

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS NANOMÉTRICOS DE ÓXIDOS DE
ZINCO E TITÂNIO PELO MÉTODO SOL-GEL ASSISTIDO POR AMIDO DE
MANDIOCA (TAPIOCA)**

WILLIANS LOPES DE ALMEIDA

**Porto Alegre
2020**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS NANOMÉTRICOS DE ÓXIDOS DE
ZINCO E TIÂNIO PELO MÉTODO SOL-GEL ASSISTIDO POR AMIDO DE
MANDIOCA (TAPIOCA)**

WILLIANS LOPES DE ALMEIDA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Vânia Caldas de Sousa

**Porto Alegre
2020**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez

Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS)

Prof. Dr. Nilson do Santos Ferreira

Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Prof^a Dr^a Annelise Kopp Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (Presidente da Banca)

Prof^a Dr^a Vânia Caldas de Sousa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Orientadora

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador PPGE3M



ATA Nº 544

ATA DE DEFESA DE TESE

Ao décimo sétimo dia do mês de julho de 2020, às treze horas e trinta minutos, em Ambiente Virtual pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, realizou-se a defesa da Tese de Doutorado de **M. Sc. Willians Lopes de Almeida**, intitulada “**Síntese e Caracterização de Pós Nanométricos de Óxidos de Zinco e Titânio pelo Método SOL-GEL Assistido por Amido de Mandioca (Tapioca)**”, orientada pela Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS). A Comissão Examinadora, presidida pela Profa. Dra. Annelise Kopp Alves (PPGE3M/UFRGS), constituiu-se dos seguintes membros: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch (PPGQ/UFRGS), Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez (UNISINOS) e Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira (UFS). Após a apresentação do candidato pela Presidente da Comissão, o mesmo expôs seu trabalho de tese, sendo, logo a seguir, arguido pelos membros da Comissão Examinadora. O candidato prestou esclarecimentos sobre sua tese, respondendo às perguntas formuladas. Às 17 horas e 00 minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch Aprovado, Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez Aprovado e Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira Aprovado. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a tese foi Aprovado e considerada adequada para a concessão do título de “Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais”. O candidato deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. A professora Annelise Kopp Alves agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida, quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora e aluno.

Annelise Kopp Alves
Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Fabiano Severo Rodembusch
Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Felipe Antonio Lucca Sanchez
Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sánchez

Nilson dos Santos Ferreira
Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira

Willians Almeida
M. Sc. Willians Lopes de Almeida

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal do Amapá pelo incentivo a qualificação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) pela qualificação oferecida a nível de doutorado.

A todos os integrantes do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas (LABIOMAT)/PPGE3M/UFRGS pelo acolhimento e compartilhamento de conhecimento durante a vivência deste doutorado.

À Profª Drª Vânia Caldas de Sousa pela orientação e os conhecimentos compartilhados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira (UFS) por ter compartilhado diversas vezes seu conhecimento comigo.

Ao Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch (UFRGS) por também ter compartilhado seus conhecimentos comigo, além de ter disponibilizado as medidas para a caracterização óptica.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER)/PPGE3M/UFRGS por ter disponibilizado as inúmeras análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo (UNESC) que viabilizou a realização das análises térmicas em atmosfera de ar sintético.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS que permitiu realização das observações por MET.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da FURG que também permitiu algumas observações por MET.

À toda minha família que sempre me deu apoio me incentivou a seguir um caminho na educação.

Especialmente agradeço minha esposa e filhos pela paciência e companheirismo ao longo desta jornada.

Dedico este trabalho à minha querida esposa Williane Almeida e a meus filhos Wesley e Warlen Almeida.

“E o fascismo é fascinante e deixa gente ignorante fascinada”

Humberto Gessinger – Engenheiros do Hawaii (1986)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	27
2.1. GERAL	27
2.2. ESPECÍFICOS	27
3. REVISÃO DA LITERATURA	28
3.1. AMIDO DE MANDIOCA (TAPIOCA)	28
3.2. ÓXIDOS DE TITÂNIO (TiO ₂) E DE ZINCO (ZnO)	29
3.3. SISTEMA ZnO/TiO ₂	39
3.4. PROCESSO SOL-GEL	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. MATERIAIS PRECURSORES	47
4.2. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE	47
4.3. CARACTERIZAÇÃO	50
4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	50
4.3.2. Difração de Raios X (DRX)	50
4.3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	52
4.3.4. Reflectância Difusa no UV-Visível (DRUV)	52
4.3.5. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	52
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO	53
5.1.1. Otimização dos parâmetros de síntese relacionado a proporção amido/água	53
5.1.2. Comparativo entre uma síntese de ZnO com e sem tapioca	54
5.1.3. Síntese do ZnO sem amido de mandioca no meio reacional (ST)	57
5.1.4. Síntese do ZnO com amido de mandioca no meio reacional (CT)	58

5.1.5. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades morfológicas e fotofísicas do ZnO	65
5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO	77
5.2.1. Comparativo entre uma síntese de TiO ₂ com e sem tapioca	77
5.2.2. Síntese do TiO ₂ sem amido de mandioca no meio reacional (ST)	80
5.2.3. Síntese do TiO ₂ com amido de mandioca no meio reacional (CT)	81
5.2.4. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades morfológicas e fotofísicas do TiO ₂	86
5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ENTRE ZnO E TiO ₂ ...	102
5.4. INTEGRAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E FOTOFÍSICAS DOS ÓXIDOS OBTIDOS DE FORMA ISOLADA E COMBINADA	116
6. CONCLUSÕES	118
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	120
REFERÊNCIAS	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações que utilizaram uma rota de síntese sol-gel nos últimos anos.	22
Figura 2 - Número de publicações que tratam somente da síntese, por sol-gel, de ZnO nos últimos anos.....	23
Figura 3 - Número de publicações que tratam somente da síntese, por sol-gel, de TiO ₂ nos últimos anos.....	24
Figura 4 - Número de publicações que tratam somente da síntese, por sol-gel, de TiO ₂ /ZnO nos últimos anos.....	25
Figura 5 - Estruturas de dióxido de titânio. Fonte: Referência [61]......	29
Figura 6 - Influência do método de síntese e do surfactante na composição das fases de TiO ₂ . Fonte: Referência [1]......	30
Figura 7 - Degradação do azul de metileno do TiO ₂ produzido sob diversas condições de síntese e diferente composições de fases. Fonte: Referência [1]......	31
Figura 8 - Estrutura cristalina do ZnO. (a) visualização perpendicular ao eixo c, onde plano superior é terminado em zinco (0001) e o plano inferior é terminado em oxigênio (0001). (b) observação do eixo c no plano terminado em zinco (0001). Fonte: Adaptada da Referência [69].	32
Figura 9 – Caracterização óptica de TiO ₂ sintetizado por sol-gel: Espectro de Reflectância Difusa (a); Absorbância (b); Gráfico de Tauc para obtenção de gap indireto (c) e gap direto (d). Fonte: Adaptada da referência [73].	33
Figura 10 - Espectro de PL de nanofios de ZnO dopado (linha vermelha) e não dopado (linha azul). Adaptado da referência [81].	35
Figura 11 - Diferenças na morfologia de um ZnO sintetizado por uma rota sol-gel (R1) e hidrotermal (R2). Fonte: Referência [67].	36
Figura 12 - Diagrama de fases proposto por <i>Dulin e Rase</i> (A) [108] e <i>Yang e Swisher</i> (B) [109].	40
Figura 13 - Etapas de uma rota sol-gel. Adaptado da referência [11]......	44
Figura 14 – Mecanismo de reação do amido com o sal de zinco proposto por Khorsand e colaboradores [13]......	45
Figura 15 - Fluxograma das etapas experimentais e de caracterização aplicadas neste trabalho.	49
Figura 16 - Estudo da concentração de amido para definição dos parâmetros de síntese.....	53

Figura 17 – (a) TGA e (b) DTG dos respectivos xerogéis das amostras de ZnO CT e ST.	54
Figura 18 -Difração de raios X dos pós de ZnO obtidos a partir dos experimentos sem (ST) e com amido (CT).	56
Figura 19 - MET dos pós de ZnO obtidos nos experimentos ST (a) e CT (b), calcinados a 500°C/2h.	57
Figura 20 - DRX do precipitado da amostra ST antes da calcinação.	58
Figura 21 - Medidas de pH das soluções de Tapioca e Tapioca+Nitrato de Zinco (NZ) durante o período de síntese.	59
Figura 22 - Espectro de FTIR-ATR (800-4000 cm^{-1}) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+NZ (0 min. e 60 min.).	60
Figura 23 - Espectro de FTIR-ATR (800-1500 cm^{-1}) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+NZ (0 min. e 60 min.).	61
Figura 24 - Espectro de FTIR-ATR dos xerogéis obtidos a partir das soluções de Tapioca (60 min.) e Tapioca+NZ (60 min.); (a) varredura de 650 a 4000 cm^{-1} e (b) uma ampliação da região em torno de 1000 cm^{-1}	63
Figura 25 - Espectro de FTIR em pastilha de KBr (450-900 cm^{-1}) do xerogel referente a amostra Tapioca+NZ.....	64
Figura 26 - DRX dos pós de ZnO obtidos e calcinados a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.....	66
Figura 27 - Ampliação do pico referente ao plano (101) das amostras de ZnO obtidas neste trabalho.	67
Figura 28 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr dos pós de ZnO obtidos em 500°C(a), 600°C(b), 700°C(c) e 800°C(d).	68
Figura 29 – Microscopia eletrônica de transmissão e respectiva distribuição de tamanho de partícula do ZnO calcinado a 500°C (a-b) e 700°C (c-d).	69
Figura 30 - MET do ZnO calcinado a 700°C com ênfase em regiões com partículas menores do que 100 nm (A) e outras maiores do que este valor (B).	70
Figura 31 - Espectro de Reflectância Difusa na região do UV-Visível das amostras de ZnO obtidas em temperaturas de calcinação de 500-800°C. O gráfico inserido corresponde a respectiva absorvância dessas amostras.	71
Figura 32 - Estimativa do <i>band gap</i> através do gráfico de Tauc para o ZnO obtido em 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) e 800°C (d).	73

Figura 33 - Estimativa do <i>band gap</i> através do método da primeira derivada do espectro de reflectância difusa para o ZnO obtido em 500°C (linha preta), 600°C (linha vermelha), 700°C (linha azul) e 800°C (linha roxa).	74
Figura 34 - Comparativo da estimativa do <i>band gap</i> entre os métodos de primeira derivada e de Tauc para o ZnO obtido em função da temperatura de calcinação.....	75
Figura 35 – PL das amostras de ZnO, com energia de excitação de 320 nm, calcinadas entre 500-800°C. O gráfico inserido corresponde cálculo da área da curva entre 360-600 nm, em função da temperatura de calcinação.	76
Figura 36 - (a) TGA e respectiva (b) DTG das amostras CT e ST de TiO ₂	78
Figura 37 - DRX das amostras CT e ST do TiO ₂ obtido na temperatura de calcinação de 500°C.	79
Figura 38 - Processo sol-gel da formação de TiO ₂ a partir da reação entre TTIP e água. Fonte: Referência [58].	81
Figura 39 - Espectro de FTIR-ATR (800-4000 cm ⁻¹) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+TTIP (0 min. e 60 min.).	82
Figura 40 - Espectro de FTIR-ATR da região II (800-1500 cm ⁻¹) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+TTIP (0 min. e 60 min.).	83
Figura 41 - Espectro de FTIR-ATR dos xerogéis obtidos a partir das soluções de Tapioca (60 min.) e Tapioca+TTIP (60 min.); (a) varredura de 650 a 4000 cm ⁻¹ e (b) uma ampliação da região em torno de 900-1000 cm ⁻¹	84
Figura 42 - DRX dos xerogéis (não calcinados) das amostras (a) CT e (b) ST.	85
Figura 43 - Espectro de FTIR em pastilha de KBr na região 1200-450 cm ⁻¹ para amostra CT antes da calcinação (xerogel).....	85
Figura 44 – Imagem dos xerogéis das amostras (a) CT e (b) ST do TiO ₂	86
Figura 45 - DRX das amostras CT e ST do TiO ₂ nas temperaturas de calcinação de (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C e (d) 800°C. Nesta Figura A corresponde a anatásio, B a broquita e R a rutilo.	88
Figura 46 - Percentual de fase anatásio em função da temperatura de calcinação para as amostras CT e ST. A Figura inserida corresponde ao tamanho de cristalito desta fase de cada amostra.	89
Figura 47 - Tamanho de cristalito da fase rutilo em função da temperatura de calcinação para as amostras CT e ST.	90

Figura 48 - Parâmetros de célula unitária: (a) a=b e (c) c da fase anatásio, (b) a=b e (d) c da fase rutilo. A barra azul corresponde a CT e a barra vermelha é referente a amostra ST.	92
Figura 49 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr das amostras (a) ST e (b) CT calcinadas nas temperaturas de 500-800°C.	93
Figura 50 - MET do TiO ₂ obtido no experimento CT nas temperaturas de calcinação de (a) 500°C e (b) 800°C.	94
Figura 51 - Espectroscopia de reflectância difusa e respectiva absorbância, em temperaturas de calcinação de 500 a 800°C do TiO ₂	95
Figura 52 - Estimativa do <i>band gap</i> do TiO ₂ pelo método de Tauc assumindo-se uma transição direta para as temperaturas de calcinação de (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C e (d) 800°C.	97
Figura 53 - Estimativa do <i>band gap</i> do TiO ₂ pelo método de Tauc assumindo-se uma transição indireta para as temperaturas de calcinação de (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C e (d) 800°C.	98
Figura 54 - Estimativa do <i>band gap</i> pelo método da derivada do espectro de reflectância difusa das amostras de TiO ₂	99
Figura 55 – PL do TiO ₂ com energia de excitação de 320 nm, calcinado entre 500-800°C; o gráfico inserido corresponde a área abaixo da curva de emissão no visível, bem como variação do percentual de fase anatásio em função da temperatura.	100
Figura 56 - TGA dos xerogéis das amostras, sendo que a linha vermelha corresponde a composição 1:3, azul é referente a composição 1:1 e a linha roxa diz respeito a composição 3:1.	103
Figura 57 - DTG dos xerogéis das composições (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1.	104
Figura 58 - Xerogéis das composições (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1.	105
Figura 59 - DRX das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 calcinadas a temperatura de 500°C/2h.	106
Figura 60 - Ampliação da região angular 2θ próxima do plano (101) da fase anatásio.	107
Figura 61 - Percentual de fases das composições 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.	108
Figura 62 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr das composições 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.	110
Figura 63 - MET das amostras (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1, calcinadas a 500°C/2h.	111
Figura 64 - Espectro de reflectância difusa e respectiva absorbância das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.	112
Figura 65 - Estimativa do <i>band gap</i> das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 pelo método de tauc (a) transição direta, (b) transição indireta e (c) pela derivada da reflectância difusa.	113

Figura 66 - PL das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 com energia de excitação de 320 nm calcinadas na temperatura de 500°C; o gráfico inserido mostra. 114

Figura 67 – Correlação entre o *band gap* direto, tamanho de cristalito e o percentual de fase (a) anatásio e (b) ZnO dos materiais sintetizados a 500 °C. Da esquerda para a direita, a massa do precursor de TiO₂ (a) diminui e a do ZnO (b) aumenta na composição do material..... 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas publicações referentes a síntese de ZnO por diferentes métodos e propriedades morfológicas e fotofísicas obtidas pelas respectivas referências.....	37
Tabela 2 - Algumas publicações referentes a síntese de TiO ₂ por diferentes métodos e propriedades morfológicas e fotofísicas obtidas pelas respectivas referências.....	38
Tabela 3 - Algumas publicações referentes a síntese do sistema ZnO-TiO ₂ por diferentes métodos e propriedades avaliadas pelas respectivas referências.....	41
Tabela 4 - Composição dos experimentos em termos de massa dos precursores dos óxidos de zinco e titânio.	48
Tabela 5 - Atribuição das bandas de absorção na região 650-1500 cm ⁻¹	62
Tabela 6 – Principais bandas de absorção no IR (650-4000 cm ⁻¹) obtidos a partir dos xerogéis.	63
Tabela 7 – Parâmetros de célula unitária do ZnO calcinado entre as temperaturas de 500-800°C.	66
Tabela 8 - Parâmetros de célula unitária das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.	109
Tabela 9 - Resumo das caracterizações dos materiais obtidos neste estudo a 500 °C.....	116

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

FAO: Organizao das Naoes Unidas para Alimentao e a Agricultura

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

SDS: Dodecil Sulfato de Sódio

UV: ultravioleta

Vis: visível

DRUV: Diffuse Reflectance in Ultraviolet and Visible (Reflectância Difusa no Ultravioleta e Visível).

α : coeficiente de absoro

λ : comprimento de onda

band gap: intervalo entre as bandas de valência e de conduo

Eg: *band gap*

PL: Photoluminescence (Fotoluminescência)

NBE: Near Band Edge (banda próxima da borda)

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

DRX: Difro de Raios X

BT: titanato de bário

BCT: titanato de bário e cálcio

NZ: nitrato de zinco

TTIP: Tetraisopropxido de titânio

TGA: Análise Termogravimétrica

DTG: Derivada da curva Termogravimétrica

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectrometer (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)

$D_{(hkl)}$: tamanho de cristalito do plano (hkl)

FWHM: abreviao de Full width at half maximum (largura a meia altura)

$\beta_{(hkl)}$: largura a meia altura do plano (hkl)

ATR: Reflectância Total Atenuada

KBr: Brometo de Potássio

CT: com tapioca

ST: sem tapioca

PVA: álcool polivinílico

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE ESTUDO

Almeida, W. L. et al, “Eco-friendly and cost-effective synthesis of ZnO nanopowders by Tapioca-assisted sol-gel route” *Ceramics International*, vol. 46, p. 10835–10842, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.095>

Freisleben, L. C.; Almeida, W. L.; Sousa, V. C. Síntese de nanopartículas de ZnO pelo método sol-gel utilizando amido extraído da casca de batata. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 63, 2019, Bonito. *Anais eletrônicos do 63 CBC*. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2019.

RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de nanomateriais de ZnO, TiO₂ e de três composições variando a relação em massa entre ZnO e TiO₂ (1:3, 1:1 e 3:1), a partir de um método sol-gel assistido por amido de mandioca (tapioca). Os materiais foram estudados através de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV/Visível e Fotoluminescência (PL). A partir do estudo da síntese do ZnO, foi possível inferir que cátions de zinco interagem com grupos C-O do amido, conforme resultados de FTIR. A caracterização morfológica e fotofísica, mostrou que o método de síntese é propenso a formar nanopartículas (34 nm) de ZnO em baixa temperatura (500°C) com o menor *band gap* (3,14 eV). Nessas condições, o nano ZnO apresentou a menor taxa de recombinação entre portadores de carga fotogerados. Sobre o TiO₂, constatou-se que a tapioca não participa efetivamente da reação para formação de nanopartículas de óxido de titânio, ficando seu papel limitado a uma possível impregnação na superfície dessas nanopartículas. Entretanto, esta impregnação foi fundamental para composição de fases, conforme apontam os resultados por DRX. A caracterização fotofísica do TiO₂ mostrou que o *band gap* diminui conforme o teor de anatásio diminui, assim como constatou-se, pelo espectro de PL, que o TiO₂ calcinado à 600°C manteve a menor taxa de recombinação entre portadores de carga fotogerados. No que refere as composições 1:3, 1:1 e 3:1, a análise por DRX mostrou que o tamanho de cristalito para o ZnO aumentou na medida em que o teor de TiO₂ diminuía na composição. Indícios de uma provável dopagem intersticial de átomos de titânio na rede de ZnO, especialmente na composição 3:1, foi detectada em razão do aumento nos parâmetros de rede. O menor *band gap* direto (3,16 eV) foi encontrado para a composição 3:1 e o maior (3,28 eV) para 1:3. Os resultados de PL apontam que a composição 1:1 manteve-se com a menor taxa de recombinação entre portadores de carga fotogerados, enquanto que a amostra 3:1 apresentou a maior. Este efeito fora atribuído a dopagem intersticial conforme os resultados de DRX sugerem. De um modo geral, foi possível obter nanoestruturas de ZnO, de TiO₂ e de composições entre esses óxidos, pelo método de síntese proposto neste trabalho, usando um polímero natural biodegradável, renovável, de baixo custo e abundante.

Palavras-chave: amido; sol-gel; tapioca; TiO₂; ZnO

ABSTRACT

This work investigated the obtaining nanomaterials of ZnO, TiO₂ and three compositions varying the mass ratio between ZnO and TiO₂ (1:3, 1:1 and 3:1), using a sol-gel method assisted by starch from cassava (tapioca). The materials were studied through X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Transmission Electron Microscopy (MET), Diffuse Reflectance Spectroscopy in UV/Visible and Photoluminescence (PL). From the study of ZnO synthesis, it was possible to infer that zinc cations interact with starch C-O groups, according to FTIR results. The morphological and photophysical characterization showed that the synthesis method is prone to form nanoparticles (34 nm) of ZnO at low temperature (500°C) with the lowest band gap (3.14 eV). Under these conditions, nano-ZnO showed the lowest rate of recombination between photogenerated charge carriers. About TiO₂, it was found that tapioca does not participate effectively in the reaction to form titanium oxide nanoparticles, its role being limited to a possible impregnation on the surface of these nanoparticles. However, this impregnation was fundamental for the composition of phases, as shown by the results by XRD. The photophysical characterization of TiO₂ showed that the band gap decreases as the anatase content decreases, just as it was found, through the PL spectrum, that TiO₂ calcined at 600°C maintained the lowest recombination rate between photogenerated charge carriers. Regarding the 1:3, 1:1 and 3:1 compositions, the analysis by XRD showed that the crystallite size for ZnO increased as the TiO₂ content decreased in the composition. Evidence of a probable interstitial doping of titanium atoms in the ZnO network, especially in the 3:1 composition, was detected due to the increase in the lattice parameters. The lowest direct band gap (3.16 eV) was found for the 3:1 composition and the highest (3.28 eV) for 1:3. The PL results show that the 1:1 composition remained with the lowest rate of recombination between photogenerated charge carriers, while the 3:1 sample showed the highest. This effect was attributed to interstitial doping as the XRD results suggest. In general, it was possible to obtain nanostructures of ZnO, TiO₂ and compositions between these oxides, by the synthesis method proposed in this work, using a biodegradable, renewable, low-cost and abundant natural polymer.

Keywords: starch; sol-gel; tapioca; TiO₂; ZnO

1. INTRODUÇÃO

Diversos métodos podem ser empregados na obtenção de óxidos metálicos, tais como hidrotermal, micro-ondas, microemulsão, combustão, Pechini, precipitação e sol-gel [1]–[10]. A razão de tantas técnicas existirem está relacionada ao fato de que as propriedades físico-químicas dos materiais dependem fortemente das condições de processamento destes, as quais, por exemplo, refletem no tamanho e forma de partículas, bem como na estrutura cristalina [1]. Assim, o emprego de diferentes métodos de síntese pode ocasionar distintas propriedades de interesse nos materiais. Entre os diferentes métodos de síntese, o método sol-gel destaca-se pela simplicidade, baixo custo e produção de materiais nanométricos a temperaturas mais baixas que outros métodos [11]–[13]. *Wetchakun e colaboradores* [14] utilizaram uma rota sol-gel para preparar TiO_2 a partir de tetra-isopropóxido de titânio e ácido nítrico e submeteram as amostras a diferentes temperaturas de calcinação. O resultado, à 500°C , foi a formação das fases anatásio (1.08%) e rutilo (98.92%) sendo os tamanhos de cristalitos, respectivamente, 12,79 nm e 24,57 nm. Outro estudo com dióxido de titânio foi conduzido por *Seck et al* [2] onde uma rota sol-gel também foi seguida, porém com precursores diferentes do trabalho de *Wetchakun e colaboradores*. Neste estudo, os pesquisadores também submeteram as amostras a calcinações entre 500°C e 800°C e os seus resultados, para o tratamento térmico à 500°C , demonstraram nanopartículas (21.7 nm) de TiO_2 constituídas em 100% de anatásio. Como pode ser observado, embora a rota de síntese essencialmente tenha sido a mesma (sol-gel), uma alteração nas condições do processo (precursores diferentes) levou a diferentes percentuais de fase anatásio e rutilo no TiO_2 calcinado a 500°C . Outro aspecto que altera as propriedades dos materiais é a dopagem ou obtenção de compósitos. *Seabra et al* [15] realizaram uma síntese sol-gel de TiO_2 dopado com zinco (Zn) para atividade fotocatalítica. Neste trabalho, a introdução de Zn na rede do TiO_2 inibe a formação de rutilo, de modo que o dióxido de titânio apresenta-se somente na fase anatásio, a qual demonstra atividade catalítica maior que rutilo [1], [16]. Com isso, as possibilidades são grandes em razão das diversas formas de produção de materiais nos projetos de engenharia, no entanto, a busca por processos mais baratos e rápidos são características que conduzem certas preferências tanto na indústria quanto na academia. O processo sol-gel tem estas qualidades, visto que a simplicidade, e a baixa temperatura de processo [12] são motivações fundamentais na escolha deste método no estudo e obtenção de óxidos metálicos [17]–[25].

O método sol-gel é constituído basicamente de hidrólise e condensação. O termo sol é designado a etapa de hidrólise em que se tem uma suspensão coloidal de partículas de ordem nanométricas dispersas em meio aquoso. Em sistemas onde se utilizam cadeias poliméricas, estas imobilizam a fase líquida nos interstícios dos coloides formando, então, a etapa do gel [26], [27]. O processo foi proposto pela primeira vez há mais de 150 anos [28] e desde lá tornou-se uma ferramenta bastante recorrente na literatura [17]–[25]. Com intuito de exemplificar o interesse da comunidade científica pelo método sol gel, buscou-se na base de dados *science direct*¹, os termos “synthesis” e “sol-gel”, em artigos de pesquisa dos últimos 10 anos (2009-2019). O resultado da busca retornou um total de 44.248 publicações e, deste universo, selecionaram-se as os trabalhos que tratassem de síntese, via rota sol-gel, de TiO₂ ou ZnO ou do composto deles (TiO₂/ZnO). Este filtro teve como resultado um total de 710 artigos originais, ou seja, cerca de 1,6% da busca geral. O gráfico abaixo (Figura 1) demonstra a distribuição de tais publicações por ano, onde pode-se observar que a preferência por esta rota de síntese entre os pesquisadores esteve em ascendência ao longo dos últimos 10 anos.

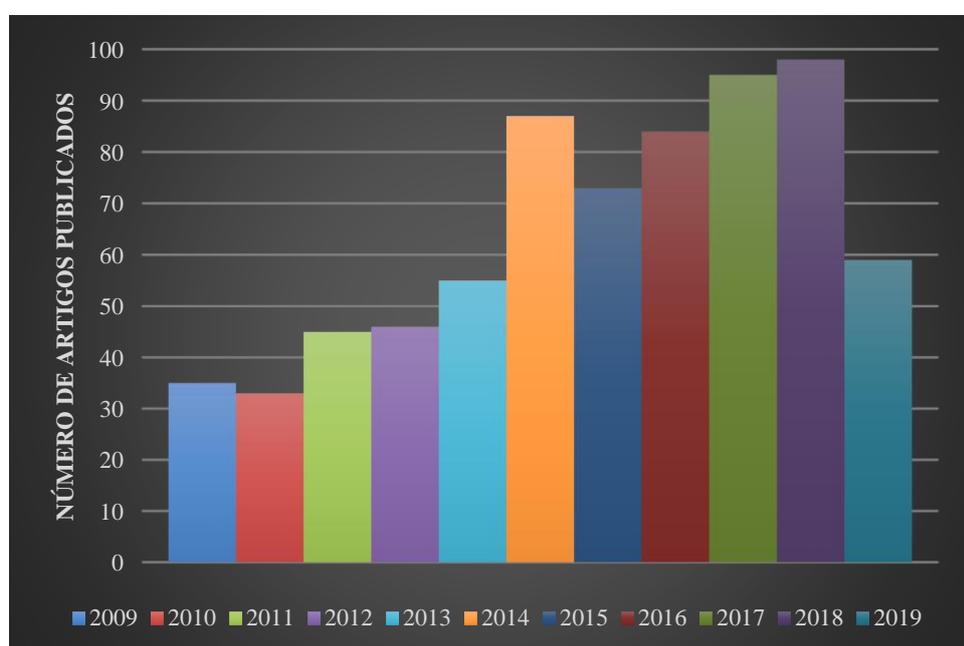


Figura 1 - Número de publicações que utilizaram uma rota de síntese sol-gel nos últimos anos.

¹ www.sciencedirect.com. Acesso em 20/02/2019. Algumas publicações não tratam exclusivamente de ZnO ou TiO₂, mas sim como dopantes em outros materiais.

Com relação as publicações que tratam da síntese de materiais envolvendo o ZnO, seja como material principal ou em composição a outras estruturas, exceto com TiO₂, dos 710 artigos filtrados na busca geral, 259 tem esta característica, ou seja, cerca de 36%, sendo o ano de 2018 aquele com maior número de artigos publicados (42) sobre o tema, conforme se observa na Figura 2.

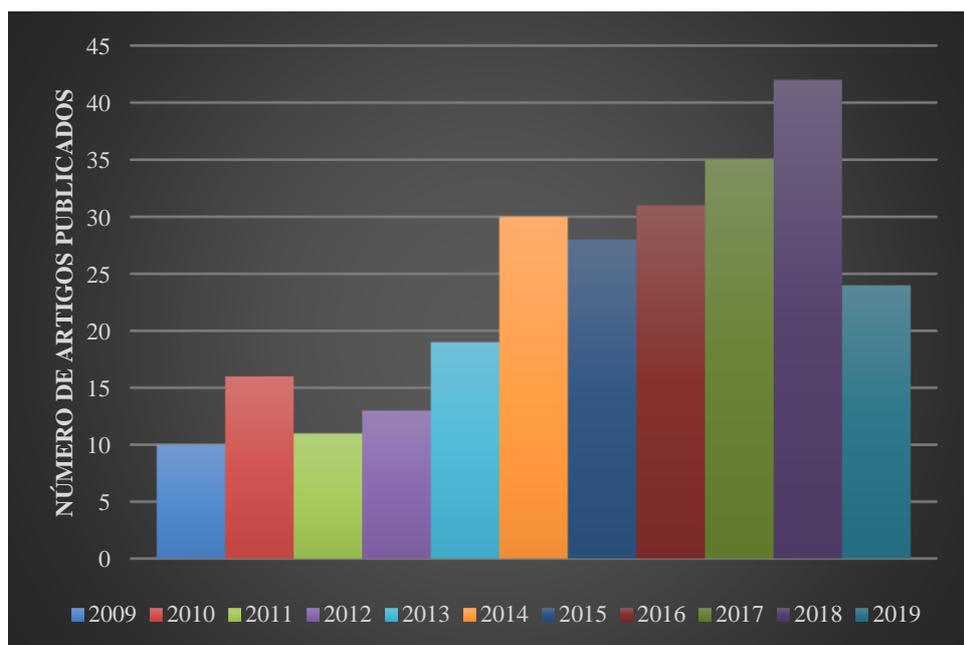


Figura 2 - Número de publicações que tratam somente da síntese, por sol-gel, de ZnO nos últimos anos.

Sobre as publicações (Figura 3) que mencionam o óxido de titânio, seja como material principal ou em composição com outros, exceto ZnO, estas representam 61% e tendo os anos de 2017 e 2018 com os maiores números de publicações (56 cada), seguido de 2014 com 55 trabalhos.

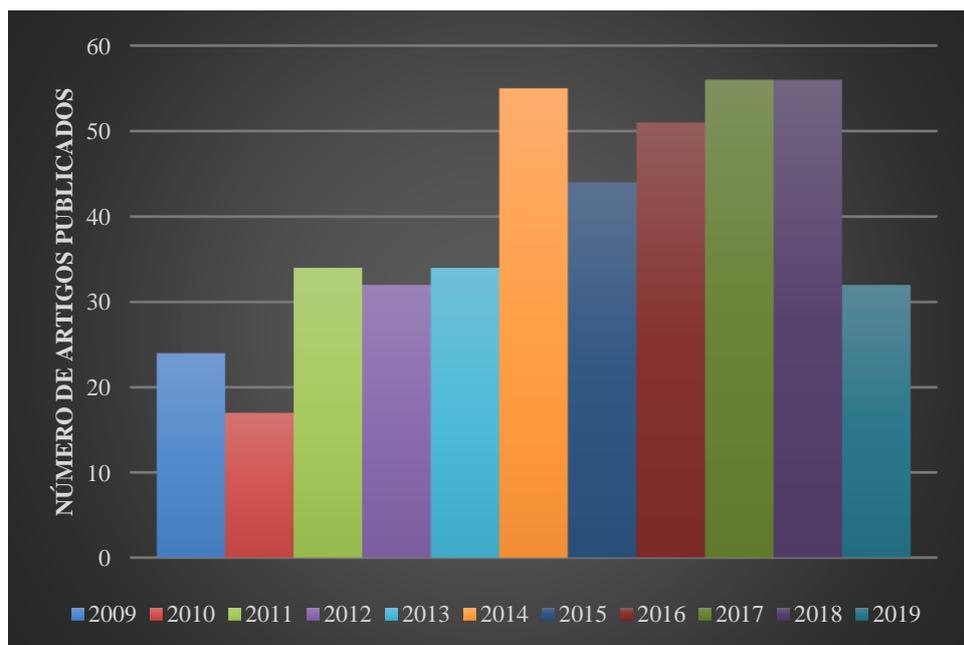


Figura 3 - Número de publicações que tratam somente da síntese, por sol-gel, de TiO_2 nos últimos anos.

Quando se busca por composições ZnO/TiO_2 (Figura 4) sintetizadas por sol-gel, do universo de 710 artigos apenas 2,2% tem esta característica, com destaque ao ano de 2017 com maior número de publicações neste âmbito (4). Além disso, a rota sol-gel modificada por amido de mandioca (tapioca) para composições entre ZnO e TiO_2 , sintetizadas como proposto nesta tese, não são abordadas nas literaturas consultadas.

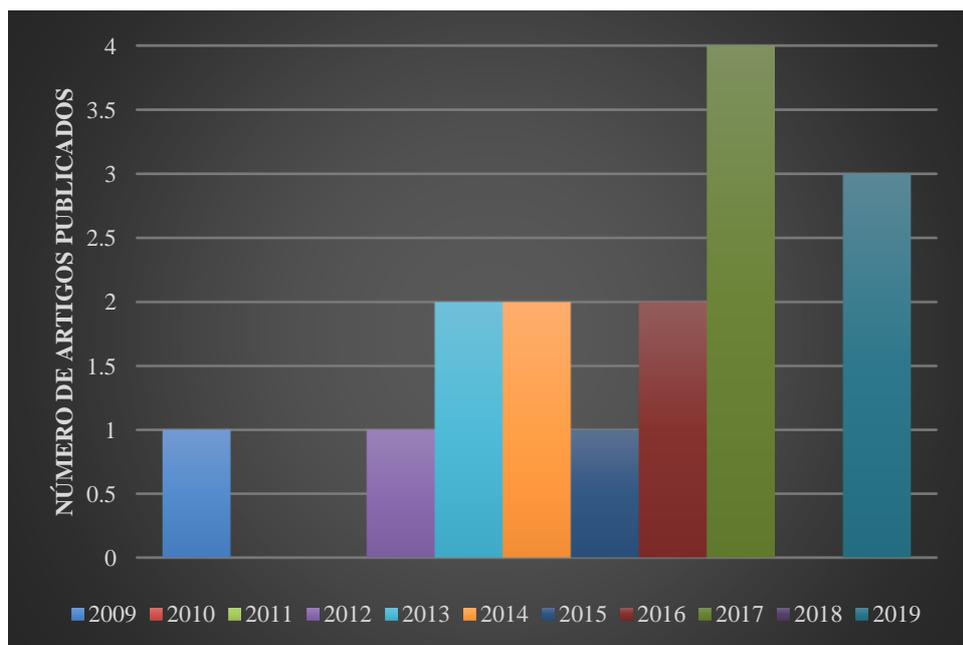


Figura 4 - Número de publicações que tratam somente da síntese, por sol-gel, de TiO_2/ZnO nos últimos anos.

A fim de ampliar o alcance da busca acima, também foram consultados dados do portal de *periódicos da CAPES*². Neste caso, o objetivo foi de verificar a questão da originalidade do estudo proposto nesta tese. Assim, a procura combinada entre os termos “synthesis”, “sol gel”, “starch” e “ZnO”, não revelou literatura compatível com a busca. Por outro lado, quando o termo “ZnO” foi substituído por “TiO₂”, e mantendo-se os demais, o resultado da busca coincidiu com apenas 1 (um) artigo [29]. Neste trabalho, os autores propõem a utilização de amido como quelante na síntese das nanopartículas de TiO₂, no entanto, não descrevem a fonte botânica de origem deste composto orgânico. Além disso, a metodologia adota por eles não corresponde a mesma utilizada aqui nesta tese.

Diante desta consulta a literatura, foi possível observar que o processo sol-gel sofreu diversas modificações na rota original ao longo do tempo, como podemos encontrar na pesquisa de *Khorsand et al* [13], onde foi sintetizado óxido de zinco nanométrico (28 nm -51 nm) utilizando nitrato de zinco e amido (100% amilose) de grau analítico (Sigma Aldrich) como agente quelante. Outra rota sol-gel modificada foi apresentada por *Ferreira e colaboradores* [30] em que céria (CeO₂) nanométrica (8.1 nm – 12 nm) foi sintetizada por meio da combinação entre nitrato de cério hexa-hidratado e amido de mandioca (tapioca), cuja função na reação se

² Disponível em: < <https://www.periodicos.capes.gov.br/> > Acesso em Julho de 2020.

deu de forma semelhante ao amido PA (Sigma Aldrich) usado na pesquisa de *Khorsand et al.* Diante disto, *Ferreira et al* [30] demonstraram que a tapioca se apresenta como um bom quelante para uma síntese sol-gel de CeO_2 . Além disso, o custo médio da tapioca, por grama, é de aproximadamente R\$ 0,02/g³, podendo chegar a preços menores em locais no Brasil onde a produção é mais concentrada como na região Norte, por exemplo [31]. Quando comparamos o custo ao amido de grau analítico, comercializado pela empresa Sigma Aldrich⁴, nos deparamos com um preço médio de R\$ 2,00/g, o que corresponde acerca de 100 vezes mais caro que a tapioca. Portanto, o apelo para redução de custos numa síntese de óxidos metálicos, por meio da rota sol-gel modificada com amido de mandioca, fica evidente e merece atenção pela comunidade científica, pois o que torna este amido com baixo custo é o fato de o mesmo ser um biopolímero natural, renovável e abundante [32], [33], o que também contribui para uma perspectiva de sustentabilidade ambiental.

Diante disto, formulou-se a ideia central do presente trabalho onde a hipótese que permeou foi da possibilidade de obtenção de nanoestruturas do sistema ZnO-TiO_2 , empregando-se uma rota sol-gel modificada por amido de mandioca, bem como a discussão das respectivas propriedades morfológicas e fotofísicas. Portanto, esta é a questão que o trabalho buscou apresentar e contribuir com o estado da arte, já que não há relatos na literatura da síntese deste sistema (ZnO-TiO_2) pelo método aqui proposto.

³ Na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul - Brasil.

⁴ Consultado o termo “starch” em www.sigmaldrich.com. Acesso Julho de 2020

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Sintetizar nanoestruturas de ZnO, TiO₂ e da combinação ZnO-TiO₂, em diferentes composições e temperaturas de tratamento térmico, com emprego de uma rota sol-gel modificada por amido de mandioca.

2.2. ESPECÍFICOS

- ✓ Verificar de que maneira a presença de tapioca no meio reacional influencia a obtenção de nanopartículas de ZnO e TiO₂ evidenciando o provável mecanismo de reação da síntese;
- ✓ Avaliar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades morfológicas e fotofísicas do ZnO sintetizado pelo método sol-gel assistido por amido de mandioca;
- ✓ Estudar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades morfológicas e fotofísicas do TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel assistido por amido de mandioca;
- ✓ Obter diferentes composições do sistema ZnO-TiO₂ sintetizados pelo método sol-gel assistido por amido de mandioca, bem como estudar suas propriedades morfológicas e fotofísicas;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. AMIDO DE MANDIOCA (TAPIOCA)

Embora a mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) tenha suas origens na América do Sul [34], atualmente a Nigéria lidera o mercado de produção desta espécie vegetal, abraçando cerca de 20% da produção mundial, de modo que o Brasil aparece em 5º lugar sendo responsável por 6%, segundo dados estatísticos de 2017 da Organização das Nações Unidas para Alimentação e a Agricultura (FAO)⁵. De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola feito pelo IBGE⁶, a maior produção de mandioca no Brasil, contabilizada pela safra 2018, está concentrada na região Norte (33%), seguida pelo Nordeste com 26% e pelo Sul com 25%, enquanto Sudeste e Centro-Oeste produzem, respectivamente, 10% e 6%. No âmbito da região Norte, o estado do Pará lidera a produção com cerca de 58%, seguido de Amazonas (13%), Acre (10%), Rondônia (10%), Tocantins (4%), Roraima (3%) e Amapá (2%).

A raiz desta planta é constituída basicamente de amido, chamado no Brasil de tapioca, que é um polissacarídeo natural, e os grânulos são formados por dois polímeros de estrutura diferentes – amilose e amilopectina [32], [35], [36]. O teor de amilose e amilopectina varia de acordo com a espécie botânica de onde se extraiu o amido, sendo que o estudo de Sanchez et al [37] demonstrou que o amido de mandioca apresenta cerca de 15,2 a 26,6% de amilose, compreendendo em média $20,7\% \pm 1,61$. A proporção amilose/amilopectina afeta as propriedades físico-químicas e, portanto, exerce influência na aplicação a que se deseja empregar este biopolímero [32]–[34], [36], [38]. Logo, pelo fato de ser um polímero natural biodegradável, renovável, de baixo custo e abundante [32], [33], recebe atenção não apenas por parte da indústria alimentícia, mas também em outras áreas, como na fabricação de biofilmes [38], [39] e utilização como quelante na síntese de nanopartículas de óxidos metálicos [30]. É no contexto desta última aplicação apresentada que este trabalho se insere, considerando os aspectos de baixo de custo que o procedimento de síntese se apoia, bem como a abundância observada da tapioca no cenário nacional.

⁵ Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>> Acesso em Janeiro de 2019

⁶ Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>> Acesso em Janeiro de 2019

3.2. ÓXIDOS DE TITÂNIO (TiO₂) E DE ZINCO (ZnO)

Óxidos de zinco e titânio são alguns dos materiais cerâmicos cuja gama de aplicações destes compostos é grande como, por exemplo, em células solares [21], [40]–[42], atividade fotocatalítica [22], [43]–[47], sensor de gás [48]–[50], antibactericida [46], [51]–[53] e dielétrico [54]–[56]. Além disso, apresentam qualidades de não toxicidade e baixo custo de processamento [57], [58].

As formas alotrópicas mais usuais e conhecidas do TiO₂ são: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica) [58], como apresentado na Figura 5. A fase rutilo é estável termodinamicamente em condição ambiente, já as fases anatásio e broquita são metaestáveis e, por isso, podem converter-se irreversivelmente em rutilo ao serem submetidas a determinadas temperaturas. A fase broquita é difícil de ser sintetizar e, portanto, não há um consenso em relação a suas propriedades na literatura [58]–[60].

