



UEPB

**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**

MARCILANNE FLAUSINO DA SILVA

**APLICAÇÃO DE SiO_2 MODIFICADO COM Zn^{2+} NA DEGRADAÇÃO DO
GLIFOSATO POR FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

**CAMPINA GRANDE - PB
2023**

MARCILANNE FLAUSINO DA SILVA

**APLICAÇÃO DE SiO₂ MODIFICADO COM Zn²⁺ NA DEGRADAÇÃO DO
GLIFOSATO POR FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, como requisito à obtenção do título de mestre em química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mary Cristina Ferreira Alves

**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.

S586a Silva, Marcilanne Flausino da.
Aplicação de SiO₂ modificado com Zn²⁺ na degradação do glisofato por fotocatalise heterogênea [manuscrito] / Marcilanne Flausino da Silva. - 2023.
74 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT. "

1. Meio ambiente. 2. Agrotóxicos. 3. Glifosato. 4. Fotocatálise heterogênea. I. Título

21. ed. CDD 363.179 2

MARCILANNE FLAUSINO DA SILVA

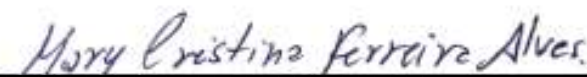
**APLICAÇÃO DE SiO₂ MODIFICADO COM Zn⁺ NA DEGRADAÇÃO DO
GLIFOSATO POR FOTOCATALISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, como requisito à obtenção do título de mestre em química.

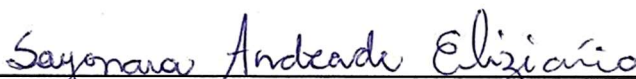
Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 07/ 08/ 2023

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Mary Cristina Ferreira Alves
Orientadora/Presidente



Prof^a. Dr^a. Sayonara Andrade Eliziário (Examinador interno)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Dr^o. Jose Yago Rodrigues Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Este trabalho é dedicado...

... aqueles que sempre fizeram parte da minha vida:
meus tios (Gesiva/mãe), irmã, irmãos, meu noivo e
meu tio/pai Gelciene Flausino (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser minha fortaleza, meu guia e me sustentar, mantendo-me firme diante dos obstáculos enfrentados nessa trajetória.

Aos meus tios Gesiva Flausino e Gelciene Flausino (*in memoriam*), a quem tenho tanto orgulho e admiração, sempre me apoiando e segurando minha mão em cada passo alcançado, hoje meu tio está feliz por mim lá de cima (céu).

Aos meus irmãos Marciele, Mailson, Maelson e Milena que sempre me apoiaram, acreditaram e ficam felizes por minhas conquistas.

A meu noivo Daniel de Brito Lira, a quem tenho muito amor, carinho e admiração. Agradeço por estar sempre ao meu lado, por todo cuidado, apoio, paciência e companheirismo.

A professora e orientadora Mary Cristina Ferreira Alves, por todo apoio, incentivo, empenho, esforços e principalmente paciência. Agradeço por sua confiança como orientanda, todas as suas orientações, foram de infinita importância para a conclusão deste trabalho. Que Deus a abençoe, ilumine e de vida longa.

A minha amiga Géssica Garcia Ramos, que esteve sempre presente ajudando-me e aguentando minhas crises de ansiedade e medo, sempre com conselhos valiosos e palavras amigas para me manter firme e forte nessa caminhada.

Aos meus colegas de laboratório Felipe Marinho, Rénally Marraly, Fellype Diorgenes, Jéssica Alves, Nathalia pelo apoio, auxílio e companheirismo no MATIPECA e LabSIQ-UEPB.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em química da UEPB, contribuindo para minha formação e por todo o conhecimento adquirido e compartilhado.

A banca examinadora composta pelos professores Dr^a. Sayonara Andrade Eliziário e Dr^o. José Yago Rodrigues Silva que se prontificaram em avaliar, trazendo suas contribuições para melhoria do trabalho final.

Aos funcionários da limpeza, técnicos e secretários pela prontidão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A UFPB por abrir as portas e pelas análises realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – LACOM.

A UFCG pelas caracterizações realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMac.

Laboratório de Terras Raras (BSTR), Departamento de Química Fundamental UFPE, pelas imagens MEV e TGA, especialmente ao Dr. José Yago Rodrigues Silva que realizou as análises de MEV.

A todos que contribuíram de forma direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Meus sinceros, muito obrigada!

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

O agronegócio brasileiro por sua abrangência e tecnologia permite que o Brasil seja um dos maiores produtores e fornecedores de grãos e produtos florestais, em contrapartida, o uso em grande demanda de defensivos agrícolas, pesticidas, fungicidas e herbicidas o torna um dos países que mais polui o meio ambiente. A comunidade científica tem relatado sobre métodos de tratamento para remover poluentes agrícolas do meio ambiente, que pode ser por processos físicos, biológicos, químicos e os Processos oxidativos avançados (POAs), estes se destacam por serem eficientes na descontaminação desses defensivos e não gerar subprodutos com características tóxicas. A fotocatalise heterogênea é uma técnica que se enquadra nos POAs, ela é baseada na utilização de óxidos metálicos simples e binários. Os óxidos binários quando comparados aos simples apresentam propriedades melhoradas e são mais estáveis. Assim o objetivo deste estudo foi a preparação e caracterização dos óxidos a base de $\text{Si}_{x-1}\text{Zn}_x\text{O}_2$ ($x=0,10; 0,20$ e $0,30$ em mol de Zn^{2+}) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação na degradação do glifosato. Os pós dos óxidos sintetizados foram caracterizados por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IR) e Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Brunauer, Emmett e Teller (BET). Através das análises de DRX podemos confirmar que os óxidos foram obtidos com sucesso pelo método utilizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas de calcinação. As análises de infravermelho confirmaram a presença de bandas características ao Zn-O e O-Si-O e conforme os espectros de absorção de UV-Vis os materiais apresentaram valores de *band gap* de 2,98 - 3,0 eV, próximo da literatura. As micrografias de MEV revelaram formas esféricas irregulares para os catalisadores em menores quantidades Zn^{2+} passando a bastões para catalisadores com maiores quantidades de Zn^{2+} , conforme análises do método BET, o aumento da quantidade de Zn^{2+} na rede do SiO_2 promoveu menor área superficial, menor volume de poros e uma diminuição sutil no diâmetro de poros, tais fatores poderão influenciar a performance destes materiais na degradação do poluente em estudo. Em relação a atividade fotocatalítica, os óxidos SiO_2 e $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$ apresentaram as melhores performances na degradação do glifosato com eficiência a partir de 2 horas de reação para a solução na concentração 10 e 20 ppm.

Palavras-Chaves: óxidos binários; fotocatalise heterogênea. glifosato; heteroestrutura.

ABSTRACT

Brazilian agribusiness, due to its scope, allows Brazil to be one of the largest producers and suppliers of grains and forest products, on the other hand, the use in great demand of agricultural defensives, pesticides, fungicides and herbicides makes it one of the countries that most pollute the environment environment. The scientific community has reported on treatment methods to remove agricultural pollutants from the environment, which can be through physical, biological, chemical processes and advanced oxidative processes (AOPs), which stand out for being efficient in the decontamination of these pesticides and not generating by-products with toxic characteristics. Heterogeneous photocatalysis is a technique that fits into the AOPs, it is based on the use of simple and binary metal oxides. Binary oxides, when compared to simple ones, have improved, more stable and radiation-attenuating properties. Thus, the objective of this study was the preparation and characterization of oxides based on $\text{Si}_{x-1}\text{Zn}_x\text{O}_2$ ($x= 0,10; 0,20$ and $0,30$ in mol of Zn^{2+}) by the method of polymeric precursors, for application in the degradation of glyphosate. The synthesized oxide powders were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR) and Absorption Spectroscopy in the UV-Vis Region, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Brunauer, Emmett and Teller (BET). Through XRD analysis we can confirm that the oxides were successfully obtained by the method used at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 hours of calcination. Infrared analyzes confirmed the presence of characteristic bands for Zn-O and O-Si-O and, according to the UV-Vis absorption spectra, the materials showed band gap values of $2,98 - 3,0\text{ eV}$, close to the literature. SEM micrographs revealed irregular spherical shapes for the catalysts in smaller amounts of Zn^{2+} passing to rods for catalysts with larger amounts of Zn^{2+} , according to the analysis of the BET method, the increase in the amount of Zn^{2+} in the SiO_2 network promoted a smaller surface area, a smaller volume of pores and a subtle decrease in pore diameter, such factors may influence the performance of these materials in the degradation of the pollutant under study. Regarding the catalytic activity, the SiO_2 and $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$ oxides showed the best performances in the degradation of glyphosate with efficiency of 2 hours of reaction for the solution at the concentration of 10 and 20 ppm.

Keywords: binary oxides; heterogeneous photocatalysis; glyphosate; heterostructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Representação da estrutura molecular do glifosato.....	20
Figura 2	Rotas de biodegradação do glifosato em Sarcosina e AMPA.....	20
Figura 3	Mecanismo de funcionamento do processo de fotocatalise heterogênea.....	25
Figura 4	Diagrama níveis de energia para metal, semicondutor e isolante.....	26
Figura 5	Estrutura hexagonal tipo wurtzita do óxido de zinco.....	28
Figura 6	Unidades tetraédricas do dióxido de silício (sílica).....	30
Figura 7	Estruturas das sílicas polimórficas (esquerda) e amórfica (direita).....	31
Figura 8	Fluxograma esquemático das sínteses dos óxidos puros ou binários.....	37
Figura 9	Reator fotocatalítico.....	40
Figura 10	Difratograma de Raio-X dos óxidos simples (a) ZnO e (b) SiO ₂ e óxido binários (c) Si _{0,90} Zn _{0,10} O ₂ , (d) Si _{0,80} Zn _{0,20} O ₂ e (e) Si _{0,70} Zn _{0,30} O ₂	42
Figura 11	Difratogramas de Raio-X dos óxidos binários tratados a 800°C por 4h (a) Si _{0,90} Zn _{0,10} O ₂ , (b) Si _{0,80} Zn _{0,20} O ₂ e (c) Si _{0,70} Zn _{0,30} O ₂	45
Figura 12	Análise termogravimétrica – TGA de nanopartículas do sistema binário SiO ₂ -ZnO em diferentes concentrações de zinco (x= 0,10, 0,20 e 0,30 de Zn ²⁺).....	46
Figura 13	Micrografias em menor e maior magnificação (MEV) das amostras de composição binária SiO ₂ -ZnO contendo A-B 0,10, C-D 0,20 e E-F 0,30 de Zn ²⁺	49
Figura 14	Distribuição do tamanho de partículas para diferentes composições dos óxidos: (a) Si _{0,90} Zn _{0,10} O ₂ , (b) Si _{0,80} Zn _{0,20} O ₂ e (c) Si _{0,70} Zn _{0,30} O ₂	50
Figura 15	Espectros de absorção na região do infravermelho para os sistemas Si _{0,90} Zn _{0,10} O ₂ , Si _{0,80} Zn _{0,20} O ₂ e Si _{0,70} Zn _{0,30} O ₂ calcinados a 600°C.....	52
Figura 16	Espectro de UV-Vis para a amostra Si _{0,80} Zn _{0,20} O ₂	54
Figura 17	Espectro de UV-Vis para a amostra Si _{0,70} Zn _{0,30} O ₂	54
Figura 18	Monitoramento da absorção da solução do glifosato em 10 ppm na presença dos catalisadores.....	56
Figura 19	Comportamento do potencial zeta do sistema SiO ₂ -ZnO nas concentrações de 0,10 e 0,30 de Zn ²⁺ com variação de pH.....	58
Figura 20	Monitoramento da absorção da solução do glifosato em 20 ppm na presença dos catalisadores, comprimento de onda 202 nm.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Métodos de degradação para o herbicida glifosato em diferentes meios....	21
Tabela 2	Classificação dos POAs em reações homogêneas e heterogêneas.....	23
Tabela 3	Diferentes métodos de preparação dos óxidos de zinco e silício.....	32
Tabela 4	Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos simples e binários.....	34
Tabela 5	Análise da área superficial e porosimetria pelo método BET.....	51
Tabela 6	Bandas de absorção no infravermelho para as amostras $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$ calcinadas a 600°C pelo método dos precursores poliméricos.....	53
Tabela 7	Porcentagem de degradação parcial do herbicida glifosato em 10 ppm....	57
Tabela 8	Porcentagem de degradação parcial do herbicida glifosato em 20 ppm....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA	Ácido aminometilfosfônico
BC	Banda de condução
BET	Adsorção de Brunauer-Emmett-Teller
BV	Banda de valência
CTAC	Cloreto de cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de Raio-X
E_g	Energia de Band Gap
EG	Etilenoglicol
eV	Elétron-volt
GBHs	Herbicidas a base de glifosato
h_v	Energia
HG	Herbicida glifosato
IARC	Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer
IR	Infravermelho
OCT	Oxido condutor transparente
OF's	Organofosforados
meV	Megaelétron-volt
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MOC-Cl	Cloroformato
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
POA's	Processos Oxidativos Avançados
Si_{0,90}Zn_{0,10}O₂	Óxido de silício dopado com 10% de Zn
Si_{0,80}Zn_{0,20}O₂	Óxido de silício dopado com 20% de Zn

Si_{0,70}Zn_{0,30}O₂	Óxido de silício dopado com 30% de Zn
SiO₂	Dióxido de silício
TC	Tamanho do cristalito
TEOS	Tetraetoxisilano
TGA	Análise termogravimétrica
TiO₂	Dióxido de titânio
TOM	Teoria do orbital molecular
UV-Vis	Ultravioleta visível
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	HERBICIDAS.....	18
3.1.1	Glifosato.....	19
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	22
3.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	23
3.4	ÓXIDOS SEMICONDUTORES.....	25
3.5	ÓXIDOS BINÁRIOS.....	27
3.6	ÓXIDO DE ZINCO (ZnO).....	27
3.7	ÓXIDO DE SILÍCIO (SiO ₂).....	29
4	METODOLOGIA.....	34
4.1	PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	34
4.1.1	Preparação do citrato de silício.....	34
4.1.2	Preparação do citrato de zinco.....	35
4.1.3	Preparação das resinas poliméricas dos óxidos puros e binários.....	35
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS.....	37
4.2.1	Difração de raio-X.....	37
4.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR).....	38
4.2.3	Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (UV-Vis).....	39
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
4.2.5	Potencial zeta (PCZ).....	39
4.2.6	Análise termogravimétrica (TG).....	39
4.2.7	Condições experimentais dos testes fotocatalíticos.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41

5.1.1	Difração de raio-X.....	41
5.1.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	46
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
5.1.4	Área superficial específica (método BET).....	51
5.1.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR).....	51
5.1.6	Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (UV-Vis).....	53
5.1.7	Testes fotocatalíticos – Herbicida Glifosato (HG).....	55
6	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países de maior potencial agrícola. Seu agronegócio é responsável por importante parcela do Produto Interno Bruto (PIB), categorizando o país como um dos maiores produtores e fornecedores globais de grãos, cana-de-açúcar e produtos florestais. No entanto, o agronegócio também é responsável por alguns pontos negativos, por envolver o uso de defensivos agrícolas, como agrotóxicos, pesticidas, fungicidas, herbicidas entre outros. Os pesticidas são essenciais para a produção mundial agrícola. São produtos criados e desenvolvidos para serem usados no meio ambiente, com o intuito de amenizar os prejuízos causados pela ação danosa de insetos, fungos, plantas invasoras e outros (BARBOSA et al., 2018).

O uso prolongado desses insumos químicos promove o aumento nas taxas de doenças, pode causar infertilidade do solo ou impactos ambientais, incluindo principalmente a contaminação do solo e fontes de água locais (TERZIEV, 2019). Esses compostos podem ser lixiviados das plantas e da superfície do solo pela ação das chuvas atingindo cursos de águas superficiais e subterrâneas (SILVA et al., 2018). Os herbicidas são os mais utilizados e de acordo com suas propriedades químicas podem ser classificados em 7 classes distintas, uma delas são os compostos organofosforados, que são produtos derivados do fósforo elementar (BARBOSA et al., 2018).

O glifosato é um herbicida da classe dos organofosforados mais comercializado no mundo (COELHO e REIS, 2021), caracterizado como sistêmico, pós-emergente e não seletivo (COUTINHO e MAZO, 2005). É um composto que se mostra imóvel (persistente) na maioria dos tipos dos solos, porém sua mobilidade pode variar conforme o pH do solo. O herbicida glifosato (HG) apresenta degradação microbiana, se decompondo nos seguintes subprodutos Sarcosina e AMPA (ácido aminometilfosfônico), esse último se decompõe rapidamente, e resulta na lixiviação de quantidades mínimas no solo, devido a ação de bactérias que o usa como fonte de nitrogênio e fósforo (SOLOMON e THOMPSON, 2003; MORAES e ROSSI, 2010). A adsorção do HG é realizada através da presença de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio, podendo também ser adsorvido sob a presença de tipos de argilas que compõe o solo. Quando adsorvido esse composto pode permanecer no solo durante anos (AMARANTE, et al., 2002; TONI et al., 2006; QUEIROZ et al., 2011). Por ser um herbicida mundialmente utilizado e apresentar como uma de suas características a permanência no solo, contribuindo para contaminação da água devido os processos de lixiviação nos períodos chuvosos, podendo

causar danos à saúde humana e animal, métodos de descontaminação para esse herbicida são fontes de estudos no meio científico (TERAN et al., 2020).

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgiram no século XIX, são caracterizados por apresentar uma alta capacidade na degradação de compostos orgânicos pela geração do radical hidroxila (KIFFER, 2019). Os POAs são métodos que geram uma movimentação no meio científico, estão sendo empregados com a finalidade de remover poluentes orgânicos, como os pesticidas, se mostrando uma alternativa viável entre outros métodos. Como citado anteriormente, os POAs é uma tecnologia que gera radicais hidroxilas, que consiste em um oxidante primário altamente reativo e capaz de levar compostos orgânicos recalcitrantes a total mineralização ou ainda degradá-los a frações menos complexas e biodegradáveis (ARAÚJO, YOKOYAMA e TEIXEIRA, 2006; YOKOYAMA e NEGREIRA, 2019). São métodos geralmente limpos, que tem como agentes prioritários o H_2O_2 e o O_3 , essa tecnologia ainda tem outro ponto positivo, pois o mesmo pode ser usado em diferentes matrizes (sólida, líquida e gasosa) e *in situ* (NASCIMENTO, BARROS e ABDALA, 2017; KIFFER, 2019). Os Processos Oxidativos Avançados são classificados em heterogêneos e homogêneos, e a fotocatalise heterogênea faz parte dos POAs heterogêneos.

A fotocatalise heterogênea é considerada uma “tecnologia verde”, bastante promissora na remediação e limpeza do meio ambiente (DIAS et al., 2018). O princípio da fotocatalise heterogênea é envolver a ativação de um semicondutor, por exemplo o TiO_2 , que é o mais utilizado nos processos fotocatalíticos devido ao seu potencial redox, sua insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, imobilização em sólidos e ativação por luz solar (AHMED et al., 2011; DANTAS, 2022), pode ser através de luz natural (sol) ou artificial. A adsorção de fótons com energia superior à energia de “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com geração de uma lacuna na banda de valência (ALBUQUERQUE et al., 2020).

