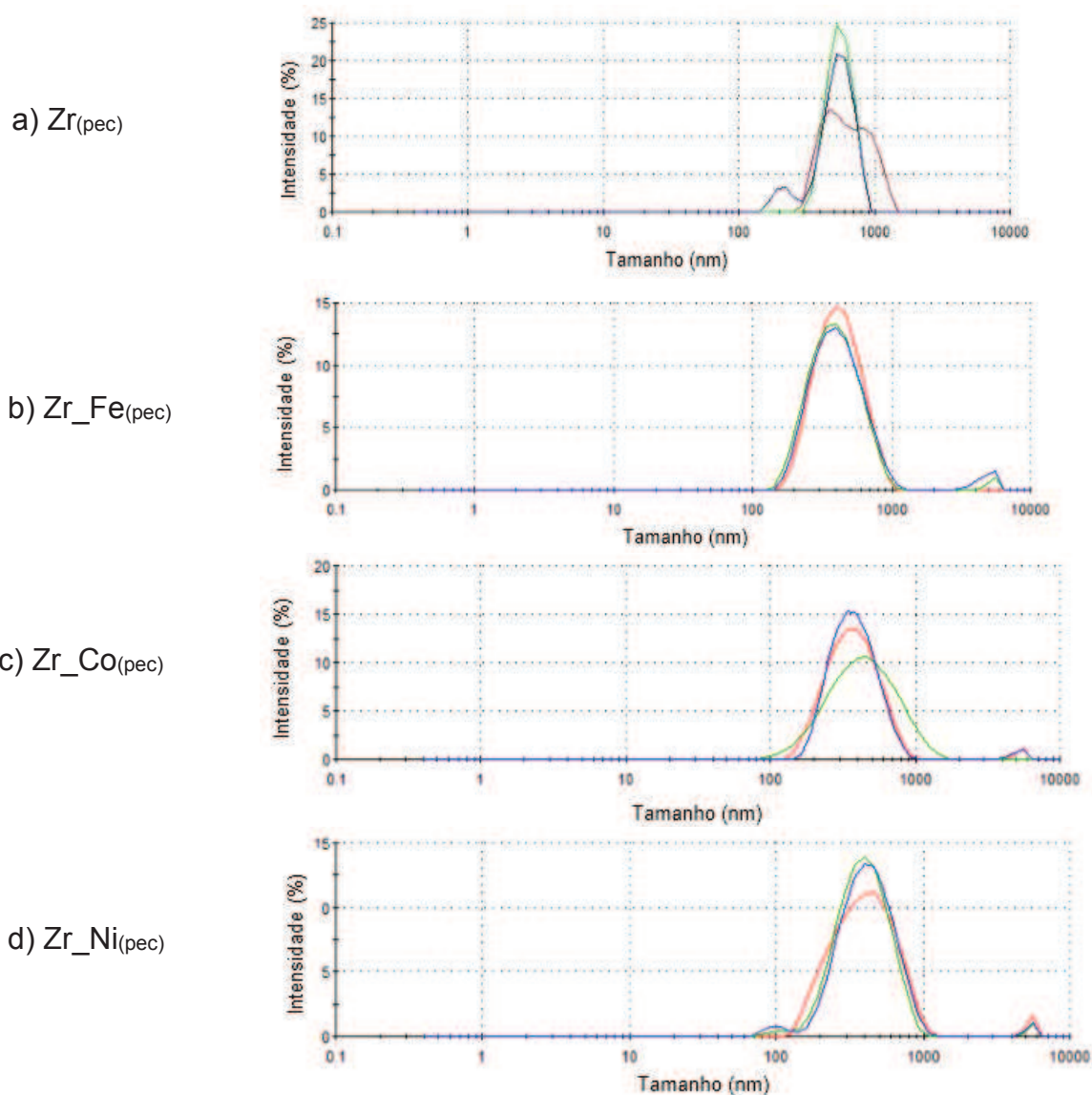
Ao comparar todos os óxidos, observa-se que Zr\_Fe<sub>(pec)</sub> apresenta tanto a maior área superficial como volume de poro em relação aos outros óxidos, sendo classificado como um material mesoporoso, devido ao seu tamanho de poro situar-se entre 2 Å e 50 Å, de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Com a adição dos metais cobalto e níquel há o aumento do tamanho de poro, todavia ocorre a diminuição do volume de poro e área superficial específica para ambos, podendo ser classificados como materiais macroporosos segundo a IUPAC, por apresentarem tamanho de poro maior que 50 Å [60].

O tamanho de partícula foi determinado por meio da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) do material. A Figura 14 mostra os diagramas de distribuição de tamanho de partícula típicos, cada diagrama apresenta três curvas associadas à medida realizada em triplicata.

Para o óxido Zr<sub>(pec)</sub> não foi possível a realização da medida, devido à dificuldade de dispersar o sólido, que pode estar relacionado a presença de fases monoclinica e tetragonal, e os cristalitos possuem tamanhos distintos, tornando-a uma amostra heterogênea. Por outro lado, para os óxidos com metais de transição (Fe, Co e Ni) foi possível a realização da medida, uma vez que os metais estão contribuindo para a estabilização e homogeneização da estrutura do suporte Zr<sub>(pec)</sub>.

A Figura 14 (b, c, d) verifica-se uma distribuição trimodal para Zr\_Ni<sub>(pec)</sub> evidenciando uma maior variação da distribuição de tamanho de partículas nesse material, com tamanho de partícula médio de 397 nm, distribuição bimodal para Zr\_Fe<sub>(pec)</sub> e Zr\_Co<sub>(pec)</sub>, as regiões visualizadas situam-

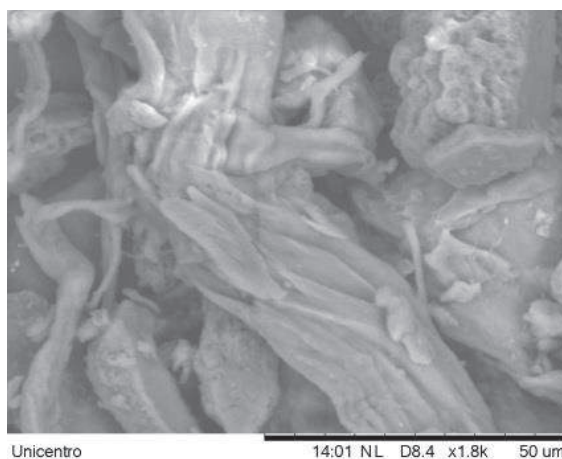
se: em 100 nm (esta região visível somente para Zr\_Ni<sub>(pec)</sub>), a segunda entre 100 e 1000 nm, e a terceira região em aproximadamente 9000 nm.



**FIGURA 14:** Diagramas de distribuição de tamanho de partícula (nm).

### 3.5 ESTUDO MORFOLÓGICO (MEV-EDS)

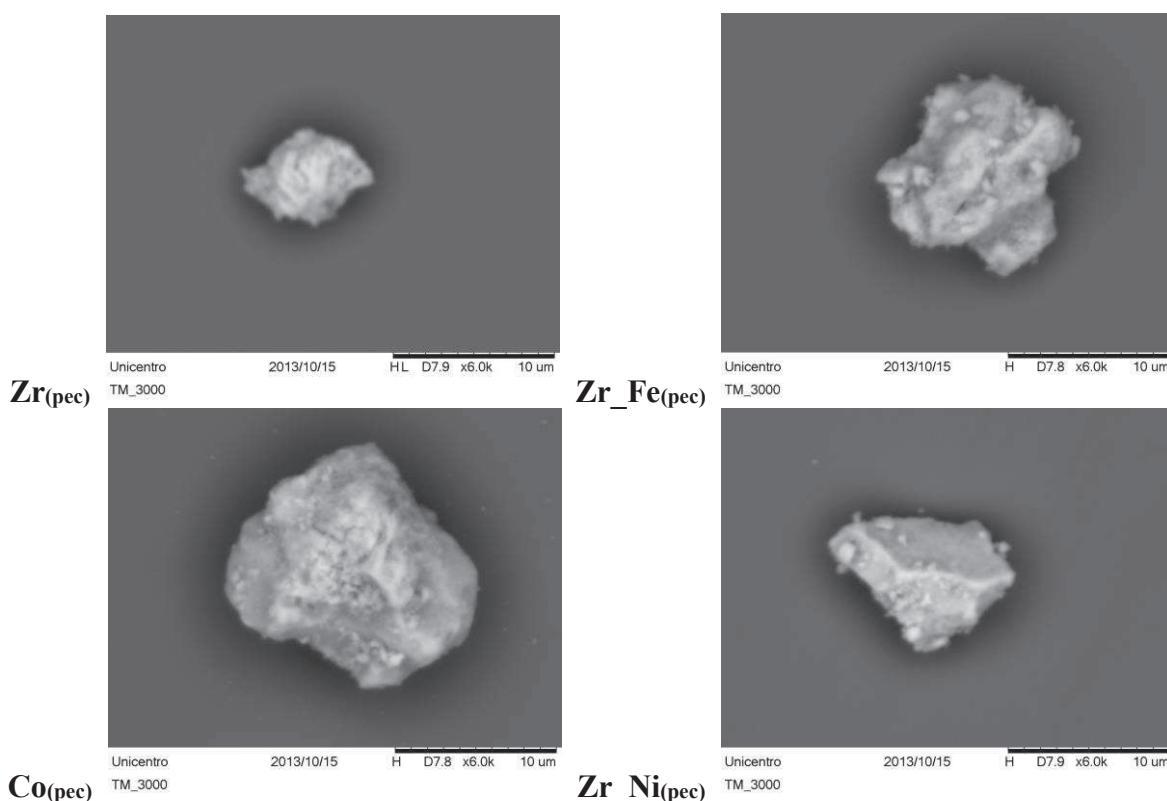
Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que a pectina cítrica apresenta morfologia de novelo (Figura 15). O material foi depositado sobre uma fita de carbono para obter a imagem. Como o nitrato de zirconila é hidratado não foi possível obter sua microscopia.



