



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

**FELIPE BRENO CAMPOS MARINHO**

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ZnO:Si PARA  
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA ALDRIN**

**CAMPINA GRANDE  
2023**

FELIPE BRENO CAMPOS MARINHO

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ZnO:Si PARA  
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA ALDRIN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestra em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Orientador:** Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves.

**Coorientador:** Profa. Dra. Sayonara Andrade Eliziário.

**CAMPINA GRANDE  
2023**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

M337o Marinho, Felipe Breno Campos.  
Obtenção de catalisadores heterogêneos ZnO:Si para aplicação na degradação do pesticida Aldrin [manuscrito] / Felipe Breno Campos Marinho. - 2023.  
72 p.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química ) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alve, Departamento de Química - CCT. "

"Coorientação: Profa. Dra. Sayonara Andrade Eliziário , Departamento de Química - CCT."

1. Pesticida. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Óxidos binários. I. Título

21. ed. CDD 363.738.4

FELIPE BRENO CAMPOS MARINHO

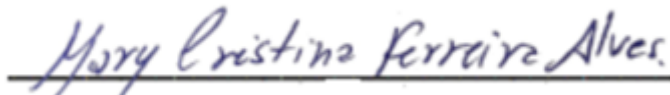
OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ZnO:Si PARA APLICAÇÃO  
NA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA ALDRIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química.


**Área de concentração:** Química Inorgânica

Aprovada em: 03/08/2023.

**BANCA EXAMINADORA**



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Sayonara Andrade Eliziário (Coorientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Vandeci Dias dos Santos  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

A Deus, por me guiar e nunca desistir de mim, mesmo diante das tribulações, a minha mãe, Marcia Roque Campos por ter acreditado que seria possível e ao meu Pai José Marcos Marinho pelo apoio, DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, por tornar possível todas as conquistas em minha vida, e me guiado até aqui.

Aos meus pais, por todo apoio e recursos para seguir com a carreira acadêmica, todo apoio, amor e carinho.

À minha orientadora Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, pela paciência em me atender, me ensinar, e mostrar os melhores caminhos.

Ao corpo docente do colégio Alfredo Dantas, em especial ao grupo do ensino médio, por me dar apoio e incentivo.

À minha coordenadora do Colégio Alfredo Dantas, Alrileida, pela força e apoio nos momentos mais intensos da vida acadêmica.

Ao meu noivo, Pedro Henrique, pela paciência de ter aguentado meus dias de estresse, pois sem o seu apoio, essa caminhada teria sido mais difícil e árdua, e com ele, tudo ficou mais leve e descontraído.

Ao Núcleo de Pesquisa e Extensão, laboratório de Combustíveis e de Materiais – LACOM da UFPB, pelas caracterizações dos materiais dessa pesquisa.

A todos os membros grupo de pesquisa MATIPECA, pelo acolhimento e ensinamentos compartilhados.

Ao grupo de pesquisa LACOM pela parceria em obter as caracterizações que fazem parte deste projeto, em especial agradecimento a Jessica Nascimento e a Adervando Silva, que auxiliaram nos estudos do PCZ.

A FAPESQ/PRONEX e PRPGP/PPGQ/CAPES pelo apoio financeiro na compra de consumíveis para realização dos experimentos.

Ao Laboratório LabSMaC e UAEMana UFCG, pelas caracterizações fornecidas do nosso material.

A minha coorientadora Profa. Dra. Sayonara Andrade Eliziário, pelas conversas e contribuições.

A minha colega de laboratório Marcilane, por ter me ajudado e contribuído até aqui muito obrigado a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho

“Não é preciso vencer sempre, mas é fundamental nunca desistir depois de um fracasso.” – Charlie Mackesy.

## RESUMO

Em uma economia centrada na agricultura, os pesticidas são amplamente utilizados, tornando a remoção desses compostos do ambiente um pré-requisito essencial devido à sua natureza tóxica, características químicas e estabilidade biológica. Um exemplo de pesticida é o Aldrin, poluente orgânico persistente, biocumulativo, fotossensível à luz artificial e altamente tóxico. Conforme a literatura, os tratamentos de efluentes contaminados pode ocorrer por meio de processos físicos, biológicos ou químicos. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como um processo químico eficiente utilizando semicondutores, a base de óxidos simples e mistos. O presente estudo, teve como objetivo a preparação de óxidos binários à base de  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x=0,10; 0,20$  e  $0,30$ ), obtidos pelo método dos precursores poliméricos para aplicação na fotodegradação do pesticida Aldrin. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raio-X(DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível, Espectroscopia RAMAN, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), área superficial por Adsorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de nitrogênio pelo método potencial zeta para determinação dos óxidos metálicos mistos foram obtidos com sucesso, conforme confirmado pelos padrões de DRX e fichas ICDD para o ZnO e SiO<sub>2</sub>. Os valores de band gap dos materiais calculados a partir dos espectros de absorção do UV-vis, variaram de 2,88 eV, a 2,92 eV, favorecendo a energia de excitação com lâmpada UVC (4.9 eV). Em relação aos testes fotocatalíticos na degradação do pesticida Aldrin, as três composições apresentaram resposta de degradação, sendo que a amostra com menor teor de Si apresentou melhor performance (40%) em pH 5,7 levemente ácido em comparação as demais amostras. Por outro lado, em pH básico de 10.2 básico, as amostras Zn<sub>0,80</sub>Si<sub>0,20</sub>O e Zn<sub>0,70</sub>Si<sub>0,30</sub>O apresentaram 92 e 96 % de degradação em tempo reacional de 4 horas, se destacando a amostras Zn<sub>0,70</sub>Si<sub>0,30</sub>O, que apresentaram 94 % de degradação do Aldrin em 2 horas de reação. Adicionalmente, os estudos de PCZ foram fundamentais na avaliação das cargas superficiais e o comportamento dos materiais em relação ao pH e suas interações com o meio da solução poluente.

**Palavras-Chave:** aldrin; fotocatalise heterogênea; síntese; caracterização.



## ABSTRACT

In an agriculture-centered economy, pesticides are widely used, making the removal of these compounds from the environment an essential prerequisite due to their toxic nature and chemical biological stability. For instance is Aldrin, a persistent organic pollutant that is bioaccumulative, photosensitive to artificial light, and highly toxic. According to the literature, treatments for contaminated effluents can occur by physical, biological, or chemical processes. In this context, heterogeneous photocatalysis has emerged as an efficient chemical process using simple and mixed oxide semiconductors. The present study aimed to prepare binary oxides based on  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x=0.10, 0.20, \text{ and } 0.30$ ) by the polymeric precursor method for application in the photocatalytic degradation of the pesticide Aldrin. The materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), UV-Visible Absorption Spectroscopy, RAMAN Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), surface area measurement by nitrogen adsorption using the Brunauer-Emmett-Teller method (BET) and zeta potential to determine the charge(ZCP). The mixed metal oxides were successfully obtained, as confirmed by XRD patterns and ICDD data for ZnO and SiO<sub>2</sub>. The calculated band gap values of the materials from the UV-vis absorption spectra ranged from 2.88 eV to 2.92 eV, favoring excitation energy with UVC lamp (4.9 eV). Regarding the photocatalytic tests for Aldrin degradation, all three compositions showed degradation response, with the sample with the lowest Si content exhibiting the best performance (40%) at a slightly acidic pH of 5.7 compared to the other samples. On the other hand, at a basic pH of 10.2, the Zn<sub>0.80</sub>Si<sub>0.20</sub>O and Zn<sub>0.70</sub>Si<sub>0.30</sub>O samples showed 92% and 96% degradation, respectively, in a reaction time of 4 hours. The Zn<sub>0.70</sub>Si<sub>0.30</sub>O sample stood out, showing 94% degradation of Aldrin in a 2-hour reaction. Additionally, ZCP studies were crucial in evaluating the surface charges and material behavior concerning pH and their interactions with the polluted solution medium.

**Keywords:** aldrin; photocatalysis; synthesis; characterization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor.....	25
<b>Figura 2:</b> Estrutura cristalina Hexagonal, Wurtzita (ZnO).....	27
<b>Figura 3:</b> Fluxograma esquemático das sínteses dos óxidos puros/binário.....	33
<b>Figura 4:</b> Fotoreator UV.....	39
<b>Figura 5:</b> Difratoograma DRX das amostras calcinadas a 600°C/4h .....	40
<b>Figura 6:</b> DRX das amostras no sistema Zn <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O tratadas a 800°C por 4h .....	41
<b>Figura 7:</b> Valores de FWHM e TC para o sistema Zn <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O .....	42
<b>Figura 8:</b> Espectroscopia na região do infravermelho das soluções solidas Zn <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O a 600°C .....	43
<b>Figura 9:</b> Espectro RAMAN para o sistema Zn <sub>0,90</sub> Si <sub>0,10</sub> O .....	45
<b>Figura 10:</b> Espectro RAMAN para o sistema Zn <sub>0,80</sub> Si <sub>0,20</sub> O .....	45
<b>Figura 11:</b> Espectro RAMAN para o sistema Zn <sub>0,70</sub> Si <sub>0,30</sub> O .....	46
<b>Figura 12:</b> UV-vis do componente Zn <sub>0,70</sub> Si <sub>0,30</sub> O em temperatura de calcinação 600°C/4h .....	49
<b>Figura 13:</b> Micrografias em menor e maior magnificação (MEV) das soluções solidas Zn <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O contendo A-B-C (x = 0,10), D-E-F (x = 0,20) e G-H-I (x = 0,30) de Si <sup>4+</sup> .....	51
<b>Figura 14:</b> Distribuição do tamanho de partícula as composições: (a) Zn <sub>0,90</sub> Si <sub>0,10</sub> O; (b) Zn <sub>0,80</sub> Si <sub>0,20</sub> O e (c) Zn <sub>0,70</sub> Si <sub>0,30</sub> O .....	52
<b>Figura 15:</b> Monitoramento de porcentagem de degradação da absorção (215 nm) do Aldrin a 5 ppm na presença das soluções sólidas .....	55
<b>Figura 16:</b> Medidas do potencial zeta das composições (a) 0,10 de Si <sup>4+</sup> e (b) 0,30 de Si <sup>4+</sup> , sintetizados a 800 C pelo método dos precursores polimérico.....	57
<b>Figura 17:</b> Monitoramento da porcentagem de degradação de absorção (215 nm) do Aldrin a 5 ppm na presença de catalisadores em solução básica (pH = 10,2) ....	58

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Propriedades Físico-Químicas, Fórmula Molecular e Estrutural do Aldrin.

**Tabela 2:** Propriedades Físico-Químicas, Fórmula Molecular e Estrutural do Dieldrin.

**Tabela 3:** Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos simples e binários

**Tabela 4:** Modos ativos no espectro Raman do sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$

**Tabela 5:** Valores de *bandgap* para os sistemas  $Zn_{1-x}Si_xO$

**Tabela 6:** Análise da área superficial e porosimetria pelo método BET

**Tabela 7:** Porcentagem de degradação da solução do pesticida Aldrin/Dieldrin (215nm)

**Tabela 8:** Porcentagem de degradação da solução do pesticida Aldrin/Dieldrin em meio básico

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA	ÁCIDO AMINOMETILFOSFÔNICO
ANVISA	AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA
BHC	Hexaclorociclohexano
BET	Adsorção de Brunauer-Emmett-Teller
BC	BANDA DE CONDUÇÃO
BV	BANDA DE VALÊNCIA
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIO X
e <sup>-</sup>	Eletron
EG	BAND GAP
ETG	ETILENOGLICOL
FEG	Canhão de emissão de campo, do inglês "Field emission gun"
GLI	GLIFOSATO
h <sup>+</sup>	Buraco
IARC	AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA EM CANCER
IA	INGREDIENTE ATIVO
IV	INFRAVERMELHO
MEV	Microscópio Eletrônico de varredura
OC	Organoclorados
OF	Organofosforados
OMS	ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE
PCBs	Bifenilas Policlorados
PCZ	Potencial de Carga Zero
pH	POTENCIAL HIDROGÊNIONICO
PESN	Ponto de Efeito Salino Nulo
POA	PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO
POPs	Pesticidas Orgânicos Persistentes
ppb	Parte por Bilhão
TEOS	TETRAETOXISILANO
UV	ULTRAVIOLETA
UV-Vis	ULTRAVIOLETA VÍSEL

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVOS .....	17
2.1	Objetivo Geral .....	17
2.2	Objetivos Específicos .....	17
3	REVISÃO DA LITERATURA .....	18
3.1	Poluentes Orgânicos e seus impactos ambientais .....	18
3.2	Pesticida Aldrin e os impactos ambientais .....	19
3.3	Processos oxidativos avançados (POA's) .....	22
3.3.1	<i>Fotocatálise Heterogênea</i> .....	23
3.3.2	<i>Modificações estruturais do ZnO e os efeitos no desempenho fotocatalítico em poluentes orgânicos</i> .....	25
4	METODOLOGIA .....	29
4.1	Preparação dos Óxidos .....	29
4.1.1	<i>Preparação dos citratos de silício e zinco</i> .....	29
4.1.2	<i>Preparação das resinas poliméricas dos óxidos puros e binários ..</i>	30
4.2	Caracterização dos óxidos modificados .....	32
4.2.1	<i>Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho</i> .....	33
4.2.2	<i>Difração de Raio-X</i> .....	33
4.2.3	<i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível</i> .....	34
4.2.4	<i>Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	34
4.2.5	<i>Potencial de carga zero (PCZ) – Potencial Zeta</i> .....	34
4.2.6	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	36
4.2.7	<i>Medida de área superficial por adsorção de N<sub>2</sub></i> .....	36
4.3	Condições experimentais dos testes fotocatalíticos .....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	38
5.1	Caracterização dos materiais Zn <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O .....	38
5.1.1	<i>Difração de Raio-X</i> .....	38
5.1.2	<i>Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho</i> .....	41
5.1.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	42
5.1.4	<i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível</i> .....	46
5.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	48

5.1.6	<i>Área superficial específica (Método BET)</i> .....	51
5.2	Testes fotocatalíticos – Pesticida Aldrin .....	52
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....	59
	REFERÊNCIAS .....	60

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo Kunz (2002), nas últimas décadas, houve um aumento significativo na gravidade e frequência dos problemas ambientais devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Esses problemas, causados principalmente pela ação humana, têm alcançado proporções catastróficas, como evidenciado pelas mudanças na qualidade do solo, ar e água. A contaminação da água tem sido um dos maiores desafios da sociedade moderna, sendo que a importância da sua conservação nos processos produtivos tem recebido atenção especial devido ao valor atribuído a esse recurso natural, com base em princípios como "quem consome paga" e "quem polui paga", incorporados à legislação (KUNKZ et al., 2002).

Nos últimos anos, tanto os resíduos agrícolas quanto os industriais têm causado poluição dos recursos hídricos. Devido à sua natureza tóxica, características químicas e estabilidade biológica, os pesticidas têm sido amplamente utilizados na agricultura e devido a estas características sua remoção do ambiente torna-se necessária para evitar efeitos nocivos sobre os organismos vivos por meio da cadeia alimentar (YADAV, KUMAR, KUMARI et al., 2019).

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são substâncias químicas altamente tóxicas que persistem no meio ambiente e se acumulam nos organismos vivos. Eles representam uma grande ameaça para o ecossistema e para a saúde humana, pois podem causar câncer, desordens no sistema reprodutivo e imunológico. Crianças são particularmente vulneráveis, pois são expostas a altos níveis dessas substâncias por meio do leite materno e da alimentação, representando uma ameaça à reprodução humana (ALBUQUERQUE, 2006).

O uso desses poluentes pode contaminar o solo diretamente ou indiretamente por meio de aplicações em culturas, afetando a vida do solo dependendo da concentração acumulada. O pesticida Aldrin, em particular, tem se destacado como um POP, conforme relatado por Carvalho *et al.*, 1990, que descreveram casos de intoxicação aguda em pacientes expostos a essa substância.

Segundo Delgado e Paunmgarten (2004), o risco de efeitos adversos à saúde humana relacionados ao uso de pesticidas depende do perfil toxicológico do produto, do tipo e da intensidade da exposição experimentada pelos indivíduos e da susceptibilidade da população exposta. A exposição individual pode ser reduzida e o

uso de pesticidas pode ser mais seguro por meio da adoção de medidas de proteção e do cumprimento das regras de segurança.

A poluição ambiental causada por efluentes industriais, que consistem em resíduos líquidos ou gasosos gerados durante os processos industriais, tem aumentado gradualmente nas últimas décadas, tornando-se um problema social e ambiental. Regiões altamente povoadas e industrializadas muitas vezes não possuem água suficiente para depurar os poluentes liberados, e os tratamentos disponíveis não conseguem acompanhar a geração de poluentes (LEITE, 2019 apud CLARK, 2011), sendo o descarte inadequado de poluentes em efluentes não tratados como rios e mares a principal causa da poluição oceânica, durante muito tempo.

De acordo com Yadav et al. (2019), as estratégias tradicionais para combater a poluição causada por pesticidas e herbicidas têm se mostrado pouco eficazes devido à sua lentidão. Para obter melhores resultados, os Processos Oxidativos Avançados (POA), que envolvem a geração de radicais livres com alto poder oxidante, têm recebido grande atenção. Esses processos têm sido buscados como alternativas para o tratamento de águas residuais complexas e difíceis de tratar (FIOREZE, 2013 et al., SANTOS, 2013 et al., SCHMACHTENBERG et al., 2013).