Os catalisadores tornaram-se os alvos de pesquisadores, afim de produzirem um material de baixo custo, os óxidos inorgânicos estão na linha de estudos para a degradação de poluentes orgânicos. Estes podem ser classificados em fotocatalisadores homogêneos e heterogêneos.

De acordo com Cardoso et al. (2020) os fotocatalisadores homogêneos, ou seja, quando temos catalisador e reagentes em uma mesma fase, os mais utilizados são os ácidos, básicos ou enzimáticos, esse tipo de catalisador permite que a reação aconteça de maneira rápida. Já os catalisadores heterogêneos, quando catalisador e reagentes se encontram em fases diferentes, podem ser classificados em sete grupos, por exemplo, óxidos metálicos, óxidos metálicos

mistos e dopados, catalisadores suportados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, bases orgânicas e resinas aniônicas (SIVASAMY et al., 2009).

A literatura vem reportando a importância de se trabalhar com óxidos simples e binários, esse último quando utilizado consegue reunir propriedades de dois ou mais óxidos simples, se obtendo um novo material com propriedades superiores (CORDEIRO et al., 2011; SHARMA, KUMAR e GHOSE, 2016; NASCIMENTO, 2018).

Entre os óxidos metálicos, uma abordagem nova e promissora é a combinação entre os óxidos de SiO_2 e ZnO , ambos de natureza semicondutora extrínseca do tipo n e p, respectivamente. Tanto o óxido de zinco (ZnO) quanto o óxido de silício (SiO_2), apresentam propriedades eletrônicas, eletro-ópticas e estruturais interessantes como catalisadores (BERNARDES et al., 2011). O óxido de zinco tem *band gap* aproximado de 3,37 eV, excitação de 60 meV em temperatura ambiente, alta estabilidade química, rigidez, dureza, piezoeletricidade, baixo custo e abundância (MORANA et al., 2010), utilizado como catalisador se mostra bastante explorado. No entanto o óxido de silício é pouco relatado, não são encontrados muitos trabalhos na literatura com essa função catalítica.

Os trabalhos encontrados sobre os óxidos de silício e zinco, apresentam importantes informações de interesse catalítico, como alta resistividade, excelente rigidez dielétrica, grande intervalo de banda, alto ponto de fusão, interfase nativa de baixa densidade de defeitos com Si, inatividade química para os processos, não absorve luz ultravioleta e possibilita maior área superficial para imobilização de seus substituintes (BERNARDES et al., 2011; GREEN, 2001).

Sendo assim, em busca de novos materiais que atue de forma positiva na degradação de compostos orgânicos, que tenham propriedades interessantes, será trabalhado o sistema SiO_2 - ZnO , esperando-se contribuir com o desenvolvimento de novas alternativas, que se mostrem eficientes e sustentáveis para o tratamento de efluentes aquáticos contendo poluentes orgânicos.

Por esse motivo, o presente trabalho busca desenvolver catalisadores à base de óxidos simples e binários (silício-zinco) pelo método dos precursores poliméricos, visando aplicá-los em reações de degradação de compostos orgânicos herbicidas (glifosato).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de óxidos modificados $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ e aplicação na fotodegradação do herbicida glifosato.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar fotocatalisadores $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ pelo método dos precursores poliméricos, com a otimização do processo;
- Avaliar a influência da substituição parcial Zn^{2+} no sistema heteroestruturado $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ ($X= 0,10; 0,20$ 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, TGA, PCZ nos óxidos obtidos e nos efluentes sintéticos;
- Investigar a eficiência dos fotocatalisadores no processo de degradação do herbicida glifosato nos efluentes sintéticos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 HERBICIDAS

O Brasil é o país que mais exporta produtos do agronegócio, sendo considerado um dos maiores produtores agropecuários do mundo, desempenhando papel fundamental para a economia local. Porém, para manter a intensa produção se fez necessário o uso de insumos químicos, como fertilizantes e agrotóxicos, o tornando também um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (PIGNATI et al., 2017). Essas substâncias foram introduzidas no país entre os anos de 1945 e 1985 durante um período chamado de Modernização da Agricultura Nacional com o intuito de intensificar a produção agrícola, facilitando as atividades do homem do campo (SALOMÃO et al., 2020).

No meio rural são consumidos produtos herbicidas, inseticidas e fungicidas, sendo que, o primeiro deles é o mais utilizado por ter toxicidade inferior aos inseticidas. De acordo com suas propriedades químicas os pesticidas podem ser agrupados em 7 classes distintas: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, aminas, anilinas e compostos heterocíclicos azotos (BARBOZA et al., 2018).

Os herbicidas são agentes químicos utilizados para o controle de ervas daninhas, seu uso tornou-se indispensável por ser excepcional no manejo dessas ervas que competem por luz, água e nutrientes, quando presentes nas plantações. No entanto, sua utilização/aplicação em campo com o mesmo mecanismo de ação resulta na seleção e resistência de ervas daninhas a determinado herbicida (JUGULAM e SHYAM, 2019).

São compostos que quando lançados no ambiente apresentam um alcance que vai além de seu ponto alvo, atingindo solo, corpos de água, ar e alimentos, causando danos ambientais e riscos a trabalhadores, moradores vizinhos e outros animais (PIGNATI et al., 2017).

O glifosato é um herbicida da classe dos organofosforados bastante utilizado, por apresentar um custo benefício acessível, além de promover o controle de ervas daninhas presentes nos campos agrícolas, como também urbanos e para dessecar as lavouras pouco antes do período de colheita. O consumo anual de agrotóxicos no Brasil é superior a 300 mil toneladas, sendo que, o glifosato representa 62% do total desses insumos consumidos no país (CARRAÇA, 2021).

3.1.1 GLIFOSATO

O glifosato, N-fosfonometil derivado da glicina é um herbicida da classe dos organofosforados mais utilizados por apresentar eficiência no controle de ervas daninhas (GILL et al., 2017; SINGH et al., 2020). Os herbicidas organofosforados (OF's) são compostos ésteres de ácido fosfórico e seus derivados, sendo considerados de maior risco à saúde humana, que outros pesticidas. São caracterizados por apresentarem um átomo de fósforo central fazendo ligação com os grupos fosforila (P=O) ou ligação tiofosforila (P=S), incluindo um grupo de saída (TERZIEV e PETCKVA, 2019). Os OF's são compostos químicos com propriedades biológicas únicas, atuando como pesticidas, sistêmicos, antifúngicos, antibacterianos, antileucêmicos, antiparasitários, antivirais, anti-inflamatórios, antitumoral, anti-hipertensivos e antioxidantes. Sendo assim, sua importância em atividades agrícolas é utilizada em todo o mundo, integrando uma família de produtos químicos orgânicos de ampla diversidade (BARBOZA et al., 2018).

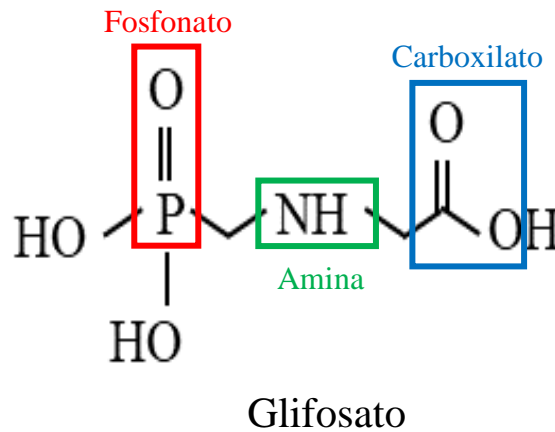
No Brasil o glifosato é bastante utilizado nas plantações de soja, milho, algodão, eucalipto, laranja, em rodovias e jardins públicos (HANKE et al., 2010; IBAMA, 2016; COELHO e REIS, 2021). Os herbicidas a base de glifosato (GBHs) são misturas complexas entre o glifosato e outras substâncias chamadas de coformulantes, possibilitando uma maior aderência as plantas (MESNAGE et al., 2022). Esse composto foi testado em 1970 por JE Franço e comercializado em 1974, por apresentar um potencial/modo de ação eficiente, sendo assim, se torna interessante como herbicida (DILL, 2005; SINGH et al., 2020). Sua atuação como herbicida, permite a inibição da enzima 5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase (EPSP's), provocando o bloqueio para a biossíntese de alguns aminoácidos aromáticos que são essenciais para a sobrevivência das plantas, por fazerem parte da estrutura de enzimas e proteínas, estes aminoácidos são o triptofano, fenilalanina e a tirosina (JAWORSKI, 1972; CARLILES e TREVORS, 1988; FUNKE et al., 2006; HESS e NODARI, 2018).

O glifosato (Figura 1) é um composto de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, com massa molar de $169,05 \text{ g.mol}^{-1}$, substância que em condições ambientes é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos, como por exemplo, acetona e etanol. Sua densidade é em torno de $0,5 \text{ g/cm}^3$. Seus valores de pKa são: $pK_1 = 0,8$; $pK_2 = 2,16$; $pK_3 = 5,46$; $pK_4 = 10,14$ (AMARANTE JUNIOR et al., 2002).

Quanto a sua toxicidade em humanos, ainda é um assunto polêmico e controverso, porém, em estudos realizados pela Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) foi concluído que, a frequente exposição ao glifosato é genotóxica, o que o classifica como

provável carcinogênico (grupo A2) (BENBROOK, 2019; MAGGI ET AL., 2020; SOUZA ET AL., 2022).

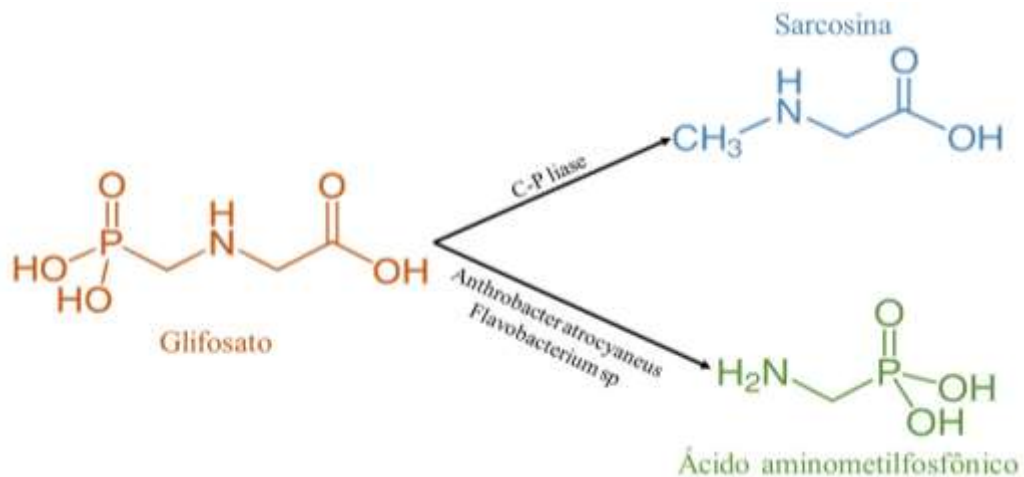
Figura 1: Representação da estrutura molecular do glifosato.



Fonte: Adaptada SINGH et al, 2020.

Este herbicida quando presente no solo e na água, pode ser biotransformado por microrganismos que o usam como fonte de fósforo, e sua biodegradação pode ocorrer por duas rotas distintas, gerando subprodutos como AMPA (ácido aminometilfosfônico) e a sarcosina (SILVA et al., 2019). A figura 2 apresenta de maneira genérica as rotas de biodegradação do glifosato.

Figura 2. Rotas de biodegradação do glifosato em Sarcosina e AMPA.



Fonte: Adaptada de AMARANTE JR et al, 2002.

De acordo com estudos realizados por Williams e colaboradores (2000) e Coelho e colaboradores (2021), o Ácido aminometilfosfônico (AMPA) mostra-se com toxicidade igual ou superior ao do próprio glifosato.

A Tabela 1 apresenta alguns estudos utilizando catalisadores metálicos para a degradação do HG.

Tabela 1: Métodos de degradação para o herbicida glifosato em diferentes meios.

Meios de degradação	Aplicação
TiO₂	Shifu et al., (2007), utilizaram o TiO ₂ como fotocatalisador para degradação do herbicida glifosato 42 mg.L ⁻¹ em uma lâmpada de 375 W, obtendo degradação de 92% após 3,5h de iluminação.
Ferrioxalato	Chen et al., (2007), utilizaram o FeOx/H ₂ O ₂ /UV como fotocatalisador para degradação do HG 5 mg.L ⁻¹ em uma lâmpada de 250 W, alcançando valores de degradação de 60%.
Fe³⁺/H₂O₂	Huston et al., (1999), realizaram experimentos em meio de Fe ³⁺ e H ₂ O ₂ como fotocatalisadores para degradação do herbicida glifosato 33 mg.L ⁻¹ em fotoreator com 16 lâmpadas de luz negra de 14 W, obtendo resultados de mineralização de 35% após 2h de iluminação.
Carvão ativado	Speth et al., (1993), trabalharam com carvão ativado como oxidante na degradação do HG 1,75 mg.L ⁻¹ , mostrando uma eficiência de remoção do contaminante de apenas 7%.

Fonte: própria, 2023.

Meios de degradação, eliminação e remoção desses poluentes do meio ambiente são cada vez mais estudados, novas metodologias são testadas, buscando a promoção da retirada desses poluentes do meio. Dentre os métodos utilizados, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) merecem um lugar de destaque, por sua eficiência na degradação de poluentes orgânicos, como por exemplo, pesticidas e herbicidas e outras categorias, como corantes, medicamentos e outros (AJMAL et al., 2016; LIMA et al., 2021; NASCIMENTO et al.; 2022).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Questões ambientais relacionadas a poluição e contaminação do solo, do ar e de águas são temas que estão movimentando o Brasil e o mundo. A procura de métodos eficientes, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) apresentam-se como uma alternativa, permitindo a degradação de poluentes com elevada estabilidade química, elevado poder oxidante, baixa seletividade e degradando um número significativo de substâncias em tempo relativamente curto (RIBEIRO et al., 2015; AMORIM, 2017). Os POA's trazem uma característica em particular por serem eficientes na redução de impactos ambientais, como cita Araújo et al. (2016):

Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficiência dos POA's depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Estes processos (por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (ARAÚJO et al., 2016).

Os radicais hidroxilas promovem mudanças na estrutura química dos poluentes, permitindo sua efetiva degradação, sintetizando novos compostos, quimicamente falando, inofensivos ou inertes, como o dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos, possibilitando uma mineralização de sua substância de origem (BRITO e SILVA, 2012; SALVADOR et al., 2012; FERREIRA et al., 2018).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) envolvem reações em sistemas homogêneos e heterogêneos. Na tabela 2, estão listados alguns desses sistemas:

Tabela 2: Classificação dos POAs em reações homogêneas e heterogêneas.

Processos Oxidativos Avançados (POAs)		
Tipos de reações	Irradiação	Sistemas
Reações homogêneas	Com irradiação	H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton O ₃ /UV
	Sem irradiação	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ O ₃ / H ₂ O ₂ Cavitação
Reações heterogêneas	Com irradiação	TiO ₂ /O ₃ /UV TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV TiO ₂ /UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton Eletroquímico

Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (2017).

Os POA's apresentam algumas vantagens para seu uso e estas estão citadas abaixo (AMETA, 2018; ARAÚJO et al., 2021), que são:

Alta taxa de reação; potencial para reduzir e mineralizar por completo os contaminantes orgânicos; remoção dos compostos refratários; ausência de acúmulo de resíduos; ausência de lodos, diferentemente dos processos físicos, químicos e biológicos; por ter baixa seletividade é possível o tratamento de diferentes compostos orgânicos por vez; custo relativamente baixo.

A fotocatalise é uma tecnologia que se enquadra dentro da técnica dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), por ser uma química verde, ter baixo custo, conhecida como um processo de purificação ambiental, utilizada em diversas áreas desde solução de questões ambientais, a produção de biodiesel (VARNAGIRIS et al., 2021).

3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

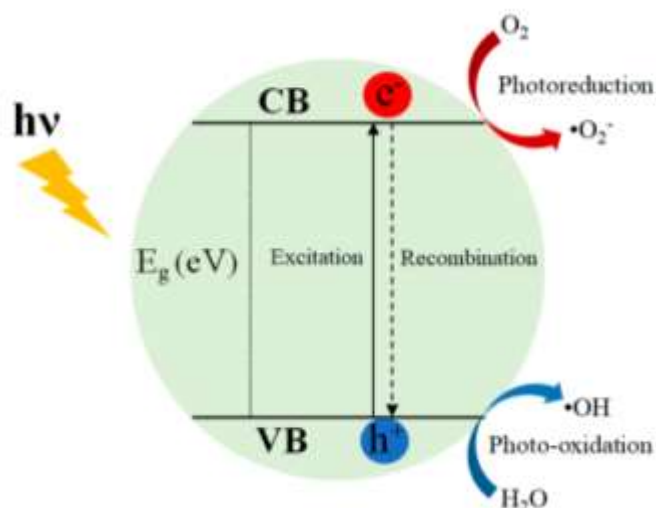
No início da década de 90, Paul T. Anastas e seus colaboradores trabalhavam na busca de meios que ajudassem os químicos e as indústrias químicas na prevenção da poluição

ambiental. Surgindo então o conceito de “Química Verde”, um projeto no qual buscava-se utilizar produtos ou processos que reduzissem ou eliminassem substâncias tóxicas do meio ambiente. A fotocatalise heterogênea surge como um exemplo de tecnologia verde (ARAMENDIA, 2007). Benerjee, Dionysiou e Pillai (2015), citam a fotocatalise heterogênea como um processo reacional induzido pela incidência de luz e acelerado através da ativação de um substrato (catalisador) que não participa diretamente da reação.

Quando estamos falando do processo de fotocatalise, devemos considerar antes de tudo os processos catalíticos, ou seja, a fotocatalise, como eles ocorrem, para podermos entender como se chegou a fotocatalise em si. A catalise é uma tecnologia que pode ser homogênea ou heterogênea. Nos processos homogêneos, os catalisadores utilizados não se encontram em sua fase sólida, precisando de dois mecanismos para sua atuação na degradação de poluentes: 1º) Formam-se radicais livres, comumente os radicais hidroxila, na presença de agentes oxidantes fortes (H_2O_2 e O_3), com ou sem a radiação; 2º) Através da fotólise direta, com incidência de luz UV que será a responsável por dar início a degradação dos poluentes, também são utilizados agentes oxidante combinados com a luz UV (H_2O_2/UV ; $O_3/$; $H_2O_2/O_3/UV$) permitindo maior eficiência do processo. Nos processos heterogêneos são utilizados semicondutores para acelerar a reação, mantendo-a estável durante todo o processo fotocatalítico (NASCIMENTO, 2019).

As reações químicas que acontecem durante a fotocatalise são causadas quando esses semicondutores são irradiados por um fóton com energia igual ou superior a energia de seu *band gap*, elétrons da banda de valência (BV) são excitados e sofrem um deslocamento para a banda de condução (BC), conseqüentemente será formada uma vacância positiva na BV, temos agora um par de elétron-lacuna, e dois vazios, um positivo (h^+) e um negativo (h^-) (AHMED e HAIDER, 2018). Na Figura 3, está representado o mecanismo de funcionamento da fotocatalise heterogênea.