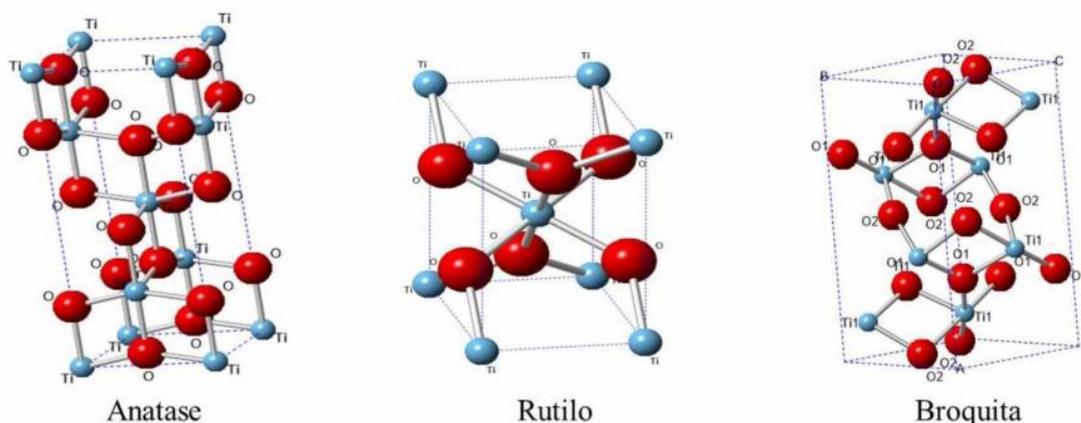


Figura 5 - Estruturas de dióxido de titânio. Fonte: Referência [61].

Conforme mencionado acima, broquita e anatásio podem ser convertidas total ou parcialmente em rutilo, porém o inverso não é possível. Esta mudança de fase é conseguida por tratamentos térmicos e/ou por influência do método de síntese [1], [2], [14], [44], [62]. Por exemplo, o trabalho de *Yuenyongsuwan et al* [1] abordou a influência de dois métodos de síntese (emulsão e hidrotermal) e da presença do surfactante no meio reacional na formação de fases do TiO₂ calcinado a 550°C/5,5h. A Figura 6 demonstra os resultados desta pesquisa onde podemos observar que na síntese pelo método hidrotermal, independentemente do tipo de surfactante usado, a fase anatásio constitui 100% do dióxido de titânio obtido. Por outro lado, notou-se que o método de emulsão, quando variado o tipo de surfactante, apresentou

composições diferentes de anatásio/rutilo no TiO_2 . Os autores também investigaram a influência das condições de síntese com relação a atividade fotocatalítica dos materiais na degradação do azul de metileno. Foi demonstrado (Figura 7) que o TiO_2 sintetizado pelo método hidrotermal, usando o surfactante SDS (Dodecil Sulfato de Sódio), apresentou maior atividade na degradação do corante (96,2%). Esta observação é interessante porque mostra que uma alteração nos parâmetros do processamento pode alterar as características do material investigado.

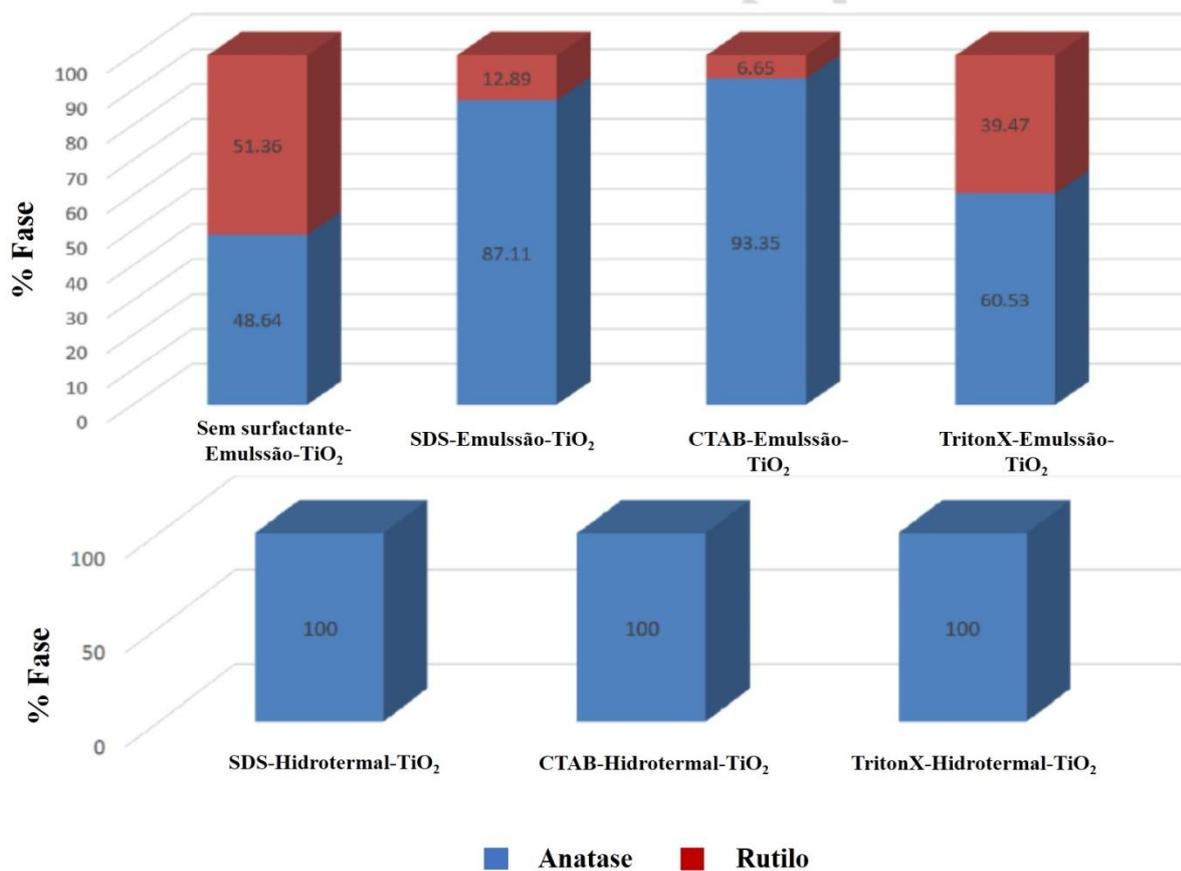


Figura 6 - Influência do método de síntese e do surfactante na composição das fases de TiO_2 . Fonte: Referência [1].

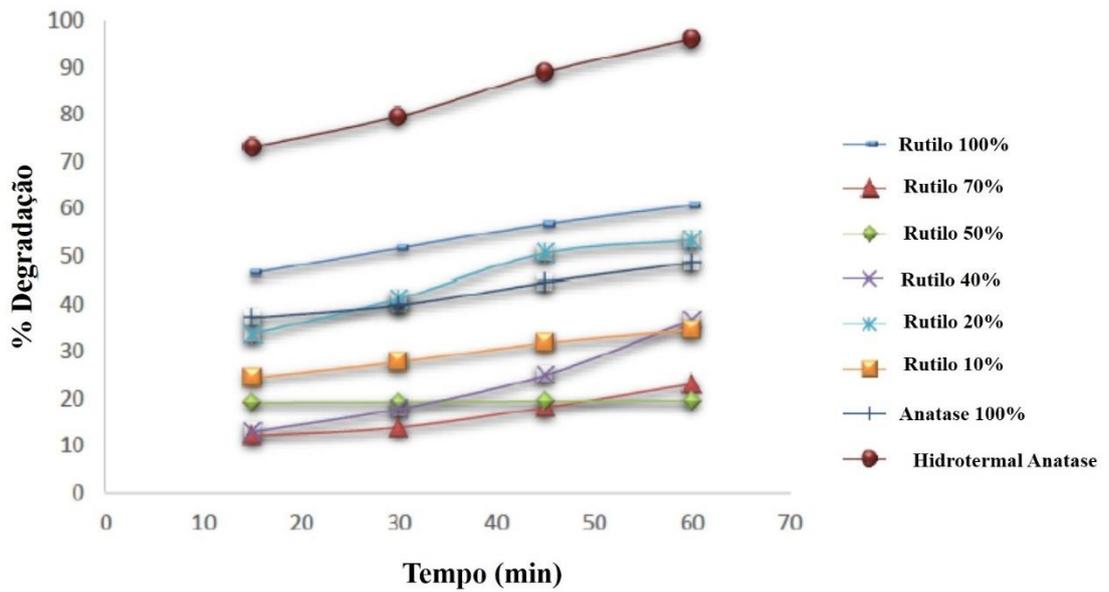


Figura 7 - Degradação do azul de metileno do TiO_2 produzido sob diversas condições de síntese e diferente composições de fases. Fonte: Referência [1].

O ZnO cristaliza-se na estrutura tipo Wurtzita (Figura 8) com simetria hexagonal a qual é termodinamicamente estável nas condições normais de temperatura e pressão e na natureza o encontramos na fase mineralógica zincita [26], [63]. O baixo custo e a facilidade de preparo em larga escala chama atenção para uso deste material nas aplicações como já citado acima, além disso ele não sofre transição de fase e é possível obtê-lo nas mais variadas morfologias [64], [65], em escala nanométrica ou não. É comum apresentar morfologia hexagonal para os mais diversos métodos de síntese, como combustão [66], sol-gel [13], hidrotermal [65], etc. Entretanto, pelo fato de apresentar direções de crescimento rápido, por exemplo, a direção [0001] que sofre influência das condições de síntese, outras morfologias podem ser obtidas e conseqüentemente podem haver diferenças nas propriedades físico-químicas do ZnO [26], [67], [68].

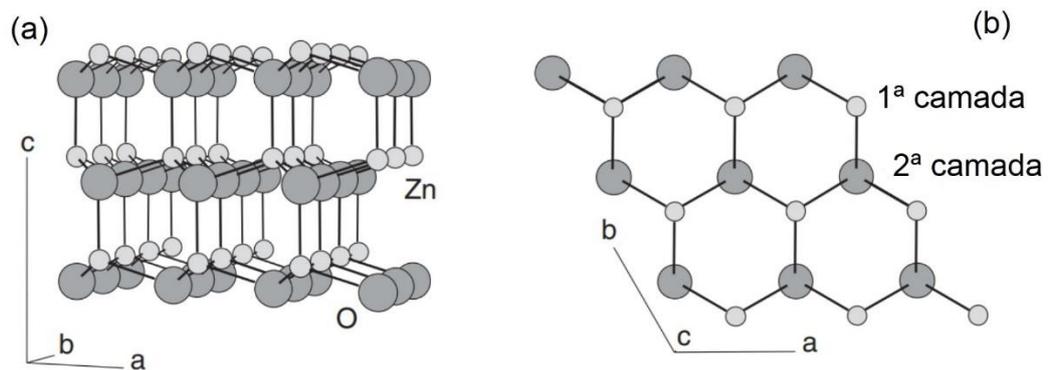


Figura 8 - Estrutura cristalina do ZnO. (a) visualização perpendicular ao eixo c, onde plano superior é terminado em zinco (0001) e o plano inferior é terminado em oxigênio (000 $\bar{1}$). (b) observação do eixo c no plano terminado em zinco (0001). Fonte: Adaptada da Referência [69].

Tanto o óxido de titânio quanto o óxido de zinco são semicondutores de largo *band gap*, com valores que vão de 3,0 a 3,2 eV para TiO₂ e 3,37 eV para ZnO [57], [58], [70], e isto confere a eles uma condição de bons absorvedores de radiação UV [71], [72]. Comumente, a caracterização fotofísica desses óxidos é feita por Espectroscopia de Reflectância Difusa na região UV-Visível (DRUV), para qual se utiliza na determinação da energia de banda proibida (*band gap*) [2], [13], [73], [74], sendo que a medida desta propriedade constitui peça fundamental no entendimento do comportamento eletrônico desses materiais semicondutores. Baseado nas medidas experimentais de DRUV, pode-se calcular o coeficiente de absorção (α), com base na teoria de *Kubelka-Munk* [75], como apresentado nas Equações 1 e 2, onde R' é obtido a partir dos valores (R) que se tem nas medidas de reflectância difusa [76]. Após o cálculo de α , o *band gap* é estimado a partir da extrapolação na região linear do gráfico $(\alpha E)^{1/m}$ vs. E , conhecido como Tauc, em que E é energia do fóton absorvido, em elétron-volts (eV), e o índice m assume o valor 2 ou $\frac{1}{2}$, respectivamente, para uma transição eletrônica indireta ou direta [77], [78].

$$\alpha = \frac{(1-R')^2}{2R'} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$R' = \frac{R}{100} \quad \text{Eq. (2)}$$

No estudo de *Singh e colaboradores* [73] a espectroscopia de reflectância difusa foi utilizada para demonstrar a diminuição no *band gap* de um TiO₂ em relação a presença das

fases anatásio e rutilo, bem como no aumento do tamanho de partícula provocado pelo tratamento térmico de 400, 600 e 900°C. A Figura 9 (a)-(d), mostra os resultados obtidos nesta pesquisa, de onde podemos observar um deslocamento para bandas do vermelho (batocrômico) tanto no espectro de reflectância quanto no de absorbância (9 a e b) devido ao aumento da temperatura de calcinação.

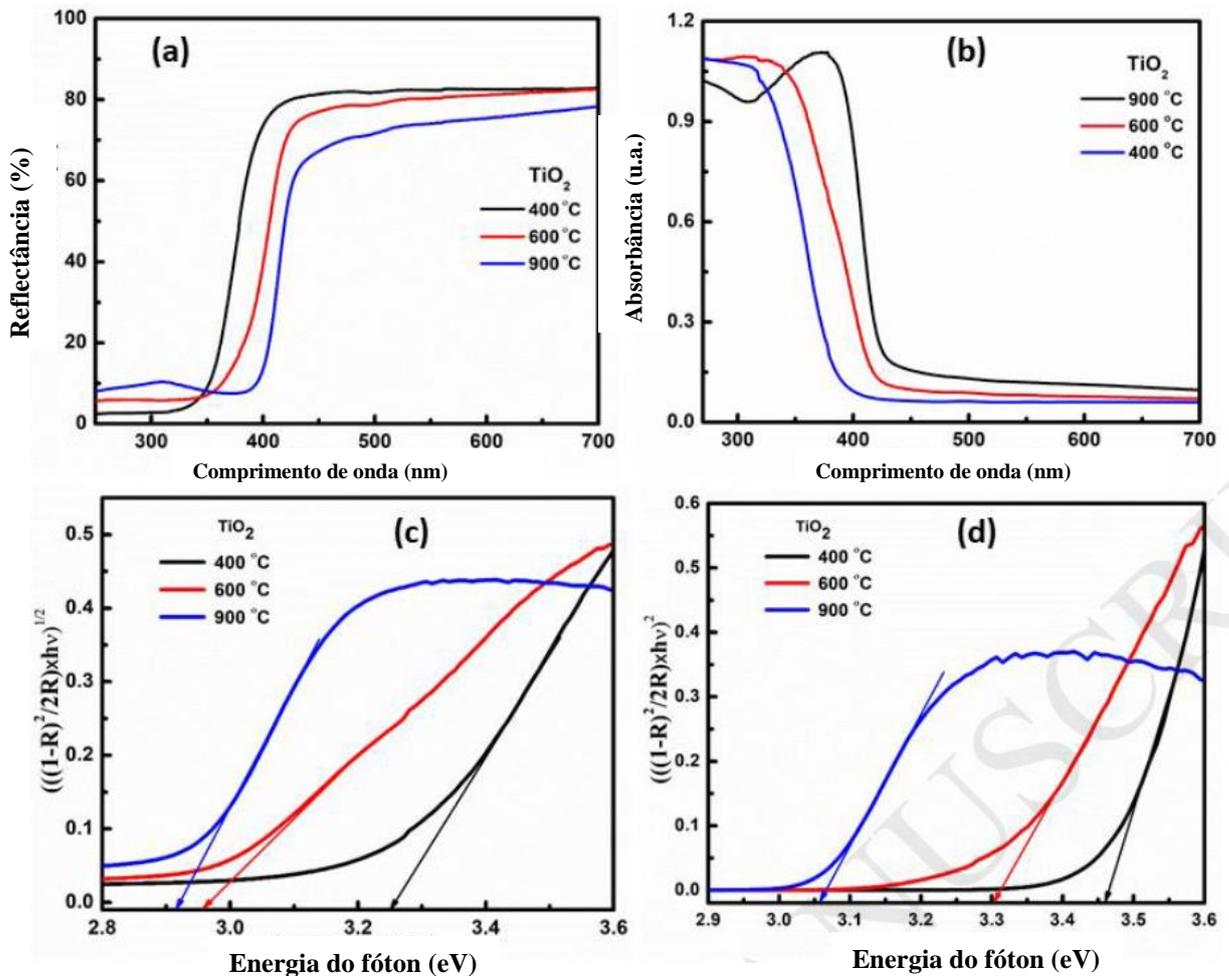


Figura 9 – Caracterização óptica de TiO₂ sintetizado por sol-gel: Espectro de Reflectância Difusa (a); Absorbância (b); Gráfico de Tauc para obtenção de gap indireto (c) e gap direto (d). Fonte: Adaptada da referência [73].

A fotoluminescência também compreende característica de interesse para esses materiais semicondutores [64], [73]. Quando o material é submetido a uma excitação luminosa suficiente para promover uma transição eletrônica, alguns fenômenos podem ser observados através do espectro de emissão fotoluminescente (PL). Dependendo das condições experimentais, pode ser obtido uma banda de emissão na região do ultravioleta (UV) chamada

de *near band edge* (NBE), ou banda próxima da borda em tradução livre, comumente atribuída à recombinação do par elétron-buraco (éxciton) e uma ou mais emissões na região do visível (Vis) a qual relacionam-se aos defeitos intrínsecos ou extrínsecos do material [64], [79]. Conforme lembra *Liqiang et al* [80], se o semiconductor é excitado, por exemplo, com energia maior do que seu *band gap*, podem ocorrer primeiramente transições não-radiativas do elétron fotogerado do fundo da banda de condução para sub-estados dentro da banda proibida e em seguida devem ocorrer transições radiativas desses sub-estados para o topo da banda de valência. Neste caso, a energia liberada na transição radiativa do sub-estado para banda de valência é menor do que a energia de *band gap* e, com isso, verifica-se no espectro de PL o sinal na região do visível atribuído aos defeitos (intrínsecos ou extrínsecos) do material em investigação. Além disso, esses autores [80] fazem questão de mencionar que o tamanho de partícula, bem como espécies dopantes, representam fatores que afetam o espectro de PL e, portanto, tem fortes influências nas propriedades eletrônicas dos semicondutores.

O trabalho de *Yu et al* [81] mostra um exemplo de como a dopagem pode afetar o espectro de PL. Eles doparam nanofios de ZnO com cádmio (Cd) e a emissão no visível para esta amostra foi maior do que em nanfios sem dopagem (Figura 15). Segundo os autores, a alta intensidade de PL no visível para o ZnO dopado se deu em razão de maior concentração de vacâncias de oxigênio e, em detrimento disso, o pico NBE da amostra dopada é menos intenso se comparado ao ZnO sem dopagem por Cd.

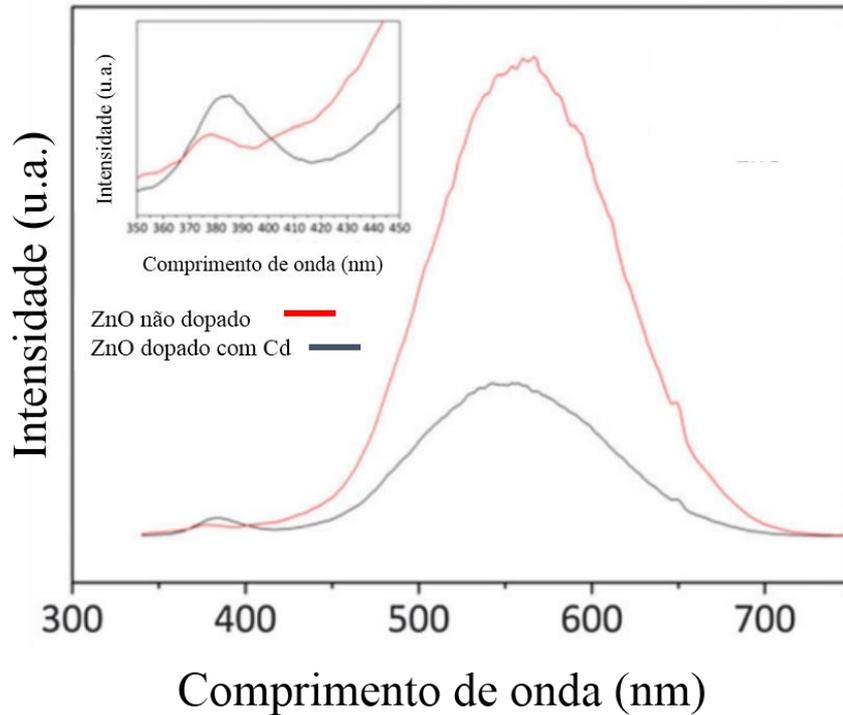


Figura 10 - Espectro de PL de nanofios de ZnO dopado (linha vermelha) e não dopado (linha azul). Adaptado da referência [81].

Importante ressaltar que nem sempre o favorecimento de defeitos pode implicar em propriedades fotoluminescentes que contribuam para aplicações onde a separação dos portadores de carga seja desejável. Conforme relata *Yang e seus colaboradores* [82], determinada quantidade de dopante, pode favorecer a geração de defeitos nativos que atuam como armadilhas e, por conseguinte, diminuem a taxa de recombinação do par elétron-buraco. Por outro lado, quando há excesso de dopante, um efeito inverso tende a ocorrer e, portanto, a dopagem deve favorecer a recombinação do par elétron-buraco. Assim, é possível ocorrerem estados de defeitos que funcionam como centro de recombinação do par elétron-buraco e, portanto, afetando a resposta em aplicações que dependem de maior separação desses portadores de carga [83]. Além de dopagem, aspectos morfológicos também implicam nas propriedades fotofísicas de semicondutores como ZnO e TiO₂. Por exemplo, *Bhardwaj e seus colaboradores* [67] abordaram as propriedades microestruturais e eletrônicas de ZnO sintetizado em dois métodos diferentes, sol-gel e hidrotermal. A partir das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 11) eles observaram que o óxido de zinco sintetizado via rota sol-gel (R1) demonstrou morfologia esférica em seus aglomerados e, quando sintetizado por hidrotermal (R2), houve um crescimento na direção [0001] o que formou

estruturas chamadas por eles de “microflores”, além de algumas partículas com morfologia hexagonal. Esta diferença na morfologia trouxe como consequência uma alteração no *band gap* deste ZnO, sendo de 3,21 eV e 3,17 eV, respectivamente, para R1 e R2.

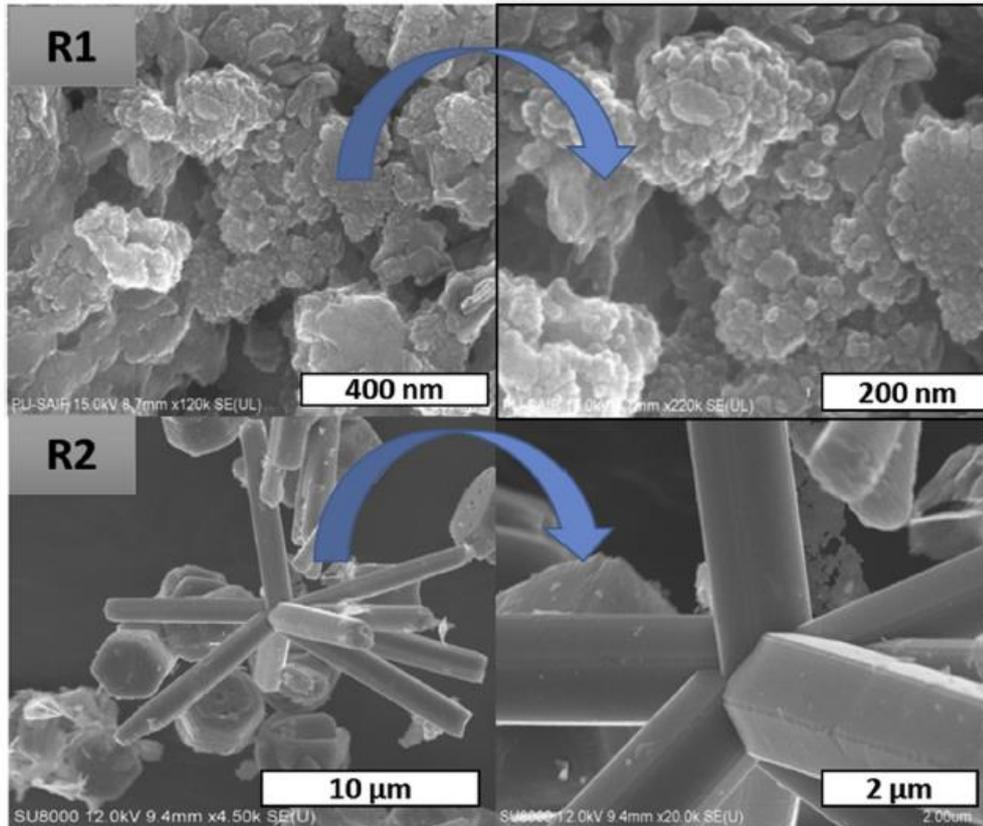


Figura 11 - Diferenças na morfologia de um ZnO sintetizado por uma rota sol-gel (R1) e hidrotermal (R2). Fonte: Referência [67].

Como demonstrado tanto para TiO_2 quanto para o ZnO, a relação das propriedades com o método de síntese é indissociável. Neste sentido, é mostrado nas Tabelas 1 e 2 algumas propriedades destes materiais em relação a diversos métodos de síntese sob as mais variadas condições de processamento, a fim de se apontar o que vem sendo obtido pela literatura diante deste contexto. Sobre isto, a maioria das publicações reportam um ZnO nanométrico cujo *band gap* não supera o valor de 3,4 eV e admite emissão no ultravioleta (UV) – atribuída a NBE, e bandas de emissões no visível nas faixas do violeta azul e verde.

Tabela 1 - Algumas publicações referentes a síntese de ZnO por diferentes métodos e propriedades morfológicas e fotofísicas obtidas pelas respectivas referências.

Ref.	Material	Método de síntese	Tratamento térmico	Tamanho de partícula	Band gap		Bandas de Emissões na Fotoluminescência	Sugestão de aplicação
					direto	indireto		
[6]	ZnO	Hidrotermal	500°C/5min	-	3,98-3,69 eV	-	-	Antibacteriano
[7]	ZnO	Pechini	550°C/30min	20 nm (DRX)	3,24 eV	-	-	-
[13]	ZnO	Sol-gel	400-600°C/8h	27-50 nm (MET)	3,21-3,28 eV	-	-	-
[20]	ZnO	Sol-gel	500°C/1.5h	23,5 nm (DRX)	3,28-3,02 eV	-	UV, violeta, azul e verde	-
[64]	ZnO	Evaporação térmica adaptada	900°C/15min	51 nm (DRX)	3,25 eV	-	UV e azul	Atividade fotocatalítica
[84]	ZnO	Precipitação	750°C/1h	21-72 nm (MET)	-	-	-	-
[85]	ZnO	Processo mecano-químico	600°C/1h	20-50 nm (MET)	3,37 eV	-	UV, azul e verde	-
[86]	ZnO	Hidrotermal	500-900°C/1h	21 nm (DRX)	3,14 eV	-	azul e verde	-
[87]	ZnO	Combustão	1000°C/4h	53 nm (DRX)	3,36 eV	-	UV, violeta, azul e verde	-
[88]	ZnO	Combustão	500°C/5h	33 nm (DRX)	2,70 eV	-	UV e verde	Atividade fotocatalítica e antibacteriano

Tabela 2 - Algumas publicações referentes a síntese de TiO₂ por diferentes métodos e propriedades morfológicas e fotofísicas obtidas pelas respectivas referências

Ref.	Material	Método de síntese	Tratamento térmico	Tamanho de partícula	Band gap		Bandas de Emissões na Fotoluminescência	Sugestão de aplicação
					direto	indireto		
[2]	TiO ₂	Sol-gel	500-750°C/3h	21-101 nm (DRX)	-	3,38-2,97 eV	-	Atividade fotocatalítica
		Hidrotermal	150-750°C/3h	6-142 nm (DRX)	-	3,26-3,14 eV	-	
[3]	TiO ₂	Processo assistido por micro-ondas	550°C/5h	320-380 nm (MEV)	-	3,26-3,05 eV	-	DSSCs de pontos quânticos
[9]	TiO ₂	Precipitação	600/2h	21,61 nm (DRX)	3,20 eV	-	-	-
[21]	TiO ₂	Sol-gel	450°C/20min	15-20 nm (MET)	-	3,36 eV	-	DSSCs
[73]	TiO ₂	Sol-gel	400-900°C	21-54 nm (DRX)	3,46-3,05 eV	3,21-2,90 eV	UV	Atividade fotocatalítica
[89]	TiO ₂	Pechini	400°C/1h	22-23 nm (DRX)	2,98-3,00 eV	-	-	-
[90]	TiO ₂	Precipitação	300-600°C/2h	2,5-9,2 nm (DRX)	4,67-4,43 eV	3,51-3,21 eV	UV e azul	-
[91]	TiO ₂	Combustão	450°C/4h	10,43 nm (DRX)	3,34 eV	-	-	Eletrocatalise

3.3. SISTEMA ZnO/TiO₂

O composto resultante do sistema ZnO-TiO₂, assim, como os materiais individuais, apresenta diversas aplicações, tais como em células solares [19], [24], [92]–[94], atividade fotocatalítica [95]–[98], sensor de gás [99], [100] e dielétricos [101]–[106]. Atualmente a síntese desse sistema é bem conhecida e pode resultar na presença de uma ou mesmo as três das seguintes fases: Zn₂TiO₄ (espinélio invertido cúbico), ZnTiO₃ (romboédrico) e Zn₃Ti₂O₈ (cúbico) – além de fases de TiO₂ e/ou ZnO, de acordo com o método empregado [23], [99], [107]. Há relatos, conforme *Dulin e Rase* [108], de estudos deste sistema já em 1888, no entanto, foram estes autores que introduziram pela primeira vez, na década de 1960, um diagrama de fases demonstrando a proporção e a temperatura em que podemos obter os componentes Zn₂TiO₄ e ZnTiO₃ estáveis. Avançando um pouco a linha do tempo, na década de 1996, *Yang e Swisher* [109] propuseram um novo diagrama de fases deste sistema, para o qual mostraram que a fase Zn₂Ti₃O₈, em certas proporções de ZnO/TiO₂, é estável até 800°C; algo que não estava presente na proposta de *Dulin e Rase*, conforme podemos observar na Figura 12 (a) e (b). Desta forma, o diagrama de fases elaborado por *Yang e Swisher*, Figura 12 (b), é o que se utiliza atualmente como referência na predição de fases do sistema ZnO-TiO₂, quando o processo de síntese envolve reação em estado sólido. Entretanto, para outras rotas de síntese é possível a obtenção de fases do sistema diferentes do diagrama de *Yang e Swisher* como no método usado por *Wang et al* [110], onde sintetizaram apenas a fase ZnTiO₃ a 600°C numa proporção molar 1:1 (Zn:Ti). Como podemos observar no diagrama de *Yang e Swisher*, Figura 12 (b), a síntese via estado sólido prevê, para esta proporção molar e temperatura, o surgimento das fases ZnTiO₃ e Zn₂Ti₃O₈. Outra evidência, de que o método de síntese influencia nas fases obtidas no sistema ZnO-TiO₂, pode ser encontrada em trabalho recente de Menon e colaboradores [111] onde observam-se as fases ZnTiO₃, Zn₂TiO₄, ZnO e TiO₂ numa proporção molar 1:1 (Zn:Ti) na temperatura de calcinação de 600°C. Portanto, fica claro que o método de síntese determina a presença de fases deste sistema e, de acordo com *Georgakopoulos et al* [112], as propriedades físico-químicas também são afetadas pela rota escolhida. A Tabela 3 aponta algumas pesquisas relacionadas a síntese do sistema ZnO-TiO₂ por diversos métodos, com intuito de demonstrar o que se tem obtido pela literatura em relação às propriedades morfológicas e fotofísicas de tais materiais. O que se tem notado é que a composição 1:1 entre ZnO e TiO₂ apresenta a maior concentração de estudos, inclusive por vários métodos de síntese [86], [92], [106], [111], [113]–[115], isto provavelmente está atrelado a ideia de se potencializar as propriedades individuais que cada óxido apresenta. Além disso, o método sol-gel tem sido o

mais usado, possibilitando a obtenção de pós nanométricos após tratamento térmico em temperaturas baixas. Diante disto, este trabalho também fez uso desta composição na síntese sol-gel assistida por amido de mandioca.

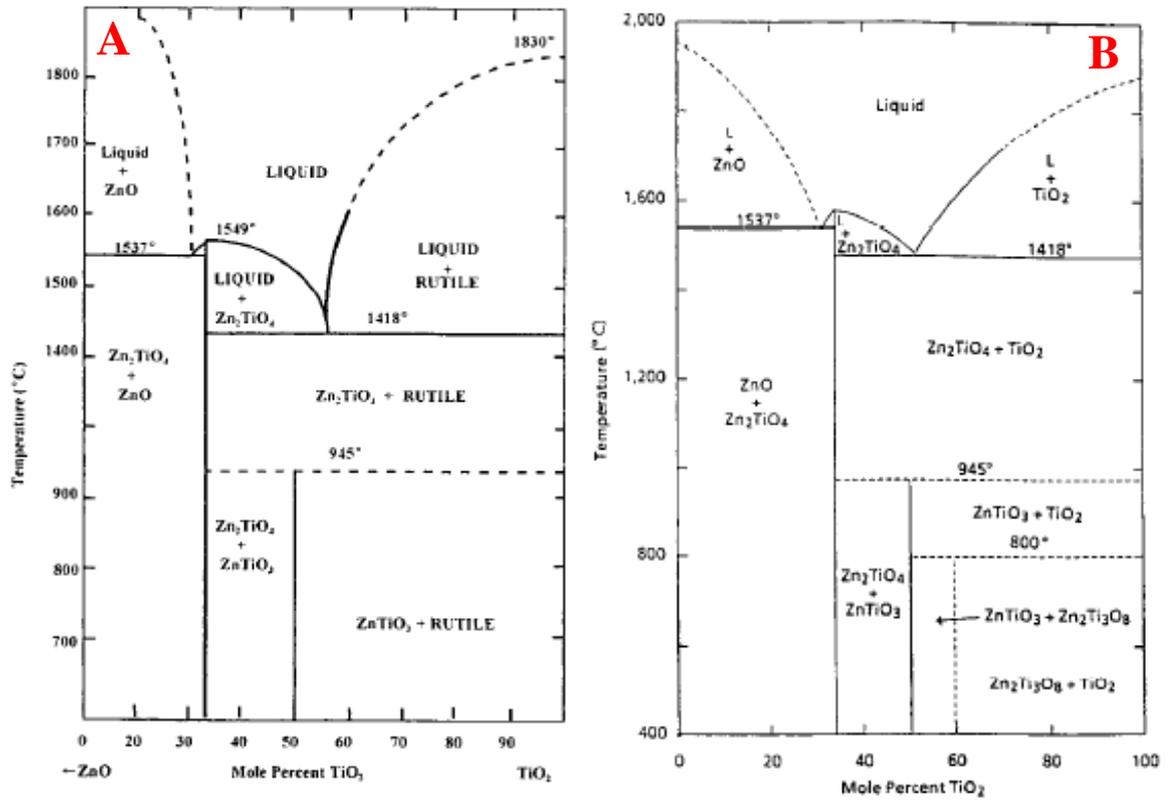


Figura 12 - Diagrama de fases proposto por *Dulin e Rase* (A) [108] e *Yang e Swisher* (B) [109].

Tabela 3 - Algumas publicações referentes a síntese do sistema ZnO-TiO₂ por diferentes métodos e propriedades avaliadas pelas respectivas referências.

Ref.	Composição TiO ₂ :ZnO	Fases obtidas	Método de síntese	Tratamento térmico	Tamanho de partícula	Band gap	
						direto	indireto
[23]	4:1 4:2 4:3 1:4 2:4 3:4	ZnO, TiO ₂ , ZnTiO ₃ , Zn ₂ TiO ₄ e Zn ₂ Ti ₃ O ₈	Sol-gel	400- 1000°C/2h	-	-	-
[92]	1:1	ZnTiO ₃ , Zn ₂ TiO ₄ e Zn ₂ Ti ₃ O ₈	Sol-gel	750-900°C/4h	-	3,59 eV	2,9 eV
[97]	1:1	ZnTiO ₃	Hidrotermal	700°C/3h	-	2,99 eV	-
[98]	90%TiO ₂ :ZnO10%	TiO ₂ , ZnO e ZnTiO ₃	Impregnação	600°C/1h	22-30 nm (DRX)	3,5 eV	-
[99]	1:1	TiO ₂ , ZnTiO ₃ , ZnO	Processo físico- químico	450°C/3h	19 nm (DRX)	4,10 eV	-
[110]	1:1	ZnTiO ₃	Sol-gel	600°C/1h	8-10 nm (DRX)	-	-
[111]	1:0.1 1:0.2 1:0.3 1:0.4 1:0.5 1:1	ZnO, TiO ₂ , ZnTiO ₃ e Zn ₂ Ti ₃ O ₈	Sol-gel	600°C/1h	5-55 nm (DRX)	3,1-2,9 eV	-
[113]	1:1	TiO ₂ , ZnTiO ₃ , Zn ₂ TiO ₄ e Zn ₂ Ti ₃ O ₈	Hidrotermal	500- 1000°C/1h	10-60nm (DRX)	-	-

[116]	3%TiO ₂ :ZnO97% 5%TiO ₂ :ZnO95% 7%TiO ₂ :ZnO93%	ZnO, ZnTiO ₃ e Zn ₂ TiO ₄	Estado sólido	900°C/24h	33-69 nm (DRX)	-	-
[117]	0.8:1	Zn ₂ TiO ₄ e ZnO	Sol-gel	600°C/1h	22 nm (DRX)	-	-
[118]	1:3 1:1 3:1	ZnO, TiO ₂ , ZnTiO ₃	Sol-gel	400- 1000°C/1h	2-8 nm (DRX)	-	-

3.4. PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é bastante empregado pela literatura [17]–[25], pois a simplicidade e obtenção de materiais nanométricos em temperaturas mais baixas, quando comparado a outros métodos, constituem fatores decisivos na sua escolha enquanto método de síntese de nanomateriais [11]–[13]. Este processo caracteriza-se basicamente em dois estágios: a preparação de uma dispersão coloidal (*sol*) e a agregação (condensação) deste para formação de um *gel* [26], [27]. Portanto, o processo é de fácil reconhecimento, visto que num dado momento da síntese ocorre a transição do *sol* para o *gel* [119]. De acordo com *Alfaya e Kubota* [119], este método tem duas vias de preparação com base nos precursores, a dos sais inorgânicos (cloretos, nitratos etc.) ou dos alcóxidos. Para *Danks e colaboradores* [120], a utilização deste último tipo de precursor consiste numa das mais tradicionais rotas do processo sol-gel, no entanto, ela apresenta algumas limitações. Entre essas dificuldades destaca-se o fato de que muitos alcóxidos não podem ou são difíceis de serem formados e, portanto, a produção de alguns óxidos metálicos fica comprometida [120]. Diante disto, a rota com emprego de sais inorgânicos passou a ter destaque na literatura, inclusive com diversas modificações [13], [121]–[124]. Neste seguimento do processo, costuma-se utilizar agentes quelantes para satisfazer a etapa de condensação e formação do gel [26], [60], [120]. Após secagem deste gel, sob condições normais de temperatura e pressão, tem-se a formação do xerogel, o qual é submetido a um tratamento térmico para eliminação de água remanescente e demais compostos orgânicos, o que resultará no óxido metálico de interesse [11]. A Figura 13 ilustra as etapas básicas de uma rota sol-gel, conforme discutido acima.

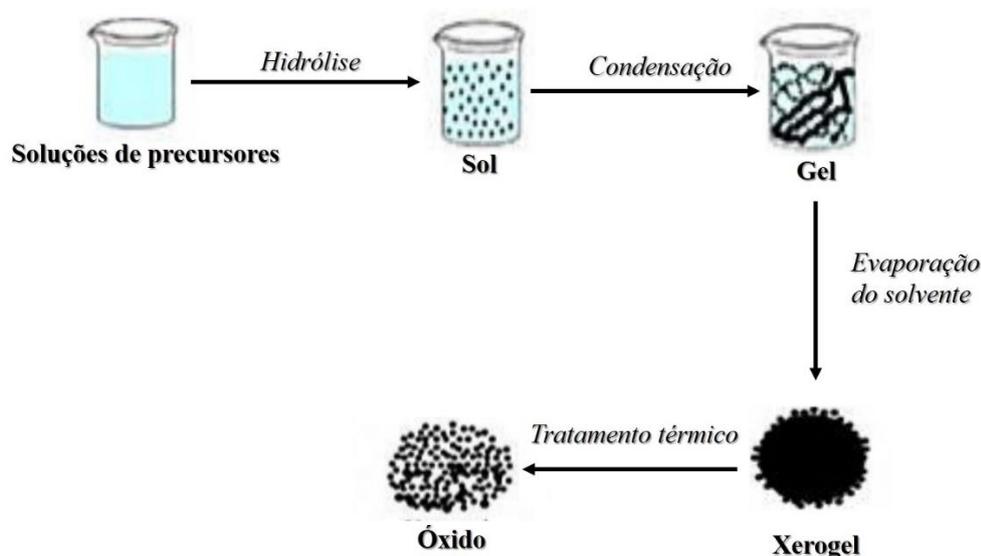


Figura 13 - Etapas de uma rota sol-gel. Adaptado da referência [11].

Conforme mencionado acima, existem algumas variações da síntese via sol-gel, as quais incluem a utilização de agentes quelantes que atuam na captura dos íons metálicos com intuito de controlar o crescimento de estruturas presentes na dispersão coloidal, além de propiciarem sínteses de baixo custo. Por exemplo, a modificação do processo sol-gel a partir da utilização de água de coco, chamado sol-gel proteico, já vem se destacando na literatura há algum tempo [4], [125]–[127]. Recentemente, Gomes e colaboradores [125] relataram o efeito no tamanho de partícula e nas propriedades fotofísicas de nanopartículas de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ preparadas pelo processo proteico, onde foi observado partículas (6-43 nm) com alto grau de cristalinidade e potencial aplicação em biosensores. Em outro estudo recente, Sampaio et al [126], com a utilização do mesmo método proteico, realizaram a caracterização elétrica do Titanato de Bário (BT) e do $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ (BCT), onde obtiveram uma boa densidade relativa (> 90%) para cerâmicas sinterizadas a 1350°C/2h com microestrutura homogênea e tamanho de grão médio de 3,5 μm (BT) e 4 μm (BCT), o que proporcionou uma constante dielétrica relativa de 1200 para BT e 700 para BCT. Também é relatado na literatura a utilização de amido PA na síntese de nanopartículas pela rota sol-gel modificada [13], [128]–[130]. Destaca-se neste contexto o trabalho de Khorsand et al [13], onde conseguiram sintetizar óxido de zinco tendo como agente quelante o amido PA (Sigma Aldrich) – 100% amilose. Estes autores propuseram uma explicação para o mecanismo de reação, conforme se observa na Figura 14. Duas etapas de hidrólise são importantes na reação para formação da suspensão coloidal (sol): a do sal de zinco

e a do amido. Como cadeia do amido foi quebrada na hidrólise com a água, as espécies OH^- atraem os cátions de Zn^{2+} formando a etapa de condensação que finaliza na gelificação do composto. Este material, após seco, é conhecido como xerogel e quando sofre um tratamento térmico propicia a formação do óxido de zinco de acordo com que é ilustrado na Figura 13. Embora a contribuição destes autores para o entendimento deste mecanismo de síntese tenha sido coerente, nenhuma evidência/experimento de que isto de fato ocorre foi mostrado no trabalho publicado por eles. Isto permitiu a exploração deste mecanismo de reação nesta tese, o que constitui aprimoramento do estado da arte sobre a síntese de nanopartículas com emprego de amido como agente quelante.