Rojas *et al.*, 2023, vem destacando os processos avançados oxidativos como uma saída eficiente para o combate aos pesticidas, Rojas *et al.*, 2023 ainda complementa que, os POAs caracterizam-se como uma tecnologia limpa, aplicável ao tratamento de águas residuais, sendo necessária a adequação dos parâmetros experimentais ao tipo de efluente a ser tratado.

Sendo a fotocatalise heterogênea um dos métodos abordados dentro dos POAs, observa-se um grande potencial como método de descontaminação, tanto em fase aquosa como gasosa, levando em consideração fatores como eficiência e custo do processo. No entanto, dois aspectos principais precisam ser desenvolvidos quando se busca aplicar a fotocatalise na descontaminação de efluentes líquidos e gasosos: a) novos catalisadores com maior atividade fotocatalítica e maior absorção da luz solar são necessários para obter melhores rendimentos; b) reatores fotocatalíticos uma vez que a implementação de processos fotocatalíticos em escala industrial é um desafio, que requer a interface entre a fotocatalise e a engenharia (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).



De acordo com Santos *et al.*, 2022, a fotocatalise heterogênea se mostrou uma técnica bastante viável para degradação de substâncias recalcitrantes e na remoção de matéria orgânica, o que proporcionou o controle dos compostos utilizados, a fotocatalise heterogênea juntamente com o emprego de semicondutores como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}_2$ , apresenta-se como uma boa alternativa para o tratamento iminente de efluentes, evitando-se a disseminação de substâncias tóxicas.

Conforme Ferreira *et al* (2004), a fotocatalise, utiliza semicondutores capazes de mediar reações químicas quando excitados eletronicamente. A diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semicondutor, é denominada *band gap* ( $E_g$ ). Algumas condições, os elétrons podem superar o  $E_g$ , passando da BV para a BC e gerando um par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), resultando em condutividade elétrica (Godke, 2011).

Existem vários tipos de fotocatalisadores, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , caulim,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . No entanto, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o fotocatalisador mais ativo e amplamente utilizado na degradação de compostos orgânicos. Isso se deve ao seu potencial redox e a várias vantagens, como insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos e ativação pela luz solar (GODKE 2011 apud TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Além disso, é fundamental destacar que a seleção adequada do semicondutor desempenha um papel crucial na fotocatalise, garantindo tanto a estabilidade quanto a eficiência das reações. Na literatura, têm sido relatados sistemas com alto potencial fotocatalítico, como o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e o óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), ambos conhecidos por sua estabilidade térmica e química (Rocha, 2022 apud SUVITH *et al.*, 2020; ROGUAI 13 & DJELLOUL, 2022; SERY *et al.*, 2022).

Dentro da categoria de óxidos metálicos, o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) despertam grande interesse como potenciais fotocatalisadores. O óxido de zinco tem sido amplamente explorado como catalisador, contando com diversos estudos relatados na literatura (Sambrano *et al.*, 2010; Sansiviero, 2010). Por outro lado, o óxido de silício é menos documentado nessa função e há uma escassez de trabalhos sobre seu uso como fotocatalisador.

Diante da busca por novos materiais que possam exercer um papel positivo na degradação de compostos orgânicos e que apresentem propriedades fotocatalíticas interessantes, o sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$  será objeto de estudo. Essa

modificação no óxido promete ser uma abordagem promissora, oferecendo a oportunidade de explorar sinergias entre os dois materiais e potencialmente melhorar a eficiência fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos. Dessa forma, espera-se contribuir para o desenvolvimento de alternativas mais eficientes e sustentáveis no tratamento de efluentes e resíduos contendo compostos orgânicos indesejáveis.

Todavia, o objetivo desta dissertação é sintetizar, caracterizar e investigar os efeitos do fotocatalisador à base de ZnO modificado com  $\text{Si}^{4+}$  em diferentes concentrações (0,10, 0,20 e 0,30 em mol) na degradação do pesticida Aldrin.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Investigar a atividade fotocatalítica dos óxidos modificados a base de ZnO:Si, utilizando o método Pechini modificado para preparação dos óxidos e aplicação em processo de fotocatalise para degradação de pesticida Aldrin, poluente persistente.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da substituição parcial Zn no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x = 0,0; 0,10; 0,20$  e  $0,30$ ) propriedades estruturais, morfológicas, e das interações superficiais dos óxidos substituídos;
- Realizar as caracterizações estruturais e espectroscópicas – DRX, IR, UV-vis; BET; MEV, RAMAN e PCZ nos óxidos obtidos e nos efluentes sintéticos;
- Investigar a eficiência dos fotocatalisadores no processo de degradação do pesticida Aldrin nos efluentes sintéticos.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Poluentes Orgânicos e seus impactos ambientais

Poluentes orgânicos emergentes (POE) ou simplesmente contaminantes emergentes referem-se a qualquer composto químico presente numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc., ou ainda qualquer micro-organismo, que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas, que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (COLLINS, et al 2011 *apud* LA FARRÉ e KUSTER 2008).

Esses poluentes podem causar danos ao sistema endócrino e, em alguns casos, podendo acarretar deficiência no sistema imunológico, além de poderem apresentar propriedade carcinogênea e mutagênica (Scanferla, 2023). Assim, embora seja inviável avaliar sua magnitude real, o aumento no uso desses compostos traz consigo um risco ambiental tangível. Isso se deve, sobretudo, à incapacidade do sistema de tratamento de esgoto de acompanhar adequadamente a velocidade com que a indústria sintetiza e emprega novos compostos. (JANNUZZI, 2023; FILLMANN, 2009).

Ao contrário dos poluentes orgânicos persistentes, os contaminantes emergentes não necessitam ser persistentes para causar efeitos negativos devido à entrada contínua desses compostos no meio ambiente, como resultado de processos industriais, descarte de produtos comerciais ou ainda por sua excreção na forma não metabolizada ou metabolizada, sendo lançados diretamente nos corpos d'água ou na rede de esgotos. Também podem ser descartados no solo e sedimentos, o que leva à contaminação de mananciais superficiais por escoamento e aquíferos por infiltração (COLLINS, et al 2011 *apud* BARCELÓ, 2003; LOPES et al., 2015).

Os pesticidas são considerados contaminantes emergentes e estão divididos em quatro classes toxicológicas (I = rótulo vermelho, II = rótulo amarelo, III = rótulo azul e IV = rótulo verde). A classe I abrange os compostos considerados altamente tóxicos para seres humanos; a II, os mediamente tóxicos, a III, os pouco tóxicos e a

IV, os compostos considerados praticamente não-tóxicos para seres humanos (SANCHES et al., 2003).

Sanches et al., 2003, complementa que os pesticidas orgânicos, que apresentam átomos de carbono em sua estrutura, constituem o maior grupo de produtos com alta atividade fisiológica. As principais classes desses compostos são os organoclorados (OC) e os organofosforados (OF). Os organoclorados apresentam em sua estrutura átomos de carbono e cloro, e causam danos ao meio ambiente e às pessoas devido à grande estabilidade física e química, persistindo no meio ambiente por longo tempo.

Alguns pesticidas, tiveram seu uso proibidos em alguns países da Europa, na convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em Estocolmo, Suécia em 2001, foi adotada e aberta para assinaturas cujo objetivo era banir e restringir o uso de substâncias químicas classificadas como pop's, a cerimônia teve a participação de 92 países da comunidade Europeia, (CATESB, 2012).

O Aldrin e o dieldrin, passaram a ser produzidos internacionalmente a partir da década de 70, quando foram banidos de vários países (Bulgária, Equador, Finlândia, Hungria, Cingapura, Suíça e Turquia) e restritos em outros (Argentina, Áustria, Canadá, Chile, União Europeia, Japão, Nova Zelândia, Filipinas e Venezuela), No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde datada de 8 de janeiro de 1998 determinou a remoção de substâncias com efeitos tóxicos para animais ou plantas. No entanto, é permitido utilizar essas substâncias em atividades agropecuárias e produtos domissanitários, desde que o registro seja autorizado no país. Esses produtos são aldrin, BHC, DDT, endrin, heptacloro, lindano pentaclorofenol (incluídos como POPs na Convenção de Estocolmo), clorobenzilato e parathion. tendo sido bastante utilizado como inseticidas em culturas de grãos, algodão, cana de açúcar, tabaco e maçã (SOUZA, 2015 *apud* ATSDR, 1996).

### **3.2 Pesticida Aldrin e os impactos ambientais**

De acordo com a CETESB 2012, Aldrin e dieldrin são compostos organoclorados sintéticos, sólidos à temperatura ambiente, praticamente insolúveis em água, que se apresentam como um pó branco quando puros e com coloração parda quando grau técnico (90% de pureza para o Aldrin e 85% de pureza para o

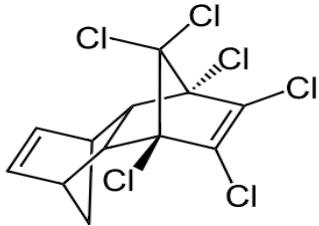
dieldrin). Essas substâncias foram muito utilizadas como inseticida entre as décadas de 50 e 70, principalmente nas culturas de algodão e milho, mas seu uso foi banido devido à alta persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação. Esses agrotóxicos fazem parte da lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo, um tratado internacional para garantir a eliminação segura desses poluentes e limitar sua produção e uso, do qual o Brasil é signatário.

Paulino et al., 2015, traz um alerta mediante os riscos que o pesticida Aldrin apresenta, uma vez que a exposição descomedida a esse composto resulta em problemas agudos e crônicos sobre a saúde humana (PAULINO et al., 2015 *apud* ABHILASH e SINGH, 2009; SHARMA et al., 2015).

Segundo a World Health Organization et al., 1989, a exposição ambiental (principalmente alimentar, embora também, em pequena extensão, respiratória) leva à presença de dieldrin em níveis muito baixos nos órgãos, tecido adiposo, sangue e leite materno. Tanto quanto pode ser julgado pelos extensos estudos clínicos e epidemiológicos, não há razão para acreditar que essas cargas corporais predominantes constituam um perigo para a saúde da população em geral. Em um estudo contínuo que durou mais de 20 anos, envolvendo mais de 1.000 trabalhadores industriais em uma fábrica de inseticida Aldrin/dieldrin, não houve aumento na incidência de câncer entre os trabalhadores que foram expostos a altos níveis de Aldrin e dieldrin.

Devido à sua alta persistência, tanto o Aldrin quanto o dieldrin ainda podem ser encontrados no ambiente, mesmo que não estejam mais em uso. O Aldrin é transformado em dieldrin pela luz solar, tornando o dieldrin mais prevalente mesmo quando o Aldrin foi originalmente utilizado. Quando na atmosfera, o dieldrin pode se converter em fotoaldrin ou fotodieldrin, ambos produtos resultantes da degradação do Aldrin e do dieldrin por radiação solar. A persistência desses compostos no solo varia de acordo com o clima da região. Em países de clima temperado, cerca de 75% do Aldrin é oxidado a dieldrin em um ano. Em contraste, em países de clima tropical, 90% do Aldrin e dieldrin evaporam em apenas um mês. A presença de Aldrin e dieldrin em águas subterrâneas não é comum devido à sua resistência à lixiviação no solo. Ambos os compostos são altamente lipossolúveis, o que, aliado à sua alta persistência, contribui para sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação (CETESB, 2022).

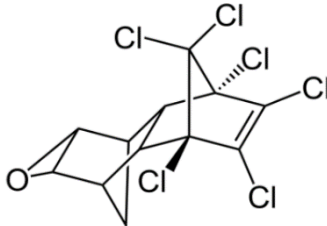
**Tabela 1 - Propriedades Físico-Químicas, Fórmula Molecular e Estrutural do Aldrin**

Fórmula Molecular	$C_{12}H_8Cl_6$	
Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	364,91	
Ponto de Fusão (°C)	104 – 105,5	
Pressão de Vapor (mmHg) <sup>a</sup>	$1,2 \times 10^{-4}$	
Adsorção UV-vis (nm)	257	
Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,027	

<sup>a</sup> Temperatura a 25°C; <sup>b</sup> Temperatura a 27°C

Fonte: Adaptada do PubChem, 2023

**Tabela 2 - Propriedades Físico-Químicas, Fórmula Molecular e Estrutural do Dieldrin.**

Fórmula Molecular	$C_{12}H_8Cl_6O$	
Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	380,91	
Ponto de Fusão (°C)	175 – 176	
Pressão de Vapor (mmHg) <sup>a</sup>	$3,1 \times 10^{-6}$	
Adsorção UV-Vis (nm)	215	
Solubilidade em água (mg mL <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	1	

<sup>a</sup> Temperatura a 25°C; <sup>b</sup> Temperatura a 25°C

Fonte: Adaptada do PubChem, 2023

As propriedades físico-químicas dos pesticidas lhes conferem uma grande capacidade de transporte e permite que seus resíduos possam ser detectados em todos os compartimentos ambientais. Ambos os compostos Aldrin e Dieldrin, podem ser encontrados na atmosfera a partir de arraste pelo vento por aplicação na lavoura, evaporação de águas contaminadas e adsorção a partículas em suspensão e na água, a degradação destes compostos é lenta e eles tendem a se acumular no sedimento o (IASUNAGA, 2017).

Neste contexto, a comunidade científica tem buscado alternativas de tratamentos para os poluentes orgânicos persistentes, tais como pesticidas, solventes industriais e compostos químicos derivados de atividades humanas, e os POA's (Processos Oxidativos Avançados) têm se destacado como alternativa viável no tratamento e/ou remediação destes compostos (SILVA, 2016).

### 3.3 Processos oxidativos avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma tecnologia atrativa para degradar contaminantes orgânicos que são dificilmente tratados por processos físico-químicos ou biológicos convencionais. Estes processos são estudados em diversas combinações, podendo ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV (Araújo, 2016). Esses processos baseiam-se, principalmente, na geração de radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), espécies instáveis e muito reativas (PRIMO et al., 2007).

Segundo Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), os POAs caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação. No entanto, vale ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação dos POAs podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais. Um critério importante a ser levado em conta na avaliação de tecnologias de tratamento é a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos.

Embora os processos oxidativos apresentem significativas vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento, um dos obstáculos para a aplicação dos POA em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo dos reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia como a luz ultravioleta (AMORIN et al., *apud* 2009 GALINDO et al, 2001).

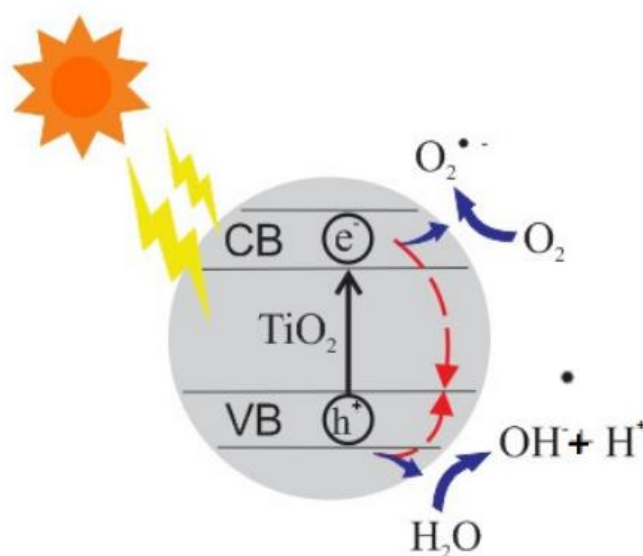
Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir pops, como fotólise, fotocátalise, ozonólise, entre outros (ARAUJO et al *apud* 2016 VALLEJO et al., 2015).

De acordo com os estudos de Araújo et al 2016, os POAs fotoquímicos consistem em tecnologias simples e mais eficientes que os POAs químicos, podendo desinfetar águas e destruir uma alta porcentagem dos poluentes presentes. A associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes como, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e fotocátalise com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), origina diversos tipos de processos fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes através de três reações: foto-decomposição (baseada na irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes), oxidação por ação direta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , e



oxidação por fotocatalise levando à formação de radicais hidroxila. Outro tipo de POA Fotoquímico é a fotocatalise heterogênea, uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o fotocatalisador sólido (superfície e suspensão) de um semicondutor, sob irradiação UV ou luz visível, cujo processo pode ser visto na Figura 1.

**Figura 1** – Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor.



**Fonte:** Araújo *et al*, 2022

Quando a energia de irradiação ( $h\nu$ ) é igual ou ultrapassa a energia de *bandgap* os elétrons são promovidos da BV para a BC e deixam buracos ( $h_{bv}^+$ ) originando um par elétron/buraco ( $e_{bc}^- / h_{bv}^+$ ) que podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação-redução. As reações de oxidação podem acontecer entre o buraco da BV e os grupos hidroxila ou água formando radicais hidroxila. Enquanto isso, as reações de redução podem ocorrer entre o  $e_{bc}^-$  e o oxigênio, desencadeando reações que podem ocasionar a geração de radicais hidroxila (ARAÚJO *et al apud* 2016 ANGELO *et al.*, 2013).