Figura 3: Mecanismo de funcionamento do processo de fotocatalise heterogênea.



Fonte: NASCIMENTO et al, 2022.

Os fotocatalisadores são em sua maioria semicondutores orgânicos, com regiões energéticas bem definidas (BV e BC). Entre essas duas regiões observa-se um espaço de “band gap” com energia suficiente para excitar o elétron e deslocá-lo da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (NUNES, 2011).

Semicondutores são utilizados nos processos fotocatalíticos heterogêneos, com o intuito de aumentar sua eficiência, os semicondutores mais utilizados, que são encontrados na literatura com maior frequência, são os óxidos metálicos de ZnO e TiO₂ por apresentarem propriedades e características positivas (RODRIGUES et al., 2019).

3.4 ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

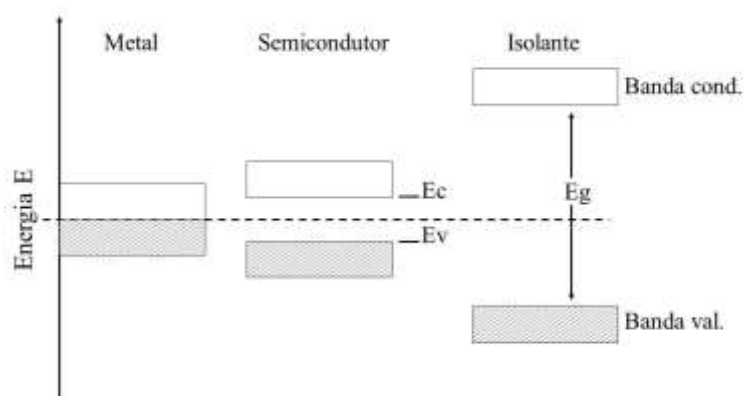
Os semicondutores são materiais que apresentam alta condutividade elétrica, na qual a mesma aumenta com a temperatura (BACCARO e GUTZ, 2018), por apresentarem características elétricas específicas, são considerados úteis na síntese de dispositivos eletrônicos e em aplicações para os processos fotocatalíticos (KITTEL, 1978; YANG e WANG, 2018; BUENO et al., 2019).

Os materiais semicondutores são sólidos cristalinos, os quais apresentam elétrons (e⁻) que transitam entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC), estes podem ser classificados em intrínsecos ou extrínsecos, os primeiros são caracterizados por terem comportamento elétrico baseado em sua estrutura eletrônica inerente ao material puro,

observando-se que a concentração de elétrons na banda de condução varia com o aumento da temperatura. Esses materiais são classificados como semicondutores por apresentarem resistividade elétrica entre as apresentadas pelos materiais condutores e os isolantes (RIBEIRO, 2016).

A Figura 4 demonstra esquematicamente dos níveis de energia referente as bandas de valência e as bandas de condução para metais, semicondutores e isolantes. Um dos semicondutores mais importante para a indústria eletrônica e cerâmica é o silício (LEÃO, 2009). O oxigênio tem papel importante nas reações promovidas por semicondutores, devido sua ação os elétrons são aprisionados na BC na forma de íons radicais superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), diminuindo a recombinação entre elétron-lacuna, a partir desse momento, reações são desencadeadas, nas quais se tem a formação e a decomposição do peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (HOFFMANN, et al., 1995; MACHADO et al., 2008; LEONG et al., 2014; FRANÇA, 2015).

Figura 4: Diagrama níveis de energia para metal, semicondutor e isolante.



Fonte: RIBEIRO, 2016.

As propriedades elétricas dos semicondutores dependem de sua estrutura eletrônica, elas podem ser caracterizadas de acordo com as bandas de energia, que podem ser compreendidas/explicadas a partir da Teoria do Orbital Molecular (TOM), a qual considera que a combinação linear de dois orbitais atômicos originará dois orbitais moleculares com energias diferentes, sendo esses orbitais um ligante e outro antiligante (SHRIVER, 2003.; BUENO et al., 2019).

Os elementos semicondutores estão presentes no grupo IV da tabela periódica, são o silício (Si), germânio (Ge) e o carbono (diamante). Entre os compostos metálicos, os semicondutores binários se destacam, com fórmula química AB. Os compostos semicondutores podem ser óxidos, como TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO_2 , CdO , CuO , NiO entre outros. O TiO_2 e o ZnO são os mais estudados, se encontrando vários trabalhos que os citam, por apresentarem propriedades importantes, são óxidos semicondutores que apresentam grande *band gap*, ecologicamente seguros, baixo custo e outros interesse de cunho industrial (FUKUMURA et al., 2005; RIBEIRO, 2016). Assim sendo, o estudo proposto, substituirá o TiO_2 por SiO_2 na tentativa de buscar algo inovador, uma vez que o óxido de silício apresenta características igualmente importantes com excelente *band gap*.

3.5 ÓXIDOS BINÁRIOS

Os óxidos metálicos são alvos de estudos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais atenuadores de radiação (FONTAINHA, 2016). Dentre esses materiais, os óxidos binários despertam interesse da classe científica, por apresentarem propriedades melhoradas, ou seja, superiores e mais estáveis aos óxidos simples e características proeminentes dos dois óxidos unidos (SHARMA, KUMAR e GHOSE, 2016).

Entre os óxidos metálicos, o óxido de zinco e óxido de silício são materiais que despertam interesse, por que o óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor tipo-n, intrínseco de *gap* direto 3,37 eV, com estrutura hexagonal da fase wurtzita que influencia em suas propriedades mecânicas (SHARMA, KUMAR e GHOSE, 2016) e o Si tem seu óxido (SiO_2) formado em sua superfície, o qual passiva quimicamente os defeitos da superfície do substrato Si, formando uma camada praticamente livre de defeitos (GREEN et al., 2001). É um semicondutor tipo-p, óxidos mistos ricos em Si tem acidez de Brønsted gerada pelos grupos OH presentes na superfície do Si (BRAUAN, 2018).

A literatura reporta que trabalhar com óxidos metálicos binários obtidos pela junção dos semicondutores do tipo n e p são importantes, uma vez que novas propriedades são adquiridas, promovendo a formação de novos sítios ativos (LIU et al., 2014).

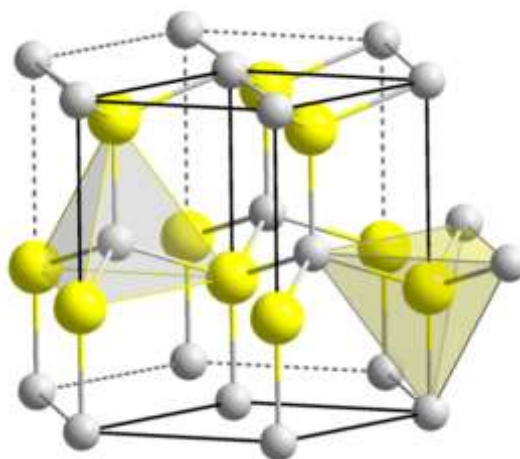
3.6 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco é um dos materiais de importante interesse principalmente no âmbito industrial e tecnológico, com propriedades químicas, físicas e biológicas, além de elétricas,

ópticas, magnéticas e mecânicas, sendo amigo do meio ambiente, pois o mesmo não é tóxico, tem baixo custo e não agride o meio ambiente (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015). Esse material é encontrado na zincita, mineral classificado como óxido condutor transparente (OCT) (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009). O ZnO é um semiconductor do tipo-n, seu valor de band gap é de 3,37 eV em temperatura ambiente, alta excitação (60 meV) e alta estabilidade térmica e mecânica (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, et al., 2014). É um pó fino e amorfo de coloração branca e caráter anfótero, molécula covalente com hibridização sp^3 (MAYRINCK et al., 2014).

O óxido de zinco cristaliza em uma estrutura hexagonal compacta do tipo wurtzita, Figura 5, composta por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada. É um material de superfície polar, tornando-se muito estáveis, o que possibilita seu uso para a formação de novas nanoestruturas e com novas morfologias (MAYRINCK et al., 2014).

Figura 5: Estrutura hexagonal tipo wurtzita do óxido de zinco.



Fonte: Adaptado de MAYRINCK et al., 2014. (átomos amarelos – O₂; átomos cinzas - Zn).

A estrutura wurtzita pertence ao grupo espacial C^4_{6v} ou $P6_3mc$, essa estrutura do óxido tem parâmetros de rede $a=b= 0,325$ nm e $c= 0,521$ nm, assumindo um volume de célula unitária $V_{célula}= 4,766 \times 10^{-2}$ nm³, ângulos α e $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (MAYRINCK et al., 2014; LEITNER et al., 2018; IRANILMA, 2018).

Alguns trabalhos são reportados pela literatura utilizando o óxido de zinco combinado a outros metais como catalizadores para degradação de poluentes orgânicos.

Giraldi et al. (2016) sintetizaram o óxido de zinco dopado com 0,25%, 0,5% e 1,0% de Mn pelo método dos precursores poliméricos para aplicá-los como catalisadores na degradação do azul de metileno através de processos de fotocatalise. Segundo os autores a amostra de ZnO com teor de dopagem de 0,25% Mn apresentou maior eficiência no processo fotocatalítico para a degradação do corante azul de metileno. Os autores concluíram que a eficiência pode estar relacionada com o maior band gap e menor taxa de recombinação eletrônica, permitindo maior formação de radicais de hidroxila responsáveis pela degradação.

Silva et al. (2010) sintetizaram o óxido de zinco puro e dopado com 1%, 3%, 5%, 7%, 10% e 20% de Ti pelo método de pirólise para aplica-los como catalisadores na fotodegradação do corante vermelho de Drimaren. Segundo os autores as amostras contendo zinco puro e dopado com 3% Ti apresentaram melhor eficiência no processo fotocatalítico para a degradação do corante em questão. Os autores concluíram que a eficiência das amostras está relacionada com a área superficial do ZnO.

Valadares et al. (2023) sintetizaram a heterojunção a base de NiO-ZnO tratadas termicamente em diferentes temperaturas (400, 600, 800 e 1000 °C) pelo método da combustão em etapa única para aplicá-lo como catalisadores na degradação fotocatalítica do corante verde malaquita. Os autores concluíram que o tratamento térmico é capaz de diminuir consideravelmente o gap das bandas do catalisador NiO-ZnO, confirmando a síntese da heterojunção, por fim, confirmando a capacidade fotocatalítica do sistema em luz UV com melhor eficiência para a temperatura de 800 °C. justificando os resultados obtidos através do valor de gap e temperatura de calcinação.

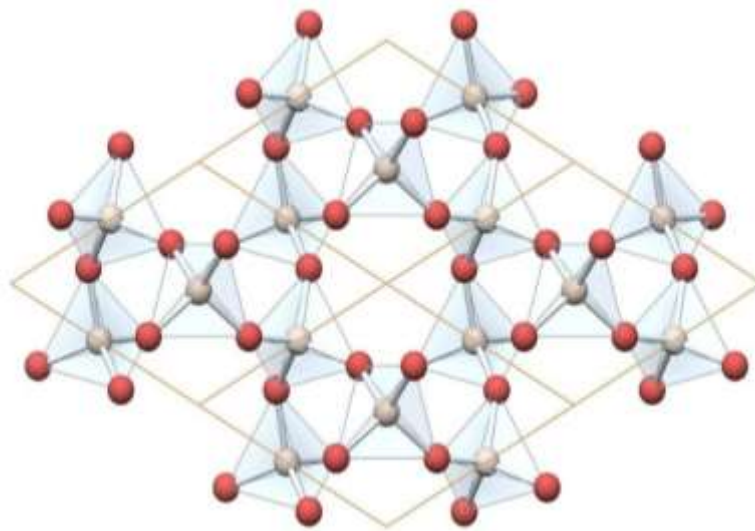
3.7 ÓXIDO DE SILÍCIO (SiO₂)

O silício (Si) é um dos elementos mais abundantes, compondo 27,7% da crosta terrestre. É caracterizado por ser um sólido duro, de cor cinza escuro e por ter um brilho metálico. Sua estrutura cristalina é semelhante à do diamante e as reações químicas assemelham-se às do carbono. O Si pode ser combinado com alguns elementos da tabela periódica (oxigênio, alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro) formando silicatos, quando combinado com o oxigênio temos a formação da sílica (SiO₂) – quartzo. Por ter uma estrutura eletrônica peculiar, o mesmo torna-se importantíssimo para a indústria eletrônica como um semicondutor, (PEIXOTO, 2001).

Em solo brasileiro são encontrados de 5 a 40% de silício o constituindo. Sua presença como dióxido de silício (SiO_2) o torna o elemento mais abundante no solo, porém, com o processo de degradação (intemperismo) ele é comumente encontrado nas formas de quartzo e opala ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (SANTOS et al., 2021).

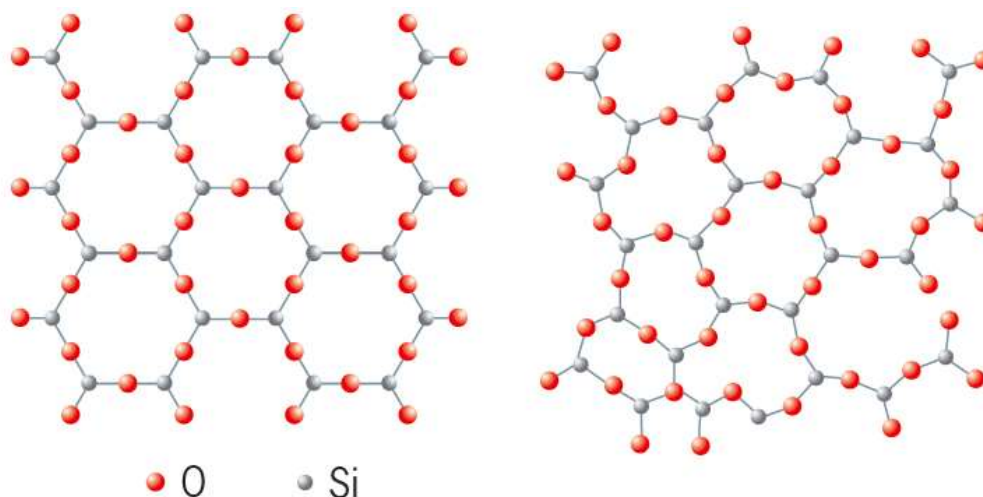
A sílica (SiO_2) apresenta uma unidade básica estrutura que também abrange as formas de silicatos, são materiais de arranjo tetraédrico Figura 6, com um átomo de silício (Si^{4+}) central e outros quatro átomos de oxigênio (O^{2-}) ao seu redor, caracterizando um silício tetraédrico SiO_2 . Pequenas variações em sua orientação tetraédrica possibilita a formação de nova simetria, originando polimorfos de sílica, quartzo, tridimita, cristobalita, coesita e stishovita. Para uma formação aleatória destas unidades temos a origem de formas amorfas (não cristalina) desse material (BARBALHO, 2007).

Figura 6: Unidades tetraédricas do dióxido de silício (sílica).



Fonte: Adaptada de Alfredo T., 2016 (Átomo cinza - Si; átomo vermelho – O₂).

Figura 7: Estruturas das sílicas polimórficas (esquerda) e amórfica (direita).



Fonte: Adaptado CALLISTER, 2001.

As unidades básicas estruturais para as sílicas polimórficas (cristalinas) e amórficas (não cristalina) são as mesmas, representadas pelo tetraedro SiO_4 . Suas diferenças são caracterizadas pela forma como estes tetraedros estão dispostos quanto a organização. Para as sílicas cristalinas temos átomos de oxigênio e silício agrupados de maneira regular (organizada), dentro de um padrão que abrange todo o cristal.

Com relação a sílica amorfa, que podem ser de origem natural ou por condições sintéticas sobre o dióxido de silício, observamos a formação de sólidos genéricos, sem uma ordenação espacial, ou seja, temos sólidos irregulares (não organizados). Uma outra característica que as diferenciam é com relação as difrações de raio X, nas sílicas amórficas essas difrações não exibem o mesmo padrão de difração, ao contrário do que ocorre com as sílicas polimórficas (ARIFFIN, 2004; HARTWIG et al., 2012; EXLEY e SJÖBERG, 2014; GOMES et al., 2018). A estrutura da sílica polimórfica e amórfica respectivamente, estão representadas na Figura 7, apresentada anteriormente.

O silício ou sílica é um dos elementos com características importantes para uso em fotocatalise heterogênea ou catalise heterogênea, pois o mesmo: (a) apresenta área superficial com grupos silanóis reativos; (b) pode ser conduzida a gerar grupos básicos ou ácidos; (c) material de baixo custo; (d) processo de síntese simples; (e) pode formar compósitos magnéticos com magnetita, facilitando o processo de separação final, permitindo a reutilização do catalisador heterogêneo (GOMES, FURTADO e SOUZA, 2018; SOUZA, 2019).

Os trabalhos reportados pela literatura utilizando o óxido de silício combinado a outros metais como catalisadores para degradação de poluentes orgânicos.

Bernardes et al. (2011) sintetizaram catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ em diferentes temperaturas (25, 50 e 100 °C) com e sem a presença do surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) pelo método sol-gel para aplicá-los na degradação fotocatalítica do pesticida Diuron. Segundo os autores as amostras preparadas com o CTAC apresentaram maiores áreas superficiais dos catalisadores e valores de band gap e teor de TiO_2 .

Vargas (2021) sintetizou catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ com 3,36% de Zn^{2+} pelo método sol-gel para aplicá-los na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno. Segundo autor foi observado uma diminuição na concentração do corante após 6 horas de exposição a luz.

Neste aspecto, os óxidos de zinco e silício tem sido preparado pela literatura por diversos métodos, tais como reações no estado sólido, sol-gel, hidrotermal e precursores poliméricos. A Tabela 3 apresenta alguns métodos de obtenção para os óxidos citados acima estudados na literatura.

Tabela 3: Diferentes métodos de preparação dos óxidos de zinco e silício.

Óxidos	Método de obtenção	Referência
ZrSiO ₄ / ZnO-SiO ₂	Reação no estado sólido	(CABRELON et al., 2007); (COSTA et al., 2015)
ZnO-SiO ₂	Sol-gel	(ZHENGPIPING FU et al., 2003); (HAIPING HE et al., 2003); (GRIGORIE et al., 2017); (CANNAS et al., 1999)
ZnO-SiO ₂	Hidrotermal	(XIONG et al., 2004); (BABU et al., 2019); (RANJBAR et al., 206)
NiO-ZnO	Reação de combustão	(SILVA et al., 2012)
SiO ₂ / ZnO-Ga	Precursores poliméricos	(OLIVEIRA et al., 2011); (GONÇALVES et al., 2002)

Fonte: Própria 2023.

A partir dos trabalhos mencionados na tabela 2, podemos verificar os vários métodos de síntese para os óxidos estudados. Em relação aos óxidos mistos $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, o método sol-gel se destaca com maior número de trabalhos realizados, e os precursores polímeros que é foco do presente estudo não foi encontrado trabalhos sobre esses óxidos mistos. As heteroestruturas são sistemas com materiais de diferentes composições ou estruturas que compartilham a mesma interface, ou seja, uma heterojunção, permitindo o controle de parâmetros quando se trabalha com semicondutores (BUENO et al., 2019). Assim, o presente trabalho utilizará o método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini (1967). O método dos precursores poliméricos permite preparar materiais dielétricos com alto teor de pureza. Pechini utilizava em suas sínteses ácidos (cítricos, láurico e glicólico) que atuavam com agentes quelantes, um álcool polihidroxílico (etileno glicol) e íons metálicos que eram polimerizados (PECHINI, 1967; NASCIMENTO, 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS

Os óxidos simples (SiO_2 e ZnO) e óxidos binários ($\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$) com as seguintes composições ($\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$; $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$; $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$), foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Os reagentes utilizados para a síntese dos óxidos são apresentados na Tabela 4, com suas respectivas descrições.