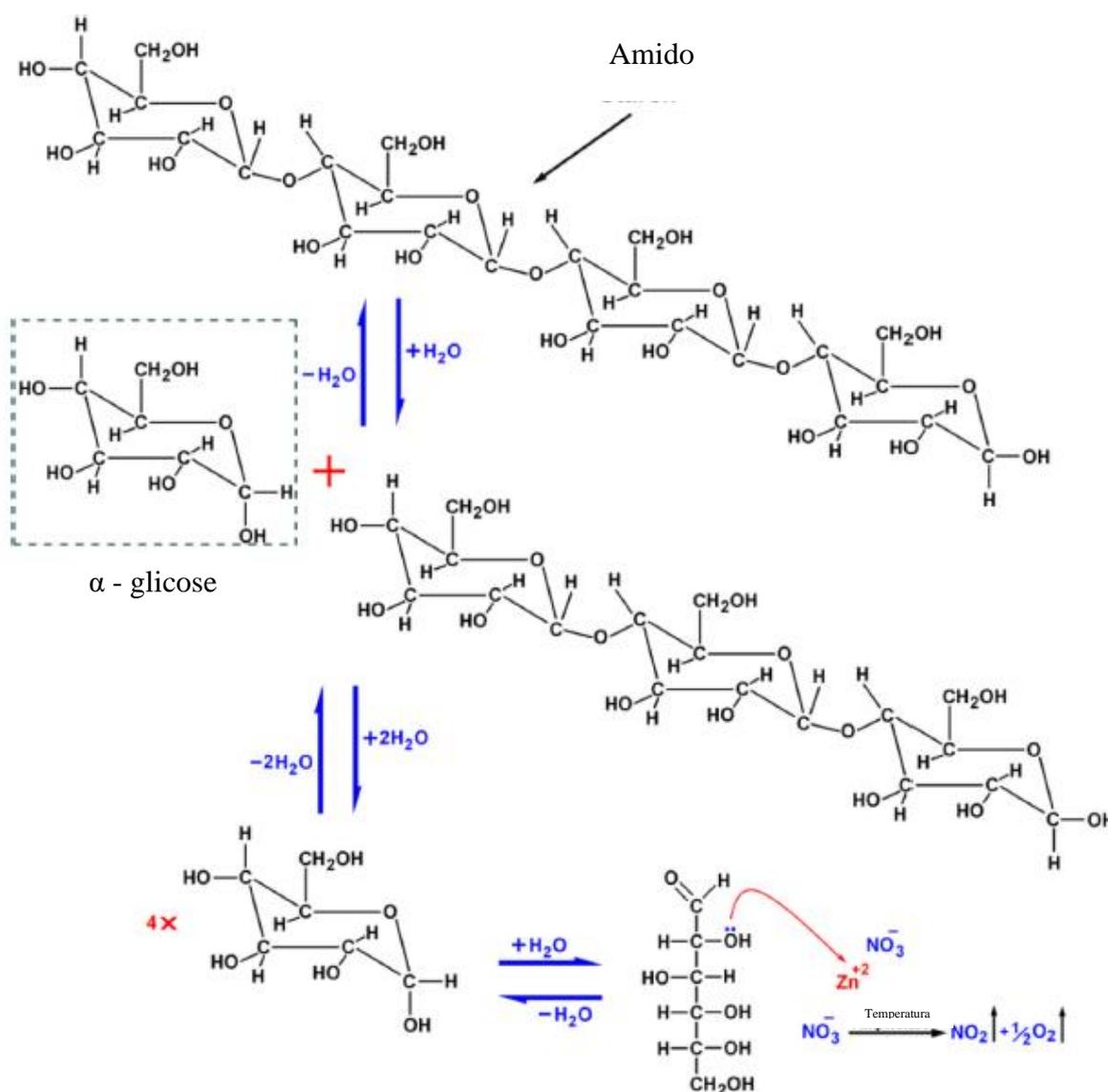


Figura 14 – Mecanismo de reação do amido com o sal de zinco proposto por Khorsand e colaboradores [13].

Em relação aos estudos de síntese de óxidos nanométricos pelo processo sol-gel com emprego de amido de mandioca, estes ainda são escassos na literatura, permitindo-se colocar em evidência o trabalho de Ferreira e colaboradores [30] o qual obteve CeO_2 nanométrico (8,1nm–12nm) com utilização do nitrato de cério hexa-hidratado e tapioca, conferindo uma rota simples e de baixo custo.

Diante do que foi apresentado acima, percebe-se que há uma lacuna na literatura a respeito da síntese de nanoestruturas do sistema ZnO-TiO_2 sintetizadas por um método sol-gel assistido por amido de mandioca. Tão pouco é possível encontrar estudos sobre as propriedades morfológicas e fotofísicas de nanopartículas do sistema ZnO-TiO_2 obtidas pela rota proposta nesta tese. Sendo assim, a execução deste trabalho fomentou o estado da arte quanto a estas investigações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e o procedimento experimental que foi sugerido para obtenção de nanoestruturas de ZnO, TiO₂ e do composto ZnO-TiO₂ variando a proporção de cada óxido de 0 a 100% em massa de precursores.

4.1. MATERIAIS PRECURSORES

Para realização este trabalho foi utilizado como precursor do ZnO o Nitrato de zinco (NZ) hexahidratado, Zn(NO₃)₂.6H₂O, da fabricante Vetec (98%). Para obtenção do TiO₂, foi utilizado Tetra-isopropóxido de titânio (TTIP), C₁₂H₂₈O₄Ti, da fabricante Sigma Aldrich (97%). Como quelante de baixo custo, empregou-se o amido de mandioca (tapioca) da marca Da Terrinha® fabricada no estado de São Paulo e comercializada na região Sul do país.

4.2. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

Neste trabalho foi utilizado o método de síntese sol gel para sintetizar ZnO, TiO₂ e três composições entre eles (1:3, 1:1 e 3:1) cuja proporção se deu em massa dos precursores (Zn:Ti). As quantidades de reagentes utilizadas nesses cinco experimentos constam na Tabela 3.

Para obtenção do ZnO (puro), utilizou-se de 4,8g de NZ em 54 ml de água destilada/deionizada a fim de se ter uma solução na concentração de 0,3M. Em relação a obtenção de TiO₂ (puro), utilizou-se de 5 ml do TTIP sem adição de solvente. A escolha destes 5 ml vem do cálculo feito com base na densidade deste composto (0,96 g/ml) em que se optou por correlacionar este volume a mesma massa (4,8g) usada no precursor do ZnO. Para as composições 1:3, 1:1 e 3:1 (Zn:Ti) entre ZnO e TiO₂, a concentração de 0,3M do NZ foi mantida em todos os experimentos, nesse caso um ajuste no volume do solvente foi necessário para cada valor de massa do sal de zinco, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição dos experimentos em termos de massa dos precursores dos óxidos de zinco e titânio.

Experimento	Massa do precursor de ZnO (g)	Massa do precursor de TiO₂	Proporção em massa dos precursores (Zn:Ti)
ZnO (puro)	4,8	0g	1:0
TiO₂ (puro)	0	4,8g(5ml)	0:1
1:3	1,2	3,6g(3,75ml)	1:3
1:1	2,4	2,4g(2,5ml)	1:1
3:1	3,6	1,2g(1,25ml)	3:1

Na obtenção da combinação 1:3, uma relação (m/m) foi estabelecida, de modo que esteve presente na síntese uma solução a 0,3M de NZ para uma massa de 1,2g, bem como a massa de 3,6g (3,75ml) de TTIP foi usada. Em se tratando da combinação 1:1, a relação (m/m) foi de 2,4g de NZ (0,3M) com 2,4g (2,5ml) de TTIP. E por último, a combinação 3:1 teve como quantidades 3,6g de NZ (0,3M) e 1,2g de TTIP (1,25ml). Em relação a quantidade de tapioca envolvida em cada experimento, esta foi mantida com massa fixa de 5g em 150ml de água destilada/deionizada. Esta proporção Tapioca/água foi estudada e a melhor relação água/amido, com vista a obtenção de nanoestruturas, será apresentada no Capítulo 5.

O processo de síntese das nanopartículas teve como base duas publicações relacionadas ao tema. Com base no trabalho de Ferreira et al [30] utilizou-se o processo de secagem do xerogel em estufa por 24h, o tempo de homogeneização da mistura (amido + precursores dos óxidos) – 1h, e o tipo de amido. A partir do trabalho de Khorsand e seus colaboradores [13], estabeleceu-se a concentração do nitrato de zinco (0,3M), com um ajuste no cálculo para a obtenção de aproximadamente 1.00g de pó. Ainda sobre esta referência, também foi utilizado a temperatura de gelatinização do amido (75°C). Diante da estratégia de combinação destas duas referências, um procedimento de síntese para ZnO, TiO₂ e das composições desses, foi então proposto e utilizado neste trabalho. As etapas experimentais, bem como as caracterizações são ilustradas na Figuras 15.

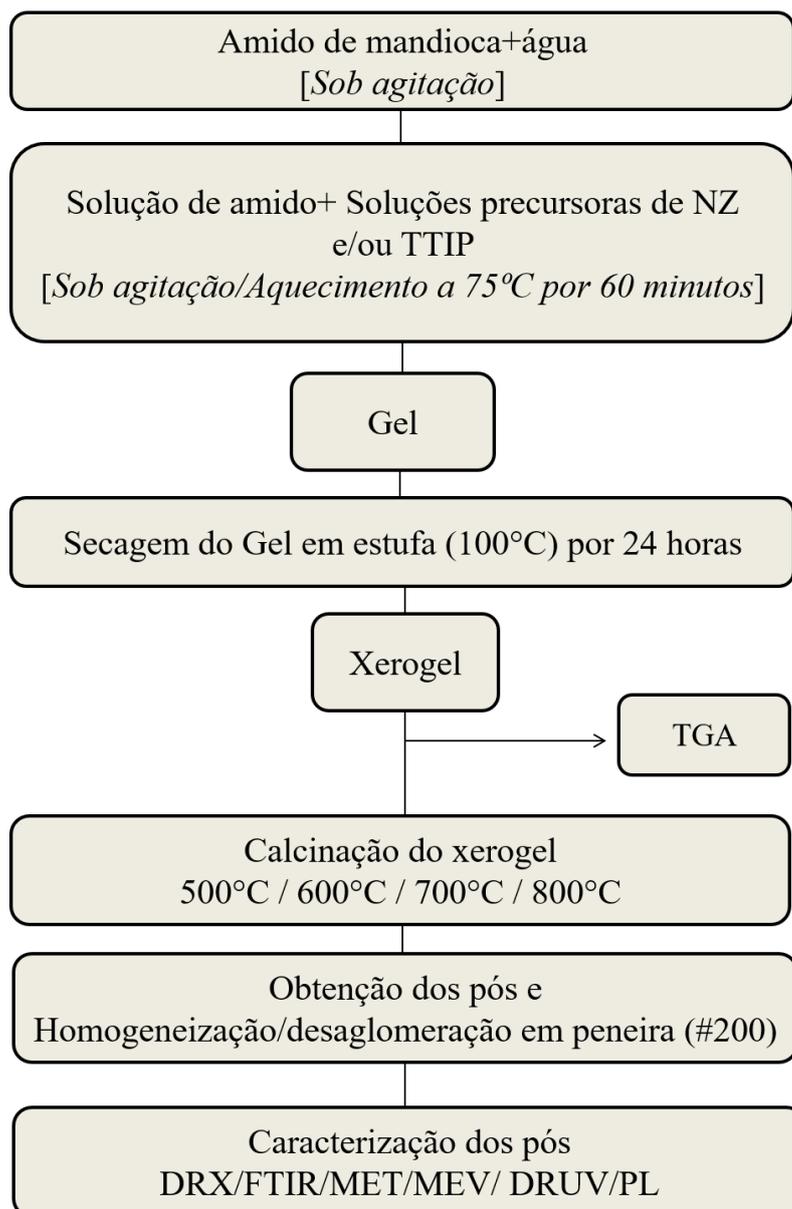


Figura 15 - Fluxograma das etapas experimentais e de caracterização aplicadas neste trabalho.

Inicialmente, 5g de Tapioca+150ml de água destilada/deionizada foram mantidos sob agitação e em temperatura ambiente até obter uma solução homogênea (etapa 1). Sobre a solução de amido, despejou-se lentamente, conforme o experimento conduzido (se óxido puro ou combinado), a (s) solução (ões) precursoras dos óxidos metálicos as quais foram preparadas previamente (etapa 2). Esta mistura final foi mantida sob agitação durante 60 minutos à 75°C para formação do gel (etapa 3) e, após isto, foi levada a secagem em estufa a temperatura de 100°C durante 24h (etapa 4) para formação do xerogel (etapa 5). Para definir a temperatura de calcinação, o xerogel foi submetido a análise termogravimétrica (TGA). Esta análise ajudou a

decidir quatro temperaturas de tratamento térmico para investigação das propriedades morfológicas e fotofísicas dos óxidos de zinco e titânio. Cabe ressaltar que para cada temperatura de tratamento térmico, foi realizada uma síntese do material em questão, ou seja, um mesmo pó não sofreu tratamentos térmicos seguidos. Após a calcinação, os pós foram submetidos ao processo de desaglomeração em peneiras mesh #200 e posterior caracterização conforme item 4.3.

Um estudo da síntese, por meio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foi realizado, entre as etapas de 1 a 5, a fim de verificar a interação dos precursores dos óxidos com a tapioca. Paralelamente, foi realizado um estudo comparativo da síntese dos óxidos com e sem tapioca a fim de verificar a participação deste composto na formação de nanopartículas, de acordo com as etapas de 1 a 9 do fluxograma da Figura 15.

Em relação às composições 1:3, 1:1 e 3:1, os materiais também foram sintetizados conforme os procedimentos adotados nas etapas de 1 a 7 para obtenção dos óxidos puros. No entanto, apenas a temperatura de calcinação de 500°C foi utilizada para realização das caracterizações. Além disso, para estas composições, também não houve comparativo entre uma síntese sem a presença de tapioca.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise ajudou a definir a melhor temperatura de calcinação dos xerogéis obtidos na síntese, bem como ajudou no entendimento do processo de síntese. Neste caso, as amostras foram analisadas em ar sintético (80% de Nitrogênio e 20% de Oxigênio) na taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 100ml/min, partindo da temperatura de 25°C até 1000°C num equipamento SDT Q600 da marca TA Instruments.

4.3.2. Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro da marca Philips, modelo XPERT MPD, com tubo de ânodo fixo de Cu ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA, no intervalo angular de 5° a 75° (2 θ), em passo de 0,05°/1s, utilizando-se fendas de 0,5° e janela de 20 mm. Para análise qualitativa das fases, o software X'pert Highscore da PANalytical foi utilizado. Este mesmo software permitiu obtenção dos parâmetros estruturais de célula unitária e cálculo do tamanho de cristalito com base na equação de Scherrer (Eq. 3).

$$D_{(hkl)} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta} \quad \text{Eq. (3)}$$

Na equação acima, $D_{(hkl)}$ representa o tamanho do cristalito no plano (hkl), λ é o comprimento de onda da radiação usada e $\beta_{(hkl)}$ é a largura à meia altura (FWHM) do pico hkl a qual foi corrigida usando um FWHM do plano (111) de um padrão de silício com elevado grau de pureza e cristalinidade, tendo sido rodada sua análise de DRX nas mesmas condições utilizadas para as amostras deste estudo. Normalmente o plano escolhido para este cálculo é o mais intenso da fase presente na amostra. A largura à meia altura foi obtida diretamente pelo software X'pert Highscore.

Os parâmetros de célula unitária para o ZnO puro foram calculados a partir das Equações 4 e 5 com base na família de planos pertencentes a esta estrutura. Para o TiO₂, também puro, os parâmetros de célula unitária foram calculados a partir da Equação 6 tomando-se por base a família de planos de cada fase. Ainda em relação a obtenção do TiO₂ puro, o percentual de fases anatásio e rutilo, conforme caso, foi obtido por meio das Equações 7 e 8, conforme demonstrado nas referências [105]; [131].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$V_{ZnO} = 0,866. a^2. c \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\%Rutilo = \frac{100}{1 + 0,8 \frac{I_A}{I_R}} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\%Anatase = 100 - \%Rutilo \quad \text{Eq. (8)}$$

4.3.3. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para elucidar o provável mecanismo de reação entre o amido e os cátions precursores dos óxidos, as amostras foram analisadas em dois modos: (i) Reflectância Total Atenuada (ATR) com medidas de 4000 a 650 cm^{-1} e (ii) com amostras prensadas com pastilha de KBr em temperatura ambiente entre a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . No segundo momento, ela complementou as informações obtidos na DRX, a respeito da formação dos óxidos após calcinação e, para isso, utilizou-se o modo com pastilha de KBr conforme mencionado anteriormente. O equipamento usado foi um Espectrômetro Perkin Elmer, modelo FRONTIER-108867.

4.3.4. Reflectância Difusa no UV-Visível (DRUV)

Para a caracterização fotofísica, um Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, usando uma esfera integradora acoplada (ISR-2200), foi usado para realização das análises por Reflectância Difusa no UV-Visível (DRUV), a temperatura de 25°C, em uma faixa espectral de 200-800 nm, com a linha de base obtida usando BaSO_4 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd). Esta técnica permitiu a obtenção dos Espectros de Reflectância Difusa e respectiva Absorbância com os quais foi possível calcular o *band gap* (E_g) de cada amostra, conforme Equações 1 e 2 bem como o descrito na seção 3.2.

4.3.5. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A Espectroscopia de Fluorescência (PL) no estado estacionário foi conduzida em um espectrofluorímetro RF5301 da Shimadzu, em temperatura ambiente. As amostras foram submetidas a energias de excitação de 280 a 340 nm, entretanto, uma boa relação sinal/ruído foi alcançada na excitação de 320 nm e, portanto, este comprimento de onda excitante foi escolhido para as discussões relacionadas aos defeitos pontuais que o método de síntese gerou nas amostras.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia, bem como o tamanho de partícula foi investigado por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para tanto, as amostras foram preparadas dispersando-as (cerca de 20 mg) em álcool isopropílico e submetidas a banho de ultrassom por 30 minutos para posterior deposição nas telas de análise e observação no microscópio Jeol JEM-140 de 120 keV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO

5.1.1. Otimização dos parâmetros de síntese relacionado a proporção amido /água

Tendo em vista estabelecer os parâmetros adequados para a síntese dos pós, foram realizados alguns experimentos, variando a proporção do amido de mandioca e mantendo o volume de água constante (m/V). Para tanto, elaborou-se três composições: 5g/150ml, 10g/150ml e 15g/150ml. Elegeu-se a síntese de ZnO para esta etapa, com a concentração de nitrato de zinco mantida fixa (0,3M). A Figura 16 apresenta os resultados referente a DRX dos pós calcinados a 500°C/2h das três composições.

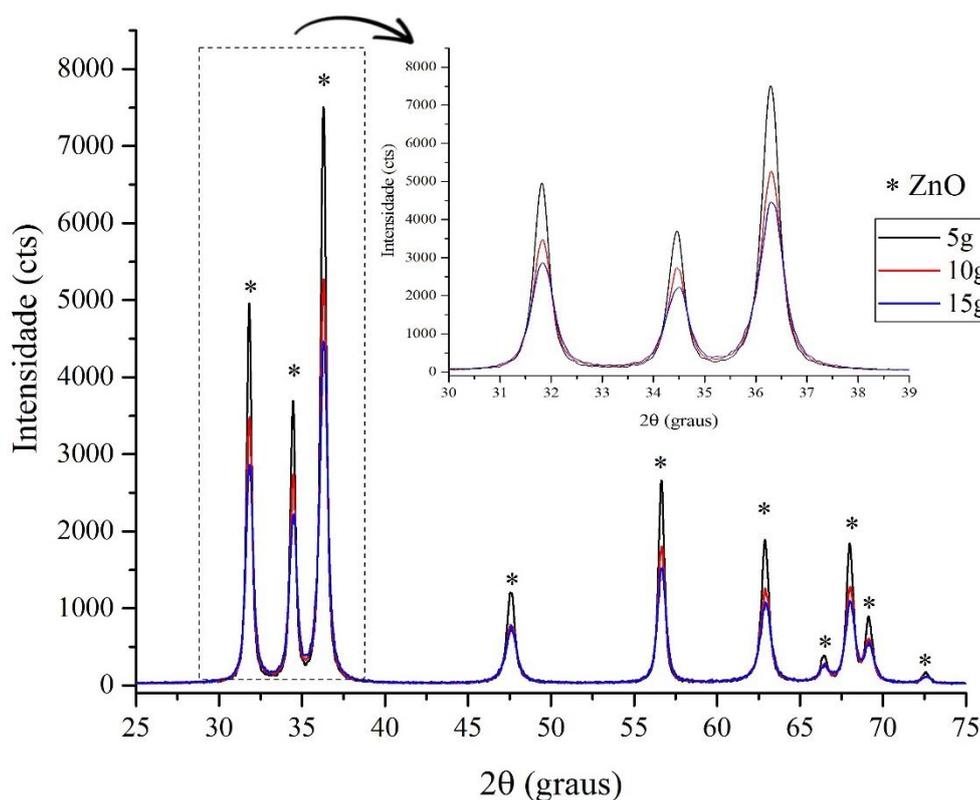


Figura 16 - Estudo da concentração de amido para definição dos parâmetros de síntese.

Todas as amostras apresentaram-se compatíveis com óxido de zinco de simetria hexagonal e fase zincita identificadas pela ficha padrão 01-079-0206. Com base na intensidade das reflexões de difração, percebe-se que o aumento na quantidade de amido no meio reacional

promove certa diminuição na cristalinidade do material. Neste sentido, o tamanho de cristalito, calculado através da Equação 3, girou em torno de 34 nm para as amostras 5g e 10g e 28 nm para amostra 15g. Considerando que a diferença entre esses valores de cristalito não são significativos, foi escolhida a concentração de amido em 5g/150ml para síntese do óxido de zinco, tendo em mente a ideia de menor custo associado ao processo. Além disso, este experimento produziu nanopartículas as quais se pretendia obter e tais discussões serão apresentadas mais adiante. Cabe ressaltar também que, por razões práticas, esta mesma concentração de tapioca em água foi utilizada para síntese de TiO_2 e do sistema ZnO-TiO_2 .

5.1.2. Comparativo entre uma síntese de ZnO com e sem tapioca

Neste tópico é abordado o estudo da síntese do ZnO, onde foi possível compreender o papel da tapioca para obtenção de óxido de zinco nanométrico. Assim, explorou-se um procedimento de síntese com (CT) e sem tapioca (ST), mantendo a proporção de amido de tapioca e água definida no item anterior. O procedimento de síntese segue os passos conforme o item 4.2.

A seguir é apresentado a curva de TGA e respectiva derivada (DTG) (Figura 17) do xerogel para ambos experimentos. Esta análise permitiu identificar a melhor temperatura de início para calcinação dos pós de ZnO obtido na síntese com amido de mandioca (CT), bem como do procedimento sem (ST) a utilização do quelante natural.

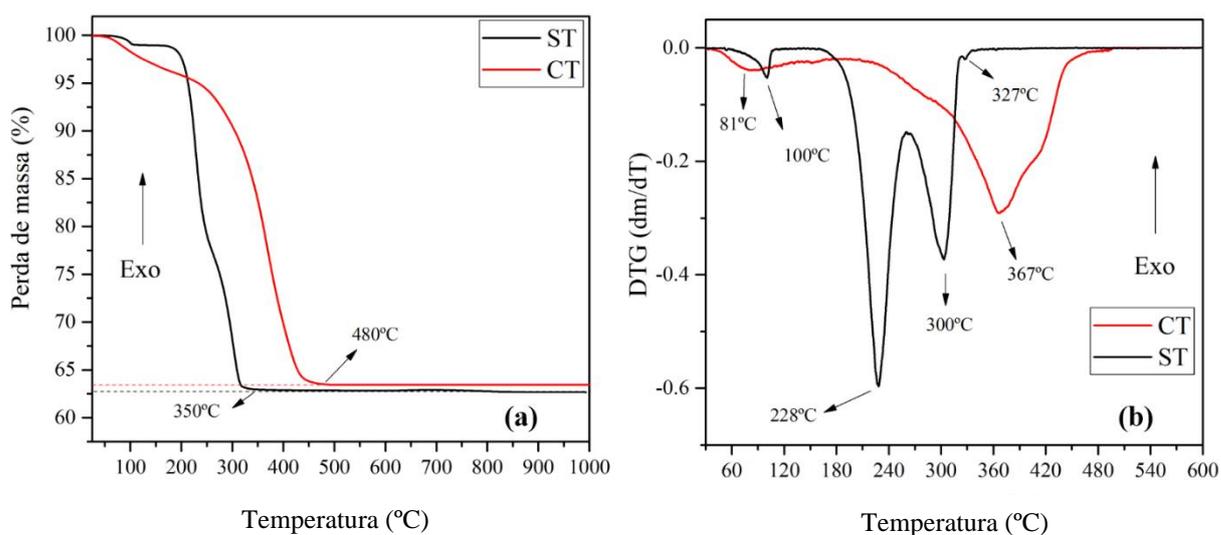


Figura 17 – (a) TGA e (b) DTG dos respectivos xerogéis das amostras de ZnO CT e ST.

Os experimentos demonstraram perda de massa em cerca de 37% e 36%, respectivamente, para a síntese sem (ST) e com tapioca (CT), sendo que a perda de massa se estabilizou em torno de 350°C (ST) e 480°C (CT), em cada caso. Pode-se perceber quatro curvas endotérmicas para ST e duas curvas para CT (Figura 17b). Entre 60 e 120°C, aparecem os primeiros picos endotérmicos de cada experimento, os quais podem ser associados à perda de água em decorrência de umidade. Entre 200 e 310°C, observam-se picos apenas no material ST, que possivelmente relacionam-se a decomposição de gases e formação do ZnO. Entre as temperaturas de 310 e 480°C, um pico endotérmico pouco intenso e outro largo é observado, o pico de baixa intensidade, correspondente a amostra ST, pode ser associado a eventual perda gasosa que ainda estava adsorvida na amostra. O pico largo centrado em torno de 367°C, refere-se a amostra CT o qual pode ser associado à degradação de matéria orgânica, bem como exalação de gases e formação do ZnO. De acordo com Jankovic [36], esta é a principal região de decomposição do amido e, portanto, a indicação de tais fenômenos térmicos possíveis nesta região tende a ser coerente neste trabalho. Desta forma, com base nos resultados de TGA/DTG a temperatura inicial de calcinação foi definida em 500°C num período de 2h, entretanto, o estudo das propriedades morfológicas e fotofísicas só fora conduzido em outras temperaturas de calcinação, conforme proposto no item 4.2, apenas no material CT como será visto mais adiante.

As amostras, após calcinadas a 500°C/2h, foram submetidas a análise por difração de raios X onde os difratogramas são apresentados na Figura 18. Óxido de zinco, com simetria hexagonal e fase zincita, foi confirmado nos dois experimentos (CT e ST), os quais foram identificados pela ficha padrão 01-079-0206. Nota-se, por exemplo, pelo perfil da reflexão mais intensa, que o ZnO quando sintetizado na presença do amido de mandioca apresenta tamanho de cristalito menor, se comparado com o ZnO onde não se inseriu este composto no meio reacional. Isto foi confirmado a partir do cálculo feito por meio da Equação 3 e o resultado, para ST foi de 84 nm, o que corresponde cerca de 50 nm maior que CT cujo valor foi de 34 nm.

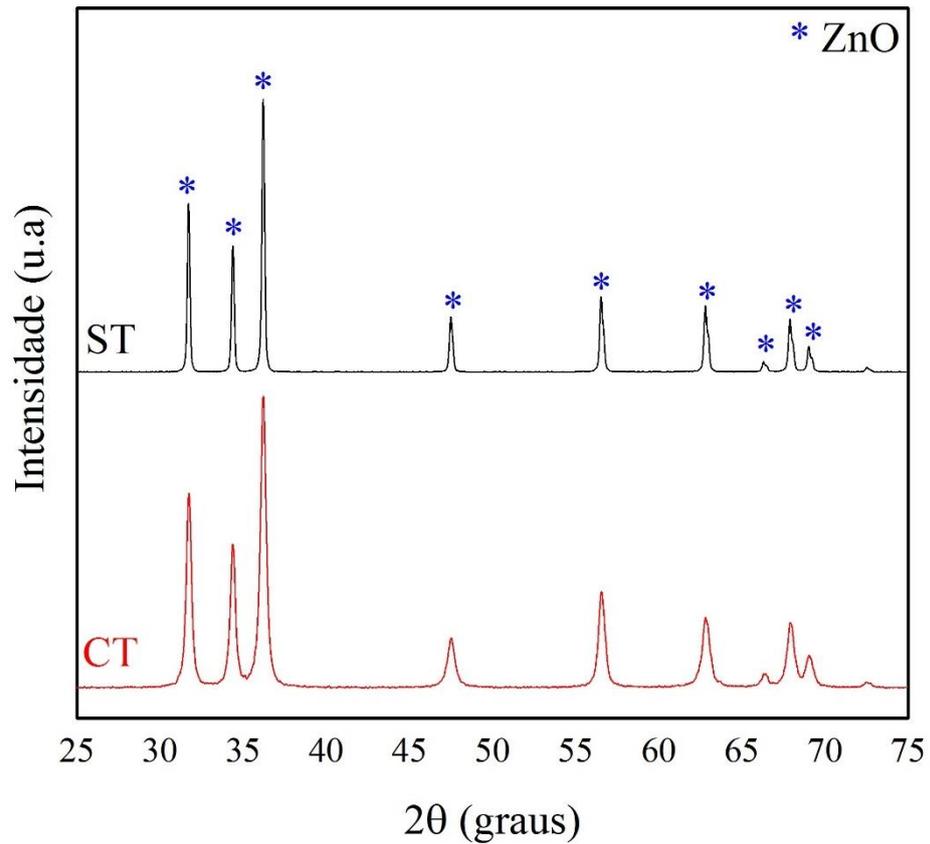


Figura 18 -Difração de raios X dos pós de ZnO obtidos a partir dos experimentos sem (ST) e com amido (CT).

A microscopia eletrônica de transmissão foi usada para observar as diferenças na no tamanho de partícula do ZnO em ST e CT. Com base na imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Figura 19) comprova-se que a diferença no tamanho de cristalito está relacionada à forma como os cristais crescem em cada experimento, demonstrando que a tapioca atuou como inibidor no crescimento dos cristais de ZnO.

Diante do que foi mostrado aqui, um estudo sobre o mecanismo de reação foi conduzido nos dois experimentos, a fim de demonstrar o papel do amido de mandioca na diminuição do tamanho de cristalito/partícula como apontado em CT quando comparado a ST.

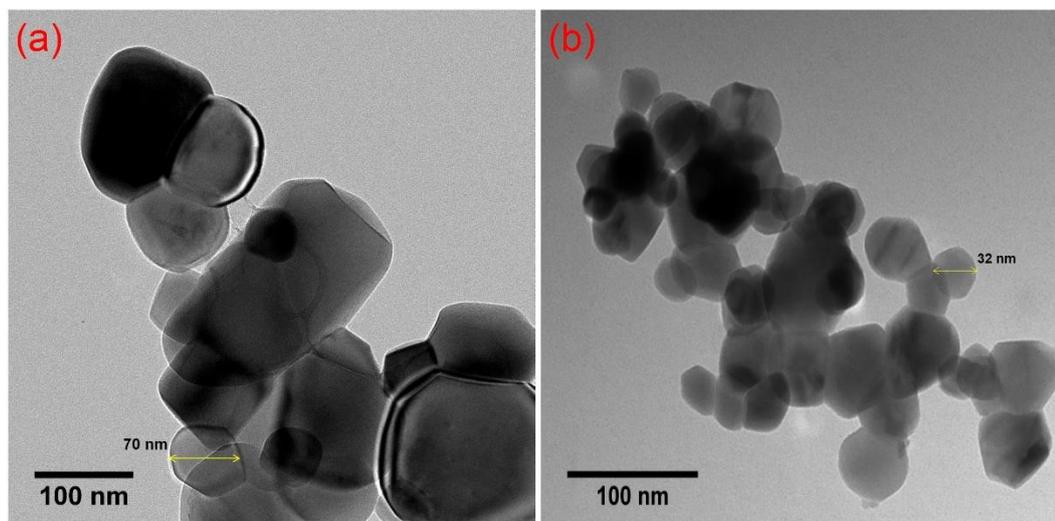


Figura 19 - MET dos pós de ZnO obtidos nos experimentos ST (a) e CT (b), calcinados a 500°C/2h.

5.1.3. Síntese do ZnO sem amido de mandioca no meio reacional (ST)

Em princípio discute-se a formação do ZnO no experimento ST, o qual foi sintetizado conforme relatado no item 4.2. Após a etapa de secagem em estufa, observou-se um precipitado branco e este material foi submetido à análise por DRX. O referido difratograma consta na Figura 20 e identificou-se, através da ficha padrão 00-052-0627, a presença de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, uma das quatro formas possíveis do hidroxinitrato de zinco de acordo com a referência [132]. Com base nisto, propõe-se um mecanismo de reação entre o nitrato de zinco e a água, conforme a Equação 9 para formação deste composto. Então, quando este hidroxinitrato de zinco é levado ao forno a 500°C, ele decompõe-se em ZnO como proposto na Equação 10, de modo que os valores teóricos da perda de massa (37%), em razão da formação dos gases, corroboram os dados experimentais obtidos na curva de TGA apresentada na Figura 17 para ST.

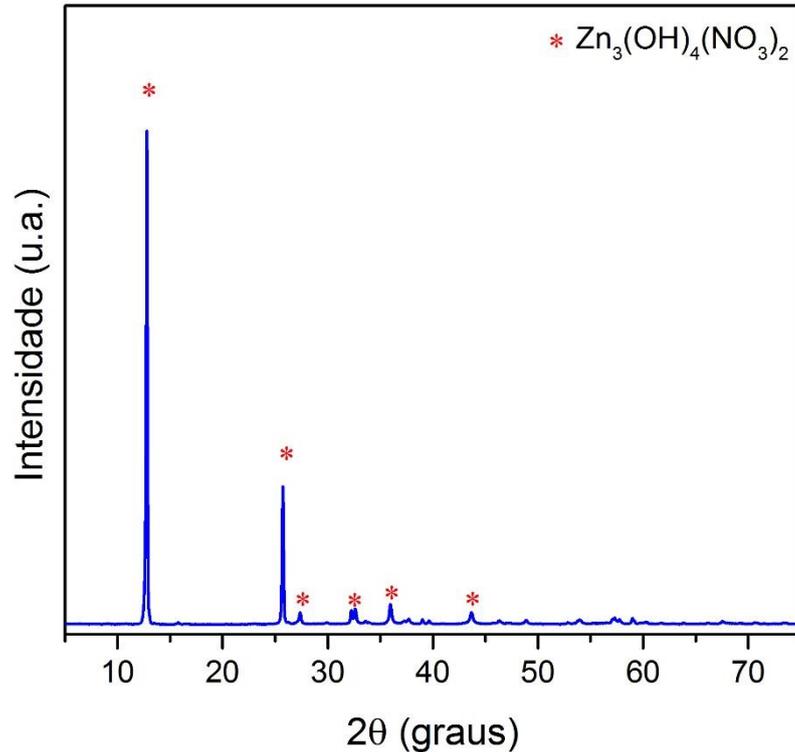
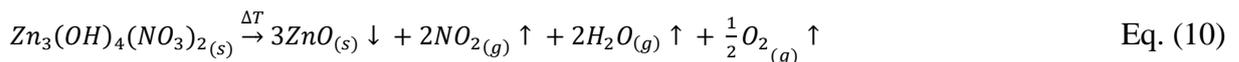
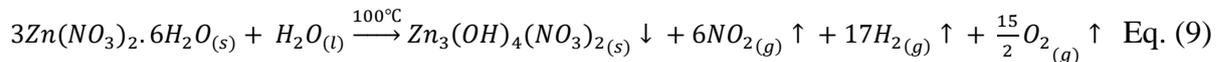


Figura 20 - DRX do precipitado da amostra ST antes da calcinação.



5.1.4. Síntese do ZnO com amido de mandioca no meio reacional (CT)

O processo de gelatinização de amidos envolve o inchamento e ruptura do grânulo, o que provoca perda de cristalinidade e ordenamento molecular na estrutura do biopolímero [133] e, além disso, sabe-se que amidos sofrem hidrólise na presença de ácidos ou enzimas [134]. Para ajudar a esclarecer o processo de hidrólise nesta síntese, medidas de pH foram feitas em duas soluções de tapioca (5g/150ml), sendo que em uma delas adicionou-se o Nitrato de Zinco (NZ) e na outra não – os resultados podem ser observados na Figura 21. Assim, verificou-se que a síntese ocorre em meio ácido e que isso provavelmente contribui para o processo de hidrólise do amido de mandioca, especialmente quando há inserção do sal de zinco.

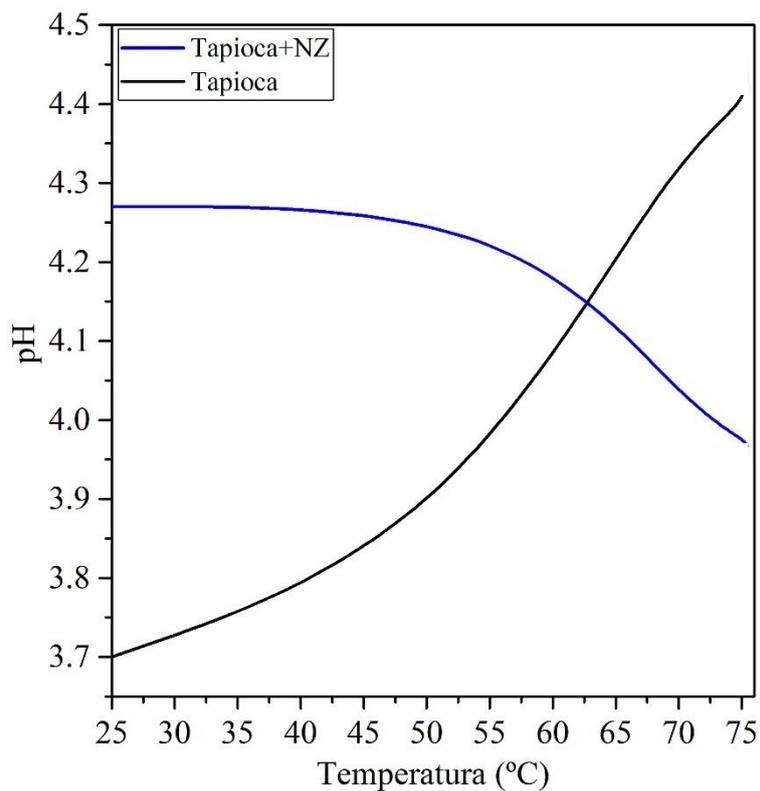


Figura 21 - Medidas de pH das soluções de Tapioca e Tapioca+Nitrato de Zinco (NZ) durante o período de síntese.

Além das medidas de pH, um estudo por FTIR, no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), foi conduzido nestas duas soluções (Tapioca e Tapioca+Nitrato de Zinco) as quais foram feitas, com leituras de 650 a 4000 cm^{-1} , no começo ($t = 0\text{min.}$) e no fim ($t = 60\text{min.}$) do tempo de síntese. Este espectro de FTIR consta na Figura 22 e o mesmo foi dividido em duas regiões para facilitar as discussões. Na região I, podem ser observadas bandas referentes a modos de vibração de grupos OH, estiramento e flexão [135].

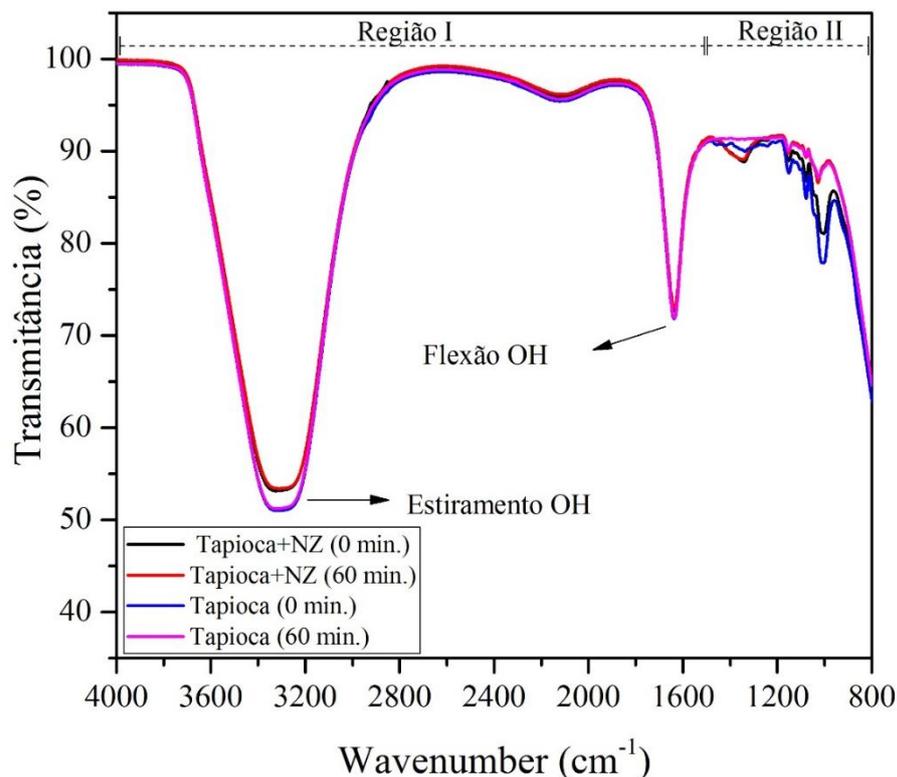


Figura 22 - Espectro de FTIR-ATR ($800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+NZ (0 min. e 60 min.).