### 3.3.1 **Fotocatalise Heterogênea.**

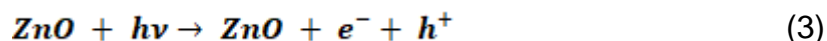
Na fotocatalise um semicondutor é ativado por meio de um fóton que pode ser de luz natural ou artificial. Os semicondutores para serem utilizados nos processos de fotocatalise devem possuir bandas de absorção no UV próximo ou UV visível

(DAVIS, 2013). A eficiência baseada na fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco o qual resulta na liberação de calor (Baccaro *et al.*, 2017; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Alguns estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se d exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $O_2^-$ ,  $HO_2^-$ , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados (LU *et al.*, 1995, WONG *et al.*, 1995).



Segundo Habba *et al.*, 2017, o princípio da fotocatalise consiste em utilizar a energia do fóton para ativar o catalisador, este fenmeno é iniciado por pares de elétron-buraco após uma foto-excitação no semicondutor, que de fato quando um fotocatalisador  iluminado por luz com energia de fóton maior que o gap do semicondutor, os elétrons da VB podem passar para orbitais vagos na CB deixando um número igual de buracos na VB, de acordo com a equação (3).



### **3.3.2 Modificações estruturais do ZnO e os efeitos no desempenho fotocatalítico em poluentes orgânicos**

Alguns fatores podem contribuir para acelerar a fotocatalise heterogênea, como área superficial, interação químicas e físicas que ocorrem na superfície do adsorvente com o poluente a ser degradados, o *band gap* do material, entre outros fatores. Neste sentido, é importante a busca de um fotocatalisador que consiga reunir parte destas características visando a obtenção de melhores desempenhos nos processos da fotocatalise tem sido crescente (Oliveira, 2013; Lopes, 2013.; Djouadi *et al.*, 2018)

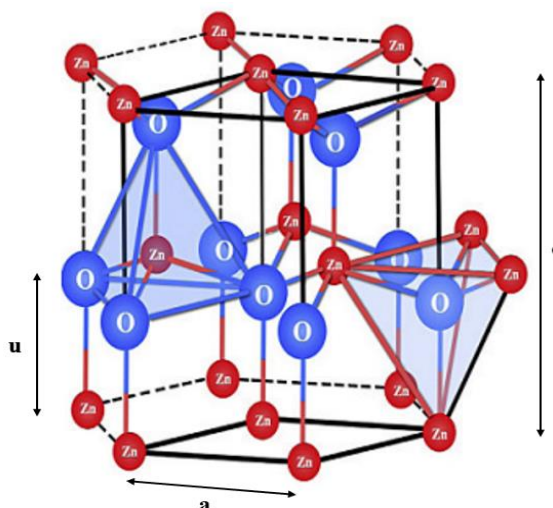
Dentre os semicondutores relatados, os óxidos de  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$  e  $ZnO$ ,  $MnO_2$  tem se destacados como potenciais fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos (Castaeda-Juárez *et al.*, 2019; LOPES *et al.*, 2015; Pan *et al.*,

2020; Perillo e Rodríguez, 2021, Laid *et al.*, 2020; Khanizadeh *et al.*, 2020; Xue *et al.*, 2019).

Neste contexto, a aplicação do ZnO como fotocatalisador na degradação de poluentes ambientais possui diversas vantagens em relação a outros materiais. A natureza não tóxica, baixo custo e alta reatividade o tornam uma opção atrativa para esse propósito. De acordo com o estudo de Silva *et al.*, 2010, o ZnO demonstrou excelente desempenho quando comparados as suas velocidades de degradação, os compósitos ZnO/TiO<sub>2</sub> com 3% de TiO<sub>2</sub> obtiveram suas velocidades de degradação melhores que os compositores com maiores porcentagens (3, 7, 10 e 20%) em um tempo reacional variável de 0 a 210 minutos como fotocatalisador para degradação do corante vermelho de Drimaren.

O ZnO é um cristal que apresenta ligação predominantemente covalente de estrutura cristalina, possui coloração branca, densidade de 5,6 gcm<sup>-3</sup> e se funde a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 Kelvin. O ZnO é um importante semicondutor intrínseco de “gap” direto de 3.37eV (HUANG e LIU *et al.*, 2004).

**Figura 2:** Estrutura cristalina Hexagonal, Wurtzita (ZnO)



**Fonte:** Adaptada Adegoke, 2018.

O semicondutor ZnO é um dos mais importantes materiais inorgânicos, com propriedades catalítica, elétrica, optoeletrônica, e fotoquímica, o que tem estimulado cada vez mais a ampla investigação em sua aplicabilidade. O uso do ZnO como material fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais tem sido

vantajoso em relação a outros materiais devido à sua natureza não tóxica, seu baixo custo e alta reatividade (AKYOL, 2004).

O ZnO tem sido amplamente utilizado como semicondutor em processos de fotocatalise, devido à sua alta eficiência na geração de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos em água. Conforme observado por Giraldi et al., 2016, a amostra de ZnO dopada com 0,25% de  $Mn^{2+}$  apresentou a maior atividade fotocatalítica, degradando cerca de 90% do corante em 150 minutos de exposição à radiação UV. A amostra de ZnO puro e a amostra de ZnO dopada com 0,5% de Mn apresentaram atividades semelhantes, degradando cerca de 70% do corante em 150 minutos de exposição à radiação.

No trabalho de Schneider et al. em 2022, o ZnO apresentou desempenho promissor na degradação fotocatalítica da cafeína em uma concentração inicial de 10mg/L, com concentração do fotocatalisador em 0,5 g/L e pH da solução 10,0 onde obteve-se uma degradação de 96,88%

Os óxidos modificados combinam características proeminentes de dois óxidos para obter materiais com propriedades melhoradas. Esses compostos apresentam propriedades superiores e mais estáveis em comparação com os óxidos simples, ampliando ou potencializando o campo de aplicações, como sensores de gás (Liu et al., 2017) e redução de 4-Nitrofenol em 4-Aminofenol (Sharma, Kumar, Ghose, 2015), bem como em reações de transesterificação metanólica para a produção de biodiesel (Teo, Rashid, Taufid 2014; Madhuvilakku e Piramam 2013).

Um estudo mencionado por Giraldi et al. (2016) revelou que uma solução sólida de ZnO-NiO apresentou maior eficiência na degradação do corante azul de metileno quando comparadas com as partículas de ZnO puro. Em particular, a amostra de ZnO-Ni com teor de dopagem de 0,5% de Ni na rede do ZnO, demonstrou uma eficiência na degradação do corante azul de metileno de aproximadamente 80%, após 150 minutos de exposição à radiação UVC.

Estudos conduzido por Khan et al. (2020), foi investigado o poluente Dimetoato, um pesticida organofosforado amplamente utilizado na agricultura. Para avaliar a eficiência de degradação desse poluente, foram realizados experimentos utilizando nanocompósitos de ZnO/rGO como fotocatalisadores. No caso do dimetoato, o nanocompósito ZnO/rGO foi sintetizado por um método de hidrotermal assistido por micro-ondas, resultando em uma eficiência de degradação de 92,5% após 120 minutos de irradiação UV.

No corante Rodamina B assistido por Abed et al., 2015, os nanocristais de ZnO utilizados como fotocatalisadores foram dopados com magnésio ( $Mg^{2+}$ ) para melhorar suas propriedades estruturais e ópticas, com a maior eficiência de fotodegradação sendo alcançada com a dopagem de 3% de  $Mg^{2+}$  em comparação as demais dopagens (1, 2 e 5 %) e do ZnO sem dopagem no tempo reacional de 2 horas, com média de 95% de degradação do Rodamina B.

O estudo realizado por Yayapao et al., em 2012 avaliou a eficiência da fotocatalise de nanofios de ZnO dopados com Nd (neodímio) na degradação do corante azul de metileno em solução aquosa. Os nanofios de ZnO foram sintetizados com diferentes concentrações de Nd (0,5% e 1%) usando o método de solução assistida por ultrassom, os resultados demonstraram que os nanofios dopados com 1% de Nd exibiram a melhor eficiência, com uma degradação de 92,5% do MB em 60 minutos sob irradiação UV. Esse estudo evidenciou que a dopagem de Nd em nanofios de ZnO pode significativamente melhorar a eficiência da fotocatalise para a degradação de MB em solução aquosa, destacando sua relevância para o tratamento de águas residuais contaminadas por corantes orgânicos.

No estudo conduzido por Serrano-Lázaro et al. (2020), o foco foi na degradação do pesticida Temephos. Eles utilizaram filmes de fotocatalisadores de óxido de zinco (ZnO) nanoestruturados para eliminar o Temephos de soluções aquosas contendo o pesticida. Aprimoraram o material por meio da síntese de nanoflores de ZnO, que proporcionaram uma área superficial expandida, resultando em uma maior eficiência na degradação do Temephos.

Além disso, conduziram estudos variando a concentração de Temephos de 0,5 a 10  $\mu\text{g/mL}$ , mantendo o pH da solução em 7,0 e utilizando uma intensidade de luz UV de 100  $\text{mW/cm}^2$ . Os resultados revelaram que a meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do Temephos exposto ao fotocatalisador de ZnO nanoestruturado foi de apenas 1,2 horas, enquanto a meia-vida do Temephos exposto à luz solar simulada foi de 8,5 horas. Após 12 horas, a concentração de Temephos diminuiu para 0,39  $\mu\text{g/mL}$ , indicando quase completa degradação do pesticida. Isso sugere que o tempo reacional utilizado nos testes foi de pelo menos 12 horas, demonstrando a notável eficácia do fotocatalisador na rápida degradação do Temephos (Serrano-Lázaro et al., 2020).

Essa substituição pode resultar na formação de uma solução sólida de ZnO:SiO<sub>2</sub>. A fundamentação para tal substituição reside na sinergia das

propriedades intrínsecas de ambos os materiais. O ZnO é renomado por sua elevada atividade fotocatalítica, decorrente de seu band gap apropriado, ao passo que o Si é amplamente reconhecido por sua notável estabilidade química e mecânica. Ao substituir o Zn pelo Si, almeja-se unir a eficiência fotocatalítica do ZnO à estabilidade do SiO<sub>2</sub>. Esse esforço pode culminar na criação de um material com capacidade superior de degradação de poluentes orgânicos e uma vida útil mais prolongada, tornando-o ainda mais adequado para aplicações cruciais na área ambiental (Kephler et al., 2018; Gobara et al., 2014 e Santos et al., 2017).

Neste sentido o objetivo do estudo é propor a preparação de óxidos modificados no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  visando a otimização das propriedades apresentadas de forma individuais para estes materiais na degradação do pesticida Aldrin através do processo de fotocatalise heterogênea.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Preparação dos Óxidos

Os óxidos simples ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ) e as soluções solidas ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ ) com as seguintes concentrações ( $\text{Zn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}$ ;  $\text{Zn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}$ ;  $\text{Zn}_{0,70}\text{Si}_{0,30}\text{O}$ ), foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Os reagentes utilizados para a síntese dos óxidos são apresentados na tabela 3, com suas respectivas descrições.

Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos simples e binários

Reagentes	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Fornecedor	Função na reação
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth	Complexação dos cátions metálicos
Etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	P. A	Synth	Polimerização
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P. A	Dinâmica	Precursor de zinco
Tetraetoxisilano	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	P. A	Aldrich	Precursor de silício

Fonte: Própria, 2023

Os óxidos foram preparados em três etapas: síntese do citrato de silício, síntese do citrato de zinco e enfim a síntese das resinas poliméricas dos óxidos puros e modificados. As etapas serão descritas com detalhe nos itens a seguir.

#### 4.1.1 Preparação dos citratos de silício e zinco

Inicialmente, foram feitos cálculos estequiométricos para serem utilizadas proporções adequadas para cada reagente. O citrato de silício foi preparado inicialmente, com a solubilização de 1 mL de Tetraetoxisilano (TEOS - agente precursor de silício), em 1000 mL de Água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) destilada, em um sistema sob agitação magnética por 3 horas a uma temperatura aproximada de  $60^\circ\text{C}$ . Após esse

tempo foi adicionado o Ácido Cítrico, que é o agente quelante, em uma razão de 3:1 em mol (ácido cítrico: TEOS) continuando a agitação por mais 30 minutos. Após total dissolução dos reagentes, obteve-se uma solução límpida de citrato de silício, que foi armazenada em recipiente apropriado e marcada como solução 1.

Para a preparação do citrato de zinco, foi utilizada a mesma proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico: nitrato de zinco) utilizada para preparar o citrato de silício, como descrito anteriormente. Inicialmente, partindo de quantidades estequiométricas dos reagentes a serem utilizados na síntese, o Ácido Cítrico (agente quelante) foi dissolvido em 200 mL de Água (H<sub>2</sub>O) destilada, em um sistema sob agitação magnética por 10 minutos a uma temperatura aproximada de 60°C. Após esse tempo foi adicionado o Nitrato de Zinco (sal precursor de zinco), continuando a agitação por mais 5 minutos. Após total dissolução dos reagentes, obteve-se uma solução límpida de citrato de zinco, que foi armazenada em recipiente apropriado e marcada como solução 2.

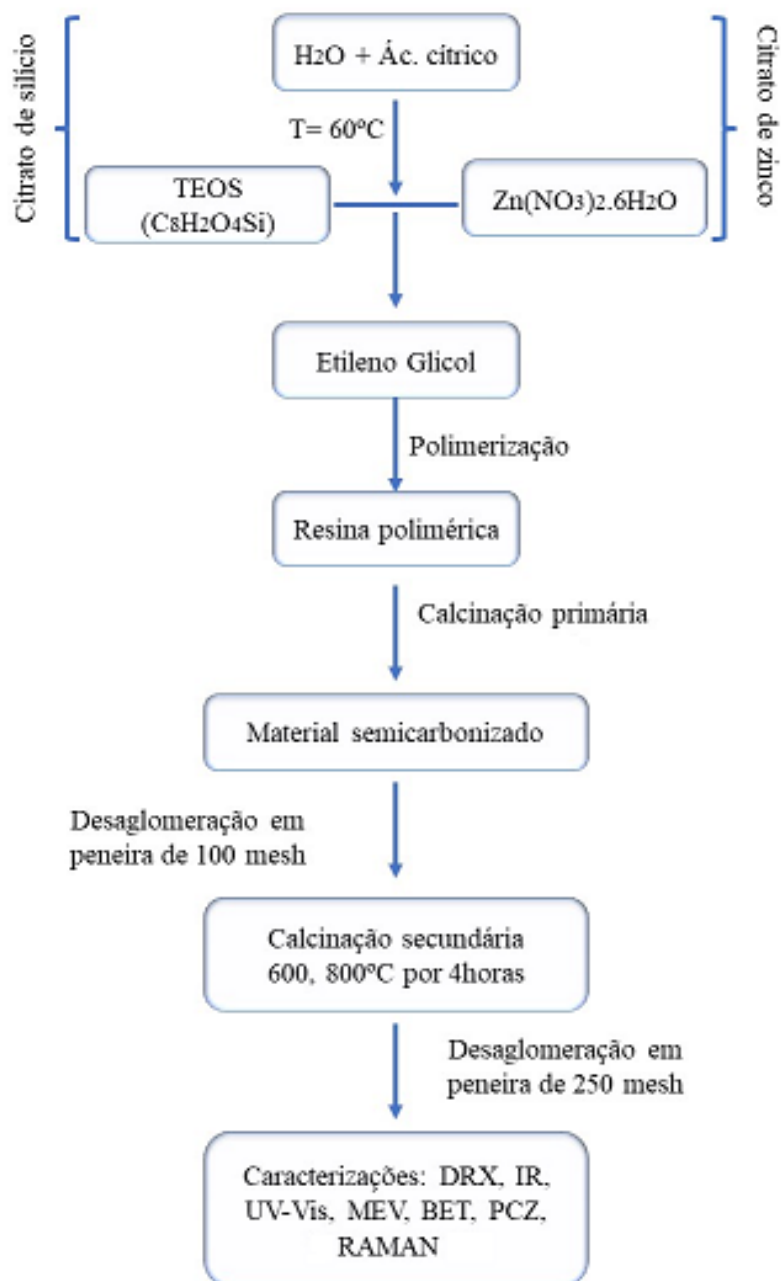
#### **4.1.2 Preparação das resinas poliméricas dos óxidos puros e binários**

A síntese dos óxidos puros SiO<sub>2</sub> e ZnO partindo dos citratos, foi adicionado o Etileno Glicol na proporção de 60:40 em massa (ácido cítrico: etileno glicol), sob agitação constante. Subsequentemente, foi elevada a temperatura para 90°C, com o intuito de favorecer a polimerização da reação e a redução do volume, e consequentemente a formação da resina polimérica viscosa.

A Figura 3 ilustra todo o procedimento de preparação das soluções solidas, através de um fluxograma detalhado dos procedimentos.



**Figura 3** – Fluxograma esquemático das sínteses dos óxidos puros/binários



**Fonte:** Própria, 2023

De acordo com o método dos precursores poliméricos é sugerido realizar a adição do complexo metálico de menor porcentagem (solução 2) ao complexo de maior porcentagem (solução 1). Para obtenção dos óxidos modificados foi realizado

o seguinte procedimento foi colocado o citrato de silício (solução 1) sob agitação magnética e aquecimento, a uma temperatura aproximada de 60°C, em seguida foi adicionado o citrato de zinco (solução 2), com um sistema de gotejamento, após total gotejamento, esperou-se atingir uma temperatura de 70°C.