**FIGURA 15:** Micrografia da pectina cítrica. Aumento de 1.800x.

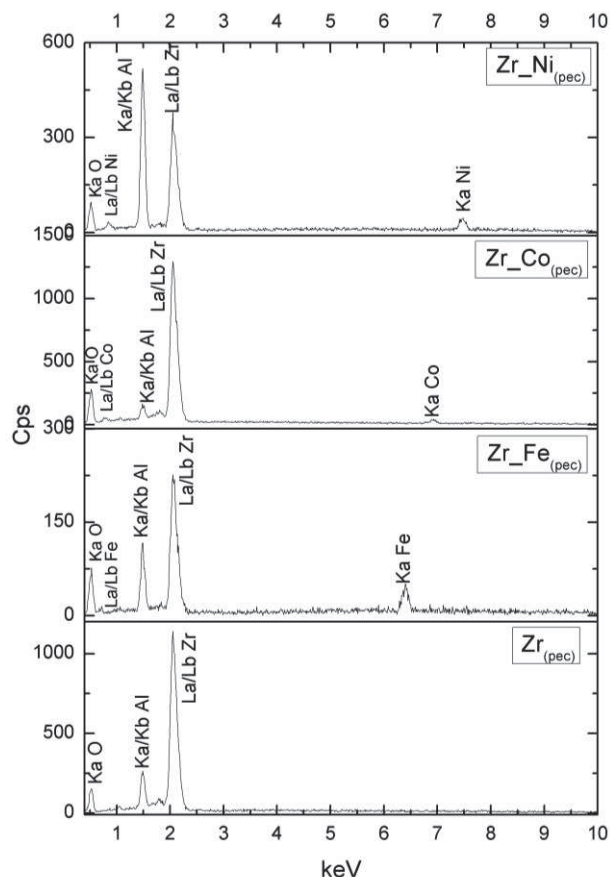
Na Figura 16, observam-se os óxidos após calcinação a 600 °C. A Figura 16a apresenta a imagem da zircônia, que nesta temperatura, a morfologia apresentada é particulada.

Imagens dos óxidos com metal de transição mostram que as morfologias não diferem entre si, isso é devido a quantidade do metal inserido em relação à matriz, desta forma, predomina-se a morfologia da zircônia, como se observa nas Figuras 16(b), 16(c), e 16(d). A morfologia dominante é particulada com pequenas alterações nos óxidos. Contudo, para  $Zr_{Co(pec)}$  e  $Zr_{Ni(pec)}$  constata-se que há maior aglomeração do particulado em relação a  $Zr_{(pec)}$  e  $Zr_{Fe(pec)}$ .



**FIGURA 16:** Micrografias dos pós após calcinação a 600°C. Aumento de 6.000x.

A composição obtida para Zr<sub>(pec)</sub> e os óxidos mistos (Fe, Co, Ni) foi analisada por meio de análise de raios X de dispersão em energia (Figura 17).



**FIGURA 17:** Espectro EDS.

Com o intuito de determinar se a porcentagem do metal de transição incorporado correspondia com o realmente adicionado, fez-se uso também da análise de raios X de dispersão em energia, uma análise de caráter qualitativo, os dados obtidos estão dispostos na tabela 6.

**TABELA 6:** Porcentagem de metal de transição incorporado.

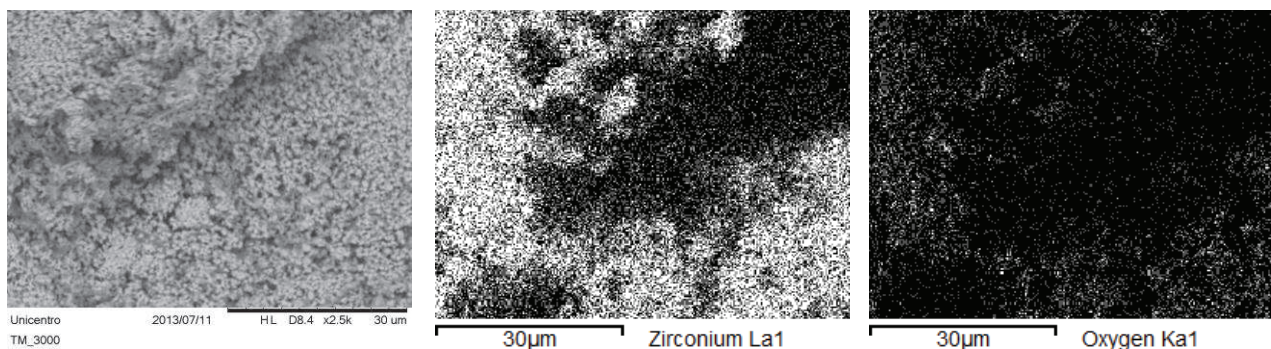
Material	% Ferro	% Cobalto	% Níquel
Zr_Fe <sub>(pec)</sub>	11, 102	---	---
Zr_Co <sub>(pec)</sub>	---	10, 352	---
Zr_Ni <sub>(pec)</sub>	---	---	12, 028

Observa-se que os valores da porcentagem de Ferro e Níquel diferem do valor teórico de 10% que foi adicionado, fato este devido a análise ser pontual e a amostra não estar bem homogeneizada, acarretando na diferença encontrada de porcentagem.

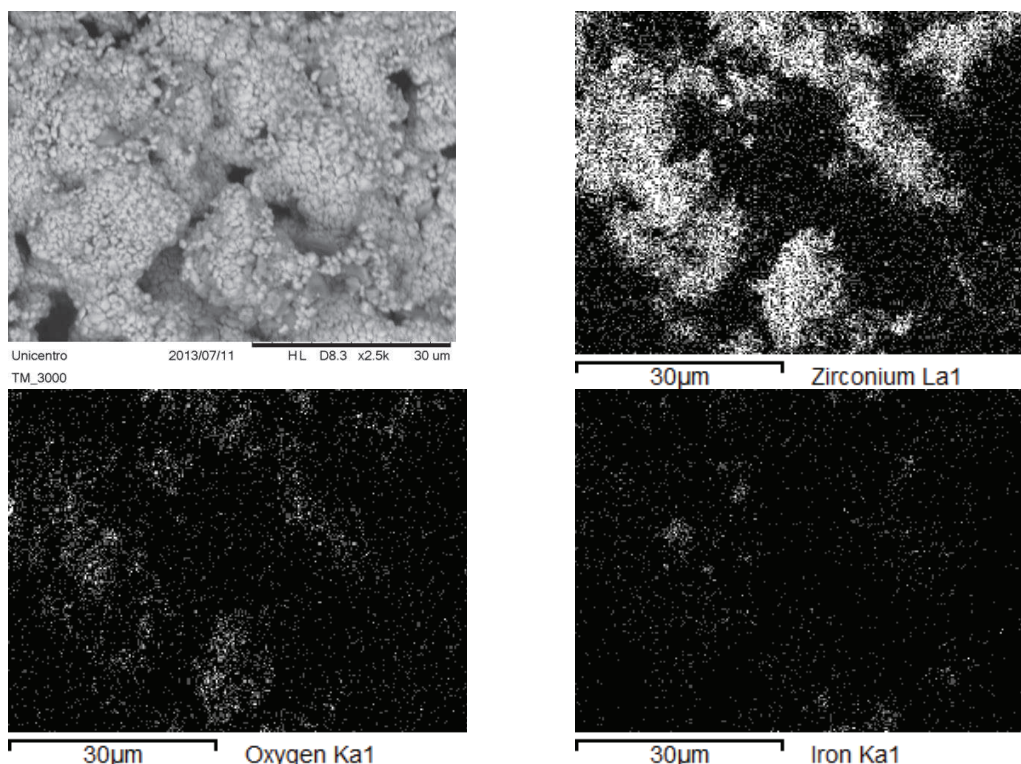
Com os pós calcinados a 600°C, fez-se análise TG/DTA, e com o resíduo final realizou-se caracterização morfológica. A morfologia dos materiais é de pequenas esferas (Figura 18, 19, 20 e

21) diferenciando da morfologia inicial (Figura 16). Corroborando para constatar que a temperatura é de fato, fator determinante para a obtenção morfologia diferente e consequente fase cristalina.