Foi feita uma ampliação da região II, como se vê na Figura 23 e as bandas de vibração bem como sua respectiva atribuição constam na Tabela 5. Um estudo realizado por *Bartošová et al* [136] mostrou que a região entre $900\text{ e }1150\text{ cm}^{-1}$ é característica do modo de vibração de estiramento C-O da glicose de amidos hidrolisados. Todas as soluções de tapioca tiveram diminuição nas bandas nesta região, o que pode ser explicado pela taxa de hidrólise das cadeias de amilose e amilopectina. Além disso, se compararmos as soluções iniciais (0 min.), na presença do Nitrato de Zinco, esta diminuição na intensidade foi mais acentuada. Isto pode ser atribuído a presença dos íons de NO_3^- que, segundo *Wang et al* [137], favorecem a quebra das ligações de hidrogênio entre as moléculas do amido devido à alta polarização que estas espécies induzem no meio; presença de íons nitratos foi constatada por meio de uma banda em torno de 1344 cm^{-1} [138]. Ainda nesta região ($900\text{ a }1150\text{ cm}^{-1}$) outras alterações no espectro de infravermelho, em relação às bandas de formação de duplas hélices (1043 cm^{-1}), são desfeitas após o aquecimento e isso provavelmente também está associado à hidrólise do amido.

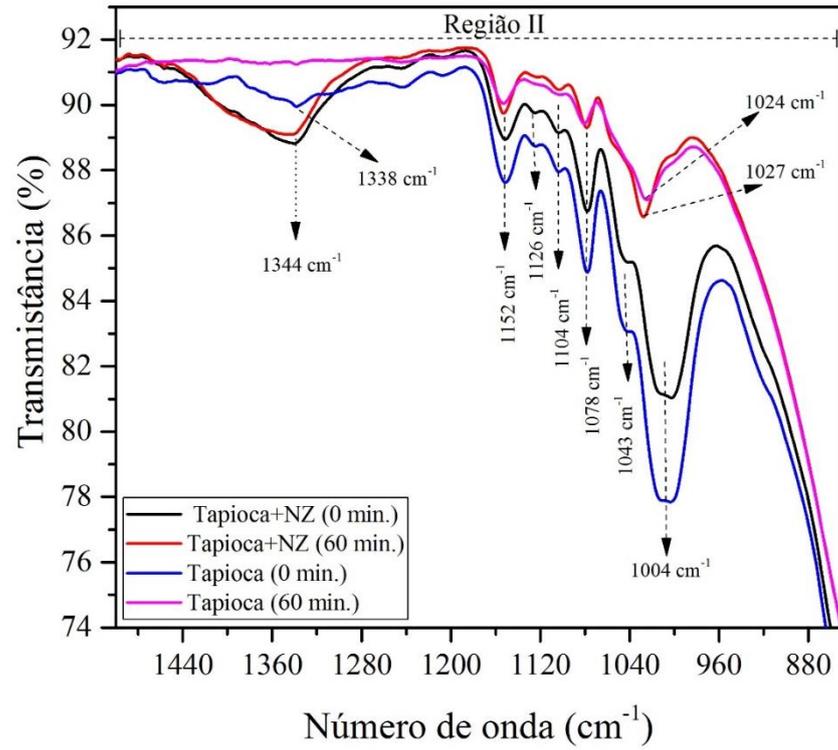


Figura 23 - Espectro de FTIR-ATR (800-1500 cm⁻¹) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+NZ (0 min. e 60 min.).

Tabela 5 - Atribuição das bandas de absorção na região 650-1500 cm^{-1} .

Atribuição das bandas	Absorção no Infravermelho (cm^{-1})			
	Tapioca+NZ		Tapioca	
	0 min	60 min	0 min	60 min
Estiramento C-O típico de glicose [136]	1013	1026	1013	1024
Flexão C-O-H (formação de duplas hélices) [139]	1043	-	1043	-
Estiramento C-O típico de glicose [136]	1078	1080	1078	1080
	1104			
	1126	-	1126	-
Estiramento assimétrico C-O-C [140]	1152	1153	1151	1153
Flexão C-OH [141]	-	-	1338	-
Íons NO_3^- [138]	1344		-	-
Deformação assimétrica de CH_2 [140]	1457	-	1457	-

Após os 60 minutos de síntese, os géis obtidos nos experimentos Tapioca e Tapioca+NZ foram colocados em estufa (100°C) por 24h para evaporação da água. Isto resultou em xerogéis os quais também foram caracterizados por FTIR-ATR (Figura 24) e um resumo das bandas de absorção relevantes é mostrado na Tabela 6. O xerogel de Tapioca+NZ apresenta bandas de absorção maiores e mais intensas localizadas em 3260 cm^{-1} (estiramento OH) se comparado ao xerogel de tapioca pura. Esse comportamento pode estar relacionado à hidrólise do amido, que permite um maior teor de grupos hidroxila nesse meio. Além disso, duas bandas adicionais, também relacionadas ao grupo OH, estão presentes nesta amostra e estão quase ausentes no xerogel de tapioca. Elas estão localizadas em 1597 cm^{-1} e 1303 cm^{-1} , sendo esta última banda também relacionado ao estiramento de OH da água, conforme constam as informações na Tabela 6.

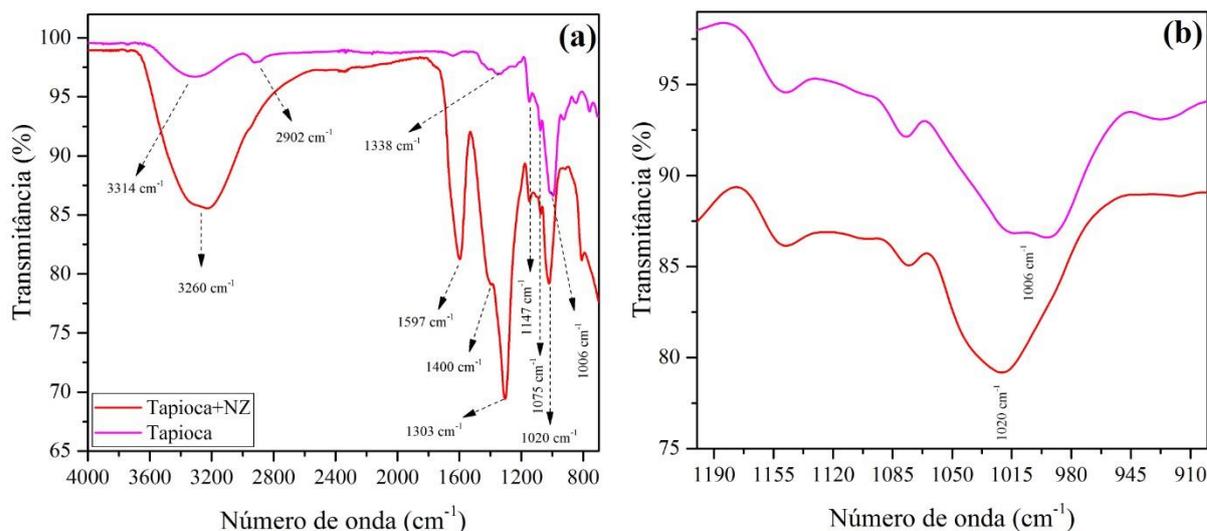


Figura 24 - Espectro de FTIR-ATR dos xerogéis obtidos a partir das soluções de Tapioca (60 min.) e Tapioca+NZ (60 min.); (a) varredura de 650 a 4000 cm^{-1} e (b) uma ampliação da região em torno de 1000 cm^{-1} .

Tabela 6 – Principais bandas de absorção no IR (650-4000 cm^{-1}) obtidos a partir dos xerogéis.

Atribuição das bandas referentes aos xerogéis	Absorção no IR (cm^{-1})	
	Tapioca+NZ	Tapioca
Estiramento simétrico OH [142]	3260	3314
Estiramento simétrico CH [142]	-	2902
Estiramento OH (água) [143]	1597	-
Torção C-OH [141]	-	1338
Estiramento assimétrico CH, torção OH [144]	1400	-
Torção de CH e OH, estiramento assimétrico de CH [144]	1303	-
Vibração típica (estiramento) da ligação C-O de moléculas de glicose [136]	1147	
	1075	
	1020	1006
Região aromática típica de carboidratos ou torção de C-H [145]	827	-
	805	-
Anel de piranose [142]	533	-
Estiramento referente a ligação Zn-O [13]	492	-

Na região característica do modo de estiramento de glicose C-O (Figura 24-b), houve uma mudança notável para frequências mais altas ($\sim 14 \text{ cm}^{-1}$) da banda vibracional localizada a aproximadamente a 1000 cm^{-1} no xerogel de Tapioca+NZ quando comparado ao espectro do xerogel de Tapioca pura. Possivelmente, após a secagem do gel (Tapioca+NZ) as interações dos cátions Zn^{2+} com a molécula de glicose se tornam mais fortes e, por isso, a referida banda de absorção demonstra-se deslocada mais energeticamente em comparação ao espectro de Tapioca pura. A fim de verificar a existência de interações de Zn-O neste xerogel, o espectro de FTIR também foi realizado com auxílio de pastilha de KBr (Brometo de Potássio) (Figura 25). Esta análise revelou uma banda de absorção localizada aproximadamente a 490 cm^{-1} a qual é relacionada ao modo de estiramento da ligação Zn-O [13]. Assim, pode-se supor que essa interação entre os cátions de zinco e o amido hidrolisado foi fundamental para inibir o crescimento de cristais e formação de nanoestruturas menores do que numa síntese de ZnO livre da presença de tapioca, como foi corroborado através das morfologias observadas e apresentadas nas imagens de MET (Figura 19).

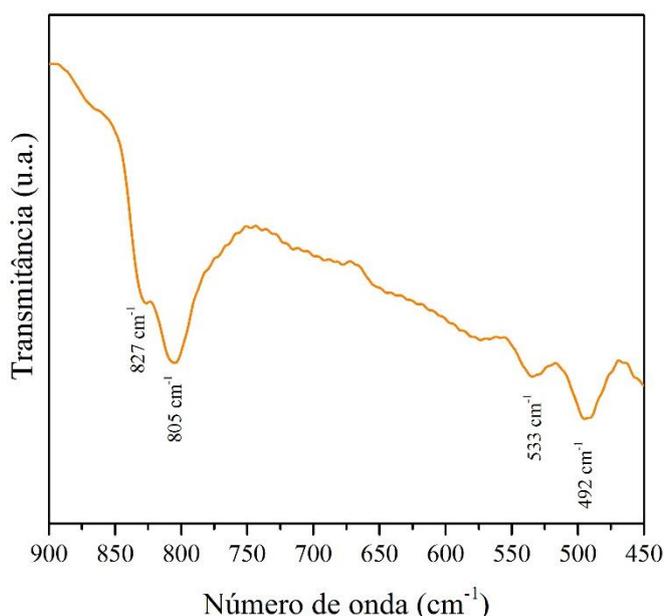


Figura 25 - Espectro de FTIR em pastilha de KBr ($450\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$) do xerogel referente a amostra Tapioca+NZ.

Como já fora descrito no item 3.4 (Figura 14), um mecanismo proposto para a formação de ZnO usando amido PA (Sigma-Aldrich), que contém apenas amilose, pode ser encontrado na literatura [13]. Nele, os autores propuseram que, devido à hidrólise do amido, os grupos hidroxila interagem com os cátions Zn^{2+} , mas nenhuma evidência de interação entre zinco e

amido foi apresentada como mostrado nesta tese. Nesse sentido, a investigação aqui elaborada representa um passo à frente para melhorar a proposta de Khorsand et al [13], já que foi possível mostrar informações adicionais a respeito do processo de síntese do ZnO envolvendo amido.

5.1.5. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades morfológicas e fotofísicas do ZnO

Como o óxido de zinco não apresenta poliformismo, não houve necessidade do comparativo das propriedades morfológicas e fotofísicas entre as sínteses sem a presença do amido (ST) com aquela utilizando a tapioca como quelante (CT). Dito isto, o estudo nas diferentes temperaturas de calcinação, conforme estabelecido na metodologia, foi realizado na síntese com tapioca presente. Assim, avaliou-se o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades morfológicas e fotofísicas do ZnO obtido. Estas propriedades foram escolhidas para avaliação em razão de várias das aplicações mencionadas tanto na introdução quanto na revisão de literatura deste trabalho. Assim, fez-se uso das técnicas de DRX, MET, DRUV e Fotoluminescência (PL), conforme descrito na metodologia. Deste modo, um tratamento térmico entre 500-800°C sob taxa de 10°C/min. e patamar de 2h foi aplicado no ZnO sintetizado. Este leque temperaturas (500-800°C) foram propostas baseadas no resultado de TGA/DTG como apresentado na sessão 5.1.2 e discutido sob a perspectiva da Figura 17.

As análises de DRX para o ZnO sintetizado entre as temperaturas de calcinação de 500-800°C são mostradas na Figura 26. Com base nesta técnica, foi possível observar que a síntese se mostrou efetiva na produção de pós nanométricos em todos os tratamentos térmicos, cujo tamanho de cristalito foi calculado por meio da Equação 3. O óxido de zinco obtido é compatível com a ficha padrão PDF 01-079-0206, cuja estrutura é do tipo Wurtzita, em que a reflexão mais intensa corresponde ao plano (101) na posição 2θ próximo de 36,253°. Os pós demonstraram ser cristalinos e o aumento de temperatura de calcinação favoreceu aumento do tamanho de cristalito, como se vê nos dados da Tabela 7, apresentando uma diferença de ~50 nm entre a calcinação de 500 e 800°C. A Tabela 7 também apresenta os parâmetros de célula unitária calculados de acordo com a Equação 4, os quais têm correspondência com a ficha PDF 01-079-0206. A partir da Figura 27, pode-se constatar a influência da temperatura de calcinação no grau de cristalinidade do ZnO levando-se em consideração a intensidade do pico referente ao plano (101). Nota-se, portanto, que o procedimento de síntese aqui reportado apresenta um ZnO com cristalinidade otimizada em 700°C, já que na temperatura posterior (800°C) não se

percebe diferença significativa. Isto também pode estar correlacionado com a formação de defeitos pontuais os quais serão discutidos mais adiante.

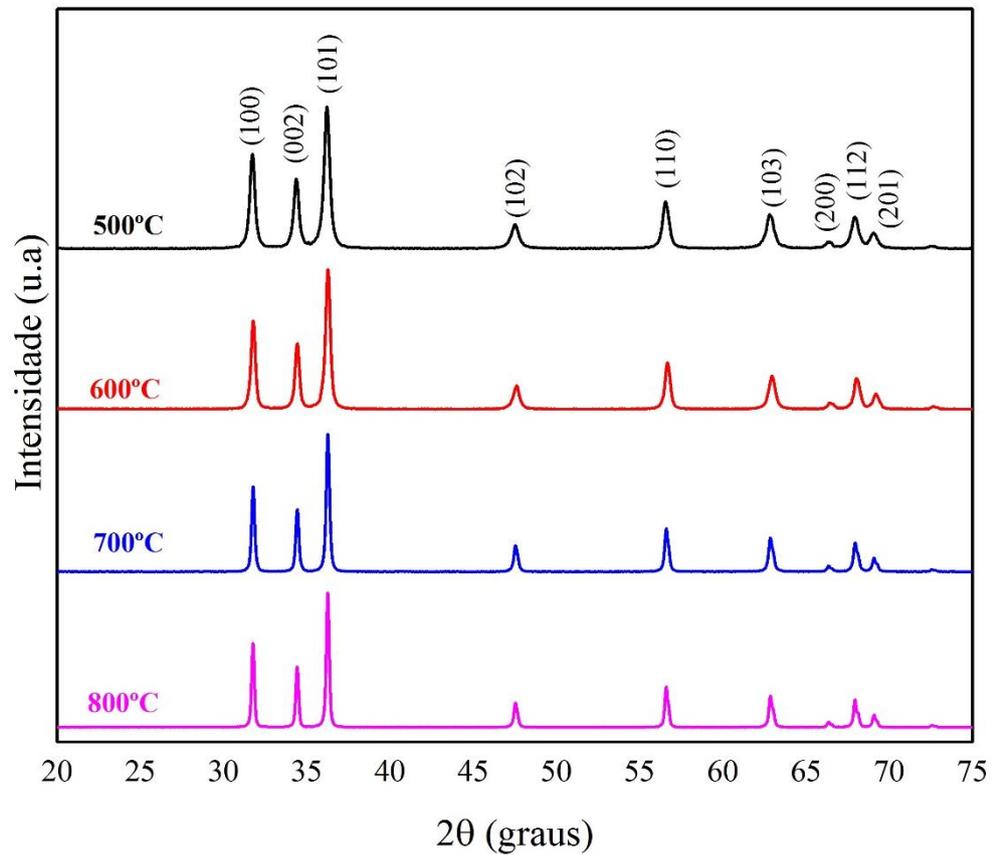


Figura 26 - DRX dos pós de ZnO obtidos e calcinados a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.

Tabela 7 – Parâmetros de célula unitária do ZnO calcinado entre as temperaturas de 500-800°C.

Calcinação (°C)	Tam. de cristalito (nm)	a=b (nm)	c (nm)
500	34	0,3255 ±0,002	0,5209 ±0,001
600	42	0,3256 ±0,050	0,5243 ±0,028
700	57	0,3252 ±0,006	0,5216 ±0,017
800	84	0,3252 ±0,006	0,5206 ±0,002

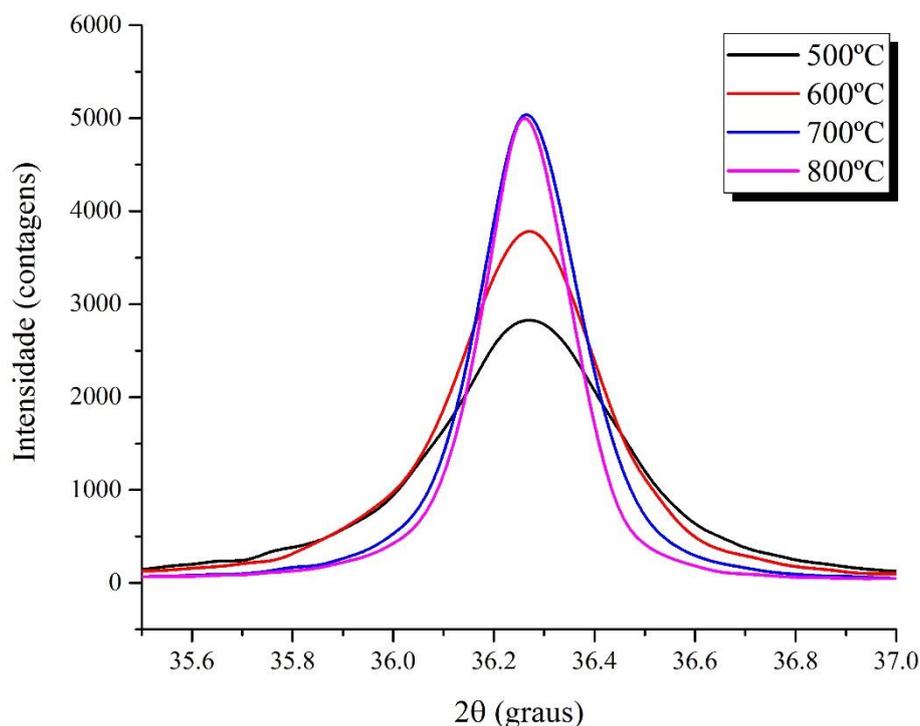


Figura 27 - Ampliação do pico referente ao plano (101) das amostras de ZnO obtidas neste trabalho.

Comparado a outros trabalhos, [13], [122], o ZnO obtido na temperatura de 500°C demonstrou tamanho de cristalito menor. Por exemplo, utilizando-se de nitrato de zinco e uma rota sol-gel com PVA (álcool polivinílico), *Fernandes et al* [122] obtiveram óxido de zinco com tamanho médio de cristalito de 70 nm calculado por Scherrer, após tratamento térmico a 500°C/4h. Usando o mesmo tipo de precursor do óxido de zinco e amido PA (amilose), *Khorsand et al* [13] obtiveram, após tratamento térmico a 500°C/8h, tamanho de cristalito de 36 nm. Assim, o método de síntese proposto aqui neste trabalho se destaca por possibilitar a obtenção de pós de ZnO com menor tamanho de cristalito, reduzindo o patamar e mantendo a mesma temperatura de calcinação utilizada por outros autores. Além disso, foi confirmado que o amido de mandioca exerce influência na produção de materiais nanométricos e pode ser usado como agente quelante na síntese, como já demonstrado neste trabalho.

A análise por FTIR em pastilha de KBr é mostrada na Figura 28. Todos os pós apresentaram modo de vibração de estiramento simétrico referente a ligação Zn-O entre 420 e 500 cm^{-1} [13]. Este resultado corrobora com o obtido na difração de raios X (Figura 27) e, portanto, comprova a formação de óxido de zinco. Outras bandas de absorção localizadas em

torno de 3450 e 1632 cm^{-1} são atribuídas a ligação O-H, respectivamente, do modos vibracionais de estiramento e torção em decorrência da presença de umidade nas amostras [142].

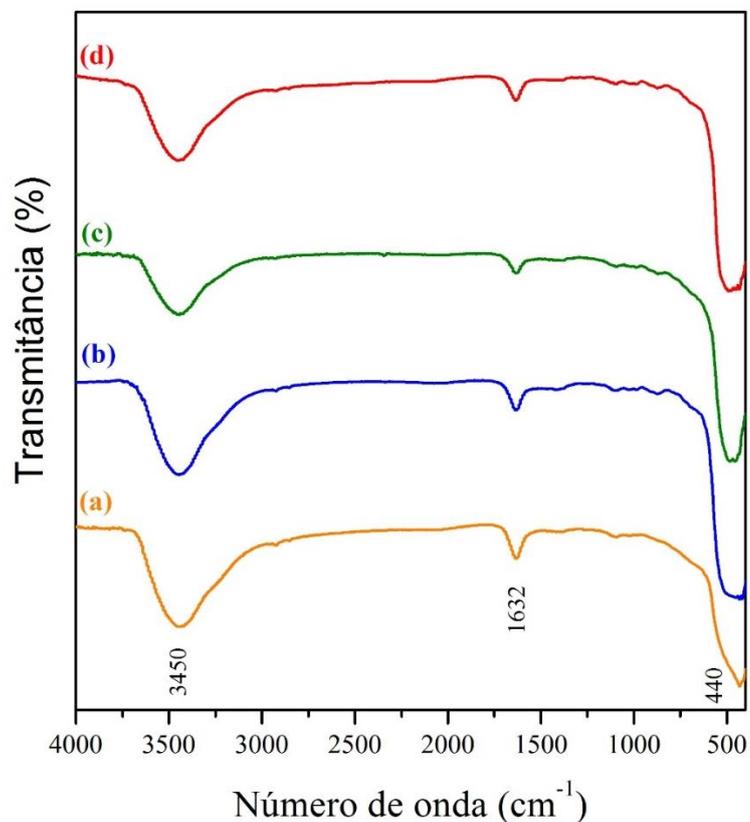


Figura 28 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr dos pós de ZnO obtidos em 500°C(a), 600°C(b), 700°C(c) e 800°C(d).

A análise por MET foi utilizada a fim de se observar a morfologia e confirmar o caráter nanométrico dos materiais sintetizados. Apenas as amostras calcinadas a 500°C e 700°C foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão. A escolha destas duas amostras para serem observadas no microscópio está atrelada às propriedades fotofísicas as quais serão discutidas mais adiante. Conforme é mostrado na Figura 29, o ZnO tem morfologia hexagonal e tamanho de partícula médio de $30,5\text{ nm}\pm 6$ para a amostra calcinada à 500°C. Este resultado também é menor do que obteve ($42,37\text{ nm}\pm 7,98$) *Khorsand et al* [13] na utilização de amido PA para síntese de ZnO na mesma temperatura de calcinação, no entanto, a morfologia é semelhante. A análise por MET também demonstrou (Figura 30), para o material calcinado a 700°C, que o tamanho de partícula é maior do que 100 nm nesta condição de calcinação, diante disto, pode-se inferir que o método não é adequado para obtenção de partículas nanométricas

em tratamentos térmicos acima dos 700°C. Outro ponto importante que se notou, à 700°C, foi que ocorreu uma grande variabilidade de tamanho de partícula o qual pode ser visualizado pelo histograma (Figura 29-d) e na ênfase mostrada na Figura 30.

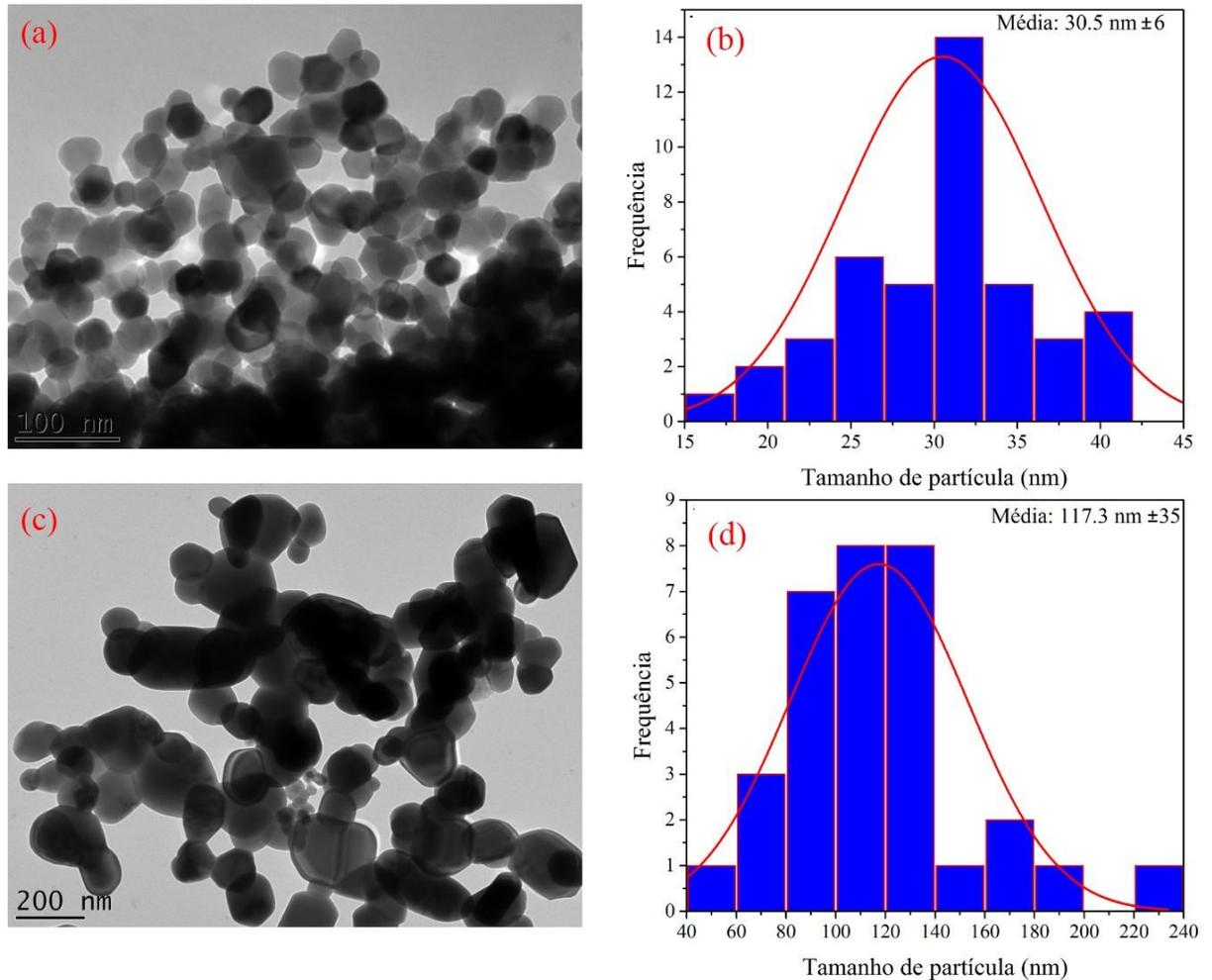


Figura 29 – Microscopia eletrônica de transmissão e respectiva distribuição de tamanho de partícula do ZnO calcinado a 500°C (a-b) e 700°C (c-d).

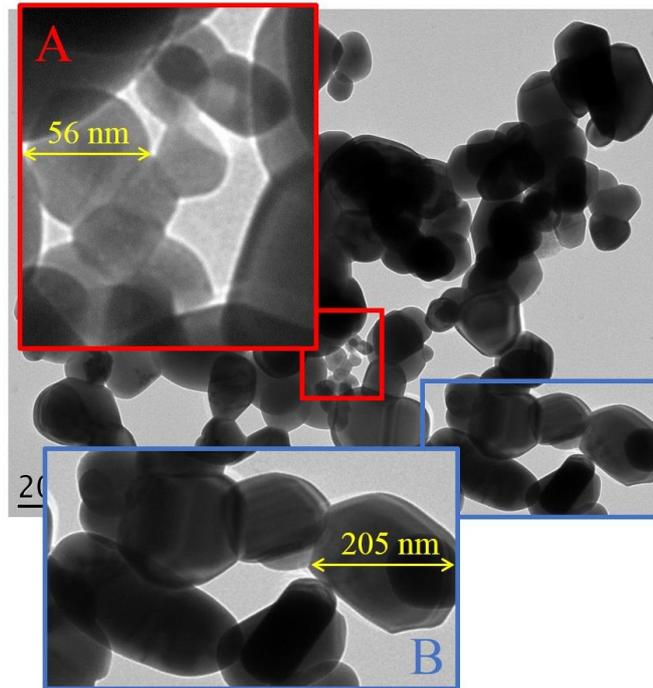


Figura 30 - MET do ZnO calcinado a 700°C com ênfase em regiões com partículas menores do que 100 nm (A) e outras maiores do que este valor (B).

Os pós de ZnO foram submetidos à caracterização por Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível. Esta medida possibilitou acompanhar o comportamento da energia de banda proibida (E_g) em relação ao tratamento térmico realizado no ZnO. O coeficiente de absorção (α) foi obtido usando a teoria de Kubelka-Munk [75], conforme as Equações 1 e 2. A Figura 31 revela o espectro de reflectância difusa dos nanopós de ZnO obtidos neste trabalho. Quando o ZnO foi calcinado a partir de 600°C, nenhuma alteração significativa foi percebida no espectro de reflectância difusa ao passo que, na temperatura de 500°C, é observado um deslocamento para menores energias (batocrômico) quando esta amostra é comparada as demais em maiores temperaturas de calcinação.

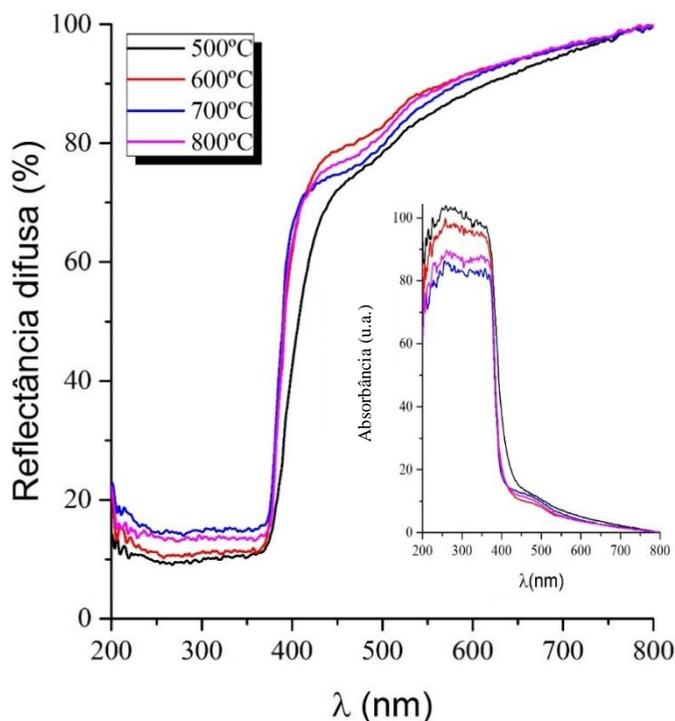


Figura 31 - Espectro de Reflectância Difusa na região do UV-Visível das amostras de ZnO obtidas em temperaturas de calcinação de 500-800°C. O gráfico inserido corresponde a respectiva absorvância dessas amostras.

O gráfico inserido no espectro de reflectância difusa representa a respectiva medida de absorvância. Nele, verifica-se, em todas as amostras, uma banda de absorção em torno de 390 nm a qual é característica de óxido de zinco [78] e é possível notar que o ZnO obtido a 500°C tem absorvância maior que os demais. Isto provavelmente se deu em razão do menor tamanho de partícula que este material tem em relação àqueles calcinados em temperaturas maiores, bem como pode estar atrelado ao grau de cristalinidade o qual é menor na mais baixa temperatura de tratamento térmico, como foi observado na Figura 27, o que pode constituir característica do método de síntese aqui estudado.

O *band gap* foi estimado pelo método de Tauc (conforme descrito no item 3.2), de maneira que se assumiu uma transição direta entre as bandas de valência e condução [77], [78]. A respeito disso, como já constatado pelos gráficos de reflectância e absorvância, a temperatura de calcinação não produziu efeitos significativos no *band gap* nas amostras calcinadas entre 600 e 800°C, ao passo que um aquecimento à 500°C foi suficiente para produzir um ZnO com menor energia de banda proibida (~3,14 eV) – tais informações constam na Figura 32 (a-d). Sabe-se que, quando nanopartículas estão sob efeito de confinamento quântico e, quando se aumentam o tamanho delas, por exemplo, através de um tratamento térmico, o *band gap* tende

a diminuir, ou seja, há uma relação inversa entre tamanho de partícula e energia de banda proibida [146]. No entanto, cabe ressaltar que o confinamento quântico ocorre quando as dimensões dos nanomateriais estão na mesma ordem de grandeza do raio da quase partícula (éxciton) formada entre um buraco e um elétron – este é o chamado raio de Bohr, que o caso do ZnO, tem valor aproximado de 2,34 nm [146], [147]. Esta informação é suficiente para sugerir que não poderá ocorrer efeitos de confinamento quântico nas amostras de ZnO sintetizadas neste trabalho, em razão do tamanho médio de partícula (Tabela 6) não estar na mesma ordem de grandeza do raio de Bohr do éxciton deste óxido metálico. Por este motivo, não foi observado a relação inversa entre aumento no tamanho de partícula e diminuição do *band gap* no ZnO obtido nesta pesquisa. Por outro lado, este resultado mostra-se interessante, pois o método sugere que é possível obter *band gap* óptico de ZnO em temperaturas mais baixa se comparado com a literatura, como visto na Tabela 1 do capítulo de revisão de literatura.

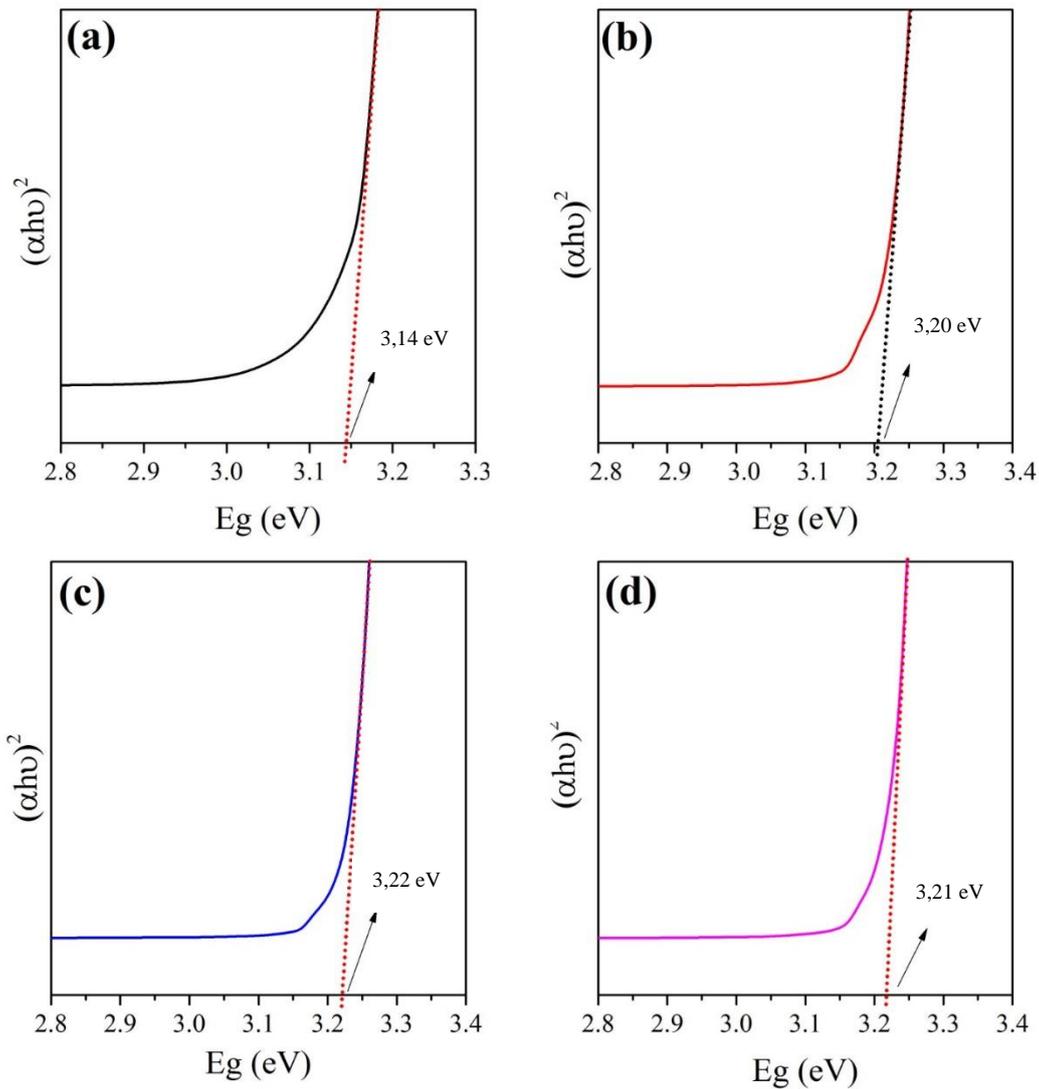


Figura 32 - Estimativa do *band gap* através do gráfico de Tauc para o ZnO obtido em 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) e 800°C (d).

Outro método para determinação do *band gap* foi empregado, a fim de que se pudesse ratificar o comportamento observado no procedimento anterior. Para tanto, o emprego da derivada da reflectância difusa em função da energia do fóton permitiu conceber os gráficos constantes na Figura 33. O *band gap* foi estimado através do ponto máximo da curva e, diante disto, constatou-se que a menor energia (3,09 eV) para ocorrer uma transição direta entre as bandas de valência e condução foi obtida no ZnO cujo tratamento térmico se deu a 500°C. O valor do *band gap* calculado por este segundo método não é muito distante daquele aferido pela abordagem de Tauc e, portanto, isto estabeleceu um elo coerente acerca da discussão de tais

resultados. Isto também pode ser observado no gráfico da Figura 34, onde se compara o comportamento do *band gap* obtido nos dois métodos. Ou seja, independentemente do método escolhido para calcular o *band gap* (E_g) existe uma tendência do aumento dessa energia de banda proibida conforme se aumenta a temperatura de calcinação até os 700°C, de modo que a 800°C ocorre uma breve diminuição de E_g . Isto provavelmente associa-se à concentração de defeitos nativos deste ZnO. Esta abordagem será discutida a seguir a partir da análise da fotoluminescência (PL).

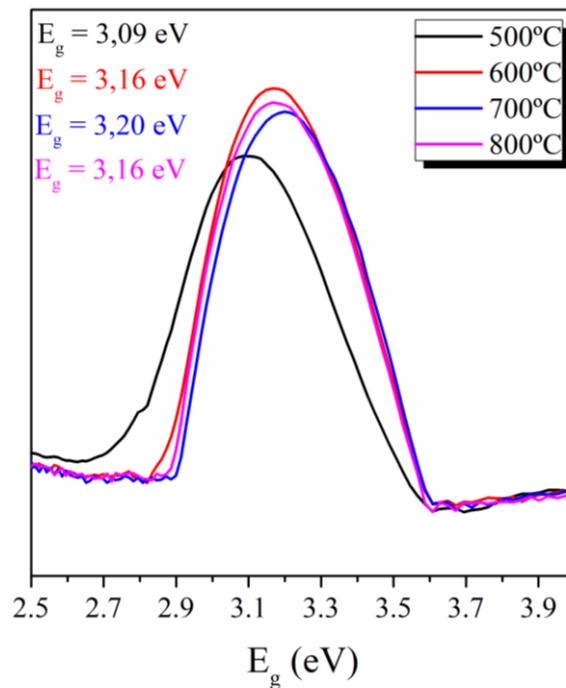


Figura 33 - Estimativa do *band gap* através do método da primeira derivada do espectro de reflectância difusa para o ZnO obtido em 500°C (linha preta), 600°C (linha vermelha), 700°C (linha azul) e 800°C (linha roxa).

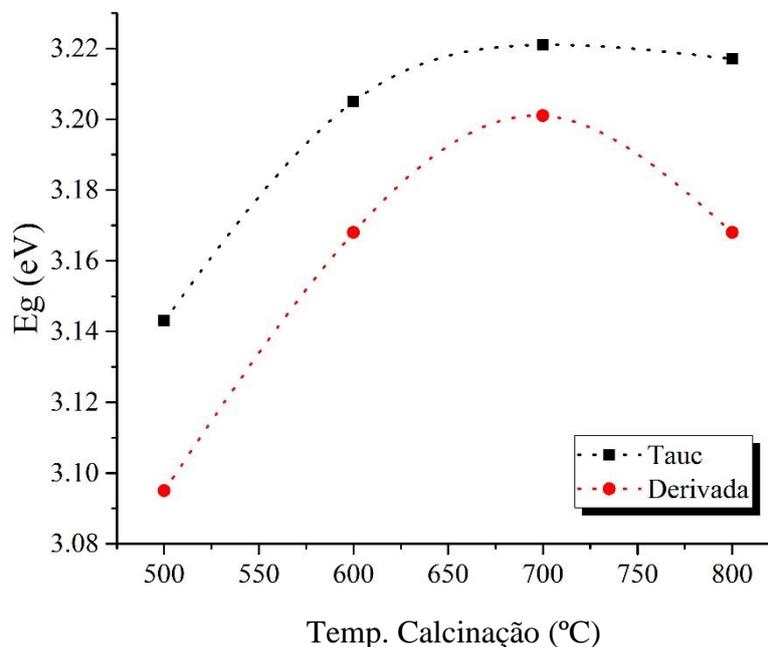


Figura 34 - Comparativo da estimativa do *band gap* entre os métodos de primeira derivada e de Tauc para o ZnO obtido em função da temperatura de calcinação.

Até aqui observou-se que o tratamento térmico implicou em modificações no tamanho de partícula, grau de cristalinidade e no valor do *band gap* do ZnO aqui obtido. Além disso, a concentração de defeitos nativos em um material também pode sofrer influência [80]. Diante disto, a fotoluminescência (PL) foi estudada a fim de se verificar eventuais alterações nesta propriedade do ZnO sintetizado no método aqui proposto. O experimento de PL foi conduzido em energia de excitação de 320 nm, na temperatura ambiente, e este resultado consta na Figura 35.