Após obtenção da resina polimérica, foi realizado um primeiro tratamento térmico (primeira calcinação) a 300°C por 2 horas. Como resultado dessa primeira calcinação, obteve-se um material resistente de coloração marrom escuro, que foi desaglomerado, macerado com o auxílio de um pistilo e almofariz até virar um pó que foi passado em uma peneira de 100 mesh, esse pó marrom escuro é chamado de Puff, material esse semicarbonizado.

Atingida a temperatura de 70°C, foi adicionado o agente polimerizante (Etileno Glicol), com o aumento da temperatura até 90°C sob agitação magnética. Esperou-se reduzir o volume em 75%, formando uma resina polimérica.

O material obtido precisou passar por um segundo tratamento térmico a uma temperatura de 600°C por 4 horas e como resultado da segunda calcinação foi obtido um pó branco, que foi desaglomerado, macerado e passado em uma outra peneira de 250 mesh, obtendo-se as amostras.

Esse procedimento foi realizado para todas as concentrações estabelecidas no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x = 0,0; 0,10; 0,20$  e  $0,30$ ). Essas amostras foram levadas aos processos de caracterizações estruturais e espectroscópicas: DRX, IR, UV-vis, MEV, BET, PCZ e RAMAN.

## 4.2 Caracterização dos óxidos modificados

As caracterizações foram realizadas:

- No Núcleo de Pesquisa e Extensão - LACOM, UFPB, através de uma parceria consolidada com o grupo de pesquisa (DRX, IR, UV-vis e estudo PCZ);
- No Laboratório de Terras Raras (BSTR) no departamento de química experimental – UFPE (MEV);
- UFCG, Campus I, no laboratório de síntese de materiais cerâmicos LabSMaC (BET);

- Laboratório de tecnologia dos Materiais LTM – UAEMa/UFCG (Espectroscopia RAMAN)

#### **4.2.1 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho**

As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU, pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.2 Difração de Raio-X**

As amostras foram analisadas utilizando um difrator de raio x DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de  $2\theta = 10-80^\circ$ .

- divergência 1°;
- dispersão 1°;
- fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de  $2\theta = 10-90^\circ$ .

Os cálculos de largura a meia altura foram realizados utilizando o software *PeakFit V4*, a partir de gaussianas sobre pico principal das amostras no plano (110). O tamanho médio do cristalito (TC) foi calculado usando-se a equação de Scherrer(4):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $\beta$  a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação (5).

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (5)$$

em que  $B$  é a largura a meia altura do pico 100% da amostra e  $b$  a largura a meia altura do pico 100% do padrão, wurtzita, no presente caso.

#### **4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível**

Os espectros de absorção na região do UV-Visível para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. O modelo de Wood e Tauc (1972) foi utilizado para interpretar o espectro UV-Visível, como descrito na literatura.

#### **4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises dos materiais foram conduzidas utilizando uma fita dupla de carbono aplicada sobre a porta amostra de alumínio e posteriormente revestida com uma fina película de ouro, que serviu como meio condutor. Para a realização dessas análises, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Tescam Mira 3, equipado com um filamento de tungstênio (FEG) e com uma tensão de operação de até 30keV. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR), Departamento de Química Experimental – UFPE.

A distribuição do tamanho médio de partícula foi obtida através das micrografias do MEV das amostras, com auxílio do O *ImageJ*, que é um programa de computador de domínio público, feito em Java destinado a processamento de imagens, desenvolvido no *National Institutes of Health*. Os histogramas foram construídos a partir de uma amostragem de 210 partículas medidas pelo *imageJ*.

#### **4.2.5 Potencial de carga zero (PCZ) – Potencial Zeta**

De acordo com Freire (2020) citado por Nascimento et al. (2018), abaixo do Ponto de Carga Zero, a superfície do adsorvente adquire uma carga líquida positiva, favorecendo a adsorção de ânions. Em contrapartida, acima do Ponto de Carga Zero, a superfície se torna carregada negativamente, promovendo a adsorção de cátions.

O Potencial Zeta é uma técnica utilizada para medir o potencial de superfície de partículas em suspensão coloidal, influenciado pelas interações na interface com

o meio dispersante, como a dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou a adsorção de íons presentes no meio aquoso de dispersão (Silveira, 2022). O pH exerce um papel fundamental na modificação das cargas superficiais, influenciando diretamente as interações eletrostáticas entre as partículas e a superfície adsorvente (Almeida, 2017).

No presente estudo, a técnica do potencial Zeta foi realizada da seguinte forma:

Para cada concentração do material no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x = 0,10, 0,20$  e  $0,30$ ), foram utilizados 5mg do material sintetizado que foram adicionadas a uma solução de 100mL de nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) de concentração  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

Para garantir a homogeneização do material na solução, as soluções preparadas com os metais adicionados foram submetidas a um processo de ultrassom por cinco minutos. Após esse tempo, retirou-se uma alíquota de 10mL da solução para cada faixa de pH a ser trabalhada. Foram utilizadas faixas de pH pares (2, 4, 6, 8, 10 e 12), e cada alíquota foi transferida para um tubo Falcon de 50mL.

Em seguida, preparou-se uma solução ácida e uma solução básica, que serão utilizadas posteriormente para ajustes no pH. A solução ácida foi preparada com ácido nítrico ( $HNO_3$ ) na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a solução básica foi preparada com hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), também na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O ajuste de pH foi realizado para todas as faixas analisadas, tanto para as amostras em meio ácido quanto para as amostras em meio básico, utilizando um pHmetro para auxiliar no processo.

Após o ajuste de todos os pH, as soluções foram mantidas em agitação por aproximadamente 24 horas em uma mesa agitadora. Passado esse período, as amostras foram submetidas à medição do potencial zeta (Zetasizer NANO SERIES modelo ZEN5600) para determinação do Potencial de Carga Zero.

A leitura do potencial zeta foi realizada em parceria com o núcleo de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB campus I. Para realização dessa análise, utilizou-se o Zetasizer NANO SERIES modelo ZEN5600 do laboratório de espectroscopia molecular também da UFPB.

#### **4.2.6 Espectroscopia Raman**

Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Micro-Raman InVia confocal da marca Renishaw com laser de Ar e potência de 50 mW, comprimento de onda de 532 nm e utilizando lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$

#### **4.2.7 Medida de área superficial por adsorção de N<sub>2</sub>**

A área superficial foi analisada pela técnica de adsorção e dessorção de moléculas de gás nitrogênio. Todos os experimentos foram realizados utilizando equipamento da Quantachrome Instruments, modelo AutosorbIQ. A área de superfície foi calculada usando o método Brunauer, Emmett e Teller (BET).

### **4.3 Condições experimentais dos testes fotocatalíticos**

Os ensaios fotocatalíticos com o pesticida Aldrin foram realizados no LabSIQ, localizado no complexo de laboratório prof. Edvaldo Oliveira Alves (Mará) do CCT da UEPB, Campus I.

Os parâmetros fixados para os testes da solução pesticida foram uma solução de 5, ppm do pesticida, 0,200g do semicondutor, com um tempo reacional variável de 0 a 6 horas, em material cristalizado a 800°C, sendo que as condições foram determinadas a partir de trabalho anteriores do grupo. As bandas de absorção de degradação foram monitoradas utilizando um espectrofotômetro UV-vis SHIMADZU, modelo UV-2550.

Os ensaios realizados em triplicata, a fim de minimizar a margem de erros dos resultados, utilizando um fotoreator munido de três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, conforme apresentado na figura 4.

**Figura 4** – Fotoreator UV



**Fonte:** própria, 2023

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos materiais Zn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O

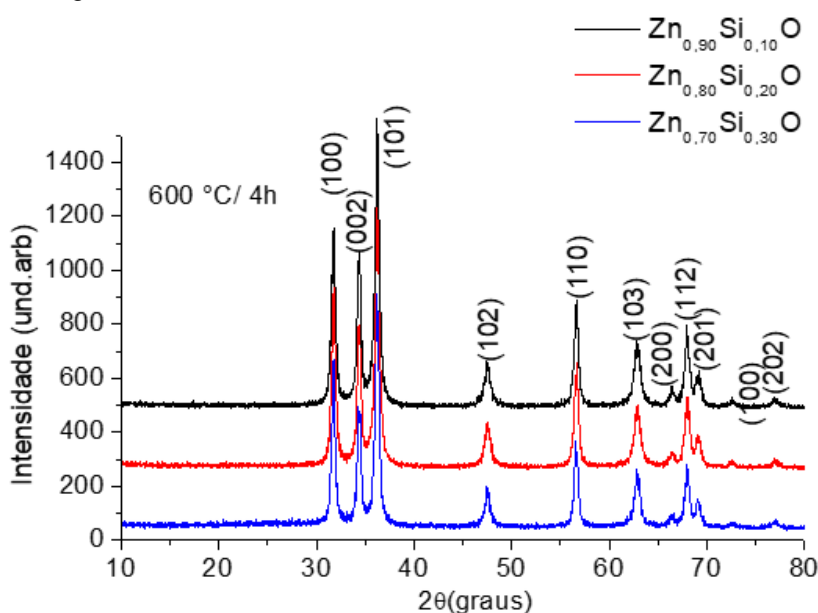
#### 5.1.1 Difração de Raio-X

Foram realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX) para o Óxido de Zinco (ZnO), em que os padrões de difração foram indexados com base nas cartas cristalográficas ICDD (00-036-1451). No DRX, foram observados picos intensos e bem definidos característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzite para o ZnO conforme figura 6 (Scanferla *et al.*, 2023 *apud* Ragupathy *et al.*, 2022).

Inicialmente, com o propósito de avaliar a estrutura cristalina, a temperatura de calcinação e a incorporação do Si<sup>4+</sup> na superfície do ZnO, foram realizados tratamentos térmicos em composições substituídas a 600°C. Nesse sistema modificado com Si<sup>4+</sup>, a temperatura de calcinação de 600°C não revelou variações nos picos associados ao silício, uma vez que o SiO<sub>2</sub> apresenta temperaturas de cristalização maiores, em nosso sistema o Si está entrando na estrutura do ZnO.

Os resultados da difração de Raios-X dos óxidos modificado no sistema Zn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O estão apresentados na Figura 5.

**Figura 5** — Difratoograma DRX das amostras calcinadas a 600°C/4h



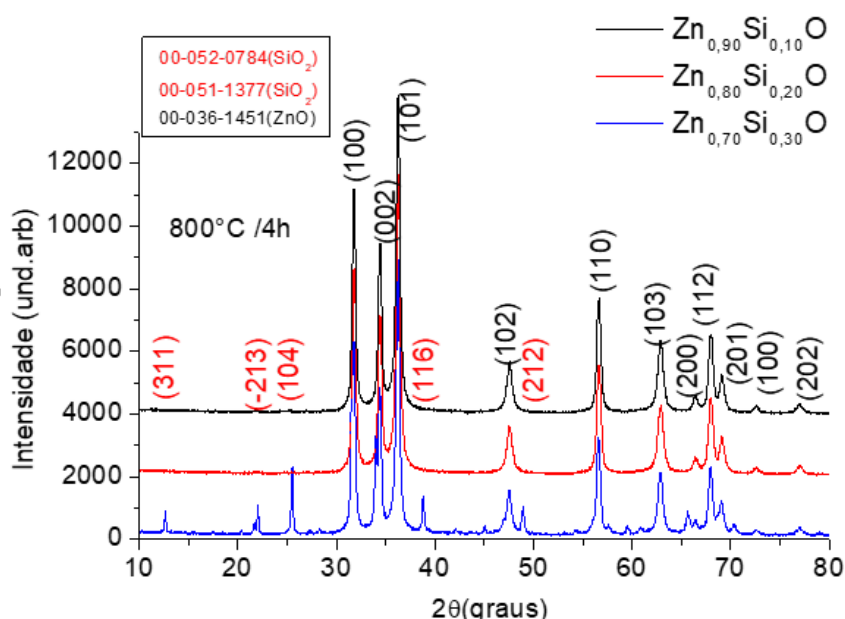


Conforme mencionado por Campos et al. em 2017, foi possível observar a formação de ZnO nos picos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0) e (1 0 3), os quais apresentaram maior intensidade no sistema estudado.

Visando avaliar o processo de cristalização dos materiais, estes foram sintetizados novamente e cristalizados a 800°C por 4 horas, e submetidos a análises por Difração de Raios-X (DRX).

As indexações dos padrões de difração foram realizadas utilizando as cartas cristalográficas ICDD (00-036-1451) para o óxido de zinco e ICDD (00-012-0708) para o SiO<sub>2</sub>, e estão apresentadas na Figura 6, referente as amostras nas concentrações 0,10; 0,20 e 0,30 em mol de Si no sistema da wurtzita do óxido de zinco.

**Figura 6** — DRX das amostras no sistema Zn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O tratadas a 800°C por 4h



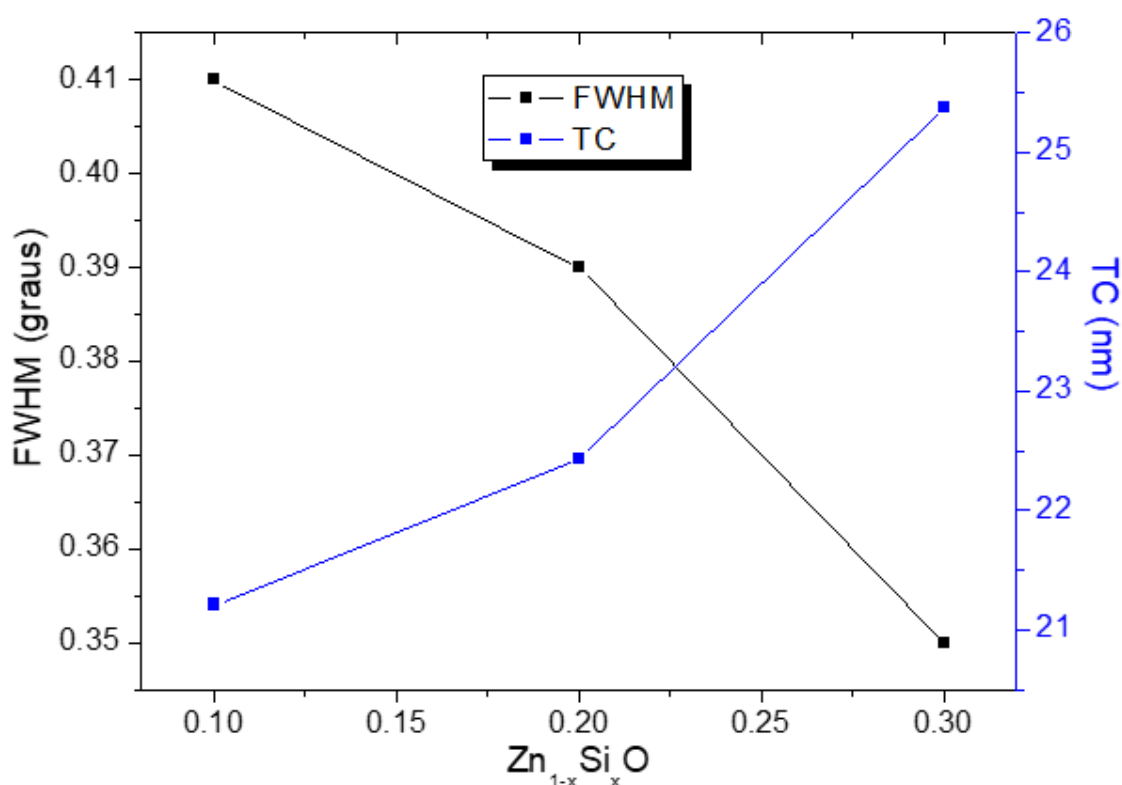
Fonte: própria, 2023.

As amostras foram indexadas conforme as cartas ICDD do SiO<sub>2</sub> e ZnO apresentadas no index da Figura 6. podemos verificar através da indexação que para a composição de 0,10 e 0,20 em mol de Si<sup>4+</sup> apresentou comportamento similar a amostra tratada a 600°C (Figura 6), o ZnO, indicando que o Si<sup>4+</sup> entrou na rede da wurtzita, não apresentando planos referente ao SiO<sub>2</sub>. Por outro lado, possível observar para a amostra com 0,30 de substituição, a presença de picos referentes às fases do SiO<sub>2</sub> em torno de  $\theta = 20,5^\circ$ ,  $35,9^\circ$ ,  $39,9^\circ$  e  $54,0^\circ$ , que correspondem aos

planos cristalográficos (311), (-21 3), (1 0 4), (116) e (2 1 2), respectivamente, indicando a formação de um sistema modificado (ZnO:Si) e não apenas de uma solução sólida, como apresentado para as demais situações mencionadas anteriormente.

A Figura 7 apresenta os valores de largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (TC), a fim de melhor avaliarmos os efeitos das modificações no sistema do ZnO em função da entrada do  $\text{Si}^{4+}$  nas diferentes quantidades em mol. Os valores foram calculados a partir dos padrões de DRX para as amostras cristalizadas a 800 °C por 4 horas, utilizando o pico de mais alta intensidade, o plano (101), conforme apresentado na Figura 7.