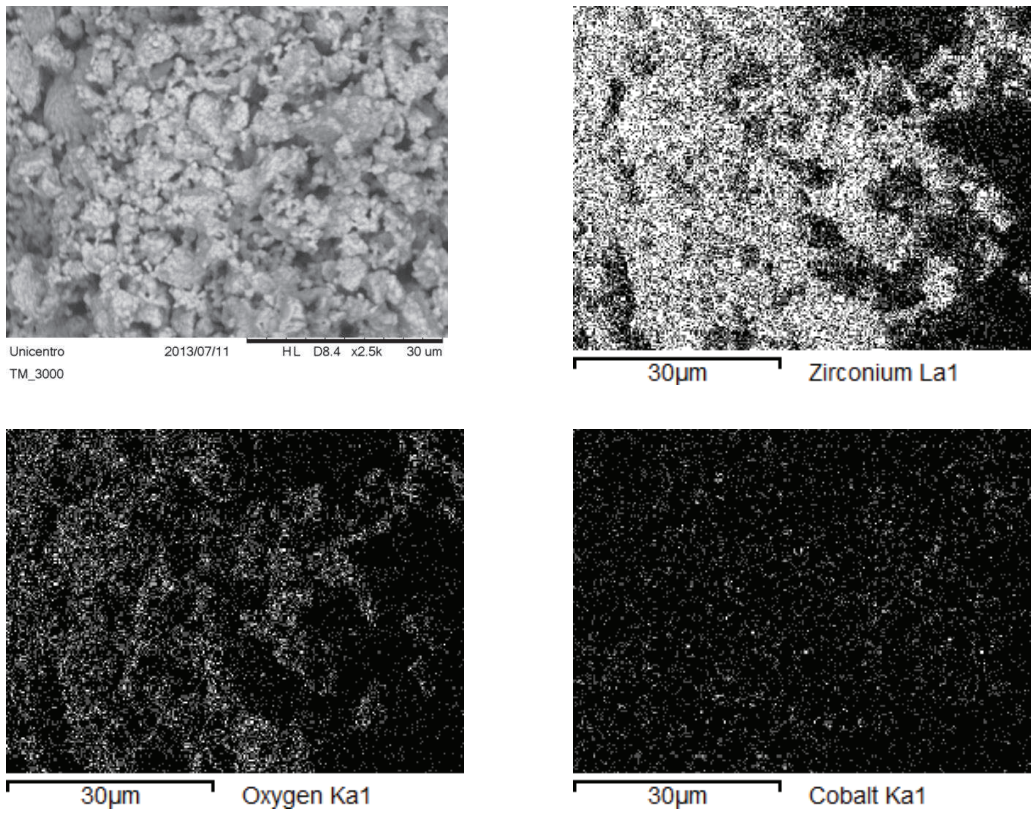
As imagens de MEV também possibilitam obter o mapeamento superficial, dos principais elementos químicos presentes: zircônio, oxigênio e o metal incorporado. A ressalva que se faz é que o metal incorporado está uniformemente distribuído por toda a superfície, uma vez que tanto zircônio e oxigênio encontram-se distribuídos de forma conjunta em determinados pontos. Podendo ser observado nas Figuras 18, 19, 20 e 21.



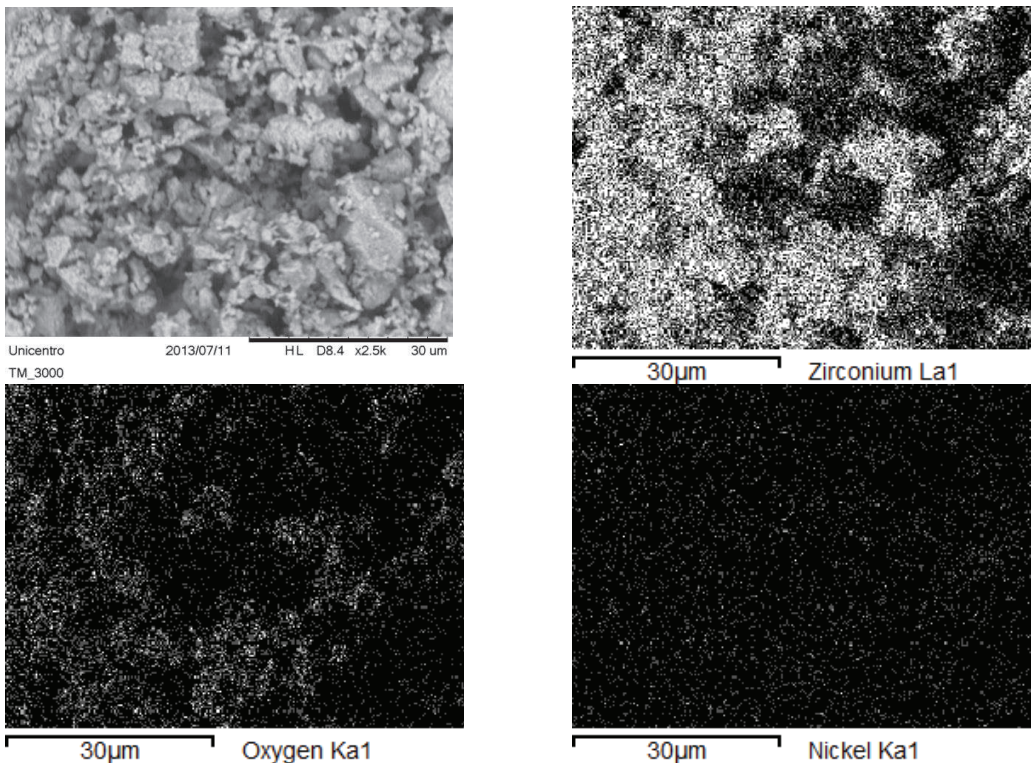
**FIGURA 18:** Imagens de MEV do precursor de zircônio após análise TG/DTA e mapeamento químico.



**FIGURA 18:** Imagens de MEV do  $Zr\_Fe_{(pec)}$  após análise TG/DTA e mapeamento químico.

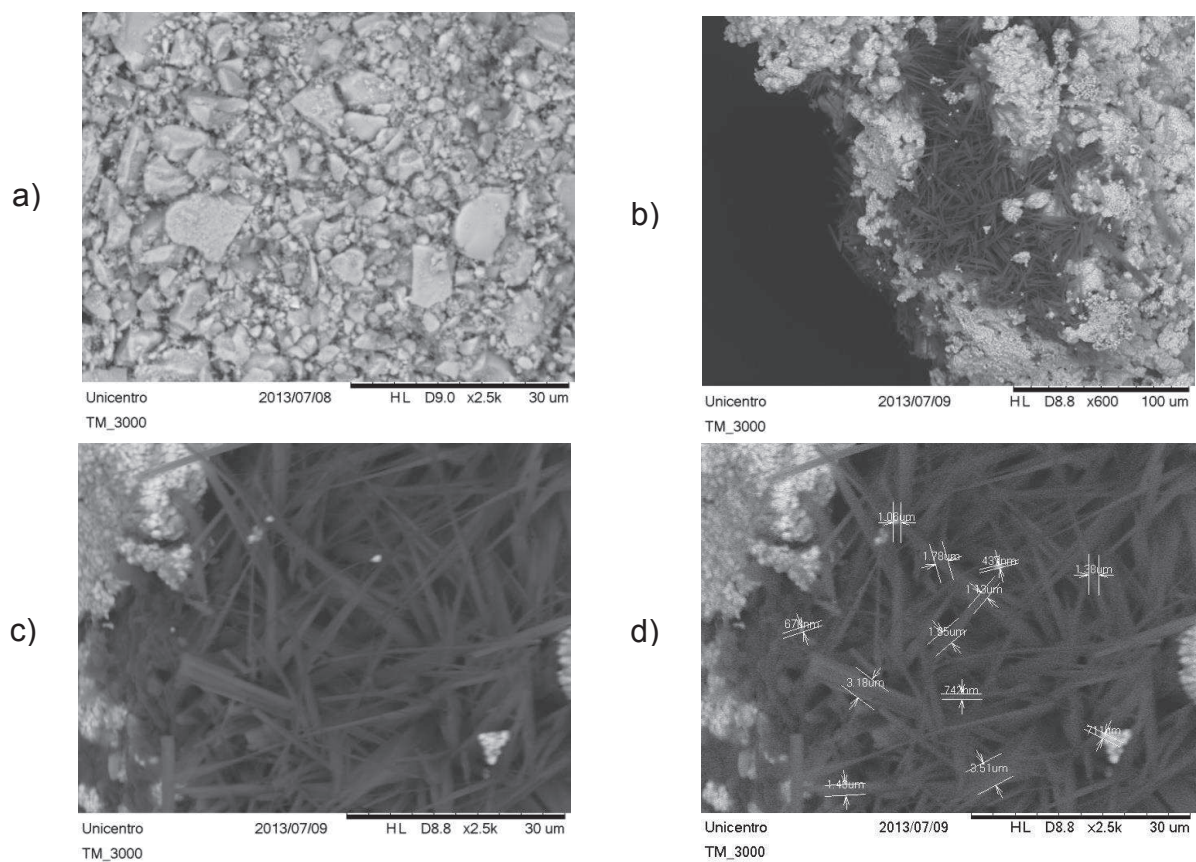


**FIGURA 20:** Imagens de MEV do Zr<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>(pec) após análise TG/DTA e mapeamento químico.



**FIGURA 21:** Imagens de MEV do Zr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>(pec) após análise TG/DTA e mapeamento químico.

Entretanto, para o  $Zr\_Fe_{(pec)}$  (Figura 22) observa-se que também ocorre a formação de morfologia denominada como agulhas, estas segundo a literatura são nanodiscos com formato de hexaedro [61].



**FIGURA 22:** Imagens de MEV do  $Zr\_Fe_{(pec)}$ : a) gel após calcinação a 600°C; b) pó calcinado após TG/DTA; c) pó calcinado após TG/DTA; d) pó calcinado após TG/DTA com medidas dos hexaedros. Aumento de 2.500x, 600x, 2.500x e 2.500x respectivamente.



---

## **CAPÍTULO 4**

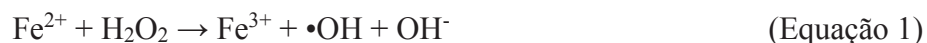
*Estudo de Degradação de Corante Reativo*

---

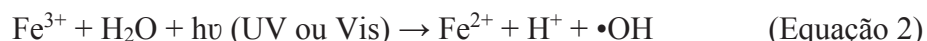
# Estudo de Degradação de Corante Reativo

## 4.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são definidos como um método fundamentado na geração de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que tem alto poder oxidante ( $E^\circ=2,8$  vs EPH), o que permite a degradação de compostos orgânicos com grande eficiência. Um dos POAs que tem recebido destaque nos últimos anos, é o processo Fenton. A reação Fenton baseia-se na produção de radicais hidroxilas, a partir de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos em meio ácido (Equação 1), esta reação gera uma eficiente degradação de muitos poluentes, sendo muito utilizado no tratamento de águas e efluentes contendo resíduos de fármacos, da indústria têxtil e papelreira. A principal vantagem do processo Fenton é sua simplicidade de aplicação, pois a reação ocorre a temperatura ambiente e não necessita de nenhum reagente especial ou equipamento peculiar [62].