Tabela 4: Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos simples e binários.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor	Função na reação
Água destilada	H_2O	-	-	Solvente
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth	Complexação dos cátions metálicos
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,5	Synth	Polimerização
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96,9	Dinâmica	Precursor de zinco
Tetraetoxisilano (TEOS)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	98,0	Aldrich	Precursor de silício

Fonte: Própria, 2023.

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

4.1.1 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE SILÍCIO

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 (H₂O) destilada, em um sistema sob agitação magnética por 3 horas a uma temperatura aproximada de 60°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.

4.1.2 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ZINCO

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.

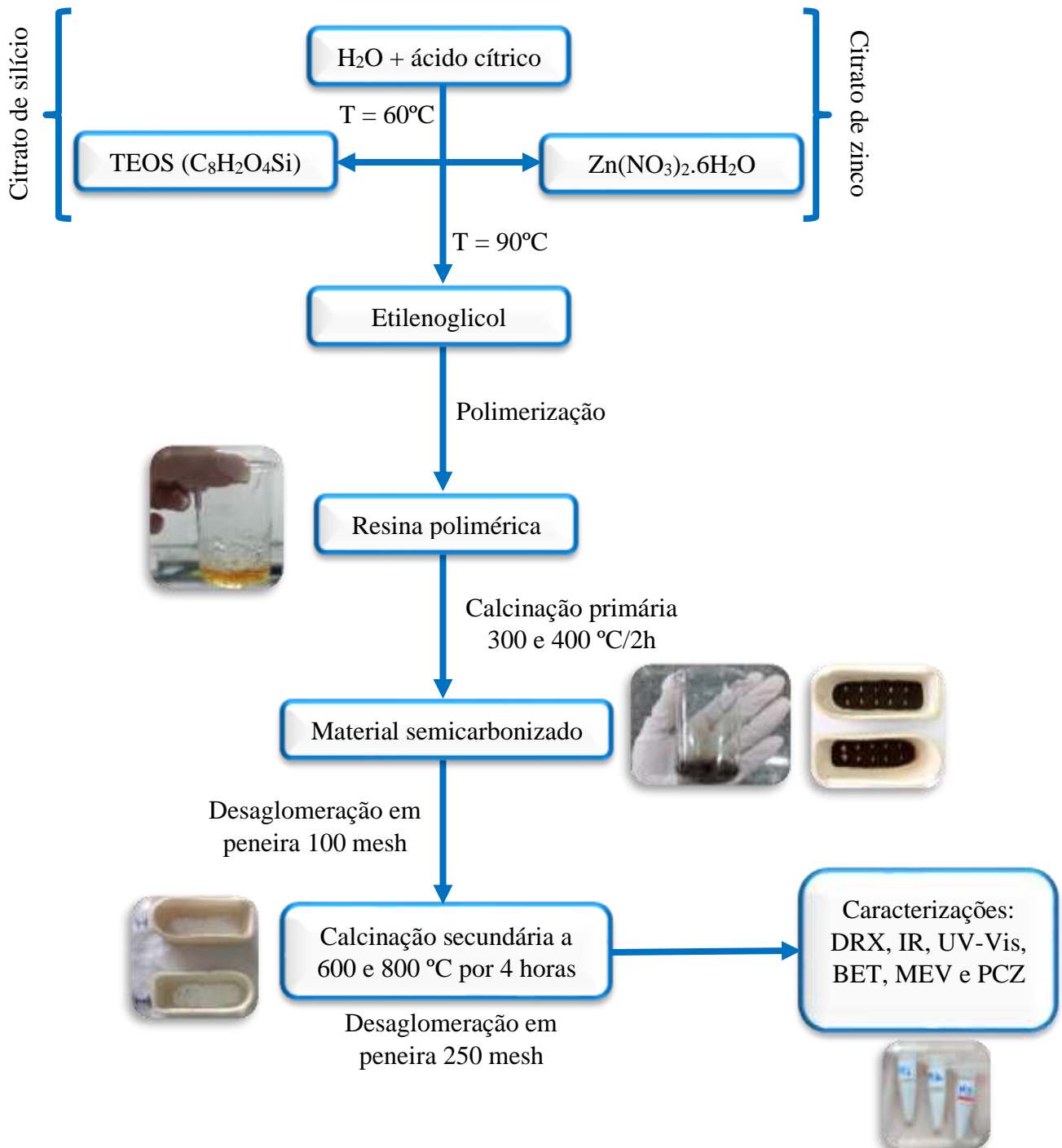
Inicialmente, partindo de quantidades estequiométricas dos reagentes a serem utilizados na síntese, o ácido cítrico (agente quelante) foi dissolvido em 200 mL de Água (H₂O) destilada, em um sistema sob agitação magnética por 10 minutos a uma temperatura aproximada de 60°C, após esse tempo foi adicionado 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.

4.1.3 PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS DOS ÓXIDOS PUROS E BINÁRIOS

A síntese dos óxidos puros SiO₂ e ZnO constituiu-se, inicialmente a dissolução do ácido cítrico na proporção molar de 3:1 do metal precursor em água destilada a uma temperatura de 60°C sob agitação. Em seguida, foi adicionada uma quantidade estequiométrica do precursor (Tetraetoxisilano-TEOS ou nitrato de zinco), para a formação do quelato metálico. Posteriormente, foi adicionado o etileno glicol (EG) na proporção de 60:40 em mol (ácido cítrico: etilenoglicol), sob agitação constante. Subseqüentemente, foi elevada a temperatura para 90°C, com o intuito de favorecer a polimerização da reação e a redução do volume, e conseqüentemente a formação da resina polimérica viscosa. Essa resina foi levada para os

processos de calcinação para obtenção dos PUFF's. A Figura 8 ilustra todo o procedimento de preparação dos óxidos modificados.

Figura 8: Fluxograma esquemático das sínteses dos óxidos puros ou modificados.



Para obtenção dos óxidos modificados foi realizado o seguinte percurso. Primeiramente 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. 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). Atingida a temperatura de 70°C, foi adicionado o agente polimerizante (Etilenoglicol), aumentou-se a temperatura até 90°C sob agitação magnética. Esperou-se reduzir o volume em 75%, formando uma resina polimérica.

Após obtenção da resina polimérica, a mesma foi submetida a um primeiro tratamento térmico (primeira calcinação) com as seguintes condições a 300°C por 2 horas, como resultado dessa primeira calcinação, obteve-se um material resistente de coloração marrom escuro, este foi desaglomerado, macerado com o auxílio de um pistilo e grau até virar um pó que foi passado em uma peneira de 100 mesh, esse pó marrom escuro é chamado de Puff, material esse semicarbonizado. Esse material obtido precisou passar por um segundo tratamento térmico (segunda calcinação) a uma nova temperatura de 600, 800°C por 4 horas, 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 composições estabelecidas para a confecção dessa pesquisa que é avaliar a influência da substituição parcial do Zn^{2+} no sistema $Si_{1-x}Zn_xO_2$ ($x= 0,10; 0,20$ e $0,30$).

Essas amostras foram levadas aos processos de caracterizações estruturais e espectroscópicas: DRX, IR, UV-vis, MEV, BET, TGA e PCZ.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS BINÁRIOS

Todas as caracterizações foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria consolidada com o grupo de pesquisa.

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raio-X é realizada para identificar as fases cristalinas e a organização do material a longo alcance. As amostras foram analisadas utilizando um Difrátômetro de Raio-X,

modelo DRX-6000, de marca 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 $2\Theta = 10-80^\circ$. Os cálculos de largura e meia altura realizadas 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 questão de Scherrer (1):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\Theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;

Θ é o ângulo de Bragg ou ângulo de difração;

β a largura a meia altura do pico mais intenso.

Corrigida pela equação (2):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

B a largura a meia altura do pico 100% da amostra;

b é a largura a meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma análise técnica que avalia os modos vibracionais referentes às ligações presentes na estrutura dos materiais, ou seja, observa-se os perfis das bandas dos espectros com base na frequência vibracional das moléculas, possibilitando verificar quais espécies químicas estão presentes. As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21 da marca SHIMADZU. A técnica é fundamentada na preparação de uma pastilha, a qual se mistura o material de interesse com o brometo de potássio (KBr) na proporção de 1 mg do material para 99 mg de KBr, esse material

é misturado em almofariz de ágata e prensado. A pastilha obtida foi analisada na faixa de comprimento de 2000-400 cm^{-1} .

4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) permite avaliar as transições eletrônicas dos elementos, como também permite calcular os valores de energia de gap. Os espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm.

4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens MEV permitem verificar a morfologia do material produzido. As análises dos fotocatalisadores foram realizadas sobre fita dupla de carbono colada sobre a porta - amostra de alumínio, em seguida recoberto com uma película de ouro atuando como meio condutor. Para as análises foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan Mira 3, com filamento de tungstênio (FEG) e tensão 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 ZETA (PCZ)

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 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50 utilizando cadinho de alumina. O aparelho foi calibrado com oxalato de cálcio monoidratado. Os experimentos foram conduzidos no intervalo de temperatura de 25-900°C nas razões de aquecimento de 10, 20 e 40°C/min em ar sintético e nitrogênio com fluxo de 20 e 50 mL/min, respectivamente. A massa da amostra foi de $5,2 \pm 0,1$ mg. A termogravimetria foi empregada para avaliar a estabilidade térmica, uma vez que, a técnica mede a mudança na massa da amostra enquanto é aquecida.

4.2.7 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos com o herbicida glifosato serão realizados no LabSIQ, localizado no complexo de laboratório Prof^o. Edvaldo Oliveira Alves (Mará) do CCT da UEPB, Campus I. Os parâmetros fixados para os testes serão: solução de 1000 mL em 10 e 20 ppm do herbicida (foram retiradas alíquotas de 150 mL para os testes), 0,200 g do semiconductor, um tempo reacional variável de 0 a 4 horas, as condições serão determinadas a partir de trabalhos anteriores do grupo. As bandas de absorção monitoradas foram entre 190 a 202 nm, faixa essa onde é possível encontrar os grupos funcionais fosfonatos e carboxilatos, presentes na molécula de glifosato, essas bandas de degradação serão monitoradas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. Os ensaios serão 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 9.

Figura 9: Imagem do Fotoreator.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados por tópicos de acordo com as técnicas, visando facilitar a compreensão dos dados obtidos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

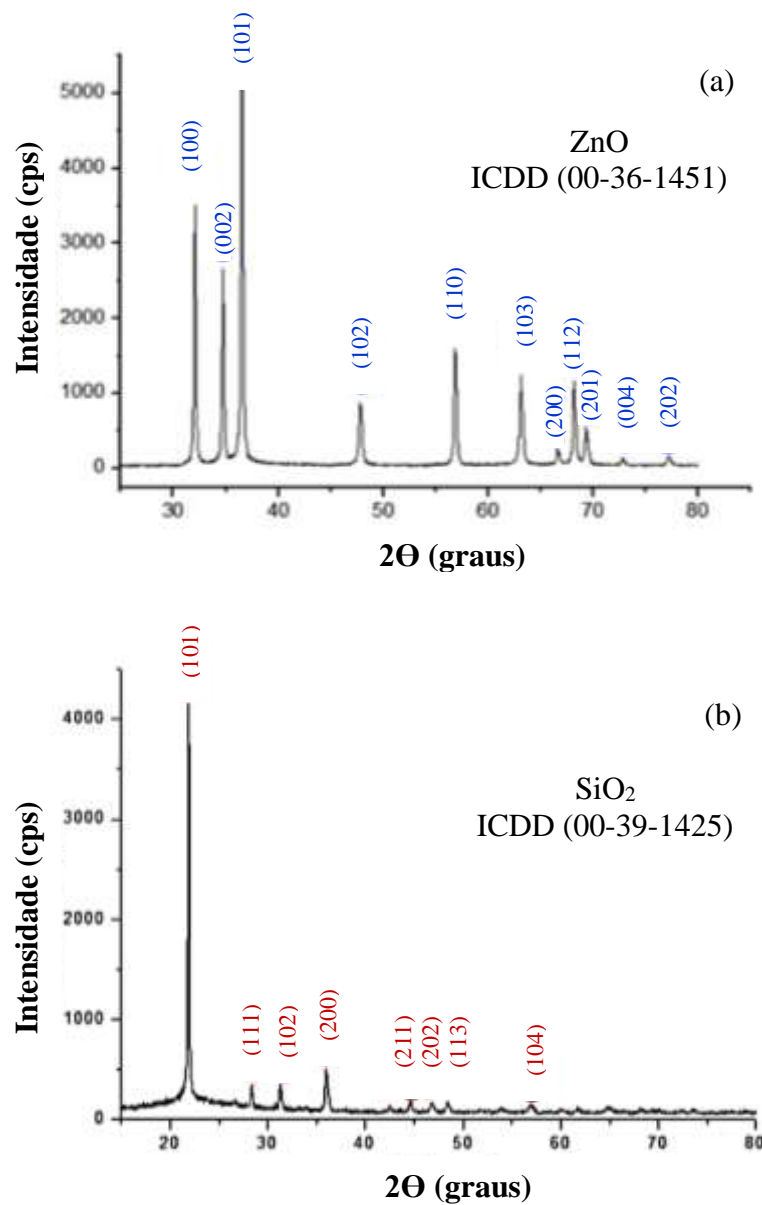
As Difrações de Raios-X (DRX), foram analisadas através da indexação das cartas cristalográficas ICDD (00-36-1451) para o Óxido de Zinco (ZnO), com picos intensos e definidos, observados em: 31,76°; 34,42°; 36,25°; 47,53°; 56,60°; 62,86°; 66,37°; 67,96°; 69,09°; 72,55°; 76,95°, com destaques para os picos entre 30-40, mais intensos, e todos os picos correspondem aos índices de Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) correspondente a estrutura hexagonal do tipo wurtzite para o ZnO e ICDD (00-39-1425) para o Óxido de silício (SiO₂), com picos observados em: 21,98°; 28,43°; 31,46°; 36,07°; 42,65°; 44,84°; 47,06°; 48,60°; 56,21, com destaque para o pico de alta intensidade 21,98°, todos os picos estão de acordo com os índices de Miller (101), (110), (111), (102), (200), (211), (202), (113), (212), (104) correspondente a estrutura tetragonal para o SiO₂ (ARAÚJO, 2020), conforme apresentados na Figura 10(a-b).

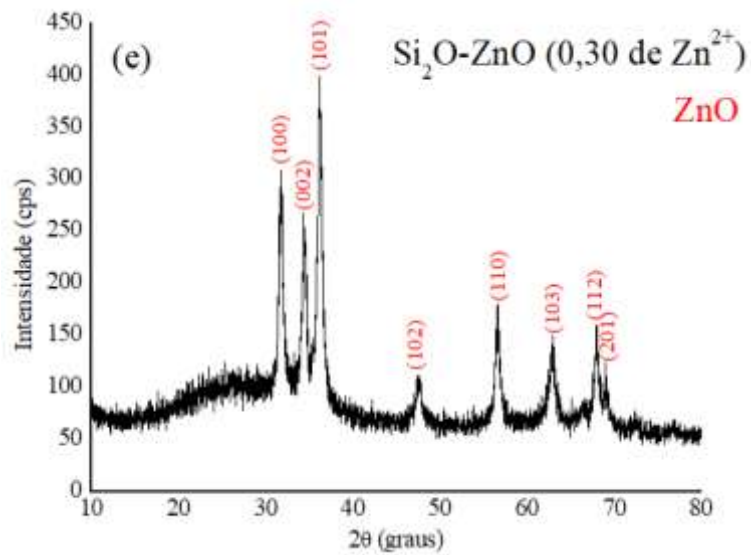
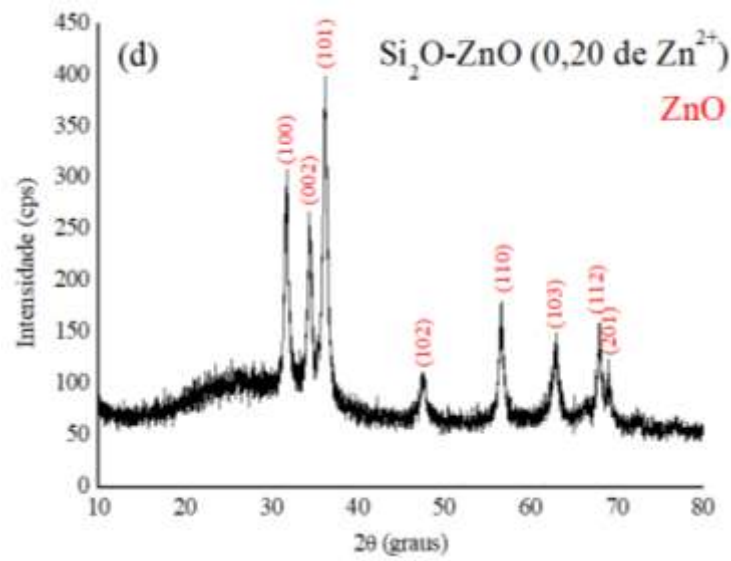
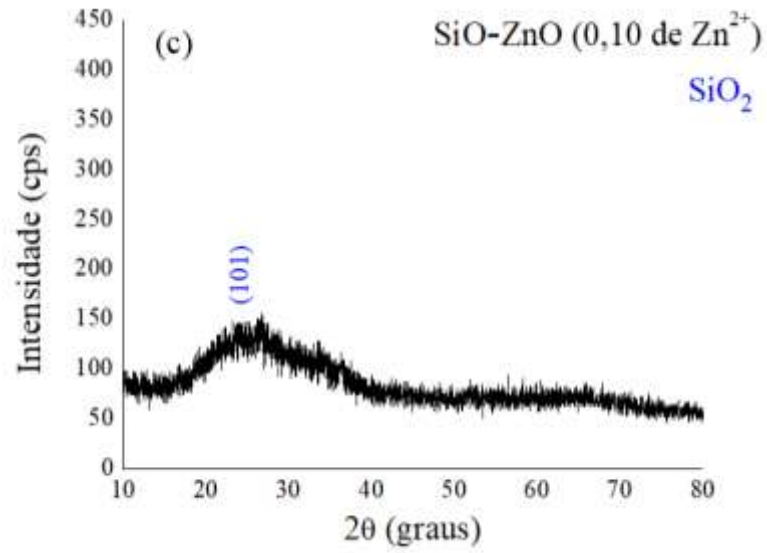
Em um primeiro momento, com o objetivo de avaliar a estrutura cristalina, a temperatura de calcinação e a incorporação do Zn²⁺ aderidas a superfície do SiO₂, foram realizados tratamentos térmicos para as composições substituídas a 600°C. Os padrões de DRX dos sistemas binários Si_{0,90}Zn_{0,10}O₂, Si_{0,80}Zn_{0,20}O₂ e Si_{0,70}Zn_{0,30}O₂, estão representados na Figura 10(c-e) consecutivamente.