**Figura 7** – Valores de FWHM e TC para o sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$



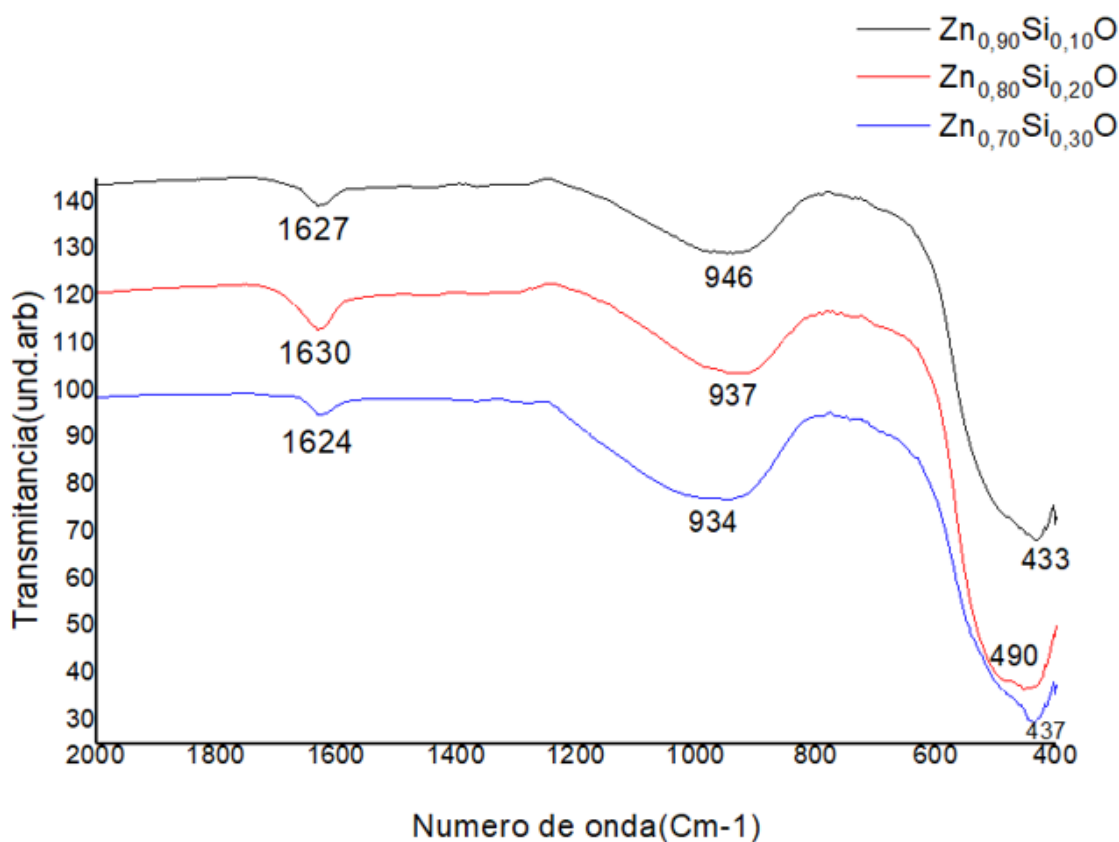
**Fonte:** própria, 2023

Podemos observar na Figura 7 que o aumento da quantidade de  $\text{Si}^{4+}$  no sistema promove diminuição da largura a meia altura (FWHM), indicando melhor qualidade cristalina e maior ordem a curto a longo alcance. Por outro lado, também foi possível observar aumento no tamanho de cristalito e conseqüentemente uma menor área superficial, que será melhor avaliada pelo método BET mais adiante.

### 5.1.2 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho

A fim de avaliar as vibrações das ligações presentes nos óxidos sintetizados, a análise de espectroscopia de infravermelho, tendo em vista que a espectroscopia pode mostrar informações importantes sobre as vibrações características. A figura 8 apresenta os espectros na região do IR dos óxidos modificados tratados a 600°C.

**Figura 8** – Espectroscopia na região do infravermelho das soluções solidas  $Zn_{1-x}Si_xO$  a 600°C



Fonte: própria, 2023

Por volta do comprimento de 300 a 400  $cm^{-1}$  podemos perceber as ligações do ZnO acontecendo, uma vez que demonstram uma massa atômica relativamente maior que a massa atômica do  $SiO_2$  que ao ser inserido em sua rede cristalina promove um deslocamento para frequências menores, o  $SiO_2$  apresenta bandas estreitas e bem definidas, porém, para esse espectro em questão, podemos ter o indicativo da formação da solução sólida, De acordo com a Lei de Hooke podemos relacionar o deslocamento da frequência com as massas atômicas dos sistemas

relacionados, assim como a sua constante da mola  $K$  (força da ligação). Então, esse aumento de massas dos átomos envolvidos no sistema, assim como diminuição das forças de ligação ( $k$ ) promove uma diminuição na frequência com que as moléculas irão vibrar.

Em todos os sistemas estudados, destacou-se que as bandas próximas a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento da ligação O-H, que evidenciam a presença de água fisiossorida na superfície do material. (NASCIMENTO, et al., 2019 *apud* EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013). Foi possível identificar bandas de absorção também manifestadas na faixa espectral situada entre  $930$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , o que suscita a presença de um grupo hidroxila. Conforme reportado por Nakamoto (1980), o grupo hidroxila pode ser distinguido do grupo aquoso, uma vez que este grupo apresenta modos vibracionais de deformação do grupo H-O-H em proximidade a  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

### **5.1.3 Espectroscopia Raman**

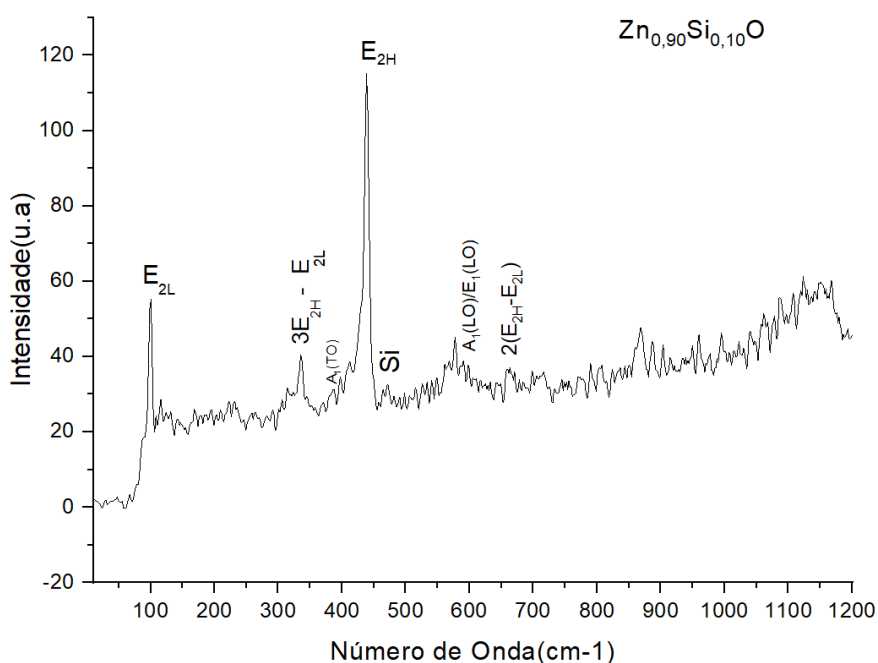
Conforme a literatura, (Storion, 2016; Vergas-Hernández, 2008; SILAMBARASAN, et al 2015; MOZOROV, et al 2017) é possível observar pelo menos seis modos vibracionais ativos no Raman para o óxido de zinco. No presente trabalho fizemos toda análise das soluções solidas baseada em uma temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$  e observamos a presença dos modos  $E_{2H}$  em torno de  $438\text{ cm}^{-1}$ , relacionados com o fônon óptico apolar do ZnO e em torno de  $590\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos ao modo  $A_1(\text{LO})/E_1(\text{LO})$  do ZnO (Tabela 4 e Figura 11, 12 e 13).

As partículas de ZnO apresentam propriedades óticas que revelam uma estrutura de rede do tipo wurtzita, comum em materiais como o ZnO, na qual consiste em uma célula unitária composta por 4 átomos (2 unidades moleculares de ZnO) (Vargas-Hernández, 2008). Nessa estrutura, os modos de vibração  $A_1$  e  $E_1$  são polarizáveis e apresentam atividade tanto no espalhamento Raman quanto no infravermelho. Esses modos se dividem em fônons transversais (TO) e longitudinais (LO), que possuem diferentes frequências devido ao campo macroscópico associado aos fônons LO. (ZHANG et al. 2009).

O Modo  $E_2$  consiste em dois modos de fônons de baixa e alta frequência ( $E_{2L}$  baixo e  $E_{2H}$  alto), associados à vibração da sub rede tetraédrica de Zn e átomos de oxigênio, respectivamente, sua dinâmica de rede de um cristal é refletida na sua

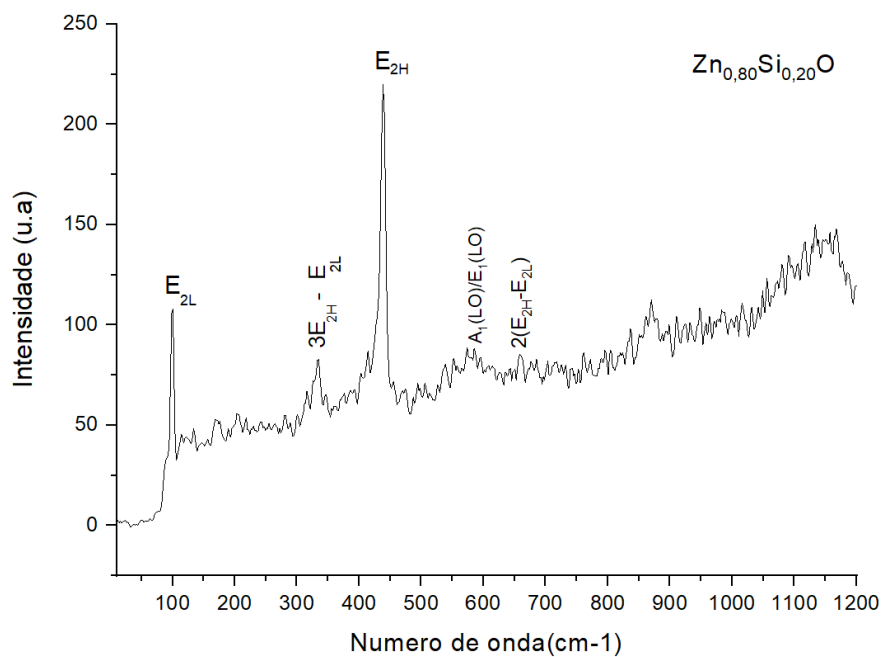
relação de dispersão de fônons. As diferenças de frequência observadas nos modos  $A_1$  e  $E_1$  são consequência da anisotropia causada pelas forças de interação atômica de curto alcance. Por outro lado, os modos  $E_{2H}$  (associado ao deslocamento de oxigênio) e  $E_{2L}$  (associado a sub rede de Zn) não são polarizáveis e apresentam atividade apenas no espalhamento Raman. Já os modos  $B_1$  são inativos em ambos os espectros e, por esse motivo, são denominados modos silenciosos (MOZOROV, *et al* 2017). Neste sentido, A figura 9, 10 e 11, apresenta os espectros Raman das amostras de  $Zn_{0,90}Si_{0,10}O$ ,  $Zn_{0,80}Si_{0,20}O$  e  $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$  respectivamente.

**Figura 9** – Espectro RAMAN para os sistemas  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x = 0,10$ ) de  $Si^{4+}$



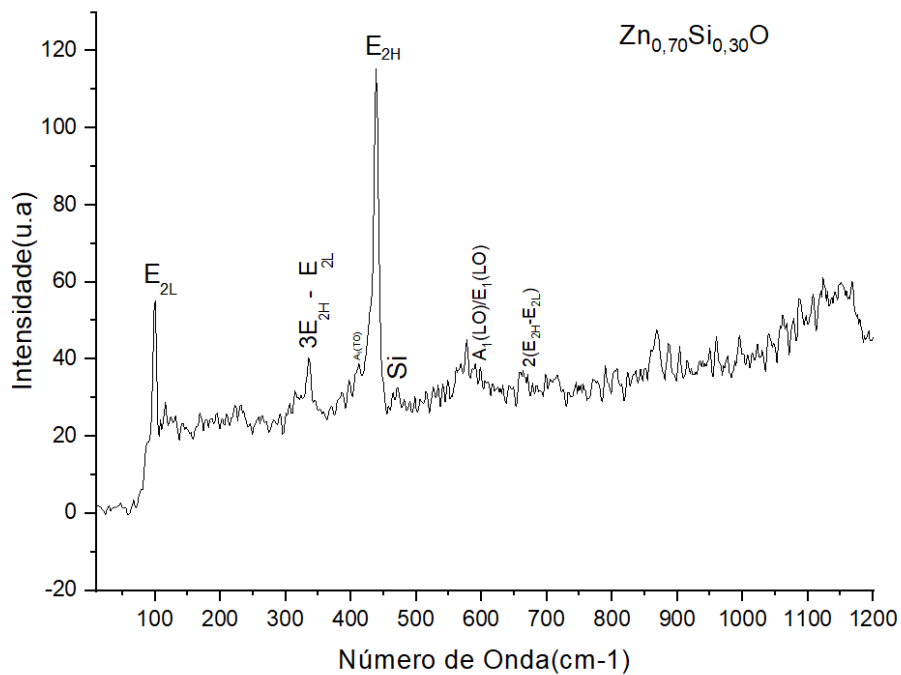
**Fonte:** própria, 2023

**Figura 9** – Espectro RAMAN para os sistemas  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x = 0,10$ ) de  $Si^{4+}$



Fonte: própria, 2023

**Figura 10** – Espectro RAMAN para os sistemas  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x = 0,20$ ) de  $Si^{4+}$



Fonte: própria, 2023

A dinâmica de rede de um cristal é refletida na sua relação de dispersão de fônons, como demonstrado nas figuras 9, 10 e 11, a qual ilustra o espectro Raman do ZnO, sendo normalizado para o pico de maior intensidade, o material sintetizado traz a confirmação da rede cristalina wurtzita hexagonal através do plano vibracional  $E_{2H}$ , ao qual faz referência direta as nossas caracterizações de DRX, que também comprovaram a estrutura analisada a 800°C. A tabela 4 a seguir torna mais fácil a visualização dos resultados obtidos.

**Tabela 4 - Modos ativos no espectro Raman do sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$**

Modos ativos	X = 0,10	X = 0,20	X = 0,30	ZnO[ref]	SiO <sub>2</sub> [ref]
	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
$E_{2L}$	98	100	100	100	-
$3E_{2H} - E_{2L}$	338	333	336	331	-
$E_{2H}$	438	438	438	440	-
Si	-	-	470	-	470
$A_1(LO)/E_1(LO)$	590	584	590	585	-
$2(E_{2H}-E_{2L})$	-	-	-	664	-
Qn	-	-	-	-	800
$A_1(TO)+E_1(TO) +E_{2L}$	1062	1062	1062	1065	-

Fonte: própria, 2023

Com base nos dados da tabela 4 e da figura 9, 10 e 11 é possível observar que  $E_{2L}$  e  $E_{2H}$  exibem as maiores intensidades relativas, representando os principais modos do ZnO. Esses modos estão associados à vibração dos átomos de zinco e oxigênio, respectivamente, o modo  $E_{2H}$  envolve o movimento do oxigênio, sensível ao estresse interno e é característico da estrutura wurtzita hexagonal de ZnO. De forma geral, o espectro Raman revela o modo  $E_{2H}$  como modo característico do ZnO, com uma frequência de fônon de 438 cm<sup>-1</sup>, confirmando a excelente cristalinidade do material (SILAMBARASAN, 2015).

Ao observamos as relações diretas entre as concentrações 0,10 com as concentrações subsequentes de 0,20 e 0,30, começamos a observar a presença de picos específicos. Os fônons básicos do ZnO hexagonal foram obtidos em todas as três concentrações aproximadas em 100, 440 e 1107 cm<sup>-1</sup>, o que representa  $E_{2L}$ ,  $E_{2H}$  e  $A_1$  e  $E_2$ , respectivamente.

No espectro de RAMAN do óxido modificado com SiO<sub>2</sub> são atribuídos à vibração de flexão de alongamento misto das pontes Si/O/Si. A presença de uma banda mais fraca nesse espectro de RAMAN, indicada como Qn, confirma a formação de uma geometria tetraédrica (WINTERSTEIN-BECKMANN, 2014).

Segundo Silva et al. (2019), o SiO<sub>2</sub> é um mineral que pertence à classe dos silicatos, que são compostos por tetraedros de SiO<sub>4</sub> ligados entre si. Observando diretamente o SiO<sub>2</sub> em sua forma mineral (quartzo) e de acordo com Krishnamurti, 1957 o espectro Raman do quartzo apresenta quinze deslocamentos principais de frequência, identificados como frequências fundamentais, e trinta e três outras características secundárias de baixa intensidade. Os deslocamentos principais incluem três classes: A, B e E, com frequências fundamentais em volta de 470 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup>.