A eficiência do processo pode ser melhorada com o uso de irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400nm) e Vis (400 a 800 nm), passando a ser denominado como processo foto-Fenton (Equação 2). As duas reações, Fenton e foto-Fenton ocorrem simultaneamente no meio reacional, e como há a predominância de íons férricos, o pH da solução deve estar abaixo de 4, para dessa forma evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos. Observa-se que com a reação foto-Fenton os íons  $\text{Fe}^{3+}$  voltam ao seu estado de oxidação inicial, e estes reagem novamente com o peróxido de hidrogênio, fazendo assim, com que haja um ciclo catalítico [62,63]



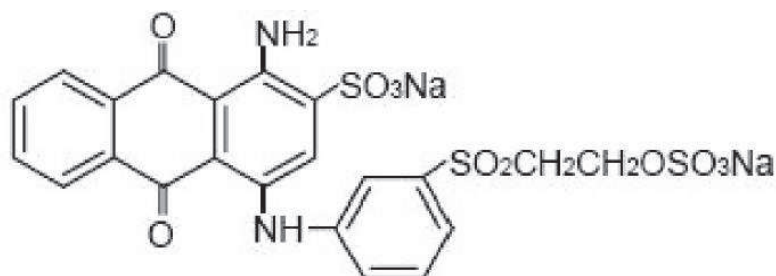
Os objetivos propostos em um trabalho são o que definem qual o tipo de pesquisa científica que irá ser realizada: exploratória, descritivos e explicativos (experimental). Neste trabalho, faz-se uso do processo explicativo, pois melhor define o método científico usado. Este identifica os fatores que contribuem ou influenciam a determinação por meio da razão o fundamento de processos, sendo tal método muito utilizado nas ciências naturais e exatas. Em síntese, ele consiste em "... determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto" [64].

---

## 4.2 METODOLOGIAS E EQUIPAMENTOS

### 4.2.1 PROCESSO *like*-FENTON

Para o estudo de degradação foi usado o corante Azul Reativo 4 (R-4), sua estrutura é apresentada na Figura 23.



**FIGURA 23:** Estrutura química do corante azul reativo 4.

### 4.2.2 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

O processo foto-Fenton foi realizado em reator fotoquímico de bancada, equipado com refrigeração por água e agitação mecânica. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex. Neste reator foram tratadas amostras de 50 mL de solução do corante Azul Reativo 4 com concentração de 50 mg/L, com 0,015g e 0,030g de Zr\_Fe<sub>(pec)</sub> e quantidades previamente definidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O pH da solução foi corrigido para 3,0, conforme planejamento fatorial descrito a seguir. O tempo de reação total para a degradação do corante foi de 50 minutos, no qual alíquotas da solução do reator foram coletadas a cada 10 minutos, com auxílio de uma seringa de 10 mL acoplada com um filtro, para controle analítico. A temperatura proporcionada pela refrigeração de água era de 20°C.

### 4.2.3 ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

A eficiência do processo foto-Fenton é dependente de algumas variáveis operacionais, dentre as quais se destacam: pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e quantidade do catalisador. Devido a isso, a otimização dessas variáveis na degradação do corante foi estudada por meio de planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, levando em consideração a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a quantidade de Zr\_Fe<sub>(pec)</sub>. O tempo de reação para o planejamento fatorial foi de 10 minutos.

Estudos de degradação de corante reativo foram realizados visando compreender a natureza de fotocatalítica do Zr\_Fe<sub>(pec)</sub> pelo processo tipo *like*-Fenton. Como é conhecido que a zircônia é amplamente utilizada em catálise, e com a presença de ferro, tornou-se promissora para este processo, pois a reação de Fenton é baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Estudos preliminares foram feitos para os materiais  $Zr_{(pec)}$  e  $Zr\_Fe_{(pec)}$ , entretanto os resultados prévios mostraram que ocorreu adsorção na superfície da zircônia, tornando-a inerte para este fim. Por outro lado a amostra  $Zr\_Fe_{(pec)}$  demonstrou ser ativo após correção do pH do corante utilizado. O pH é uma desvantagem do método, pois ocorre a precipitação de hidróxido de ferro quando em pH acima de 3, diminuindo a eficácia do catalisador.

O primeiro passo realizado antes da aplicação de  $Zr\_Fe_{(pec)}$  foi o planejamento fatorial, uma vez que os planejamentos fatoriais são de grande utilidade na realização de experimentos científicos, obtêm melhores respostas e informações com menor número de experimentos. O planejamento define-se como um conjunto de experimentos a serem realizados onde são definidas as variáveis de entrada (*inputs*), que irão induzir mudanças no sistema, de forma que seja possível sua identificação nas variáveis de saída (*outputs*) [64].

Para isso, tornou-se necessário determinar quais as variáveis que podem influenciar o processo, neste caso: quantidade do catalisador e concentração de  $H_2O_2$ . A partir do planejamento fatorial, ocorre a otimização dos parâmetros (Tabela 7).

**TABELA 7:** Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial  $2^2$  a  $25^\circ C$  na degradação de corante azul reativo (50 mg/L).

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Quantidade de material (g)	0,015	0,030
$[H_2O_2]$ (mg/L)	70	100

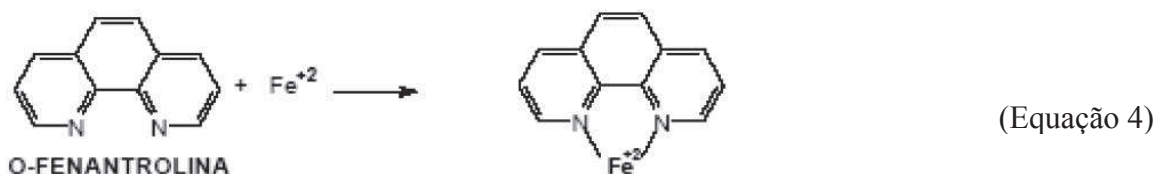
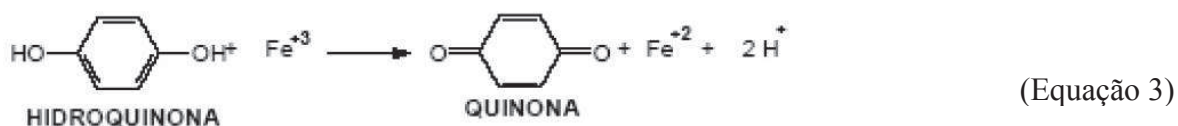
#### 4.2.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

A eficiência do processo foto-Fenton é dependente do consumo de  $H_2O_2$  inicial, uma vez que totalmente consumido a formação de radicais hidroxila é interrompida, sendo necessária a sua reposição [65,66]. A determinação de  $H_2O_2$  residual foi efetuada espectrofotometricamente, utilizando-se metodologia fundamentada na reação entre uma solução ácida de metavanadato de amônio com  $H_2O_2$ , que resulta na oxidação e redução do vanádio. Após a reação, há mudança na coloração, de amarela para vermelho-alaranjada. A mudança de cor está relacionada a concentração de  $H_2O_2$  e pode ser obtida por espectros UV-Vis ( $\lambda = 446$  nm) máximo de absorção do vanadato [65,66].

#### 4.2.5 LIXIVIAÇÃO DE FERRO

Determinações de ferro lixiviado nas amostras coletadas durante o experimento, foram obtidas utilizando o método do o-fenantrolina. Este procedimento consiste na redução do ferro com hidroquinona (Equação 3) e complexação do mesmo com o-fenantrolina (Equação 4). A solução

alaranjada obtida está diretamente ligada à concentração de ferro presente na amostra, que foi monitorada em  $\lambda = 508$  nm por espectrofotometria UV-Vis [67].



#### 4.2.6 COR-ABSORBÂNCIA

O monitoramento espectroscópico da degradação dos corantes foi realizado através de um espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, utilizando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. Como referência foi utilizado água destilada. A porcentagem de degradação foi calculada mediante a redução da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção do corante Azul Reativo 4 599 nm. Assim, a porcentagem de degradação foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$\% \text{ de degradação} = (1 - a_i/a_0) \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde:  $a_0$  = a absorbância inicial do corante;  $a_i$  = a absorbância final das amostras em um tempo reacional qualquer.

### 4.3 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

A degradação do corante azul reativo foi monitorada espectrofotometricamente, utilizando-se como resposta a diminuição do sinal de registro no máximo de absorção (599 nm), para o tempo de reação de 10 minutos. A Tabela 8 mostra a combinação dos dois fatores em dois níveis (superior e inferior), além do número de experimentos realizados, que ao total foram quatro.

**TABELA 8:** Planejamento fatorial  $2^2$  obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, da quantidade de material na degradação do corante Azul Reativo.

Ensaio	Fator	
	Quantidade de Material (g)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)
1	0,030 (+)	100 (+)
2	0,030 (+)	70(-)
3	0,015 (-)	100(+)
4	0,015 (-)	70(-)

O planejamento fatorial foi realizado em duplicata e seus resultados estão dispostos na Tabela 9, com os resultados obtidos, foi possível estimar o erro experimental da média de cada resposta individual. Com esses resultados, é possível destacar que o ensaio 1 foi o que apresentou a maior porcentagem de degradação do corante. Portanto, este ensaio apresenta as melhores condições para a reação *like*-Fenton, com  $[H_2O_2] = 100$  ppm e quantidade de material = 0,030g. Com estas condições a porcentagem de degradação foi de 47,31%, esse resultado em pH = 3,0 condiz com dados da literatura, uma vez que quando neste pH, a eficiência do processo Fenton atinge seu nível máximo. Estas condições serão utilizadas em estudos posteriores.

**TABELA 9:** Porcentagem de degradação obtida no planejamento fatorial realizado em duplicata e a média de cada ensaio com seu respectivo erro experimental, após 10 minutos de reação.