O padrão de DRX do sistema Si_{0,90}Zn_{0,10}O₂, onde se tem 0,90 de silício, Figura 10(c), não foi observado picos de alta intensidade para nenhum dos componentes, uma justificativa para esse acontecimento foi devido a temperatura de calcinação utilizada de 600°C, onde a mesma não é suficiente para cristalizar o SiO₂, sendo assim, ele ainda se encontra em sua forma totalmente amorfa a essa temperatura. O silício em sua forma amorfa tem um arranjo estrutural desordenado e não periódico, o que favorece para as baixas eficiências de conversão, além de apresentar de 5% a 15% de hidrogênio (ALAJLANI et al., 2018). É possível observar uma banda alargada, sem picos intensos entre 2θ= 20°-30°, referente ao plano (101), região característica do óxido de silício. Quando analisamos as amostras substituídas para as

composições de 0,20 e 0,30 de Zn^{2+} , foram observados picos em $2\theta = 31,76^\circ$; $34,42^\circ$; $36,25^\circ$; $47,53^\circ$; $56,60^\circ$; $62,86^\circ$; $66,37^\circ$; $67,96^\circ$, Figura 10(d-e), referentes aos planos cristalográficos de acordo com os índices de Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), correspondente a estrutura hexagonal do tipo wurtzite do ZnO, pertencente ao grupo espacial P63mc de acordo com a ficha cristalográfica ICDD (00-036-1451).

Figura 10: Difratomogramas de Raio-X dos óxidos simples, (a) ZnO e (b) SiO₂ e óxidos binários (c) Si_{0,90}Zn_{0,10}O₂, (d) Si_{0,80}Zn_{0,20}O₂ e (e) Si_{0,70}Zn_{0,30}O₂.

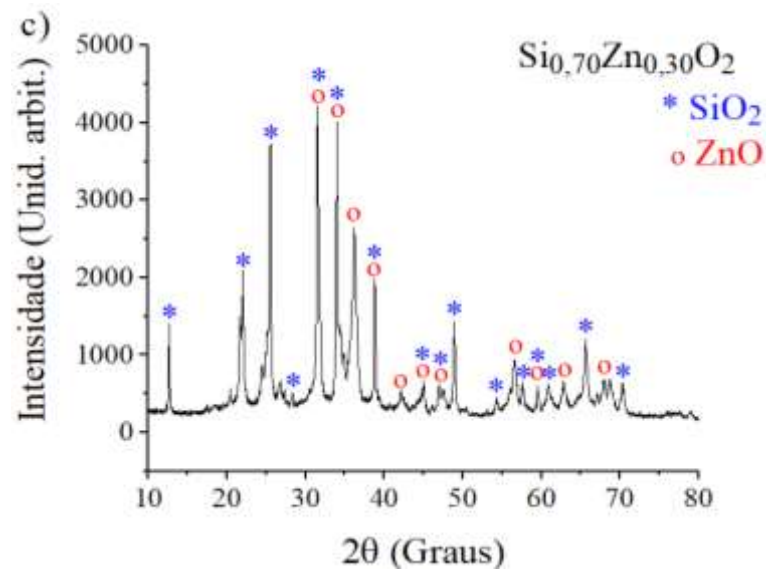
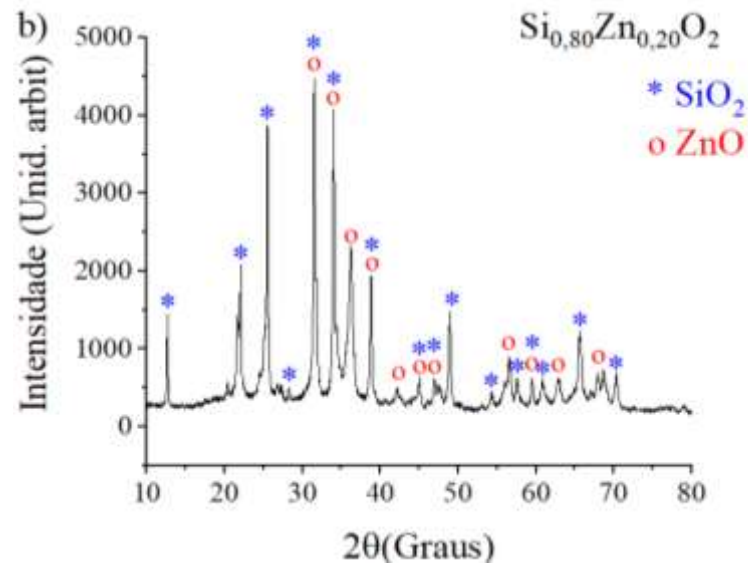
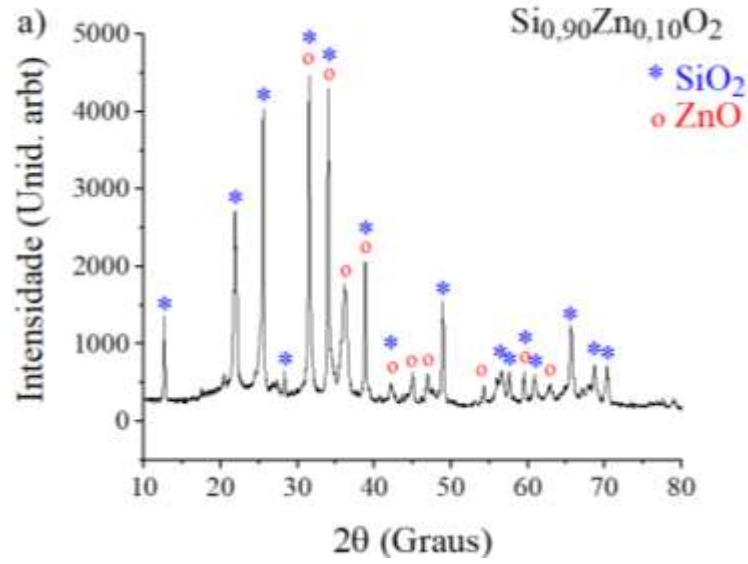




Para as amostras substituídas, $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$, apresentaram-se monofásicos, Figura 10(d-e), uma vez que, foram observados picos referentes ao ZnO, picos bem definidos que é uma característica de uma estrutura ordenada, cristalizada de acordo com a ficha cristalográfica ICDD (00-036-1451), uma vez que a concentração do dopante foi aumentada e o mesmo se sobressaiu com relação a forma amorfa do SiO_2 . Para as duas composições do substituinte 0,20 e 0,30 de Zn^{2+} , temos um padrão praticamente idêntico. Como pode ser visto, os picos referentes aos planos (100), (002) e (101) aparecem com maior intensidade, com destaque para o plano (101) permitindo concluir que a temperatura foi suficiente para cristalizar o óxido de zinco, corroborando com estudos realizados por Paraguai-Delgado et al. (2022).

Uma vez observado que a temperatura de 600°C se mostrou insuficiente para cristalizar o SiO_2 , foi realizado novo tratamento térmico a 800°C para amostras binárias. Os padrões de DRX para as amostras $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$ calcinados a 800°C são apresentados na Figura 11(a-c). É possível observar que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o SiO_2 teve sua cristalização, saindo da forma amorfa. Foram observados vários picos correspondentes a seus planos cristalográficos, comprovando uma estrutura tetragonal para o SiO_2 , conforme a carta ICDD (00-039-1425), utilizada para a indexação, tendo uma maior intensidade dos picos entre $2\Theta = 20^\circ\text{-}30^\circ$, região característica do silício. Logo, também foi observado picos referentes ao Zn^{2+} , indexados conforme a carta (ICDD 00-036-1451), com seus picos de maior intensidade entre $2\Theta = 30^\circ\text{-}40^\circ$, confirmado que houve a incorporação do Zn^{2+} a superfície da sílica.

Figura 11: Difrátogramas de Raio-X dos óxidos binários tratados a 800°C por 4h (a) $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, (b) $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e (c) $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$.



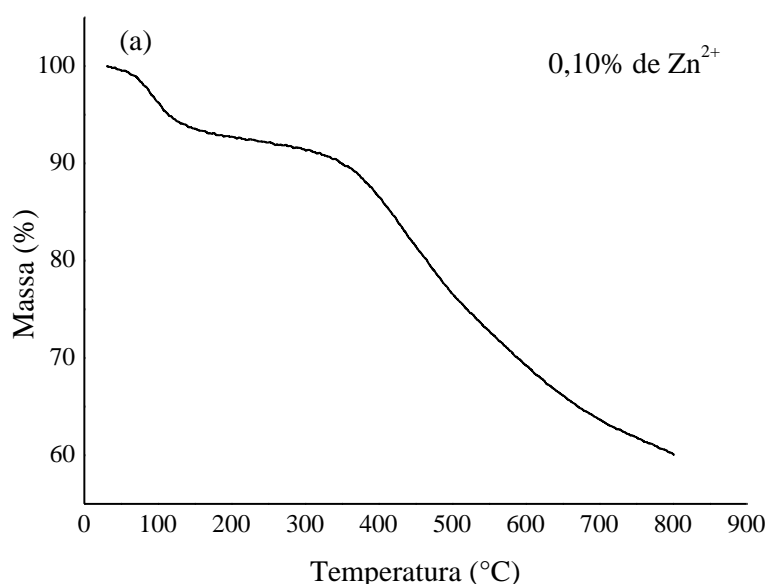
Com o aumento da temperatura, 800°C, observou-se uma diminuição na intensidade do pico de plano cristalográfico (101) referente ao ZnO, Figura 11(a-c), e de acordo com o aumento da quantidade de Zn^{2+} (0,20 e 0,30) como dopante do SiO_2 , esse pico foi se intensificando. Também com o aumento da quantidade de Zn^{2+} , observa-se a formação do pico referente ao plano (110). Observou-se então a formação do fotocatalisador $Si_{x-1}Zn_xO$.

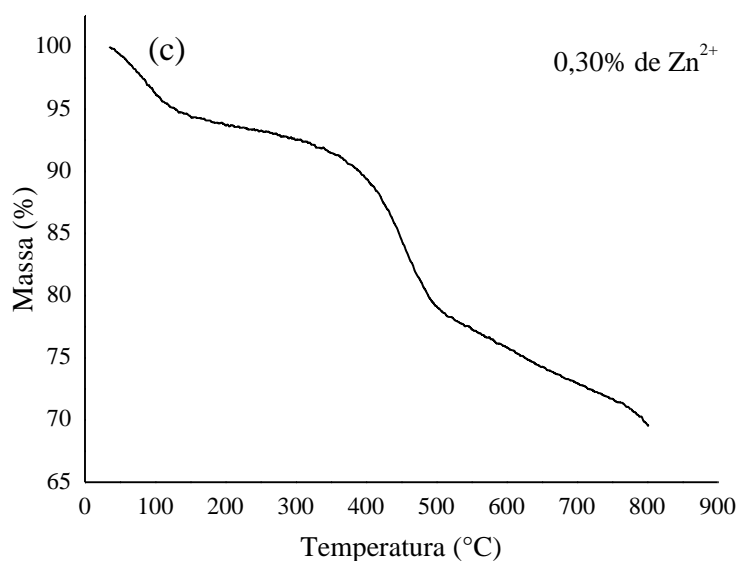
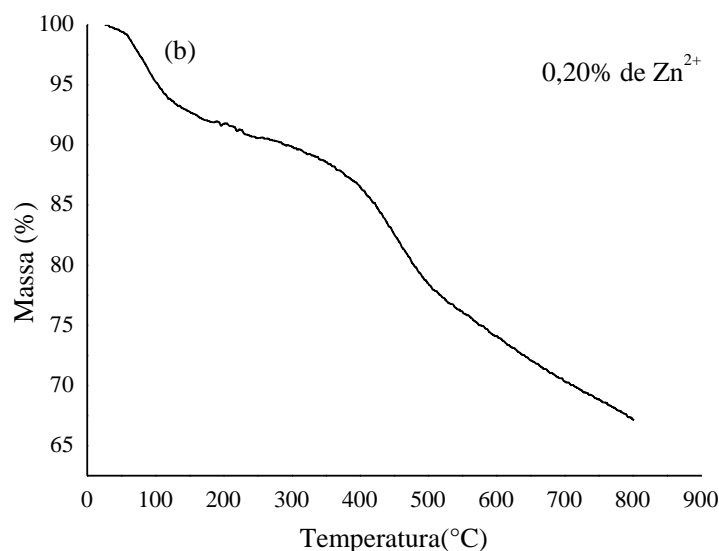
Como técnicas complementares ao DRX foram realizadas as caracterizações de IR (espectroscopia de absorção na região do infravermelho) e UV-vis (Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível). Inicialmente essas análises foram realizadas apenas para as amostras calcinadas a 600°C, isso devido a questão de tempo, posteriormente as mesmas serão realizadas para as amostras calcinadas a 800°C.

5.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

Nas Figuras 12(a-c) estão representados o comportamento térmico das nanopartículas do sistema binário SiO_2 -ZnO nas concentrações de 10, 20 e 30% de Zn^{2+} sintetizados, observando-se a perda de massa com a temperatura de acordo com a análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera de hidrogênio.

Figura 12: Análise termogravimétrica – TGA de nanopartículas do sistema binário $Si_{1-x}Zn_xO_2$ em diferentes concentrações de zinco ($x= 0,10, 0,20$ e $0,30$ de Zn^{2+}).





Fonte: própria, 2023.

As análises termogravimétricas (TGA) mostram três zonas de temperatura, nas quais ocorre redução de massa do material, devido à evaporação física da umidade. A primeira zona relacionada com a perda de água e gases adsorvidos na superfície (0-100°C), a segunda está relacionada com a decomposição da matéria orgânica (150-350°C), enquanto a terceira etapa é devido a formação de carbonatos seguida sua decomposição (350 -800°C) (NANDLYANTO et al., 2019; MNA Uda et al., 2020).

No presente trabalho, observou-se um comportamento semelhante da literatura, onde também foram observados três eventos relacionados a perdas de massa dos materiais quando aquecidos, nas Figuras 12 (a e b), a perda de massa ocorre mais lentamente para as composições com menor teor Zn²⁺, em comparação a amostra contendo 0,30 de Zn²⁺ Figura 12 (c), o que

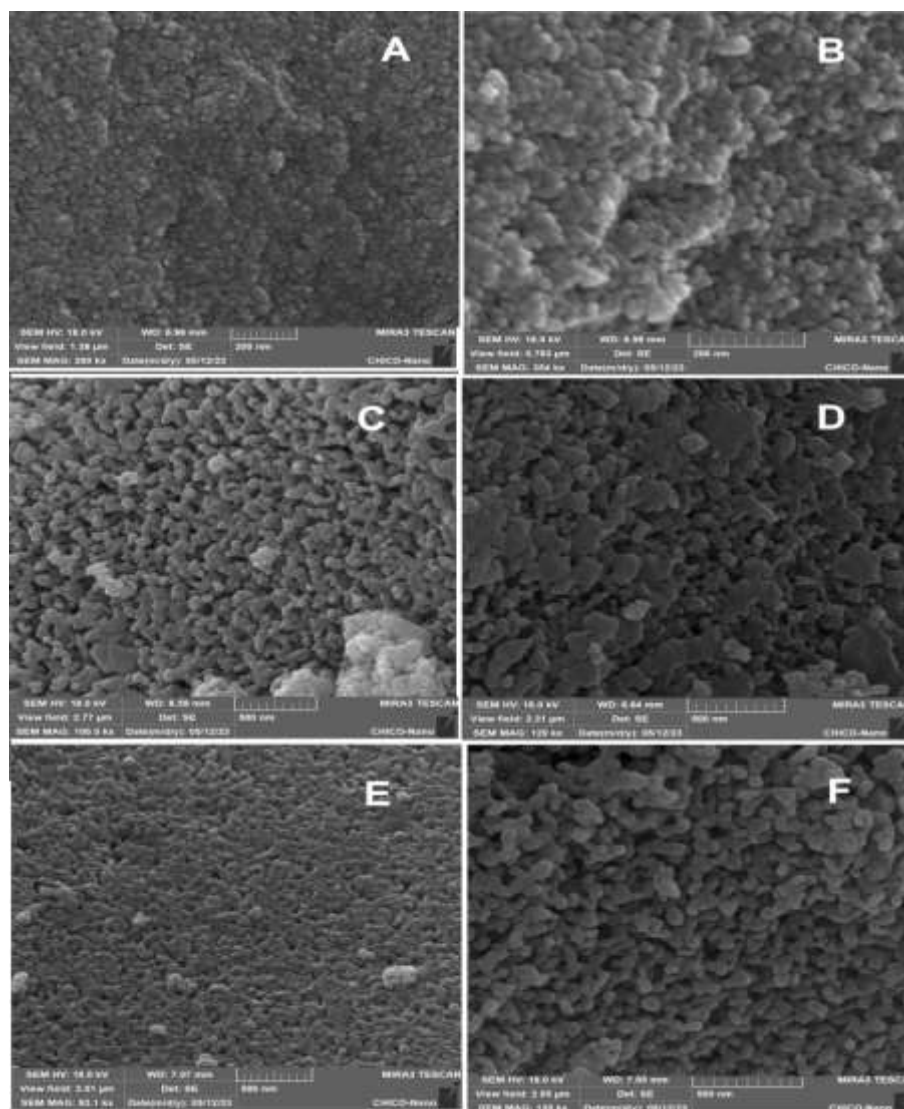
pode ser explicado pela forte presença do Si, justamente por ser um material difícil de cristalizar em baixas temperaturas, o que pode ser confirmado pela Figura 11, onde temos as análises de DRX do material com maior concentração de silício, calcinado a uma temperatura de 600°C e com ausência de picos de cristalização. De acordo com Alajlani et al., (2018) o silício a essa temperatura encontra-se amorfo. Garrido et al., (2013) afirma que temperaturas inferiores a 800°C não modificam a estrutura da matriz do SiO₂, sua integridade continua preservada.

5.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica MEV foi realizada com o objetivo de determinar a forma, tamanho e a distribuição dos cristais, além da formação dos compósitos produzidos. As figuras 13A-F, mostram as micrografias em menor e maior magnificação (MEV) das amostras da composição binária Si_{1-x}Zn_xO₂ contendo 0,10, 0,20 e 0,30 de Zn²⁺ obtidos pelo método dos precursores poliméricos, calcinados a 800°C por 4 horas.

Silva e Sombra (2010) realizaram estudos semelhantes, onde discutiram sobre o MEV para o silício, abordando sua temperatura de calcinação, observando que mesmo após um tratamento térmico de 900 °C por 5 horas não foi suficiente para cristalizar o Si, uma vez que sua microscopia eletrônica de varredura apresentou diferentes morfologias, revelando uma não homogeneidade das partículas, com grãos esféricos irregulares e aglomerados.

Figura 13: Micrografias em menor e maior magnificação (MEV) das amostras de composição binária SiO₂-ZnO contendo A-B 0,10, C-D 0,20 e E-F 0,30 de Zn²⁺.