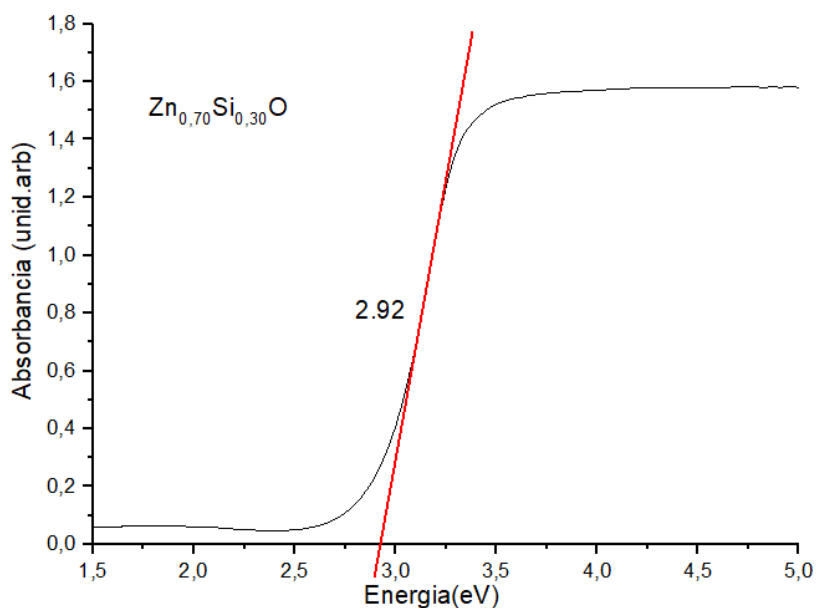
Nos estudos realizados por Sendi e Mahmud (2013), constatou-se que a qualidade do cristal de ZnO é altamente dependente da temperatura de tratamento térmico. Foi observado que o aumento da temperatura resulta em uma melhoria na simetria do material. Esse aumento na cristalinidade dos materiais foi evidenciado pelo aumento na intensidade do modo E<sub>2H</sub> e pelos deslocamentos na posição do fônon E<sub>2</sub>.

#### **5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível**

Visando as estruturas de banda dos materiais obtidos, observamos o band gap a partir dos espectros de absorção na região do UV-visível. Uma vez que o processo de fotocatalise ocorrer banda a banda após a excitação do material com a lâmpada UV, faz necessário o conhecimento desta energia adequada para formação do par elétron buraco entra a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) dos semicondutores obtidos.



**Figura 12** – UV-vis do componente  $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$  em temperatura de calcinação  $600^{\circ}C/4h$



**Fonte:** própria, 2023

A figura 12 apresenta o gap da amostra com maior concentração de Si na substituição do Zn, em materiais calcinados a  $600^{\circ}C$ .

Conforme observamos através da figura 12 e da tabela 5, os *band gap* destes materiais teve uma variação sutil em relação ao aumento da concentração de Si na rede cristalina do ZnO. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de o silício ainda não apresentar bandas cristalizadas em temperaturas mais baixas, dessa forma não temos mudanças significativas nas estruturas de banda do ZnO, o que está de acordo com o que foi observado no difratograma do DRX também em  $600^{\circ}C/4h$  apresentado na figura 5.

**Tabela 5 - Valores de *bandgap* para o sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$ :**

Valores do *Band Gap* para as nanopartículas de óxido de zinco e óxido de silício (eV)

x = 0,10	2.88 eV
x = 0,20	2.91 eV
x = 0,30	2.92 eV

**Fonte:** própria, 2023

Através dos valores de *band gap* obtidos, verifica-se que para todos os sistemas apresentados, valores em torno de 3,0 eV, o que é interessante para os testes fotocatalíticos, uma vez que as energias são menores que a fonte de

excitação, seja as lâmpadas UVC (4,9 eV) utilizada nos testes fotocatalíticos, como apresentado na metodologia deste trabalho, garantindo assim, a formação do par elétron-buraco entre a BV e BC dos fotocatalisadores e conseqüentemente uma maior facilidade em gerar os radicais hidroxilas, os maiores responsáveis pela eficiência na degradação de poluentes orgânicos

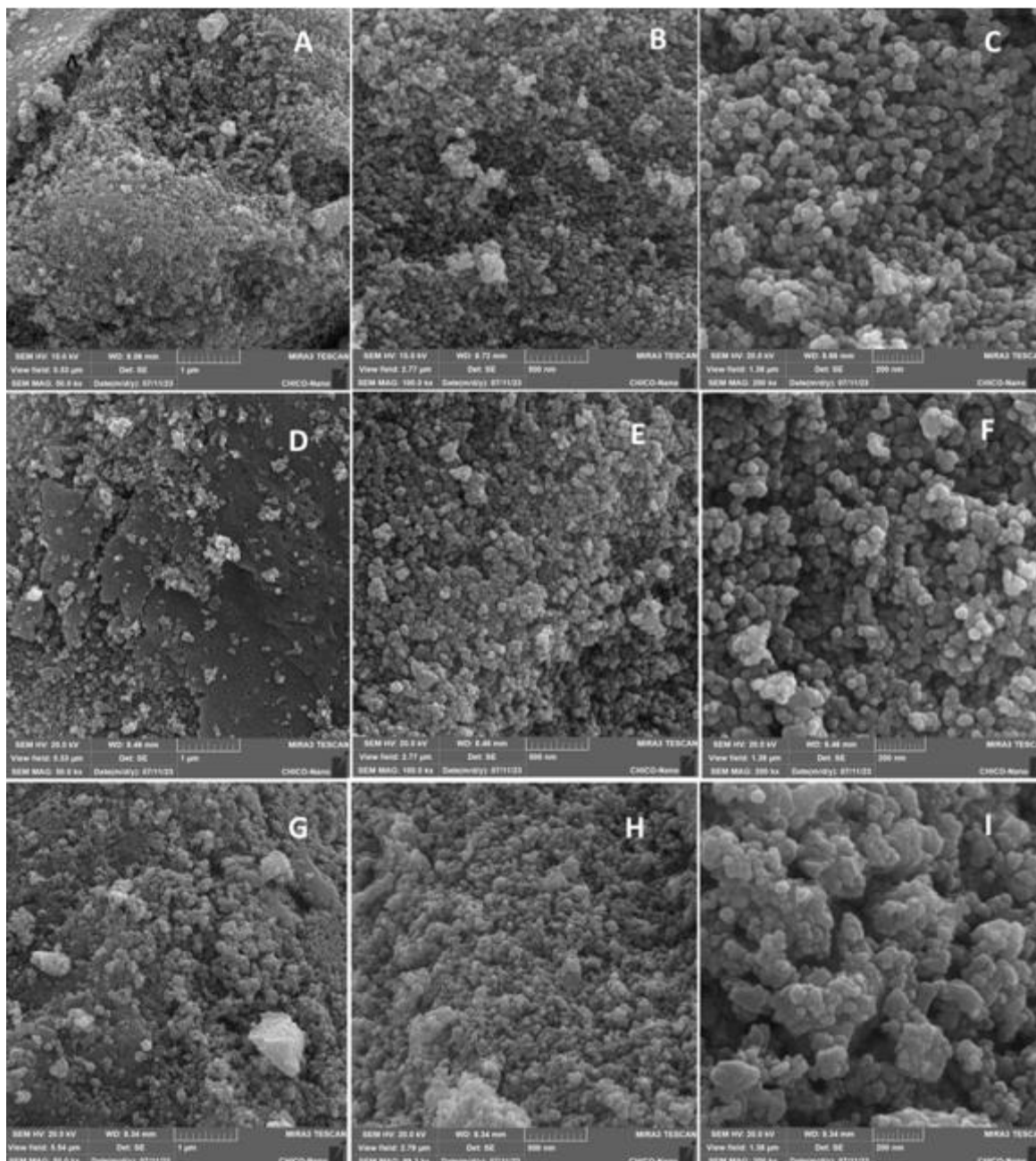
visando dar seqüência ao estudo realizamos as demais caracterizações para as amostras obtidas a 800 °C, uma vez que o sistema a esta temperatura apresentou maior qualidade cristalina, especialmente para o SiO<sub>2</sub>.

### **5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A técnica MEV foi aplicada para observar a forma e a distribuição das partículas dos óxidos modificados produzidos. A figura 13, A-I apresentam as micrografias em diferentes magnificações (MEV) das amostras da Zn<sub>0,90</sub>Si<sub>0,10</sub>O, Zn<sub>0,80</sub>Si<sub>0,20</sub>O e Zn<sub>0,70</sub>Si<sub>0,30</sub>O, sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a 800°C por 4 horas.

Conforme a pesquisa conduzida por Silveira em 2022, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no ZnO sem funcionalização, permitindo a análise da morfologia desses óxidos e evidenciando colunas bem definidas, características específicas do ZnO. Essas informações são fundamentais para a compreensão das propriedades desse material e seu potencial aplicação em diversas áreas. A MEV é uma técnica crucial para a caracterização de materiais, fornecendo informações detalhadas sobre a morfologia do ZnO.

**Figura 13** – Micrografias em menor e maior magnificação (MEV) das soluções solidas  $Zn_{1-x}Si_xO$  contendo A-B-C ( $x = 0,10$ ), D-E-F ( $x = 0,20$ ) e G-H-I ( $x = 0,30$ ) de  $Si^{4+}$ .



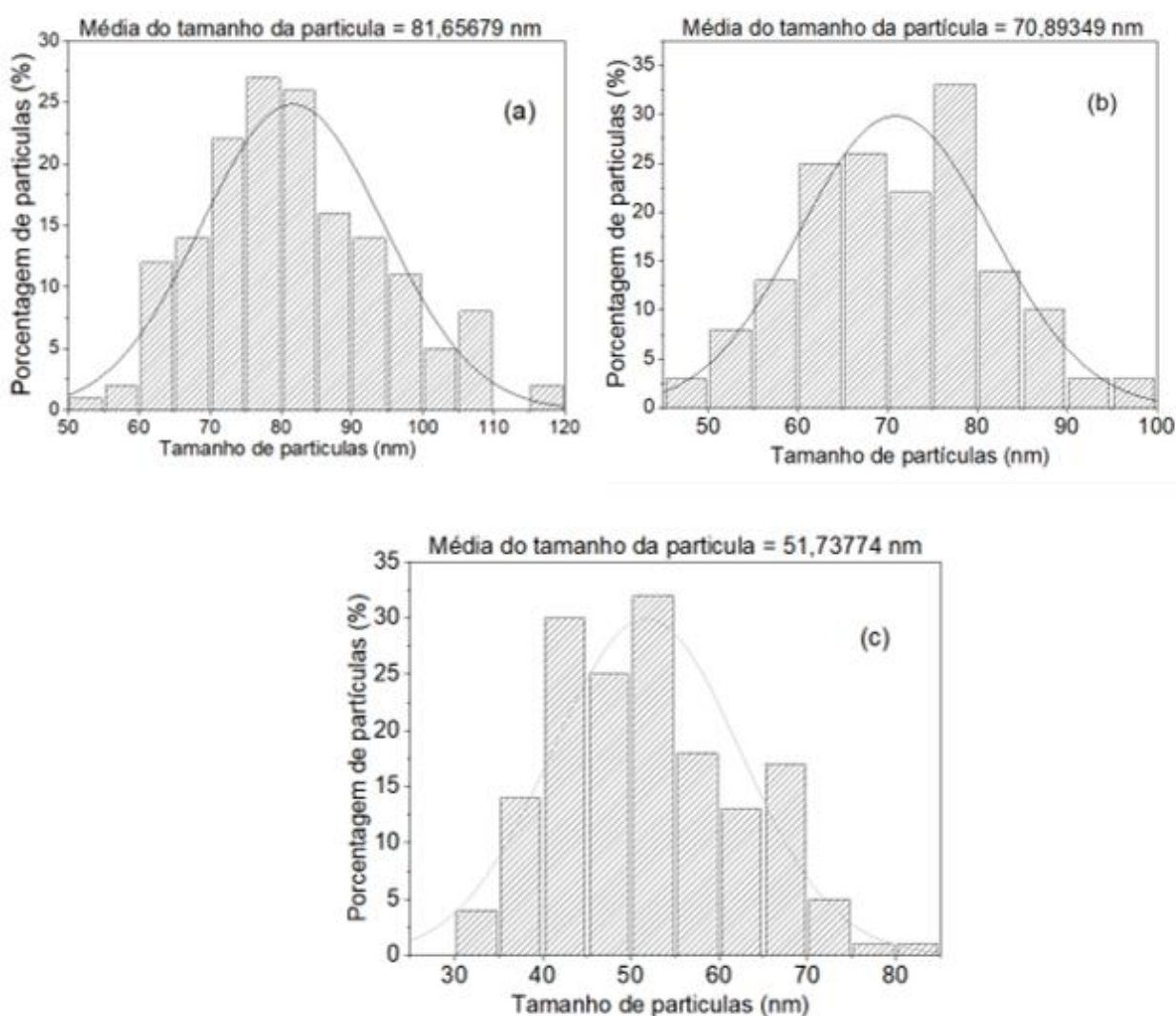
**Fonte:** própria, 2023

A análise das micrografias da Figura 13 mostrou que os aglomerados de partículas foram observados em todas as amostras. Notavelmente, as amostras com menor quantidade de silício apresentaram comportamento similar em relação à morfologia, tamanho das partículas. Por outro lado, a amostra com 0,30 em mol de silício revelou maior tamanho de partículas (Figura 13, G-I).

Especificamente, a Figura 13-A-C ilustra que a amostra com 0,10 e 0,20 em mol de Si no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  possui partículas rugosas e uniformes. Enquanto

isso, a Figura 13-g destaca a amostra com 0,30 de Si, mostrando partículas maiores, aglomeradas e rugosas, mas menos uniformes em comparação com as demais amostras (Figura 13-F). A distribuição do tamanho médio de partícula foi obtida por MEV com auxílio do software Image J, conforme apresentado na Figura 14 na sessão a seguir.

**Figura 14** — Distribuição do tamanho de partícula as composições: (a)  $Zn_{0,90}Si_{0,10}O$ ; (b)  $Zn_{0,80}Si_{0,20}O$  e (c)  $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$



Fonte: própria, 2023

As Figuras 14a-c, apresentam a distribuição do tamanho médio dos óxidos modificados a base de  $Zn_{1-x}Si_xO$  ( $x=0,10$ ;  $0,20$  e  $0,30$ ), onde através dos histogramas foi possível observar que todas as amostras apresentam tamanho

manométricos e que o aumento da quantidade de  $\text{Si}^{4+}$  na rede da wurtzita do ZnO promove diminuição do tamanho das partículas conforme a Figura 14.

### 5.1.6 Área superficial específica (Método BET)

Através do método BET avaliou-se a área de superfície dos fotocatalisadores obtidos a  $800^\circ\text{C}$  por 4h de calcinação, conforme será apresentado e discutido na tabela 6, a seguir.

Podemos observar através da tabela 6, que o aumento da quantidade de  $\text{Si}^{4+}$  no sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$  promove a diminuição da área superficial.

**Tabela 6 - Análise da área superficial e porosimetria pelo método BET**

Amostra	Área superficial ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Volume dos poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Diâmetro dos poros (Å)
0,10 de $\text{Si}^{4+}$	21.6	0.21	308,02
0,20 de $\text{Si}^{4+}$	15.1	0.16	309,54
0,30 de $\text{Si}^{4+}$	10.4	0.02	33,82

Fonte: própria, 2023

De acordo com o observado, a inserção do silício torna o material menos poroso e com menor quantidade de poros, este comportamento pode estar relacionado com o observado nas imagens de MEV apresentada na seção anterior, onde a amostra contendo 0,30 em mol de  $\text{Si}^{4+}$  apresentou maiores tamanhos de partículas e maior formação de agregados de partículas, o que justifica a menor área superficial apresentada na Tabela 6.

Cessa *et al.*, 2009 apresenta a distribuição do diâmetro de poros, segundo as classes: microporos  $\varnothing < 20 \text{ \AA}$ , mesoporos  $20 \text{ \AA} < \varnothing < 500 \text{ \AA}$  e macroporos  $\varnothing > 500 \text{ \AA}$ , no processo fotocatalítico, a área superficial específica e a porosidade dos sólidos também são importantes, pois afetam a capacidade de adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas presentes na solução. A área superficial específica pode influenciar na quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas, enquanto a porosidade pode afetar a difusão dessas moléculas para os sítios ativos.