Ensaio	% Degradação		Média
1	46,66	47,96	47,31±0,92
2	29,07	30,77	29,92± 1,20
3	27,04	28,02	27,53±0,69
4	25,21	26,27	25,74±0,75

#### 4.3.1 CÁLCULO DOS EFEITOS

Com os resultados obtidos da porcentagem de degradação do corante, foi possível calcular o valor que cada fator individual ou combinado, desempenha sobre o processo de degradação *like*-Fenton. Para efetuar o cálculo dos efeitos principais e as interações entre eles, construíram-se a Tabela 10, em que as colunas foram inseridas os coeficientes de contraste. O sinal positivo (+) representa o nível superior e o negativo (-) o nível inferior, eles são obtidos pela multiplicação adequada das colunas. Por exemplo, o sinal da interação de quantidade de material é multiplicado pela concentração de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

**TABELA 10:** Coeficientes de efeito para o planejamento fatorial  $2^2$ . A coluna 5 degradação refere-se aos valores experimentais relativo a reação *like*-Fenton.

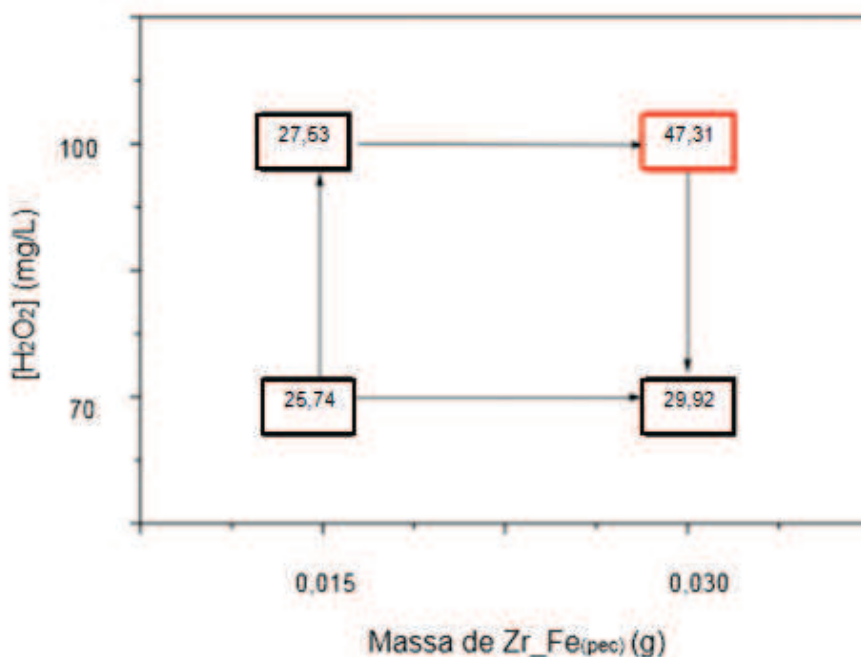
Ensaio	Quantidade de Material	Concentração de $H_2O_2$	Quantidade de material + $[H_2O_2]$	% Degradação
1	+	+	+	47,31
2	+	-	-	29,92
3	-	+	-	27,53
4	-	-	+	25,74

É possível perceber que pelo planejamento (Tabela 11), que as variáveis quantidade de material e concentração de peróxido de hidrogênio apresentam valores positivos para os efeitos, indicando que tanto o aumento da quantidade de amostra como da concentração do peróxido, conduzem a maiores taxas de degradação do corante em estudo.

A partir das Tabelas 9 e 10, observa-se que mesmo aumentando a concentração de  $H_2O_2$  não induz o mesmo efeito nas duas quantidades utilizadas, ou seja, o efeito principal nesse caso é a quantidade de material, isto é, quanto maior a quantidade de material utilizada, maior será o percentual de degradação do corante. Por meio da Tabela 11, verifica-se um aumento de 23,96% na eficiência de degradação ao mudar a quantidade de material de 0,015 g para 0,030 g. Em comparação ao aumento da concentração de  $H_2O_2$  que gera um acréscimo de 19,18% na degradação realizada. Os efeitos calculados podem ser melhor observados na Figura 24, onde a maior porcentagem de degradação está destacada.

**TABELA 11:** Efeitos dos fatores principais e interações para o planejamento fatorial  $2^2$ .

Fatores Principais	Efeitos
Quantidade de material	23,96
Concentração de $H_2O_2$	19,18
Quantidade de material + Concentração de $H_2O_2$	15,6



**FIGURA 24:** Interpretação geométrica dos experimentos.

---

### 4.3.2 REAÇÃO FOTO-FENTON

O processo Fenton é destaque dentre os processos oxidativos avançados, seu processo fundamenta-se na formação de radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica em meio ácido. O Ferro é responsável por catalisar a reação para degradação, o radical hidroxila oxida os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , dando origem aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e hidroxilas, com a introdução de radiação ultravioleta, a velocidade da reação é aumentada. Uma vez que o uso de radiação (UV ou visível) potencializa a processo Fenton, bem como, a degradação de corantes orgânicos [68]. A diferença entre os processos Fenton e foto-Fenton é que com a introdução de radiação ocorre o aumento adicional de radicais hidroxila e íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

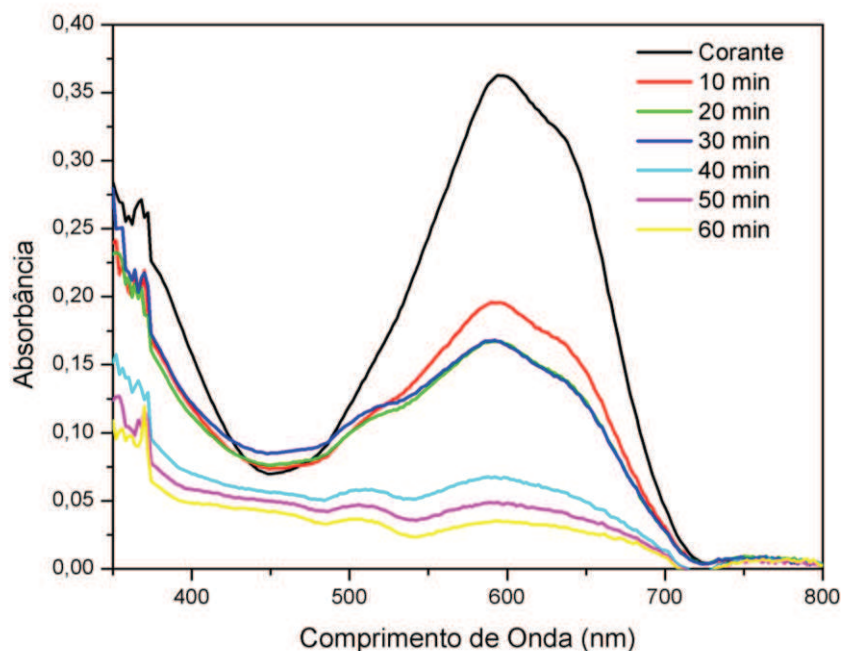
Tanto o processo Fenton e foto-Fenton são dependentes de algumas variáveis, dentre as quais se destacam: pH, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de ferro. Como neste estudo, há apenas um tipo de material, a variável passa a ser a quantidade de  $\text{Fe\_Zr}_{(\text{pec})}$  utilizada. Tornando as três combinações ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Ferro, UV) importantes para estudos de degradação bem sucedidos.

Para os estudos de degradação foi utilizado um reator de bancada equipado com refrigeração a água e agitação mecânica, à 25°C. Nesse reator foram tratadas amostras do corante Azul Reativo 4 na concentração de 50 mg/L com pH ajustado para 3, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100 mg/L e 0,030g do material  $\text{Zr\_Fe}_{(\text{pec})}$ . O tempo de degradação adotado foi 60 minutos e em intervalos de tempo de 10 minutos coletou-se uma alíquota da solução para análise. Trabalhando nas condições otimizadas, acompanhou-se a degradação do corante pela varredura na região do espectro visível em função do tempo, como é representado na Figura 25. A banda característica do corante Azul Reativo 4 (599 nm), teve sua intensidade diminuída significativamente após 40 minutos de reação. Ao final dos 60 minutos de reação, a degradação total do corante foi de 90,37%. Um valor considerado muito bom, visto que ao retirar alíquotas do meio reacional, também era retirado pequenas quantidades de material disperso na solução, difícil de evitar, uma vez que este encontrava-se suspenso no meio reacional.

Tanto a liberação de ferro total solúvel (lixiviação do ferro) e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram monitoradas durante todo o experimento de degradação. Fez-se o monitoramento de ferro solúvel ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), uma vez que há legislação vigente que limita a quantidade deste metal em efluentes, de acordo com a Resolução Federal Conama nº357 de 17 de março de 2005 [69], o limite de ferro aceito é de 15mg/L. Para o estudo realizado, evidenciou-se que não ocorre liberação de íons ferro para a solução, o que condiz com os difratogramas, pois se atribui que o ferro está na estrutura cristalina da zircônia, pois não foram encontradas fases correspondentes ao ferro. A espectroscopia UV-Vis mostra que o ferro está presente no material, bem como o estudo Raman, corroborando para concluir que átomos de zircônio foram substituídos por átomos de ferro na estrutura do material.



Quando há H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso na solução, estes podem também atuar como sequestrador de •OH, gerando o radical hidroperoxila •HO<sub>2</sub>, sendo que este quando comparado ao radical hidroxila apresenta menor potencial de redução (E° = 1,42 V), prejudicial ao processo de degradação. Em todo o estudo, o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 11 ppm.



**FIGURA 25:** Monitoramento espectroscópico da degradação do corante azul reativo 4.

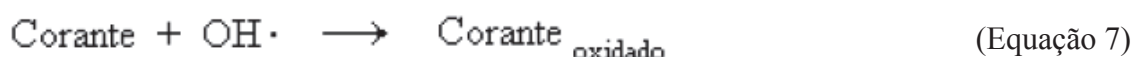
#### 4.4 PARÂMETROS CINÉTICOS

A avaliação da constante de velocidade e do tempo de meia vida permite obter uma avaliação quantitativa do *like*-Fenton. Comumente, os processos de degradação fotocatalíticos seguem a expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood, obedecendo a uma cinética de pseudo primeira ordem, em relação ao desaparecimento do substrato em interesse [70].