As medidas de PL demonstraram um espectro com ampla banda de emissão no visível entre 390-570 nm a qual pode ser atribuída a diversos tipos de defeitos pontuais nativos [79], mas verificou-se uma diferença significativa no perfil da banda para a temperatura de 700°C. Assim, para as temperaturas de 500, 600 e 800°C, pode-se sugerir que os defeitos nativos existentes atuam como armadilhas e, portanto, diminuem a taxa de recombinação do par elétron-buraco, de maneira que se observa menor intensidade no espectro de PL. Por outro lado, o excesso dos defeitos nativos existentes a 700°C, favorecem a recombinação do par elétron-buraco, culminando no aumento da intensidade de PL. O cálculo da área abaixo de cada curva

ajuda a elucidar a questão. Dito isto, observa-se no “insert” da Figura 35 que o aumento na temperatura de calcinação favoreceu a recombinação entre portadores de carga defeitos, cuja área máxima da curva se deu à 700°C. Portanto, é razoável sugerir que os defeitos nativos tiveram influência na energia de banda proibida do ZnO, pois como constatado anteriormente o *band gap* aumenta de 500°C até 700°C e diminui quando a calcinação chega à 800°C, o que corrobora com os achados apresentados na Figura 34 e que possivelmente também deve ter relação com a variabilidade do tamanho de partículas, conforme discussão em torno da Figura 30.

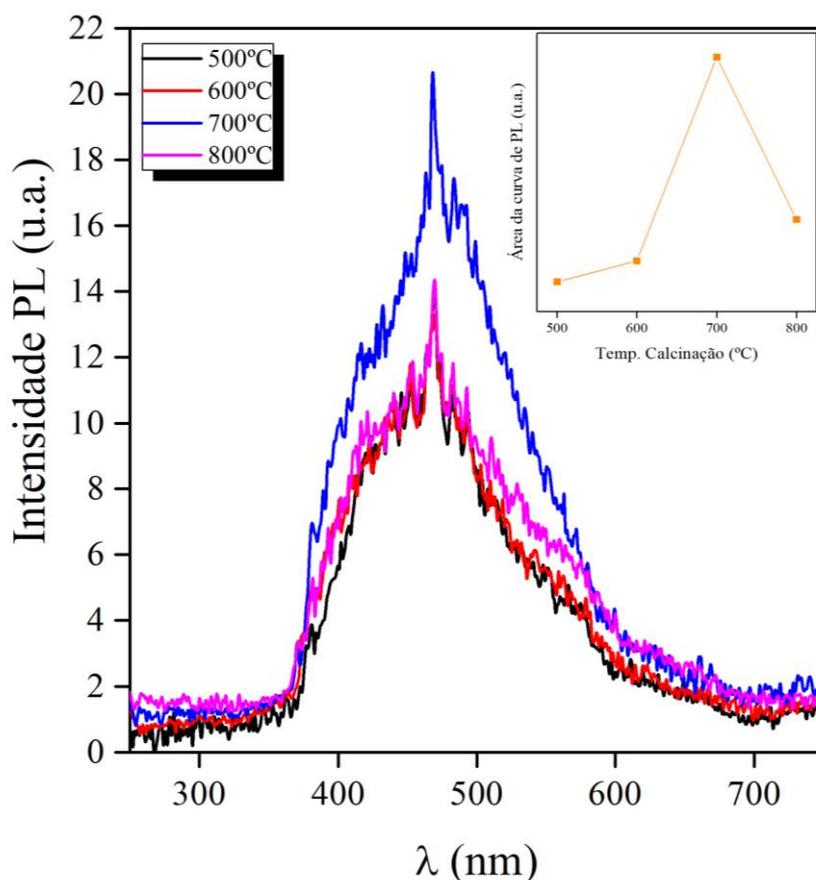


Figura 35 – PL das amostras de ZnO, com energia de excitação de 320 nm, calcinadas entre 500-800°C. O gráfico inserido corresponde cálculo da área da curva entre 360-600 nm, em função da temperatura de calcinação.

Ficou evidente que a síntese de ZnO propiciou uma moderada emissão, principalmente na região do violeta (390-455 nm) e do azul (455-492 nm) [148]. O entendimento sobre o tipo de defeito correspondente à emissão no visível parece ser bastante controverso na literatura [149], [150] para o ZnO, possivelmente em razão da existências de diversos métodos de obtenção dos materiais. De acordo com Zeng e colaboradores [151], tanto a emissão na região

do violeta quanto do azul são consequências da transição eletrônica a partir de um sítio intersticial (Zn_i) para a banda de valência, porém a luminescência no azul ocorre quando o sítio intersticial de zinco está ionizado (Zn_i^+) – também chamado de estado “estendido”. Entretanto, outros autores [20], [85], [87], [152], [153] sugerem que a emissão na região em torno do azul esteja vinculada à recombinação entre um buraco foto gerado, preso a uma vacância de oxigênio (V_o), com um elétron da banda de valência. Por outro lado, a emissão no verde também tem sido reportada pela literatura [87], [154] como consequência das vacâncias de oxigênio. Considerando que a maioria das publicações sugerem as emissões em torno do azul como uma resposta às vacâncias de oxigênio, e tendo em vista que o pico em 468 nm é o que mais se destaca nas amostras, admitiu-se neste trabalho que esta emissão predominante em torno do azul se deu em razão de sub estados atrelados às vacâncias de oxigênio.

5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO

5.2.1. Comparativo entre uma síntese de TiO_2 com e sem tapioca

Para síntese do TiO_2 , a quantidade de 5,00g de tapioca em 150ml de água foi mantida conforme mencionado anteriormente. Neste caso, elaborou-se um comparativo entre uma síntese com tapioca (CT) e outra sem a presença deste composto (ST), de acordo com o procedimento experimental apresentado no item 4.2.

A análise térmica do xerogel ajudou a selecionar a melhor temperatura para iniciar o tratamento térmico, tal como feito para as amostras de ZnO. Assim, na Figura 36 constam os gráficos de TGA (a) e a sua respectiva derivada (b) da amostra de TiO_2 sintetizada sem tapioca (ST) bem como da amostra de TiO_2 sintetizada com a presença do amido no meio reacional (CT). Para ST observa-se uma estabilidade térmica em torno de 410°C com perda de massa total em aproximadamente 13.5%. Quando há inserção da tapioca na reação (amostra CT), a estabilidade térmica ocorre em 460°C com um total de 56.17% em perda de massa. A indicação de maior perda de massa e estabilidade térmica em CT é condizente ao fato de que houve um componente a mais no meio reacional, a tapioca. Não passou despercebido a coerência entre a estabilidade térmica apresentada na síntese do ZnO (Figura 17) para sua respectiva amostra CT (480°C) com esta discutida para o TiO_2 -CT, no que se refere ao fato de que os dois valores são bem próximos. Isto pode sugerir que eventuais sínteses de nanopartículas de óxidos metálicos usando a rota sol-gel assistida por tapioca requerem tratamento térmico a temperaturas em torno

dos 500°C. Sobre o detalhamento dos eventos térmicos apresentados na DTG (Figura 36-b), quatro picos endotérmicos são evidentes para amostra CT, enquanto no TiO₂-ST verifica-se apenas um. A decomposição à 55°C, deve estar associada à liberação de algum composto de baixo peso molecular. Os outros três picos para CT devem estar relacionados à decomposição de material orgânico e formação do TiO₂, uma vez que no estudo realizado por *Jankovic* [36], o mesmo demonstra que amidos de mandioca, quando submetidos à atmosfera oxidante, têm regiões de degradação entre as temperaturas de 300 a 400°C.

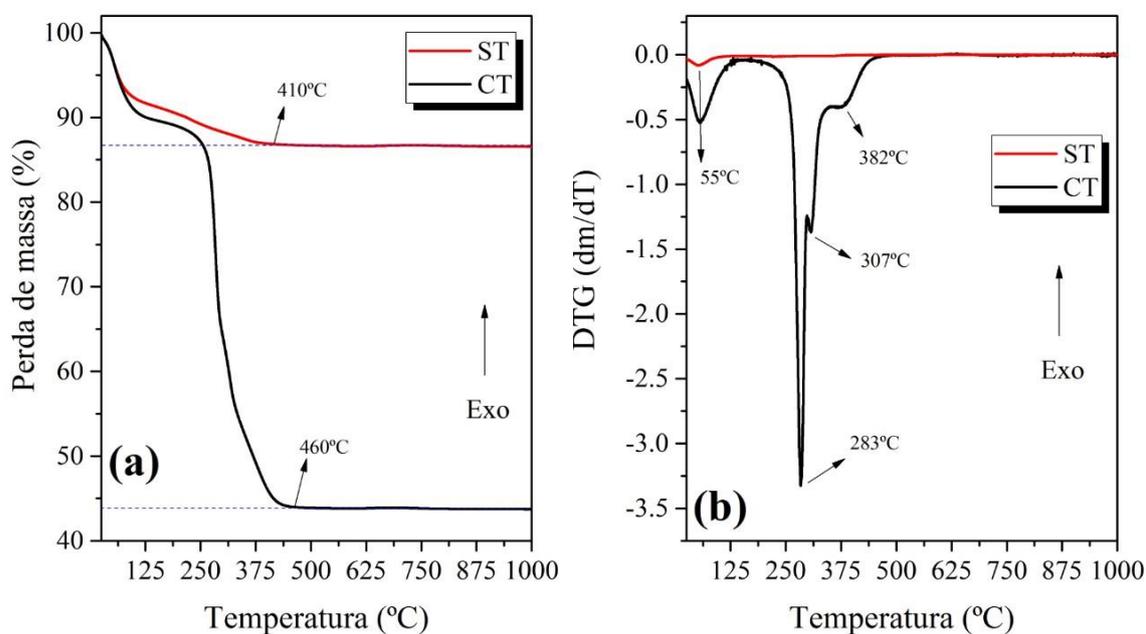


Figura 36 - (a) TGA e respectiva (b) DTG das amostras CT e ST de TiO₂

Após uma calcinação à 500°C, é observado, pelos difratogramas (Figura 37), a existência de óxido de titânio predominantemente na fase anatásio, a qual foi identificada por meio da ficha PDF 01-071-1168, tanto na amostra ST quanto em CT. Outra fase, em menor proporção, também foi identificada nas duas amostras a qual corresponde ao alótropo broquita (PDF 00-029-1360). A formação da fase anatásio é normalmente obtida numa síntese do tipo sol-gel, como destacado por *Di Paola e colaboradores* [155]. Estes mesmos autores ainda propõem que a broquita é formada como um sub-produto quando o meio reacional é ácido e em baixas temperaturas. De fato, este argumento faz sentido para ser considerado neste trabalho, pois como foi visto na seção 5.1.4, uma solução contendo apenas tapioca com água submetida

a aquecimento tem seu pH compreendido entre 3.7-4.4 (Figura 21), logo, as condições de síntese podem ter favorecido a formação de broquita como um sub-produto de anatásio. Ainda sobre a formação de broquita, dois picos são característicos desta fase, os quais podem ser encontrados na posição angular 2θ de 25.34° e 25.69° , respectivamente, para os planos (120) e (111), de acordo com as informações da ficha padrão 00-029-1360. Porém, observa-se que o plano (120) encontra-se sobreposto pelo principal plano referente à fase anatásio (101). Este resultado é esperado quando broquita forma-se como um subproduto de anatásio, conforme relata *Di Paola et al* [155].

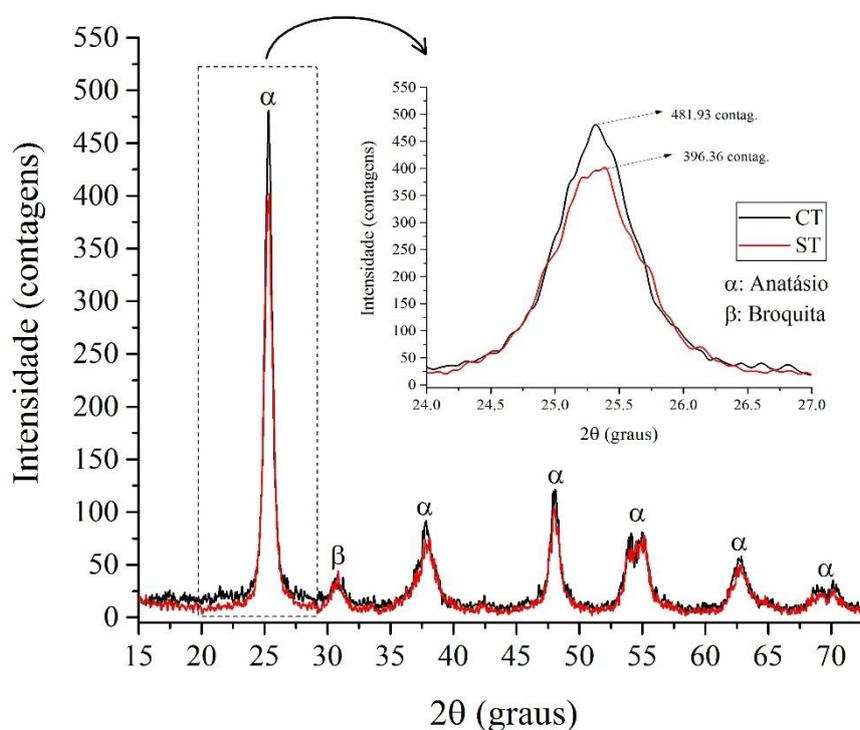


Figura 37 - DRX das amostras CT e ST do TiO_2 obtido na temperatura de calcinação de 500°C .

Outro ponto importante de se discutir corresponde ao grau de cristalinidade do TiO_2 , bem como na obtenção de nanoestruturas. Notou-se, através do plano (101) da fase anatásio, na posição 2θ próximo de $25,31^\circ$, que o experimento CT apresenta uma reflexão não muito mais forte do que aquele obtido para o TiO_2 sintetizado sem tapioca no meio reacional (ST). A Figura inserida no difratograma acima também mostra que esta característica se manteve ao se compararem as intensidades dos picos referentes ao plano (111) da fase broquita.

Sobre o tamanho de cristalito, o cálculo realizado por meio da Equação 3, considerando o plano (101) da fase anatásio, não demonstrou diferença significativa entre os dois pós de TiO₂, sendo os valores de 18,4 nm e 13,8 nm, respectivamente, para CT e ST. Esta baixa diferença no tamanho de cristalito faz sentido se pensarmos que o grau de cristalinidade também não é muito diferente, conforme discutido acima.

Na contramão do que foi observado na síntese do ZnO, a presença de tapioca não demonstrou diferença significativa na síntese de nanopartículas de TiO₂ calcinado a 500°C/2h, quando analisado por DRX. Aqui não será mostrada imagem de microscopia eletrônica de transmissão, de modo que se entendeu que a difração de raios X foi suficiente para dirimir a questão da formação de nanoestruturas. Uma explanação a respeito de como ocorre a síntese do TiO₂ tanto na presença da tapioca (CT) quanto na sua ausência (ST) é discutida a seguir.

5.2.2. Síntese do TiO₂ sem amido de mandioca no meio reacional (ST)

O tetraisopropóxido de titânio (TTIP) é um alcoóxido metálico membro da família dos metalorgânicos. A preparação de TiO₂ a partir deste precursor é fundamentada no processo sol-gel já é algo bem conhecido da literatura [27], [58], [156], [157]. Todos esses autores apoiam-se na ideia central de hidrólise e condensação, as quais são etapas cruciais numa síntese do tipo sol-gel. Por exemplo, *Vitoret e colaboradores* [58] ilustraram estas duas etapas, como se observa na Figura 38. Ao submeter o TTIP em água deve ocorrer uma reação de hidrólise e com isso haverá formação de hidróxido de titânio bem como a liberação de um álcool. Logo, ocorre uma combinação entre espécies OH de átomos vizinhos do hidróxido de titânio a fim de promover a eliminação da água. Portanto, nesta etapa tem-se o processo de condensação, que resultará em ligações do tipo Ti-O-Ti e conseqüentemente no óxido titânio.

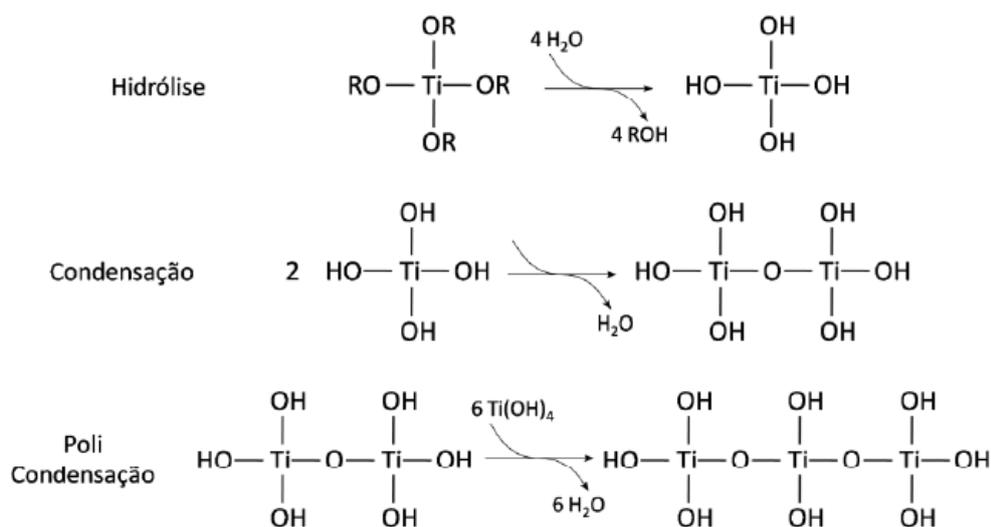


Figura 38 - Processo sol-gel da formação de TiO_2 a partir da reação entre TTIP e água. Fonte: Referência [58].

Outro ponto importante no mecanismo de síntese é lembrado por *Wong et al* [157], onde os autores relatam que, teoricamente, são necessários 4 mols de água para cada 1 mol de TTIP para que a hidrólise seja completa. No caso deste trabalho, a relação molar, conforme as quantidades estabelecidas no Capítulo 4, entre o tetraisopropóxido de titânio e água ($\text{TTIP}:\text{H}_2\text{O}$) é de aproximadamente 1:520, ou seja, teoricamente, todo o precursor de TiO_2 usado no experimento sofreu hidrólise, haja vista o excesso de água.

5.2.3. Síntese do TiO_2 com amido de mandioca no meio reacional (CT)

De maneira análoga ao ZnO , um estudo por FTIR, no modo ATR, foi realizado na solução contendo tapioca+água+TTIP e comparada com outra solução contendo apenas tapioca+água, nos instantes $t=0\text{min}$ e $t=60\text{min}$ de síntese. Um resultado semelhante ao que foi encontrado para o óxido de zinco pode ser visto na região I da Figura 39. Os modos de vibração de grupos OH presentes na região I já foram abordados na discussão da síntese do ZnO , da mesma forma que as bandas referentes a presença do amido em solução foram detalhadas nas Tabelas 5 e 6.

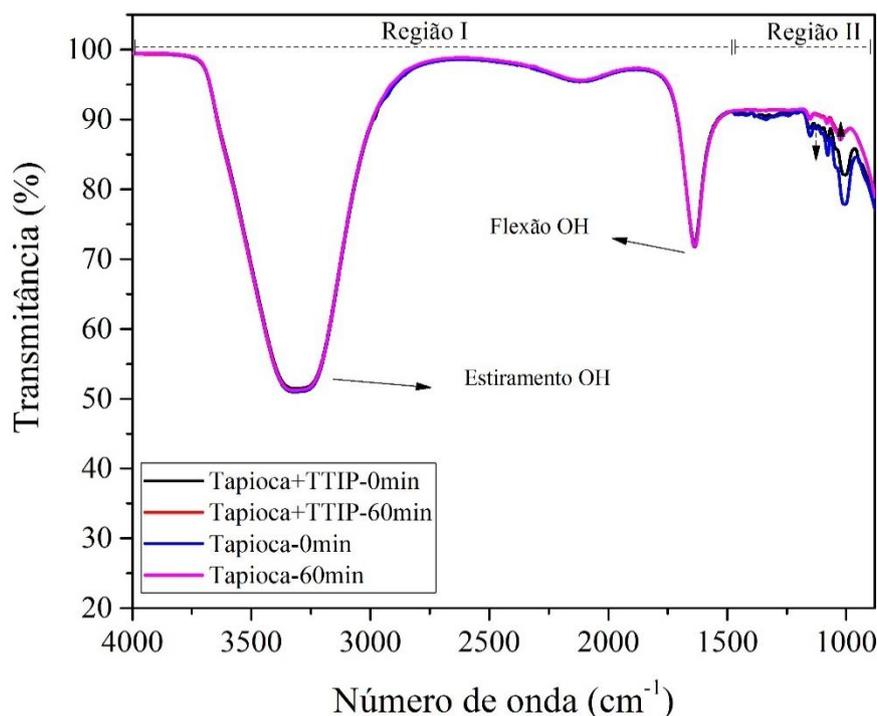


Figura 39 - Espectro de FTIR-ATR ($800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+TTIP (0 min. e 60 min.).

Observando a ampliação da região II (Figura 40), não é possível notar diferença entre os espectros das soluções contendo tapioca+TTIP com aquelas onde se tem apenas tapioca. Isto implica dizer que é pouco provável acontecer uma interação química mais forte entre a tapioca e o TTIP, de modo que o precursor do TiO_2 interage mais efetivamente com a água, como mostrado no mecanismo de reação da seção anterior. Neste sentido, é possível que tenha ocorrido apenas uma espécie de impregnação da tapioca na superfície das nanopartículas de TiO_2 formadas pela hidrólise e condensação do TTIP com a água. Verifica-se que este argumento faz sentido, pois os difratogramas (Figura 37) dos pós de CT e ST calcinados à 500°C pouco diferem em termos de tamanho de cristalitos. Além disso, se realizarmos a diferença entre a perda de massa observada na TGA (Figura 36) do experimento ST com CT, cerca de 42% dessa perda deve-se, provavelmente, ao amido que estava impregnado na superfície do TiO_2 nanoestruturado. Porém, é importante frisar que a existência desta impregnação em CT pode modificar as propriedades do TiO_2 em comparação ao óxido sintetizado livre da presença de tapioca, como será mostrado mais adiante pelo efeito do tratamento térmico.

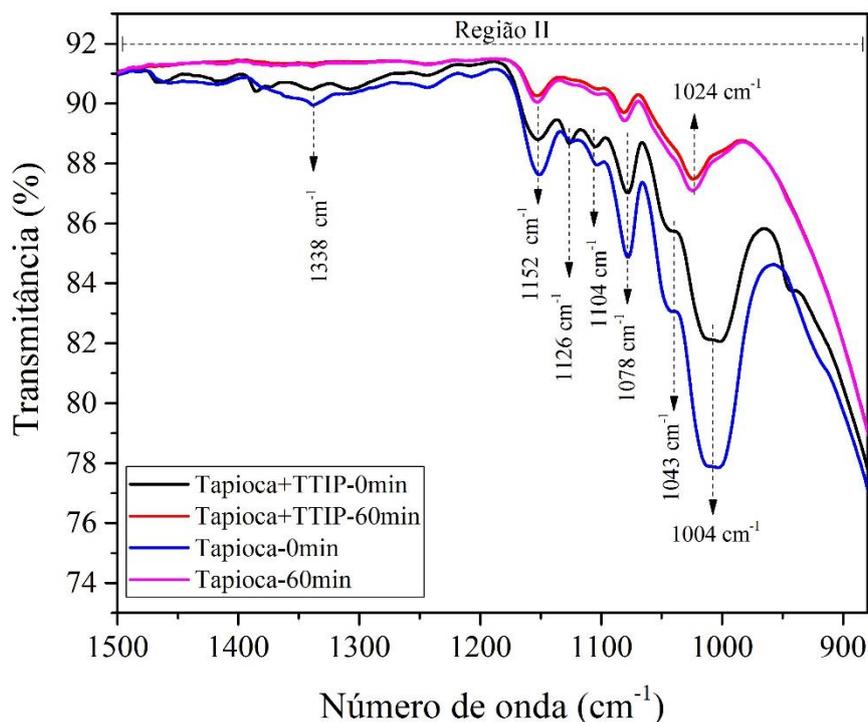


Figura 40 - Espectro de FTIR-ATR da região II ($800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) das soluções de Tapioca (0 min. e 60 min.) e Tapioca+TTIP (0 min. e 60 min.).

Após a etapa de secagem em estufa (100°C), os géis também foram submetidos a análise por FTIR-ATR e o resultado consta na Figura 41. Para melhor discussão dos dados, destacou-se duas regiões no espectro. Na região I (Figura 41a) não há muita diferença daquilo que foi mostrado para síntese do ZnO (Tabela 6), provavelmente porque nesta região, para as amostras em questão, dominam principalmente as vibrações de grupos OH, os quais podem estar associados tanto ao material em análise quanto a eventual umidade adsorvida na superfície. Analisando a região II, Figura 41b, observa-se um comportamento semelhante ao obtido no estudo da síntese do ZnO, no que se refere banda de absorção de grupos C-O ($\sim 1006\text{ cm}^{-1}$). Foi discutido na seção 5.1.4, que o deslocamento desta banda de absorção para maiores frequências ($\sim 1020\text{ cm}^{-1}$) deve estar associada a interação entre estas moléculas (C-O) com o cátion metálico (Zn^{2+}). Porém, como pode ser observado na Figura 24, da síntese do ZnO, existe uma absorção moderada por esta banda ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) e, na contramão disso, verifica-se que no caso da síntese do TiO_2 a intensidade de transmitância desta banda (grupos C-O) é fraca (4%). Logo, é coerente sugerir que o TTIP rege principalmente com a água e muito pouco com a tapioca e, portanto, isto corrobora com o argumento levantado anteriormente de que a tapioca deve estar apenas impregnada na superfície das nanopartículas de TiO_2 .

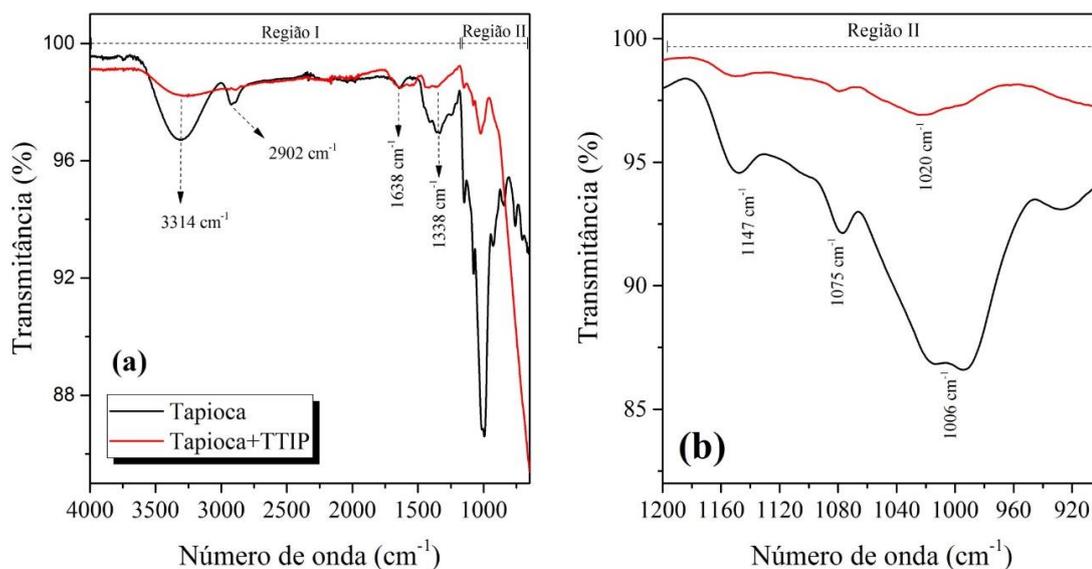


Figura 41 - Espectro de FTIR-ATR dos xerogéis obtidos a partir das soluções de Tapioca (60 min.) e Tapioca+TTIP (60 min.); (a) varredura de 650 a 4000 cm^{-1} e (b) uma ampliação da região em torno de 900-1000 cm^{-1} .

Diante da hipótese de impregnação da tapioca na superfície do TiO_2 sintetizado em CT, buscou-se avaliar isto através de DRX e FTIR do xerogel, comparando-se estes resultados também com o TiO_2 de ST. Por meio da difração de raios X (Figura 42a), em CT, identificou-se indícios de uma fase amorfa, especialmente notada pela posição angular 2θ próxima de 20° , além da formação de TiO_2 (anatásio) com baixo grau de cristalinidade e, quando se compara com o DRX (Figura 42b) do xerogel de ST, esta fase amorfa não é verificada. Essas informações também são coerentes com o resultado apresentado no FTIR (Figura 43) realizado com auxílio de pastilha de KBr. Tanto em CT quanto em ST, encontram-se bandas de absorção em torno de 3430 e 1630 cm^{-1} as quais correspondem, respectivamente, a estiramento e flexão de hidroxilas [142], [143]. Uma banda de absorção fraca em torno de 2930 cm^{-1} , atribuída a grupos CH [142], bem como bandas características de ligações glicosídicas C-O [136] na faixa de 1190 a 970 cm^{-1} , estão presentes apenas em CT, o que confirma a presença de compostos remanescentes da tapioca os quais encontram-se impregnados na superfície do TiO_2 . Por fim, tanto em CT quanto em ST o FTIR indica a ligação Ti-O [158], [159] em torno de 500 cm^{-1} que confirma a formação do óxido de titânio como observado na difração de raios X.

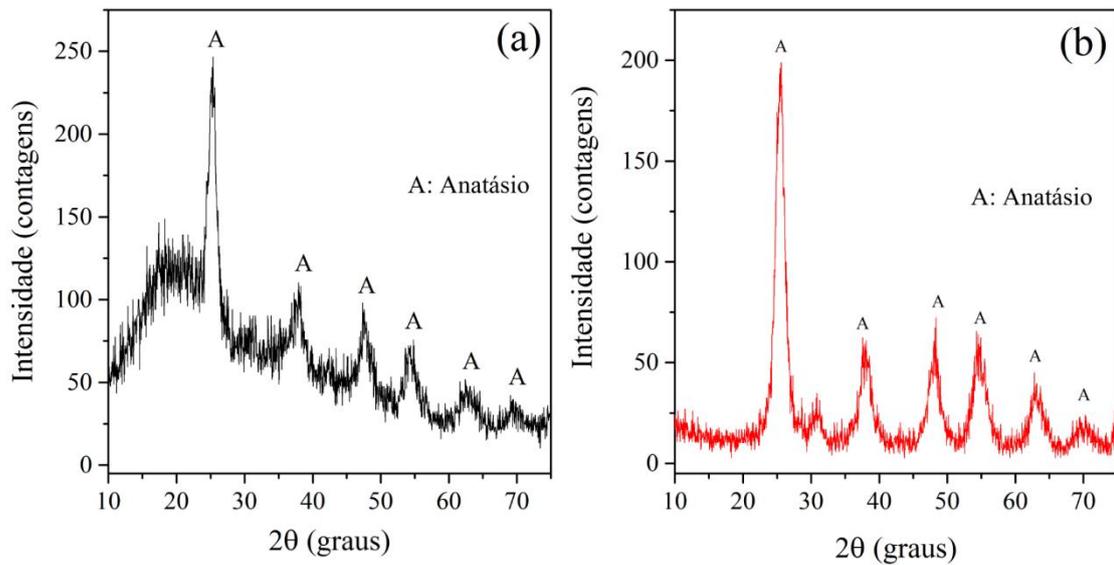


Figura 42 - DRX dos xerogéis (não calcinados) das amostras (a) CT e (b) ST.

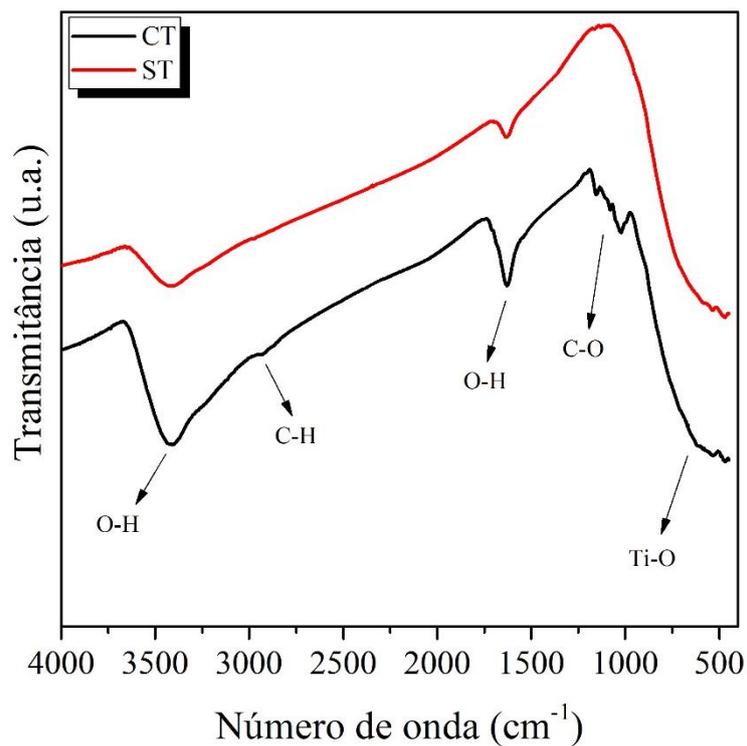


Figura 43 - Espectro de FTIR em pastilha de KBr na região 1200-450 cm^{-1} para amostra CT antes da calcinação (xerogel).

Na imagem correspondente da Figura 44 pode-se observar uma coloração laranja/amarelo no xerogel de CT, o que pode estar associado à impregnação de tapioca na

superfície das nanopartículas de TiO_2 . Isto não é observado no xerogel da amostra ST (Figura 44b) a qual tem uma cor predominantemente branca.

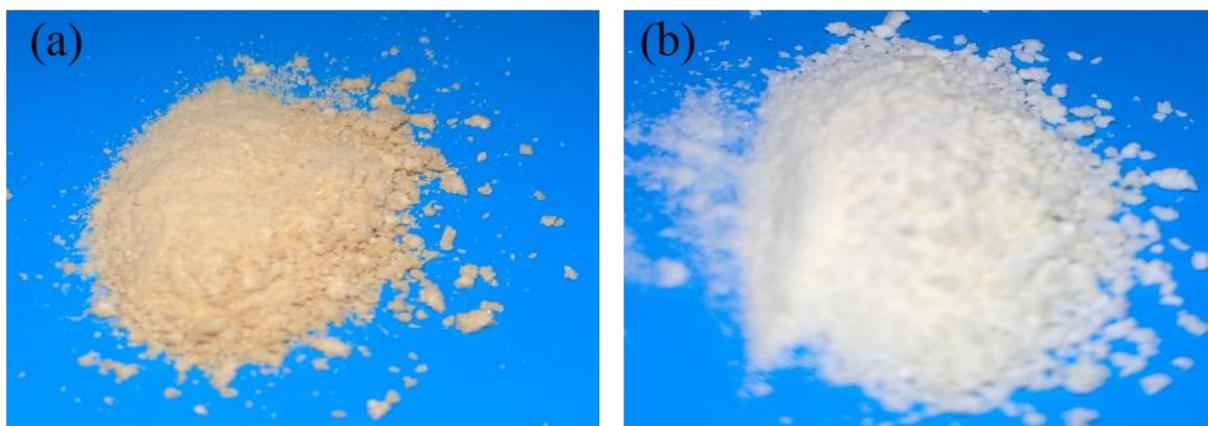


Figura 44 – Imagem dos xerogéis das amostras (a) CT e (b) ST do TiO_2 .

5.2.4. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades morfológicas e fotofísicas do TiO_2

Conforme apresentado na seção anterior e corroborado pela análise de TGA discutida na seção 5.1.2, o TiO_2 obtido na síntese foi submetido a tratamento térmico de 500 a 800°C sob patamar de tempo de 2h. Cabe ressaltar que para cada temperatura de calcinação, uma síntese foi realizada, ou seja, um mesmo pó não sofreu aquecimento sucessivos. Outro aspecto que foi levado em consideração é a questão do poliformismo do dióxido de titânio, como mostrado no capítulo de revisão da literatura. Sendo assim, uma comparação dos experimentos sem tapioca (ST) e com a síntese envolvendo o amido (CT) foi conduzida nas diferentes temperaturas de calcinação, entretanto, este comparativo se resumiu apenas nas caracterizações por DRX e FTIR, enquanto que a microscopia eletrônica de transmissão e as propriedades fotofísicas foram avaliadas apenas no TiO_2 de CT. Adotou-se isto em razão de que o trabalho poderia perder o foco, que é estudar o óxido obtido por meio da rota sol-gel assistida por amido de mandioca.

Os pós foram primeiramente caracterizados por DRX e os difratograma do TiO_2 sintetizado sem tapioca (ST) bem como daquele com ela inserida no meio reacional (CT) estão contidos na Figuras 45 (a-d). Uma alteração observada pelo fato de ter ou não tapioca na síntese se mostrou na temperatura onde inicia-se a formação de rutilo, fase identificada pela ficha

padrão PDF 01-072-1148 cujo principal plano é (110) localizado na posição angular 2θ de $27,39^\circ$. Foi detectado, para o experimento CT, que a fase anatásio esteve presente em todas as temperaturas de calcinação. Por outro lado, em ST, ela transforma-se completamente em rutilo à 700°C . Uma revisão de literatura feita por *Periyat et al* [160] demonstrou que não há uma temperatura fixa para transição anatásio-rutilo, pois isto é influenciado pelos parâmetros e condições de síntese. A exemplo, aponta-se os trabalhos das referências [161], [162] que obtiveram como temperaturas de transição (anatásio-rutilo), respectivamente, 400°C e 650°C , ambos por um processo sol-gel, mas com condições e modificações próprias de cada experimento. Ainda, de acordo com *Periyat e colaboradores* [160], a inserção de compostos metálicos ou não-metálicos na rede do TiO_2 pode proporcionar estabilidade da fase anatásio em temperaturas mais altas, o que por sua vez, tende a melhorar a atividade catalítica do óxido de titânio. A ideia trazida pelos autores citados acima condiz com o argumento de que provavelmente a impregnação da tapioca na superfície das nanopartículas em CT deve ter inibido a formação da fase rutilo em temperatura abaixo de 700°C .

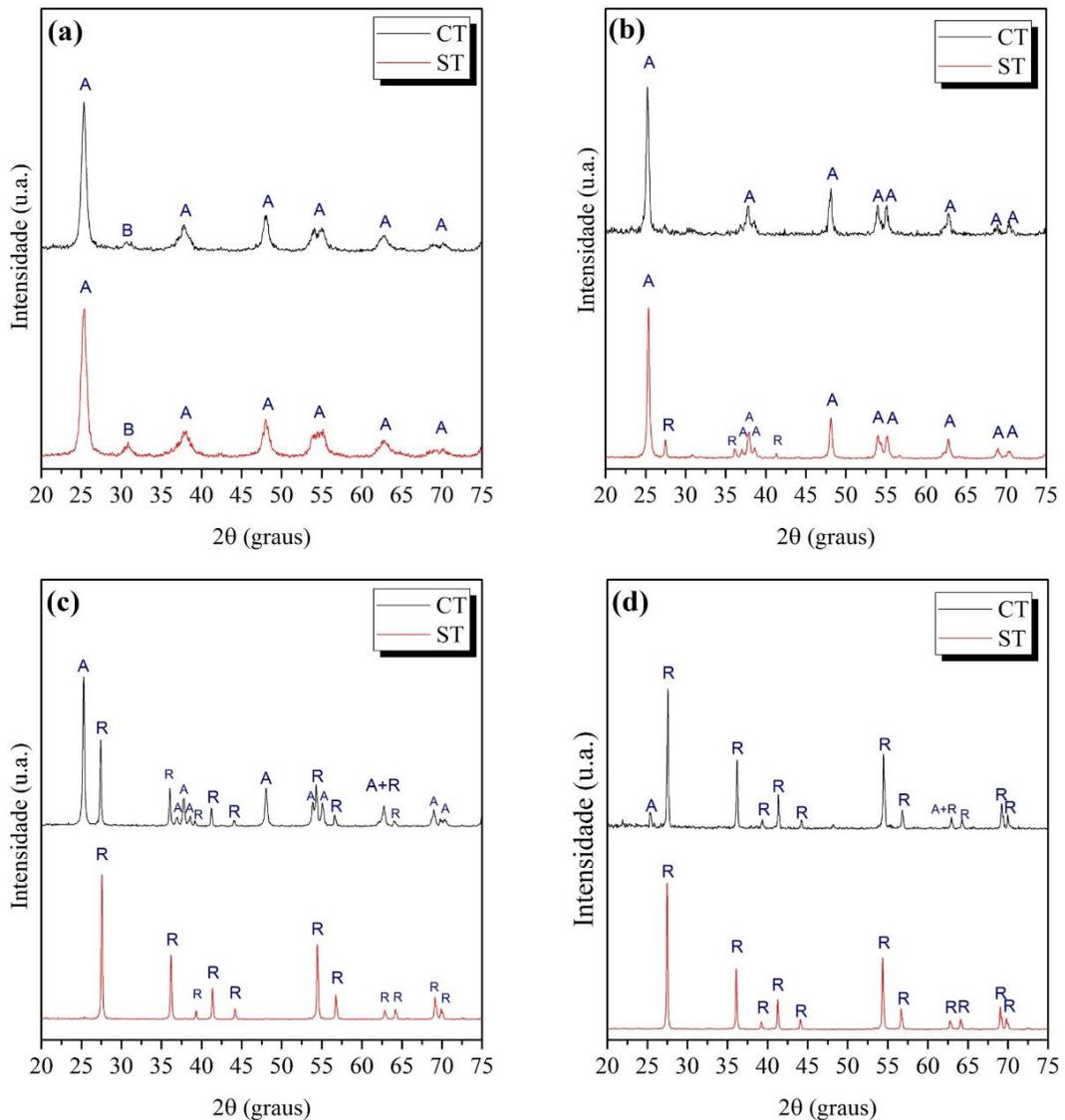


Figura 45 - DRX das amostras CT e ST do TiO_2 nas temperaturas de calcinação de (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C e (d) 800°C. Nesta Figura A corresponde a anatásio, B a broquita e R a rutilo.

A proporção entre as fases foi calculada através das Equações 7 e 8 e o resultado pode ser visto na Figura 46, onde se encontra o percentual de fase anatásio em função da temperatura de calcinação. Baseado nisso, tem-se que o experimento CT apresenta 100% de anatásio somente na temperatura de 600°C, pois a fase broquita, cuja formação já foi discutida anteriormente, transforma-se irreversivelmente em anatásio com este tratamento térmico. Quando a temperatura de calcinação chega a 800°C, CT é constituído de 94% de rutilo. Sobre o experimento ST, em nenhuma temperatura de calcinação estudada foi possível obter 100% de anatásio, de modo que ela se converte irreversivelmente a 100% de rutilo logo aos 700°C. A figura inserida neste gráfico apresenta o cálculo do tamanho de cristalito, feito por meio da

Equação 3, para a fase anatásio considerando-se o plano (101) na posição angular 2θ próximo de $25,31^\circ$. Nota-se que no experimento onde a tapioca está presente no meio reacional (CT) o tamanho de cristalito é menor quando comparado ao TiO_2 obtido em ST para uma temperatura de calcinação de 600°C , isto porque em CT, nesta temperatura, o TiO_2 é 100% anatásio. Este comportamento faz sentido haja vista que houve inibição da fase rutilo como já mencionado anteriormente. Em termos quantitativos, a diferença no tamanho de cristalito da fase anatásio, para CT, entre as temperaturas de 800°C e 500°C , é pouco mais do que 60 nm. Já entre 600°C e 500°C a diferença gira em torno de 9 nm. Este mesmo cálculo, só é possível de ser feito, para o experimento ST, entre as temperaturas de 600°C e 500°C , o qual revela um valor de 41,2 nm de diferença nos tamanhos de cristalitos.