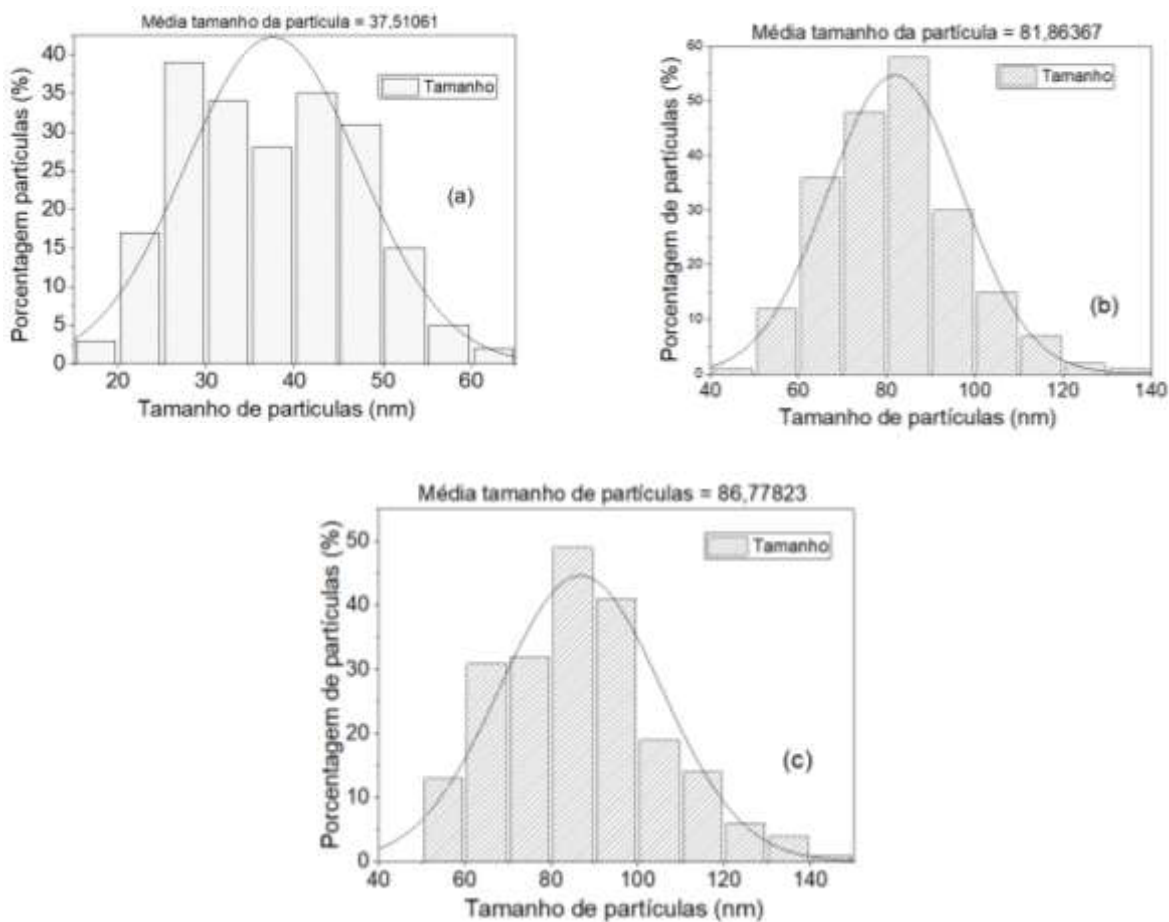
Fonte: própria, 2023.

Na figura 13A foi possível observar a presença de aglomerados de partículas uniformemente distribuídas de característica rugosa, semiesférica, com baixa porosidade para o sistema apresentando 0,10 de Zn^{2+} . O SiO_2 é de difícil cristalização em baixas temperaturas, com melhores resultados de cristalização a partir de temperaturas $900^{\circ}C$ e $1200^{\circ}C$ (JONI et al., 2018). No presente trabalho, o material foi cristalizado a $800^{\circ}C$ por 4 horas de calcinação, conforme observado nos padrões de DRX Figura 11(a-c), por outro lado, o ZnO cristaliza em temperaturas mais baixas a partir de $400^{\circ}C$, sendo assim, em $600^{\circ}C$ é possível se obter um material cristalino (SKUJA et al., 2019).

Na figura 13C-F, podemos perceber que com o aumento da quantidade de Zn^{2+} para 0,20 e 0,30 no sistema binário, apresentam partículas maiores e mais aglomeradas e rugosidade superficial, sendo que para a amostra 0,30 de Zn^{2+} (Figura 13F) as imagens são semelhantes a

nanobastões que pode ser característico do Zn^{2+} , embora também possa apresentar formas esféricas a depender do método de síntese (SKUJA et al., 2019 aderidos a superfície do silício, indicando uma melhor dispersão das partículas.

Figura 14: Distribuição do tamanho de partícula para diferentes composições dos óxidos: (a) $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$; (b) $Si_{0,80}Zn_{0,20}O_2$ e (c) $Si_{0,70}Zn_{0,30}O_2$.



Fonte: Própria, 2023

A distribuição do tamanho médio de partícula foi obtida por MEV com auxílio do software *Image J*, como descrito na metodologia do presente trabalho, para as amostras em diferentes composições como apresentados nas Figuras 14 (a-c), podemos verificar que todas as amostras são manométricas e que o aumento com da quantidade de Zn^{2+} no sistema do $Si_{1-x}Zn_xO_2$ promove aumento no tamanho das partículas (Figura 14).

Foi possível perceber que à medida que se aumenta a quantidade de Zn^{2+} na rede semicristalina do SiO_2 , os aglomerados formados se expandem formando uma estrutura com

maior porosidade entre os aglomerados, conforme podemos observar nas análises pelo método de BET, que será discutido na próxima seção.

5.1.4 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET):

Visando melhor avaliarmos método área superficial dos catalisadores obtidos a 800 °C por 4h de calcinação, investigamos a influência da substituição do Si^{4+} por Zn^{2+} no sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ na área superficial, volume de poros e tamanho de poros pelo método BET apresenta a Tabela 5, a seguir.

Tabela 5: Análise da área superficial e porosimetria pelo método BET

Amostra	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro dos poros (Å)	Tamanho de Cristalito(*TC) (Å)
0,10 de Zn^{2+}	63,262	0,161	43,404	451,1428
0,20 de Zn^{2+}	9,339	0,015	43,198	485,1018
0,30 de Zn^{2+}	3,986	0,046	43,056	556,6007

* Tc – Tamanho de cristalito obtido dos dados de DRX.

Fonte: própria, 2023.

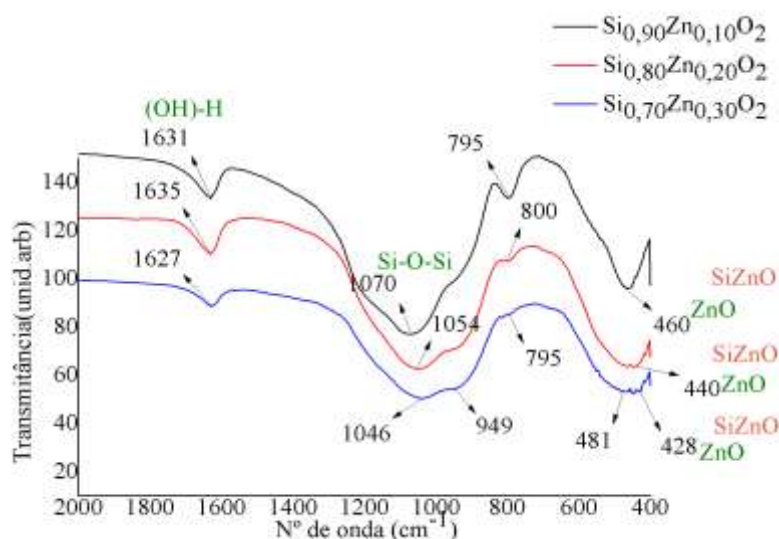
De acordo com o observado na Tabela 5 o aumento da quantidade de zinco promove menor área superficial, menor volume de poros e embora sutil, menor diâmetro. Adicionalmente, podemos observar conforme os valores calculados para o TC a partir dos dados de DRX utilizando o pico de maior (101), uma diminuição dos valores em função do aumento da quantidade de Zn^{2+} , este comportamento corrobora com os resultados apresentados na Tabela 4 e nas micrografias do MEV (Figura 13), pois de acordo com a literatura quanto menor TC, maior a área superficial. Em relação a classificação dos tipos de poros, de acordo com os padrões da literatura os materiais apresentaram mesoporos. (CESSA et al, 2009).

5.1.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR)

Através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho como técnica complementar ao DRX, é possível observar a estrutura cristalina dos materiais estudados, a presença de bandas referentes às vibrações moleculares das ligações que formam os óxidos sintetizados, os poliedros de coordenação através da ligação metal-oxigênio que é de fundamental importância. Os espectros registrados foram analisados na região entre 400-2000 cm^{-1} . Os espectros de absorção para os sistemas binários $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$ calcinados à 600°C são apresentados na Figura 15.

Os sistemas substituídos com 0,10, 0,20 e 0,30 de Zn^{2+} , na rede cristalina do SiO_2 , foi possível observar um pequeno deslocamento da banda na região 400 – 800 cm^{-1} acredita-se que seja devido a inserção do Zn^{2+} na rede cristalina do SiO_2 , uma vez que o ocorrido, acontece ao se aumentar a quantidade de Zn^{2+} no sistema.

Figura 15: Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$, calcinados a 600°C .



Fonte: própria, 2023.

Em estudos semelhantes realizados por Fógia (2014) e Souza (2021), a presença de uma banda praticamente igual para os três sistemas na faixa entre 1600 – 1800 cm^{-1} pode estar relacionada à vibração de estiramento e deformação dos grupos OH.

Nos três sistemas observa-se uma banda larga e intensa na faixa entre 1000 -1200 cm^{-1} , característica do estiramento vibracional das ligações Si-O-Si (LI et al.,2006), percebe-se que para a amostra com menor quantidade de Zn^{2+} , essa banda é mais estreita e com o aumento da quantidade de Zn^{2+} a mesma começa a perder forma. Uma banda em torno da faixa de 795 cm^{-1}

¹ da amostra $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$ é observada e pode estar relacionada à presença de vibrações de flexão das ligações Si-O. A banda presente na faixa entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com alongamentos característicos da ligação Zn-O de acordo com Zou et al. (2011). Essas faixas sofrem uma deformação angular à medida que é aumentada a concentração de ZnO na amostra.

Para uma melhor compreensão das bandas de absorção obtidas através dos espectros na região do infravermelho para cada sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$, os resultados estão organizados na Tabela 6.

Tabela 6: Bandas de absorção no infravermelho para as amostras $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$ calcinadas a 600°C pelo método dos precursores poliméricos.

Amostras	Bandas de absorção no infravermelho (cm^{-1})					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Zn²⁺ (10%)	1631	1070	795	460	–	–
Zn²⁺ (20%)	1635	1054	800	440	–	–
Zn²⁺ (30%)	1627	1046	949	795	481	428

Fonte: Própria, 2023.

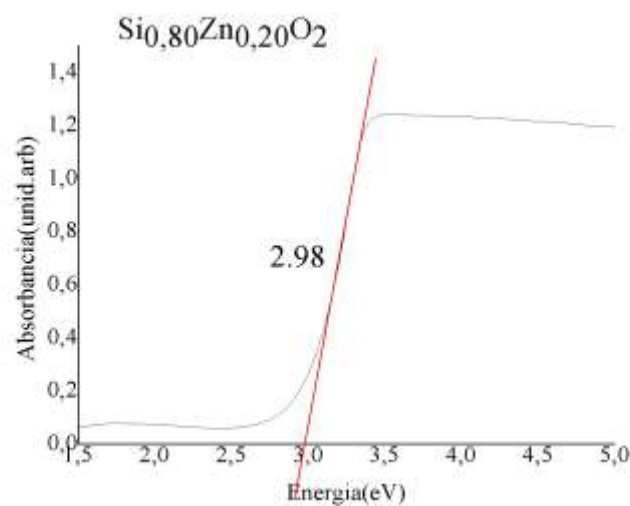
Para as amostras substituídas com uma maior quantidade de Zn^{2+} , observamos um maior número de bandas, principalmente na região entre 600 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , indicando que a substituição foi realizada com sucesso no sítio tetraédrico no SiO_2 , uma vez que estas bandas são características do ZnO, seja, o material apresenta 30% da rede do SiO_2 ocupada com Zn^{2+} e 70% com o centro do tetraedro com Si^{4+} confirmando a heteroestrutura proposta no estudo.

5.1.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-VIS)

Com o intuito de avaliar o estado de oxidação, detectar e compreender o efeito de distorção estrutural sobre a distribuição dos estados eletrônicos dos materiais estudados, e

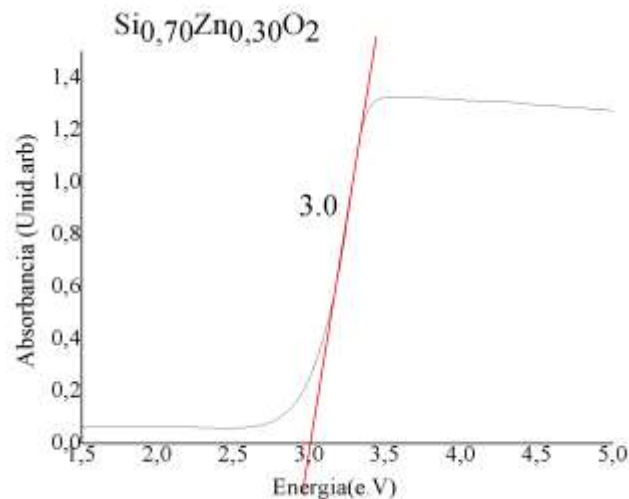
através desses obter informações relacionadas ao *bandgap*. De acordo com Seo & Hoffmann (1999) temos duas classificações para o *bandgap*, podendo ele ser direto ou indireto, para que ele ocorra de maneira direta a energia mínima da banda de condução deve estar localizada exatamente acima da energia máxima da banda de valência, isso não acontecendo temos um *bandgap* indireto. As Figuras 16 e 16 mostram os valores de *bandgap* para os sistemas $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$ respectivamente.

Figura 16: Espectros de UV-Vis da amostra $\text{Si}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{O}_2$.



Fonte: própria, 2023.

Figura 17: Espectros de UV-Vis da amostra $\text{Si}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$.



Fonte: própria, 2023.

De acordo com os resultados obtidos e os comparando com valores encontrados em outros trabalhos na literatura (Da Trindade et al., 2018; 2019b; 2021; Hata, 2022), temos valores adequados. Analisando os dois gráficos percebemos que com a adição de uma maior quantidade de Zn^{2+} , ocorre aumento no valor do *bandgap* de 2,98 para 3,0. Nesse primeiro momento não foi possível realizar a medição para o sistema $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$, uma vez que a temperatura de calcinação não foi suficiente para cristalizar o SiO_2 . Os valores encontrados são iguais ou aproximados a 3,0 eV, se compararmos com os valores teóricos da literatura para o zinco (3,37 eV) e para o silício (1,1 a 1,95 eV), podemos concluir que estão de acordo, uma vez que estamos trabalhando com sistema binário, com relação a lâmpada utilizada no fotoreator que é a fonte de excitação (4,9 eV), percebemos que as energias obtidas são menores, o que vai garantir a formação do par elétron-buraco entre as bandas de valência e condução dos fotocatalisadores (YANG et al., 2006).

Valores aproximados foram observados por Hata (2022) ao trabalhar óxido de zinco puro e dopado 25%, 50% e 75% de biosílica pelo método de coprecipitação. Adicionalmente, os valores de band gap dos materiais estão dentro dos limites da energia de excitação do reator, seja, da lâmpada UVC, com energia de 4,9 eV, garantindo assim a geração do par elétron-buraco na superfície dos catalisadores e conseqüentemente a formação dos radicais hidroxilas principais responsáveis pela eficiência do processo de fotodegradação dos poluentes, É importante ressaltar que os catalisadores tratados a 800°C serão também avaliados em relação ao gap dos materiais, uma vez que nestes teremos a influência de ambos na forma cristalizada.

5.1.7 TESTES FOTOCATALÍTICOS – HERBICIDA GLIFOSATO (HG)

As aplicações do sistema fotocatalítico para degradação do herbicida glifosato foram realizadas de acordo com as seguintes condições: 0,2 g dos catalisadores binários SiO_2 -ZnO em suas diferentes composições (0,0; 0,10; 0,20; 0,30 e 1 de Zn^{2+}), em 150 mL de solução de glifosato para concentração de 10 ppm, em um tempo reacional de 1h - 4h.

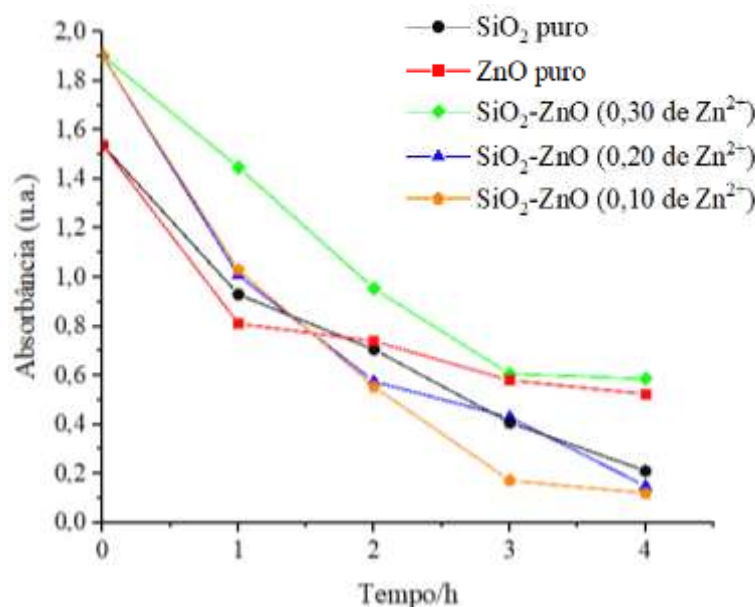
Ensaio realizado por Catrinck et al (2014), com leituras na região de 190-340 nm obtiveram alta absorbância nas regiões de 210 e 260 nm, sabendo que a molécula de glifosato apresenta ligações C=O e P=O as quais podem causar absorção na faixa ultravioleta de 198 a 202 nm. O que chama a atenção em relação ao glifosato é que ele apresenta três grupos químicos: fosfonato, amina e carboxilato, quando esse glifosato passa por um processo de degradação o grupo amina apresenta maior resistência para quebrar as ligações na molécula do glifosato, ocorrendo apenas uma degradação parcial, sendo necessário promover uma nova

reação desse grupo amina com o MOC-Cl (cloroformato) para formar o AMPA (ácido aminometilfosfônico), processo chamado de derivatização do grupo amina, e após este processo é possível observar uma banda máxima de absorbância na região de 265 nm (WAIMAN et al., 2012).

Ressaltamos que no presente estudo não foi realizado o processo de derivatização do grupo amina devido às limitações para obter o MOC-Cl, ficando como trabalho futuro, sendo assim, realizamos apenas o monitoramento das bandas dos grupos fosfonatos e carboxilatos (198-202 nm).

Os espectros dos ensaios fotocatalíticos evidenciaram a absorção máxima em 202 nm para solução do herbicida glifosato sem e com a presença dos catalisadores na Figura 18. Observou-se uma diminuição maior na intensidade da absorção da banda 202 nm do glifosato em função do tempo para as soluções tratadas com os catalisadores com menor quantidade de Zn^{2+} , indicando que os catalisadores de SiO_2 , $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ e $SiO_{0,80}Zn_{0,20}O_2$ apresentaram melhor performance na degradação do glifosato em comparação as demais amostras, conforme observado no Figura 18.