A Equação 6 representa as reações de degradação por POAs:



em que P é o substrato em avaliação, P<sub>oxidado</sub> o produto final, R um dos reagentes do processo e k a constante de velocidade. Logo:



A cinética da reação é dependente apenas da taxa de remoção do corante. Portanto, a cinética de degradação proporcionada pelo processo *like*-Fenton estudado, pode ser expresso pela Equação 8:

---

$$\frac{d [\text{corante}]}{dt} = - k [\text{corante}] \quad (\text{Equação 8})$$

Integrando a Equação 8, obteremos a Equação 9:

$$\frac{\ln [\text{corante}]}{[\text{corante}]_0} = - k t \quad (\text{Equação 9})$$

na qual a relação entre  $\ln(C/C_0)$  e tempo é aproximadamente linear.

Também é possível calcular o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ), além da constante cinética, o tempo de meia vida é um parâmetro que expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua à metade do seu valor inicial [71-73].

Considerando o processo de pseudo-primeira ordem, tem-se que:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Equação 10})$$

Os cálculos para as constantes de velocidades e tempo de meia vida foram realizados para corante Azul Reativo 4 na concentração de 50 mg/L com pH ajustado para 3, concentração de  $H_2O_2$  de 100 mg/L e 0,030g do material  $Zr\_Fe_{(pec)}$ .

Na sequência, serão mostradas as etapas realizadas para encontrar as constantes de velocidade e o tempo de meia vida com relação à descoloração do corante Azul Reativo 4.

#### 4.4.1. CÁLCULO DA ABSORTIVIDADE PARA O CORANTE AZUL REATIVO 4

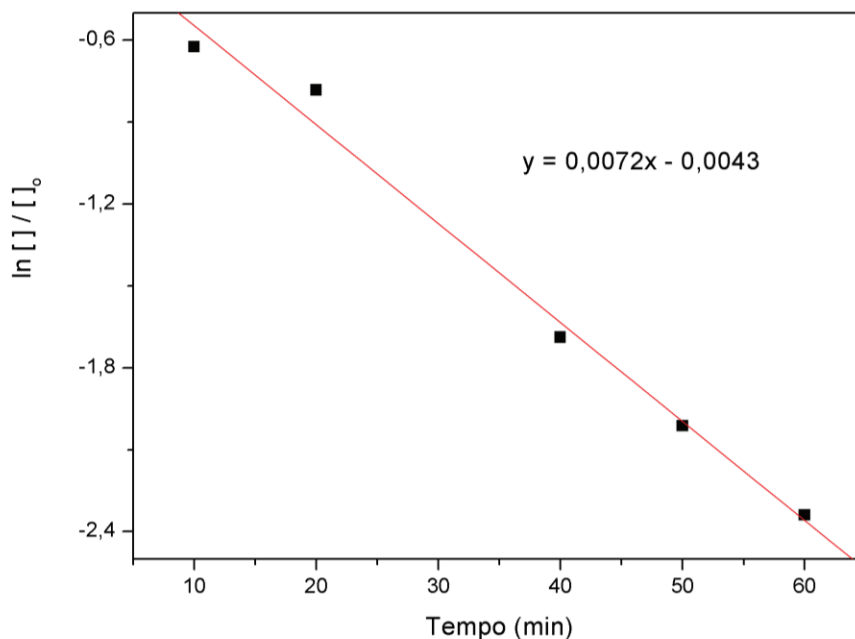
É por meio da lei de Lambert-Beer que a espectrofotometria é fundamentada, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda [74], tem-se a equação 11:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{Equação 11})$$

em que, A é a absorvância,  $\epsilon$  a absortividade (uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente), b o caminho óptico (a distância percorrida pelo feixe através da amostra) e C é a concentração da espécie absorvente.

Para calcular a absortividade ( $\epsilon$ ) do Corante Azul Reativo 4, foi necessário construir uma curva de calibração com diferentes concentrações do corante em função da absorvância, onde o

coeficiente angular encontrado na reta é a absorvidade (Figura 26). A absorvidade encontrada para o corante é  $0,0072 \text{ L.mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



**FIGURA 26:** Curva de calibração de diferentes concentrações do corante em função da absorbância para encontrar a absorvidade do corante Azul Reativo 4.

#### 4.4.2 CONSTANTE DE VELOCIDADE $k$

É necessário encontrar a concentração do corante em função do tempo durante o estudo cinético para calcular a constante de velocidade. Uma vez que, os processos de degradação obtém-se somente a absorbância em função do tempo, utilizando a equação de Lambert-Beer (Equação 11) podemos encontrar a concentração do corante durante toda a degradação. A Tabela 12 mostra as absorbâncias do corante bem como a porcentagem de degradação.

**TABELA 12:** Porcentagem de degradação do corante Azul Reativo 4 e valores de redução da absorbância em 599 nm. Condições experimentais: [corante]= 50 mg/L, pH=3,  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 100\text{mg/L}$ , massa de  $\text{Zr\_Fe}_{(\text{pec})}= 0,030\text{g}$ .

Tempo	Absorbância (599 nm)	Degradação (%)
0	0,362	0
10	0,194	46,46
20	0,166	54,30
30	0,165	54,58
40	0,067	81,54
50	0,048	86,65
60	0,034	90,37

---

A constante de velocidade  $k$  pode ser calculada de acordo com a Equação 6. Em seguida, um gráfico do  $\ln[\text{corante}]/[\text{corante}]_0$  versus o tempo, nos fornecerá o valor de  $k$ , através do coeficiente angular da reta.

Para a descoloração do corante Azul Reativo 4 utilizando  $Zr_{Fe(pec)}$  a constante de velocidade calculada foi de  $0,0368 \text{ min}^{-1}$ .

#### *4.4.3 TEMPO DE MEIA VIDA*

A equação 10 permite calcular o tempo de meia vida. Para a degradação do corante Azul Reativo 4 o tempo de meia vida encontrado para o processo foi de 18,83 minutos.

---

# **CAPÍTULO 5**

*Conclusões e Etapas Futuras*

---

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na síntese indicam a viabilidade da proposta de obtenção de óxido de zircônio e os óxidos mistos de zircônio com ferro, cobalto e níquel, a partir de pectina cítrica e nitratos, por meio de um método ambientalmente correto, uma vez que o solvente utilizado é água e o precursor é um polissacarídeo. Esta síntese utiliza um polissacarídeo pouco convencional, não sendo necessário sua correção de pH, e em relação ao método Pecchini, em que esta síntese baseia-se, fez-se a substituição de dois reagentes, ácido cítrico e um poliálcool (usualmente etilenoglicol), responsáveis pela complexação e polimerização, por uma solução de polissacarídeo que quando aquecido sob condições controladas tende a formar um gel. Denotando assim, a eficácia da rota de síntese, podendo esta ser utilizada para a síntese de outros óxidos, bem como para óxidos mistos. Além da possibilidade de serem obtidos a partir de outros polissacarídeos como alginato, goma arábica, agar-agar, etc.

Em relação às curvas de análise térmica os óxidos mostram-se termicamente estáveis e com composição semelhante entre si. Com a caracterização realizada, observou-se que com a calcinação a 600 °C ainda há a presença do precursor orgânico.

Nos espectros eletrônicos mostram diferenças atribuídas a cada metal incorporado na matriz de zircônia. Espectros vibracionais mostram a manutenção da matriz de zircônia como principal característica. Por meio, da análise por espectroscopia RAMAN, foi possível identificar a principal fase em que a zircônia está presente, bem como a presença dos metais incorporados, sendo que para  $\text{Co\_Zr}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Ni\_Zr}_{(\text{pec})}$  encontra-se mistura de óxidos, porém  $\text{Fe\_Zr}_{(\text{pec})}$  não foi possível identificar como o ferro está incorporado na matriz. Difractogramas de raios X mostram que ocorreu diminuição da cristalinidade e tamanho do cristalito, e os óxidos de acordo com a propriedade textural encontrada são mesoporoso ( $\text{Zr\_Fe}_{(\text{pec})}$ ) e macroporoso ( $\text{Zr\_Co}_{(\text{pec})}$  e  $\text{Zr\_Ni}_{(\text{pec})}$ ) e as morfologias encontradas são semelhantes.

A aplicação do material  $\text{Fe\_Zr}_{(\text{pec})}$  para degradação de corantes, mostra-se promissor para o processo *like*-Fenton, uma vez que promoveu uma eficiente descoloração da solução do corante. Pelo planejamento fatorial, indicou que as melhores condições de degradação são com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100 mg/L e com 0,030 g de  $\text{Zr\_Fe}_{(\text{pec})}$ . Não existe lixiviação do ferro, pois este se encontra na estrutura da zircônia, em pH 3 após 60 minutos de reação o catalisador mostrou uma eficiência de 90% de degradação do corante.