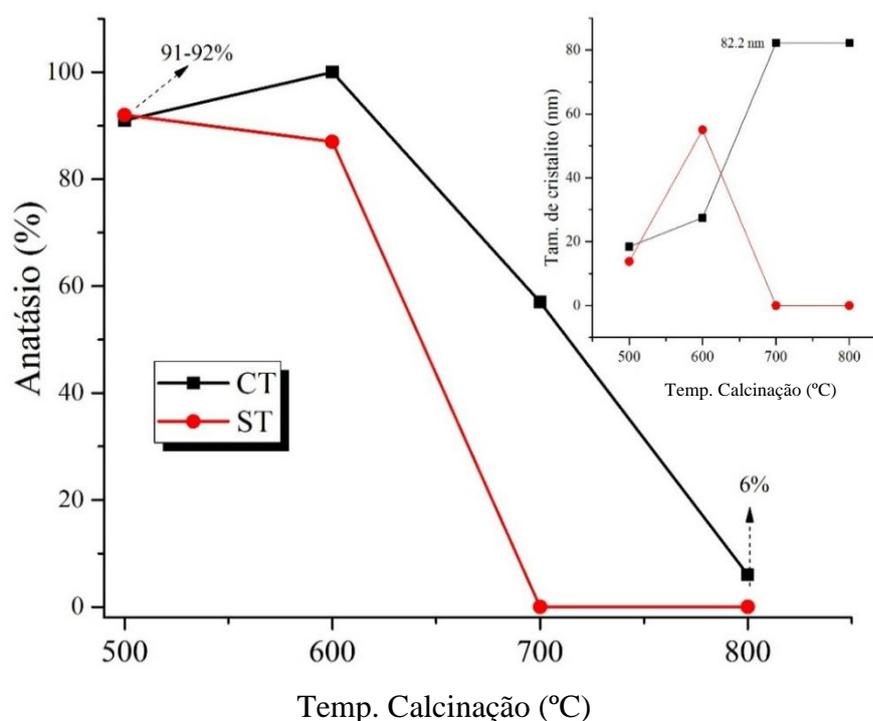


Figura 46 - Percentual de fase anatásio em função da temperatura de calcinação para as amostras CT e ST. A Figura inserida corresponde ao tamanho de cristalito desta fase de cada amostra.

No que diz respeito ao tamanho de cristalito da fase rutilo (Figura 47), o experimento ST apresentou comportamento crescente deste parâmetro entre as temperaturas de 500 a 700°C , cujo valor (163,6 nm) extrapola o convencional para escala nanométrica. Este permaneceu inalterado na última temperatura de tratamento térmico estudada neste trabalho (800°C). Para o TiO_2 correspondente ao experimento CT, um comportamento crescente no tamanho de cristalito

também foi observado cujo valor, da mesma forma que ST, ultrapassou a convenção nanométrica na temperatura de 700°C. Entretanto, quando CT foi submetido ao tratamento térmico de 800°C, a fase rutilo tem seu tamanho de cristalito diminuído para 82,5 nm. Embora pareça controverso que o aumento de temperatura na calcinação proporcionou diminuição no tamanho de cristalito, deve-se considerar que o material é polifásico e adquire uma transformação irreversível de anatásio em rutilo, pois esta última fase torna-se cada vez mais dominante no óxido de titânio e, por isso, o material deve sofrer modificações em sua estrutura cristalina de modo a comportar tal mudança. É possível encontrar na literatura resultados similares a este, como por exemplo o trabalho de *Seck et al* [162]. Neste artigo, os autores obtiveram, à 700°C, um percentual de 97% correspondente à fase anatásio (50 nm) e 3% de rutilo (101,6 nm). Em outra temperatura de calcinação (750°C), a fase anatásio diminuiu seu percentual em 5% e teve aumento no tamanho de cristalito para 57 nm, enquanto que a fase rutilo subiu para 8% na composição final do TiO₂ e teve seu tamanho de cristalito reduzido para 86,3 nm.

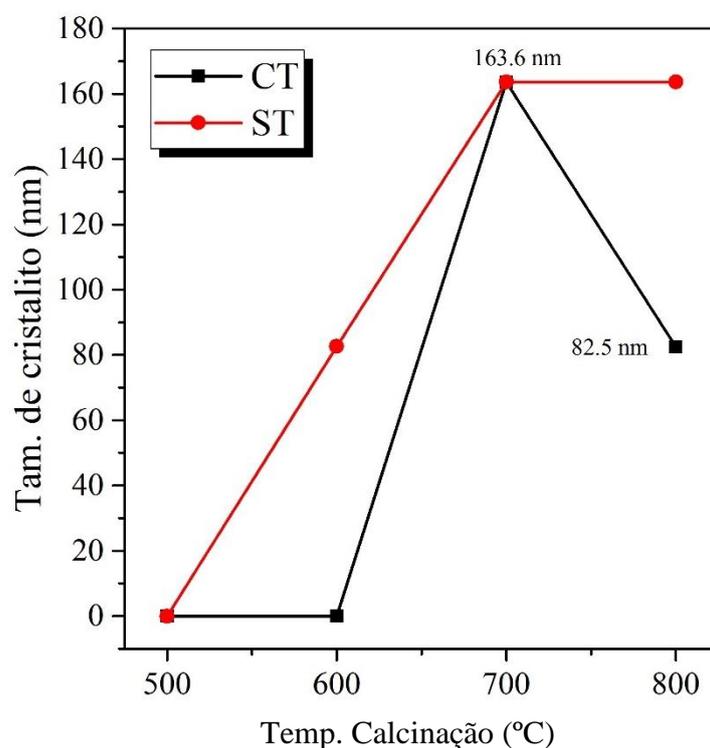


Figura 47 - Tamanho de cristalito da fase rutilo em função da temperatura de calcinação para as amostras CT e ST.

Através da Figura 48, demonstra-se o comportamento dos parâmetros de célula unitária calculados a partir da Equação 6 para cada experimento, CT e ST, nos diferentes tratamentos térmicos. Foram utilizadas as famílias de plano para cada fase correspondente de modo que se obtivessem valores comparáveis dentro de um erro amostral. No que tange o efeito do tratamento térmico, observa-se que a fase rutilo, na faixa de temperatura que esteve presente em cada amostra, apresentou-se com valores $a=b$ e de c pouco variáveis entre si (Figura 48 b-d). Já a fase anatásio demonstrou alguma variação nos parâmetros, entretanto dentro do erro padrão. Possivelmente, a alternância nos valores $a=b$ e de c para fase anatásio, decorre da transição que esta sofre para rutilo conforme se avança no tratamento térmico. Entre esses dados, verifica-se, à 600°C, que o parâmetro $a=b$ calculado da fase anatásio de CT demonstrou-se mais próximo do valor referente a ficha padrão PDF 01-071-1168. Como foi visto anteriormente, esta amostra possui 100% de anatásio e, portanto, tal observação corrobora com a ideia de que o TiO_2 sintetizado nas condições CT (600°C) é propenso a formar um óxido de titânio desprovido de rutilo.

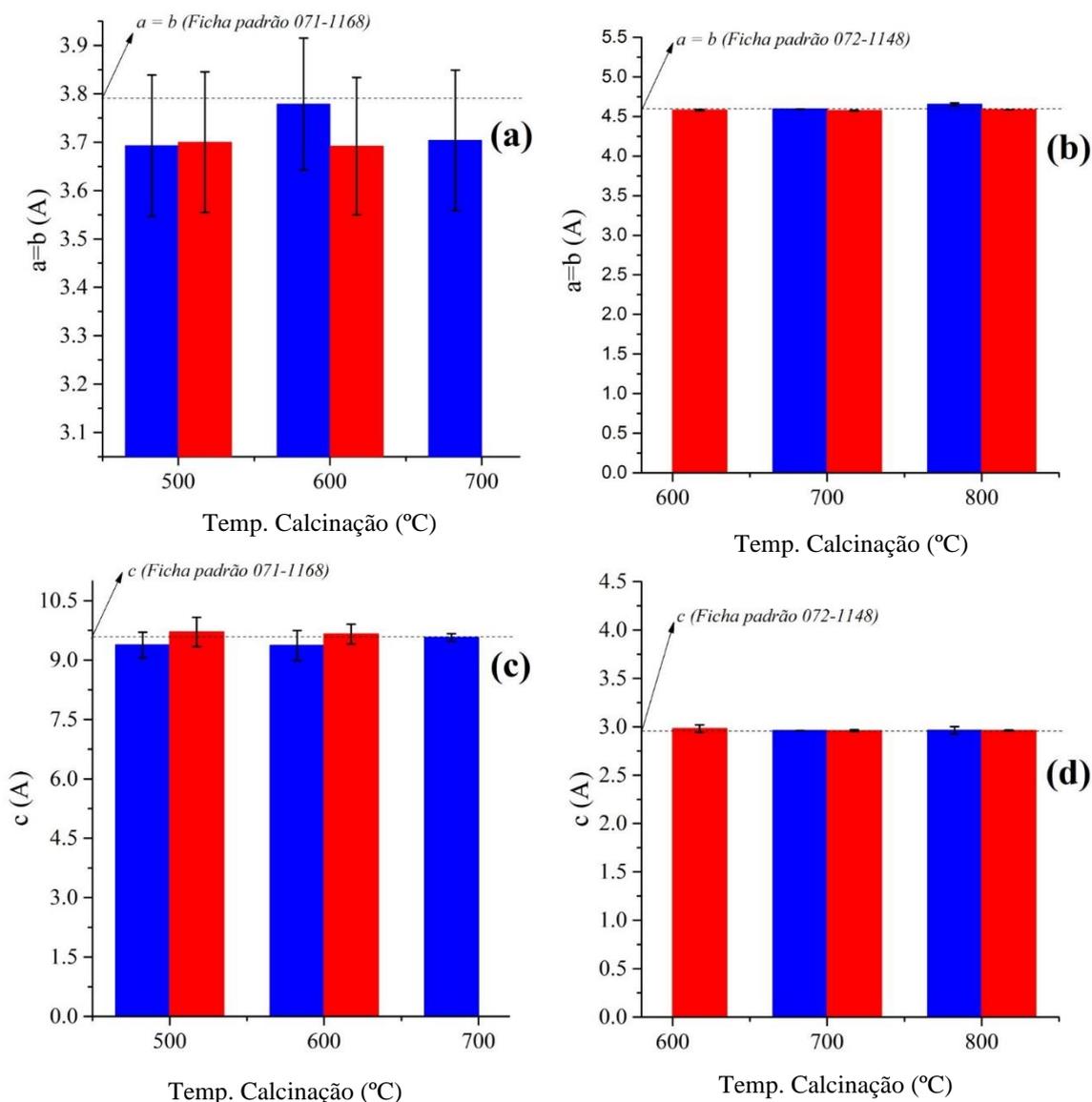


Figura 48 - Parâmetros de célula unitária: (a) a=b e (c) c da fase anatásio, (b) a=b e (d) c da fase rutilo. A barra azul corresponde a CT e a barra vermelha é referente a amostra ST.

As medidas por FTIR, em pastilhas de KBr, podem ser observadas na Figura 49 tanto para ST quanto CT. As bandas de absorção localizadas em torno de 3430 e 1630 cm^{-1} são atribuídas a ligação O-H, respectivamente, do modos vibracionais de estiramento e torção [142], as quais apresentam-se em decorrência de umidade nas amostras. Os resultados desta análise corroboram com os obtidos na difração de raios X, no que refere-se à formação de óxido de titânio, através da presença da banda de absorção em torno de 500 cm^{-1} a qual é atribuída à ligação Ti-O [158], [159]. Nota-se que o aumento da temperatura de calcinação promove mudança no perfil da banda relacionada à ligação Ti-O, especialmente quando se trata da

amostra ST. Isto provavelmente relaciona-se com as transições anatásio-rutilo, de modo que em 800°C o formato desta banda é distinto entre as amostras ST e CT, pois como se viu na análise por DRX, o TiO₂ sintetizado sem tapioca constitui-se em 100% de rutilo, enquanto que para CT o percentual desta fase é de cerca de 94%.

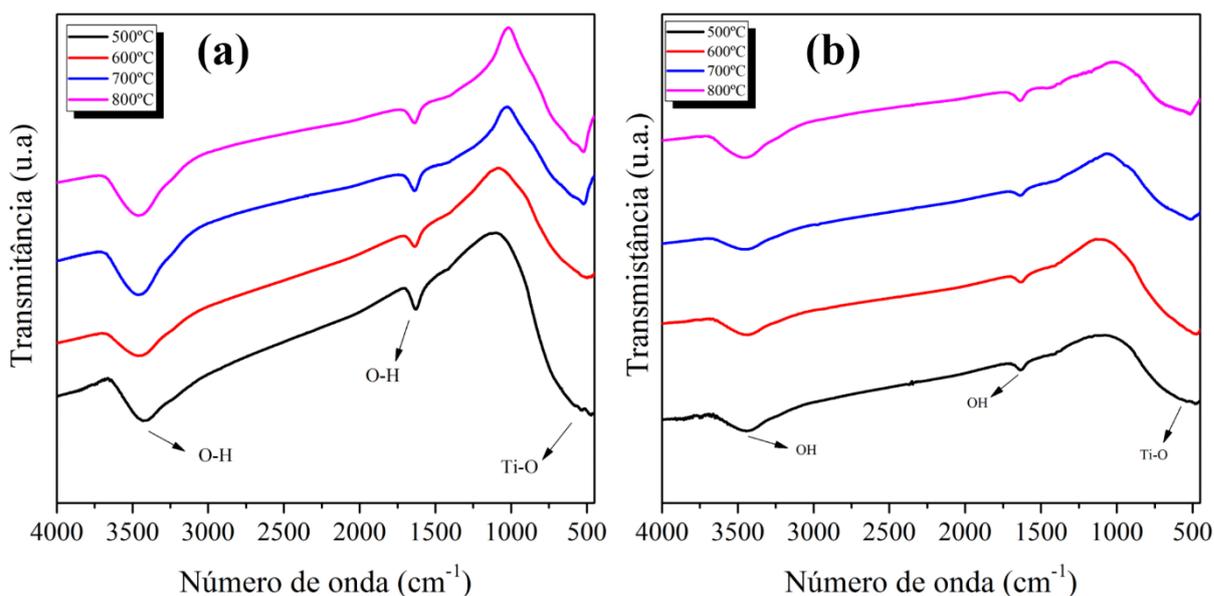


Figura 49 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr das amostras (a) ST e (b) CT calcinadas nas temperaturas de 500-800°C.

Conforme mencionado no começo desta seção, o comparativo entre CT e ST se deu apenas durante as análises por DRX e FTIR. Deste modo, discutem-se a seguir as propriedades morfológicas e fotofísicas apenas do TiO₂ obtido em CT, pois este é o objeto principal de investigação desta tese. Diante disto, a partir deste momento chamar-se-á apenas de TiO₂ para aquele obtido de CT.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) presentes na Figura 50 remetem, respectivamente, ao TiO₂ calcinado a 500°C e 800°C. Verificam-se nanopartículas as quais apresentam-se bastante aglomeradas, porém este comportamento já é relatado na literatura, conforme as referências [2], [73], [159], [163]. Em razão da aglomeração, a observação detalhada da morfologia ficou comprometida, entretanto, a caracterização por MET trouxe indícios de ser possível a obtenção nanomateriais de TiO₂ pelo método de síntese aqui estudado, conforme já se tinha previsto por DRX.

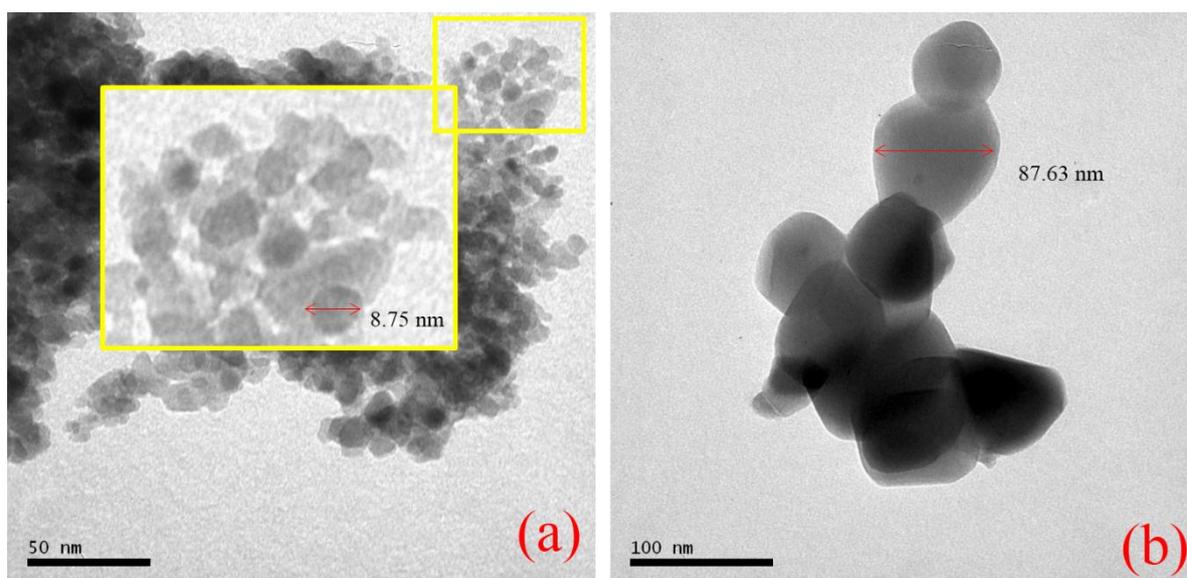


Figura 50 - MET do TiO_2 obtido no experimento CT nas temperaturas de calcinação de (a) 500°C e (b) 800°C .

Como transformação da fase anatásio em rutilo é irreversível, ela normalmente é limitada à aplicações em altas temperaturas, no entanto, a obtenção de anatásio constitui maior interesse do que a fase rutilo (menos fotoativa) [160]. Diante disto, um estudo das propriedades fotofísicas é apresentado a seguir. Medias de reflectância difusa e respectiva absorbância do TiO_2 nas diferentes temperaturas de calcinação, podem ser observadas na Figura 51. Observa-se que o TiO_2 tem absorção na faixa do UV diminuída à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, entretanto, a menor absorção ocorreu a 700°C . Isto provavelmente associa-se à diminuição do percentual de fase anatásio a qual é mais fotoativa [160], bem como no aumento do tamanho de partícula. Observa-se um deslocamento para o visível (batocrômico) quando a temperatura de calcinação foi aumentada e isto indica diminuição na energia de banda proibida. Considerando que em maiores temperaturas o material passa a ter maior percentual de rutilo, este resultado já era esperado, uma vez que anatásio demonstra *band gap* maior do que rutilo [164].

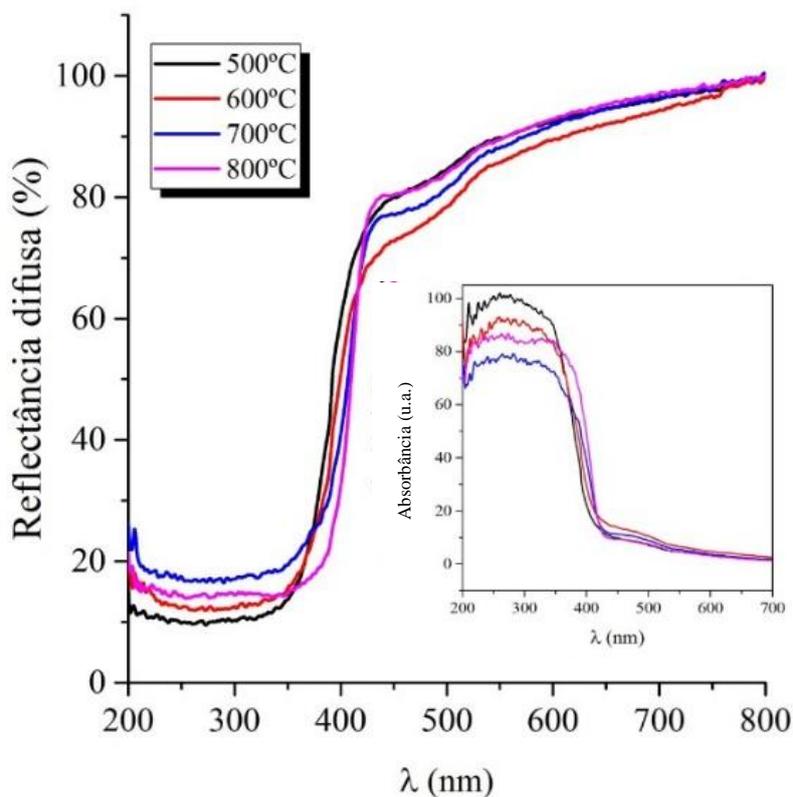


Figura 51 - Espectroscopia de reflectância difusa e respectiva absorbância, em temperaturas de calcinação de 500 a 800°C do TiO₂.

É possível encontrar na literatura [21], [41], [62], [124], [165] energias de banda proibida assumindo-se transições diretas e indiretas para o TiO₂. Diante disto, foram plotados os gráficos de T_{auc} assumindo os dois tipos de transição (Figuras 52 e 53). Além disso, da mesma forma que fora realizado quando da análise do ZnO, estimou-se o *band gap* (E_g) pela derivada da reflectância difusa, e este resultado consta na Figura 54. Como não se teve evidências da fase broquita em outras temperaturas de calcinação, além de 500°C, esta não foi levada em consideração nas discussões das energias de *band gap*.

Assumindo-se tanto transições diretas quanto indiretas, o *band gap* diminui com o aumento da temperatura de calcinação (500-700°C) levando-se em consideração o método de T_{auc} (Figuras 52 e 53) e da derivada da reflectância difusa (Figura 54), de modo que à 800°C ocorre um pequeno aumento em E_g . A explicação para estas alterações na *band gap* possivelmente está na transição anatásio-rutilo, pois segundo *Cavalcante et al* [166], anatásio

tem E_g maior do que rutilo. De acordo com o observado na análise por DRX, o rutilo adquire maior fração de fase (Figura 46) conforme se eleva a temperatura de calcinação, logo provavelmente a diminuição no *band gap* do TiO_2 associa-se a maior presença de rutilo. Além disso, conforme relata *Cavalcante et al* [166], rutilo tem E_g em torno de 3,00 eV, valor este obtido no cálculo pelo método de tauc (transição direta e indireta). Considerações semelhantes também foram obtidas no trabalho de Araújo e colaboradores [167], em que no TiO_2 com maior porcentagem de anatásio o *band gap* calculado pelo método de tauc foi maior. Sobre o pequeno aumento de E_g a 800°C, isto possivelmente tem relação com subestados criados por defeitos dentro da banda proibida, em decorrência da presença de anatásio em menor proporção.

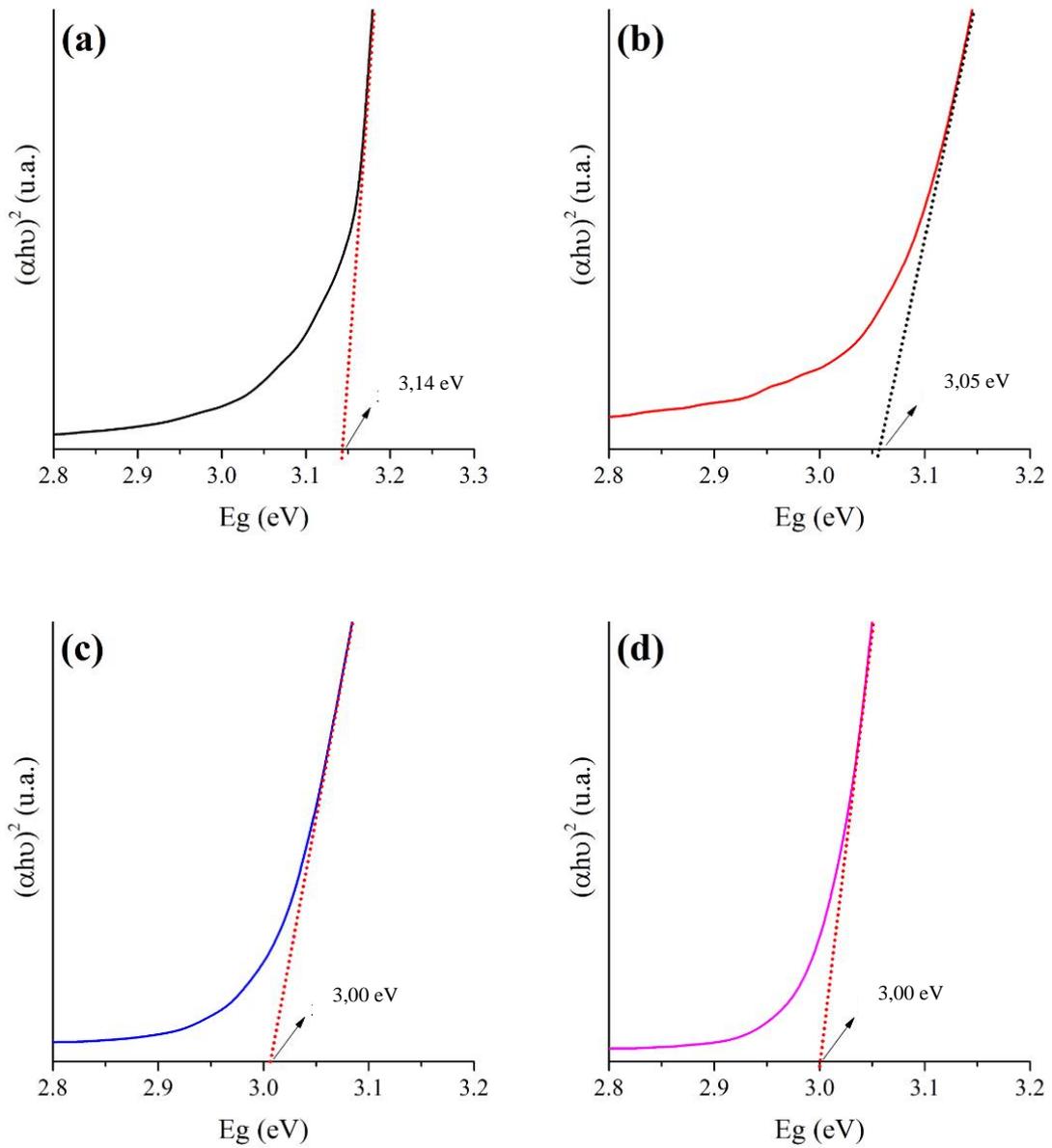


Figura 52 - Estimativa do *band gap* do TiO_2 pelo método de Tauc assumindo-se uma transição direta para as temperaturas de calcinação de (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 700°C e (d) 800°C .

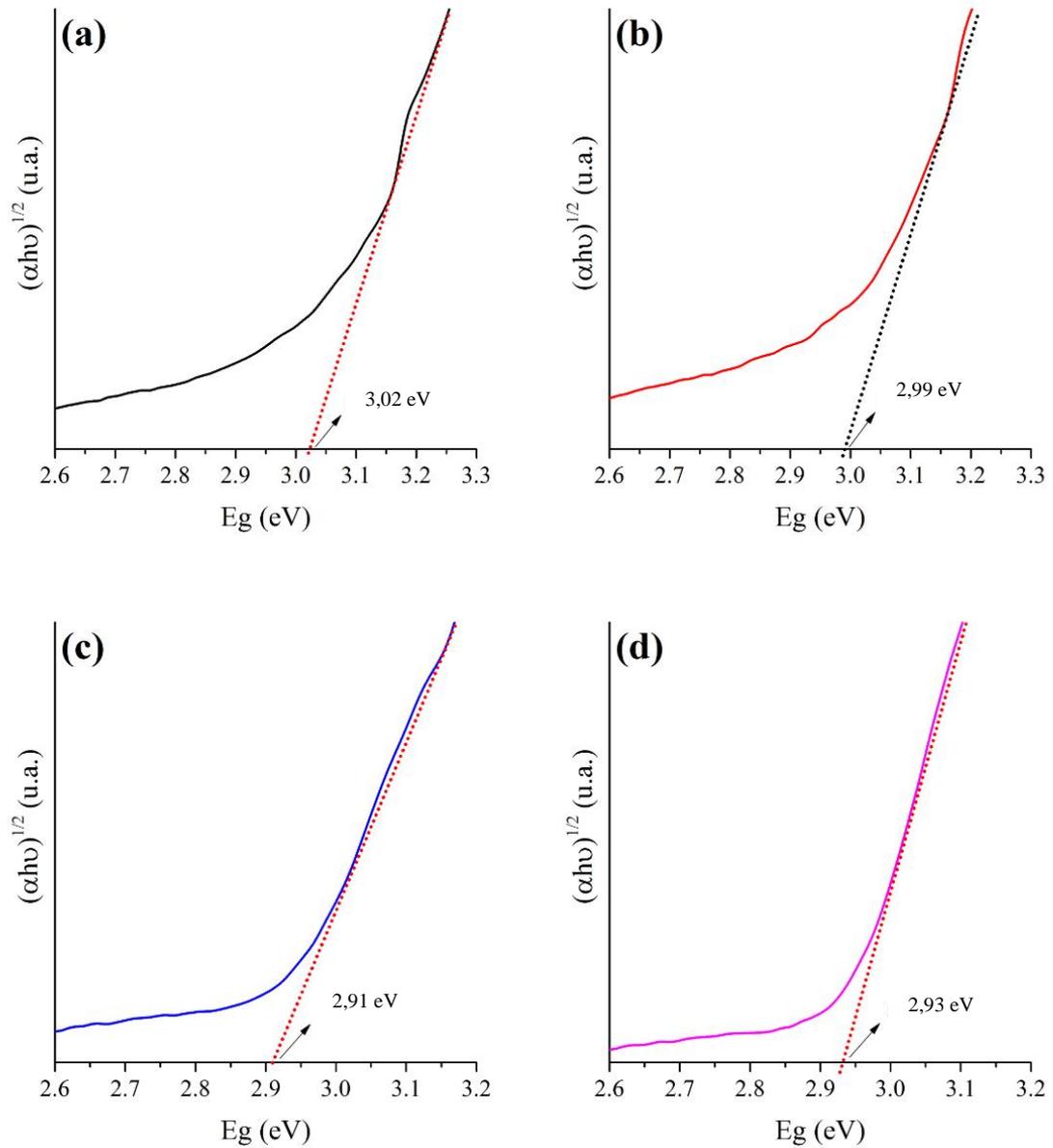


Figura 53 - Estimativa do *band gap* do TiO_2 pelo método de Tauc assumindo-se uma transição indireta para as temperaturas de calcinação de (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 700°C e (d) 800°C .

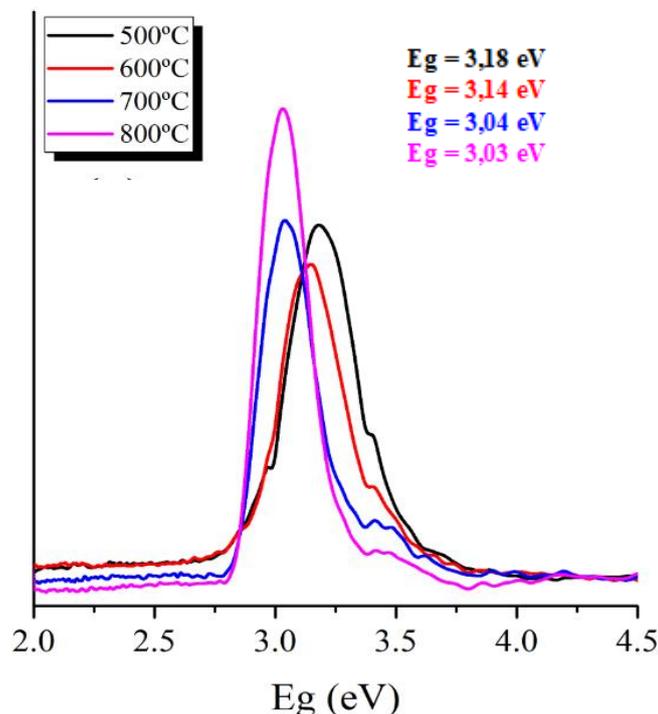


Figura 54 - Estimativa do *band gap* pelo método da derivada do espectro de reflectância difusa das amostras de TiO_2 .

Em relação as medidas de fotoluminescência (PL), estas são observadas na Figura 55. Assim como o ZnO , o dióxido de titânio sintetizado neste trabalho apresenta uma ampla banda de emissão, entre 390 e 570 nm, as quais são consequências de defeitos nativos [168]–[170], sendo que vacâncias de oxigênio são defeitos que geralmente se encontram no TiO_2 [171]. De um modo geral, o tratamento térmico afetou a intensidade do espectro de PL onde parece haver uma relação inversa entre a presença de anatásio, conforme mostrado no “insert” da Figura 55. Assim, pode-se sugerir que os defeitos nativos presentes na amostra calcinada a 600°C inibem a recombinação de portadores de carga fotogerados, o que levou a menor intensidade no espectro de PL, enquanto que no TiO_2 calcinado a 800°C , os defeitos pontuais nele existentes favorecem a recombinação desses portadores de carga, culminando no aumento da intensidade no espectro de PL. Um exemplo de como a recombinação de portadores de carga se relacionada com os defeitos observados na fotoluminescência, pode ser encontrado no trabalho de *Fan e colaboradores* [172]. Eles mostraram que um TiO_2 (sem dopagem) cujo espectro de emissão teve a menor intensidade no visível apresentou maior eficiência como fotoanodo em células solares do tipo Gratzel.

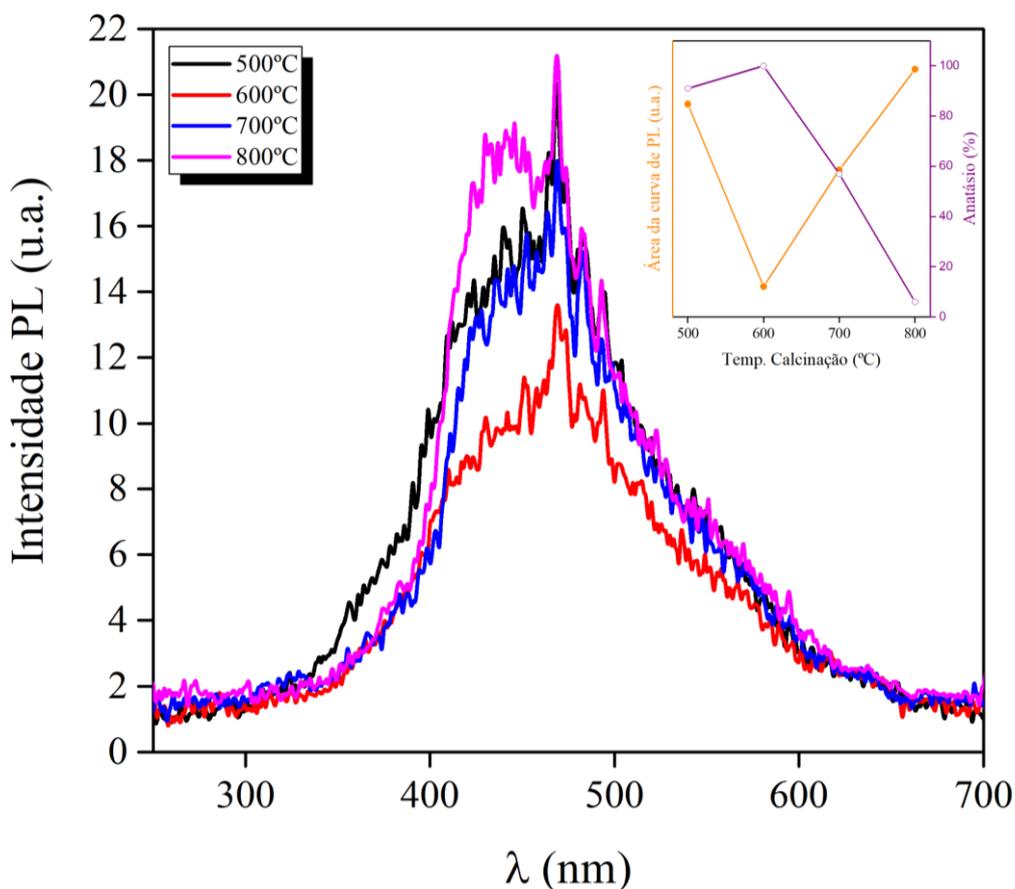


Figura 55 – PL do TiO_2 com energia de excitação de 320 nm, calcinado entre 500-800°C; o gráfico inserido corresponde a área abaixo da curva de emissão no visível, bem como variação do percentual de fase anatásio em função da temperatura.

Uma ampla banda entre 420-450 nm se mostra mais evidente nos pós de TiO_2 calcinados a 500, 700 e 800°C, sendo esta última temperatura a que mais se observa estas emissões. Provavelmente o fato de que em 600°C o óxido de titânio seja constituído em 100% de anatásio pode ter contribuído para a baixa emissão nesta faixa de comprimentos de onda (420-450 nm), o que corrobora com a ideia de que fases influenciam na formação de defeitos nativos no material. Sobre o tipo de defeito desta região (420-450 nm), a literatura [168], [173] relata que são atribuídas a defeitos no octaedro TiO_6 da estrutura do óxido de titânio os quais funcionam como “estados de armadilha”. Neste caso, esses estados funcionam como centro de recombinação, o que corrobora com o aumento da intensidade de PL da amostra calcinada à 800°C.

Em torno de 468 nm (azul), uma banda mais estreita pode ser observada no espectro de PL. A literatura [168], [169], [173] reporta que esta emissão se dá em razão da existência de vacâncias de oxigênio no TiO_2 . De acordo com alguns autores [174], [175], vacâncias de oxigênio podem ser formadas em TiO_2 puro quando este é submetido a elevadas temperaturas de tratamento térmico, geralmente maiores do que 400°C , em ambientes pobres de oxigênio tal como o ar atmosférico. Este argumento é consistente com os resultados aqui obtidos, uma vez que o óxido de titânio sintetizado passou por tratamentos térmicos acima de 400°C , bem como o espectro de PL (Figura 55) aponta presença desses tipos de defeitos.

A respeito do TiO_2 obtido no experimento calcinado à 800°C , foi notado que este apresenta um espectro de PL com certa similaridade ao TiO_2 conhecido como P25, em que contém 75% de anatásio e 25% de rutilo em sua composição, o qual foi caracterizado por *Nair e seus colaboradores* [169]. Embora o óxido de titânio sintetizado pela rota sol-gel assistida por tapioca tenha proporções de fases, à 800°C , diferentes do P25, a semelhança entre os espectros de PL representa um importante achado nesta pesquisa. Eventualmente, estudos comparativos mais detalhados entre suas propriedades fotofísicas podem ser decisivos para elucidar se há, de fato, semelhança nas propriedades desses dois óxidos de titânio.

5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES ENTRE ZnO E TiO₂

Neste tópico será discutido de que forma as propriedades aqui estudadas são modificadas para três composições (conforme relatado na metodologia) entre TiO₂ e ZnO sob um tratamento térmico de 500°C. A escolha desta temperatura, além de se presumir menor consumo energético, deu-se a partir das características morfológicas e fotofísicas observadas no ZnO. Destacando-se, o menor *band gap* e tamanho de partícula. Além disso, este material também demonstra, pelo espectro de PL, maior taxa de separação de portadores de carga, visto que o espectro tem a menor intensidade. Neste sentido, também se optou por não abordar um estudo da síntese, como fora feito para ZnO e TiO₂ isolados, pois entendeu-se que o mecanismo de síntese deve apenas constar da interação que cada precursor do óxido realiza com a tapioca da forma como já foi discutida na síntese dos óxidos puros. Para fins de entendimento acerca das amostras, elas serão tratadas como, 1:3 indicando que o composto em maior concentração (em massa de precursor) na amostra é o TiO₂, assim como, 3:1 corresponde ao inverso disso e, de forma análoga, a amostra 1:1 mantém TiO₂ e ZnO na mesma proporção, de acordo com o estabelecido na seção 4.2.

Como foi visto nas seções anteriores, o início da calcinação a 500°C se justificou a partir das respectivas Análises Termogravimétricas (TGA). Diante disso, esta mesma caracterização, para cada xerogel, foi realizada nas composições 1:3, 1:1 e 3:1 e este resultado pode ser observado na Figura 56. Em geral, todas as amostras alcançaram estabilidade termogravimétrica à 475 °C, indicando coerência com os resultados já obtidos para os óxidos de zinco (seção 5.1.2) e de titânio (seção 5.2.1). A perda de massa foi mais acentuada na amostra 3:1 (~70%) seguida das amostras 1:1 (~64%), e 1:3 (~40%). Nota-se que o aumento de Zn²⁺ na composição admite uma perda de massa maior no xerogel. Na discussão das derivadas de cada curva será proposto uma possível explicação para estas diferentes decomposições dos xerogéis.

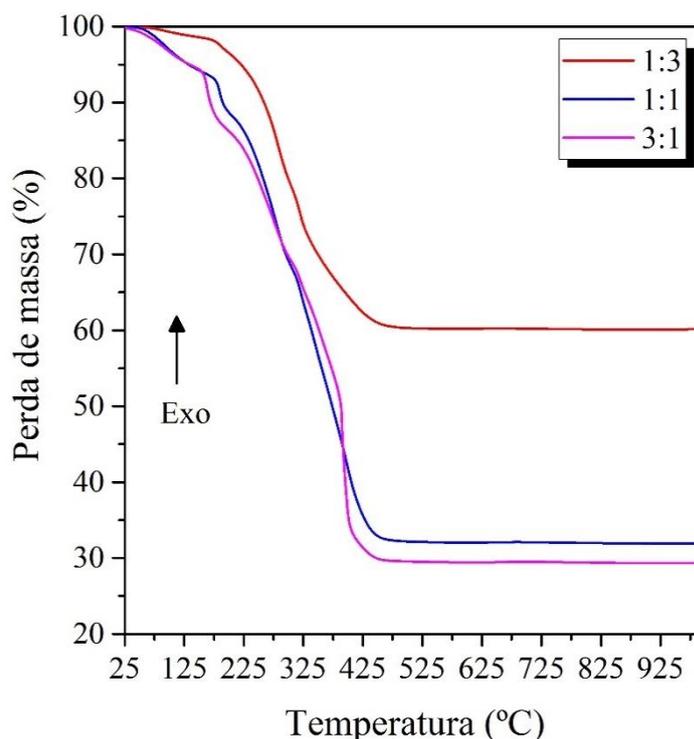


Figura 56 - TGA dos xerogéis das amostras, sendo que a linha vermelha corresponde a composição 1:3, azul é referente a composição 1:1 e a linha roxa diz respeito a composição 3:1.