Figura 18: Monitoramento da absorção da solução do glifosato em 10 ppm na presença dos catalisadores.



Fonte: Própria, 2023.

A partir da banda de absorção 202 nm do espectro Uv-vis (Figura 18), foi possível calcular as eficiências da degradação parcial do glifosato na concentração de 10 ppm, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Porcentagem de degradação parcial do herbicida glifosato, 10 ppm.

Tempo reacional	0,10 de Zn²⁺	0,20 de Zn²⁺	0,30 de Zn²⁺	SiO₂	ZnO
0h	0%	0%	0%	0%	0%
1h	45,8%	46,9%	23,8%	39,5%	47,2%
2h	70,8%	69,7%	49,8%	54,1%	51,8%
3h	90,9%	77,3%	68,1%	73,4%	62,2%
4h	93,6%	92,1%	69,1%	86,2%	65,8%

Fonte: própria, 2023.

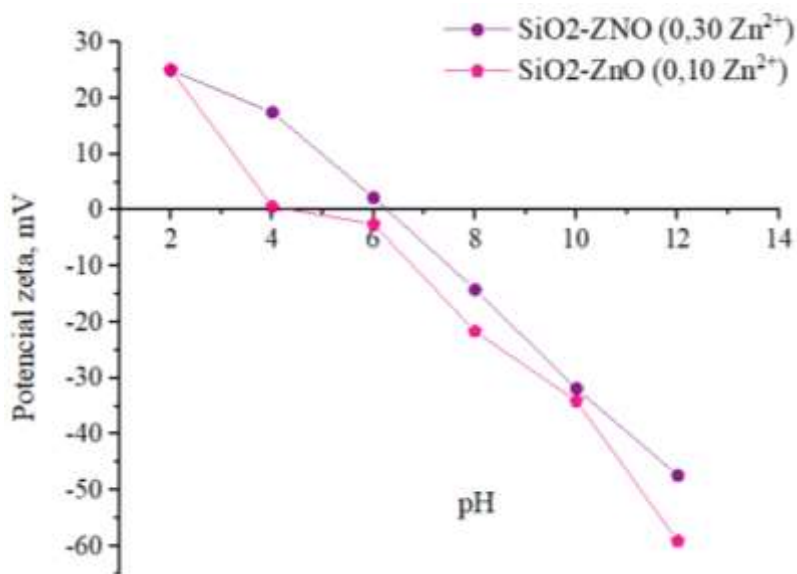
Observa-se, através dos dados apresentados na Tabela 7, que todos os catalisadores apresentaram uma boa eficiência na degradação dos grupos fosfonato e carboxilato do herbicida glifosato, no entanto, os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram para os catalisadores com menor quantidade de Zn²⁺, conforme observado na Tabela 6 e Figura 18 com tempo reacional de 3 e 4 horas (90,6 e 93,6%).

A fim de melhor avaliarmos as interações dos catalisadores com as soluções no herbicida glifosato, realizamos o estudo do potencial zeta, PCZ, para as composições de 0,10 e 0,30 de Zn²⁺ no sistema de Si_{1-x}Zn_xO₂. A Figura 19 mostra o comportamento do potencial zeta dos sistemas binários com variação de pH.

De acordo com Yamaguchi e colaboradores, 2016, o glifosato possui a capacidade de apresentar cargas positivas e negativas, sendo que, na maioria dos casos exibe uma carga negativa, principalmente quando se trabalha com pH 4, pois as cargas positivas aparecem apenas com pH abaixo de 2,26. No presente estudo o pH da solução do glifosato em 10 ppm

foi de 4,4, sendo assim, conforme a literatura a solução glifosato tende a apresentar cargas negativas.

Figura 19: Comportamento do potencial zeta do sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ nas concentrações de 0,10 e 0,30 de Zn^{2+} com variação de pH.



Fonte: Própria, 2023

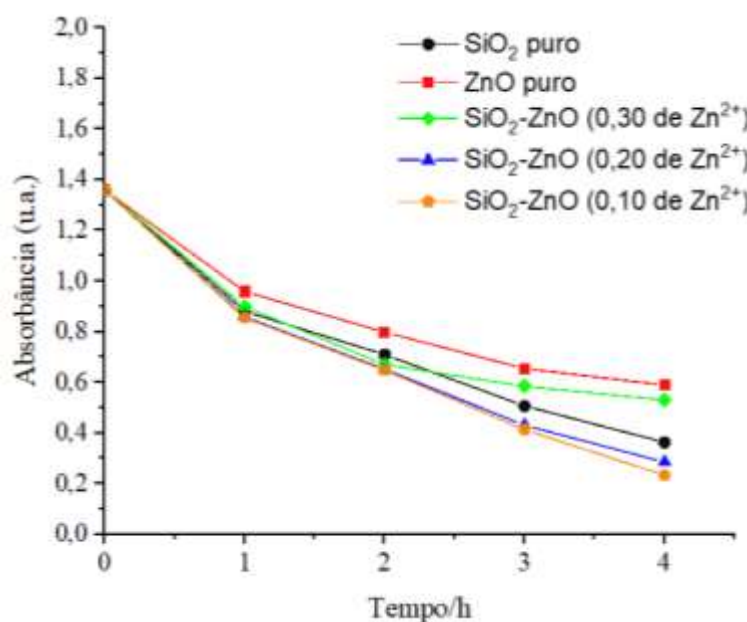
Ao analisar o Figura 19, nota-se que o valor encontrado para o PIE para o sistema binário $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ com 0,10 de Zn^{2+} ocorreu em pH 4 (0 mV) carga neutra, enquanto que a amostra com 0,30 de Zn^{2+} apresentou próximo ao zeta pH 6 (~2 mV). Conforme Marin e colaboradores 2019, se o pH da solução é menor que o ponto de carga zero, a superfície do adsorvente é carregada, positivamente, sendo atrativo para a adsorção de ânions e quando o pH da solução é maior que o PCZ, a superfície do material apresenta cargas negativas e consequentemente favorece a adsorção de cátions.

O resultado do PCZ observado para a amostra $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$ (Figura 19) corroboram com a performance apresentada na degradação parcial do glifosato para os catalisadores com menor concentração de Zn^{2+} (Tabela 6), uma vez que, a solução do glifosato a 10 ppm apresentou pH 4,4, seja maior que o PCZ da amostra $\text{Si}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_2$, sugerindo que a superfície do catalisador esteja carregada positivamente e a solução do glifosato negativamente, favorecendo maior atração eletrostática entre as partículas e a solução do poluente (Marin et al., 2019). Por outro lado, o PCZ da composição $\text{SiO}_{0,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_2$ apresentou pH 6, próximo ao ponto

zeta, indicando que a superfície do catalisador está carregada mais negativamente, o que justifica a menor eficiência dos catalisadores com maior quantidade de Zn^{2+} (Figura 19 e Tabela 6).

Visando melhor avaliarmos as potencialidades dos catalisadores em estudo na fotodegradação parcial do glifosato, realizamos novos testes fotocatalíticos com a concentração da solução herbicida em 20 ppm. A Figura 20, apresenta a absorção da banda 202 nm da solução do glifosato a 20 ppm para os catalisadores puros e substituídos.

Figura 20: Monitoramento da absorção da solução do glifosato em 20 ppm na presença dos catalisadores, comprimento de onda 202 nm.



Fonte: própria, 2023.

De acordo com o observado na Figura 20, os fotocatalisadores SiO_2 , $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ e $Si_{0,80}Zn_{0,20}O_2$ apresentaram maior decaimento da banda de absorção em 202 nm da solução glifosato, se destacando o catalisador, $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ que exibiu melhor performance na diminuição da banda. Com intuito de melhor avaliarmos a degradação parcial do glifosato, buscamos calcular os percentuais de degradação a partir da banda de absorção monitorada em 202 nm para todos os catalisadores testados, conforme apresentado na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8: Porcentagem de degradação parcial do herbicida glifosato, 20 ppm.

Tempo reacional	0,10 de Zn²⁺	0,20 de Zn²⁺	0,30 de Zn²⁺	ZnO	SiO₂
0h	0%	0%	0%	0%	0%
1h	37,09%	36,79%	33,85%	29,43%	35,17%
2h	52,24%	51,95%	50,62%	41,21%	47,68%
3h	69,46%	68,21%	56,88%	51,73%	62,62%
4h	82,71%	78,88%	60,85%	56,51%	73,14%

Fonte: própria, 2023.

Como esperado, as melhores performances foram apresentadas para os catalisadores com menores concentrações de Zn²⁺ no sistema Si_{1-x}Zn_xO₂. Verificamos que as interações na superfície dos fotocatalisadores adsorventes) com a solução herbicida (adsorvato) foram mais fortes em comparação com o ZnO e Si_{0,70}Zn_{0,30}O₂, este comportamento foi também observado para o teste com a concentração da solução 10 ppm apresentados na Tabela 7, e ambos resultados corroboram com o estudo do PCZ e as análises do BET, uma vez que, a amostra com 0,10 em mol de Zn²⁺ substituída apresentou maior volume de poros, maior diâmetro de poros, menor TC e maior área superficial em comparação com as demais amostras substituídas(Tabela 7), fatores que também podem favorecer maior potencial para aplicação na fotocatalise de poluentes.

6 CONCLUSÃO

Os óxidos substituídos no sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ ($x=0,10, 0,20$ e $0,30$ de Zn^{2+}) foram obtidos com sucesso pelo Método dos Precursores Poliméricos a 800°C por 4 horas de calcinação, confirmado pelas análises de DRX e fichas cristalográficas ICDD (00-36-1451) para o zinco e ICDD (00-039-1425).

A análise de infravermelho para os sistemas substituídos corroborou com os resultados apresentados nas análises de DRX, uma vez que confirmaram a presença de bandas características ao Zn-O e O-Si-O. Os resultados dos espectros de absorção de UV-Vis apresentaram valores de *band gap* de 2,98 e 3,0 eV para as composições de 0,20 e 0,30 de Zn^{2+} respectivamente,

As micrografias analisadas pelo MEV revelaram formas esféricas irregulares e aglomeradas para o SiO_2 e a medida que se aumentou a quantidade de Zn^{2+} observou partículas de formato que lembram bastões, forma característica do ZnO, confirmando que houve aderência a rede cristalina do SiO_2 , este comportamento corrobora com as análises pelo método BET, onde o aumento de Zn^{2+} na rede do silício promoveu menor área superficial, menor volume de poros e uma diminuição sutil no diâmetro de poros, tais fatores poderão influenciar a performance destes materiais na degradação do poluente em estudo.

Quanto aos testes fotocatalíticos com o herbicida glifosato nas concentrações de 10 e 20 ppm, as amostras de SiO_2 puro e 0,10 em mol de Zn^{2+} apresentaram melhor eficiência fotocatalítica com tempo reacional de 4 horas, com eficiência de 86,2% e 93,6%, respectivamente. Em relação a concentração de 20 ppm para solução do herbicida, como esperados em relação a eficiência dos catalizadores SiO_2 puro e 0,10 em mol de Zn^{2+} para 4 horas de reação foram de 56,51% e 82,71% respectivamente.

Os resultados fotocatalíticos corroboram com o estudo do potencial zeta, uma vez que o glifosato tem comportamento zwitterion, ou seja, ele pode ter comportamento ácido ou básico, dependendo do meio onde se encontra, sugerindo que a superfície do catalisador esteja carregada positivamente e a solução do glifosato negativamente, favorecendo maior atração eletrostática entre as partículas e a solução do poluente.

Como perspectivas futuras, pretende-se avaliar os produtos resultantes da fotocatalise do herbicida glifosato por espectros RMN, testes de toxicidade para melhor compreensão dos subprodutos formados e realizar a derivatização do glifosato para conseguir chegar a degradar seu grupo funcional amina presente na banda 264 nm.

REFERÊNCIAS

- AJMAL, A.; MAJEEDB, I.; MALIKA, RN; IQBAL, M.; NADEEMB, MA; HUSSAIN, I.; YOUSAF, S.; MUSTAFÁ, G.; ZAFARA, MI; NADEEM, MA. Degradação fotocatalítica de corantes têxteis em Cu₂O CuO/TiO₂pós de anatase. *J. Ambiente. Química Eng.* 2016,4, 2138-2146. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.041>
- AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review *Nanotechnology*, agost. 2018. DOI: [10.1088/1361-6528/aac6ea](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea)
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB; M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 311-330, 2011.
- ALAJLANI, Y.; ALASKA, A.; PLÁCIDO, F.; GIBSON, D.; DIYAF, A. Materiais inorgânicos de película fina para aplicações em células solares. **Enciclopédia de Materiais Inteligentes – ELSEVIER**, vol. 1, 2018, pág. 386-399. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10355-8>
- ALBUQUERQUE, M. V. C.; CARTAXO, A. S. B.; SILVA, M. C. C. P.; RAMOS, R. O.; SÁTIRO, J. R.; LOPES, W. S. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas presentes em águas de reservatórios eutrofizados por processos oxidativos avançados (POAs). **Brazilian Journal of Development**, vol. 6, n. 8, p. 61234-61248, 2020. Disponível em: <https://brazilianjournals.com/ojs/index.php/BRJD/article/view/15469/12735>
- ALFREDO T. Qual o ângulo de ligação do SiO₂? Site: Disponível em: <><https://socratic.org/questions/what-is-bond-angle-of-sio2> Acessado em: 09 de outubro de 2022.
- AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014>
- AMETA, S. C. Introduction. In. AMETA, S. C., Ameta, R. (Organizadores). (2018). **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press, 1-12.
- AMORIM, J. S. **Degradação de corante têxtil através de coluna permeável reativa de ferro metálico**. 2017. 41p. TCC (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco. Disponível em: http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15408/1/PB_DAQUI_2017_1_4.pdf Acessado em: 09 out. 2022.
- ARAMENDIA, A. M. Catálisis heterogénea y Química Verde. **Investigación Química. An. Quim. Anales RSEQ**, 103(1), p. 30-37. Disponível em: [file:///C:/Users/Asus/Dropbox/My%20PC%20\(LAPTOP-OOS81B6V\)/Downloads/Dialnet-CatalisisHeterogeneaYQuimicaVerde-2260691.pdf](file:///C:/Users/Asus/Dropbox/My%20PC%20(LAPTOP-OOS81B6V)/Downloads/Dialnet-CatalisisHeterogeneaYQuimicaVerde-2260691.pdf) Acessado em: 13 out. 2022.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiental & Água**, vol. 11, n. 2, jun, 2016. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>

ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S.; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Processos Oxidativos Avançados Aplicados no Tratamento de Efluentes da Produção de Membranas: revisão de literatura. *Research, Society and Development*, vol. 10, n. 4, e27210414253, 2021. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i4.14253>

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: from the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química nova**, vol. 41, n. 3, p. 326-339, mar. 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 176-177, p. 396-428, out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>

BARBATO, C. N.; DA SILVA, F. A. N. G.; SAMPAIO J. A.; MEDEIROS, M. E.; FRANÇA, S. C. A.; NELE, M.; GARRIDO, F. M. S. revista *Matéria*, v.18, n.4, pp. 1410-1424, 2013.

BARBALHO, D. S. T. **Proposta: Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre**. 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília: Instituto de Química, Brasília.

BARBOZA, H. T. G.; NASCIMENTO, X. P. R.; FREITAS-SILVA, O.; SOARES, A. G.; DA COSTA, J. B. N. Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura. **Revista Virtual de Química**, vol. 10, n. 1, (no prelo), 2018. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/BarbozaNoPrelo.pdf>. Acessado em: 30 set. 2022

BENBROOK, C. M. (2019). HOW DID THE US EPA AND IARC REACH DIAMETRICALLY OPPOSED CONCLUSIONS ON THE GENOTOXICITY OF GLYPHOSATE-BASED HERBICIDES? *Environmental Science Europe*. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0184-7>

BERNARDES, Arthur Alaím et al. Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron. **Química Nova**, v. 34, p. 1343-1348, 2011.

BRAUN, J. V. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS SiO₂-ZrO₂ POR MÉTODO SOLGEL E AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. Dissertação, Rio Grande do Sul, 2018.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia, v. 3, n. 1, 2012. DOI: 10.5216/reec.v3i1.17000. Disponível em: <https://revistas.ufg.br/reec/article/view/17000>. Acesso em: 8 out. 2022.

BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, vol. 42, n. 6, jun. 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>

CABRELON, M. D., ZAUBERAS, R. T. E BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO₄ via reação em estado sólido. *Cerâmica* [online]. 2007, v. 53, n. 325, p. 83-88. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000100013>. Acessado em: 16 dezembro 2022.

CARRAÇA, Thais. Agrotóxico mais usado do Brasil está associado a 503 mortes infantis por ano. BBC News Brasil, 2021. <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-57209799>

CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A.; COSTA, R. T. T.; AVIZ, E. O.; ARAÚJO, J. F.; SILVA, A. P.; FREITAS, M. C. C.; CORREIA, L. M. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, vol. 4, n. 1, p. 240-276, 2020. DOI: <https://doi.org/10.34115/basrv4n1-016>

CARLISLE, S. M.; TREVORS, J. T. Glyphosate in the environment. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 39, p. 409-420, 1988.

CATRINCK et al. A Simple and Efficient Method for Derivatization of Glyphosate and AMPA Using 9-Fluorenylmethyl Chloroformate and Spectrophotometric Analysis. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 7, 1194-1199, 2014.

CHEN, F. WU, Y. LIN, N. DENG, N. BAZHI, E. GLEBOV, Y. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. *J. Hazard. Mat.* V. 148, p. 360, 2007.

COSTA, G.; HAJJAJI, W.; RIBEIRO, M. J.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais. **Cerâmica Industrial**, vol. 20, nº. 2, 2015. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876575b7f8c9d6e028b481e/pdf/ci-20-2-5876575b7f8c9d6e028b481e.pdf>

COELHO, E. R. C.; REIS, D. P. Ultrafiltração na remoção de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 26, n. 5, Set-Out 2021, p. 837-843. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220200101>

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos Metálicos com o Herbicida Glifosato: Revisão. **Química Nova**, vol. 28, n. 6, 2005. Disponível em: <http://www.monsanto.com/global/br/produtos/pages/seguranca-glifosato.aspx>. Acesso em: 24 Out. 2022

C. SHIFU, L. YUNZHANH. Study on the photocatalytic degradation glyphosate by TiO₂ photocatalyst., *Chemosphere* v. 67, p. 1010, 2007.

DANTAS, Anny Beatriz Barbosa. Princípios da fotocatalise heterogênea: uma revisão. 2022.