---

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Sugere-se como etapas futuras dando continuidade e concluindo algumas etapas deste trabalho:

- Estudo mais detalhado do comportamento morfológico;
- Testes complementares para a degradação de corantes reativos;
- Testes de reutilização do material;

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARMOR, J. N.; *A history of industrial catalysis*. Catalysis Today, 163 (2011) 3–9.
- [2] ARATA, K.; HINO, M. *Preparation of Superacids by Metal Oxides and their Catalytic Action*. Materials Chemistry and Physics, 26 (1990) 213-237.
- [3] RUSSEL, J. B. Química Geral. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994. 1268 páginas.
- [4] RUIZ-ROSAS, R.; BEDIA, J.; ROSAS, J. M.; LALLAVE, M.; LOSCERTALES, I. G.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. *Methanol decomposition of electrospun zirconia nanofibers*. Catalysis Today, volume 187, (2012) 77-87.
- [5] USMEN, R. K.; LOGOTHETIS, E. M.; SHELEF, M. *Measurement of Pt electrode surface area of automotive ZrO<sub>2</sub> oxygen sensors*. Sensors and Actuators B 28 (1995) 139.
- [6] KANEKO, H.; OKAMURA, T.; TAIMATSU, H.; MATSUKI, Y.; NISHIDA, H. *Performance of a miniature zirconia oxygen sensor with a Pd–PdO internal reference*. Sensors and Actuators B 108 (2005) 331–334.
- [7] RAJABBEIGI, N.; ELYASSI, B.; KHODADADI, A. A.; MOHAJERZADEH, S.; MORTAZAVI, Y.; SAHIMI, M. *Oxygen sensor with solid-state CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> reference*. Sensors and Actuators B 108 (2005) 341–345.
- [8] PIHLAR, B.; CENCIČ, Z. *Investigation of a zirconium electrode as a sensor for fluoride ions*. Analytica Chimica 273 (1993) 267-274.
- [9] MA, Y.; ZHENG, Y-M.; CHEN, P. *A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate: Synthesis, characterization and performance*. Journal of Colloid and Interface Science 354 (2011) 785–792.
- [10] KIM, C. S.; SHIN, J. W.; AN, S. H.; JANG, H. D.; KIM, T. O. *Photodegradation of Volatile Organic Compounds Using Zirconium-Doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Visible Light Photocatalysts*. Chemical Engineering Journal 204- 206 (2012) 40-47.



- 
- [11] SELVAM, N. C. S.; MANIKANDAN, A.; KENNEDY, L.; VIJAYA J. *Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties*. Journal of Colloid and Interface Science 389 (2013) 91–98.
- [12] BENFE, S.; KNOZINGER, E.; *Structure, morphology and surface properties of nanostructured ZrO<sub>2</sub> particles*. Journal Materials Chemistry 9 (1999) 1203-1209.
- [13] WU, Y.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. *Processing of alumina and zirconia nanopowders and compacts*. Material Science and Engineering A 380 (2004) 349–355.
- [14] WOODLEY, S. M.; HAMAD, S.; MEJÍASB, J. A.; CATLOW, C. R. A. *Properties of small TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> nanoparticles*. Journal Materials Chemistry 16 (2006) 1927–1933.
- [15] STOJILOVIC, N. E.T. BENDER, E. T.; R.D. RAMSIER, R. D. *Surface chemistry of zirconium*. Progress in Surface Science 78 (2005) 101–184.
- [16] WEI, W-C.; LIN, Y-P. *Processing character of MgO partially stabilized zirconia (PSZ) in size grading prepared by injection molding*, Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 2107-2116.
- [17] SOUZA, A. M. G. P. *Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas*. 2007. 247 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, 2007.
- [18] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. Journal of the American. Ceramic Society 83 (2000) 461–87.
- [19] YORI, J. C.; PARERA, J.M. *Influence of the crystalline structure of ZrO<sub>2</sub> on the metallic properties of Pt in Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts*. Catalysis Letters 65 (2000) 205-208.
- [20] LASCALEA, G. E.; LAMAS, D. G.; PÉREZ, L.; CABANILLAS, E. D.; WALSÖE DE RECA, N. E. *Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-15 mol% CeO<sub>2</sub> nanopowders by a pH-controlled nitrate-glycine process*. Materials Letters 58 (2004) 2456–2460.
-

- 
- [21] PANDA, A.B.; ROY, J.C.; PRAMANIK, P. *Thorium (IV) or titanium (IV) stabilized tetragonal zirconia nanocrystalline powders processed by chemical synthesis*. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 3043–3047.
- [22] AI, D.; KANGA, S. *Synthesis of 3Y-ZrO<sub>2</sub> nano-powders via a W/O emulsion*. Ceramics International 30 (2004) 619–623.
- [23] DAS, D.; MISHRA, H.K.; PARIDA, K.M.; DALAI, A. K. *Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 189 (2002) 271–282.
- [24] TETERYCZA, H.; KLIMKIEWICZ, R.; LANIECKI, M. *The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide*. Applied Catalysis A: General 249 (2003) 313–326.
- [25] LIANG, J.; JIANG, X.; LIU, G.; ZHAOXIANG D.; ZHUANG, J.; FULI, L.; YADONG, L. *Characterization and synthesis of pure ZrO<sub>2</sub> nanopowders via sonochemical method*. Material Research Bulletin 38 (2003) 161-168.
- [26] GARG, N.; MITTAL, V. K.; BERA, S.; DASGUPTA. A.; SANKARALINGAM, V. *Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> obtained via direct precipitation*. Ceramics International 38 (2012) 2507–2512.
- [27] KIZLING, M. B.; REGALI, F. *Preparation of zirconium oxide particles for catalyst supports by the microemulsion technique. Characterization by X-Ray diffraction, BET, SEM-EDX, FT-IR and catalytic tests*. Preparation of Catalysts VII, 118 (1998) 495-504.
- [28] ZHU, W.; WANG, R.; SHU, G.; WU, P.; XIAO, H. *First-principles study of the structure, mechanical properties, and phase stability of crystalline zirconia under high pressure*. Structural Chemistry, 23 (2011) 601–611.
- [29] CANTERI, M. H. G.; MORENO, L. M.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. *Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final*. Polímeros, 22, (2012) 149-157.

- 
- [30] BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. *Influência de Fatores Estruturais no Processo de Gelificação de Pectinas de Alto Grau de Metoxilação*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, (1999) 38-44.
- [31] LOPES, R. L. T. *Dossiê Técnico. Fabricação de geleias*. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC (2007) 1-30.
- [32] RAUCH, G.H. *Fabricación de mermeladas*. Zaragoza: Acribia, 1978. 199p.
- [33] PONCELET, G.; GRANGE, P.; JACOBS, P. *Preparation of Catalysts III*. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1983.
- [34] FERRI, E. A. V. *Óxidos magnetoelétricos de  $Bi^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  preparados pelo método Sol-Gel*. 2007, 97p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.
- [35] OLIVEIRA, A. P.; TOREM, M. L., *The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis*. Powder Technology, 119 (2001) 181-193.
- [36] HAAS, P. A., *Gel processes for preparing ceramics and glasses*. Chemical Engineering Progress, 85(1989) 44-52.
- [37] SEGAL, D.; *Chemical synthesis of ceramic materials*. Journal of Materials Chemistry, 7(1997) 1297-1305.
- [38] GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. *Precursors for sol-gel preparations*. Journal of Non-Crystalline Solids, 100, (1988)16-30.
- [39] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- [40] FOSCHINI, C.R.; TREU FILHO, O.; JUIZ, S. A.; SOUZA, A. G. ;OLIVEIRA, J. B. L.; LONGO, E.; LEITE,E. R.; C. A. PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A. *On the stabilizing behavior of zirconia: A Combined experimental and theoretical study*. Journal of Materials Science, 39 (2004) 1935–1941.

- 
- [41] KENNEDY, K. et al., *Rapid Method for Determining Ternary-Alloy Phase Diagrams*. Journal of Applied Physics, 36(1965) 3808-3810.
- [42] SRINIVASAN, R.; DAVIS, B. H. *Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia*. Catalysis Letters, 14 (1992) 165-170.
- [43] SUCIU, C.; GAGEA, L.; HOFFMANN, A. C.; MOCEAN, M. *Sol-gel production of zirconia nanoparticles with a new organic precursor*. Chemical Engineering Science, 61 (2006) 7831-7835.
- [44] SUCIU, C.; HOFFMANN, A.; C. KOSINSKI, P. *Obtaining YSZ nanoparticles by the sol-gel method with sucrose and pectin as organic precursors*. Materials Processing Technology, 202 (2008) 316-320.
- [45] GHONEIM, N. M.; EL-SHOBAKY, G. A. *Thermal behavior of cobalt oxides doped with ZrO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> and the possible cubic phase stabilization of zirconia*. Thermochemica Acta, 80 (1984) 165-179.
- [46] SHERMAN, D. M.; WAITE, D. *Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV*. American Mineralogist, 70 (1985) 1262-1269.
- [47] PEULON, S.; BARAIZE, Q.; CHAUSSE, A. *Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterisation by UV-Vis spectroscopy*. Electrochimica Acta, 52 (2007) 7681-7688.
- [48] BROWNSON. J. R. S.; LEVY-CLEMENT, C. *Nanostructured  $\alpha$ - and  $\beta$ -cobalt hydroxide thin films*. Electrochimica Acta 54 (2009) 6637-6644.
- [49] LISBOA, J.; TERRA, L.; E. SILVA, P. R. J.; SAITOVITCH, H.; PASSOS, F. B. *Investigation of Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts in the autothermal reforming of methane*. Fuel Processing Technology, 92 (2011) 2075-2082.
- [50] MERCERA, P.D. L; VAN OMMEN, J. G.; DOESBURG, E. B. M.; BURGGRAAF, A. J.; ROSS, J. R. H. *Zirconia as a Support for Catalysts. Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air*. Applied Catalysis, 57 (1990) 127-148.