Com relação a DTG (Figura 57) destas amostras, é possível notar quatro eventos térmicos entre 25 e 325°C os quais são os mesmos para as três composições. O primeiro (~100°C) e o segundo evento (~180°C), podem ser atribuídos a perda de água livre e intermolecular, respectivamente [13], [36]. Quando se observam os picos endotérmicos em zonas referentes a decomposição de água intermolecular (160-180°C), nota-se que taxa de variação da massa com a temperatura obedece a seguinte ordem entre as amostras: 3:1>1:1>1:3. Essa implicação na decomposição de água intermolecular possivelmente explica as diferenças no percentual final de degradação do xerogel. Em torno de 280°C, ocorre um processo endotérmico que além de estar presente nestas três amostras, também se apresentou na análise do TiO₂ puro (Figura 36) e que não foi observado em ZnO puro (Figura 17). Pode-se sugerir, portanto, que esta decomposição térmica deve estar associada a algum composto orgânico que estava impregnado na superfície das nanopartículas de TiO₂, já que este pico endotérmico só aparece em amostras onde se teve a presença de tapioca+TTIP. Os demais eventos térmicos, entre 300-400°C, devem associar-se à degradação de outros componentes orgânicos oriundos do amido e formação dos óxidos metálicos, pois como mostra *Jankovic* [36], esta é a principal

região de decomposição do amido de mandioca. Como pode ser visto na Figura 57, esta região é semelhante entre as composições 1:1 e 3:1, pois apresenta picos em temperaturas de decomposição próximas. Além disso, conforme discutido anteriormente, estas amostras apresentam maior perda de massa. Assim, a análise por TGA/DTG também corroborou com a calcinação das amostras à 500°C para posterior análise morfológica e caracterização óptica.

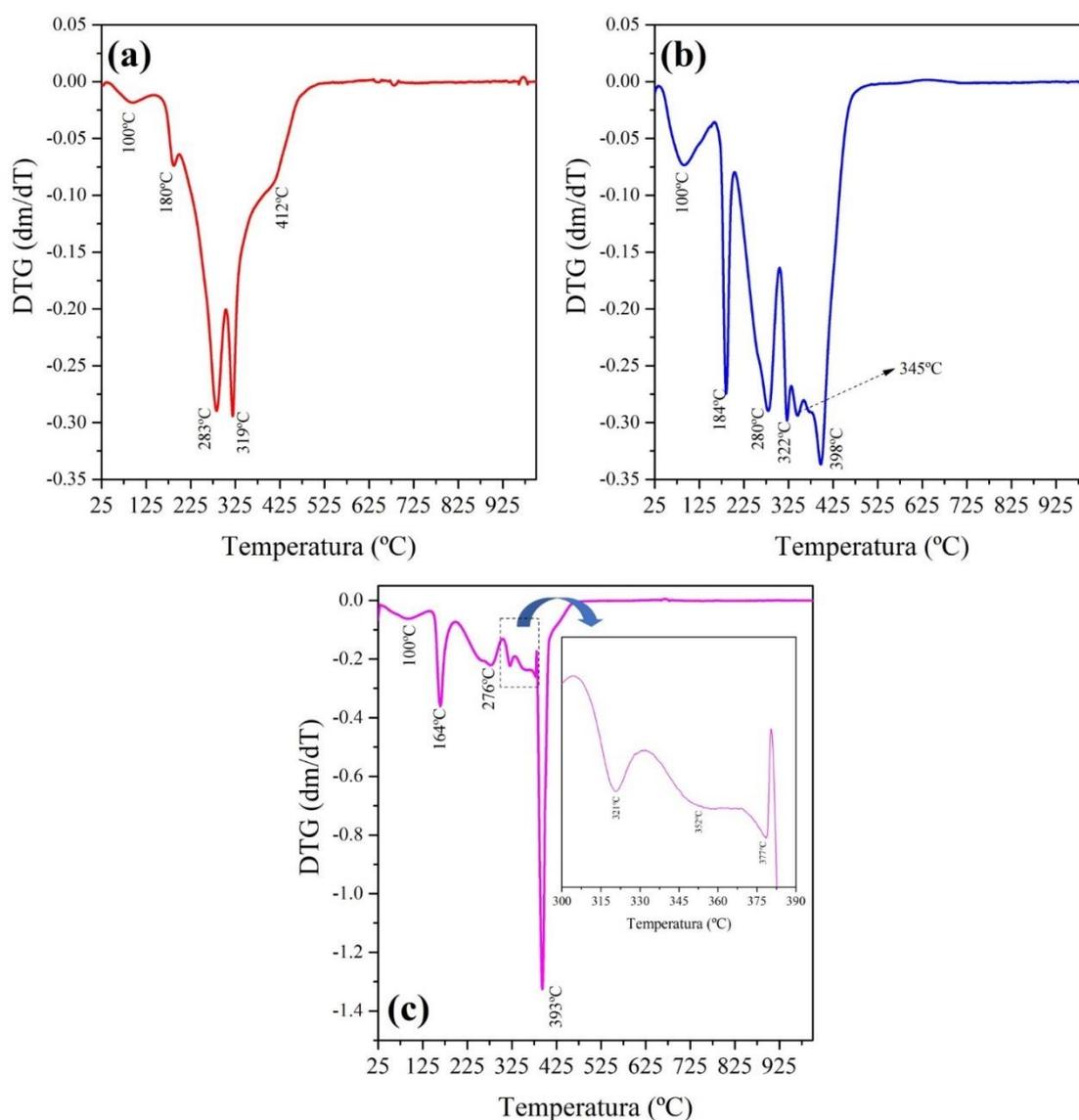


Figura 57 - DTG dos xerogéis das composições (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1.

Outro ponto importante que foi notado na realização destes experimentos consiste na alteração na cor de cada xerogel. Foi sugerido na seção 5.2.3 que na síntese de TiO_2 ocorreu impregnação da tapioca na superfície das nanopartículas. Por meio da Figura 58 é possível notar diferença na cor do xerogel entre as composições, o que permite corroborar com o argumento acima. Neste sentido, ocorrendo a diminuição da concentração de TTIP no sistema, a cor laranja/amarelo vai desaparecendo e, portanto, o TTIP deve reagir preferencialmente com a água, enquanto que o nitrato de zinco interage com a tapioca. Nota-se ainda diferença de cor entre a composição 1:3 e o TiO_2 puro (Figura 44), pois neste último o tom laranja/amarelo é mais claro e em 1:3 o xerogel mostra-se mais escuro em decorrência da interação entre o nitrato de zinco e a tapioca que está presente nesta amostra.



Figura 58 - Xerogéis das composições (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1.

A partir da difração de raios X (Figura 59) é possível observar a formação de TiO_2 (anatásio, PDF 01-071-1168) e ZnO (PDF 01-079-0206) nos pós calcinados a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$. A existência de ZnO , na amostra 1:3 (maior teor de TiO_2) inibiu a formação de broquita, a qual foi detectada na síntese do TiO_2 puro (Figura 37). De um modo geral, as amostras têm baixo grau de cristalinidade, e cada composição, em sua totalidade, estão parcialmente de acordo com o diagrama de fases apresentado na Figura 12, o que pode ser justificado pelo método de síntese aqui empregado. O experimento demonstra ser consistente no que diz respeito à presença de anatásio na composição uma vez que, enquanto o conteúdo de TiO_2 é diminuído na composição (1:3<1:1<3:1), o pico referente ao plano (101) na posição angular 2θ próxima de 25° tem sua intensidade reduzida. Na contramão disso, nota-se que o pico do ZnO , referente ao plano (101) na posição angular 2θ próxima de 36° , tem sua intensidade aumentada. A literatura [176]–[178] tem mostrado que na combinação entre TiO_2 e ZnO , alguns cátions de zinco podem ser incorporados na rede do TiO_2 , visto que o raio iônico de Zn^{2+} é maior do que o Ti^{4+} [177], provocando uma expansão na célula unitária da fase anatásio em decorrência de dopagem

substitucional. Assim, de acordo com os apontamentos dos autores citados acima, o difratograma deve mostrar que o pico correspondente ao plano (101) de anatásio sofre uma ampliação na medida em que se aumenta o teor de zinco nas amostras. De fato, isto ocorreu nos experimentos desta tese, como pode ser observado na Figura 60, onde foi feito uma ampliação na região angular próxima do plano (101) da fase anatásio.

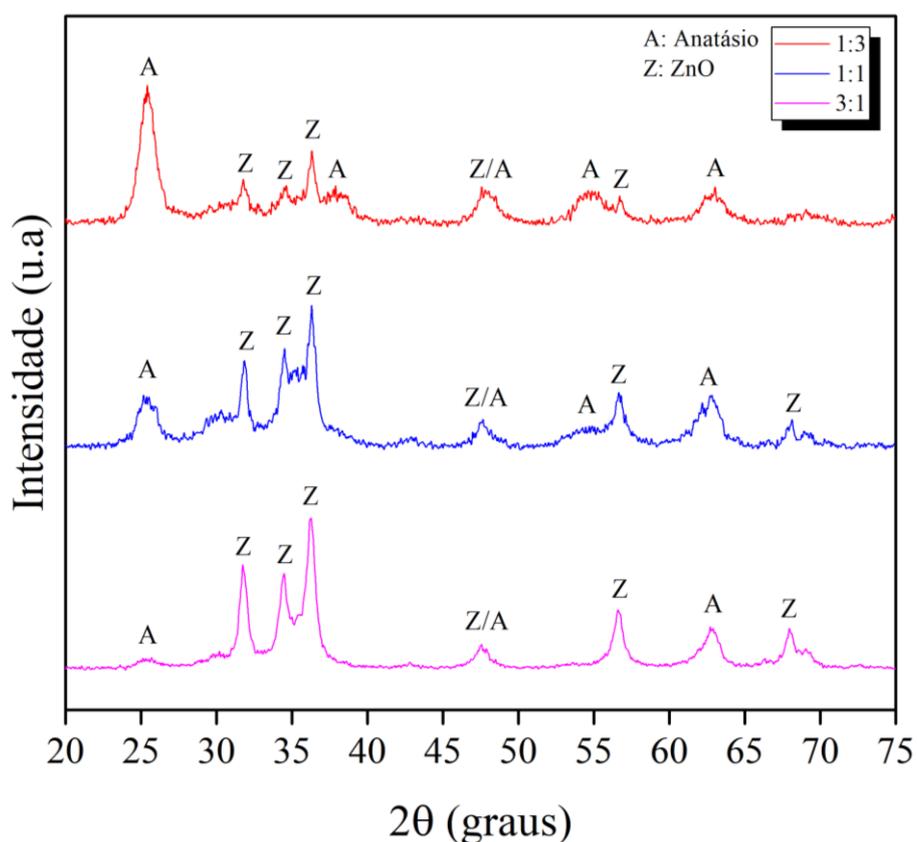


Figura 59 - DRX das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 calcinadas a temperatura de $500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

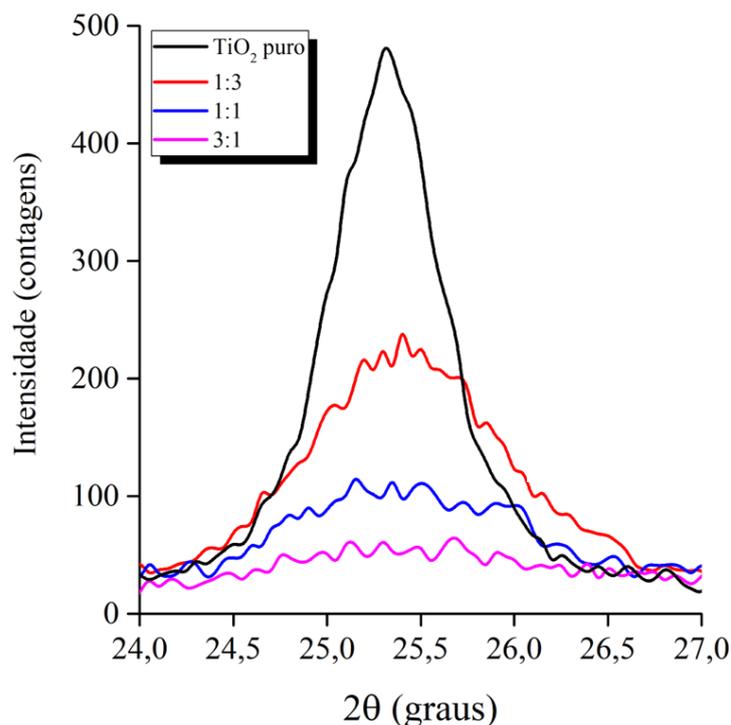


Figura 60 - Ampliação da região angular 2θ próxima do plano (101) da fase anatásio.

Verifica-se, para composição 1:1, nas posições 2θ próximas de 30° e 35° , um perfil amorfo no difratograma (Figura 59), que provavelmente está associado à formação da fase cúbica de espinélio inverso Zn_2TiO_4 . Dado o caráter amorfo dessas duas regiões angulares, a identificação dessa fase não foi obtida com êxito, entretanto, alguns autores [92], [102], [106] tem reportado a formação desse espinélio inverso, em que as principais reflexões dele ocorrem em 2θ próximo de 30° e 35° , respectivamente, para os planos (200) e (311), conforme a ficha PDF 00-025-1164. Esse perfil amorfo também é observado na amostra 3:1, especialmente na posição 2θ de 35° , que corresponde ao plano (311) do espinélio inverso, e pelo diagrama de fases apresentado na Figura 12. Logo, o Zn_2TiO_4 é propenso a ser formado para composições, 1:1 e 3:1 (relação em massa de $ZnO: TiO_2$) e temperatura de $500^\circ C$. Dadas essas considerações, acredita-se ser provável a ocorrência desta fase tanto em 1:1 quanto em 3:1, além disso, um aquecimento a maiores temperaturas poderia melhorar a cristalinidade dessas reflexões e, portanto, o espinélio inverso possivelmente se tornaria mais evidente no difratograma.

Com base na metodologia apresentada por *Jose et al* [86], o cálculo da porcentagem de fases para cada experimento foi realizada. Os resultados podem ser vistos na Figura 61, onde

verifica-se que existe certa concordância no teor de fases com relação a proporção 1:3 dos precursores dos óxidos. As amostras 1:1 e 3:1 não apresentam proporção de fases em concordância com as proporções dos materiais precursores dos óxidos. Possivelmente a formação de Zn_2TiO_4 deve ter influenciado o percentual de fases anatásio e ZnO em 1:1 e 3:1.

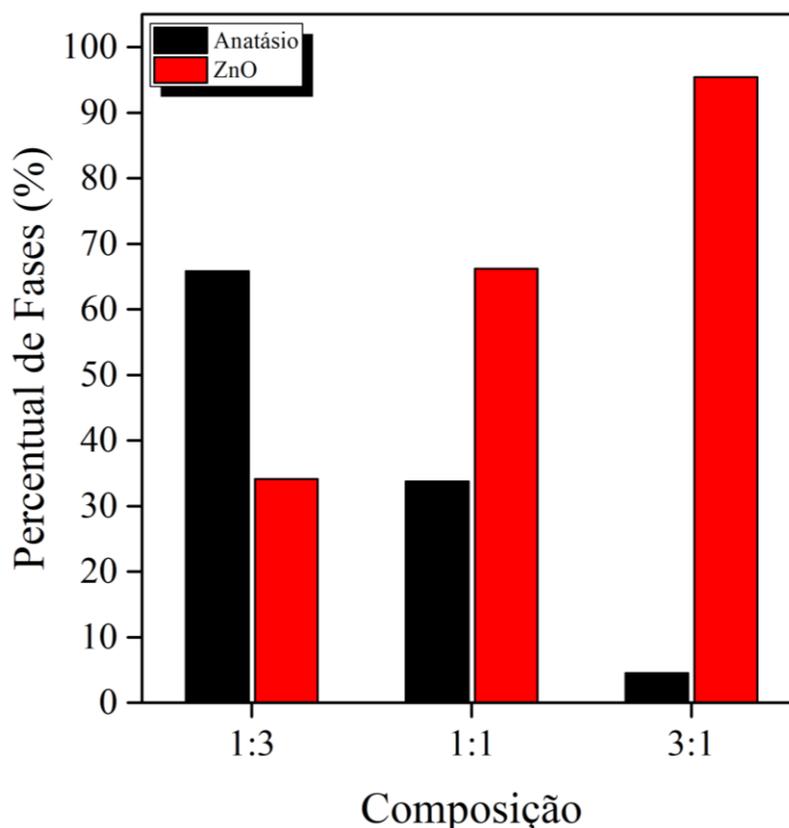


Figura 61 - Percentual de fases das composições 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.

Sobre o tamanho dos cristalitos (Tabela 8), de um modo geral, todas as amostras apresentaram pós nanométricos. Em relação ao TiO_2 puro (18,3 nm), o tamanho do cristalito da fase anatásio na composição 1:3 tendeu a diminuir e praticamente manteve o mesmo valor na composição 1:1. Não foi possível determinar o valor para a composição 3:1, em virtude da baixa cristalinidade da reflexão referente ao plano (101). No caso do ZnO, o tamanho de cristalito para composição 1:3 é menor do que do ZnO puro (34 nm) e diminuiu quando a composição é 1:1, o que provavelmente tem relação com a formação do titanato de zinco (Zn_2TiO_4). Quando a composição dos pós chega a 3:1, ou seja, com maior teor óxido de zinco, o tamanho de cristalito tem a mesma ordem de grandeza que do ZnO puro. Em linhas gerais, tanto a

composição 1:3 quanto 1:1 demonstraram tamanhos de cristalitos menores nas respectivas fases, em comparação a obtenção dos óxidos isoladamente.

Tabela 8 - Parâmetros de célula unitária das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.

Composição	Fases	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume (Å ³)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1:3	TiO ₂ (anatásio)	10,3	3,609 ±0,158	3,609 ±0,158	9,416 ±0,146	-
	ZnO	28,2	3,245 ±0,003	3,245 ±0,003	5,186 ±0,045	47,291
1:1	TiO ₂ (anatásio)	9,4	-	-	-	-
	ZnO	21,2	3,243 ±0,004	3,243 ±0,004	5,195 ±0,020	47,315
3:1	TiO ₂ (anatásio)	-	-	-	-	-
	ZnO	34	3,252 ±0,004	3,252 ±0,004	5,213 ±0,024	47,743

Um pequeno aumento nos parâmetros de célula unitária do ZnO (Tabela 8), especialmente na medida *c*, é notado a medida em que o teor de anatásio diminui nas composições. Possivelmente também deve ter ocorrido dopagem intersticial de cátions de Ti⁴⁺ na rede do ZnO, pois conforme já mencionado o raio iônico de Zn²⁺ é maior do que o Ti⁴⁺ [177]. Utilizando-se da Equação 5, o volume da célula unitária do ZnO foi calculado e o resultado (Tabela 8) mostra que a composição 3:1 tem um volume de célula unitária maior do que as demais composições, o que corrobora com a eventual expansão provocada por átomos de Ti⁴⁺ no interstício do óxido de zinco. Além disso, este trabalho aborda uma combinação bastante elevada entre os óxidos, o que pode favorecer tanto dopagens substitucionais como intersticiais, dependendo da proporção adotada.

Na Figura 62 podem ser observadas as medidas por FTIR em pastilhas de KBr. A análise corrobora com os dados obtidos na difração de raios X, em relação à formação de ligações entre metal-oxigênio [115], que neste caso referem-se a Ti-O e Zn-O, as quais foram detectadas através da presença de uma ampla banda de absorção em entre 450-750 cm⁻¹. Esta banda, para amostra 3:1, apresenta um perfil diferente em relação as outras composições. Isto

provavelmente foi resultado de dopagens intersticiais de cátions de titânio na rede do ZnO. As bandas de absorção localizadas em torno de 3430 e 1630 cm^{-1} são atribuídas a ligação O-H, respectivamente, dos modos vibracionais de estiramento e torção [142], as quais apresentam-se em decorrência de umidade nas amostras.

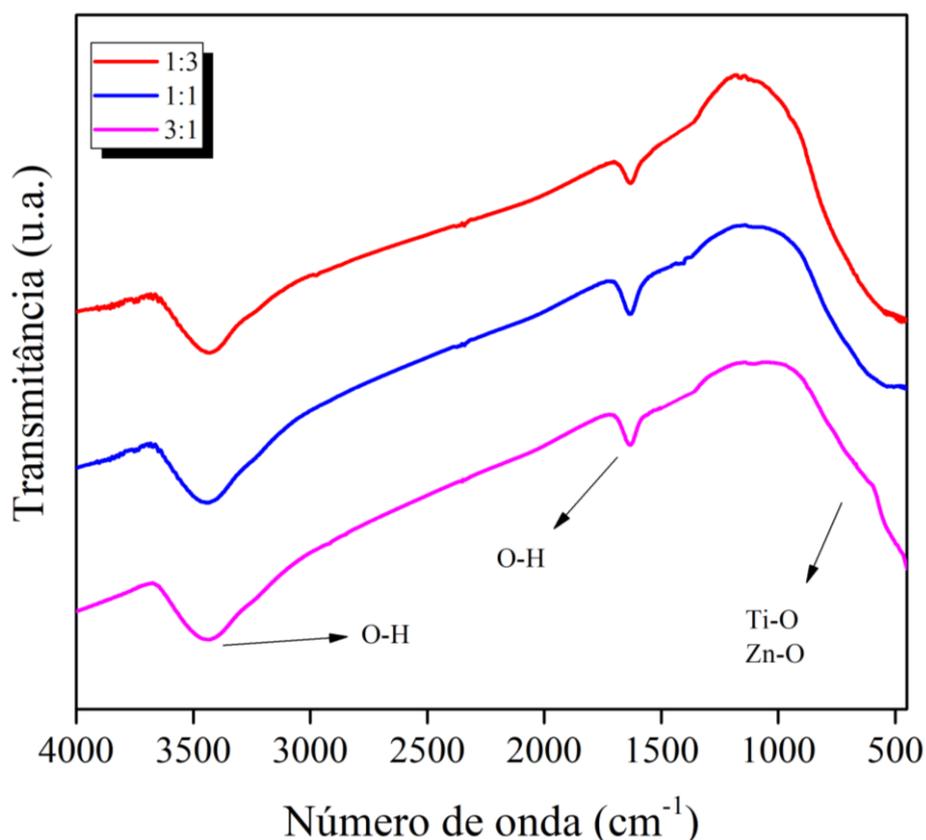


Figura 62 – Espectro de FTIR em pastilha de KBr das composições 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) destas amostras podem ser observadas na Figura 63. As nanopartículas da composição 1:3, com tamanhos em torno de 10 nm, estão praticamente na mesma ordem de grandeza que algumas nanopartículas da composição 1:1 (~8,5 nm), o que corrobora com os dados de tamanhos de cristalitos calculados por DRX, conforme se discutiu anteriormente. Além disso, a composição 1:1 apresenta algumas nanoestruturas com partículas em torno de 24 nm, o que também demonstra certa concordância com a difração de raios X no que diz respeito a presença de ZnO. A composição 3:1 foi mais propensa à observação de nanopartículas na ordem dos 37 nm, o que leva a sugerir que estas

são referentes ao ZnO, concordando com os cálculos de tamanho de cristalito feitos na difração de raios X. Diante disto, a caracterização morfológica por MET confirmou ser possível a obtenção de nanomateriais, pelo método de síntese aqui proposto.

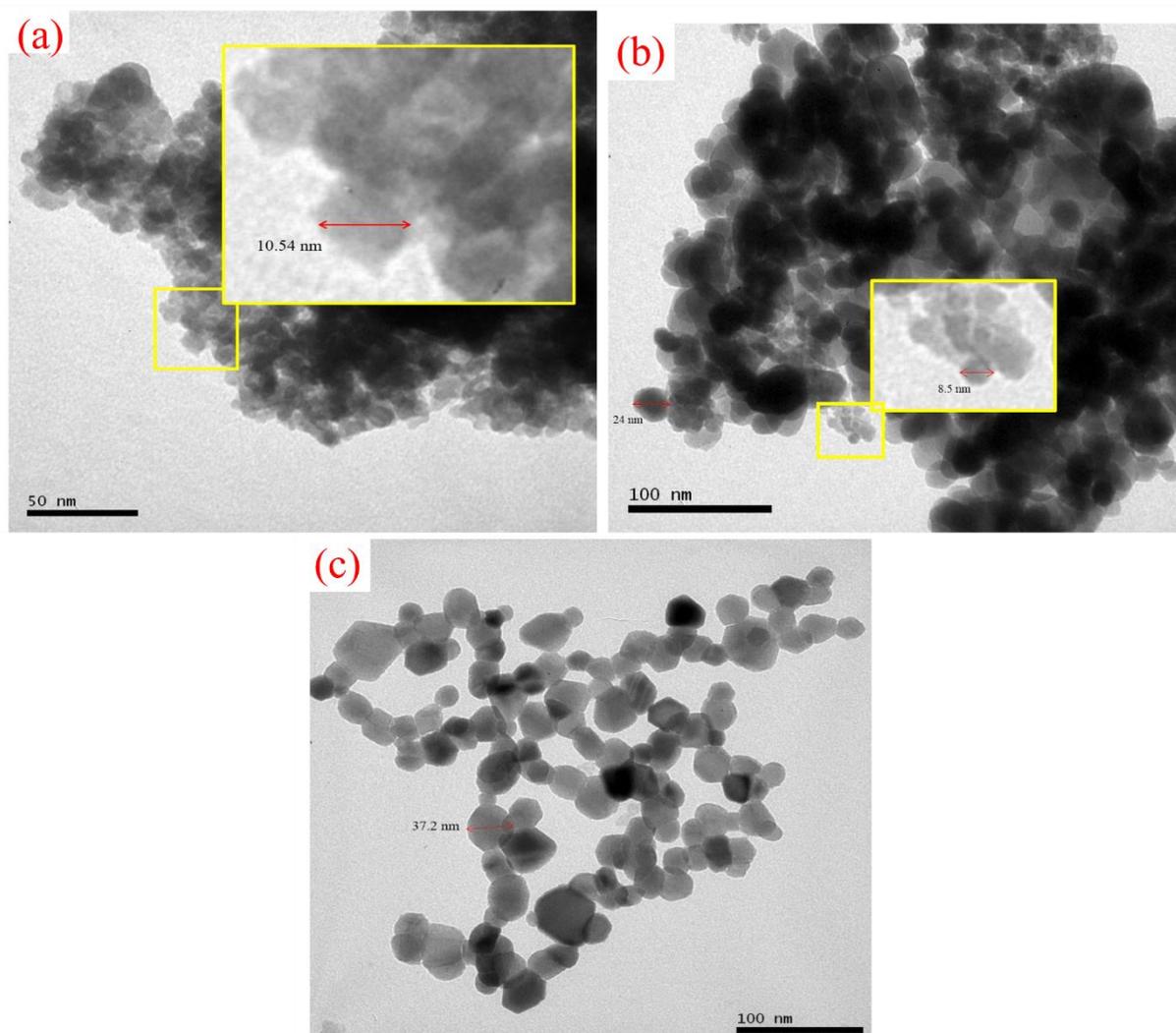


Figura 63 - MET das amostras (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1, calcinadas a 500°C/2h.

Em relação as propriedades óticas, de um modo geral, como pode ser observado na Figura 64, as amostras têm boa absorção de radiação UV, tal como os óxidos obtidos isoladamente conforme se viu nas sessões anteriores. O espectro de reflectância e respectiva absorbância, revela um pequeno deslocamento para comprimentos de onda no visível, à medida que o teor de ZnO aumenta na composição, ou seja, este deslocamento batocrômico tem a seguinte ordem: 3:1>1:1>1:3. Neste caso, é pertinente supor que as condições de formação do ZnO, no método de síntese aqui proposto, foram fundamentais à obtenção de nanomateriais

com certa tendência à aplicações as quais requerem comprimentos de onda no âmbito do visível. Isto é coerente, visto que na discussão do óxido de zinco puro, foi notado que o material calcinado a 500°C detinha o deslocamento maior para o visível no respectivo espectro de reflectância e absorbância (Figura 31), o que implicou em menor *band gap*.

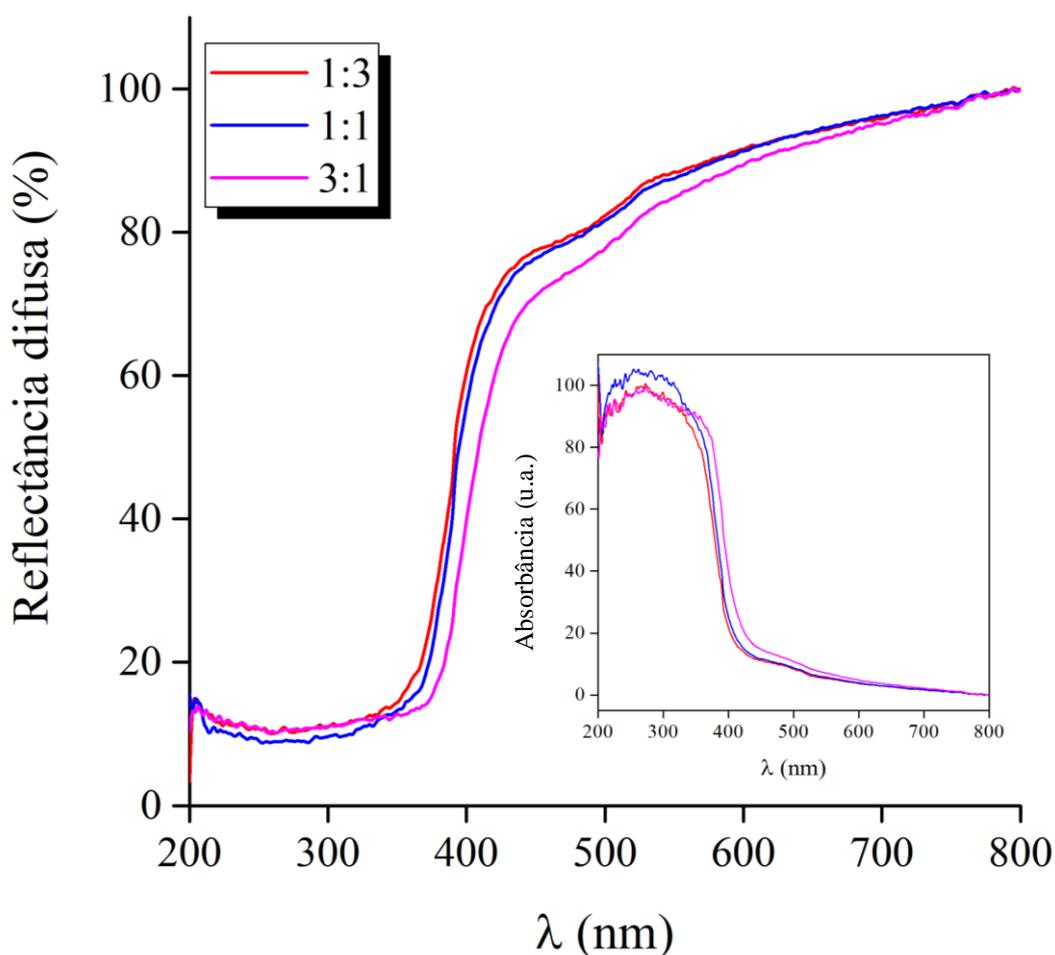


Figura 64 - Espectro de reflectância difusa e respectiva absorbância das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 na temperatura de calcinação de 500°C/2h.

Nesse sentido, foi realizada a estimativa do *band gap* (Figura 65) dessas amostras, considerando-se os métodos de Tauc direto e indireto, bem como a derivada da reflectância difusa. Independentemente do método usado para estimar o valor, constatou-se que a menor E_g se deu para a amostra 3:1, de maneira que a maior foi da amostra 1:3. Isto corrobora com o deslocamento para maiores comprimentos de onda apresentado pelos espectros de reflectância e absorbância. De um modo geral, a energia de banda proibida das composições foi maior do que a dos óxidos obtidos separadamente. O estudo teórico de José Conesa [96] mostrou que as

fases do sistema ZnO-TiO₂ tem energia de banda proibida maiores do que ZnO e anatásio, os quais são normalmente os materiais de partida para formação de um titanato de zinco. Dito isto, é provável que a existência do Zn₂TiO₄ (conforme análise por DRX) nas composições tenha contribuído para o aumento de E_g. Entretanto, chama atenção a amostra 1:3, em que a difração de raios X não detectou traços do espinélio invertido, no entanto, esta composição não apresenta broquita como no TiO₂ puro. Assim, provavelmente o fato de o ZnO ter inibido a formação de broquita, deve ter favorecido a ampliação desse gap em relação ao óxido de titânio puro.

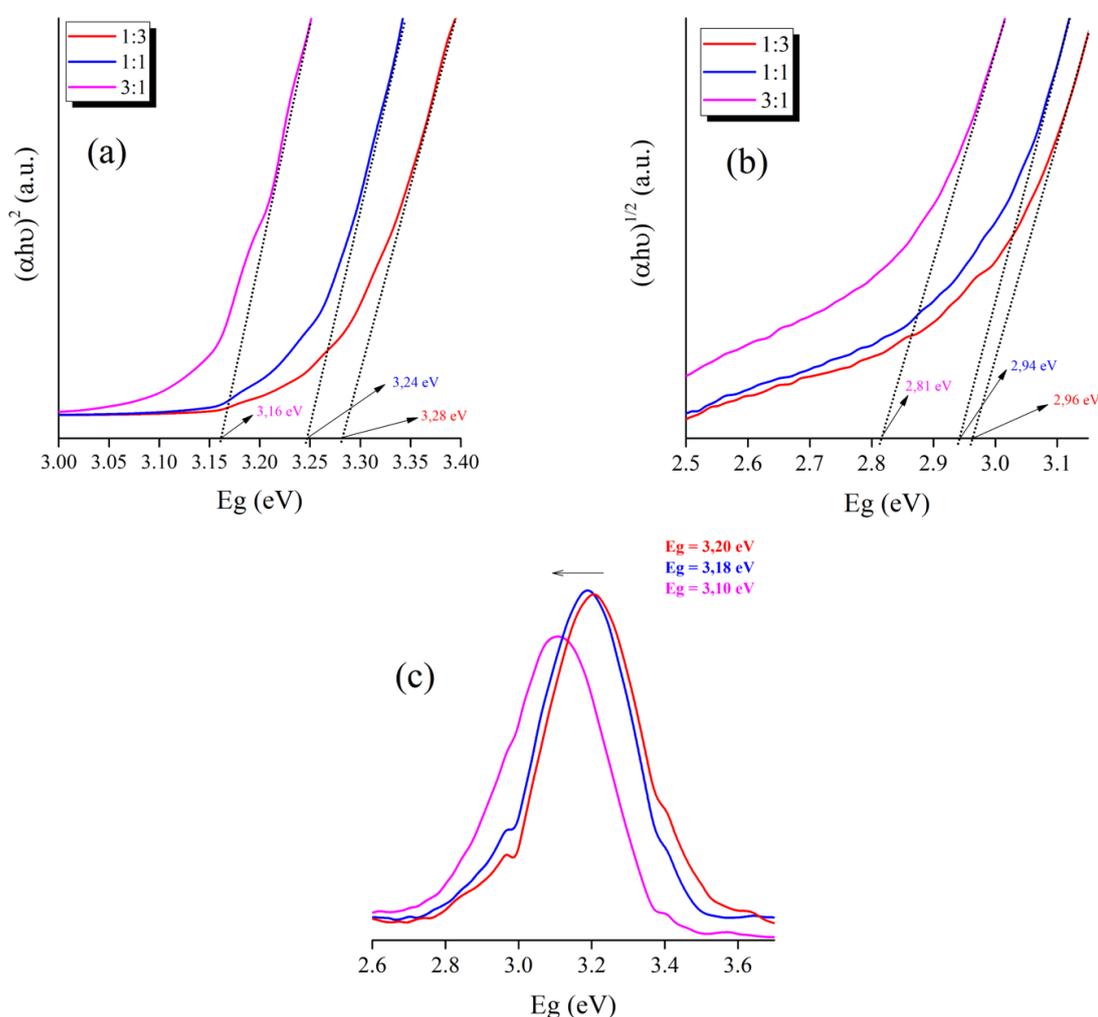


Figura 65 - Estimativa do *band gap* das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 pelo método de tauc (a) transição direta, (b) transição indireta e (c) pela derivada da reflectância difusa.

Sobre a fotoluminescência (PL), verificou-se (Figura 66) que estas amostras, quando submetida a excitação de 320 nm, apresentam bandas com certa semelhança àquelas obtidas na

caracterização do ZnO e TiO₂ puros, especialmente a emissão no azul em torno de 468 nm a qual é atribuída à presença de vacâncias de oxigênio, conforme já relatado anteriormente. O cálculo da integral abaixo das respectivas curvas (360-600 nm) de PL (“insert” da Figura 66), revela que entre a composição 1:3 e 1:1 ocorre diminuição na emissão fotoluminescente no visível, embora esta diferença não seja muito expressiva. Porém, esses resultados estão de acordo com as outras análises, pois verificou-se que o *band gap*, os tamanhos de cristalitos (DRX), bem como os tamanhos de partículas (MET) sofrem pequenas reduções entre 1:3 e 1:1, tal qual a banda referente as ligações Ti-O/Zn-O, no espectro de FTIR, são semelhantes.

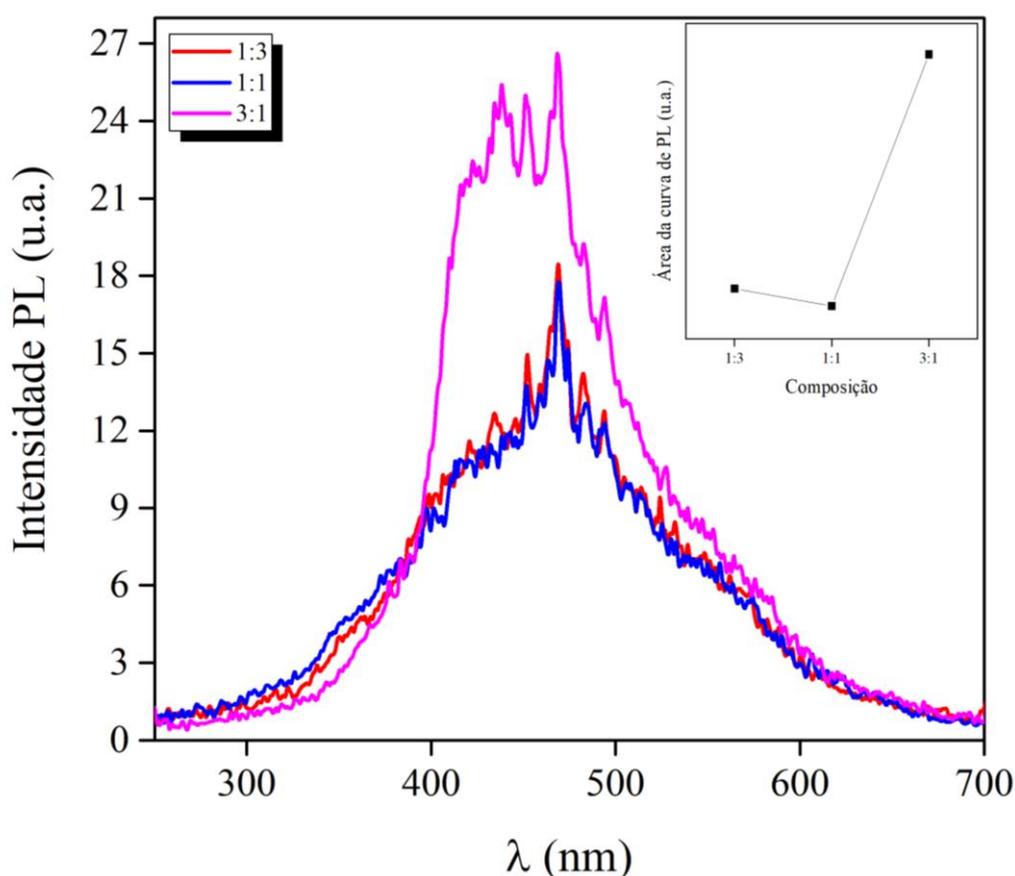


Figura 66 - PL das amostras 1:3, 1:1 e 3:1 com energia de excitação de 320 nm calcinadas na temperatura de 500°C; o gráfico inserido mostra.

Portanto, pode-se dizer que a diminuição no tamanho de partícula/cristalito, provocada pelo aumento de ZnO e respectiva diminuição de TiO₂ na composição 1:1, implicou em maior separação de portadores de carga foto gerados e, por isso, a diminuição na intensidade de PL que também levou a redução na energia de banda proibida. Provavelmente a presença do

espinélio invertido, de baixo grau de cristalinidade conforme os indícios apontados pela difração de raios X, também deve ter sua parcela de contribuição nas reduções citadas acima para 1:1 em comparação à amostra 1:3. De acordo com alguns autores [82], [179], [180], a diminuição na taxa de recombinação entre portadores de carga é um efeito desejável para aplicações fotoinduzidas. Com relação à amostra 3:1, verificou-se que os defeitos atuaram como centros de recombinação entre portadores de carga, o que culminou no aumento da intensidade PL. Isto provavelmente resulta da dopagem intersticial a qual verificou-se indícios desta na análise por DRX (Tabela 7). Assim, átomos de Ti^{4+} no interstício da rede do ZnO podem ter favorecido recombinações entre portadores de carga fotogerados.

5.4. INTEGRAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E FOTOFÍSICAS DOS ÓXIDOS OBTIDOS DE FORMA ISOLADA E COMBINADA

Esta seção apresenta os resultados anteriormente discutidos de maneira integrada. Neste sentido, a Tabela 9 apresenta um resumo das propriedades já mencionadas nas seções anteriores comparadas na temperatura de calcinação de 500°C. De um modo geral, todos os materiais apresentaram espectros de fotoluminescência cuja principal região de emissão consistiu no azul e, portanto, uma possível correlação desta medida com a combinação dos óxidos ficou impossibilitada. No entanto, um olhar entre o *band gap* direto, tamanho de cristalito e percentual de fases permitiu fazer uma correlação.

Tabela 9 - Resumo das caracterizações dos materiais obtidos neste estudo a 500 °C.

Proporção em massa dos precursores (Zn:Ti)	Tamanho de cristalito (nm)	<i>Band gap</i> direto (eV)	Fotoluminescência
0:1	18,4	3,14	Principalmente no azul
1:3	10,3 (TiO ₂) e 28,2 (ZnO)	3,28	
1:1	9,4 (TiO ₂) e 21,2 (ZnO)	3,24	
3:1	34 (ZnO)	3,16	
1:0	34	3,14	

Observa-se que o *band gap* (E_g) direto aumenta com a adição do ZnO ao óxido de titânio puro (1:3 - Figura 67a). Isto pode estar relacionado a diminuição do tamanho de cristalito da fase anatásio em razão da presença de ZnO (Tabela 9). Este comportamento está de acordo com a literatura [124], [177] onde se observa, numa mesma temperatura de tratamento térmico (500°C), diminuição no tamanho de cristalito da fase anatásio conforme o conteúdo de ZnO é aumentado na composição. A partir de 1:3 o *band gap* direto diminui e isto provavelmente tem influência da presença cada vez maior de ZnO, uma vez que se verifica uma relação inversa

entre o teor de óxido de zinco com o E_g do material sintetizado (Figura 67b). Estas observações abrem espaço para outros desdobramentos do trabalho discutido nesta tese e, portanto, permitem perspectivas de pesquisas futuras.