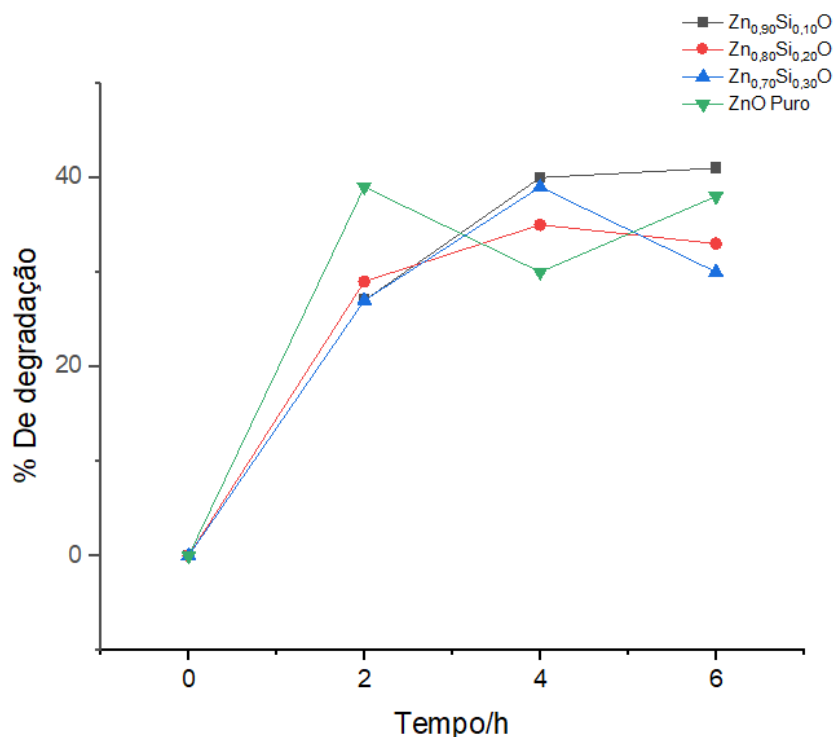
Entretanto, para os materiais em estudo observamos que a eficiência no processo de degradação está mais relacionada com as interações físicas e químicas na superfície dos materiais, como as forças atrativas entre o adsorvente(catalisadores) e adsorvato (solução do Aldrin), conforme revelado no estudo do potencial de carga zero ao qual será discutido mais adiante neste trabalho.

## 5.2 Testes fotocatalíticos – Pesticida Aldrin

Conforme o trabalho de KAUFMANWILLIS, 1971 *apud* Mitchel (1961), o Aldrin apresenta bandas de máxima absorção aproximadamente em 254 nm, no entanto, este apresenta instabilidade sob radiação solar sendo facilmente convertido em Dieldrin (absorção 215 nm) tido como subproduto do Aldrin.

Neste estudo, a fotodegradação do pesticida Aldrin por meio de testes fotocatalíticos. A fotodegradação do Aldrin envolve a quebra dos anéis cíclicos do composto, resultando na formação de produtos de degradação com estruturas mais simples, como ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (Davis, 2013; Polominos 2009; Nunes, 2010 e Dijken, 1998. A figura 15, apresenta o monitoramento da banda de absorção em 215 nm com tempo variando de 2 a 6 horas de reação na presença dos fotocatalisadores modificados no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$ .

**Figura 15** — Monitoramento de porcentagem de degradação da absorção (215 nm) do Aldrin a 5 ppm na presença das soluções sólidas



**Fonte:** própria, 2023.

A concentração de 5 ppm a solução do pesticida apresentou maior absorção na região de 215 nm, não sendo possível monitorar a banda 254 nm referente ao Aldrin, sugerindo que a composição do pesticida foi modificada pela irradiação UV durante os ensaios fotocatalíticos, como prevista pela literatura (KAUFMANWILLIS, 1971 *apud* Mitchel, 1961 e Bandala *et al*, 2002).

De acordo com a Figura 15, nota-se uma diminuição da banda 215 nm em função do tempo para as amostras de 0,10 e 0,20 de Si e ZnO em tempo reacional de 6 h. Por outro lado, o percentual de degradação em relação a banda 215 nm, as amostras 0,10 e 0,30 de Si<sup>4+</sup> apresentaram melhor performance em 4 horas de exposição, conforme apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7: Porcentagem de degradação da solução do pesticida Aldrin/Dieldrin (215nm)**

Tempo Reacional	0,10 de Si	0,20 de Si	0,30 de Si	Zinco
0h	0	0	0	0
2h	27	29	27	39
4h	40	35	39	30
6h	41	33	30	38

**Fonte:** própria, 2023

Também foi analisado que em 6 horas de reação não houve mudanças significativas em relação à otimização da eficiência catalítica dos materiais, sendo necessário o ajuste de novos parâmetros, como variação pH da solução poluente, visando melhores resultados.

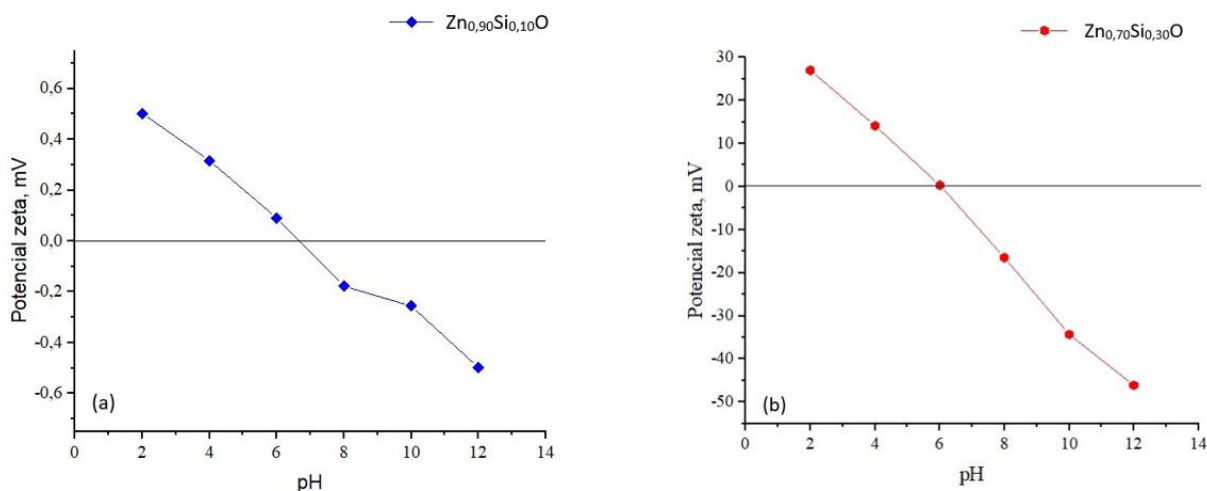
Neste sentido, buscando melhorar a compreensão sobre as interações do meio reacional entre a superfície dos catalisadores e a solução pesticida, o estudo do potencial carga zero (PCZ), uma vez que, as análises do potencial zeta desempenham um papel crucial ao fornecer informações sobre as cargas superficiais e o comportamento dos materiais em relação ao pH (Marsalek, 2014).

A literatura reporta para o estudo de PCZ, que para valores de pH abaixo do ponto de carga zero, a superfície do material adsorvente apresentará cargas positivas, tornando superfície mais atraente para a adsorção ânions. Enquanto para valores de pH acima do ponto de carga zero, a superfície do adsorvente apresenta cargas negativas, sendo mais atrativa para adsorção cátions (Marin, et al., 2019, Do Nascimento et al., 2019).

No presente trabalho medidas de PCZ, para as composições de 0,10 e 0,30 de  $\text{Si}^{4+}$  no sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ , onde o pH da solução do Aldrin em 5ppm medido foi de 5,7, conforme apresenta as Figuras 16a-b, frente a esses resultados o pKa da solução do pesticida Aldrin determinado por (Caus et al., 2009) está torno de 6,5 para o Aldrin e 5,4 para o Dieldrin.



**A Figura 16** — Medidas do potencial Zeta das composições (a) 0,10 de  $\text{Si}^{4+}$  e (b) 0,30 de  $\text{Si}^{4+}$ , sintetizados a 800 C pelo método dos precursores polimérico



Fonte: própria, 2023

Ao analisarmos a curva da amostra de 0,10 em mol de Silício na rede cristalina do zinco, é possível observar que o pH do material que se aproxima ao ponto de carga zero é 6, apresentando uma carga parcialmente positiva neste ponto, por outro lado, também podemos inferir que a superfície do material apresenta regiões atrativas para cargas positivas (-0,1 a -0,6 mV) e para cargas negativas (+0,1 a +0,6 mV). Em relação a amostra com 0,30 de  $\text{Si}^{4+}$ , um comportamento um pouco distinto, em relação ao PCZ, com as cargas variando com potencial de -50 mV a 30 mV referentes ao pH 12 e pH 2 respectivamente (figura 16b), adicionalmente a amostra apresentou um ponto de carga zero em pH 6.

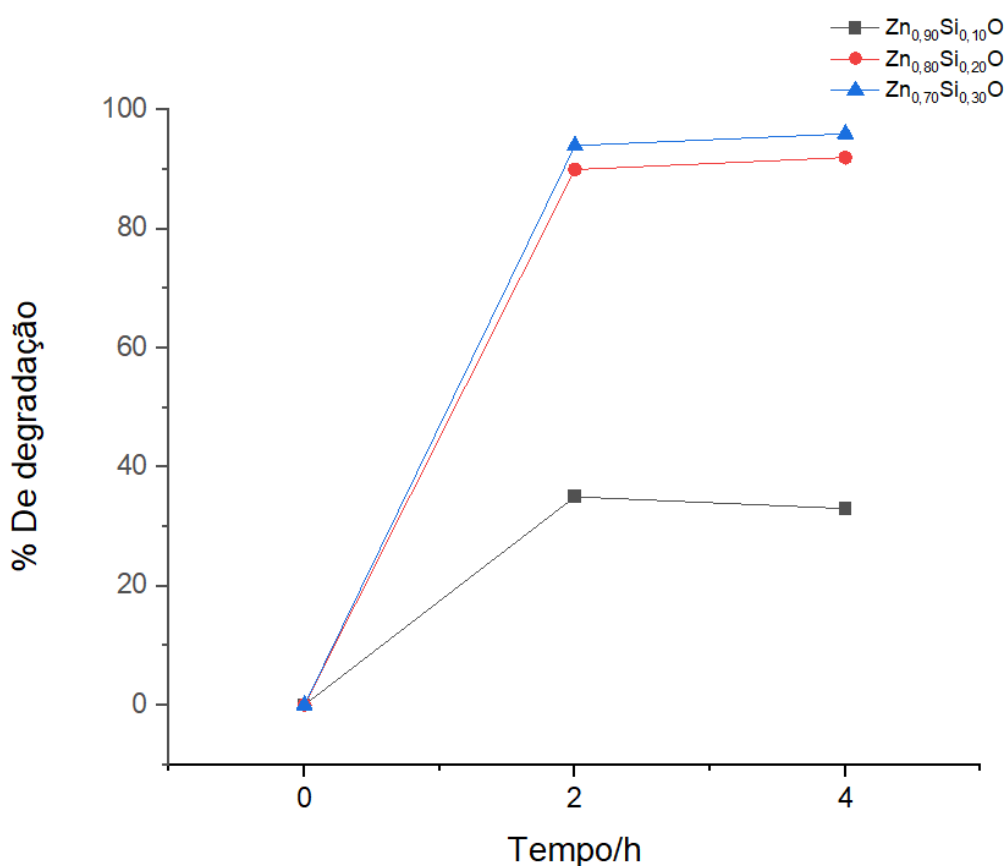
O estudo do PCZ dos materiais corroborou com os resultados de degradação do Aldrin para os catalisadores estudados (Tabela 6), o pH da solução do pesticida foi menor (5,7) que o pH do PCZ dos materiais, indicando uma tendencia de cargas positivas e consequentemente a solução pesticida cargas negativas, justificando os percentuais de degradação. Por outro lado, a baixa performance observada pode estar relacionada com a presença de cargas opostas nas duas superfícies (Figura 16a-b), o que dificulta o processo de adsorção e, portanto, a reação com os radicais hidroxila formados na superfície do fotocatalisador.

Marsalek 2014, investigou as características das partículas e o potencial zeta para avaliar a estabilidade coloidal de uma suspensão de ZnO. Foram realizadas modificações nas variáveis, como o uso de diferentes solventes, incluindo água e

etilenoglicol, e a adição de surfactantes. Os resultados revelaram que o ZnO apresenta uma excelente estabilidade em pH neutro e básico.

Assim, visando melhor avaliar o potencial fotocatalítico dos óxidos modificados com 0,10; 0,20 e 0,30 em mol de  $\text{Si}^{4+}$ , novos testes em meio básico (pH 10,2) foram feitos para a solução do pesticida Aldrin na concentração de 5 ppm. A Figura 17, apresenta o monitoramento da absorção da solução pesticida em 215 nm na presença da solução sólida com tempo reacional variando 2 - 4 horas.

**Figura 17** — Monitoramento da porcentagem de degradação de absorção (215 nm) do Aldrin a 5 ppm na presença de catalisadores em solução básica (pH = 10,2).



Fonte: própria, 2023

Ao observar na figura 17, os fotocatalisadores com 0,20 e 0,30 de  $\text{Si}^{4+}$ , apresentaram maior desempenho na diminuição da banda 215 nm, indicando que os materiais apresentam melhor atividade fotocatalítica em pH mais elevado em comparação ao teste anterior com pH da solução em 5,7, este comportamento corrobora com o observado no trabalho de Marsalek, 2014. Por outro lado, a

amostra de 0,10 de Si apresentou menor eficiência em comparação ao pH 5.7, este comportamento pode estar relacionado a diminuição da atração eletrostática, conforme apontado no estudo do PCZ (Figura 16-a)

A tabela 8 apresenta os percentuais de degradação do pesticida em função do tempo na presença dos fotocatalisadores modificados com Si<sup>4+</sup>.

**Tabela 8 - Porcentagem de degradação da solução do pesticida Aldrin/Dieldrin em meio básico pH 10,2**

Tempo Reacional	0,10 de Si	0,20 de Si	0,30 de Si
0h	0	0	0
2h	35	90	94
4h	33	92	96

Fonte: própria, 2023

Observamos que as duas amostras 0,20 e 0,30 de Si<sup>4+</sup> apresentaram boa eficiência na degradação do Aldrin em pH 10,2, sendo que a amostra com 30% de Si apresentou melhor performance, uma vez que, em 2 horas de reação obteve 94% de degradação. De acordo com as análises de PCZ o catalisador que com 30% de substituição de zinco por silício apresentou maiores potenciais de cargas negativas (Figura 16 - b), o que pode justificar sua melhor eficiência em comparação com o catalisador com menor % de Si.

Adicionalmente, realizamos estudos com pH 2.2, visando promover uma melhor avaliação das interações na superfície dos fotocatalisadores em reação ao poluente em estudo, no entanto, o resultado da fotodegradação da banda 215 nm foi abaixo 1 % para ambas as amostras. Este resultado, indicou que em pH fortemente ácido os fotocatalisadores são inativados, provavelmente devido as forças repulsivas das cargas nas superfícies dos fotocatalisadores em contato com a solução.

Diante disso, buscamos compreender novas abordagens relacionadas ao tempo de reação do material. Estudos conduzidos por Ali et al. (2016) revelaram que a compostagem em tambor rotativo se mostrou mais eficiente na remoção de Aldrin em comparação com a compostagem em leiras convencionais. Além disso, foram identificadas rotas de degradação para esses pesticidas, envolvendo processos de isomerização, hidroxilação e oxidação. Os resultados do estudo demonstraram que a compostagem em tambor rotativo alcançou uma eficiência geral de remoção de 86,75% para Aldrin ao longo de 15 dias. Enquanto isso, a compostagem em leiras

convencionais obteve uma eficiência geral de remoção de 53,69% para aldrin, durante o mesmo período.

Esses resultados destacam a importância de investigar diferentes etapas do processo de degradação para melhor compreender a cinética e os mecanismos envolvidos.

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os óxidos substituídos  $Zn_{0,90}Si_{0,10}O$ ;  $Zn_{0,80}Si_{0,20}O$  e  $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$ , foram obtidos com êxito pelo método dos precursores poliméricos, confirmado através dos padrões de DRX, comprovando assim a efetividade do método para o sistema, uma vez que demonstram fases cristalinas nos materiais substituídos pelas cartas cristalográficas ICDD indexadas.

As micrografias analisadas pelo MEV revelaram um aumento no tamanho das partículas e uma maior agregação, à medida que a quantidade do  $Si^{4+}$  no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  foi aumentada. Além disso, através do BET, foi possível determinar o tamanho e o diâmetro dos poros do nosso material.

Os espectros de absorção de UV-Vis apresentam valores de band gap variando de 2,88 eV, a 2,92 eV, o que possibilitou o uso do nosso fotoreator, dessa forma com auxílio das caracterizações do PCZ, foi possível avaliar as cargas superficiais e o comportamento dos materiais em relação ao pH.

Os resultados obtidos indicam que os fotocatalisadores no sistema  $Zn_{1-x}Si_xO$  sintetizados pelo método Pechini modificado apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do pesticida Aldrin em pH 5.7 a 10.2, sendo que as amostras que as amostras  $Zn_{0,80}Si_{0,20}O$  e  $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$  em pH básico apresentou 92 e 96 % de degradação em tempo reacional de 4 horas, se destacando a amostras  $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$ , que apresentou 94 % de degradação do Aldrin em 2 horas.

Os resultados obtidos indicam que os fotocatalisadores heterogêneos a base de  $Zn_{1-x}Si_xO$  apresentou excelentes potenciais na degradação do pesticida Aldrin, como podem ser uma alternativa promissora para a remoção de pesticidas e outros poluentes orgânicos em águas residuais. Como perspectivas, pretende-se avaliar a toxicidade produtos resultantes da fotocatalise do pesticida Aldrin utilizando *Artemia Salina* e conseqüentemente, em virtude da escassez do estudo apresentado para os óxidos modificados, realizar a publicação do material em periódico internacional.