- 
- [51] COLOMBAN, Ph.; CHERIFI, S.; DESPERT, G. *Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets*. Journal Raman Spectroscopy, 39 (2008) 881–886.
- [52] BELLOT-GURLET, L.; NEFF, D.; RÉGUER, S.; MONNIER, J.; SAHEB, M.; DILLMANN, P. *Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media*. Journal of Nano Research 8 (2009) 147-156.
- [53] TANG, C-W.; WANG, C-B.; CHIEN, S-H. *Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS*. Thermochemica Acta, 473 (2008) 68–73.
- [54] BURLET, C.; VANBRABANT, Y.; GOETHALS, H.; THYS, T.; DUPIN, L. *Raman spectroscopy as a tool to characterize heterogenite (CoO·OH) (Katanga Province, Democratic Republic of Congo)*. Spectrochimica Acta Part A, 80 (2011) 138–147.
- [55] DEABATE, S.; FOURGEOT, F.; HENN, F.; *X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis*. Journal of Power Sources, 87 (2000) 125-136.
- [56] NAN, J.; YANG, Y.; LIN, Z. *In situ photoelectrochemistry and Raman spectroscopic characterization on the surface oxide film of nickel electrode in 30 wt.% KOH solution*. Electrochimica Acta, 51 (2006) 4873–4879.
- [57] DJURADO, E.; BOUVIER, P. B. ; LUCAZEAU, G.; *Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry*. Journal of Solid State Chemistry, 149 (2000) 399-407.
- [58] AGUILAR, D. H.; TORREZ-GONZALES, L. C.; TORREZ-MARTINEZ, L. M.; LOPEZ, T. QUITINA, P. *A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol–Gel System: ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 158 (2001) 349-357.
- [59] Disponível em: <[http://www.webelements.com/zirconium/atom\\_sizes.html](http://www.webelements.com/zirconium/atom_sizes.html)> Acesso em 19 de dezembro de 2013.
- [60] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with*
-

---

*special reference to the determination of surface area and porosity.* Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.

[61] KUMARI, L. DU, G. H. LI, W. Z. VENNILA, R. S. SAXENA, S. K. WANG, D. Z. *Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures* Ceramics International, 35 (2009) 2401-2408.

[62] BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. *Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.* Revista Eletrônica de Engenharia Civil, 1 (2012) 36-47.

[63] IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. *Degradação de corantes reativos por processo foto-Fenton envolvendo uso de peneira molecular 4A modificada com Fe<sup>3+</sup>.* Química. Nova, 33 (2012) 1640-1645.

[64] GIL, A. C. *Como elaborar projeto de pesquisa.* 4ª Edição – São Paulo: Atlas, 2002.175 páginas.

[65] OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARGIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R, *Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico para Monitorar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em Processo de Fotodegradação por Reação de Foto-Fenton.* Química Nova, 24 (2001) 188-190.

[66] NOGUEIRA, R. F. P. OLIVEIRA, M. C. PATERLINI, W. C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate.* Talanta, 66 (2005) 86-91.

[67] SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. *Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton.* Química Nova, 31(2008) 1145-1149.

[68] PIGNATELLO, J.J. *Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.* Environmental Science Technology, 26 (1992) 944-951.

[69] Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.

---

[70] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N.; *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, 25(2002) 78-82.

[71] SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA; *Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio*. Química Nova, 28(2005) p.226-228.

[72] SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. *Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*. Eng. Sanit. Ambient, 4 ( 2009).

[73] NÚÑEZ, L.; HORTAL, J. A. G.; TORRADES, F. *Study of kinetic parameters relates to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes*. Dyes and Pigments, 75 (2007) 647-652.

[74] ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. *Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis*. Química Nova, 27 (2004).

---

# **ANEXOS**



---

## PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

### Trabalhos Científicos na Forma de Paineis

ANTONIAZZI, C., MARIANI, F. Q., DALPASQUALE, M., SILVA, P. S., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *MORPHOLOGICAL AND THERMAL BEHAVIOR OF NEW MATERIALS MANUFACTURED FROM NITRATES AND POLYSACCHARIDES (Al, Zn, Zr)*, 2012. (Simpósio Sul Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 2012)

ANTONIAZZI, C., MARIANI, F. Q., DALPASQUALE, M., SILVA, P. S., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE NOVOS MATERIAIS FORMADOS ENTRE PECTINA CÍTRICA E METAIS (Al, Zn, Zr)*, 2012. (VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós Graduação em Química, 2012)

KELTE, I., ANTONIAZZI, C., STROPARO, E., TAKATA, N. H. *AValiação DO SISTEMA DE ENSINO MÉDIO POR BLOCOS NAS ESCOLAS DA REDE PÚBLICA DE ENSINO DE IRATI, GUARAPUAVA E MARECHAL CÂNDIDO RONDON*, 2012 (Encontro, Apresentação de Trabalho).

BREZINSKI, G. L., ANTONIAZZI, C., ANAISSI, F. J. *ARGILAS NATURAIS NO ENSINO DE QUÍMICA*, 2012. (VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós Graduação em Química, 2012)

DALPASQUALE, M., ANTONIAZZI, C., MARIANI, F. Q., SILVA, P. S., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *COMPORTAMENTO TÉRMICO DE NOVOS MATERIAIS FORMADOS A PARTIR DE PECTINA CÍTRICA E METAIS (Al, Zn, Zr)*, 2012. (VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós Graduação em Química, 2012)

DALPASQUALE, M., ANTONIAZZI, C., MARIANI, F. Q., SILVA, P. S., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *COMPORTAMENTO TÉRMICO E MORFOLÓGICO DE NOVO MATERIAL FORMADO A PARTIR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E POLISSACARÍDEO*, 2012. (XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012)

MARIANI, F. Q., ANTONIAZZI, C., DALPASQUALE, M., SILVA, P. S., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *MORFHOLOGICAL ANALYSIS OF NEW MATERIALS INCORPORATED IN TRANSITION METALS AND POLYSACCHARIDES*, 2012. (Simpósio Sul Brasileiro de Microscopia e Microanálise, 2012)

---

SILVA, P. S., ANTONIAZZI, C., MARIANI, F. Q., DALPASQUALE, M., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X*, 2012. (VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós Pós Graduação em Química)

SILVA, P. S., ANTONIAZZI, C., MARIANI, F. Q., DALPASQUALE, M., CASTRO, E. G., ANAISSI, F. J. *PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO A PARTIR DE PECTINA CÍTRICA/Zn<sup>2+</sup>*, 2012. (XIX Encontro de Química da Região Sul)

Apresentação de Trabalho na Forma Oral

ANTONIAZZI, C. CASTRO, E. G. ANAISSI, F. J. *COMPORTAMENTO ESTRUTURAL DE MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DE PECTINA CÍTRICA E METAIS DE TRANSIÇÃO*, 2013 (III SIEPE - Semana de Integração ensino, Pesquisa e Extensão, 2013.).

ANTONIAZZI, C. *O ESTÁGIO SUPERVISIONADO NA FORMAÇÃO DOCENTE*, 2013 (XXI Semana de Pedagogia, II Seminário Internacional de Pesquisa em Educação e II Encontro PIBID Diversidade, 2013.).

Prêmios:

- Menção Honrosa no III SIEPE como melhor trabalho na área de Ciências Exatas e da Terra. 2013
- Trabalho Premiado (3º Lugar) Iniciação Científica no VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química. 2012

Formula Zr <sub>0.88</sub> O <sub>1.78</sub>		d	2θ	I	h	k	l
Name Zirconium Oxide		2,94693	30,305	999	1	0	1
Name (mineral) Zirconia		2,58000	34,743	83	0	0	2
Name (common) Zirconia - synthetic		2,53851	35,329	126	1	1	0
		2,09509	43,144	15	1	0	2
		1,80949	50,390	303	1	1	2
		1,79500	50,826	166	2	0	0
		1,69535	54,048	1	2	0	1
Lattice: Tetragonal		1,55116	59,550	105	1	0	3
S.G.: P42/nmc (137)		1,53301	60,328	199	2	1	1
Mol. weight = 108,75		1,47347	63,038	50	2	0	2
Volume [CD] = 66 , 5		1,36312	68,819	4	2	1	2
Dx = 5,43		1,29000	73,330	13	0	0	4
Dm =		1,26926	74,730	35	2	2	0
I/Icor = 8,640		1,24189	76,671	1	2	0	3
= 3,59000	alpha = beta	1,21400	78,768	2	1	0	4
=	=	1,17365	82,041	63	2	1	3
= 5,16000 a/b =	gamma =	1,16573	82,720	31	3	0	1
1,00000 c/b =	Z = 2	1,15003	84,105	26	1	1	4
1,43733		1,13890	85,119	18	2	2	2
ANX: AX2		1,13526	85,457	18	3	1	0
Analysis: O <sub>1.78</sub> Zr <sub>0.88</sub>		1,08558	90,401	1	3	0	2
Formula from original source: Zr <sub>0.88</sub> O <sub>1.78</sub>		1,04754	94,672	22	2	0	4
ICSD Collection Code: 99744		1,03911	95,686	54	3	1	2
Calculated Pattern Original Remarks: Nanocrystal		1,00561	99,993	2	2	1	4
Temperature of Data Collection: 298 K		0,99183	101,908	17	1	0	5
Minor Warning: Magnitude of e.s.d. on cell dimension is >1000 ppm		0,98231	103,288	16	3	0	3
Wyckoff Sequence: d a(P42/NMCZ)		0,97765	103,981	32	3	2	1
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction		0,92891	112,043	1	3	2	2
		0,90474	116,729	14	2	2	4
		0,89467	118,854	5	2	0	5
Structure		0,88422	121,187	1	4	0	1
Publication: Mater. Res. Bull.		0,87731	122,809	1	3	0	4
Detail: volume 39, page 1627 (2004) Authors: Bhagwat, M., Ramaswamy, V.		0,86812	125,076	24	2	1	5
Primary Reference		0,86172	126,739	24	3	2	3
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++		0,86000	127,196	15	0	0	6
		0,85857	127,583	25	4	1	1
Radiation: CuKα1		0,85223	129,340	21	3	1	4
Wavelength: 1,54060		0,84768	130,658	8	4	0	2
SS/FOM: 999,9 (0,0001;32)		0,84617	131,104	4	3	3	0
		0,83634	134,157	1	1	0	6
		0,82499	138,041	1	4	1	2
		0,81453	142,065	9	1	1	6
		0,80403	146,689	15	3	3	2
		0,80275	147,308	17	4	2	0