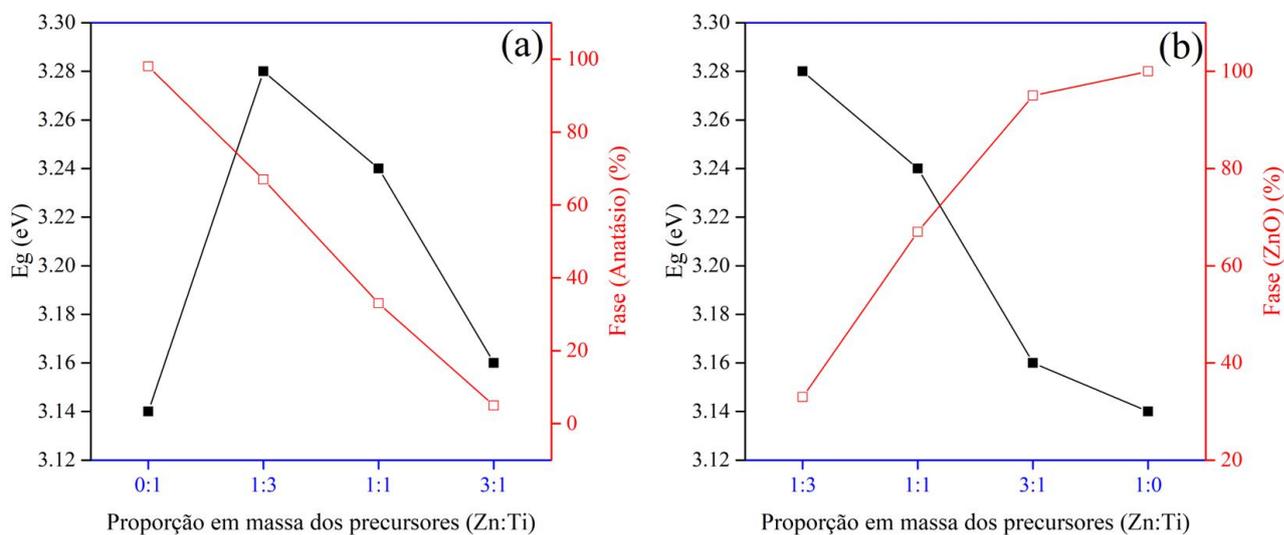


Figura 67 – Correlação entre o *band gap* direto, tamanho de cristalito e o percentual de fase (a) anatásio e (b) ZnO dos materiais sintetizados a 500 °C. Da esquerda para a direita, a massa do precursor de TiO_2 (a) diminui e a do ZnO (b) aumenta na composição do material.

6. CONCLUSÕES

De um modo geral, foi possível obter nanoestruturas de ZnO, de TiO₂ e de composições entre esses óxidos, com propriedades fotofísicas relevantes, pelo método de síntese proposto neste trabalho, usando um polímero natural biodegradável, renovável, de baixo custo e abundante. Especificamente, o desenvolvimento deste trabalho permitiu concluir que:

- O amido de mandioca (tapioca), que tem boa disponibilidade, pode ser usado como agente quelante de baixo custo para síntese de nanopartículas por um processo sol-gel;
- Com base nos resultados de FTIR foi possível ter um melhor entendimento a respeito do mecanismo de reação entre o amido de mandioca e o nitrato de zinco;
- Resultados da difração de raios X, FTIR e MET indicam que a síntese do nano ZnO foi bastante promissora;
- O tratamento térmico demonstrou que o procedimento de síntese não é adequado à obtenção de nanopartículas de ZnO para temperaturas a partir dos 700°C, como observado por MET;
- O nano ZnO com o menor *band gap* foi obtido na menor temperatura de calcinação (500°C) e os resultados de PL indicaram que a 700°C deve ocorrer maior taxa de recombinação entre portadores de carga;
- A síntese do TiO₂, utilizando-se do método proposto nesta tese, não pareceu depender de forma significativa da presença do amido de mandioca, conforme apontam os resultados de DRX e FTIR;
- De acordo com os resultados de DRX e FTIR, a tapioca possivelmente impregnou na superfície do óxido de titânio que fora formado a partir da reação entre o precursor e a água.
- A difração de raios X foi suficiente para concluir a respeito da participação da tapioca na formação de nanopartículas de TiO₂, pois os resultados entre CT (com tapioca) e ST (sem tapioca) não foram significativos, o que corrobora com a ideia de que o amido de mandioca apenas impregnou na superfície do nano TiO₂;
- O tratamento térmico do TiO₂ mostrou que a impregnação da tapioca na superfície dessas nanopartículas, após reação do precursor com a água, atrasou a formação de rutilo para 700°C, quando se fez a comparação com o TiO₂ sintetizado sem tapioca no meio reacional. Disto isto, pode-se concluir que para o óxido de titânio, a tapioca

demonstra apenas influência na formação de fases anatásio e rutilo, em decorrência da provável impregnação do amido;

- Os resultados das propriedades morfológicas e fotofísicas do TiO_2 , com relação ao tratamento térmico, são coerentes com que a literatura vem demonstrando, pois percebeu-se que na medida em que a temperatura de calcinação aumentou, o percentual de rutilo também aumentou e, conseqüentemente, o *band gap* diminuiu, uma vez que rutilo tem menor energia de banda proibida. Com isso, o menor estreitamento de *band gap* foi encontrado a 800°C , o que levou a maior taxa de recombinação entre portadores de carga fotogerados;
- A partir resultados de DRX, FTIR e MET, verificou-se que o método pode ser usado para obtenção de nanopartículas entre composições do sistema ZnO-TiO_2 na temperatura de calcinação de 500°C sob 2h desse aquecimento;
- As fases obtidas em cada composição (ZnO-TiO_2) estudada nesta tese, correspondem a uma característica do método de síntese aqui investigado, pois não foi encontrado correspondência dos mesmos teores em outras literaturas;
- Evidências de uma fase com baixa cristalinidade de espinélio invertido (Zn_2TiO_4) foi encontrada especialmente na amostra 1:1, o que provavelmente levou a diminuição no tamanho de partícula/cristalito, *band gap* e redução na taxa de recombinação de portadores fotogerados;
- A partir da análise por DRX, FTIR e PL, propõem-se que ocorreu migração de alguns átomos de Ti^{4+} para dentro da rede de ZnO na composição 3:1, pois os parâmetros de célula unitária do ZnO tiveram aumento, o FTIR apresentou uma banda de ligação Ti-O/Zn-O mais abalada e o espectro de emissão (PL) mostrou que nesta amostra a taxa de recombinação de portadores de carga fotogerados é maior do que as outras composições;
- Do ponto de vista das propriedades aqui estudadas, o ZnO calcinado a 500°C , o TiO_2 calcinado a 600°C , bem como a composição 1:1 deste sistema, apresentaram pós nanoestruturados com características adequadas para aplicações fotoinduzidas.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Com base nessas informações trazidas nesta tese, seria pertinente uma comparação entre o ZnO calcinado a 500°C e aquele a 700°C sob a perspectiva de alguma aplicação dependente das propriedades fotofísicas;
- Verificar a influência do tratamento térmico nas propriedades morfológicas e fotofísicas nas composições 1:3, 1:1 e 3:1;
- Avaliar as propriedades microestruturais e dielétricas das composições 1:3, 1:1 e 3:1, a fim de determinar sua aplicabilidade em dispositivos dielétricos para micro-ondas;
- Investigar a formação de outros óxidos metálicos, inclusive as perovskitas, utilizando-se o método de síntese aqui proposto;
- Realizar a síntese de óxidos metálicos com amidos de outras fontes botânicas;

REFERÊNCIAS

- [1] J. Yuenyongsuwan, N. Nithiyakorn, P. Sabkird, E. A. O. Rear, and T. Pongprayoon, “Surfactant effect on phase-controlled synthesis and photocatalyst property of TiO₂ nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 214, pp. 330–336, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.111.
- [2] E. I. Seck *et al.*, “Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 400, pp. 31–40, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.019.
- [3] J. R. Rangel-mendez, J. Matos, L. F. Cházaro-ruiz, A. C. González-castillo, and G. Barrios-yá, “Microwave-assisted synthesis of C-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructured materials as quantum-dots sensitized solar cells,” vol. 434, pp. 744–755, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.10.236.
- [4] P. C. A. Brito, R. F. Gomes, J. G. S. Duque, and M. A. Mace, “SrFe₁₂O₁₉ prepared by the proteic sol – gel process,” vol. 384, pp. 91–93, 2006, doi: 10.1016/j.physb.2006.05.159.
- [5] V. K. S. Soares, M. de A. Gomes, R. S. da Silva, Z. S. Macedo, and C. H. Hayasi, “Produção de nanopartículas de Al₂O₃ utilizando água de coco maduro (coco seco) TT - Production of Al₂O₃ nanoparticles employing mature coconut water (dried coconut),” *Cerâmica*, vol. 59, no. 349, pp. 160–164, 2013, doi: 10.1590/S0366-69132013000100019.
- [6] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, and M. P. Chowdhury, “Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials,” *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.217.
- [7] C. Sánchez *et al.*, “Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini),” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, pp. 3679–3684, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.05.065.
- [8] A. Mazabuel-Collazos, C. D. Gómez, and J. E. Rodríguez-Páez, “ZnO-TiO₂ nanocomposites synthesized by wet-chemical route: Study of their structural and optical properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 222, no. February 2018, pp. 230–245, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.007.

- [9] M. Zikriya, Y. F. Nadaf, P. V. Bharathy, and C. G. Renuka, "Luminescent Characterization of rare earth Dy³⁺ Ion Doped TiO₂ Prepared by Simple Chemical Co-Precipitation Method," *J. Rare Earths*, 2018, doi: 10.1016/j.jre.2018.05.012.
- [10] S. Umale, V. Sudhakar, S. M. Sontakke, K. Krishnamoorthy, and A. B. Pandit, "Improved efficiency of DSSC using combustion synthesized TiO₂," *Mater. Res. Bull.*, vol. 109, pp. 222–226, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.09.044.
- [11] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2010.07.001.
- [12] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. August 2017, pp. 536–551, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [13] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. R. Mahmoudian, M. Darroudi, and R. Yousefi, "Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study," *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 618–624, 2013, doi: 10.1016/j.apt.2012.11.008.
- [14] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, and S. Phanichphant, "Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 82, pp. 195–198, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.092.
- [15] M. P. Seabra, I. M. M. Salvado, and J. A. Labrincha, "Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol-gel and used as photocatalyst," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3317–3322, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.04.127.
- [16] A. H. Mamaghani, F. Haghghat, and C. S. Lee, "Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance," *Chemosphere*, pp. 804–825, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.029.
- [17] K. Al Abdullah, S. Awad, J. Zaraket, and C. Salame, "Synthesis of ZnO Nanopowders by Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different

- Temperature,” *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 565–570, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.080.
- [18] A. A. M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, and F. M. Amanullah, “Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 30, pp. 7900–7908, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.05.009.
- [19] F. Li, Y. Jiao, S. Xie, and J. Li, “Sponge-like porous TiO₂/ZnO nanodonuts for high efficiency dye-sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 373–378, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.118.
- [20] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and L. Guerbous, “Structural, morphological and optical properties of undoped and Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 11, pp. 4967–4974, Nov. 2014, doi: 10.1007/s10854-014-2259-6.
- [21] E. C. Muniz *et al.*, “Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 3, pp. 1017–1024, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.11.014.
- [22] N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai, “Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol - Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts,” no. ii, pp. 16151–16157, 2009.
- [23] N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai, “Crystallization and phase-transition characteristics of sol-gel-synthesized zinc titanates,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 1496–1504, 2011, doi: 10.1021/cm1031688.
- [24] S. Pang *et al.*, “Research on the effect of different sizes of ZnO nanorods on the efficiency of TiO₂-based dye-sensitized solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 49, pp. 18417–18422, 2007, doi: 10.1021/jp0763073.
- [25] A. Sharma, R. K. Karn, and S. K. Pandiyan, “Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization,” *J. Basic Appl. Eng. Res. Print*, vol. 1, no. 9, pp. 2350–77, 2014, [Online]. Available: <http://www.krishisanskriti.org/jbaer.html>.
- [26] M. A. Mayrinck, C.; Raphael, E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, “Síntese, Propriedades e

- Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado,” vol. 6, no. 5, pp. 1185–1204, 2014, doi: 10.5935/1984-6835.20140078.
- [27] L. De Brito Anton, N. De, and A. Braga, “Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização,” *Sci. Amaz.*, no. 42, pp. 36–59, 2015.
- [28] S. Park, C. H. Kim, W. J. Lee, S. Sung, and M. H. Yoon, “Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 114, pp. 1–22, 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.01.003.
- [29] B. Khodadadi, “Facile sol-gel synthesis of Nd, Ce-codoped TiO₂ nanoparticle using starch as a green modifier: structural, optical and photocatalytic behaviors,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, no. 3, pp. 793–801, Dec. 2016, doi: 10.1007/s10971-016-4167-0.
- [30] N. S. Ferreira, R. S. Angélica, V. B. Marques, C. C. O. de Lima, and M. S. Silva, “Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO₂ nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 139–142, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.107.
- [31] J. de A. Souza, Paulo Fernando; Souza, Everaldo Barreiros; Queiroz, Joaquim Carlos Barbosa; Silva Júnior, “IMPACTOS DOS ANOS CLIMÁTICOS EXTREMOS NO RENDIMENTO DA LAVOURA TEMPORÁRIA DE MANDIOCA NA REGIÃO RURAL DA METRÓPOLE DE BELÉM - PARÁ,” *Rev. Bras. Climatol.*, vol. 21, no. 13, pp. 94–112, 2017.
- [32] G. Iurckevicz, P. T. Marques, and V. A. de Lima, “Chemical and Chemometric Analysis of Modified Starch Matrices for Sodium Trimetaphosphate,” *Rev. Virtual Química*, vol. 9, no. 4, pp. 1462–1480, 2017, doi: 10.21577/1984-6835.20170085.
- [33] E. Ogunsona, E. Ojogbo, and T. Mekonnen, “Advanced material applications of starch and its derivatives,” *Eur. Polym. J.*, vol. 108, no. September, pp. 570–581, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.09.039.
- [34] F. Zhu, “Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 122, pp. 456–480, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.10.063.
- [35] H. A. Maieves, “Caracterização Física, Físico Química e Potencial Tecnológico de novas Cultivares de Mandioca,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

- [36] B. Janković, “Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 95, no. 2, pp. 621–629, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.03.038.
- [37] T. Sánchez *et al.*, “Screening of starch quality traits in cassava (*Manihot esculenta* Crantz),” *Starch/Staerke*, vol. 61, no. 1, pp. 12–19, 2009, doi: 10.1002/star.200800058.
- [38] A. A. Shimazu, S. Mali, and M. V. E. Grossmann, “Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca,” *Semin. Ciências Agrárias*, vol. 28, no. 1, p. 79, 2007, doi: 10.5433/1679-0359.2007v28n1p79.
- [39] G. O. Rocha, M. G. Farias, C. W. P. de Carvalho, J. L. R. Ascheri, and M. C. Galdeano, “Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja,” *Polímeros*, vol. 24, no. 5, pp. 587–595, 2014, doi: 10.1590/0104-1428.1355.
- [40] R. Endo, H. D. Siriwardena, A. Kondo, C. Yamamoto, and M. Shimomura, “Structural and chemical analysis of TiO₂ nanotube surface for dye-sensitized solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 439, pp. 954–962, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.124.
- [41] V. Kaler, U. Pandel, and R. K. Duchaniya, “Development of TiO₂/PVA nanocomposites for application in solar cells,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 6279–6287, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.237.
- [42] J. R. Rangel-Mendez, J. Matos, L. F. Cházaro-Ruiz, A. C. González-Castillo, and G. Barrios-Yañez, “Microwave-assisted synthesis of C-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructured materials as quantum-dots sensitized solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 744–755, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.10.236.
- [43] J. Feltrin, M. N. Sartor, A. De Noni Jr, A. M. Bernardin, D. Hotza, and J. A. Labrincha, “Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico,” *Cerâmica*, vol. 60, no. 353, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1590/S0366-69132014000100002.
- [44] F. Ghanbary, N. Modirshahla, M. Khosravi, and M. A. Behnajady, “Synthesis of TiO₂ nanoparticles in different thermal conditions and modeling its photocatalytic activity with artificial neural network,” *J. Environ. Sci.*, vol. 24, no. 4, pp. 750–756, 2012, doi:

10.1016/S1001-0742(11)60815-2.

- [45] X. Tian, J. Wen, S. Wang, J. Hu, J. Li, and H. Peng, "Starch-assisted synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 77, pp. 279–283, 2016, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.01.046.
- [46] T. Ramakrishnappa, H. Nagabhushana, H. Raja Naika, G. R. Balakrishna, A. K. Ramasami, and G. Nagaraju, "Tapioca starch: An efficient fuel in gel-combustion synthesis of photocatalytically and anti-microbially active ZnO nanoparticles," *Mater. Charact.*, vol. 99, no. 3, pp. 266–276, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.11.017.
- [47] R. Singh and S. Dutta, "The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 18, p. 100250, 2019, doi: 10.1016/j.nanoso.2019.01.009.
- [48] S. K. Lim, S. H. Hwang, S. Kim, and H. Park, "Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 94–98, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.07.018.
- [49] A. Singh, "Synthesis, characterization, electrical and sensing properties of ZnO nanoparticles," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, no. 6, pp. 609–613, 2010, doi: 10.1016/j.apt.2010.02.002.
- [50] N. ZUBAIR and K. AKHTAR, "High performance room temperature gas sensor based on novel morphology of zinc oxide nanostructures," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 29, no. 1, pp. 143–156, 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64923-4.
- [51] C. Jayaseelan *et al.*, "Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using *Aeromonas hydrophila* and their activity against pathogenic bacteria and fungi," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 90, pp. 78–84, May 2012, doi: 10.1016/j.saa.2012.01.006.
- [52] B. A. Sevinç and L. Hanley, "Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles," *J. Biomed. Mater. Res. B*, vol. 94B, pp. 22–31, 2010.
- [53] P. G. and G. M. C. Karunakaran, "Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 585–594, 2010.

- [54] M. Chaari and A. Matoussi, “Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets,” *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 407, no. 17, pp. 3441–3447, 2012, doi: 10.1016/j.physb.2012.04.056.
- [55] Z. N. Wing and J. W. Halloran, “Dielectric Loss in Porous TiO₂,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 5, pp. 4618–4621, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.127.
- [56] M. D. Parvez Ahmad, A. Venkateswara Rao, K. Suresh Babu, and G. Narsinga Rao, “Particle size effect on the dielectric properties of ZnO nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 224, no. December 2018, pp. 79–84, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.002.
- [57] A. Saranya, T. Devasena, H. Sivaram, and R. Jayavel, “Role of hexamine in ZnO morphologies at different growth temperature with potential application in dye sensitized solar cell,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 92, no. February, pp. 108–115, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.03.028.
- [58] A. B. F. Vitoreti, R. Vaz, A. D. L. Pena, E. Raphael, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, “Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares,” vol. 9, no. 4, pp. 1481–1510, 2017, doi: 10.21577/1984-6835.20170086.
- [59] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [60] L. D. B. Anton and N. D. A. Braga, “Nanopartículas de TiO₂ : síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização,” *Sci. Amazonia*, vol. 4, no. 2, pp. 36–59, 2015.
- [61] L. M. DOS SANTOS, “Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea,” Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [62] U. Nwankwo, R. Bucher, A. B. C. Ekwealor, S. Khamlich, M. Maaza, and F. I. Ezema, “Synthesis and characterizations of rutile-TiO₂ nanoparticles derived from chitin for potential photocatalytic applications,” *Vacuum*, vol. 161, pp. 49–54, 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.12.011.
- [63] J. F. Shackelford, *Ciência dos Materiais*, 6th ed. Pearson Universidades, 2008.
- [64] F. A. L. Sánchez, A. S. Takimi, F. S. Rodembusch, and C. P. Bergmann, “Photocatalytic

- activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 572, pp. 68–73, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.258.
- [65] J. Wang, S. Yu, and H. Zhang, “Effect of surfactants on photoluminescence properties of ZnO synthesized by hydrothermal method,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 180, no. November 2018, pp. 20–26, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.11.062.
- [66] V. C. Sousa, *Varistores de ZnO Obtidos por Reação de Combustão*, 1^a. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.
- [67] R. Bhardwaj, A. Bharti, J. P. Singh, K. H. Chae, N. Goyal, and S. Gautam, “Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments,” *Heliyon*, vol. 4, no. 4, p. e00594, 2018, doi: 10.1016/j.heliyon.2018.e00594.
- [68] H. Dong, B. Zhou, J. Li, J. Zhan, and L. Zhang, “Ultraviolet lasing behavior in ZnO optical microcavities,” *J. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 255–266, 2017, doi: 10.1016/j.jmat.2017.06.001.
- [69] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [70] Z. Li, Z. Yao, A. Ali, and T. Plecenik, “Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–19, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051.
- [71] S. Kader, M. S. Islam, and M. Z. H. Khan, “Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO₂ Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, pp. 1–59, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103248.
- [72] Z. Alaie, S. M. Nejad, and M. H. Yousefi, “Recent advances in ultraviolet photodetectors,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, pp. 1–40, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.02.054.
- [73] M. K. Singh and M. S. Mehata, “Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 193, p. 163011, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163011.

- [74] J. Lv, C. Li, and Z. Chai, "Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO," *J. Lumin.*, vol. 208, no. January, pp. 225–237, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.12.050.
- [75] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche," *Z. Techn. Phys.*, vol. 12, pp. 593–601, 1931.
- [76] B. Philips-Invernizzi, "Bibliographical review for reflectance of diffusing media," *Opt. Eng.*, vol. 40, no. 6, p. 1082, Jun. 2001, doi: 10.1117/1.1370387.
- [77] J. F. De Lima, "Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta," Universidade de São Paulo, 2013.
- [78] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, and M. Miki-Yoshida, "Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods," *Mater. Res.*, vol. 19, no. suppl 1, pp. 33–38, Jul. 2016, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2015-0612.
- [79] A. L. F. Cauduro, "Síntese , Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de Nanoestruturas de ZnO," Iniversidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [80] J. Liqiang *et al.*, "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 12, pp. 1773–1787, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2005.11.007.
- [81] B. Yu, Y. Fu, P. Wang, Y. Zhao, L. Xing, and X. Xue, "Enhanced piezo-humidity sensing of a Cd-ZnO nanowire nanogenerator as a self-powered/active gas sensor by coupling the piezoelectric screening effect and dopant displacement mechanism," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 16, pp. 10856–10860, 2015, doi: 10.1039/c5cp00893j.
- [82] L. Yang, Y. Zhang, W. Ruan, B. Zhao, W. Xu, and J. R. Lombardi, "Improved surface-enhanced Raman scattering properties of TiO₂ nanoparticles by Zn dopant," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 7, pp. 721–726, 2010, doi: 10.1002/jrs.2511.
- [83] H. Zhao, F. Pan, and Y. Li, "A review on the effects of TiO₂ surface point defects on CO₂ photoreduction with H₂O," *J. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 17–32, 2017, doi: 10.1016/j.jmat.2016.12.001.
- [84] J. B. Bezerra, R. S. Matos, B. Zucolotto, P. P. Pedra, and N. S. Ferreira, "Effects of

- different complexing agents on the physical properties of ZnO nanoparticles,” *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 35, no. 2, pp. 231–239, 2019, doi: 10.1080/02670836.2018.1558598.
- [85] N. S. Sabri, A. K. Yahya, and M. Kumar, “Emission properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by mechanochemical processing,” *J. Lumin.*, vol. 132, no. 7, pp. 1735–1739, 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.02.020.
- [86] M. Jose, M. Elakiya, and S. A. M. B. Dhas, “Structural and optical properties of nanosized ZnO/ZnTiO₃ composite materials synthesized by a facile hydrothermal technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 18, pp. 13649–13658, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7207-9.
- [87] T. Tangcharoen, W. Klysubun, and C. Kongmark, “Synthesis of nanocrystalline NiO/ZnO heterostructured composite powders by sol-gel auto combustion method and their characterizations,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1156, pp. 524–533, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.019.
- [88] T. Ramakrishnappa, H. Nagabhushana, H. Raja Naika, G. R. Balakrishna, A. K. Ramasami, and G. Nagaraju, “Tapioca starch: An efficient fuel in gel-combustion synthesis of photocatalytically and anti-microbially active ZnO nanoparticles,” *Mater. Charact.*, vol. 99, no. 3, pp. 266–276, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.11.017.
- [89] D. dos S. Araújo, V. C. de S. Diniz, R. A. Torquato, and A. C. F. de M. Costa, “Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método pechini: Influência da variação das fases anatásio-rutilo,” *Rev. Mater.*, vol. 23, no. 1, 2018, doi: 10.1590/s1517-707620170001.0285.
- [90] N. C. Horti, M. D. Kamatagi, N. R. Patil, S. K. Nataraj, and M. S. Sannaikar, “Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles : Effect of calcination temperature,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 194, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163070.
- [91] O. Jongprateep, K. Meesombad, R. Techapiesanchaorenkij, and K. Surawathanawises, “Chemical Composition, Microstructure, Bandgap Energy and Electrocatalytic Activities of TiO₂ and Ag-Doped TiO₂ Powder Synthesized by Solution Combustion Technique,” *Ceram. Int.*, vol. 44, pp. S228–S232, 2018, doi:

- 10.1016/j.ceramint.2018.08.108.
- [92] A. Sahu, R. Chaurashiya, K. Hiremath, and A. Dixit, “Nanostructured zinc titanate wide band gap semiconductor as a photoelectrode material for quantum dot sensitized solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 163, no. February, pp. 338–346, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.01.092.
- [93] B. Boro, B. Gogoi, B. M. Rajbongshi, and A. Ramchiary, “Nano-structured TiO₂/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. May 2017, pp. 2264–2270, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.06.035.
- [94] V. J. Garcia, C. M. Pelicano, and H. Yanagi, “Low temperature-processed ZnO nanorods-TiO₂nanoparticles composite as electron transporting layer for perovskite solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 662, no. July, pp. 70–75, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.07.039.
- [95] A. Jonidi-jafari, M. Shirzad-siboni, J. Yang, and M. Naimi-joubani, “Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO – TiO₂ composite,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 50, pp. 100–107, 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2014.12.020.
- [96] J. C. Conesa, “Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts,” *Catal. Today*, vol. 208, pp. 11–18, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.08.039.
- [97] X. Yan, C. L. Zhao, Y. L. Zhou, Z. J. Wu, J. M. Yuan, and W. S. Li, “Synthesis and characterization of ZnTiO₃ with high photocatalytic activity,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 7, pp. 2272–2278, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63841-9.
- [98] M. T. C. Sansiviero and D. L. A. De Faria, “Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂,” *Quim. Nova*, vol. 38, no. 1, pp. 55–59, 2015, doi: 10.5935/0100-4042.20140267.
- [99] B. C. Yadav, A. Yadav, S. Singh, and K. Singh, “Nanocrystalline zinc titanate synthesized via physicochemical route and its application as liquefied petroleum gas sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 177, pp. 605–611, 2013, doi:

10.1016/j.snb.2012.11.045.

- [100] D. Barreca *et al.*, “First example of ZnO-TiO₂ nanocomposites by chemical vapor deposition: Structure, morphology, composition, and gas sensing performances,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 5642–5649, 2007, doi: 10.1021/cm701990f.
- [101] A. Chaouchi, M. Aliouat, S. Marinel, S. d’Astorg, and H. Bourahla, “Effects of additives on the sintering temperature and dielectric properties of ZnTiO₃ based ceramic,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 2, pp. 245–248, 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.09.011.
- [102] Y. S. Chang *et al.*, “Synthesis, formation and characterization of ZnTiO₃ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 8, pp. 2183–2189, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.01.002.
- [103] I. Bobowska, A. Opasińska, A. Wypych, and P. Wojciechowski, “Synthesis and dielectric investigations of ZnTiO₃ obtained by a soft chemistry route,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 1, pp. 87–92, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.02.033.
- [104] Y. L. Huang, D. C. Tsai, Y. C. Lee, D. R. Jung, and F. S. Shieu, “Effect of annealing on microstructure and dielectric properties of Zn₂Ti₃O₈ thin films by reactive co-sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 231, pp. 153–156, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.055.
- [105] S. Wang, J. S. Lian, W. T. Zheng, and Q. Jiang, “Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol-gel technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 260–265, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.09.040.
- [106] C. F. Shih, W. M. Li, M. M. Lin, and K. T. Hung, “Zinc Titanates Sintered from ZnO and TiO₂ Nanowires Prepared by a Hydrothermal Process,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, p. E13, 2008, doi: 10.1149/1.3005976.
- [107] S. Ghanbarnezhad, A. Nemati, and R. Naghizadeh, “Low Temperature Synthesis of Zinc-Titanate Ultra Fine Powders,” *APCBEE Procedia*, vol. 5, pp. 6–10, 2013, doi: 10.1016/j.apcbee.2013.05.002.
- [108] F. H. DULIN and D. E. RASE, “Phase Equilibria in the System ZnO—TiO₂,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 3, pp. 125–131, 1960, doi: 10.1111/j.1151-2916.1960.tb14326.x.
- [109] J. H. Yang, J.; Swischer, “The phase stability of Zn₂Ti₃O₈,” *Mater. Charact.*, vol. 37,

- no. 97, pp. 153–159, 1997.
- [110] S. F. Wang *et al.*, “Preparation and characterization of sol-gel derived ZnTiO₃ nanocrystals,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, no. 8, pp. 1283–1288, 2003, doi: 10.1016/S0025-5408(03)00146-6.
- [111] N. G. Menon, S. S. V. Tatiparti, and S. Mukherji, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO₂ – ZnO nanocomposites: Elucidating effect of varying Ti:Zn molar ratio,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 565, no. December 2018, pp. 47–58, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.12.053.
- [112] T. Georgakopoulos, N. Todorova, K. Pomoni, and C. Trapalis, “On the transient photoconductivity behavior of sol-gel TiO₂/ZnO composite thin films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 410, pp. 135–141, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2014.11.034.
- [113] C. Wang, W. Hwang, H. Chu, C. Hsi, and H. Ko, “Phase formation of zinc titanate precursor prepared by a hydrothermal route at pH 5,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7407–7415, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.087.
- [114] C. Wang, H. Chu, H. Ko, C. Hsi, and W. Li, “Phase formation mechanism of the zinc titanate precursor powders prepared at various pH using a hydrothermal process,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2028–2041, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.131.
- [115] K. R. M. Macedo, G. A. C. Oliveira, K. A. B. Pereira, L. C. Mendes, A. S. Araújo, and R. J. Cassella, “Titanium-zinc polycitrate precursor: Influence of thermal treatment on structural, thermal, optical characteristics of zinc titanates,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 236, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121768.
- [116] S. Ayed, H. Abdelkefi, H. Khemakhem, and A. Matoussi, “Solid state synthesis and structural characterization of zinc titanates,” *J. Alloys Compd.*, vol. 677, pp. 185–189, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.244.
- [117] J. Mrázek, L. Spanhel, M. Surýnek, M. Potel, and V. Matějček, “Crystallization properties of RE-doped (RE = Eu, Er, Tm) Zn₂TiO₄ prepared by the sol-gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 9, pp. 4018–4024, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.009.
- [118] M. R. Mohammadi and D. J. Fray, “Low temperature nanostructured zinc titanate by an aqueous particulate sol-gel route: Optimisation of heat treatment condition based on

- Zn:Ti molar ratio,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 947–961, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.031.
- [119] A. A. S. Alfaya and L. T. Kubota, “A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 835–841, Sep. 2002, doi: 10.1590/S0100-40422002000500020.
- [120] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis,” *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [121] L. P. Etcheverry, W. H. Flores, D. L. da Silva, and E. C. Moreira, “Annealing Effects on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures,” *Mater. Res.*, vol. 21, no. 2, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0936.
- [122] D. M. Fernandes, R. Silva, A. A. W. Hechenleitner, E. Radovanovic, M. A. C. Melo, and E. A. G. Pineda, “Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 110–115, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.038.
- [123] A. K. Zak, W. H. A. Majid, M. Darroudi, and R. Yousefi, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 1, pp. 70–73, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.09.029.
- [124] D. Ramírez-Ortega, A. M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González, and R. Arroyo, “Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity,” *Electrochim. Acta*, vol. 140, pp. 541–549, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.06.060.
- [125] M. A. Gomes, A. C. Brandão-Silva, J. F. M. Avila, M. A. R. C. Alencar, J. J. Rodrigues, and Z. S. Macedo, “Particle size effect on structural and optical properties of Y₂O₃:Nd³⁺+nanoparticles prepared by coconut water-assisted sol-gel route,” *J. Lumin.*, vol. 200, pp. 43–49, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.04.004.
- [126] D. V. Sampaio, M. S. Silva, N. R. S. Souza, J. C. A. Santos, M. V. S. Rezende, and R. S. Silva, “Electrical characterization of BaTiO₃ and Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ ceramics synthesized by the proteic sol-gel method,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, pp. 15526–

- 15530, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.213.
- [127] E. Alves, N. Simonetti, L. D. S. Cividanes, B. Carvalho, A. Paula, and B. Rodrigues, “TiO₂-Carbon composite using coconout waste as carbon source: sonocatalysis and adsorption evaluation,” *Surfaces and Interfaces*, 2018, doi: 10.1016/j.surfin.2018.04.008.
- [128] H. Peng, S. Wang, X. Tian, J. Li, J. Hu, and J. Wen, “Starch-assisted synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 77, pp. 279–283, 2016, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.01.046.
- [129] G. H. Khorrami, A. Kompany, and A. Khorsand Zak, “Structural and optical properties of (K,Na)NbO₃ nanoparticles synthesized by a modified sol-gel method using starch media,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 113–118, 2015, doi: 10.1016/j.appt.2014.08.013.
- [130] H. Kochkar, M. Triki, and A. Ghorbel, “Preparation of stable mesoporous titanium oxides nanomaterials using soluble starch,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 162, pp. 377–384, 2006, doi: 10.1016/S0167-2991(06)80930-4.
- [131] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, and M. Shokri, “Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles,” *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 10–17, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.04.019.
- [132] K. I. Ivanov, E. N. Kolentsova, N. C. Nguyen, A. B. Peltekov, and V. R. Angelova, “Synthesis and stability of zinc hydroxide nitrate nanoparticles,” vol. 49, pp. 225–230, 2017.
- [133] S. C. Alcázar-Alay and M. A. A. Meireles, “Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources,” *Food Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 215–236, 2015, doi: 10.1590/1678-457X.6749.
- [134] S. Wang and L. Copeland, “Effect of Acid Hydrolysis on Starch Structure and Functionality: A Review,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 55, no. 8, pp. 1079–1095, 2015, doi: 10.1080/10408398.2012.684551.
- [135] S. Venyaminov and F. Prendergast, “Water (H₂O and D₂O) molar absorptivity in the 1000–4000 cm⁻¹ range and quantitative infrared,” *Anal. Biochem.*, vol. 245, no. 248,

- pp. 234–245, 1997.
- [136] A. Bartošová, M. Soldán, M. Sirotiak, L. Blinová, and A. Michalíková, “Application of FTIR-ATR Spectroscopy for Determination of Glucose in Hydrolysates of Selected Starches,” *Res. Pap. Fac. Mater. Sci. Technol. Slovak Univ. Technol.*, vol. 21, no. Special-Issue, pp. 116–121, Jun. 2013, doi: 10.2478/rput-2013-0019.
- [137] W. Wang, H. Zhou, H. Yang, S. Zhao, Y. Liu, and R. Liu, “Effects of salts on the gelatinization and retrogradation properties of maize starch and waxy maize starch,” *Food Chem.*, vol. 214, pp. 319–327, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.07.040.
- [138] P. Tao *et al.*, “TiO₂ nanocomposites with high refractive index and transparency,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 46, pp. 18623–18629, 2011, doi: 10.1039/c1jm13093e.
- [139] P. Deeyai, M. Suphantharika, R. Wongsagonsup, and S. Dangtip, “Characterization of modified tapioca starch in atmospheric argon plasma under diverse humidity by FTIR spectroscopy,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 30, no. 1, pp. 3–6, 2013, doi: 10.1088/0256-307X/30/1/018103.
- [140] A. H. D. Abdullah, S. Chalimah, I. Primadona, and M. H. G. Hanantyo, “Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 160, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1755-1315/160/1/012003.
- [141] U. AYTUNGA ARIK KIBAR, E; FERHUNDE, “Evaluation of Structural Properties of Cellulose Ether-Corn Starch Based Biodegradable Films,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 63, no. 7, pp. 342–351, 2014, doi: 10.1080/00914037.2013.845190.
- [142] R. Kizil, J. Irudayaraj, and K. Seetharaman, “Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 14, pp. 3912–3918, Jul. 2002, doi: 10.1021/jf011652p.
- [143] A. Tinti, V. Tugnoli, S. Bonora, and O. Francioso, “Recent applications of vibrational mid-infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review,” *J. Cent. Eur. Agric.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–22, 2015, doi: 10.5513/JCEA01/16.1.1535.
- [144] A. Y. Kovacs, Attila; Ivanov, “Vibrational Analysis of α -D-glucose Trapped in Ar Matrix Attila Kova,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 7, pp. 2151–2159, 2009, doi: 10.1021/jp8087308.

- [145] M. Kędzierska-Matysek *et al.*, “Application of FTIR spectroscopy for analysis of the quality of honey,” *BIO Web Conf.*, vol. 10, p. 02008, 2018, doi: 10.1051/bioconf/20181002008.
- [146] M. A. Martins and T. Trindade, “Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico,” *Quim. Nova*, vol. 35, no. 7, pp. 1434–1446, 2012, doi: 10.1590/S0100-40422012000700026.
- [147] U. Manzoor, M. Islam, L. Tabassam, and S. U. Rahman, “Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 9, pp. 1669–1672, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.PHYSE.2009.05.016.
- [148] *Fundamentals of Photonics*, 2nd ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2006.
- [149] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, “Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 7357–7377, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.013.
- [150] N. Shakti, C. Devi, A. K. Patra, P. S. Gupta, and S. Kumar, “Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods,” vol. 015306, no. December 2017, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1063/1.5008863.
- [151] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, and W. Cai, “Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: Defect origins and emission controls,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 561–572, 2010, doi: 10.1002/adfm.200901884.
- [152] Z. Chen, X. X. Li, G. Du, N. Chen, and A. Y. M. Suen, “A sol-gel method for preparing ZnO quantum dots with strong blue emission,” *J. Lumin.*, vol. 131, no. 10, pp. 2072–2077, 2011, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.05.009.
- [153] P. Bindu and S. Thomas, “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0141-9.
- [154] R. A. Wahyuono *et al.*, “Effect of annealing on the sub-bandgap, defects and trapping states of ZnO nanostructures,” *Chem. Phys.*, vol. 483–484, pp. 112–121, 2017, doi:

10.1016/j.chemphys.2016.12.002.

- [155] A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, *Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst*, vol. 3, no. 1. 2013.
- [156] S. Qourzal, A. Assabbane, and Y. Ait-Ichou, "Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 163, no. 3, pp. 317–321, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2003.12.013.
- [157] A. Wong, W. A. Daoud, H. Liang, and Y. S. Szeto, "The effect of aging and precursor concentration on room-temperature synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂," *Mater. Lett.*, vol. 117, pp. 82–85, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.11.056.
- [158] M. M. Harikrishnan, S. Athira, N. Sykam, G. Mohan Rao, and A. Mathew, "Preparation of rGO-TiO₂ Composite and Study of its Dye Adsorption Properties," *Mater. Today Proc.*, vol. 9, pp. 61–69, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.02.037.
- [159] S. Abbad *et al.*, "Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route," *J. Environ. Chem. Eng.*, p. 103718, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103718.
- [160] P. Periyat, B. Naufal, and S. G. Ullattil, "A Review on High Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalysts," *Mater. Sci. Forum*, vol. 855, pp. 78–93, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.855.78.
- [161] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, and S. Phanichphant, "Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol – gel method," vol. 82, pp. 195–198, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.092.
- [162] E. I. Seck and E. P. Melián, "Journal of Colloid and Interface Science Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol – gel and sol – gel – hydrothermal synthesis," vol. 400, pp. 31–40, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.019.
- [163] M. M. Ba-abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, and M. S. Takriff, "Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 4871–

- 4888, 2012.
- [164] S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, 2011, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [165] P. J. G. Coutinho and M. T. C. M. Barbosa, “Characterization of TiO₂ nanoparticles in Langmuir-Blodgett films,” *J. Fluoresc.*, vol. 16, no. 3, pp. 387–392, 2006, doi: 10.1007/s10895-006-0080-1.
- [166] R. P. Cavalcante *et al.*, “Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 111–122, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.054.
- [167] D. S. Araújo *et al.*, “Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini (Photoluminescence evaluation of TiO₂ synthesized by Pechini method),” vol. 63, pp. 350–360, 2017, doi: 10.1590/0366-69132017633672104.
- [168] B. Santara, P. K. Giri, K. Imakita, and M. Fujii, “Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 12, pp. 5476–5488, 2013, doi: 10.1039/c3nr00799e.
- [169] R. Nair, P. K. Gayathri, V. S. Gummaluri, P. M. G. Nambissan, and C. Vijayan, “Large bandgap narrowing in rutile TiO₂ aimed towards visible light applications and its correlation with vacancy-type defects history and transformation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, Jul. 2017, doi: 10.1080/15248372.2013.767261.
- [170] S. Jayashree and M. Ashokkumar, “Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications,” *Catalysts*, vol. 8, no. 12, pp. 1–26, 2018, doi: 10.3390/catal8120601.
- [171] G. Li, L. Li, and J. Zheng, “Understanding the defect chemistry of oxide nanoparticles for creating new functionalities: A critical review,” *Sci. China Chem.*, vol. 54, no. 6, pp. 876–886, 2011, doi: 10.1007/s11426-011-4291-1.
- [172] Y. Fan, C. Ho, and Y. Chang, “Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency Using Mixed-Phase TiO₂ Nanoparticles as Photoanode,” *Scanning*, pp. 1–7, 2017.
- [173] N. Nithyaa and N. V. Jaya, “Structural, Optical, and Magnetic Properties of Gd-Doped

- TiO₂ Nanoparticles,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, pp. 4117–4126, 2018.
- [174] X. Pan, M. Yang, and N. Zhang, “Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications,” *Nanoscale*, no. 5, pp. 3601–3614, 2013, doi: 10.1039/c3nr00476g.
- [175] A. Sarkar and G. G. Khan, “The Formation and Detection Techniques of Oxygen Vacancies in Titanium Oxide-based Nano-structures,” *Nanoscale*, pp. 1–31, 2019, doi: 10.1039/C8NR09666J.
- [176] A. Pérez-Larios, R. Lopez, A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, and L. M. Torres-Guerra, “Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts,” *Fuel*, vol. 100, pp. 139–143, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.02.026.
- [177] R. G. Nair, S. Mazumdar, B. Modak, R. Bapat, P. Ayyub, and K. Bhattacharyya, “The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂: A Mechanistic approach,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 345, pp. 36–53, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.05.016.
- [178] K. Siwińska-Stefańska *et al.*, “TiO₂-ZnO binary oxide systems: Comprehensive characterization and tests of photocatalytic activity,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 841, May 2018, doi: 10.3390/ma11050841.
- [179] Y. Wang, Y. Wu, H. Yang, X. Xue, and Z. Liu, “Doping TiO₂ with boron or/and cerium elements: Effects on photocatalytic antimicrobial activity,” *Vacuum*, vol. 131, pp. 58–64, 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.06.003.
- [180] B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song, and X. Zhao, “Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies,” *J. Hazard. Mater.*, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.068.