DIAS, F. F.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. M.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, vol. 4, n. 3, 004-009, set. 2018. Disponível em: <https://journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/view/2100/482482710>

DILL, GERALD M. Glyphosate-resistant crops: history, status and future. **Pest Management Science**, vol. 61, Issue 3, 2005. <https://doi.org/10.1002/ps.1008>

FERREIRA, W. M.; ROCHA, L. B.; SANTOS, L. D.; SANTOS, B. L. S. R.; PITANGA, A. F. Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova Escola**, vol. 40, n. 4, nov, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160118>

FÓGLIA, M. P. S. A. **Síntese e caracterização de materiais do sistema ternário SiO₂-ZnO-TiO₂ obtido por sol-gel/Pechini**, 2014. 162 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

FONTAINHA, C. C. P. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com metais atenuadores e estudo da eficiência de atenuação da radiação para aplicação em procedimentos radiológicos**. 2016. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

FRANÇA, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. 2015. 106p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

FU, Z.; YANG, B.; LI, L.; DONG, W.; JIA, C.; WU, W. Uma intensa fotoluminescência ultravioleta em nanocompósitos sol-gel ZnO-SiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 15, nº. 17, 2003. Disponível em: Doi 10.1088/0953-8984/15/17/335

FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, vol. 20, n. 4, p. 103-111, mar. 2005. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/012>

FUNKE, T.; HAN, H.; HEALY-FRIED, M. L.; FISCHER, M.; SCHONBRUNN, E. Molecular basis for the herbicide resistance of Roundup Ready crops. **PNAS**, v. 103, n. 35, p. 1301-1305, 2006. DOI: [10.1073/pnas.0603638103](https://doi.org/10.1073/pnas.0603638103)

GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, R.F.; NOGUEIRA N.O.B.; PERES, R.C.D.; RIBEIRO, E.S.; MEDEIROS, M.E. *Revista Matéria*, v. 18, n. 2, pp. 1294–1305, 2013.

GILL, J. P. K.; SETHI, N.; MOHAN, A. Analysis of the glyphosate herbicide in water, soil and food using derivatising agentes. **Environ Chem Lett**, 15, 85-100, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0585-z>

GIRALDI, T. R.; SWERTS, J. P.; VICENTE, M. A.; MENDONÇA, V. R. de.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Utilização de partículas de ZnO:Mn para degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. *Cerâmica [Internet]*. 2016, oct; 62 (364): 345-50. Available from: <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623642000>

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual de Química**, vol. 10, n. 4, agosto 2018. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v10n4a19.pdf>

Glyphosate: Toxicity and Microbial Degradation. **Int J Environ Res Public Health**. 2020, Oct 15; 17 (20):7519. doi: [10.3390/ijerph17207519](https://doi.org/10.3390/ijerph17207519)

GONÇALVES, A. S.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini. *Eclética Química*, vol. 27, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702002000200025>

GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL. Ultrathin (<4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure and physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, vol. 90, n. 5, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1385803>

GRIGORIE, A. C.; MUNTEAN, C.; VLASE, T.; LOCOVEI, C.; STEFANESCU, M. Nanocompósitos à base de ZnO-SiO₂ preparados pelo método sol-gel modificado. **Química e Física dos Materiais**, vol. 186, p. 399-406, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.011>

HANKE, I.; WITTMER, I.; BISCHOFBERGER, S.; STAMM, C.; SINGER, H. Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. **Chemosphere**, v. 81, n. 3, p. 422-429, 2010. [» https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.067](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.067)

He, h.; wang, y.; zou, y. Propriedade de fotoluminescência de compósitos ZnO-SiO₂ sintetizados pelo método sol-gel. **Journal of Physics D: Física Aplicada**, vol. 36, nº. 23, 2003. Disponível em: Doi 10.1088/0022-3727/36/23/017

HESS, S. C.; NODARI, R. O. Glifosato, o maior dos venenos. **Ensaio Sobre Poluição e Doenças No Brasil**, 1ª ed, São Paulo, p. 151-163, 2018.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. “Aplicações ambientais da fotocatalise de semicondutores”. **Chemical Reviews**, vol. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). *Relatórios de comercialização de agrotóxicos 2016*. Disponível em: Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>
» <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>

IM Joni et al 2018 J. Phys.: Conf. Ser. **1080** 012006 (DOI 10.1088/1742-6596/1080/1/012006)

IRANILMA, M. N. Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel. 2018. 86p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, vol. 72, n. 12, out. 2009. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501

JAWORSKI, E. G. Mode of action of N-Phosphonomethylglycine: inhibition of aromatic amino acid biosynthesis. *J. Agric. Fd. Chem.*, v. 20, p. 1195- 1198, 1972. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf60184a057>

JUGULAM, M.; SHYAM, C. Non-Target-Site Resistance to Herbicides: Recent Developments. **Plants**. 8 (10), 417, October 2019. <https://doi.org/10.3390/plants8100417>

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, vol. 7, p. 2833-2881, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>

KIFFER, K. P. **Remoção do Clonazepam em águas para consumo humano por Processos Oxidativos Avançados (POAs)**. 2019. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 5ª ed.; Guanabara Dois: Rio de Janeiro: 1978, cap. 8.

LEÃO, A. F. **Abordagem Teórico – Experimental do Efeito do Tunelamento Quântico em Dispositivos Semicondutores**. 2009. 130p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro/BA

LEITNER, J.; BARTUN'EK, V.; SEDMIDUBSK, D.; ANKOVSK, Y. O. Review: Thermodynamic properties of nanostructured ZnO. **Applied Materials Today**, vol. 10, p.1-11, mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.006>

LEONG, S. K.; CHAHARMAHALI, A. R.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X.; WANG, H. Membranas fotocatalíticas baseadas em TiO₂: Uma revisão. *Journal of Membrane Science*, vol. 472, p. 167-184, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.016>

LI, X.; CAO, Z.; ZHANG, Z.; DANG, H. Surfacedmodification in situ of nano-SiO₂ and its struture and tribological Properties. **Applied Surface Science**, vol. 252, p. 7856-7861, 2006. DOI: [10.1016/j.apsusc.2005.09.068](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.068)

LIMA, AS; ROCHA, RDC; PEREIRA, EC; SIKORA, MS. Fotodegradação do antibiótico Ciprofloxacina sobre TiO₂cultivado por PEO: resposta de ecotoxicidade emLactuca satival. e Lemna menor.Int. J. Ambiente. Sci. Tecnol.2021,19, 2771-2780. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03239-9>

LIMA, M. F. S.; FREITAS, A. S.; MATIOLO, E. “Contribuição no estudo da influência do coletor amida-amina nos minerais quartzo e hematita através da técnica de potencial zeta.

XXX Jornada de Iniciação Científica e VI Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação”. (2022).

LIU, Y. LI, G. MI. R.; DENG, C.; GAO, P. An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.191, p.537, 2014

MACHADO, A. E.; FRANÇA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MÜLLER, P. S.; SATTLER, C.; SCHMÜCKER, M. “Caracterização e avaliação da eficiência de Nanocompósitos de TiO₂/Zn Ftalocianina como Fotocatalisadores para Tratamento de Águas Residuais Utilizando Irradiação Solar”. **International Journal of Photoenergy**, vol. 2008, mar. 2008. DOI: [10.1155/2008/482373](https://doi.org/10.1155/2008/482373)

MAGGI, F., CECILIA, D., TANG, F. H. M., & MCBRATNEY, A. (2020). The global environmental hazard of glyphosate use. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137167>

MESNAGE, R.; FERGUSON, S.; BRANDSMAN, I.; MOELIJKER, N.; ZHANG, G.; MAZZACUVA, F.; CALDWELL, A.; HALKET, J.; ANTONIOU, M. N. The surfactante co-formulant POEA in the glyphosate-based herbicide RangerPro but not glyphosate alone causes necrosis in Caco-2 and HepG2 human cell lines and ER stress in the ToxTracker assay. **Food and Chemical Toxicology, Elsevier**, vol. 168, October 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113380>

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, Propriedade e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, vol. 6, n. 5, 1185-1204, 2014. DOI: [10.5935/1984-6835.20140078](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140078)

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.

M. N. A. UDA, SUBASH C. B. GOPINATH, UDA HASHIM, N. H. HALIM, N. A. PARMIN, AFNAN UDA & PERIASAMY ANBU (2021). Production and vharacterization of silica nanoparticles from fly ash: conversion of agro-waste into resource Preparative *Biochemistry & Biotechnology*, 51:1, 86-95, DOI: [10.1080/10826068.2020.1793174](https://doi.org/10.1080/10826068.2020.1793174)

MORAES, P. V. D.; ROSSI, P. Comportamento Ambiental do Glifosato. *Scientia Agraria Parnaensis*, vol. 9, n. 3, p.22-35, 2010. Disponível em: <http://www.monsanto.com/global/br/produtos/pages/seguranca-glifosato.aspx> . Acesso em: 24 out. 2022.

NANDIYANTO, A. B. D.; OGI, T.; WANG, W. N.; GRADON, L.; OKUYAMA, K. Métodos de secagem por pulverização assistida por modelo para a fabricação de partículas porosas com estruturas ajustáveis . *Adv. Tecnologia em pó*. 2019, v. 30, p. 2908-2924.

NASCIMENTO, J. L. A; CHANTELE, L.; DOS SANTOS, I. M. G; MENEZES DE OLIVEIRA, A. L; ALVES, M. C. F. A Influência dos Métodos de Síntese e Condições Experimentais nas Propriedades Fotocatalíticas do SnO₂: Uma revisão. **Catalisadores**, 2022, 12, 428. <https://doi.org/10.3390/catal12040428>

NASCIMENTO, L. E. **Estudo da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos TiO₂-x%CeO₂ e CeO₂-x%TiO₂ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**. 2019. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.
<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/27226>

NASCIMENTO, R.F.; BARROS, A.L.; ABDALA, E.F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. 280 p.

NASCIMENTO, I. M. **Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel**. 2018. 86f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB.
<http://tede.bc.uepb.edu.br/jspui/handle/tede/3306>

NUNES, A. P. B. (2011) **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
<http://hdl.handle.net/10183/40483>

OLIVEIRA, C. T.; GRANADO, S. R.; LOPES, S. A.; CAVALHEIRO, A. A. Obtenção de Dióxido de Silício pelo Método dos Precursores Poliméricos. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, maio de 2011, Porto de Galinhas/PB. Disponível em:
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/065/47065255.pdf

PARAGUAY-DELGADO, F. et al. Propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de ZnO contendo Cu e sua atividade antifúngica contra fungos patogênicos agrícolas. **RSC avança**, v. 12, n. 16, pág. 9898-9908, 2022. DOI: [10.1039/D2RA00863G](https://doi.org/10.1039/D2RA00863G)

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor**. U. S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico – Silício. **Química Nova na Escola**, n. 14, nov. 2001. Disponível em: [Silicio \(sbq.org.br\)](http://sbq.org.br). Acesso em: 22 de out. 2022.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**. 22 (10). Out 2017. <https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>

P. L. HUSTON, J. L. PIGNATELLO, Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Wat. Res.* V. 33, p. 1238, 1999.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, vol. 34, n. 2, p.190-195, 2011. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/qn/a/4ZPQLrKGnDGVP7vHwF7TW7h/?format=pdf&lang=pt>

RANJBAR, M.; TAHER, MA & SAM, A. Síntese de etapa única fácil de Nanorod de ZnO revestido com SiO₂ como camada hidrofóbica pelo método hidrotermal, **J Clust Sci**, vol. 27, 105-114, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10876-015-0913-7>

RIBEIRO, T. S. **Caracterização estrutural e magnética de óxidos semicondutores magnéticos SnO₂ e ZnO dopados com Fe, Co ou Mn sintetizados por moagem mecânica e SOL-GEL proteico**. 2016. 146p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE.

RIBEIRO, J. P., ABDALA NETO, E. F., PARENTE, T. C., NASCIMENTO, R. F., BARROS, A. L., OLIVEIRA, A. G., & BARROS, F. C. F. Princípios Básicos. (2017). **Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicações em Matrizes Ambientais**. Imprensa Universitária, 11-40. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>

RODRIGUES, M. H. M.; SOUSA, P. A. R.; BORGES, K. C. M.; COELHO, L. M.; GONÇALVES, R. F.; TEODORO, M. D.; MOTTA, F. V.; NASCIMENTO, R. M.; JÚNIOR, M. G. 'Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce_{0,8}Gd_{0,2}O₂-δ/TiO₂ particles'. **Journal of Alloys and compounds**, vol. 808, n. 5, nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151711>

SALAHUDDIN, N. A.; EL-KEMERY, M.; IBRAHIM, E. M. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Precipitation Method: Effect of Annealing Temperature on Particle SIZE. **Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 5, n. 4, p. 82-88, 2015. [doi:10.5923/j.nn.20150504.02](https://doi.org/10.5923/j.nn.20150504.02)

SALOMÃO, P. E. A.; FERRO, A. M. S.; RUAS, W. F. Herbicides in Brazil: a brief review. **Research, Society and Development**, vol. 9, n. 2, e32921990, 2020. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i2.1990>

SALVADOR, T.; MARCOLINO JÚNIOR, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, vol. 25, n. 5, p. 932-938, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500013>. Acesso em: 08 out. 2022.

SANTOS, L. C.; SILVA, G. A. M.; ABRANCHES, M. O.; ROCHA, J. L. A.; SILVA, S. T. A. O papel do silício nas plantas. **Research, Society and Development**, vol. 10, n. 7, jun. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i7.16247>

SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method. **Ceramics International**, vol. 42, p.4090-4098, 2016. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.06.288](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.288)

SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; SABÓIA-MORAIS, S. M. T.; NETO, F. G.; ECHEVERRÍA, A. R. Glifosato: um problema da ciência e da tecnologia para a sociedade. **Indagatio Didactica**, vol. 11, n. 2, 10 out, 2019. DOI: <https://doi.org/10.34624/id.v11i2.5881>

SILVA, M. C.; COUTINHO, J. P.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FREITAS, N. L. Síntese por reação de combustão e caracterização de nanoferritas Ni-Zn:

estudo dos combustíveis anilina, ácido cítrico e sua mistura. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho de 2012, Curitiba/PR. Disponível em:

https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/062/46062657.pdf

SILVA, Shirley Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Química nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.

SILVA, V.; MOL, HGJ, ZOMER, P.; TIENSTRA, M.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. 2018. dívidas em solos agrícolas europeus – uma realidade oculta se revelou. **Sci. Ambiente Total**. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.10.441>

SINGH, S.; KUMAR, V.; GILL JPK.; DATTA, S.; SINGH, S.; DHAKA, V.; KAPOOR, D.; WANI, A. B.; DHANJAL, D. S.; KUMAR, M.; HARIKUMAR, S. L.; SINGH, J. Herbicide SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**, 3ª ed., Bookman; Porto Alegre: 2003, cap. 3.

SIVASAMY A, CHEAH KY, FORNASIERO P, KEMAUSUOR F, ZINOVIEV S, MIERTUS S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. **ChemSusChem**. 2009;2(4):278-300. DOI: 10.1002/cssc.200800253. PMID: 19360707.

SKUJA, L., OLLIER, N., KAJIHARA, K., & SMITS, K. (2019). Criação de defeitos pontuais característicos do vidro em SiO₂ cristalino por elétrons de 2,5 MeV e por nêutrons rápidos. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 252-259.

SOLOMON, K. R.; THOMPSON, D. G. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. **Journal of Toxicology and Environmental Health B, Philadelphia**, v.6, n.3, p.211-246, 2003.

SOMBRA, A., & SILVA, C. C. D. (2010). Estudo das propriedades estruturais e mecânicas do fosfato de cálcio dopado com óxido de silício obtido pelo método do estado sólido. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.5.3 (2010) 23-27 ISSN 1809-8797

SOUZA, A. A. **Síntese e aplicação de catalisadores sólidos em reações de fotodegradação do corante índigo de carmina**. 2021, 39f, TCC (Licenciatura em Química). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas/Goiás. Disponível em: <https://repositorio.ifg.edu.br/bitstream/prefix/1037/1/TCC%20Ang%C3%A9lica%20Ap%20Souza.pdf>

SOUZA ET AL. Isolation and selection of Glyphosate herbicide tolerant fungi. *Research, Society and Development*, v. 11, n.1, e31411124782, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i1.24782>

TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; **Quim. Nova**, 2006, 29, 829.

TERAN, F. J. C.; CUBA, R. M. F.; FILHO, V. M. F. Remoção de formulação comercial de glifosato em efluente sintético por meio de processo combinado de H₂O₂/UV. **Brazilian Journal of Development**, vol. 6, n. 2, p. 5728-5737, Curitiba, 2020. Disponível em: <https://brazilianjournals.com/ojs/index.php/BRJD/article/view/6641/5858>

TERZIEV, VENELIN.; PETKOVA-GEORGIEVA, STOYANKA. Problemas de saúde humana e classificação dos pesticidas mais tóxicos. **IJASOS- International E-Journal of Advances in Social Sciences**, Vol. V, Edição 15, dezembro de 2019, Disponível em SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3513837> ou <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3513837>

T. F. SPETH, Glyphosate removal from drinking water, *J. Environ. Eng.* V. 119, p.1139, 1993.

UMEDA, J.; KONDOH, K. Otimização do processo para preparar sílica amorfa de alta pureza a partir de casca de arroz por meio de tratamento de lixiviação com ácido cítrico. *Trans. JWRI*.2008,37,13–17.

VALADARES, Anderson; SALES, Fábio Henrique Silva. Síntese de NiO-ZnO por método da combustão em etapa única para fotodegradação do corante verde malaquita. **Cerâmica Industrial**, v. 27, n. 1, p. 1-11, 2023.

VARGAS DE LA VEGA, Karla Andrea et al. **Sistema híbrido de eliminación de azul de metileno en agua mediante fotocatalisis con ZnO/SiO₂ seguido de biodegradación bacteriana**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

XIONG, L.; SHI, J.; GU, J.; LI, L.; SHEN, W.; H, Z. Síntese de co-modelagem de nanoestruturas de ZnO 1D altamente dispersas em SiO₂ amorfo sob condições hidrotérmicas. **Ciências do Estado Sólido**, vol. 6, ed. 12, p. 1341-1346, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.006>

YANG, X.; WANG, D. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 6657.

Yang, JK, Kim, WS e Park, HH (2006). Estados de ligação química e gap de energia de filmes de La₂O₃ com incorporação de SiO₂ em n-GaAs (001). *Thin Solid Films* , 494 (1-2), 311-314.

YOKOYAMA, L.; NEGREIRA, A. A. H. Degradação do herbicida glifosato em água por aplicação de Processo Oxidativo Avançados. **16º Congresso Nacional do Meio Ambiente**, vol. 11, n. 1, 2019. Disponível em: <http://www.meioambientepocos.com.br/Trabalhos%20Cient%20C3%ADficos/Qu%20C3%ADmica%20Ambiental/260.%20Degrada%20C3%A7%20C3%A3o%20do%20herbicida%20glifosato%20em%20C3%A1gua.pdf>

YUHUA W, Jianwei R. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing*, v. 77, p. 116-122, 2005.

WAIMAN et al. Um método espectrofotométrico simples e rápido para quantificar o herbicida glifosato em meio aquoso. Aplicação a isotermas de adsorção em solos e goethita. *Geoderma* 170 (2012) 154–158.

WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C. Safety Evaluation and Risk Assessment of the Herbicide Roundup and its Active Ingredient, Glyphosate, for Humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. V. 31, p. 117-165, 2000.
<https://doi.org/10.1006/rtp.1999.1371>

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>

ZOU, W.; ZHU, J.; SUN, Y.; WANG, X. Depositing ZnO nanoparticles onto graphene in a polyol system, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 125, p. 617-620, 2011.
DOI: [10.1016/j.matchemphys.2010.10.008](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.008)