## REFERÊNCIAS

ABED, Chayma et al. **Mg doping induced high structural quality of sol–gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis.** *Applied Surface Science*, v. 349, p. 855-863, 2015.

ADEGOKE, Kayode Adesina et al. **Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> using ZnO semiconductor by hydrothermal method.** 2018.

ALI, Muntjeer, et al. **Degradation of aldrin and endosulfan in rotary drum and windrow composting.** *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2016, 51.5: 278-286.

ALVES, Lorena Costa, et al. **Redes metalorgânicas à base de zinco e alumínio como catalisadores heterogêneos para a esterificação do ácido oleico.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2018, 23.

ALMEIDA, Marys Lene Braga. **Espumas poliméricas contendo resíduo de catalisador da indústria de petróleo como adsorventes para contaminantes orgânicos aquosos.** Tese de Doutorado (Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, p. 543-550, 2009.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Revista Ambiente & Água*, v. 11, p. 387-401, 2016.

BANDALA, Erick R. et al. **Solar photocatalytic degradation of Aldrin.** *Catalysis Today*, v. 76, n. 2-4, p. 189-199, 2002.

BAEISSA, E.S. **Photocatalytic degradation of malachite green dye using Au/NaNbO<sub>3</sub> nanoparticles.** Journal of Alloys and Compounds, vol. 672, page. 564-570, 2016.

CAMPOS, Flávio Arantes et al. **Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados.** Química Nova, v. 40, p. 36-41, 2017.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEI, A. **Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** Química Nova, vol. 29, page. 983-989, 2006

CASTAÑEDA-JUÁREZ, M.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; LIARES-HERNÁNDEZ, I.; SANTOYO-TEPOLE, F.; VÁZQUEZ-MEJÍA, G. **Synthesis of TiO<sub>2</sub> catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis.** Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, vol. 380, 2019.

CARNEIRO, Joaquim AO. **Semicondutores: modelo matemático da célula fotovoltaica.** 2010.

CARVALHO, Wilson Andrade et al. **Intoxicação aguda por aldrin: relação dos níveis séricos com efeitos tóxicos no homem.** Revista de saúde pública, v. 24, p. 39-46, 1990.

CESSA, Raphael Maia Aveiro, et al. **Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos.** Revista Brasileira de Ciência do solo, 2009, 33: 1153-1162.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, R. A. M.; SANTANA, H. **Estudo da fotocatalise heterogênea sob o Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos.** Química Nova, vol. 32, page. 2423-2428, 2009.

CORREA, C. A. R.; AQUINO, S. F.; CALDAS, P. C. P.; SILVA, S. Q. **Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de corante azo.** Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 14, page. 559-568, 2009.

Convenção de Estocolmo – **A Convenção.** <https://cetesb.sp.gov.br/>, 2022.  
Disponível em: Acesso em: 13 de dezembro de 2022.

DAVIS, Rafael et al. **Otimização da degradação da tetraciclina utilizando a fotocatalise heterogênea com ZnO como catalisador.** Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade do Oeste do Paraná, p. 19. 2013.

DENG, Da; MARTIN, Scot T.; RAMANATHAN, Shriram. **Synthesis and characterization of one-dimensional flat ZnO nanotower arrays as high-efficiency adsorbents for the photocatalytic remediation of water pollutants.** Nanoscale, v. 2, n. 12, p. 2685-2691, 2010.

DELGADO, Isabella Fernandes; PAUMGARTTEN, Francisco José Roma. **Intoxicações e uso de pesticidas por agricultores do Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil.** Cadernos de Saúde Pública, v. 20, p. 180-186, 2004.

DE ARAÚJO, Karla Santos, et al. **Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater.** *Ambiente e Agua-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2016, 11.2: 387-401.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.



DO NASCIMENTO, Jéssica Luisa Alves, et al. **The influence of synthesis methods and experimental conditions on the photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>: a review.** *Catalysts*, 2022, 12.4: 428.

DOS SANTOS, Edjane Rocha; TAVARES, Francine Aline; PARIS, Elaine Cristina. **Avaliação e imobilização de diferentes fontes de SiO<sub>2</sub> nanoparticulada para adsorção de fármacos.** 2017.

DOS SANTOS, Laryssa CR; TOLEDO, Larissa Bach; MAZON, Talita. **Aplicação de nanoestruturas e pontos quânticos derivados de biochar em fotocatalise.**

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L., A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica.** *Química Nova*, vol. 34, page. 1193- 1199, 2011.

FREIRE, Victor César Santos. **Cinética de biossorção de corante orgânico em resíduos de crustáceos encontrados no Estado de Sergipe.** Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

FREITAS, Ana Elizabeth Rodrigues de. **Síntese de óxidos mistos de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO para degradação de cefazolina sódica por fotocatalise heterogênea.** 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes; DANIEL, Luiz Antonio. **Fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, p. 335-342, 2004.

FILLMANN, Gilberto. **Poluentes emergentes: O risco da contaminação ambiental pelo desconhecido.** 2009.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GIASSI, Luciano et al. **Estudo da cristalização de vitro-cerâmicos em sistema LhOBaO-SiO<sub>2</sub> na presença de diferentes agentes nucleantes**. Trabalho de conclusão de curso (graduação em química) – Universidade federal de Santa Catarina. 2002.

GIRALDI, T. R. et al. **Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise**. Cerâmica, v. 62, p. 345-350, 2016.

GODKE, Mariana Mota. **Avaliação do potencial de degradação de H<sub>2</sub>S por fotocatalise heterogênea**. Monografia (Graduação em engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 29-30, 2011

HABBA, Yamina Ghozlane; CAPOCHICHI-GNAMBODOE, Martine; LEPRINCEWANG, Yamin. **Enhanced photocatalytic activity of iron-doped ZnO nanowires for water purification**. Applied Sciences, v. 7, n. 11, p. 1185, 2017.

IASUNAGA, Fábio Norio et al. **Primavera Silenciosa: um estudo sob perspectiva de abordagem transdisciplinar na educação química**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em química) Universidade Federal de Santa Catarina, p.20, 2017.

KAPHLE, Amrit et al. **Doping efficiency in cobalt-doped ZnO nanostructured materials**. Journal of Nanomaterials, v. 2019, 2019.

KAUFMAN, Willis Mast. **Identification of some chlorinated pesticides by ultraviolet degradation**. 1971.

KANJWAL, M. A.; CHORONAKIS, I.S.; BARAKAT, N. A. M. **NiO eletrofiado, ZnO e nanofibras compostos de NiO-ZnO/degradação fotocatalítica de efluentes de laticínios**. Ceramics International, vol. 41, page. 12229-12236, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, vol. 25, page. 78-82, 2002.

KLAFKE, Y. R. **Avaliação da performance do sistema de fotocatalisadores SrZrxSn1-xO3 destinados a degradação do corante Remazol Amarelo Ouro utilizando planejamentos experimentais**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 2016.

KRISHNAMURTI, D. **The Raman spectrum of calcite and its interpretation**. In: **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A**. Springer India, 1957. p. 183-202.

LIMA, Naiara Arantes et al. **Caracterização estrutural e magnética do ZnO do sistema ZnO: Mn**. Dissertação (Mestrado em Física da matéria condensada) – Universidade Federal de Alfenas. 2016.

LEITE, G. F. **Efeito da substituição do cátion A (A= Ca, Sr, Ba) em ASnO3 e do cátion B (B= Sn, Zr) em Ba(B<sub>1-x</sub>B'<sub>x</sub>)O3 na descoloração do corante verde de malaquita**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 2019.

LEITE, Gilvan Ferreira et al. **Efeito da substituição do cátion A (A= Ca, Sr, Ba) em ASnO<sub>3</sub> e do cátion B (B= Sn, Zr) em Ba (B<sub>1-x</sub>B'<sub>x</sub>) O<sub>3</sub> na descoloração do corante verde de malaquita**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual da Paraíba, p.13. 2019

LIU, F.; SANG, Y.; MA, H.; LI, Z.; GAO, Z. **Nichel Oxide as an Effective Catalyst for Catalytic Combustion of Methane**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 41, page. 1-6, 2017.

LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-SP, 2013.

LOPES, O.F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO C. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** Química Nova, vol. 38, page. 106-117, 2015.

LOPES, Osmando F. et al. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** Química Nova, v. 38, p. 106-117, 2015.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES JR, John T. **Photooxidation of CH<sub>3</sub>Cl on TiO<sub>2</sub> (110): a mechanism not involving H<sub>2</sub>O.** The Journal of Physical Chemistry, v. 99, n. 19, p. 7626-7631, 1995.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAM, S. **Biodiesel Synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalysed palm oil transesterification process.** Bioresource Technology, vol. 150, page. 55-59, 2013.

MARANA, Naiara Letícia; SAMBRANO, Julio Ricardo; SOUZA, Aguinaldo Robinson de. **Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO.** Química Nova, v. 33, p. 810-815, 2010.

MARIN, P.; BERGAMASCO, R.; MODENES, A. N.; PARAISO, P. R.; HAMOUDI, S. **Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column.** Process Safety and Environmental Protection, v. 123, p. 59-71, 2019.

MARSALEK, Roman. **Particle size and zeta potential of ZnO.** APCBEE procedia, v. 9, p. 13-17, 2014.

MAYRINCK, Caroline et al. **Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado.** Revista Virtual de Química, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MOROZOV, Iu G. et al. **Levitation-jet synthesis of In-O nanoparticles with room-temperature ferromagnetic properties.** Advanced Powder Technology, v. 28, n. 9, p. 2065-2077, 2017.

NAIK, E. Indrajith et al. **Co-precipitation synthesis of cobalt doped ZnO nanoparticles: Characterization and their applications for biosensing and antibacterial studies.** Inorganic Chemistry Communications, v. 130, p. 108678, 2021.

NASCIMENTO, Iranilma Maciel et al. **Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel.** Dissertação (Mestre em química) Universidade Estadual da Paraíba, 2018.

National Center for Biotechnology Information (2023). **PubChem Compound Summary for CID 2087, Aldrin.** Acesso em 22 de julho, 2023 em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Aldrin>.

National Center for Biotechnology Information (2023). **PubChem Compound Summary for CID 969491, Dieldrin.** Acesso em 22 de Julho, 2023 em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dieldrin>.

NEGREIROS, Isaac Maia. **Estudo da cristalização de pós fluxantes vítreos à base de (CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>) e à base de (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) utilizando as técnicas DSC e de DRX.** Trabalho de conclusão de curso (graduação em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Ceará. 2022.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química nova, v. 21, p. 69-72, 1998.

NUNES, Marília dos Santos. **Obtenção de ZnO nanoestruturado e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica.** 2010.

OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e caracterização de filmes finos de SrSn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.** Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2013.

PEREIRA, M. F.; NETA, A. R. S.; FARIAS, A.F.F.; SOUSA, A.G.; FONSECA, M. Ç.; PONTES, L. F. B. L.; SANTOS, I. M. G. **Preando Al-doped ZnO obtained by the modified Pechini method applied.** Cerâmica, vol. 3, page. 82-89, 2017.

PEREZ, D. V.; DE CAMPOS, D. V. B.; TEIXEIRA, P. C. **Ponto de carga zero (PCZ).** 2017.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.** Critical reviews in environmental science and technology, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PALOMINOS, Rodrigo A. et al. **Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions.** Catalysis Today, v. 144, n. 1-2, p. 100-105, 2009.

PRIMO, Oscar et al. **Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity.** Chemical Engineering Journal, v. 134, n. 1-3, p. 23-28, 2007.

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

RAMOS, J. M. P. **Estudo de processos oxidativos avançados e ecotoxicológicos no tratamento de efluente contendo Verde Malaquita.** Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2018.

ROCHA, Delma da Gama, et al. **Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO<sub>2</sub>, NiO e SnO<sub>2</sub>/NiO 5%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno.** 2022.

ROJAS, Luis Quintanar, et al. **ESTUDOS CINÉTICOS DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO TARTRAZINA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.** *CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS: O AVANÇO DA CIÊNCIA NO BRASIL-VOLUME 3*, 2023, 3.1: 228-238.

SANCHES, Sérgio Marcos et al. **Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água.** *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, 2003.

SANCHEZ, SANDRO ALBERTO IBARRA. **Preparação e caracterização de filmes de ZnO para utilização como sensores de gás.** 2014. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro CCTLAMAV, 109p.

SERRANO-LÁZARO, Amauri et al. **Efficient photocatalytic elimination of Temephos pesticide using ZnO nanoflowers.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 393, p. 112414, 2020.

SCHNEIDER, Bianca Simone et al. **Desenvolvimento de catalisadores de ZnO dopados com metais para degradação fotocatalítica de cafeína.** *Research, Society and Development*, v. 11, n. 14, p. e252111436395-e252111436395, 2022.

SHALABY, A.R.; EMAM, W. H.; ANWAR, M. M. **Mini-column assay for Rapid detection of malachite green in fish.** *Food Chemistry*, vol. 226, page. 8-13, 2017.

SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. **Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide poder by homogeneous precipitation method.** *Ceramics International*, vol. 42, page. 4090-4098, 2015.

SILVA, Shirley Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C. **Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>: testes fotocatalíticos.** *Química nova*, 2010, 33: 85-89.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H. **Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Química Nova, v. 34, p. 665-676, 2011.

SILVEIRA, Ígor. **Funcionalização da superfície de filmes de ZnO nanoestruturados com nanopartículas de Ag.** Trabalho de conclusão de curso (Bracharelado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022.

SILVEIRA, Maria Laura Della Costa. **Síntese e caracterização de nanocompósitos a base de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO e estudo fotocatalítico para degradação de compostos orgânicos.** 2021.

SILAMBARASAN, M.; SARAVANAN, S.; SOGA, T. **Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles.** International Journal of ChemTech Research, v. 7, n. 3, p. 1644-1650, 2015.

SENDI, Rabab Khalid; MAHMUD, Shahrom. **Stress control in ZnO nanoparticle - based discs via high-oxygen thermal annealing at various temperatures.** Journal of Physical Science, v. 24, n. 1, p. 1, 2013.

SCANFERLA, Carlos Eduardo, et al. **Nanofibras de ZnO produzidas por eletrofição: síntese, caracterização e atividade fotocatalítica.** *Brazilian Journal of Development*, 2023, 9.4: 12874-12894.

STORION, Ana Gabriela et al. **Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>: WO<sub>3</sub> e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: caracterização e propriedades fotocatalíticas.** Dissertação (Pós-graduação em Ciência e engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de caldas, p. 22. 2018.

TEO, S. H.; RASHID, U.; TAUFID-YAP, Y. H. **Biodiesel production from crude jatropha curcas oil using based mixed oxide catalyts.** *Fruel*, vol. 136, page. 244-252, 2014.



TEXEIRA, A. R. F. A.; NERIS, A. M.; LONGO, E.; FILHO, J. R. C.; HAKKI, A.; MACPHEE, D.; SANTOS, I. M. G. **SrSnO<sub>3</sub> perovskite obtained by the modified Pechini method – insights about its photocatalytic activity.** *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 369, page. 181-188, 2019.

TIAN, F.; LIU, Y. Synthesis of p-type NiO/n-type ZnO **heterostructure and is enhanced photocatalytic activity.** *Scripta Materialia*, vol. 69, page. 417-419, 2013.

TOUNSAADI, H.; METARFI, Y.; TALEB, M.; RHAZI EL, K.; RAIS, Z. **Impact of chemical substances used in textile industry on the employee's health: Epidemiological study.** *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 197, page. 1-6, 2020.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALLE, J.B. **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando iodo residual da indústria têxtil.** *Engenharia Sanitária Ambiental*, vol.16, page. 245-252, 2011.

VALVERDE, Ravila Pinheiro et al. **Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogênea.** REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 11, n. 1, 2016.

VARGAS-HERNANDEZ, C., et al. **Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes.** *Microelectronics Journal*, 2008, 39.11: 1349-1350.

WINTERSTEIN-BECKMANN, A. et al. **A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity.** *Journal of non-crystalline solids*, v. 405, p. 196-206, 2014.

WOOD, D.L. and TAUC, J. **Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors.** *Phys.Rev.* 5: 8, 1972

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Aldrin and dieldrin. **World Health Organization**, 1989.

YAYAPAO, Oranuch et al. **Ultrasonic-assisted synthesis of Nd-doped ZnO for photocatalysis**. *Materials Letters*, v. 90, p. 83-86, 2013.

YADAV, Suprabha et al. **Photocatalytic degradation of Triclopyr, a persistent pesticide by ZnO/SnO<sub>2</sub> nano-composites**. *Materials Today: Proceedings*, v. 19, p. 642-645, 2019

YONG, L.; ZHANQI, G.; YUEFEI, J.; XIAOBIM, H.; CHENG, S.; SHAOGUI, Y.; LIANHONG, W.; QINGENG, W.; DIE, F. **Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: Kinetics, products, and pathways**. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 285, page. 127-36, 2015.

ZHANG, Rui, et al. **Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods**. *Solid State Sciences*, 2009, 11.4: 865-869.

ZHU, Zihan et al. **Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide using a ZnO/rGO composite**. *RSC advances*, v. 10, n. 20, p. 11929-11938, 2020.